



Gelza de Moura Barbosa

**Dispositivos de microondas
utilizando nanotubos de carbono e
grafeno**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Marbey Manhães Mosso

Rio de Janeiro
Março de 2014



Gelza de Moura Barbosa

Dispositivos de microondas utilizando nanotubos de carbono e grafeno

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Marbey Manhães Mosso

Orientador

Centro de Estudos em Telecomunicações – PUC-Rio

Prof. Gláucio Lima Siqueira

Centro de Estudos em Telecomunicações – PUC-Rio

Profa. Maria Cristina Ribeiro Carvalho

Centro de Estudos em Telecomunicações – PUC-Rio

Prof. Luiz Alberto de Andrade

Instituto de Aeronáutica e Espaço – IAE/DCTA

Profa. Leni Joaquim de Matos

Universidade Federal Fluminense

Claumir Sarzeda da Silva

Instituto de Pesquisas da Marinha

Prof. Flavio José Vieira Hasselmann

Centro de Estudos em Telecomunicações – PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 26 de março de 2014

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da universidade, da autora e do orientador.

Gelza de Moura Barbosa

Graduou-se em Engenharia Elétrica com Ênfase em Eletrônica na Universidade Federal do Rio de Janeiro em 1989. Obteve o título de Mestre em Engenharia Elétrica pelo Instituto Militar de Engenharia em 2005. Obteve o título de Doutora em Engenharia Elétrica pela PUC-Rio em 2014. Ingressou como Oficial na Marinha do Brasil em 1990. Trabalhou com diversos sistemas eletrônicos da Marinha. Serviu no Centro de Eletrônica da Marinha (atual Centro de Manutenção de Sistemas) e no Instituto de Pesquisas da Marinha. Atualmente, como Capitão-de-Fragata do Corpo de Engenheiros da Marinha, é chefe do Departamento de Engenharia da Diretoria de Sistemas de Armas da Marinha, onde participa da especificação, aquisição e comissionamento de sistemas eletrônicos da Marinha.

Ficha Catalográfica

Barbosa, Gelza de Moura

Dispositivos de microondas utilizando nanotubos de carbono e grafeno / Gelza de Moura Barbosa ; orientador: Marbey Manhães Mosso – 2014.

101 f. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Elétrica, 2014.

Inclui bibliografia

1. Engenharia elétrica – Teses. 2. Microondas. 3. nanotubos de carbono. 4. Grafeno. 5. Nanotecnologia. 6. Sistemas ópticos. I. Mosso, Marbey Manhães Silva. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Elétrica. III. Título.

CDD: 621.3

Para os meus pais, José Francisco e Elza, que me deram a vida e o amor para viver, e para meus filhos, Ivan, Julia e Letícia, que são as partes mais preciosas de mim.

Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço a Deus todas as bênçãos e oportunidades concedidas a mim, que me permitiram galgar cada degrau dessa jornada.

Ao meu orientador Professor Marbey Manhães Mosso pelo estímulo e parceria para a realização deste trabalho. Sempre me lembrarei do empenho e da dedicação em me orientar nos estudos e por vezes nos assuntos aleatórios com lindas lições de vida.

Aos meus pais, que com todas as dificuldades me permitiram estudar até estar apta para ingressar no mercado de trabalho como engenheira. Seu amor incondicional, seus exemplos de caráter e de consciência cívica, suas palavras e ações de apoio foram fundamentais para minha vida.

Ao meu marido, César, todas as palavras de um livro não seriam suficientes para agradecer seu amor e o seu apoio em todos os momentos, a compreensão pela minha ausência por motivos de trabalho ou estudo, e as palavras de conforto nos períodos críticos.

Aos meus filhos Ivan, Julia e Leticia, pelo amor infinito e pela compreensão da minha ausência em diversos momentos de lazer em família. Também agradeço as vezes em que pacientemente me ouviram contar sobre cada teste ou descoberta que eu fazia com grafeno e nanotubos de carbono no fim de um dia de laboratório.

Aos meus familiares, irmãs, tios e primos, e às minhas enteadas Mariana e Isabela, pelo carinho e pela torcida pelo meu sucesso.

Ao Almirante Elis Treidler Öberg, pela generosidade em me conceder a oportunidade de realizar um sonho antigo de fazer doutorado na área de “microondas”. Sempre lembrarei dos seus bons exemplos, das discussões técnicas e dos ensinamentos valiosos que dele recebi.

Aos Almirantes Walter Carrara Loureiro e Alípio Jorge Rodrigues da Silva, pelo apoio à realização do meu trabalho conciliado aos estudos. Agradeço também todos os desafios técnicos que me foram apresentados, pois me fizeram buscar nos estudos novas soluções para problemas antigos.

Aos Capitães-de-Mar-e-Guerra Álvaro, Andrade, Martha, Marília, Albanita, Marroni, Marzullo e Vicente, que me apoiaram e me permitiram conciliar o trabalho na DSAM com o estudo na PUC e por vezes fizeram a minha parte ou relevaram minhas falhas.

Aos meus assessores do Departamento de Engenharia da DSAM, agradeço todo o apoio recebido tanto pelo trabalho de qualidade como pela amizade e pelo companheirismo. Em especial, agradeço aos Comandantes Siciliano, Natalizi, Moriya e Miranda, que por diversas vezes, durante esses quatro anos, me substituíram e fizeram a minha parte do trabalho na Marinha, nos dias em que eu estava na PUC.

À PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos meus amigos do GSOM, José Ignácio, Vanessa Magri, Jorge Mitrione, Ilídio, Juliana Carvalho e Gidy por todo apoio, companheirismo e amizade, além dos diversos auxílios inopinados com computadores, simuladores e testes em bancada. Sempre lembrarei dos alegres momentos de confraternização na copa e os maravilhosos lanches de pipoca ou comidas típicas de Minas ou Colômbia.

Ao saudoso amigo Cyd Delgado, muito obrigada por nos permitir compartilhar de sua inteligência e seus comentários cheios de valor para nossas pesquisas.

A meus ex-professores do IME e da UFRJ, pelos ensinamentos e pela base que me deram para entender o eletromagnetismo.

Aos meus amigos e “companheiros de grafeno” Dunieskys R. G. Larrudé e Eric Cardona Romani, e à Dra. Cecília Vilani, não tenho palavras para agradecer todo apoio e dedicação que me ofereceram. Somente com sua participação efetiva esta tese tornou-se possível.

Ao Professor Lázaro, pela pronta resposta quando tomei a iniciativa de procurar o mundo dos nanotubos de carbono e do grafeno. Agradeço seu apoio irrestrito desde o primeiro trabalho com nanotubos, com seu aluno Fernando Henrique, até o absorvedor de RF com grafeno.

Aos professores Jean Pierre e Temporão, e aos colegas do laboratório de Optoeletrônica, Rogério Rebello Filho, Andrey, Djeisson, Douglas e Andrew (Andy), meus sinceros agradecimentos por todo apoio no uso do laboratório, da máquina prototipadora de circuitos e das valiosas discussões técnicas na área de óptica.

Aos professores Walter Margulis, Isabel Carvalho e Christiano de Matos, agradeço pelas excelentes ideias e discussões sobre possíveis testes de grafeno em sistemas ópticos; e ao aluno Alexandre Camara pelo apoio técnico com as fibras ópticas.

Ao colega Maiquel Canabarro, que me ensinou a fazer diagramas de radiação no laboratório de antenas do CETUC.

Aos professores que participaram da Comissão examinadora.

A todos os professores e funcionários da PUC pelos ensinamentos e pela ajuda. Um agradecimento especial aos funcionários Rogério, Francisco e Balisteri por todo apoio que sempre me deram desde o primeiro dia em que cheguei ao CETUC.

Resumo

Barbosa, Gelza de Moura; Mosso, Marbey Manhães. **Dispositivos de microondas utilizando nanotubos de carbono e grafeno**. Rio de Janeiro, 2014. 101p. Tese de Doutorado – Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Esta Tese consiste na pesquisa, dimensionamento e desenvolvimento de estruturas de microondas que utilizam grafeno e nanotubos de carbono como componente fundamental. São apresentadas aplicações em dispositivos de microondas e no domínio óptico, tais como filtros, conversores de frequência, antenas de microondas, absorvedores de microondas etc. Também são apresentados os resultados dos testes realizados em todos os dispositivos desenvolvidos. Alguns dispositivos contém inovações ainda não reportadas na literatura.

Palavras-chave

Microondas; nanotubos de carbono; grafeno; nanotecnologia; sistemas ópticos.

Abstract

Barbosa, Gelza de Moura; Mosso, Marbey Manhães (Advisor). **Microwave devices using carbon nanotubes and graphene**. Rio de Janeiro, 2014. 101p. Doctoral Thesis – Departamento de Engenharia Elétrica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This Thesis consists in the research, dimensioning and design of microwave structures that use graphene and carbon nanotubes as fundamental component. Applications are presented in microwave devices and in the optical domain, such as filters, frequency converters, microwave antennas, microwave absorber etc. Besides that, the results of the tests performed in all designed devices are presented. Some devices have innovations not yet reported in the literature.

Keywords

Microwaves; carbon nanotubes; graphene; nanotechnology, optical systems.

Sumário

1	Introdução	16
2	Fundamentos Teóricos.....	21
2.1	Introdução teórica sobre Grafeno.....	21
2.2	Introdução teórica sobre Nanotubos de Carbono	28
2.3	Comentários finais do capítulo	31
3	Fabricação de Nanotubos de Carbono e Grafeno.....	32
3.1	Fabricação do Grafeno.....	32
3.2	Fabricação de Nanotubos de Carbono.....	36
3.3	Fabricação de membranas poliméricas com grafeno.....	38
3.4	Comentários finais do capítulo	43
4	Utilização de nanotubos de carbono e grafeno em dispositivos de microondas ...	44
4.1	Introdução	44
4.2	Dispositivos de microondas com nanotubos de carbono	44
4.2.1	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas em antenas “microstrip”	45
4.2.2	Filtros de microondas utilizando arrays de nanotubos alinhados verticalmente.....	53
4.3	Dispositivos de microondas com grafeno.....	60
4.3.1	Ressonador com linha de transmissão com grafeno.....	60
4.3.2	Absorvedor de microondas com grafeno.....	66
4.3.3	Conversor de frequências com grafeno	74
4.4	Comentários finais do capítulo	83
5	Utilização de grafeno em domínio óptico	84
5.1	Introdução	84
5.2	Grafeno em fibras ópticas	84
5.3	Grafeno em Conectores	92
5.4	Comentários finais do capítulo	95

6 Conclusão	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

Lista de Figuras

Figura 1 - estrutura do grafeno.....	17
Figura 2 - grafeno e nanotubo de carbono de parede única (SWNT)	17
Figura 3 (a): ligação σ entre dois átomos; (b): ligação π entre dois átomos	22
Figura 4 - ligações entre dois átomos de carbono (σ e π)	22
Figura 5 - estrutura do grafeno (a) e a respectiva primeira zona de Brillouin (b).....	23
Figura 6 - Bandas de energia do grafeno em unidades de t (onde $t=2.7$ eV). Em detalhe: bandas de energia próximo aos pontos de Dirac [Castro Neto et al, 2009].	24
Figura 7 - grafeno de dupla camada	25
Figura 8 - Estrutura de bandas do grafeno de camada dupla sem diferença de potencial entre as camadas	25
Figura 9 - Estrutura de bandas do grafeno de camada dupla com diferença de potencial entre as camadas	26
Figura 10 - Bandas eletrônicas de grafeno com múltiplas camadas. (a) grafeno de camada dupla polarizado; (b) grafeno camada tripla com empilhamento Bernal; (c) grafeno camada tripla com empilhamento ortorrômbica; (d) empilhamento com 4 camadas onde as camadas superior e inferior são deslocadas em energia em relação às duas camadas internas por + 1.0 eV.	27
Figura 11 - eixos "armchair" e "zigzag"	28
Figura 12 - nanotubos "armchair", "zigzag" e "chiral"	29
Figura 13- Tipos de nanotubos de carbono de acordo com sua chiralidade	30

Figura 14 - modelo de "cantilever"	31
Figura 15 - Sistema CVD utilizado na produção de grafeno	34
Figura 16 - Foto da câmara de CVD aberta, com tubo de quartzo contendo dois pedaços de folha de cobre	35
Figura 17 - Detalhe das amostras de cobre dentro do tubo de quartzo	35
Figura 18 - Montagem do sistema de "spray pyrolysis" [copiado com permissão de Larrudé, 2011]	36
Figura 19 - Imagem dos MWCNT fabricados na PUC-Rio [Barbosa et al, 2011].	37
Figura 20 - Espectroscopia Raman dos MWCNT fabricados na PUC-Rio [Barbosa et al, 2011]. Os valores dos picos Raman são descritos em unidades arbitrárias (A.U.)	38
Figura 21 - preparo da solução de poliuretano (PU)	40
Figura 22 - solução de PU sobre amostra de cobre com grafeno	40
Figura 23 - Polímero sobre grafeno em substrato de cobre. À esquerda, ao ser retirado da placa de petri; ao centro, após ser recortado para manuseio; à direita, durante a corrosão do cobre.....	41
Figura 24 - Grafeno sobre polímero pronto para uso (esq.) e durante testes no espectrômetro Raman (dir.)	41
Figura 25 - Imagens de microscopia óptica da amostra de PU com grafeno de uma camada.	41
Figura 26 – Comparação entre os espectros Raman da amostra de grafeno sobre cobre (preto/linha inferior); amostra de PU sem grafeno (azul/linha do meio), e amostra de PU com grafeno de uma camada (vermelho/linha superior).	42
Figura 27 – Comparação entre os espectros Raman da amostra de PU sem grafeno (Pu); amostra de PU com uma (Pu_Graphene), duas (Pu_Bilayer) e múltiplas camadas (Pu_Multilayer) de grafeno.	42
Figura 28 - Imagem dos MWCNT fabricados na PUC-Rio [Barbosa et al, 2011].	46
Figura 29 - Sistema de coordenadas esféricas	47

Figura 30 - Exemplo de projeto de antena “microstrip” no HFSS.....	47
Figura 31 - Antena “microstrip” com linhas de campo elétrico representadas próximo às fendas.....	48
Figura 32 - Representação do plano E na antena “microstrip”.....	48
Figura 33 – Representação do plano H na antena “microstrip”.....	49
Figura 34 - Espectroscopia Raman dos MWCNT fabricados na PUC-Rio.....	50
Figura 35 - Antenas “microstrip” (“patch”). Da esquerda para a direita: antena padrão; antena com “buckypaper” sobre a “patch”; antena com compósito CNT/epóxi sobre a “patch” [Barbosa et al, 2011]......	50
Figura 36 – Medidas de S11(dB) das antenas: “microstrip” padrão; com epoxi; com “buckypaper”, e com compósito MWCNT/epoxi.....	51
Figura 37 – Diagramas de radiação (Plano E) obtidos para antenas “microstrip” em 9.5 GHz: padrão (standard), cor marrom); com compósito de 30% MWCNT misturado com 70% de epóxi prata (cor azul); com compósito de 50% MWCNT misturado com 50% de epóxi prata (cor vermelha) [Barbosa, 2011]......	52
Figura 38 - Ganho das antenas em banda X: antena padrão (standard); antena com 30% de MWCNT e antena com 50% de MWCNT.....	53
Figura 39 - Representação da vista frontal de um <i>array</i> de nanotubos de carbono alinhados verticalmente sobre substrato metálico.....	54
Figura 40 - Desenho do dispositivo ressoador com <i>array</i> de MWCNT (corte da vista frontal).....	56
Figura 41 – Ressorador fabricado com array de 3mm x 3mm.....	56
Figura 42 - S21 [dB] do ressoador.....	57
Figura 43 - S21 [dB] próximo da frequência de ressonância.....	57
Figura 44 - Teste realizado com sinal de entrada de 0 dBm de 8 a 40 GHz.....	59
Figura 45 - Teste realizado com sinal de entrada de + 5dBm de 18 a 38 GHz.....	59
Figura 46 - placa “microstrip” dentro de caixa metálica (sem linha de transmissão entre as portas de entrada e saída).....	61
Figura 47 – Filtro com linha de transmissão com grafeno.....	62

Figura 48 - Medida de S21 [dB] do dispositivo sem linha de transmissão entre as portas 1 e 2.	63
Figura 49 - Medida de S21 [dB] do dispositivo com linha de transmissão formada por grafeno monocamada sobre cobre	64
Figura 50 - Bandas de valência e condução em torno de um dos pontos de Dirac.....	64
Figura 51 - Medida de S21 [dB] do dispositivo com linha de transmissão formada por grafeno bicamada sobre cobre	65
Figura 52 - Bandas de valência e condução para grafeno bicamada em torno de um dos pontos de Dirac	65
Figura 53 - Polímero sobre grafeno em substrato de cobre. À esquerda, ao ser retirado da placa de petri; ao centro, após ser recortado para manuseio; à direita, durante a corrosão do cobre.....	67
Figura 54 - Grafeno sobre polímero pronto para uso	67
Figura 55 - Espectroscopia Raman das amostras. Curva inferior: grafeno sobre cobre; curva do meio: PU; curva superior: grafeno sobre PU (após transferência).	69
Figura 56 - Imagem da superfície do dispositivo absorvedor de RF no microscópio óptico “Optical Microscope Carl Zeiss Axio Scope”. A figura mostra em detalhes as fronteiras dos “grãos” típicos do crescimento do grafeno sobre cobre.	69
Figura 57 - Medida da transparência das amostras de PU (linha contínua) e PU/grafeno (linha tracejada)	70
Figura 58 - bancada de testes do polímero com camada de grafeno	71
Figura 59 - Inserção do material absorvedor de RF na fenda do guia de ondas banda X.....	71
Figura 60 - S21 [dB] do PU (linha contínua), do guia vazio (pontilhada) e do PU/grafeno (linha tracejada)	72
Figura 61 – fase de S21 (em graus) do PU e do PU/grafeno.....	72
Figura 62 - S11 [dB] do guia vazio (linha contínua), do PU/grafeno (linha tracejada) e do PU (linha pontilhada).....	73

Figura 63 – Fase de S11 (em graus) do guia vazio (linha contínua), do PU (linha pontilhada) e do PU/grafeno (linha tracejada)	73
Figura 64 - fotos dos dispositivos com linhas de transmissão com grafeno/PMMA	75
Figura 65 - Diagrama do teste do dispositivo	76
Figura 66 - Potência de saída do sinal na saída do combinador.....	77
Figura 67 - Diagrama do teste do dispositivo com PMMA (sem grafeno)	77
Figura 68 - Foto da bancada para teste do dispositivo	78
Figura 69 - Saída do dispositivo com PMMA residual (sem grafeno).....	78
Figura 70 - diagrama do teste do dispositivo com grafeno.....	79
Figura 71 - Saída do dispositivo com grafeno	79
Figura 72 – Magnitude de S21 [dB] dos dispositivos com grafeno (linha contínua) e com resíduos de PMMA (linha tracejada).....	81
Figura 73 - Fase de S21 [graus] dos dispositivos com grafeno (linha contínua) e com resíduos de PMMA (linha tracejada)	81
Figura 74 - Magnitude de S11[dB] dos dispositivos com grafeno (linha contínua) e com resíduos de PMMA (linha tracejada).....	82
Figura 75 - Fase de S11 [graus] dos dispositivos com grafeno (linha contínua) e com resíduos de PMMA (linha tracejada)	82
Figura 76 - Modelo simplificado das interfaces entre fibra óptica e grafeno [Bao, 2011].....	86
Figura 77 - Modos TE e TM (m=1) ao longo da fibra e nas interfaces [Bao, 2011]	86
Figura 78 - seção reta da FIBRA-D	87
Figura 79 - Grafeno sobre fibra-D	88
Figura 80 - Preparo das fibras-D sobre lâmina	88
Figura 81 - transferência do grafeno para a fibra-D	89
Figura 82 - Imagem óptica da Fibra-D de referência (sem grafeno)	89
Figura 83 - Imagem óptica da Fibra-D após transferência do grafeno	89
Figura 84 - Espectroscopia Raman da fibra-D após transferência do grafeno.....	90
Figura 85 - Bancada para testes de não-linearidades do grafeno em fibra-D	91

Figura 86 - Potência de saída do sinal combinado após passar através da fibra-D com grafeno (linha contínua) e sem grafeno (linha tracejada).....	91
Figura 87 - Esquema da bancada de testes de não linearidades do grafeno em conectores ópticos	93
Figura 88 - Resultado dos testes com conectores com grafeno (linha contínua) e sem grafeno (linha tracejada).....	94
Figura 89 - Diferença entre os sinais de saída utilizando conector com grafeno e sem grafeno	94

If I have seen further it is by standing on the shoulders of giants.
Isaac Newton