

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

ESTUDO DO TRANSPORTE DE CARGA EM COMPÓSITOS CONDUTORES A BASE
DE GRAFENO

Gabriel Matos Caldeira

Prof. Dr. Giovani Fornereto Gozzi

Rio Claro (SP)

2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

Gabriel Matos Caldeira

ESTUDO DO TRANSPORTE DE CARGA EM COMPÓSITOS
CONDUTORES A BASE DE GRAFENO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho,
como requisito parcial para a obtenção do grau
de Bacharel e Licenciatura em Física.

Rio Claro - SP

2023

C146e Caldeira, Gabriel Matos
Estudo do transporte de carga em compósitos condutores a base de grafeno / Gabriel Matos Caldeira. -- Rio Claro, 2023
52 f. : il., tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado e licenciatura - Física) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Giovani Fornereto Gozzi

1. Transporte de carga elétrica. 2. Compósitos. 3. Grafeno. 4. Modelo de Dyre. 5. Materiais processados por rota líquida. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Gabriel Matos Caldeira

**Estudo do Transporte de Carga em Compósitos Condutores a
Base de Grafeno.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para
obtenção do grau de Bacharel e Licenciatura
em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Giovani F. Gozzi (orientador)

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Dr. Adriano José Galvani Otuka

Rio Claro, 13 de Novembro de 2023.



Assinatura do Aluno



Assinatura do Orientador

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a minha família por todo o apoio, carinho e amor que sempre me ofereceram nos momentos em que mais precisei. Desde o momento em que decidi ingressar no curso de física, eles estiveram ao meu lado, me incentivando, me orientando e me apoiando para que eu pudesse dar o meu melhor em todos os aspectos da minha vida acadêmica. Suas palavras de encorajamento e suporte foram fundamentais para meu crescimento e para as minhas conquistas.

De igual forma, agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Giovani Gozzi, pela sugestão do tema, pelas valiosas discussões, pelos conselhos e, principalmente pela confiança em meu trabalho.

Também sou grato ao Prof. Alexandre Mesquita e ao Prof. Lucas Fugikawa, pelas dicas e contribuições ao longo da disciplina, assim como ao Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente que me ajudou a compreender as características do espectro Raman do grafeno.

Minha gratidão se estende ao técnico Leandro Xavier Moreno, que esteve disponível para prestar assistência quando precisei e ao André Paganotti Faber que além de auxiliar a todos no laboratório, contagia o ambiente com seu carisma e muito bom humor.

Além disso, gostaria de agradecer aos meus colegas de laboratório, Felipe Renger Ré, Gabriel Francisco Teixeira de Oliveira, Guilherme Kubo Ribeiro e Breno Marcel por me ajudarem com a realização dos experimentos e com a análise dos dados. Em especial gostaria de agradecer ao Danilo dos Santos por me guiar durante os primeiros passos no laboratório e por ter me ajudado ao longo de todo o processo.

Por fim, estendo meus agradecimentos a TICON e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pela bolsa concedida, a qual tornou possível a realização deste trabalho.

RESUMO

Na área da eletrônica, a busca por materiais que possam atender as demandas por processamento rápido, baixo custo e menor impacto ambiental tem crescido significativamente. Para contribuir com essa busca, estudamos o transporte de cargas em compósitos a base de grafeno, que é um material proeminente para novas aplicações e que tem chamado à atenção da comunidade científica há muito tempo. Nesse sentido, foram produzidos filmes a partir de compósitos condutores com concentração em massa de grafeno entre 20 e 70%, os quais foram depositados por serigrafia. Esses filmes foram caracterizados eletricamente de 3 formas diferentes, empregando excitação por tensão estacionária (DC) a temperatura ambiente, empregando excitação por tensão estacionária (DC) em diferentes condições de temperatura e por espectroscopia de impedância (AC). Com estes procedimentos identificamos que todas as composições produzidas apresentaram comportamento Ôhmico com condutividades elétricas variando entre $(2,2 \pm 0,1) \times 10^{-9}$ e $(1,0 \pm 0,5)$ S/cm. Determinamos também a concentração de percolação da fase condutora como $(39 \pm 5) \%$, abaixo da qual a dependência da condutividade elétrica com a concentração da fase condutora foi do tipo exponencial e acima da qual, foi linear. Com a análise dos dados de espectroscopia de impedância empregando o modelo de Dyre, verificamos que o compósito produzido com 20% em massa de grafeno apresenta comportamento de um material isolante, com frequência característica γ_{min} de aproximadamente 5 Hz. Por outro lado, os compósitos produzidos com 30% em massa de grafeno, ou mais, apresentaram comportamento condutor, com frequência característica γ_{min} da ordem de MHz. Finalmente pela caracterização elétrica em diferentes condições de temperatura, verificamos que os compósitos produzidos com 30% em massa de grafeno, ou mais, apresentam transporte de cargas similar a de um material metálico, enquanto que os compósitos produzidos com 20% em massa de grafeno apresentaram transporte de cargas equivalente ao verificado em grafeno com elevada concentração de armadilhas.

Palavras-chave: Grafeno; Serigrafia; Modelo de Dyre; Transporte de carga.

ABSTRACT

In the field of electronics, the search for materials that can attend the demands of fast processing, low cost and lower environmental impact has grown significantly. To contribute to this search, we studied the transport of charges in graphene-based composites, which is a prominent material for new applications and which has long attracted the attention of the scientific community. To this purpose, films were produced from conductive composites with a graphene weight concentration of between 20 and 70%, which were deposited by screen printing. These films were electrically characterized in three different ways: using DC excitation at room temperature, using DC excitation under different temperature conditions and by impedance spectroscopy (AC). With these procedures, we identified that all the compositions produced showed ohmic behavior with electrical conductivities varying between $(2,2 \pm 0,1) \times 10^{-9}$ and $(1,0 \pm 0,5)$ S/cm. We also determined the percolation concentration of the conductive phase as (39 ± 5) %, below which the dependence of electrical conductivity on the concentration of the conductive phase was exponential and above which it was linear. By analyzing the impedance spectroscopy data using the Dyre model, we can see that the composite produced with 20% graphene by weight behaves like an insulating material, with a characteristic frequency γ_{min} of approximately 5 Hz. On the other hand, the composites produced with 30% or more graphene showed conductive behavior, with a characteristic frequency γ_{min} of around MHz. Finally, through electrical characterization under different temperature conditions, we found that the composites produced with 30% or more graphene by weight showed charge transport similar to that of a metallic material, while the composites produced with 20% graphene by weight showed charge transport equivalent to that seen in graphene with a high concentration of traps.

Keywords: Graphene; Screen printing; Dyre model; Charge transport.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	6
1.1	Divisão do trabalho.....	7
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	8
2.1	Grafeno	8
2.2	Polímeros	9
2.3	Compósitos	10
2.4	Serigrafia	10
2.5	Teoria da percolação	11
2.6	Espectroscopia Raman	13
2.7	Modelo de Dyre.....	15
3	MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1	Método de preparação das amostras	19
<i>3.1.1</i>	<i>Preparação e limpeza dos substratos.....</i>	<i>19</i>
<i>3.1.2</i>	<i>Deposição dos eletrodos de ITO</i>	<i>19</i>
<i>3.1.3</i>	<i>Deposição dos filmes.....</i>	<i>20</i>
3.2	Métodos de caracterização elétrica	21
<i>3.2.1</i>	<i>Caracterização em temperatura ambiente</i>	<i>21</i>
<i>3.2.2</i>	<i>Caracterização em função da temperatura</i>	<i>23</i>
<i>3.2.3</i>	<i>Espectroscopia de impedância</i>	<i>24</i>
3.3	Espectroscopia Raman	25
4	RESULTADOS	26
4.1	Espectroscopia Raman	26
4.2	Caracterização elétrica em temperatura ambiente	27
4.3	Espectroscopia de impedância.....	31
4.4	Caracterização elétrica em função da temperatura	34
5	CONCLUSÃO.....	36
	REFERÊNCIAS	38
	Apêndice A: Resultados da caracterização elétrica em temperatura ambiente	43
	Apêndice B: Gráficos da componente real e imaginária da admitância em função da frequência, obtidos por espectroscopia de impedância.	48
	Apêndice C: Resultados da caracterização elétrica em função da temperatura	49

1 INTRODUÇÃO

A indústria de semicondutores tem enfrentado desafios significativos ao se aproximar dos limites de desempenho das tecnologias baseadas em silício. Esse cenário tem impulsionado a busca por novos materiais com potencial de aplicação na área da eletrônica. Nesse contexto, os materiais a base de carbono emergem como alternativas promissoras com a capacidade não apenas de substituir materiais metálicos, mas também de contribuir para avanços significativos na tecnologia atual. [1]

Dentre esses materiais, destaca-se o grafeno, que devido a sua notável combinação de propriedades térmicas, eletrônicas e mecânicas, é considerado como um dos elementos mais promissores para aplicações comerciais em novas tecnologias. Nesse sentido, o estudo aprofundado do mecanismo de transporte de carga no grafeno assume um papel fundamental. Em 1947, Philip Russell Wallace foi o primeiro a escrever sobre a estrutura de banda do grafeno, demonstrando o comportamento semimetálico incomum deste material. [2] Na época, a ideia de uma estrutura puramente em 2D não era uma realidade e seus estudos serviram de base para estudar as propriedades do grafite, que é um material formado por múltiplas camadas de grafeno. [2] No ano de 1957, foi proposto o modelo de bandas de Slonezewski-Weiss-McClure, que descreveu as propriedades eletrônicas do grafite por meio da alocação de estados de elétrons e buracos. Entretanto, as complexidades desse modelo levaram a revisões subsequentes. [2] Em 1968, Schroeder estabeleceu o padrão atualmente aceito para a localização de elétrons e buracos neste elemento. [2]

A descoberta experimental do grafeno bidimensional por Novoselov e colaboradores em 2004 estimulou uma intensa pesquisa das suas propriedades eletrônicas e mecanismos de transporte de carga. Esse interesse crescente culminou na publicação de mais de 220000 artigos sobre o material nos últimos cinco anos, segundo a Web of Science. [3] No entanto, apesar dos extensos estudos já realizados, investigações sistemáticas acerca do transporte de carga em filmes de grafeno impressos e percolados são relativamente raros [4]. Com o objetivo de preencher essa lacuna e de contribuir com o atendimento das demandas tecnológicas atuais, o presente trabalho se dedicou a investigação do mecanismo de transporte de carga em filmes de grafeno com diferentes concentrações de massa.

Para este fim, foi utilizado um compósito com características que favorecem o processamento por rota líquida. Utilizando a técnica de impressão serigráfica, este foi depositado em substratos de vidro contendo eletrodos de ITO (óxido de estanho e índio). Os filmes obtidos através deste processo tiveram suas propriedades elétricas estudadas

empregando-se três métodos de caracterização: com excitação estacionária (DC) em temperatura ambiente, com excitação estacionária (DC) em função da temperatura e por espectroscopia de impedância (AC). A partir dos dados obtidos, conduziu-se uma investigação sobre o mecanismo de transporte de carga do material. Como resultados gerais, a concentração de percolação da fase condutora foi estabelecida como $(39 \pm 5) \%$ em massa de grafeno. Além disso, foi demonstrado que materiais com concentrações de grafeno de 30% ou superiores, apresentam comportamento típico de um material condutor. Por outro lado, foi demonstrado que o material contendo 20% em massa de grafeno apresenta comportamento típico de um material isolante, onde o transporte de cargas é fortemente afetado pelo armadilhamento de portadores devido à grande distância entre os sítios condutores.

1.1 Divisão do trabalho

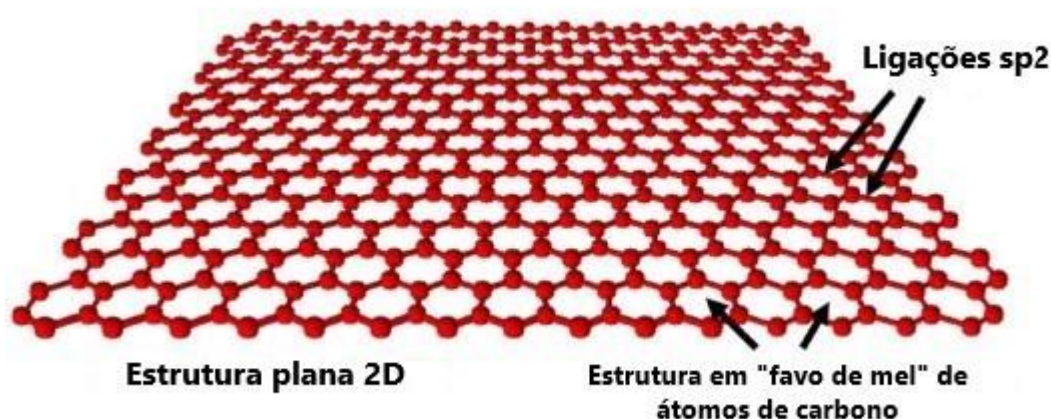
A presente monografia está estruturada em cinco capítulos, contando com esta introdução, onde foi feita uma contextualização geral da pesquisa. No capítulo 2, está apresentada a fundamentação teórica que embasa a discussão sobre o mecanismo de transporte de cargas em compósitos a base de grafeno, onde foram trabalhados alguns conceitos que são essenciais à compreensão do trabalho. No capítulo 3, são apresentados os materiais e as metodologias utilizadas para a fabricação e caracterização dos filmes. No capítulo 4, são apresentados e discutidos os resultados que foram obtidos durante o presente estudo. Por fim, no capítulo 5 estão apresentadas as conclusões que foram obtidas a partir do presente trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Grafeno

O grafeno é um material que tem suscitado grande interesse da comunidade científica desde 2004, quando Andre Geim e Konstantin Novoselov o produziram pela primeira vez por esfoliação mecânica. A palavra grafeno deriva da junção do prefixo “grafo”, proveniente do grafite, com o sufixo “eno” que é referente à ligação dupla ente os átomos de carbono em sua estrutura. [5] O referido trabalho rendeu aos pesquisadores o prêmio Nobel de Física em 2010, em reconhecimento às perspectivas promissoras que o grafeno oferece para a ciência e a tecnologia [6]. Composto exclusivamente por átomos de carbono hibridizados sp^2 , o grafeno exhibe um arranjo único em forma de uma rede hexagonal bidimensional conforme apresentado na figura 1.

Figura 1 – Representação esquemática da estrutura do grafeno com cores artificiais.



Fonte: Imagem retirada e modificada da referência [7].

Dentre as características desse material, destacam-se a sua alta condutividade térmica e elétrica, elevada área de superfície, alta mobilidade de cargas, ausência de banda proibida, além da elevada resistência mecânica e capacidade de adsorção para moléculas orgânicas e inorgânicas. [8] Além disso, o grafeno possui a vantagem de ser produzido a baixo custo, tornando-o muito atrativo para aplicações diversas. [8] A obtenção do grafeno é feita por uma variedade de métodos, sendo os mais comuns a deposição química por vapor, esfoliação em fase líquida, crescimento epitaxial e outros. No entanto, o grafeno puro é um material hidrofóbico e possui baixa solubilidade na maioria dos solventes, o que pode ser superado

através de modificações funcionais [9]. Essas modificações químicas, que podem ser covalentes ou não covalentes, são frequentemente utilizadas para melhorar a solubilidade do grafeno, permitindo que novas propriedades e funcionalidades sejam introduzidas. [10-11] Devido a este fator, o grafeno tem sido utilizado na fabricação de compósitos, tais como as tintas condutoras, por exemplo, que são suspensões de nanomateriais condutores em um meio solvente com a adição de um tensoativo ou polímero para a estabilização. [5]

2.2 Polímeros

Os polímeros são macromoléculas formadas por unidades químicas chamadas de “meros” que se repetem ao longo de toda a cadeia. A reação química responsável pela formação dos polímeros é denominada polimerização [12]. Essas macromoléculas possuem características únicas relacionadas à sua estrutura química, tamanho e interações intra e intermoleculares. As ligações entre os meros dão origem as cadeias poliméricas, as quais podem assumir diferentes configurações. Uma cadeia linear, por exemplo, consiste em uma única cadeia principal sem ramificações, enquanto que as cadeias ramificadas possuem prolongamentos a partir da cadeia principal. Além disso, em cadeias com ligações cruzadas, os segmentos da cadeia estão interligados. Convém destacar que a natureza da cadeia e o número de meros que a compõem, influenciam diretamente nas características físico-químicas do polímero, levando a variações em propriedades como densidade, temperatura de fusão, porcentagem cristalina e temperatura de transição vítrea. [14,15]

As interações intramoleculares nos polímeros ocorrem por meio de ligações covalentes que unem os átomos que compõem as moléculas, por outro lado às interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas têm a capacidade de influenciar na estrutura do material polimérico, levando à formação de uma estrutura amorfa ou parcialmente amorfa. Esta organização molecular resulta na obtenção de características como elasticidade e fluidez que permitem a fabricação de materiais flexíveis. Adicionalmente, a fraca atração entre as moléculas em materiais poliméricos os torna altamente solúveis, permitindo a dissolução em solventes orgânicos e água, dependendo da polaridade das cadeias poliméricas. [13]

Neste trabalho foi utilizado um polímero na formulação do compósito, sendo este fundamental para a adesão no substrato de vidro e para o controle da viscosidade, haja vista que o mesmo pôde ser dissolvido pela adição de um solvente.

2.3 Compósitos

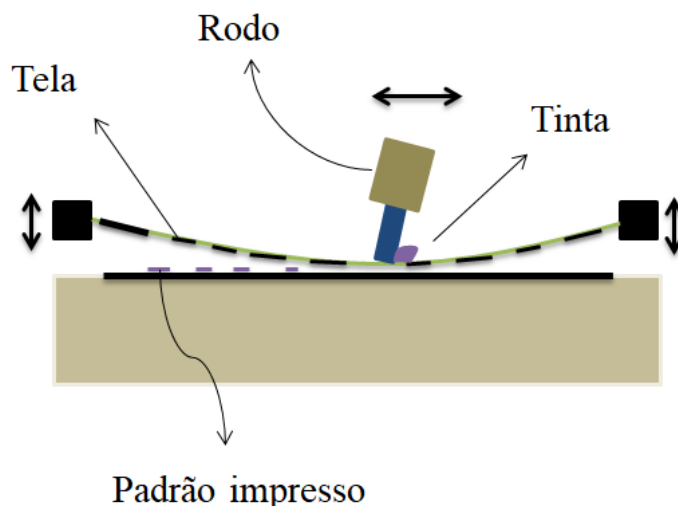
Os compósitos são materiais multifásicos que apresentam características provenientes de todas as fases que os compõem, permitindo a combinação de propriedades que seriam inalcançáveis individualmente, seja por ligas metálicas, cerâmicas ou materiais poliméricos, por exemplo. [16] A maioria dos compósitos são formados por duas fases: uma matriz que envolve uma outra fase, chamada de fase dispersa. Existem diversas categorias de compósitos, dentre as quais estão: compósitos reforçados com fibras, compósitos com matriz polimérica, compósitos reforçados com partículas, compósitos com matriz metálica, entre outros. [16]

Nesse trabalho, o compósito formado é composto por uma fase polimérica e por uma fase condutora que é constituída pelo grafeno. A disposição morfológica dos materiais que compõem as fases do compósito em questão pode levar, conforme a concentração do material condutor, à percolação da fase condutora conforme será discutido adiante. [17]

2.4 Serigrafia

A serigrafia é uma técnica de impressão utilizada para depositar tintas em substratos rígidos ou flexíveis através de uma tela que define a geometria do desenho a ser impresso [18]. A transferência da tinta para o substrato pode ocorrer de diferentes maneiras. Geralmente um rodo é utilizado para espalhar a tinta sobre a tela e em seguida uma força é exercida com o mesmo, de modo que a tinta é transferida para o substrato, tal como é ilustrado na figura 2.

Figura 2 – Representação da técnica de impressão serigráfica.



Fonte: Imagem retirada e modificada da referência [22].

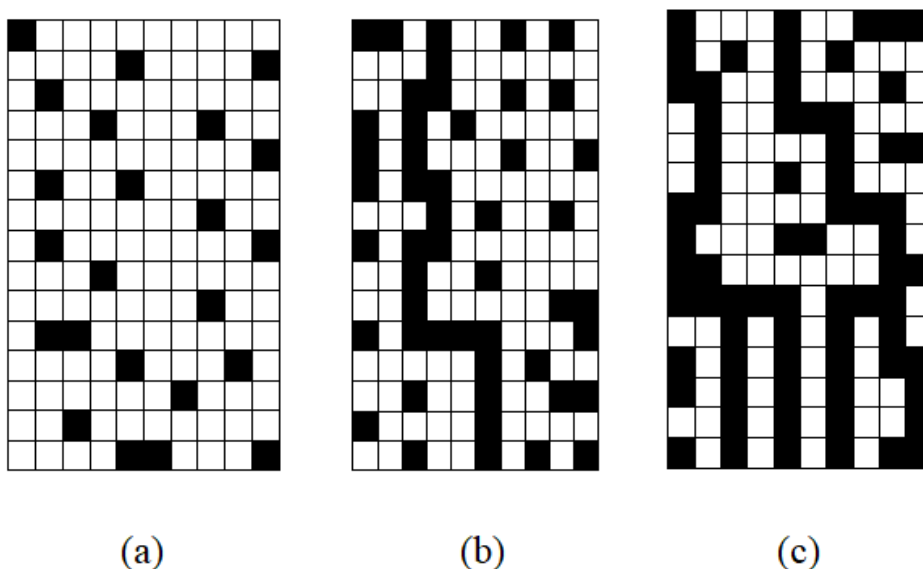
Essa técnica é especialmente adequada para tintas de alta viscosidade, uma vez que tintas que apresentam baixa viscosidade podem gerar imperfeições no padrão a ser impresso. [19-21] A escolha da tela apropriada para a impressão está diretamente relacionada com a trama de fios. As telas são fabricadas a partir de uma trama entrelaçada de fios de nylon ou poliéster, formando uma estrutura de aberturas conhecida como lineatura. A medida da lineatura é determinada pelo número de fios presentes em cada centímetro linear de tela, de modo que quanto menor o número de fios por centímetro, maior será a lineatura da tela. [23]

2.5 Teoria da percolação

A concepção da teoria de percolação originou-se com o químico Paul Flory no início da década de 1940, durante a sua pesquisa sobre gelificação de polímeros. Entretanto, somente em 1954, esta foi reconhecida como uma teoria matemática, quando o engenheiro Simon Broadbent e o matemático John Hammersley investigaram o fluxo de fluídos através de um meio estático aleatório. [24] Essa teoria estatística descreve a formação de aglomerados infinitos de partículas ou caminhos conectados [25]. Caso um sistema contenha caminhos ligados que permitam a conexão de uma extremidade do meio à outra, o sistema é considerado percolado. Podem existir diversos caminhos conectados entre as extremidades do sistema, mas a presença de um único caminho ligado é o suficiente para caracterizar a percolação [26]. A concentração mínima necessária para que o primeiro caminho percolado

surja é denominada concentração de percolação. A figura 3 apresenta a ideia geral desta teoria utilizando um sistema hipotético composto por células brancas e pretas.

Figura 3 - **(a)** Sistema não percolado; **(b)** Sistema com um único caminho conectado; **(c)** Sistema percolado com vários caminhos “conectados”.



Fonte: Imagem retirada e modificada da referência [18].

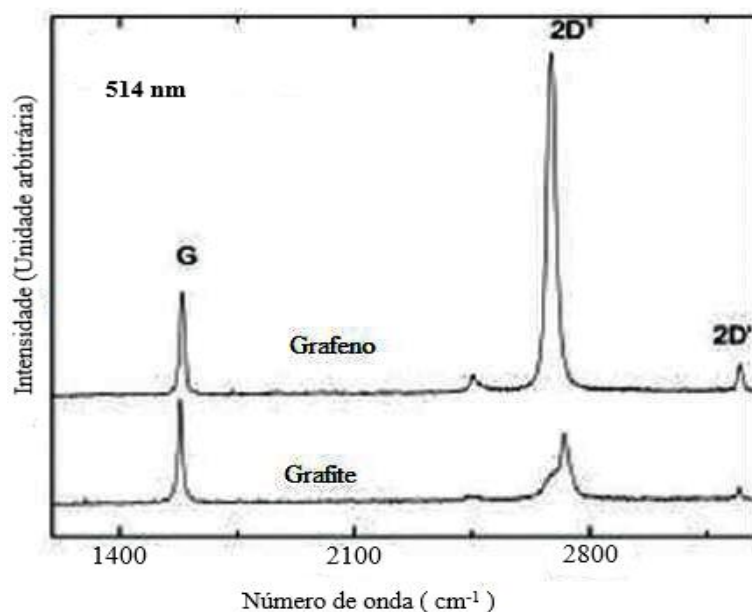
Considerando o sistema hipotético da figura 4, adaptado para representar o compósito desenvolvido neste trabalho, as células brancas podem ser atribuídas a regiões ricas em material isolante e as células pretas, a regiões ricas em grafeno, as quais também serão chamadas de sítios condutores. Em um sistema não percolado, os portadores de carga precisam fazer saltos entre os sítios condutores para alcançar a outra extremidade do sistema. Deste modo, os portadores de carga devem ser transportados ou tunelar através das regiões isolantes. À medida que se aumenta a concentração de grafeno, a distância entre os sítios condutores diminui, resultando em um aumento exponencial da condutividade, já que a probabilidade de tunelamento cresce exponencialmente com a redução da distância entre esses sítios. Contudo, conforme a concentração da fase condutora supera a concentração de percolação, a fase condutora do material é percolada de maneira que a condutividade elétrica do material passa a crescer linearmente com a concentração da fase condutora. [27,37]

2.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que permite a identificação da estrutura e identidade química de um material, analisando-se a interação da radiação eletromagnética com a matéria. [28] A espectroscopia Raman se baseia no espalhamento inelástico da luz visível pelo material com a qual a radiação interage. No processo de interação da radiação com a matéria, ocorre o espalhamento elástico, ou espalhamento Rayleigh, onde a luz incidente e a luz espalhada têm a mesma energia, comprimento e número de onda. O espalhamento Raman, ou espalhamento inelástico, ocorre quando a luz incidente altera o estado de polarização da nuvem eletrônica do material ativando modos vibracionais. Neste caso, como parte da energia do fóton incidente é absorvida por meio de um processo de transição eletrônica entre o estado fundamental e um estado virtual, a energia, o comprimento de onda e o número de onda dos fótons emitidos são distintos daqueles dos fótons incidentes. Quando a energia do fóton emitido é inferior à do fóton incidente o espalhamento é chamado de Stokes e no caso oposto, é chamado de anti-Stokes. [29] Com base nisto, temos que o espectro é composto por linhas Stokes, anti-Stokes e por linhas de espalhamento Rayleigh. No entanto, na análise do espectro Raman se prioriza as linhas de Stokes uma vez que as linhas anti-Stokes são menos intensas e as de Rayleigh não permitem a caracterização dos modos vibracionais do material. [30]

Deste modo, temos que as bandas do espectro Raman, podem caracterizar os modos vibracionais dos materiais que estão presentes em uma amostra, dado que cada material tem uma assinatura de bandas característica. Em muitos alótropos do carbono, tais como o grafite e o grafeno, por exemplo, é comum identificarem a banda de interação C-C. No entanto, as amostras destes elementos podem ser diferenciadas pelas bandas características D e G, com números de onda de aproximadamente 1350 cm^{-1} e 1580 cm^{-1} , respectivamente. Especificamente para o grafeno, a banda 2D (2700 cm^{-1}) o diferencia do óxido de grafeno e do grafite, sendo importante para a identificação de sua formação. Para fins de comparação, segue a imagem com o espectro Raman do grafeno e do grafite. [31] Essa banda 2D resulta de um processo de dupla ressonância de fônons, tendo a sua forma alterada pelas características estruturais do mesmo.

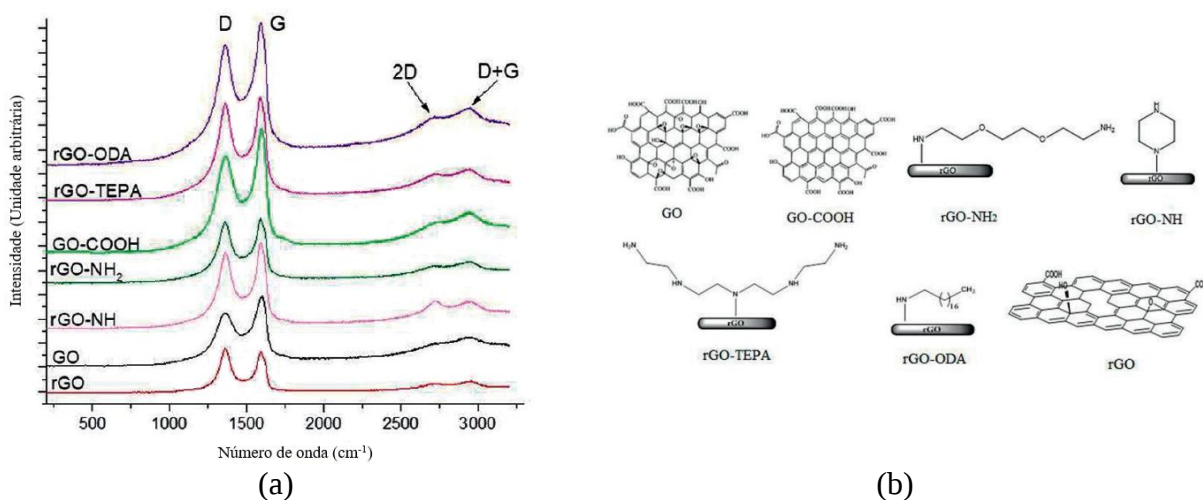
Figura 4 – Espectro Raman do grafeno sintético comparado com o espectro do grafite.



Fonte: Imagem retirada e modificada da referência [32].

Convém destacar, que a banda G está relacionada com o alongamento das ligações simples entre carbonos em materiais grafitizados, sendo esta comum a todos os sistemas compostos por carbonos sp^2 . A banda D, por outro lado, surge devido à desordem do material ou pela presença de defeitos nas camadas, que aumentam linearmente de acordo com a redução do comprimento lateral das folhas de grafeno. No caso do grafeno puro, a banda D é ausente e a banda 2D é bastante proeminente. [31] Adicionalmente, para fim de comparação, apresentamos na figura 5 os espectros Raman de diferentes tipos de óxido de grafeno [32]. Neste estudo, se verifica que em óxido de grafeno a banda D é bastante proeminente e a banda 2D apresenta menor intensidade relativa.

Figura 5 – (a) Espectro Raman de múltiplas variações do óxido de grafeno. (b) Estruturas de grafeno correspondentes aos espectros apresentados na figura 5 (a).



Fonte: Imagem retirada e modificada da referência [32].

Em linhas gerais, pode-se estabelecer que a banda G é característica tanto do grafeno como do óxido de grafeno e do grafite, independentemente de suas impurezas e defeitos estruturais. A banda D é verificada em duas situações distintas, em óxido de grafeno e em grafenos com pequenas áreas e/ou defeitos estruturais. Já a banda 2D é característica do grafeno e não apresenta grande intensidade no grafite e ainda menos em óxido de grafeno. No presente trabalho, a espectroscopia Raman foi feita com o intuito de se investigar as características grafeno empregado neste estudo.

2.7 Modelo de Dyre

A técnica de espectroscopia de impedância é importante para a caracterização do transporte de cargas em materiais por permitir a avaliação de como a condutividade elétrica depende da frequência do sinal de excitação, bem como a avaliação da defasagem entre o sinal de corrente elétrica e o sinal de excitação. [36] Deste modo, essa técnica permite a caracterização dos materiais como condutores e dielétricos, bem como de composições que combinam essas duas características. No campo do transporte de cargas em materiais desordenados, a modelagem da condutividade elétrica em regime de corrente alternada pode ser realizada empregando o modelo RFEB (*Random Free Energy Barrier*), também conhecido como modelo de Dyre. Este modelo se aplica aos casos em que o transporte de carga é fortemente influenciado pela desordem do material. Em consequência disso, a condução

elétrica é modelada por um processo de tunelamento assistido por fônons entre sítios localizados, cuja taxa de transição depende da distância entre os sítios e da diferença de energia entre eles. [33]

A abordagem empregada para a modelagem de Dyre considera o modelo de caminhada aleatória contínua no tempo (CTRW), que obedece ao teorema da flutuação de Kubo. Nesse formalismo, a informação relativa à desordem está incorporada na função de distribuição do tempo de salto, representada como $\psi(t)$. Onde $\psi(t)$ é determinada por saltos em uma distribuição de barreiras de potencial. Neste contexto, a condutividade elétrica AC do material em função da frequência do sinal de excitação, $\sigma^*(\omega)$, foi obtida por meio da aplicação do formalismo CTRW a uma rede que segue o teorema da flutuação de Kubo, conforme a equação 1.

$$\sigma^*(\omega) = C [1/\phi^*(i\omega) - i\omega] \quad (1)$$

Onde $\phi^*(i\omega)$ representa a transformada de Laplace da função $\phi(t)$ com a variável de Laplace ajustada para $i\omega$. $\phi(t)$ descreve a probabilidade de permanência em um local por um período de tempo t e está relacionada à distribuição de tempo de salto através da relação $\psi(t) = d\phi(t)/dt$. Nesse contexto, C é uma constante que depende de vários parâmetros, especialmente da densidade de portadores. [33]

Representando a desordem do material por uma distribuição das energias dos estados localizados, a função tempo de permanência, $\phi(t)$, pode ser calculada como a média de todos os processos de decaimento, $Q_i(t)$, conforme descrito na equação 2.

$$\phi(t) = \langle Q_i(t) \rangle \quad (2)$$

Cada decaimento foi considerado como um processo de Arrhenius, sendo representado matematicamente por uma função exponencial no tempo, conforme apresentado na equação 3.

$$\phi(t) = \langle e^{-\gamma_i t} \rangle \quad (3)$$

Onde, γ_i tem unidade de frequência e pode ser obtido a partir da equação 3 como uma função exponencial, conforme descrito na equação 4.

$$\gamma_i = \gamma_0 e^{-W_i/kT} \quad (4)$$

Então, as energias de barreira livres, representadas por W_i , foram consideradas como distribuídas de maneira uniforme e contínua dentro do intervalo entre $W_{\min}$ e $W_{\max}$. Valores estes que correspondem, respectivamente, ao menor e ao maior nível de energia. O fator de frequência γ_0 é dependente da distância média r entre os locais de salto. A partir disso, tem-se que a função $\phi(t)$ é determinada conforme apresentado na equação (5).

$$\phi(t) = \frac{1}{W_{\max} - W_{\min}} \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} e^{(-\gamma_0 e^{-W/kT})t} dW \quad (5)$$

Aplicando-se a mudança de variável, $\gamma = \gamma_0 e^{-W/kT}$, obtém-se o resultado apresentado na equação (6).

$$\phi(t) = \frac{1}{\ln \gamma_{\max}/\gamma_{\min}} \int_{\gamma_{\min}}^{\gamma_{\max}} e^{-\gamma t} d\gamma/\gamma \quad (6)$$

Onde $\gamma_{\max} = \gamma_0 e^{-W_{\min}/kT}$ e $\gamma_{\min} = \gamma_0 e^{-W_{\max}/kT}$. Desenvolvendo-se a transformada de Laplace em $\phi(t)$, se obtém o resultado apresentado na equação (7).

$$\phi^*(u) = \left(\frac{1}{u \ln \lambda} \right) \ln \left[\frac{(1 + i\omega/\gamma_{\min})}{(1 + i\omega/\gamma_{\max})} \right] \quad (7)$$

Sendo $\lambda = \gamma_{\max}/\gamma_{\min}$. A partir das Equações (1) e (7), sendo $u = i\omega$, se modela a condutividade elétrica AC do material como apresentado na equação 8.

$$\sigma^*(\omega) = C \left[-i\omega + \frac{i\omega \ln \lambda}{\ln[(1 + i\omega/\gamma_{\min})/(1 + i\omega/\gamma_{\max})]} \right] \quad (8)$$

A constante C está relacionada ao parâmetro σ_0 (condutividade no limiar da frequência tendendo a zero [34]) conforme apresentado na equação 9.

$$\sigma_0 = C \gamma_{\min} \ln \lambda \quad (9)$$

Deste modo, isolando-se a constante C e fazendo a as devidas substituições, temos que a Equação 8 pode ser reescrita como se apresenta na equação 10.

$$\sigma^*(\omega) = \frac{(\omega/\gamma_{\min})\sigma_0 i}{\ln\left(\frac{1 + (i\omega/\gamma_{\min})}{1 + (i\omega/\gamma_{\max})}\right)} - \frac{\omega\sigma_0 i}{\gamma_{\min} \ln\left(\frac{\gamma_{\max}}{\gamma_{\min}}\right)} \quad (10)$$

Explorando-se o caso limite no qual $\gamma_{\max} \rightarrow \infty$, pode-se demonstrar que σ_0 se aproxima da condutividade obtida em corrente contínua (σ_{DC}) e a equação 10 pode ser simplificada conforme apresentado na equação (11).

$$\sigma^*(\omega) = \frac{(i\omega/\gamma_{\min})\sigma_0}{\ln(1 + (i\omega/\gamma_{\min}))} \quad (11)$$

No presente trabalho, os dados que foram obtidos por espectroscopia de impedância foram ajustados e analisados empregando o modelo de Dyre.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Método de preparação das amostras

As amostras empregadas nesse estudo foram preparadas com substratos de vidro. Sob estes foram depositados eletrodos de óxido de estanho e índio (ITO) e, em seguida, foram depositados filmes dos compósitos feitos à base de grafeno. Os compósitos foram produzidos em parceria com a empresa TICON, empregando processos industriais próprios, com concentrações de grafeno entre 20 e 70% em massa. Nesta seção, apresentaremos os procedimentos para a preparação dos substratos e para a deposição dos materiais.

3.1.1 *Preparação e limpeza dos substratos*

Os substratos foram feitos com lâminas de vidro para microscopia. Com o auxílio de um suporte e de uma ponta de diamante, os substratos foram clivados com dimensões de 25 milímetros de comprimento e 20 milímetros de largura. Posteriormente, a limpeza foi feita de acordo com as seguintes etapas:

1. Banho ultrassônico de 10 minutos com os substratos imersos em uma solução de água destilada com detergente alcalino, para remoção das impurezas grosseiras;
2. Aquecimento da solução a 180 °C por 10 minutos para remoção das gorduras restantes;
3. Banho em água corrente e água destilada para a remoção dos resíduos do detergente em cada substrato;
4. Secagem com ar comprimido;
5. Banho ultrassônico de 10 minutos com os substratos imersos em álcool isopropílico para remoção da água residual;
6. Aquecimento da solução a 180 °C até atingir o ponto de ebulição, para favorecer a secagem;
7. Secagem final com jatos de ar seco, livre de óleo.

3.1.2 *Deposição dos eletrodos de ITO*

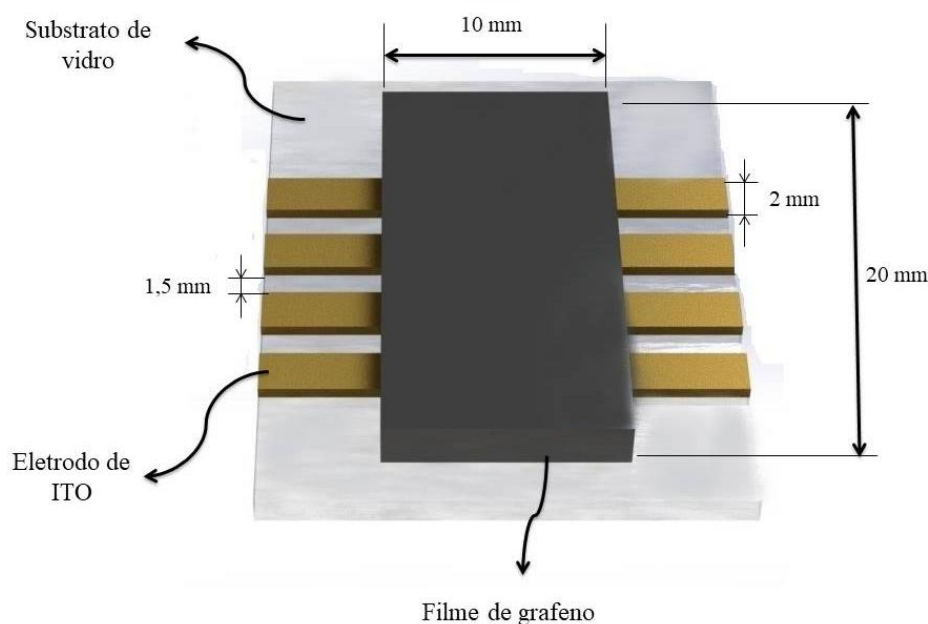
Após serem limpos, os substratos foram encaixados em máscaras de metal, para garantir que a distância entre os eletrodos de ITO fossem de 1,5 mm. Em seguida, foi colocada sobre cada substrato, uma chapa de metal fina parcialmente dobrada para assegurar que estes

ficassem imóveis durante o processo de deposição dos eletrodos. Posteriormente, os conjuntos foram levados a um sistema de pulverização catódica, RF – *Sputtering*, modelo HHV Auto 500, para a deposição dos eletrodos de ITO (óxido de estanho e índio). Durante o processo de deposição foi utilizado gás argônio. Ao término desta etapa, foram produzidos eletrodos com a geometria e disposição apresentadas na figura 6.

3.1.3 Deposição dos filmes

No presente trabalho foram desenvolvidos compósitos condutores com as seguintes concentrações em massa de grafeno: 20%, 30%, 40%, 50%, 60% e 70%. Em seguida pela técnica de impressão serigráfica, foram depositados filmes desses compósitos em substratos de vidro. Para a impressão dos filmes foi utilizada uma tela com malha de poliéster de 77 fios/cm². Antes da deposição, foi verificado em qual lado do vidro os eletrodos estavam depositados com o auxílio de um multímetro. Em seguida, os substratos foram fixados numa plataforma de deposição com fita mágica, para evitar que o substrato se movesse durante o processo. A deposição foi feita a temperatura ambiente e ao término desta as amostras foram levadas a uma estufa a 120 °C por 30 minutos, para secagem e evaporação do solvente. A figura 6 mostra a arquitetura das amostras obtidas, onde os filmes foram dispostos na região entre eletrodos adjacentes com razão de aspecto igual a 0,15.

Figura 6 – Arquitetura final da amostra, obtida após a execução dos procedimentos descritos.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

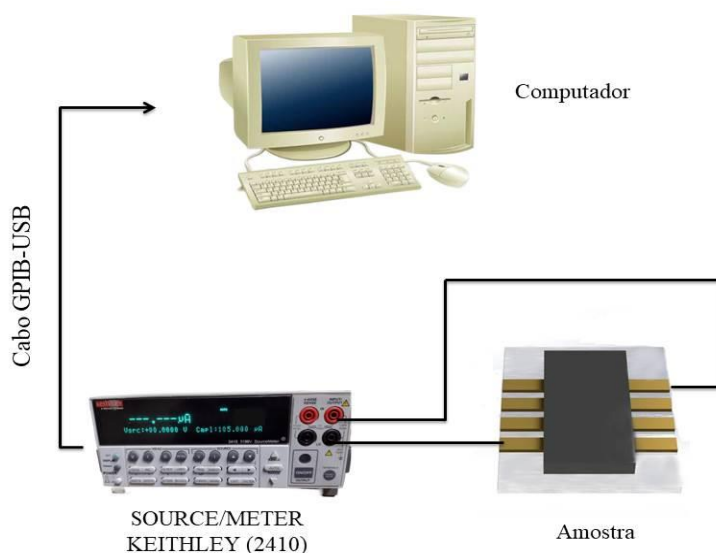
Em função do tempo e dos materiais disponíveis, foram produzidos dois conjuntos de amostras, cada um deles obtidos com compósitos com todas as concentrações descritas.

3.2 Métodos de caracterização elétrica

3.2.1 Caracterização em temperatura ambiente

Para a caracterização elétrica das amostras em regime de excitação estacionária (DC), foi utilizado uma fonte de tensão e corrente *source/meter Keithley*, modelo 2410, que trabalha com tensões entre 0 á 1110 V permitindo medidas de corrente elétrica de 0 á 20 mA ou de 0 á 1 A, dependendo do intervalo de tensão que está sendo aplicado. A fonte foi conectada aos eletrodos da amostra e acoplada a um computador por meio de um cabo de comunicação GPIB-USB para a coleta automática de dados, conforme ilustrado na figura 7. A conexão aos eletrodos foi feita de maneira a permitir a caracterização dos filmes produzidos em função de sua razão de aspecto. Para isso, um dos contatos foi mantido fixo enquanto o outro contato foi deslocado de eletrodo em eletrodo, variando assim o comprimento analisado do filme. Com isso caracterizamos a resistência elétrica dos filmes utilizando três razões de aspecto distintas, 0,15, 0,30 e 0,45.

Figura 7 – Aparato experimental utilizado para medidas (I vs. V) DC.



Fonte: Imagem elabora pelo autor.

Neste estudo, foram aplicadas tensões de excitação no intervalo de - 20 a 20 V e como resposta foram obtidas as medidas da corrente que circula pela amostra. O procedimento foi executado para todas as razões de aspecto, permitindo estabelecer uma relação entre a resistência elétrica dos filmes com as razões de aspecto. A partir das medidas resultantes dessa técnica, foram obtidas curvas de corrente elétrica vs. tensão (I vs. V), onde, de acordo com a Lei de Ohm, o coeficiente angular da curva corresponde ao inverso da resistência elétrica do filme caracterizado.

$$I = \frac{1}{R} \cdot V \quad (12)$$

No caso, V é a tensão, R é a resistência elétrica e I corresponde a corrente. Com os dados obtidos foi possível construir um gráfico da resistência em função da razão de aspecto, cujo coeficiente angular fornece a resistência de folha (R_s) e a resistência de contato (R_c).

Fisicamente, a resistência de folha é aquela obtida entre dois pontos de uma superfície com uma área quadrada de qualquer dimensão, sendo expressa em Ω/Sq (ohms por quadrado). Com base nisto, temos que esta pode ser determinada pela equação 13.

$$R = RA \cdot R_s \quad (13)$$

Onde, RA representa a razão de aspecto do filme. Aplicando a lei de Ohm a um fio condutor com seção reta retangular, como os filmes produzidos nesse estudo, pode-se obter uma relação entre a resistividade elétrica do material (ρ) com a resistência de folha dos filmes, conforme apresentado na equação 14.

$$\rho = R_s \cdot \omega \quad (14)$$

Onde ω é a espessura do filme depositado. Neste estudo, a espessura dos filmes foi determinada com o uso de um relógio comparador analógico da marca Mitutoyo. Como as amostras não são uniformes foi utilizado o valor da espessura média, que foi obtido por via da média aritmética de três medidas realizadas em diferentes regiões da amostra. A partir disso, pudemos determinar a condutividade elétrica do material conforme apresentado na equação 15.

$$\sigma = \frac{1}{R_s \cdot \omega} \quad (15)$$

3.2.2 Caracterização em função da temperatura

Para a caracterização das amostras em função da temperatura foi utilizado o mesmo aparato experimental utilizado para a caracterização em temperatura ambiente. No entanto, as amostras foram colocadas em um criostato Janis, com circuito aberto de nitrogênio líquido, tal como o apresentado na figura 8.

Figura 8 – Criostato Janis utilizado para a caracterização elétrica em função da temperatura.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

Para que as amostras fossem encaixadas dentro da câmara de resfriamento á vácuo, foram conectados fios de cobre com conectores nos eletrodos correspondentes a razão de aspecto maior, utilizando-se gotas de tinta prata para a fixação e redução da resistência de contato. Este procedimento foi feito com o auxílio de uma espátula e após o gotejamento, a amostra foi levada para estufa a 120 °C por pelo menos 4 horas. Posteriormente as amostras foram encaixadas no equipamento com fita teflon e pasta térmica com o intuito de se otimizar

o processo de resfriamento. A temperatura do sistema foi controlada pelo controlador de temperatura *Lakeshore*, modelo 325.

Depois da montagem, foram aplicadas tensões na faixa de - 20 a 20 V e como resposta foi medida a corrente que flui pela amostra. A temperatura foi variada de 80 K até 300 K com incremento de 20 K e o tempo de espera para que o sistema entrasse em equilíbrio térmico foi de 10 minutos. Esse experimento resultou em curvas de I vs. V para diversas temperaturas. Através do mesmo procedimento utilizado na caracterização elétrica a temperatura ambiente, foi possível calcular a condutividade para cada temperatura e elaborar o gráfico que descreve a relação da condutividade elétrica do filme em função da temperatura.

3.2.3 Espectroscopia de impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de materiais e dispositivos. Nesse método, uma tensão alternada do tipo senoidal é aplicada no material em teste enquanto mede-se a corrente elétrica alternada resultante. Com essa técnica é possível determinar a relação entre as amplitudes dos sinais de tensão e corrente, bem como a fase entre eles. Deste modo, o resultado obtido pode ser apresentado em termos de componentes real e imaginária da impedância complexa como funções da frequência do sinal de excitação. [36] Neste caso, a impedância é uma grandeza que representa a oposição ao fluxo de corrente em um circuito, sendo esta composta por duas partes, uma real que corresponde a resistência e uma imaginária que equivale a reatância. A resistência representa a oposição puramente resistiva ao fluxo de corrente, enquanto que a reatância está associada à oposição devido as componentes capacitivas e indutivas do circuito.

O inverso da impedância é a admitância, que representa a facilidade com que a corrente flui através do circuito. Essa grandeza também pode ser representada em termos de uma componente real e de uma componente imaginária, que estão relacionadas à condutância e a susceptância respectivamente. Para se determinar condutância e a admitância a partir de resultados de impedância, são utilizadas relações análogas aquelas para a determinação da condutividade elétrica e condutância a partir de resultados de resistência elétrica DC. Contudo, no caso da espectroscopia de impedância, as relações seguem a álgebra no domínio dos números complexos.

Neste trabalho a espectroscopia foi feita com um impedanciômetro Solartron, modelo SI 1260, aplicando-se sinais de tensão AC com amplitude de 0,1 V e frequências delimitadas no

intervalo de 1 Hz a 1 MHz. Com este experimento foram obtidos dados da impedância dos filmes em função da frequência, os quais foram tratados e ajustados pelo modelo de Dyre empregando o software Wolfram Mathematica 13.

3.3 Espectroscopia Raman

Para obter o espectro Raman do grafeno utilizado na formulação do compósito, o material foi preparado em forma de pastilhas com o auxílio de um pastilhador manual. Com a aplicação desta técnica, as amostras ficaram compactas e com uma espessura uniforme, tal como é mostrado na figura 9.

Figura 9 – Pastilhas de grafeno.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

Depois de fazer esse processo para facilitar a espectroscopia, os espectros Raman das pastilhas e do filme composto por 30% de grafeno foram adquiridos com um espectrômetro modelo MonoVista CRS System – Avton SP2500 da empresa Princeton Instruments. O sistema de excitação consistiu de um laser He-Ne de 75 mW de potência e linha de emissão de 632,8 nm. Além disso, foi utilizado um microscópio Olympus BX51 para se analisar a difração da luz sobre a amostra analisada.

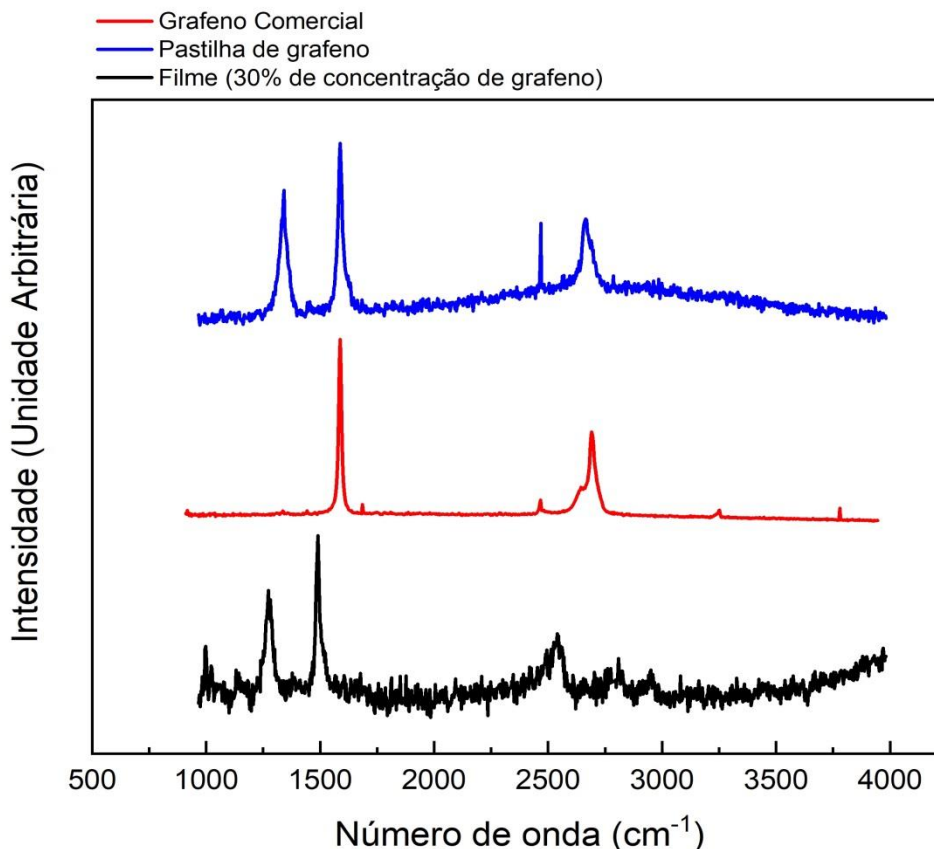
4 RESULTADOS

Com o propósito de estudar o transporte de cargas em compósitos á base de grafeno, realizamos a caracterização elétrica dos materiais contendo diversas concentrações de grafeno em regime estacionário (caracterização DC) e em temperatura ambiente. Realizamos também a caracterização DC em diversas temperaturas e a caracterização em regime de excitação alternada. Adicionalmente, realizamos a caracterização preliminar do grafeno empregado no presente estudo por espectroscopia Raman.

4.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada para investigar as características do grafeno utilizado em comparação a outro material comercial. A figura 10 apresenta os espectros Raman que foram obtidos com a intensidade normalizada pelo pico da banda G, com número de onda de 1585 cm^{-1} . De maneira mais geral, se verifica nessa figura que os picos relativos às bandas G, D e 2D observados no espectro da pastilha de grafeno também são verificados na amostra de compósito. Contudo, no espectro do compósito, esses picos estão superpostos a uma banda larga, correspondente ao espalhamento de luz promovido pela fase isolante.

Figura 10 – Gráfico de intensidade vs. número de onda, obtidos por espectroscopia Raman em uma amostra de compósito com concentração em massa de 30 % de grafeno, em amostra de grafeno pastilhado e em grafeno comercial alternativo. As medições foram realizadas em condições ambientes.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

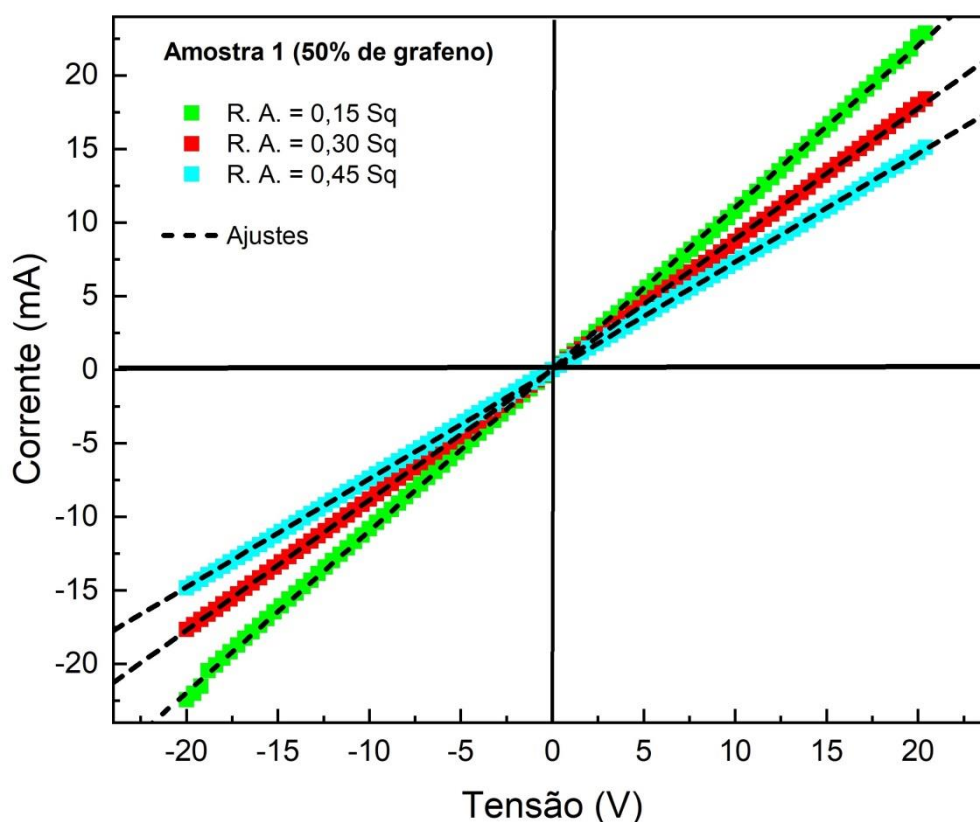
Da comparação do espectro Raman do grafeno empregado neste estudo com o comercial, pode-se verificar a coincidência das bandas G (1585 cm^{-1}) e 2D (2468 cm^{-1} e 2465 cm^{-1}), tal como era esperado. Contudo, a banda D é verificada com uma intensidade considerável apenas no espectro da pastilha devido ao pequeno tamanho lateral do grafeno utilizado, que varia de 1 a $3 \mu\text{m}$ segundo os datasheets dos fornecedores.

4.2 Caracterização elétrica em temperatura ambiente

A caracterização elétrica em regime estacionário (DC) foi realizada a temperatura ambiente para todos os conjuntos de amostra produzidos. Deste modo, realizamos um estudo da condutividade elétrica dos compósitos em função da concentração em massa de sua fase condutora, grafeno. Na figura 11, apresentamos uma curva de corrente elétrica DC em função da tensão obtida para diferentes razões de aspecto a partir de um filme com 50% de concentração de grafeno. Adotamos esse resultado como resultado representativo do conjunto de dados obtidos com a caracterização, em temperatura ambiente, de amostras produzidas a partir de compósitos com diferentes concentrações de material condutor. Os demais resultados

obtidos estão apresentados no apêndice A junto com os parâmetros de qualidade dos ajustes, sendo estes análogos ao apresentado na figura 11. Na figura 11, se verifica um comportamento ôhmico, o qual é caracterizado por uma dependência linear entre a corrente elétrica e a tensão, passando pela origem do gráfico. Então, a partir do ajuste desses resultados por uma função linear foi possível determinar a resistência elétrica do filme em função das razões de aspectos, resultado o qual está apresentado na figura 12.

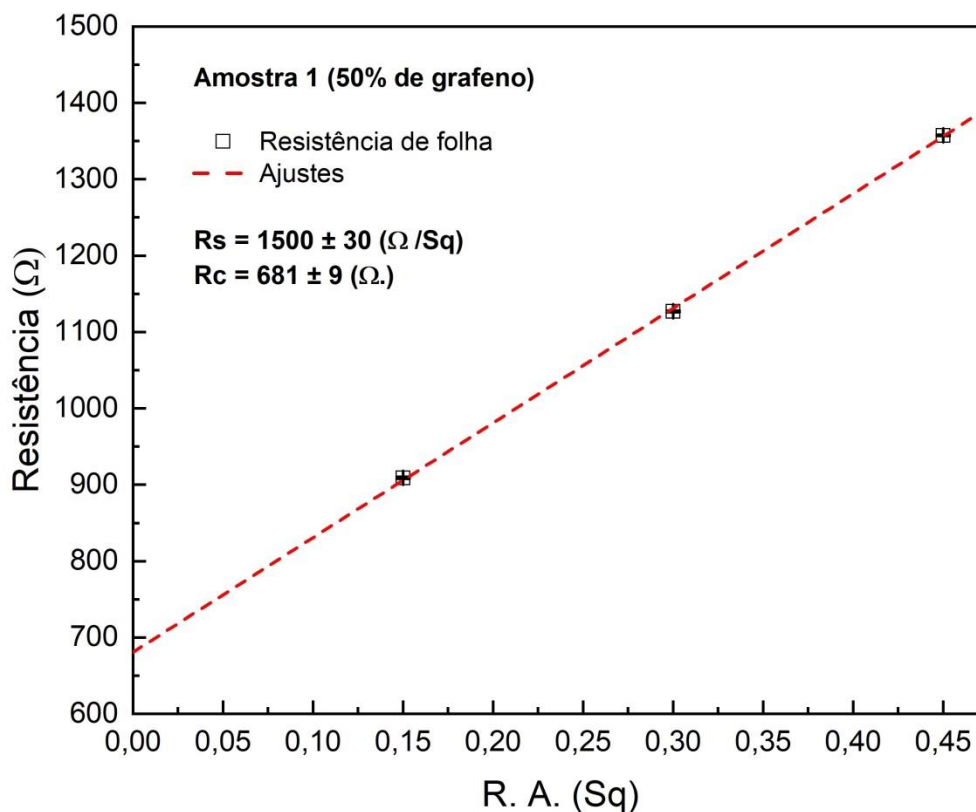
Figura 11 – Gráfico de I vs. V obtido do filme com 50% de concentração de grafeno, com diferentes razões de aspecto e em temperatura ambiente.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

Na figura 12, o comportamento ôhmico novamente é verificado por meio da dependência linear entre a resistência elétrica do filme e sua razão de aspecto. A partir do ajuste linear desse resultado, foi possível determinar a resistência de folha do filme (R_s) e a resistência de contato da amostra (R_c), com os valores de $(1500 \pm 30) \Omega/\text{Sq}$ e $(681 \pm 9) \Omega$, respectivamente. A partir desse resultado foi possível determinar a condutividade elétrica do material conforme descrito na seção 3.2.1, equação (15).

Figura 12 – Gráfico de resistência vs. Razão de Aspecto (R.A.).



Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

Com base nos valores de resistência de folha e nas medidas de espessura de cada filme, foi feito o cálculo da condutividade elétrica utilizando-se a equação (15) para todos os materiais estudados. As Tabelas 1 e 2 apresentam os valores correspondentes à resistência de folha e à condutividade elétrica de todas as amostras dos dois conjuntos produzidos.

Tabela 1 – Resistência de folha e condutividade elétrica, obtidas para o primeiro conjunto de amostras produzidas com diferentes concentrações de seus componentes.

C_{Grafeno} (% massa)	R_s (Ω/Sq)	σ (S/cm)
20	$(2,5 \pm 0,2) \times 10^{11}$	$(2,2 \pm 0,1) \times 10^{-9}$
30	$(1,06 \pm 0,01) \times 10^5$	$(6,4 \pm 0,7) \times 10^{-3}$
40	$(3,9 \pm 0,2) \times 10^4$	$(2,3 \pm 0,2) \times 10^{-2}$
50	$(1,50 \pm 0,02) \times 10^3$	$(4,9 \pm 0,2) \times 10^{-1}$
60	$(1,22 \pm 0,02) \times 10^3$	$(5,5 \pm 0,2) \times 10^{-1}$
70	$(7,0 \pm 0,2) \times 10^2$	$(1,0 \pm 0,5)$

Fonte: Dados de pesquisa.

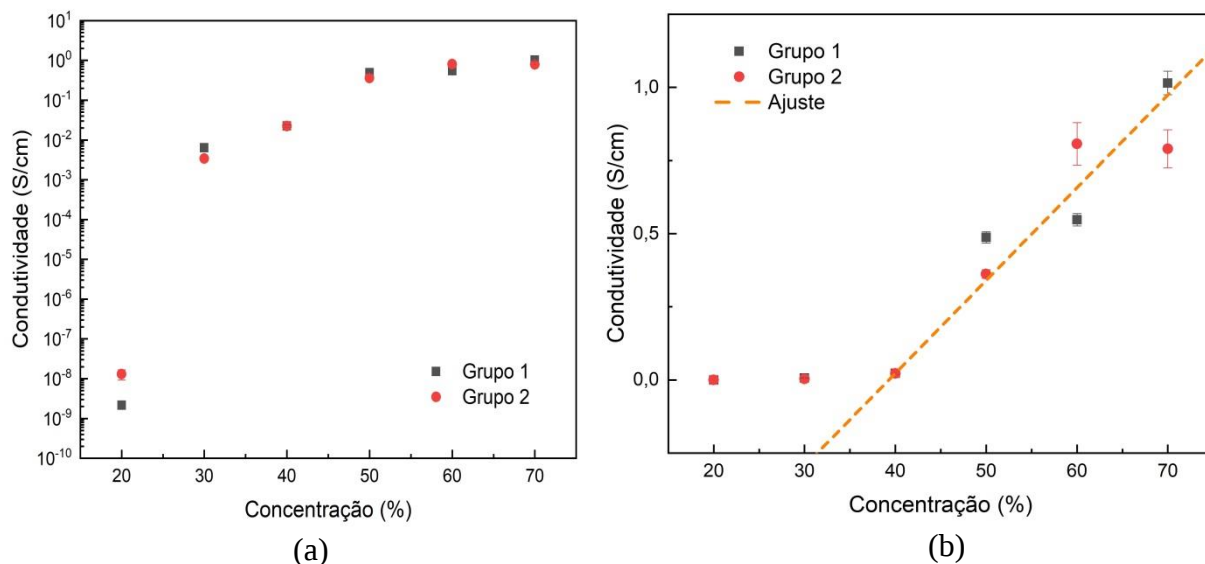
Tabela 2 – Resistência de folha e condutividade elétrica, obtidas para o segundo conjunto de amostras produzidas com diferentes concentrações de seus componentes.

C_{Grafeno} (% massa)	R_s (Ω/Sq)	σ (S/cm)
20	$(1,0 \pm 0,4) \times 10^{11}$	$(1,3 \pm 0,1) \times 10^{-8}$
30	$(1,9 \pm 0,2) \times 10^5$	$(3,4 \pm 0,3) \times 10^{-3}$
40	$(3,26 \pm 0,04) \times 10^4$	$(2,2 \pm 0,1) \times 10^{-2}$
50	$(2,0 \pm 0,1) \times 10^3$	$(3,6 \pm 0,2) \times 10^{-1}$
60	$(8,4 \pm 0,7) \times 10^2$	$(8,0 \pm 0,8) \times 10^{-1}$
70	$(8,6 \pm 0,7) \times 10^2$	$(7,9 \pm 0,7) \times 10^{-1}$

Fonte: Dados de pesquisa.

Os resultados apresentados nas tabelas 1 e 2 estão apresentados graficamente na figura 13. Na figura 13 (a) apresentamos os resultados em escala logarítmica e na figura 13 (b), os resultados em escala linear. Nesse resultado se verifica um crescimento exponencial da condutividade elétrica com o aumento da concentração de grafeno para concentrações até 40%. A partir dessa concentração, se verifica na figura 13 (b) uma dependência linear da condutividade elétrica com o aumento da concentração de grafeno. Esse tipo de comportamento é compatível com o fenômeno da percolação da fase condutora do compósito [38], tendo sido determinada a concentração de percolação a partir do ajuste linear apresentado na figura 13 (b) como $(39 \pm 5) \%$. Este resultado indica que para concentrações inferiores à de percolação a fase condutora não se encontra percolada no material, enquanto que o caso oposto é verificado para concentrações superiores à de percolação.

Figura 13 – a) Gráfico de condutividade vs. concentração em escala logarítmica para os dois grupos de amostras produzidos; b) Gráfico de condutividade vs. concentração em escala linear a partir do qual foi feito o ajuste para determinar a concentração de percolação.



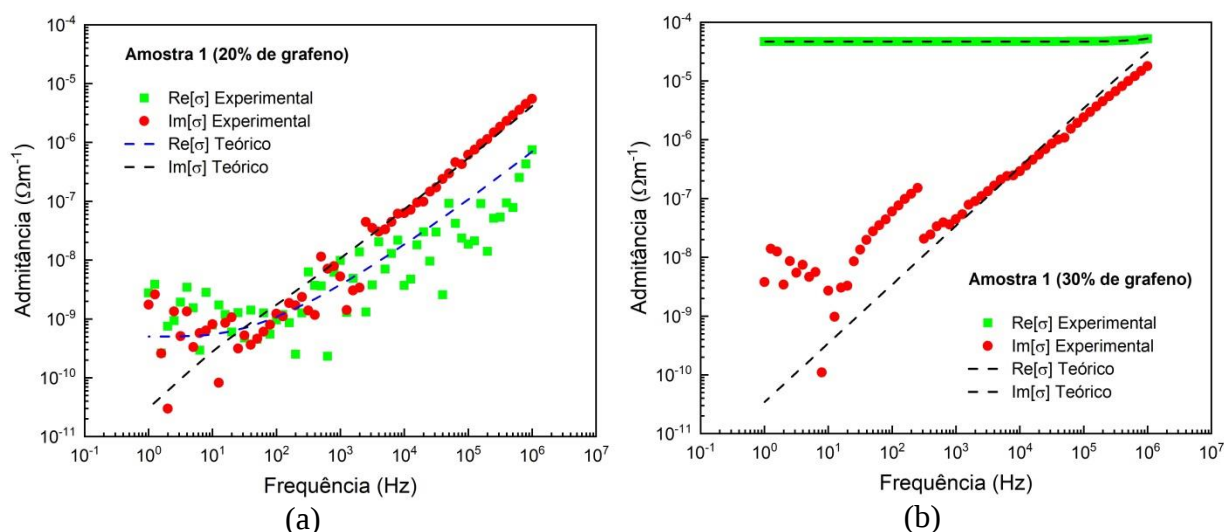
Para os materiais em que a fase condutora não se encontra percolada, observa-se um aumento da condutividade elétrica de seis ordens de grandeza no intervalo de concentração entre 20 e 30%. Por outro lado, para os materiais percolados a condutividade elétrica varia fracamente com a concentração da fase condutora. Segundo essa teoria, quando se atinge a concentração de percolação, o número de caminhos conectados aumenta conforme o aumento da concentração de material condutor. Portanto, é razoável esperar que, a partir da concentração de percolação, a curva de condutividade em função da concentração exiba um comportamento de crescimento aproximadamente linear, tal como foi apresentado na figura 13 (b). Em contrapartida, para concentrações inferiores ao limiar de percolação, presume-se a formação de ilhas isoladas de material condutor. Nesse cenário, o transporte de cargas ocorre por meio de saltos entre essas ilhas, de modo que as distâncias em que estão separadas diminuem na medida em que a concentração do material condutor aumenta, deste modo, se verificando uma dependência do tipo exponencial entre a condutividade elétrica e a concentração de material condutor [37].

4.3 Espectroscopia de impedância

As amostras do conjunto 1 foram caracterizadas por espectroscopia de impedância e os resultados estão apresentados em termos de curvas das componentes real e imaginária da admitância das amostras, como funções da frequência do sinal de excitação. Os experimentos que produziram esses resultados foram realizados em condições ambientes e estão apresentados no apêndice B. Na figura 14, apresentamos dois resultados que representam bem

o conjunto, bem como o ajuste destes segundo o modelo de Dyre (equação 10). Os resultados obtidos pelo ajuste dos dados experimentais pelo modelo de Dyre estão apresentados na tabela 3.

Figura 14 - Componente real e imaginária da Admitância vs. Frequência para os filmes produzidos com os compósitos com concentrações: (a) 20% de grafeno em massa e (b) 30% de grafeno em massa.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

A partir dos gráficos apresentado na figura 14, pode-se observar que as curvas teóricas apresentam boa correspondência aos dados experimentais, apesar de alguns pontos estarem deslocados, devido à má calibração do equipamento de medida. Nessa figura, se verifica que o comportamento da amostra com 20% de grafeno é típico de um material isolante, onde para um amplo intervalo de frequências a admitância imaginária apresenta valores superiores à sua contraparte real. Em outras palavras, esse resultado indica que a corrente elétrica se encontra defasada em relação ao sinal de excitação em um amplo intervalo de frequências, o qual, segundo a ajuste teórico, se dá a partir de 5 Hz. Esse resultado é concordante com o fato do material contendo 20% de grafeno não ter sua fase condutora percolada, conforme demonstrado por meio da caracterização DC. Contudo, embora a fase condutora da amostra produzida com 30% de grafeno também não esteja percolada, a amostra produzida com esse material apresentou componente real da admintância com magnitude superior à da sua contraparte imaginária para todo intervalo de frequência, assim, indicando um comportamento

típico de material condutor. Como pode ser verificado no apêndice B, a diferença entre a magnitude da componente real da admitância em relação à componente imaginária apresentou aumento gradativo com o aumento da concentração de grafeno. Sendo este resultado compatível com o aumento da condutividade elétrica do material conforme a concentração da fase condutora é aumentada.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados para ajustar os dados obtidos para os filmes com diversas concentrações de grafeno, utilizando-se a equação 10.

Concentração (%)	σ_0 (S/cm)	$\gamma_{min.}$ (Hz)	$\gamma_{máx.}$ (Hz)
20	$6,20 \times 10^{-13}$	5,00	∞
30	$4,58 \times 10^{-8}$	$4,09 \times 10^6$	∞
40	$6,47 \times 10^{-8}$	$3,00 \times 10^6$	$8,00 \times 10^6$
50	$4,14 \times 10^{-8}$	$5,70 \times 10^6$	$2,00 \times 10^{12}$
60	$1,48 \times 10^{-6}$	$2,25 \times 10^7$	∞
70	$1,21 \times 10^{-7}$	$2,99 \times 10^6$	$6,40 \times 10^6$

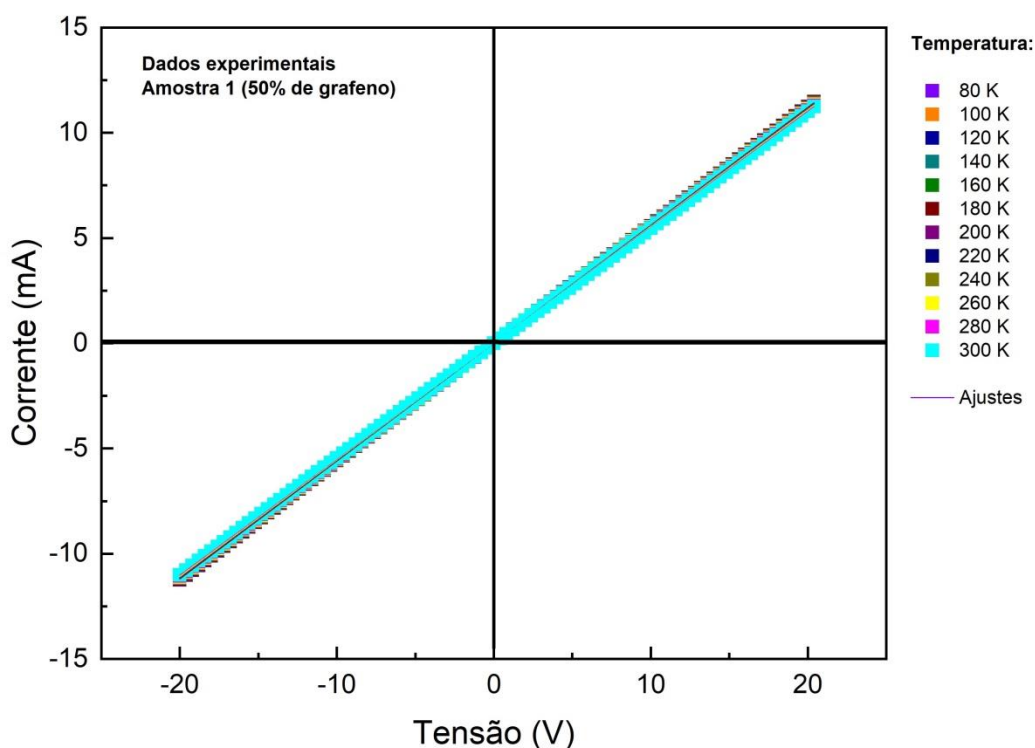
Fonte: Dados de pesquisa.

A transição de um comportamento isolante para um comportamento condutor com aumento da concentração de grafeno de 20 para 30% em massa pode ser verificada a partir dos valores numéricos apresentados na tabela 3. Nesse intervalo de concentração a condutividade elétrica no limite DC obtida a partir do ajuste dos resultados experimentais apresenta um aumento de cerca de 5 ordens de grandeza, assim como a frequência característica $\gamma_{min.}$. Os resultados obtidos para o material produzido com 20% de grafeno podem ser interpretados como típicos de um material isolante com baixa probabilidade de tunelamento através das barreiras de potencial existentes entre os sítios condutores. Esse tipo de material, segundo o modelo de Dyre, apresenta baixa condutividade elétrica e frequência característica $\gamma_{min.}$. Nesse caso, a baixa probabilidade de tunelamento se deve ao fato dos sítios condutores se encontrarem demasiadamente distantes por conta da baixa concentração de material condutor. Então, conforme a concentração de material condutor é incrementada para 30% em massa, a distância entre os sítios é suficientemente reduzida de maneira a aumentar significativamente a probabilidade de tunelamento. Então, para materiais contendo 30% de grafeno, ou mais, a frequência característica γ_{min} apresenta valores da ordem de MHz, o que é compatível com a de materiais condutores desordenados [34].

4.4 Caracterização elétrica em função da temperatura

Para aprofundamento da interpretação das diferenças entre os mecanismos de transporte de cargas em compósitos à base de grafeno, foram realizadas caracterizações da condutividade elétrica em regime de excitação estacionária (DC) em diferentes condições de temperatura. Os experimentos foram realizados para as amostras do conjunto 1, cujos resultados obtidos estão apresentados no apêndice C junto com os parâmetros de qualidade dos ajustes. Como resultados representativos do conjunto, apresentamos as curvas de corrente vs. tensão obtidas para a amostra produzida com compósito contendo 50% de grafeno na figura 15 e na figura 16, apresentamos curvas da condutividade elétrica de compósitos contendo 20 e 70% de grafeno.

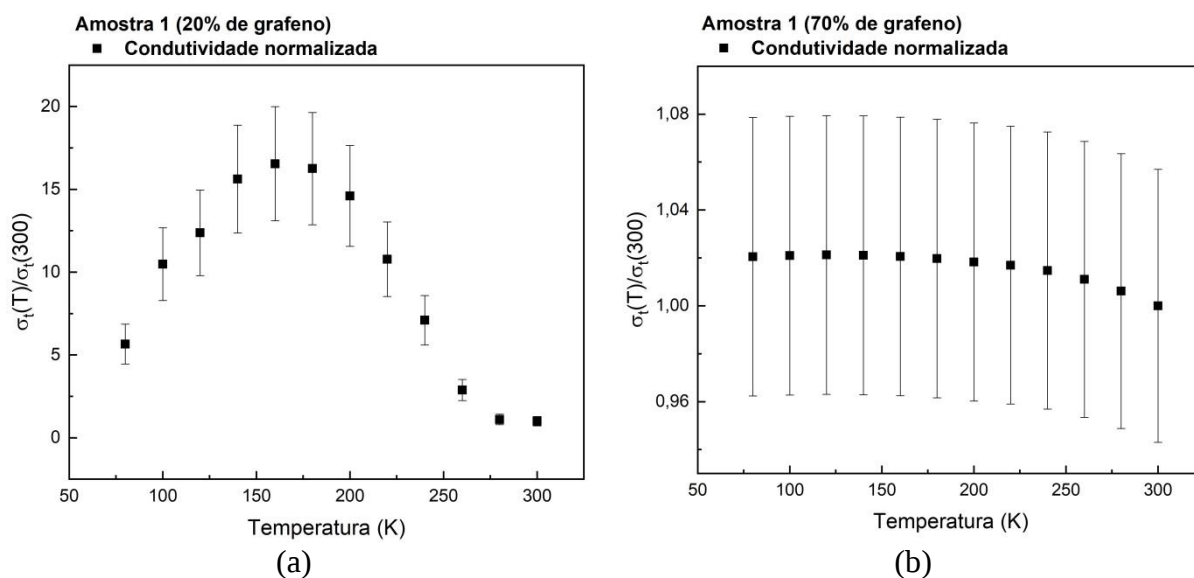
Figura 15 – Gráfico de I vs. V em diferentes temperaturas.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

Na figura 15, se verifica que as amostras apresentaram comportamento ôhmico em todo intervalo de temperatura analisado. Nessa figura, se verifica também uma fraca dependência da corrente elétrica em função da temperatura, comportamento o qual se verifica também nas curvas de condutividade elétrica em função da temperatura apresentados na figura 16.

Figura 16 – Gráficos de condutividade elétrica normalizada pela condutividade a 300 K vs. temperatura obtidos a partir dos filmes compostos por 20% de grafeno em massa e 70% de grafeno em massa.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

A fraca dependência da condutividade elétrica do material em função da temperatura que foi obtida para os materiais contendo 30% de grafeno ou mais, que pode ser verificado na figura 16 (b), é um comportamento típico de materiais condutores para os quais a condutividade elétrica decresce fracamente com o aumento da temperatura. Esse comportamento é característico do grafeno, conforme reportado na referência [35]. Nessa mesma referência, com o propósito da modelagem do transporte de carga em grafeno com diferentes níveis de armadilhas, é descrito que com o aumento do número de armadilhas, o grafeno apresenta um comportamento da condutividade elétrica em função da temperatura similar ao apresentado na figura 16 (a). Esse comportamento se deve a um aumento da condutividade elétrica com o aumento da temperatura para temperaturas inferiores a 150 K devido ao desarmadilhamento de portadores de cargas. Para temperaturas superiores a essa, se verifica uma redução da condutividade elétrica com o aumento da temperatura análogo ao verificado em grafeno livre de armadilhas. Esse resultado é concordante com o que foi obtido por espectroscopia de impedância, onde se verifica que o material produzido com 20% em massa de grafeno apresenta significativas barreiras de potencial que impedem o trânsito de portadores de cargas, enquanto que as demais composições apresentam um comportamento tipicamente condutivo.

5 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi desenvolvido um compósito condutor á base de grafeno. Para a caracterização desse compósito foram depositados filmes com diferentes proporções dos materiais constituintes (entre 20 e 70% em massa de grafeno) em substratos de vidro pela técnica de impressão serigráfica.

A caracterização elétrica em regime estacionário (DC) para os diferentes filmes produzidos demonstrou que os compósitos apresentam um comportamento ôhmico para temperaturas de 80 K até a temperatura ambiente. O comportamento ôhmico foi verificado tanto pela linearidade das curvas de corrente elétrica vs. tensão como pela linearidade da resistência elétrica dos filmes em função da razão de aspecto. Devido à característica ôhmica dos materiais, foi possível determinar a condutividade elétrica DC dos compósitos, sendo esta compreendida no intervalo entre $(2,2 \pm 0,1) \times 10^{-9}$ e $(1,0 \pm 0,5)$ S/cm. Neste intervalo, a dependência da condutividade elétrica com a concentração da fase condutora foi do tipo exponencial para concentrações abaixo da concentração de percolação da fase condutora, a qual foi determinada como $(39 \pm 5)\%$. Para concentrações de grafeno acima da de percolação, determinamos que a condutividade elétrica dos compósitos, apresenta uma dependência linear com a concentração de grafeno.

A partir dos resultados de espectroscopia de impedância verificamos que o transporte de cargas no material apresenta boa concordância com o modelo de Dyre para o transporte de cargas em materiais desordenados. Com a análise deste conjunto de dados, determinamos que o compósito produzido com 20% em massa de grafeno apresenta comportamento de um material isolante, com frequência característica γ_{min} de aproximadamente 5 Hz e componente imaginária da admitância superior à sua contraparte real para frequências acima da frequência característica. As demais composições apresentaram frequências característica da ordem de MHz e componente real da admitância superior à sua contraparte imaginária em todo o intervalo de frequência experimental.

Com a caracterização elétrica em função da temperatura, determinamos que as composições que apresentaram comportamento tipicamente condutor pelo experimento de espectroscopia de impedância demonstraram dependência da condutividade elétrica em função da temperatura análoga ao de materiais metálicos. Por outro lado, o compósito contendo 20% em massa de grafeno, o qual apresentou características isolantes pelo experimento de espectroscopia de impedância, demonstrou dependência da condutividade elétrica com a temperatura análogo ao de grafenos com elevada incidência de armadilhas.

Deste modo, nosso estudo contribui com o campo acadêmico por meio da caracterização elétrica e do estudo dos mecanismos de transporte de cargas em compósito a base de grafeno, que é um campo pouco explorado na literatura científica. Além disso, nosso estudo demonstra possibilidade de produção de compósitos condutores a partir de grafeno com condutividades elétricas no intervalo de $(3,43 \pm 0,31) \times 10^{-3}$ S/cm (30% em massa de grafeno) e $(1,0 \pm 0,5)$ S/cm (70% em massa de grafeno).

REFERÊNCIAS

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. , 306(5696), 666–669 (2004);
- [2] CASTRO NETO, A. H.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.. The electronic properties of graphene. *Reviews Of Modern Physics*, [S.L.], v. 81, n. 1, p. 109-162, 14 jan. 2009. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/revmodphys.81.109>.
- [3] SARMA, S. das; ADAM, Shaffique; HWANG, E. H.; ROSSI, Enrico. Electronic transport in two-dimensional graphene. **Reviews Of Modern Physics**, [S.L.], v. 83, n. 2, p. 407-470, 16 maio 2011. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/revmodphys.83.407>.
- [4] MORAES, Ana C. M. de; OBRZUT, Jan; SANGWAN, Vinod K.; DOWNING, Julia R.; CHANEY, Lindsay E.; PATEL, Dinesh K.; ELMQUIST, Randolph E.; HERSAM, Mark C.. Elucidating charge transport mechanisms in cellulose-stabilized graphene inks. **Journal Of Materials Chemistry C**, [S.L.], v. 8, n. 43, p. 15086-15091, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d0tc03309j>.
- [5] Saidina, D.S., Eawwiboonthanakit, N., Mariatti, M. *et al.* Recent Development of Graphene-Based Ink and Other Conductive Material-Based Inks for Flexible Electronics. *J. Electron. Mater.* **48**, 3428–3450 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07183-w>
- [6] COOPER, Daniel R.; D’ANJOU, Benjamin; GHATTAMANENI, Nageswara; HARACK, Benjamin; HILKE, Michael; HORTH, Alexandre; MAJLIS, Norberto; MASSICOTTE, Mathieu; VANDSBURGER, Leron; WHITEWAY, Eric; YU, Victor. Experimental Review of Graphene. **International Scholarly Research Network**. McGill University, Montreal, Qc, Canada, p. 1-56. 3 nov. 2011.
- [7] BERRY, Vikas. Impermeability of graphene and its applications. **Carbon**, [S.L.], v. 62, p. 1-10, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.05.052>.

- [8] LI, Xin; YU, Jiaguo; WAGEH, S.; AL-GHAMDI, Ahmed A.; XIE, Jun. Graphene in Photocatalysis: a review. **Small**, [S.L.], v. 12, n. 48, p. 6640-6696, 2 nov. 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/sml.201600382>.
- [9] Wang, J., Liu, Y., Fan, Z. *et al.* Ink-based 3D printing technologies for graphene-based materials: a review. *Adv Compos Hybrid Mater* 2, 1–33 (2019). <https://doi.org/10.1007/s42114-018-0067-9>
- [10] J. Liu, J. Tang and J. J. Gooding, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 12435–12452.
- [11] S. Park and R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.*, 2009, 4, 217–224.
- [12] MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2ª Edição. ed. [S.l.]: EDGARD BLUCHER LTDA, 1999.
- [13] GOZZI, G. **Estudo das propriedades elétricas de células eletroquímicas emissoras de luz de derivados de polifluoreno**. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. São Carlos, p. 137. 2011.
- [14] Sebastião V., Canevarolo Jr., *Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, **Artliber 2ª Edição**, 2006.
- [15] Wan E., Galembeck E., Galembeck F., *Poimeros Sintéticos*, **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Maio 2001.
- [16] CALLISTER JR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 8ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. Único, 2012. 817 p.
- [17] COLUCCI, Renan. **Desenvolvimento de um compósito contendo polímero condutor (PEDOT:PSS) e material ORMOSIL (GPTMS) com aplicação na fabricação de dispositivos eletroluminescentes**. 2016. 117 f. Dissertação (Mestrado); Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Rio Claro, Sp, 2016.
- [18] Faddoul R., Reverdy-Bruas N., Blayo A.; *Formulation and screen printing of water based conductive flakes silver pastes onto green ceramic tapes for electronic applications*,

Laboratory of Paper Process Engineering, Saint-Martin-d'Hères, France, Materials Science and Engineering B, p. 1053-1066, 2012.

[19] KREBS, F. C., *Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques*, **Solar Energy Materials & Solar Cells**, v. 93, p. 394 – 412, 2009.

[20] Søndergaard R., Hosel M., Angmo D., Larsen-Olsen T.T., Krebs F.C.; *Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells*, **Departament of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark**, *Materialstoday*, v. 15, n. 1-2, Jan-Feb 2012.

[21] Søndergaard R., Hosel M., Krebs F.C.; *Roll-to-roll Fabrication of Large Area Functional Organic Materials*, **Departament of Energy Conversion and Storage, Technical University of Denmark**, *JOURNAL OF POLYMER SCIENCE*, p. 16-34, 2013.

[22] SAIDINA, D. S.; EAWWIBOONTHANAKIT, N.; MARIATTI, M.; FONTANA, S.; HÉROLD, C.. Recent Development of Graphene-Based Ink and Other Conductive Material-Based Inks for Flexible Electronics. **Journal Of Electronic Materials**, [S.L.], v. 48, n. 6, p. 3428-3450, 8 abr. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11664-019-07183-w>.

[23] CURSO DE SILK SCREEN. **Matriz serigráfica**. Disponível em: <http://cursodesilkscreen.com.br/qual-o-tamanho-da-lineatura-trama-do-tecido-que-eu-escolho-para-fazer-minha-tela-de-serigrafia/>. Acesso em: 22 jul. 2023.

[24] KIRKPATRICK, S. Percolation and Conduction. **Reviews of Modern Physics**, v. 45, n. 4, p. 574-588, Outubro 1973.

[25] VIGOLO, B. et al. An experimental approach to the percolation of sticky nanotubes. **SCIENCE**, v. 309, n. 5736, p. 920-923, Agosto 2005. ISSN 0036-8075.

[26] ESSAM, J. W. Percolation theory. **Reports on Progress in Physics**, v. 43, n. 7, p. 833-912, Janeiro 1980. ISSN 0034-4885.

[27] SANTOS, Danilo dos. **Desenvolvimento, produção e caracterização de compósito semicondutor com elevada estabilidade química**. 2017. 43 f. TCC (Graduação) - Curso de

Licenciatura em Física, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Rio Claro, Sp, 2017.

[28] DEPARTAMENTO DE FÍSICA INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS - CÂMPUS DE RIO CLARO. **Espectrômetro de Raman**. Disponível em: <https://igce.rc.unesp.br/#!/departamentos/fisica/laboratorios/parque-de-equipamentos/>. Acesso em: 22 jul. 2023.

[29] Gelder, J. D; Vandenabeele P.; Govaert F.; Moens L. Forensic analysis of automotive paints by Raman spectroscopy. **InterScience – Journal of Raman Spectroscopy**. 2005, **36**: 1059 – 1067. DOI: 10.1002/jrs.1408

[30] Fonseca Camargos, J. S.; Semmer, A. de O.; Da Silva, S. N. Características e aplicações do grafeno e do [óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**. 2017, **8**: 1118 – 1130. DOI: 18540/jcecvl3iss8pp1118-1130.

[31] Iuliana, E. I.; Iovu, H. Graphene Nanocomposites Studied by Raman Spectroscopy. **IntchOpen**. 2018, **9**:179-201. DOI: 10.5772/intechopen.73487

[32] CIRIACO, Deborah Mascaro. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO A PARTIR DO AÇÚCAR DE CANA**. 2020. 33 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharel em Física, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, Rio Claro, Sp, 2020.

[33] R. F. Bianchi, G. F. Leal Ferreira, C. M. Lepienski, R. M. Faria; Alternating electrical conductivity of polyaniline. *J. Chem. Phys.* 1 March 1999; 110 (9): 4602–4607. <https://doi.org/10.1063/1.478341>

[34] GOZZI, G; CHINAGLIA, D L; SCHMIDT, T F; WALMSLEY, L; CONSTANTINO, C J L; JOB, A e; SANTOS, L F; OLIVEIRA, O N. Electric characterization of a hybrid composite based on POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:MN using impedance spectroscopy. **Journal Of Physics D: Applied Physics**, [S.L.], v. 39, n. 17, p. 3888-3894, 17 ago. 2006. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/39/17/027>.

[35] LI, Qiuzi *et al.* Disorder-induced temperature-dependent transport in graphene: Puddles, impurities, activation, and diffusion. Phys. Rev. B. Condensed Matter Theory Center, Department Of Physics, University Of Maryland, College Park, Maryland 20742, Usa, p. 1-16. 23 set. 2011.

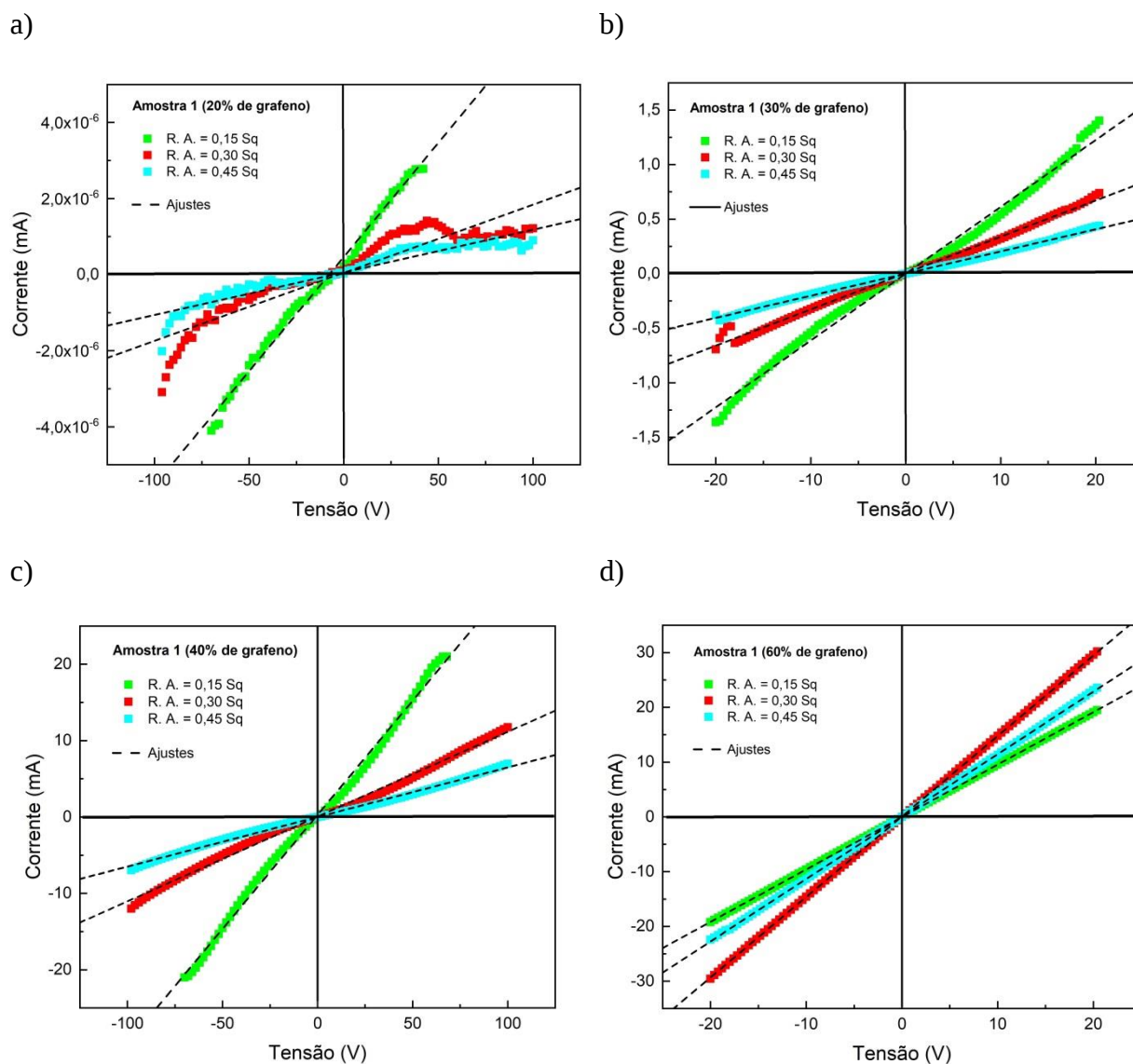
[36] CHINAGLIA, D.L.; GOZZI, G.; ALFARO, R.A.M.; HESSEL, R.. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, [S.L.], v. 30, n. 4, p. 4504.1-4504.9, dez. 2008. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1806-11172008000400013>.

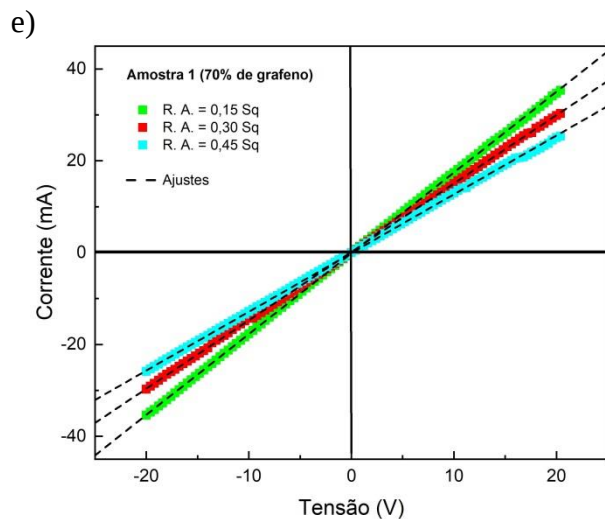
[37] Colucci, R., Faria, G.C., Santos, L.F. *et al.* On the charge transport mechanism of cross-linked PEDOT:PSS films. *J Mater Sci: Mater Electron* **30**, 16864–16872 (2019). <https://doi.org/10.1007/s10854-019-01474-y>

APÊNDICE A: RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA EM TEMPERATURA AMBIENTE

Neste apêndice, apresentamos os gráficos de I vs. V , que foram obtidos a partir da caracterização elétrica em temperatura ambiente. Nas figuras 3 e 4 são exibidos os gráficos de resistência em função da razão de aspecto, que permitiram determinar os valores de resistência de folha. Com base nesses dados, calculamos a condutividade de cada filme produzido. Vale destacar que o parâmetro Adj. R-Square que diz respeito à precisão dos ajustes, variou entre 0,82 á 0,99.

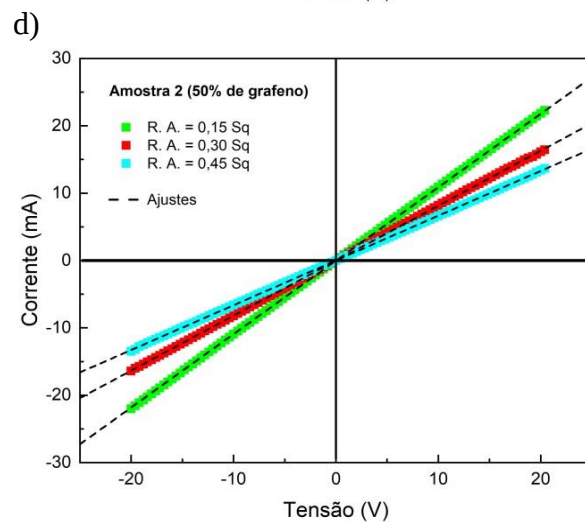
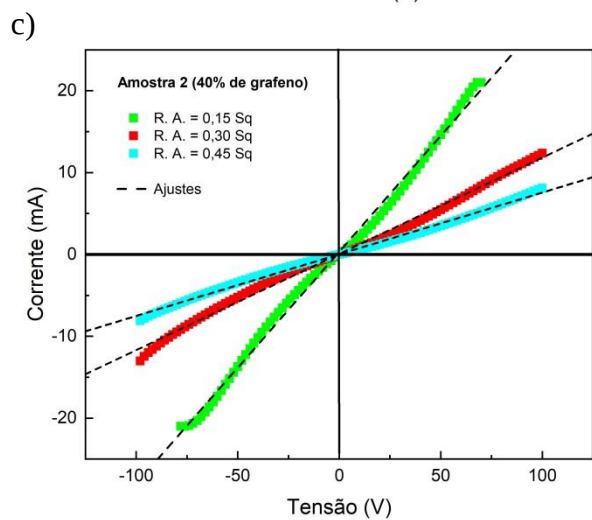
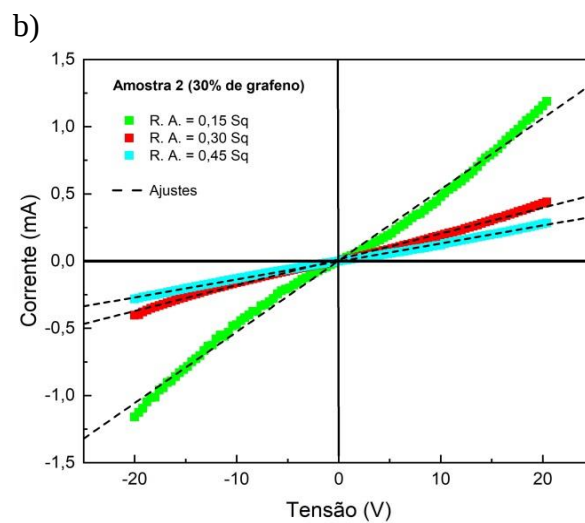
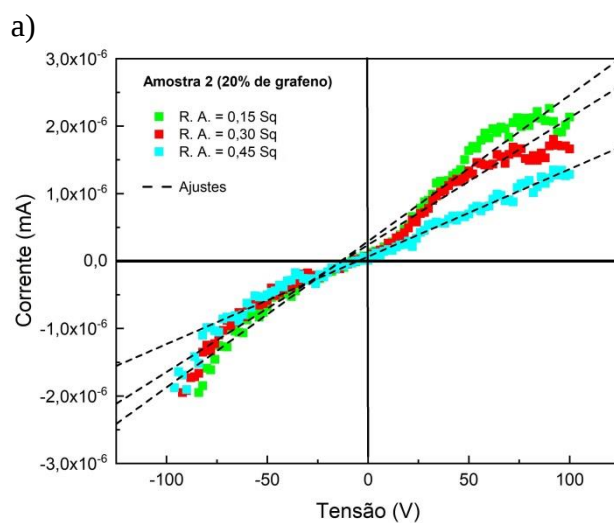
Figura 1: Gráficos de I vs. V do primeiro grupo de amostras com as seguintes concentrações de grafeno em massa: a) 20%; b) 30%; c) 40%; d) 60%; e) 70%.

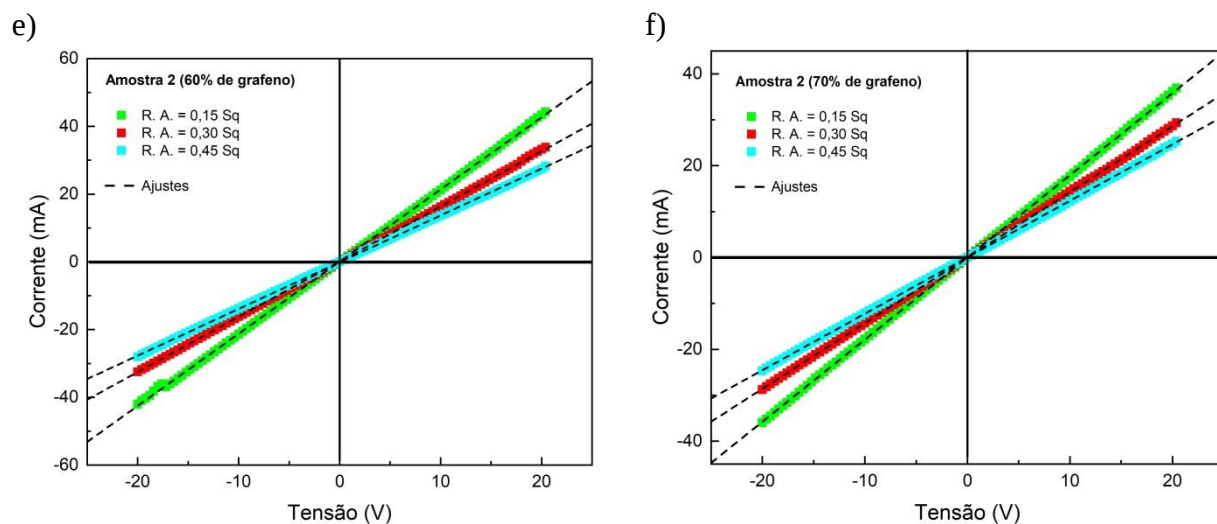




Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

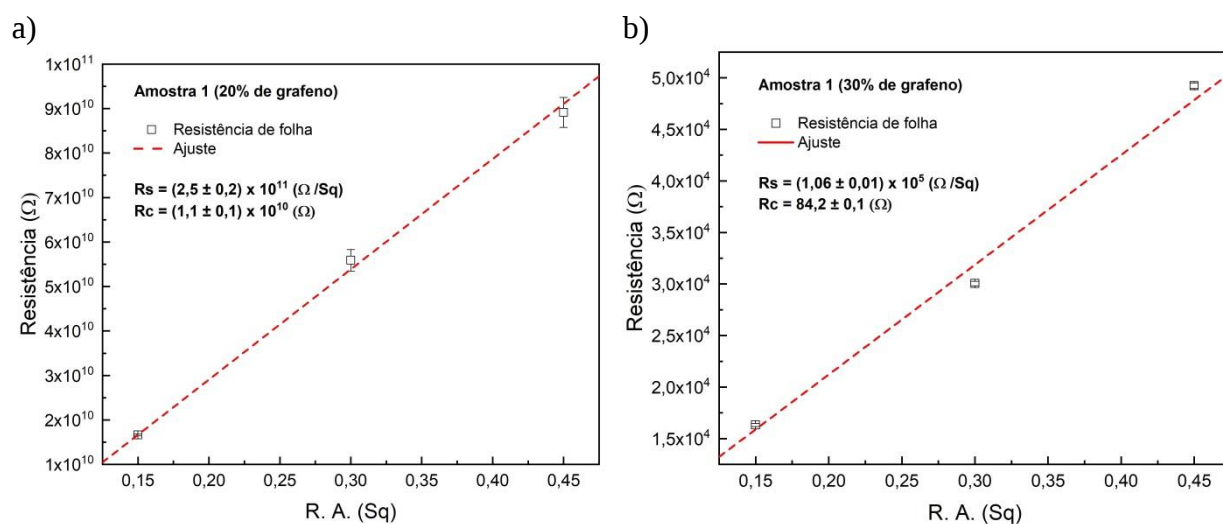
Figura 2: Gráficos de I vs. V do segundo grupo de amostras com as seguintes concentrações de grafeno em massa: a) 20%; b) 30%; c) 40%; d) 50%; e) 60%; f) 70%.



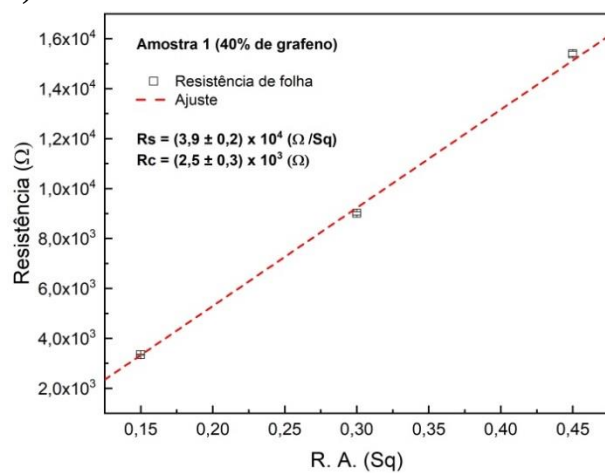


Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

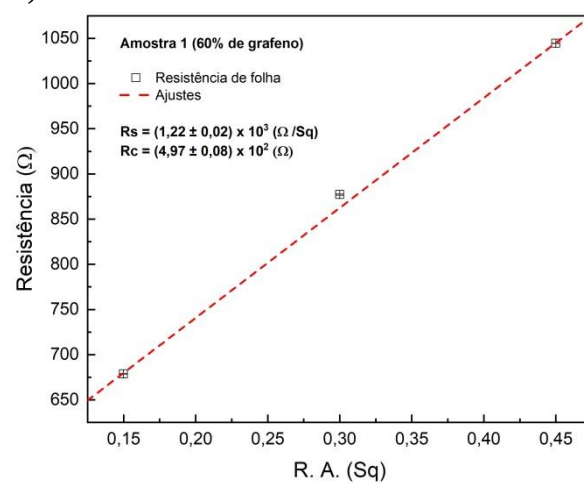
Figura 3 – Gráficos de Resistência vs. Razão de Aspecto (R. A.) do primeiro grupo de amostras com as seguintes concentrações de grafeno em massa: a) 20%; b) 30%; c) 40%; d) 60%; e) 70%.



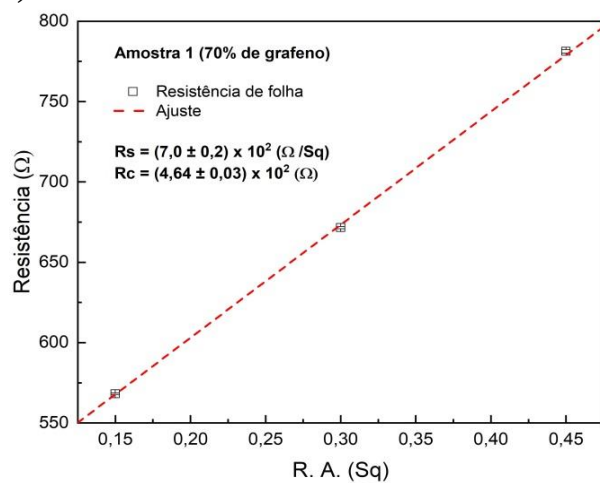
c)



d)

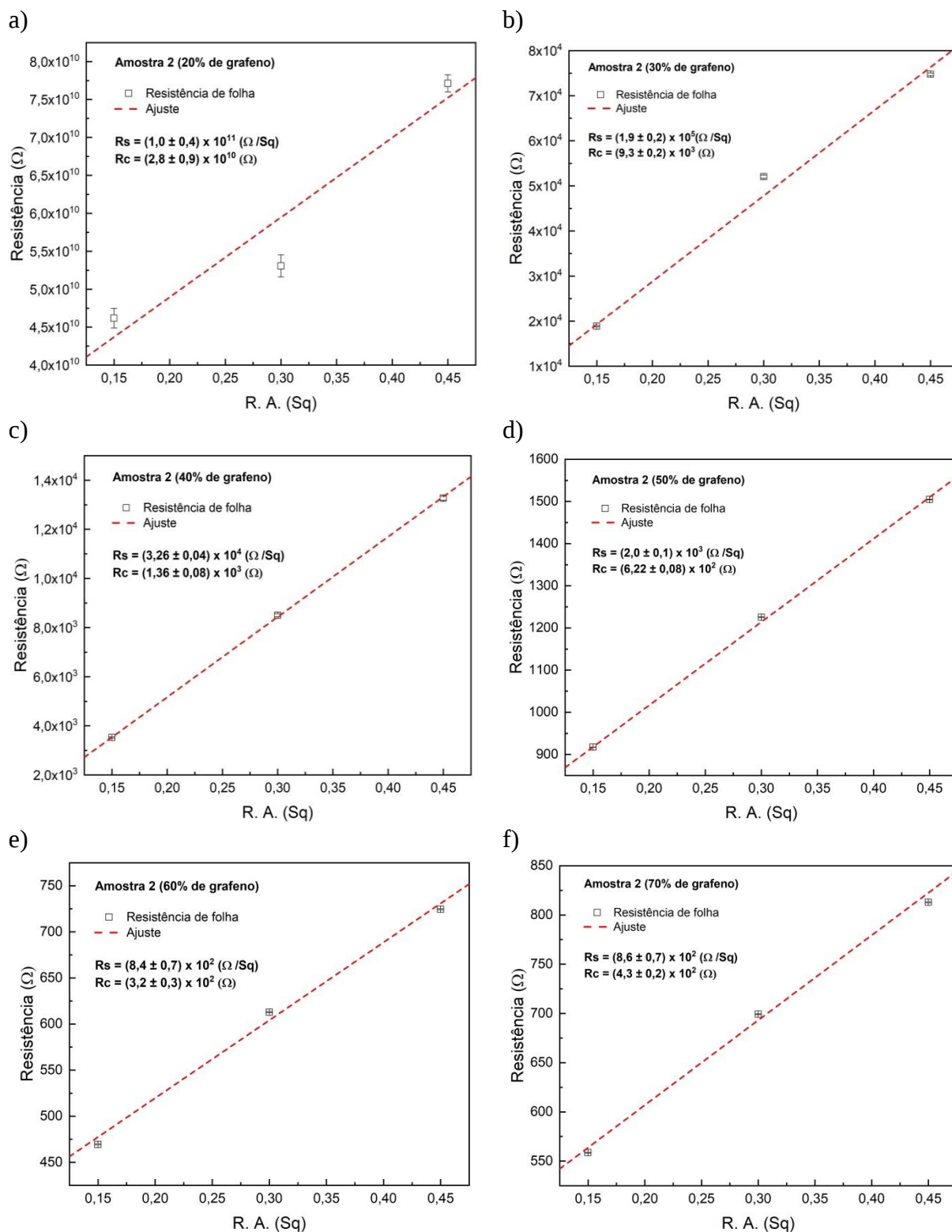


e)



Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

Figura 4 – Gráficos de Resistência vs. Razão de Aspecto (R. A.) do segundo grupo de amostras com as seguintes concentrações de grafeno em massa: a) 20%; b) 30%; c) 40%; d) 50%; e) 60%; f) 70%.

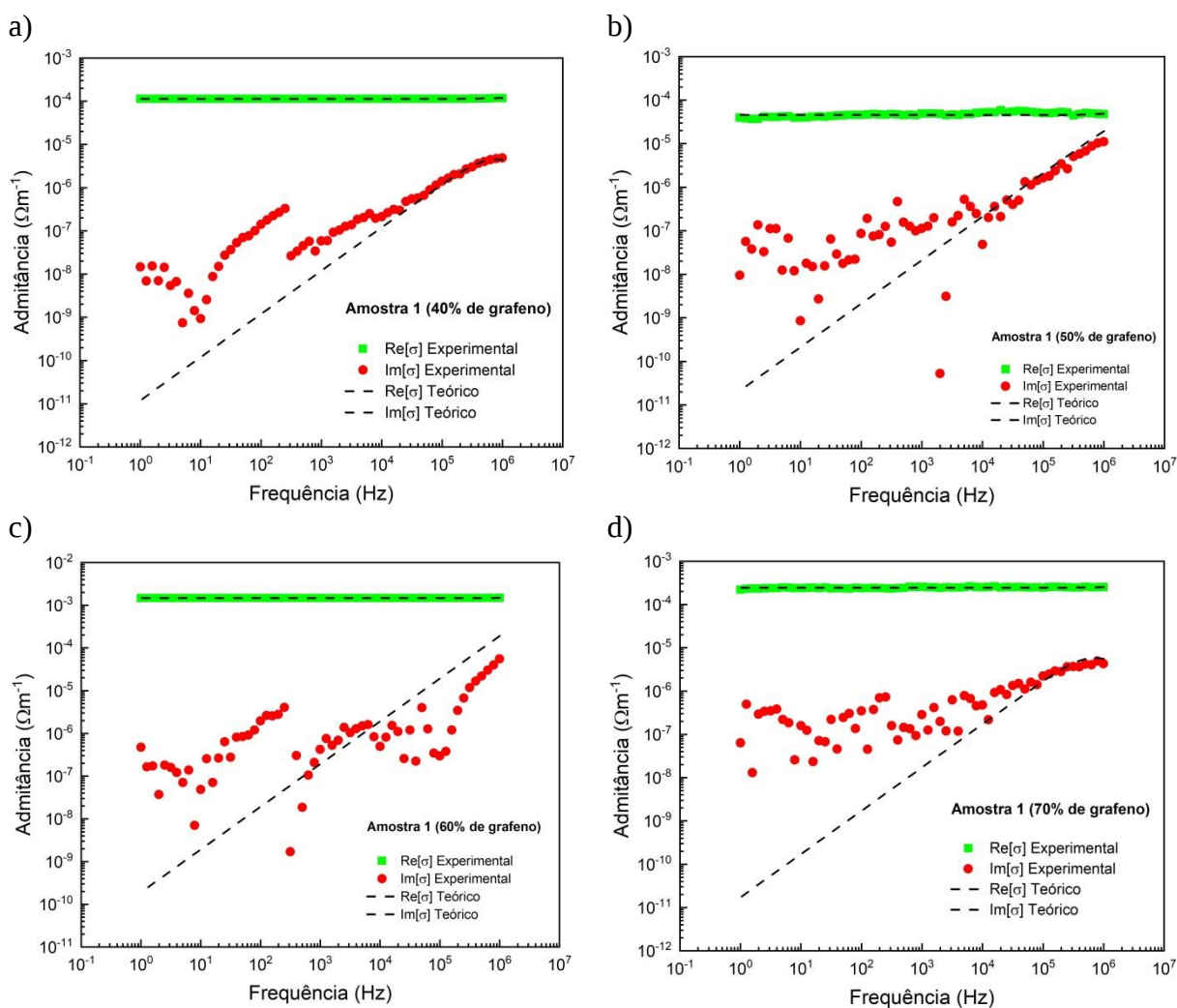


Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

APÊNDICE B: GRÁFICOS DA COMPONENTE REAL E IMAGINÁRIA DA ADMITÂNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA, OBTIDOS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.

Neste apêndice, apresentamos os ajustes que foram feitos das curvas teóricas aos dados experimentais, utilizando-se o modelo de Dyre. A análise dos gráficos apresentados permitiu comprovar que a equação (10), está de acordo com o comportamento do compósito á base de grafeno.

Figura 5 – Componente real e imaginária da Admitância vs. Frequência dos filmes com as seguintes concentrações de grafeno: a) 40%; b) 50%; c) 60%; d) 70%.

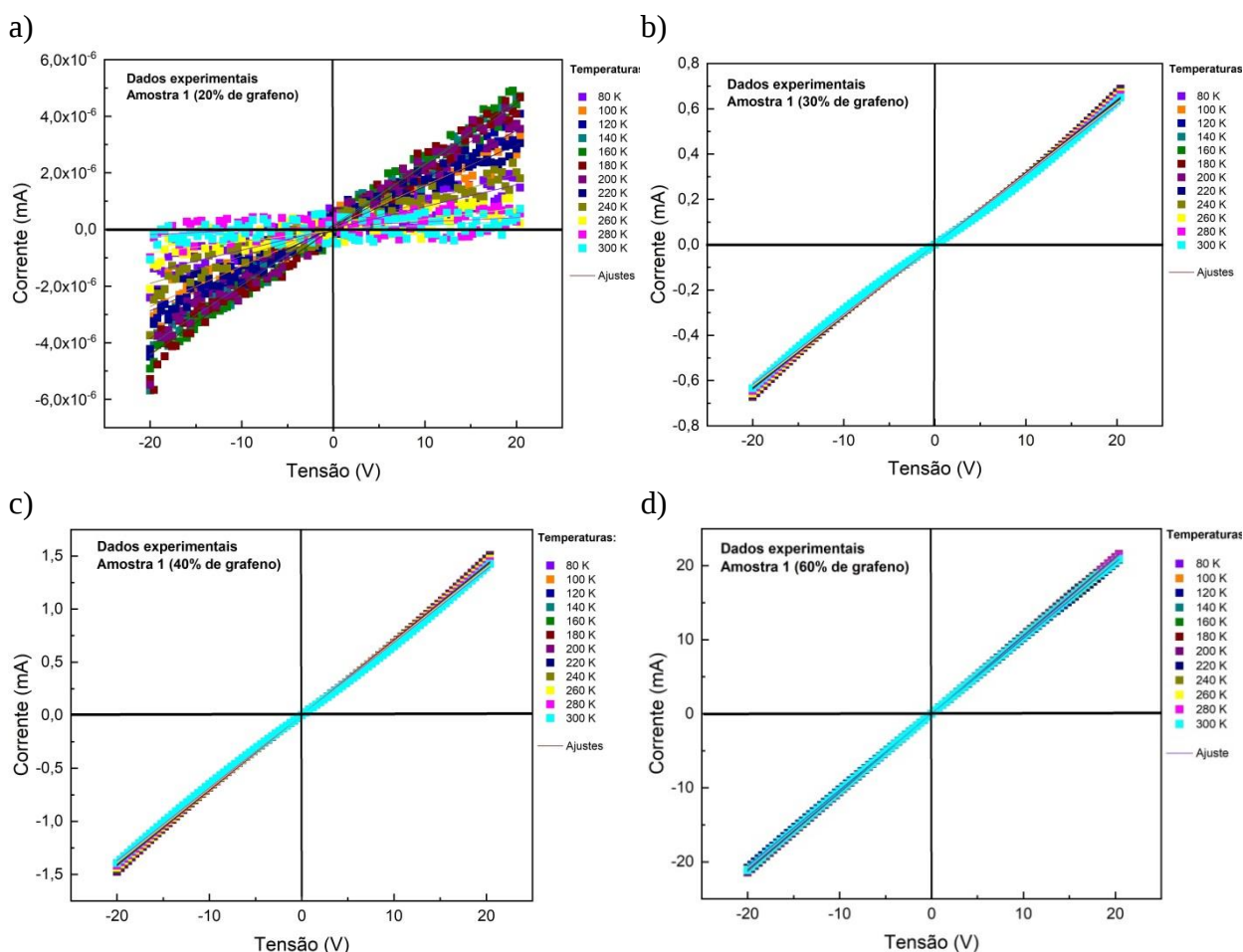


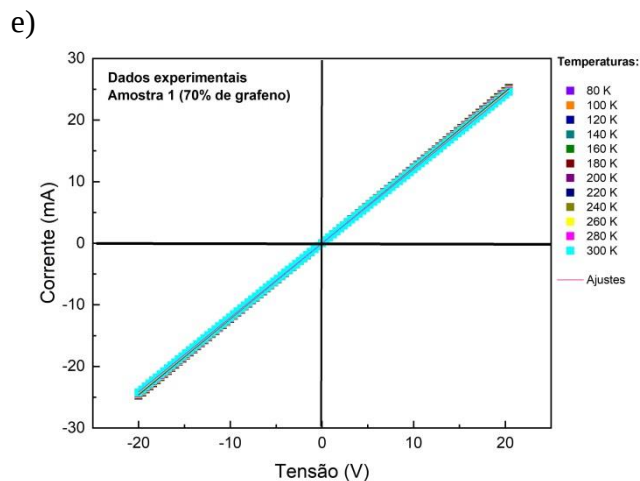
Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

APÊNDICE C: RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Neste apêndice, apresentamos os gráficos de I vs. V , que foram obtidos a partir da caracterização elétrica em diferentes condições de temperatura, cujos parâmetros Adj. R-Square variaram entre 0,91 e 0,99. Na figura 7, são exibidos os gráficos de condutividade normalizada vs. temperatura, a partir dos quais investigamos as diferenças entre os mecanismos de transporte de carga nos filmes obtidos.

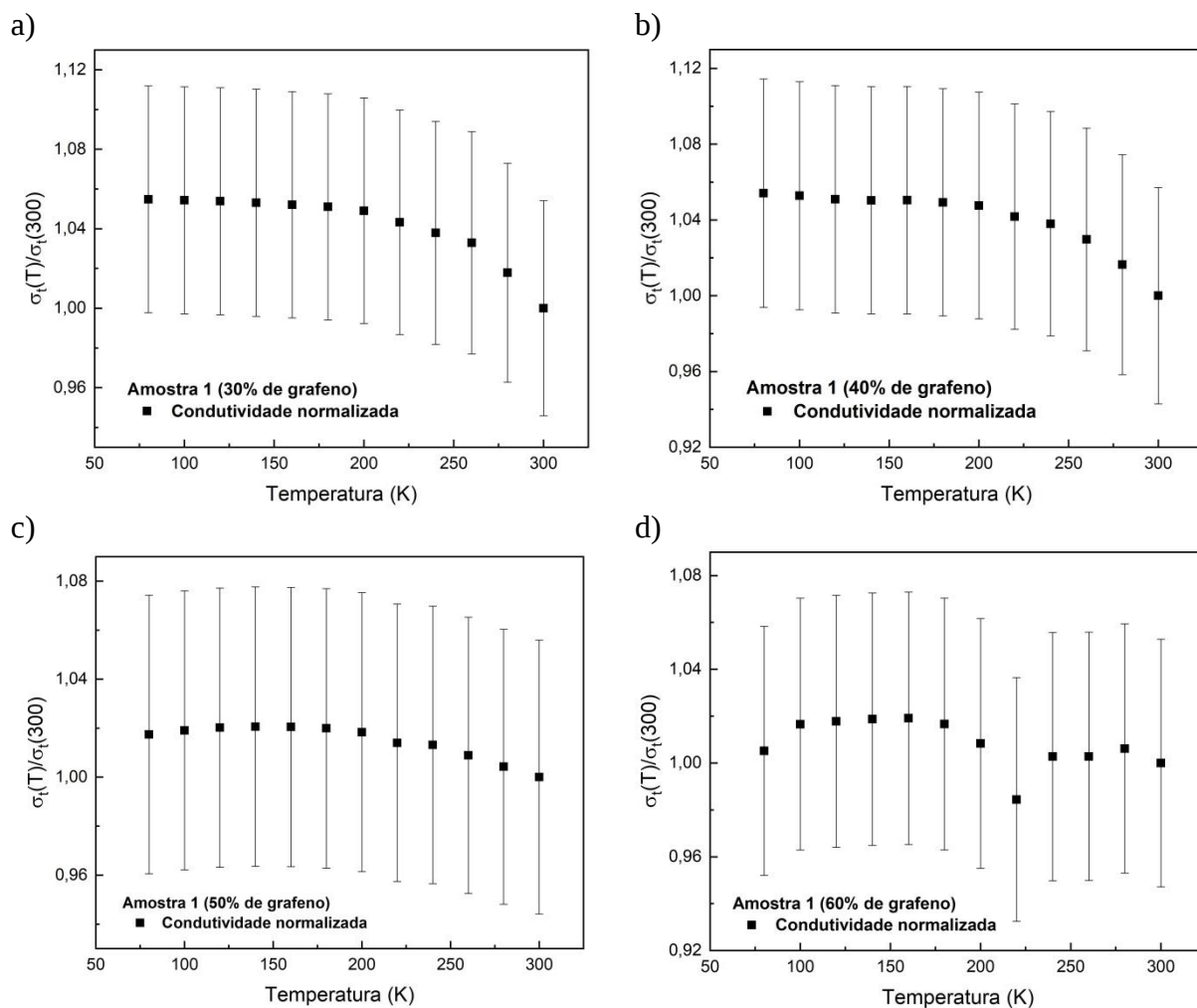
Figura 6 – Curvas de I vs. V obtidas em diferentes condições de temperatura para o primeiro conjunto de amostras com as seguintes concentrações de grafeno: a) 20%; b) 30%; c) 40%; d) 60%; e) 70%.





Fonte: Imagem elaborada pelo autor.

Figura 7 – Gráficos de Condutividade Normalizada vs. Temperatura dos filmes com as seguintes concentrações de grafeno: a) 30%; b) 40%; c) 50%; d) 60%.



Fonte: Imagem elaborada pelo autor.