Utilização de nanotubos de carbono e grafeno em dispositivos de microondas

4.1 Introdução

4

Ao longo do presente captulo são apresentados novos dispositivos operando na faixa de microondas utilizando nanotubos de carbono e grafeno. A descrição de modelos de antenas, circuitos ressonantes, filtros, linhas de transmissão associadas a nanotubos de carbono é apresentada destacando a sua caracterização e realização. Configurações de filtros passa-faixa, absorvedores de RF e dispositivos não-lineares utilizando grafeno são também realizadas e caracterizadas. Alguns estudos anteriores envolvendo aplicações de nanotubos de carbono e grafeno associados a dispositivos de microondas são citados e comentados. As contribuições que o presente trabalho apresenta ainda não reportadas são destacadas.

4.2

Dispositivos de microondas com nanotubos de carbono

Em virtude do progresso de trabalhos de pesquisa teórica sobre os nanotubos de carbono, as aplicações com dispositivos de microondas começaram a ser estudados em diversos centros de pesquisa do mundo. Como exemplos, pode-se citar alguns trabalhos já publicados e destacados a seguir.

Dragoman e sua equipe apresentaram um ressoador do tipo "NEMS" (nano electromechanical switches), operando em torno de 1GHz, que possui como elemento fundamental um "array" de CNT [Dragoman, 2008].

Pesquisadores [Chen et al, 2009] implementaram uma antena ativa phased-array utilizando transistores de efeito de campo (FET) cuja camada de transporte de portadores é composta por um filme fino de CNT extremamente purificados e de alta densidade (> 1000 CNTs por micron quadrado).

Os nanotubos de carbono também podem ser utilizados como materiais absorvedores de RF, quando fazendo parte de compósitos [Thomassin et al, 2010]. Naquele trabalho, com pouca concentração de CNT (menos que 2 wt% em polipropileno), obteve-se 20 dB de absorção em 20 GHz (1% da potência incidente é transmitida) e 8 dB em 10 GHz (15% da potência incidente é transmitida).

L. Garcia-Gancedo e sua equipe mostraram um ressoador de alto fator de qualidade [Gancedo et al, 2010], utilizando eletrodos de CNT, em torno de 1.3 GHz.

Durante os trabalhos de pesquisa realizados no CETUC e no Laboratório Van Der Graaff da PUC-Rio desde 2010, foram desenvolvidas outras aplicações para nanotubos de carbono em dispositivos de microondas, que são descritos nos próximos subitens.

4.2.1

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas em antenas "microstrip"

As antenas do tipo "microstrip" (microfita) são muito utilizadas em sistemas de microondas por serem de fácil construção, possuírem dimensões pequenas e serem mais discretas que as antenas de abertura. No entanto, possuem também algumas limitações, dentre as quais a banda de passagem estreita. O projeto das antenas "microstrip" é baseado nas características do substrato e demais parâmetros que são intimamente relacionados com a frequência de sintonia da antena.

Considerando a propriedade de operação em banda larga dos nanotubos de carbono, vislumbrou-se a possibilidade de utilizá-los para melhorar as características de antenas "microstrip" no que diz respeito ao aumento da faixa de operação sem prejudicar o ganho da antena. Desta forma, durante os trabalhos de pesquisa, foi possível desenvolver uma antena "microstrip" com a adição de nanotubos de carbono em sua superfície misturada a epoxi [Barbosa et al, 2011].

Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas foram fabricados e caracterizados no Laboratório Van Der Graaff do Insittuto de Física da PUC-Rio. A Figura 28 apresenta a imagem obtida no microscópio de efeito de campo (Field Emission Scanning Electron Microscope) JEOL JSM 6701F dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) fabricados.



Figura 28 - Imagem dos MWCNT fabricados na PUC-Rio [Barbosa et al, 2011].

As antenas "microstrip" convencionais foram projetadas de acordo com a metodologia apresentada em [Balanis, 2005].

Para as simulações no projeto de antena "microstrip" (convencional) foram utilizados os softwares ADS e HFSS. A Figura 29 apresenta o sistema de coordenadas esféricas utilizado e a Figura 30 mostra um exemplo de projeto de antena utilizando o software HFSS.

Na sequência, foi realizada a espectroscopia Raman dos nanotubos fabricados e seu espectro é apresentado na Figura 34. A partir dessa caracterização, confirmou-se a qualidade razoável dos nanotubos fabricados, considerando que não haviam sido purificados para esta aplicação. Como pode ser observado na figura, a relação entre as intensidades da banda D e G (Id/Ig) é muito pequena e quanto menor essa razão, melhor a qualidade dos nanotubos [Rao et al, 2000].







Figura 30 - Exemplo de projeto de antena "microstrip" no HFSS



Figura 31 - Antena "microstrip" com linhas de campo elétrico representadas próximo às fendas



Figura 32 - Representação do plano E na antena "microstrip"



Figura 33 - Representação do plano H na antena "microstrip"

No referido trabalho, também foram realizados testes com "buckypaper" (nanotubos de carbono sobre substrato de papel) sobre antena "microstrip". Os "buckypapers" foram adquiridos junto à empresa americana Nanolab. Na etapa posterior do trabalho, os CNT de paredes múltiplas fabricados na PUC foram misturados a epóxi de prata formando um compósito aplicado sobre a superfície da antena "microstrip". A Figura 35 mostra as antenas utilizadas no trabalho.



Figura 34 - Espectroscopia Raman dos MWCNT fabricados na PUC-Rio



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].

Resultados obtidos com nanotubos em antenas "microstrip"

As antenas "microstrip" foram caracterizadas antes e depois da introdução dos nanotubos de carbono sobre sua superfície. Na Figura 36 é apresentado o gráfico do parâmetro de espalhamento S11 das antenas, a partir do qual se pode obter a perda de retorno e o coeficiente de reflexão da antena. Para as medidas de S11 foi utilizado o analisador de redes HP8720C.



Figura 36 – Medidas de S11(dB) das antenas: "microstrip" padrão; com epoxi; com "buckypaper", e com compósito MWCNT/epoxi

Também foram realizados os testes para obtenção dos diagramas de radiação no laboratório de antenas do CETUC. Foi utilizado o conjunto de equipamentos LabVolt 9553 com o gerador HP 8620C. Os diagramas são mostrados na Figura 37.

O ganho das antenas na banda X é apresentado na Figura 38. Verificou-se que a antena com compósito de MWCNT (50%)/epóxi aumentou a banda de passagem dos sinais de microondas em até 50%, em torno de 10 GHz, considerando a referência de ganho em 5 dB, em comparação com a antena padrão. A antena com 30% MWCNT de concentração no compósito apresenta banda de ganho 23.3% maior que a antena padrão.



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].



Figura 38 - Ganho das antenas em banda X: antena padrão (standard); antena com 30% de MWCNT e antena com 50% de MWCNT.

4.2.2

Filtros de microondas utilizando arrays de nanotubos alinhados verticalmente

A teoria que fundamenta a área de pesquisa "nanomecânica" e a aplicação de nanotubos de carbono em filtros e ressoadores está bem descrita nas referências [Cleland, 2003],[Dragoman et al, 2008],[Isacsson e Kinaret, 2009], [Ouakad e Younis, 2010] e [Weldon et al, 2010].

De acordo com essas referências, pode-se considerar que a frequência de oscilação do filtro com nanotubos de carbono depende do tamanho do "array" (conjunto de nanotubos), do comprimento e do diâmetro dos nanotubos, da distância entre nanotubos, de sua densidade e do módulo de Young.

Ultimamente, esta aplicação vem ganhando destaque em virtude da necessidade de miniaturizar os dispositivos-chaveadores eletromecânicos que até bem pouco tempo somente eram viáveis com MEMS (micro-electro-mechanical switches), cujas dimensões das células básicas atingem micrômetros. Os nanotubos de carbono possuem diâmetro nanométrico e

comprimento que pode ser definido de acordo com a especificação desejada, são muito flexíveis e robustos e, além disso, suportam altas temperaturas de operação. Devido a essas características, os conjuntos de nanotubos de carbono ("arrays") foram estudados e demonstraram ser capazes de funcionar como linha de transmissão e filtro em microondas.

Os nanotubos de carbono, apesar de serem extremamente robustos, são muito flexíveis. Além de suas propriedades elétricas particulares, os nanotubos podem oscilar como se fossem hastes flexíveis que possuem frequência de ressonância natural [Cleland, 2003],[Dragoman et al, 2008],[Isacsson e Kinaret, 2009], [Ouakad e Younis, 2010], [Weldon et al, 2010].

Um nanotubo de carbono crescido sobre um substrato apresenta semelhança a uma haste vertical presa apenas por uma extremidade, como se fosse um "cantilever". Um modelo de "cantilever" é mostrado na Figura 14.

Neste trabalho, o *array* é considerado como se fosse uma "floresta" de milhões de nanotubos de carbono crescidos sobre um substrato metálico com as pontas descobertas. Então, pode ser modelado como um conjunto de milhões de "cantilevers" alinhados.

Um *array* de nanotubos de carbono alinhados verticalmente pode ser representado como na Figura 39.

Para um nanotubo de carbono único, preso por uma das extremidades como um "cantilever", a frequência de ressonância f_{res} é dada por [Barbosa e Mosso, 2013]:

$$f_{res} = \beta^2 (YI/\rho A)^{1/2} / (2\pi L^2),$$
[8]

Milhões de nanotubos de carbono

- alinhados verticalmente



onde β é uma constante de valor 1,875 (para a frequência fundamental de um "cantilever" [Blevins, 1979]), ρ é a densidade e A é a seção reta da área do nanotubo. Y é o módulo de Young e L é o comprimento do nanotubo. O momento de inércia, I, para nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), é aproximado por [Kashyap e Patil, 2008]:

Substrato

metálico

$$I = (Ro^4 - Ri^4)(\pi/4)$$
 [9]

onde Ro é o raio externo e Ri o raio interno.

Cabe ressaltar que, além da frequência de ressonância (mecânica) fundamental, os nanotubos também apresentam modos de ressonância com frequências superiores, como qualquer "cantilever". Na literatura [Blevins, 1979] constam tabelas com os autovalores (β) para se obter as demais frequências.

O que diferencia o array de nanotubos de carbono dos demais "cantilevers" é o fato de que, na faixa de microondas próxima à frequência de ressonância mecânica de um array de nanotubos metálicos, se esse array for posicionado entre duas linhas de transmissão (sem fazer contato físico com elas), será observado um "notch" (antirressonância) ao se medir o coeficiente de transmissão do sinal [Dragoman, 2006]. Esse fenômeno pode ser explicado pela teoria de Drude-Lorentz, com relação às cargas no topo dos nanotubos de carbono que são excitados ou deflexionados pelo campo elétrico proveniente do sinal de microondas. Considerando esse modelo, a condição de ressonância ocorre quando a frequência do sinal de RF na entrada do dispositivo é igual a f_{res} (dada pela eq. 8).

O array de MWCNT metálicos atua como um metal quando a condição de ressonância não é atendida e atua como um dielétrico com perdas quando a condição é atendida.

Para efeito de modelamento e para facilitar os cálculos de frequência de ressonância do *array*, considera-se também que todos os MWCNT possuem as mesmas dimensões. Desta forma, foram realizados os cálculos para escolher, dentre os *arrays* comerciais de MWCNT alinhados verticalmente disponíveis, o que possuísse a frequência de ressonância fundamental mais próxima de 9 GHz. Sabe-se, no entanto, que o *array* fabricado comercialmente possui faixas de tolerância para seus parâmetros.

Verificou-se junto à empresa Nanolab que havia um *array* com área total de 3mm x 3mm, densidade de 10⁹ CNT/cm2, raio externo médio de 100 nm, raio interno médio de 70 nm e comprimento médio de 1 micron. O módulo de Young é aproximadamente 0.5 TPa e a densidade individual dos CNT é 2.6 g/cm³. Com esses parâmetros, a mais baixa frequência de ressonância estimada para o *array* é 8.7 GHz.

A Figura 40 apresenta a concepção física do dispositivo.



Figura 40 - Desenho do dispositivo ressoador com array de MWCNT (corte da vista frontal)

"Sub1" representa o substrato (Duroid 5880) onde estão as linhas de transmissão de 50 Ohms (para banda X) de entrada e saída do dispositivo. "Sub2" representa o substrato metálico no qual os MWCNT "cresceram" e "espaçador" é um substrato sem metalização que serve de apoio para o substrato "Sub2", de tal forma a nivelar as linhas de transmissão de entrada e saída com o topo do *array* e, ao mesmo tempo, promover o isolamento elétrico entre o substrato metálico (Sub2) com a caixa. O dispositivo completo está acondicionado dentro de uma caixa (cavidade) metálica quadrada com conectores SMA, e cada lado mede 1 polegada. P1 é a porta de entrada e P2 a porta de saída do dispositivo.

A foto do dispositivo fabricado é apresentada na Figura 41.



Figura 41 – Ressoador fabricado com array de 3mm x 3mm

O ressoador com MWCNT foi testado em temperature ambiente (25°C) com o Vectorial Network Analyser HP 8720C. A Figura 42 mostra o resultado de S21 (magnitude), que é relacionada à transmissão do dispositivo. O dispositivo apresenta um "notch" em torno de 8.8 GHz, com rejeição de frequência maior que 60 dB nessa frequência. A Figura 43 mostra o resultado de S21 (magnitude) em torno da frequência de ressonância.



Figura 42 - S21 [dB] do ressoador



Figura 43 - S21 [dB] próximo da frequência de ressonância

A pequena diferença entre a frequência de ressonância obtida (8.8 GHz) e a calculada (8.7 GHz) deve-se aos seguintes fatos:

- Os diâmetros dos MWCNT não são todos exatamente iguais dentro do array;
- Os comprimentos dos MWCNT não são todos exatamente iguais dentro do array; e
- O valor da densidade é estimada (informada pelo fabricante).

A perda de inserção do dispositivo pode ser diminuída com processos de fabricação mais complexos (nanolitografia e utilização de substratos integrados). O casamento das portas 1 e 2 com o array também pode ser aperfeiçoado com trechos de linhas de transmissão em multi-seções, considerando-se que as portas de entrada e saída são de 50 Ohms e o array tem impedância estimada em 300 Ohms.

Cabe ressaltar que trabalhos anteriores de outros autores [Davis et al, 2003],[Dragoman et al, 2008] apresentam ressoadores com frequência de "notch" inferiores a 2 GHz. O presente trabalho mostra a possibilidade de aumentar a frequência de ressonância do

ressoador com dimensionamento físico apropriado utilizando projeto simples em "microstrip". Isto representa um modo promissor de diminuir os custos de fabricação e aumentar a banda de transmissão em dispositivos de telecomunicações. No entanto, trabalhos futuros ainda devem almejar a redução da perda de inserção para aumentar o desempenho do ressoador em configuração "microstrip" ou em CPW.

Outras propriedades do dispositivo com array de MWCNT

O array de MWCNT também pode operar como filtro passa-faixa ou linha de transmissão. Foi possível observar uma banda de passagem de sinal em torno de 20.3 GHz, conforme mostram as figuras a seguir. A Figura 44 apresenta o resultado do teste com potência de sinal de entrada de 0 dBm, enquanto a Figura 45 apresenta o resultado para sinal de entrada de +5 dBm. Apesar da estrutura haver sido montada com componentes para testes até 20 GHz, é possível observar uma outra banda de passagem acima de 28 GHz, o que deve ser confirmado em experimentos futuros. Outra observação importante é a redução da perda de inserção do dispositivo com a frequência, observando-se sucessivos "notches", resultantes de antirressonâncias do array e dos descasamentos entre as extremidades das linhas de transmissão e os acessos de entrada e saída do dispositivo. Verifica-se desta forma que o dispositivo é capaz de transmitir sinais de RF até altas frequências, apesar da construção simples em circuito "microstrip" convencional e apenas 1 array de nanotubos de carbono no centro.



Figura 44 - Teste realizado com sinal de entrada de 0 dBm de 8 a 40 GHz





Cabe ressaltar que as frequências superiores de ressonância do array são obsevadas ("notches" em torno de 11,35 GHz e 18,15 GHz), confirmando o comportamento oscilatório de um conjunto de "cantilevers".

4.3 Dispositivos de microondas com grafeno

Diversos dispositivos com grafeno estão sendo estudados pela comunidade científica. Recentemente Giampiero Lovat [Lovat, 2012] mostrou, teoricamente, uma possível aplicação de grafeno como material absorvedor de RF. Antes dele, Liang et al [Liang et al, 2009] apresentaram compósito de epoxi/grafeno para proteção de interferência eletromagnética na banda X (8 a 12 GHz). Moon e sua equipe [Moon et al, 2011; Moon, 2012] apresentaram grafeno para aplicação em transistores de microondas. Mikhailov e Ziegler [2008] estudaram, na teoria, a presença de harmônicos de frequências superiores quando o grafeno é irradiado por ondas eletromagnéticas devido aos efeitos não lineares desse material. Desta forma, o grafeno poderia ser utilizado como conversor de frequências.

De acordo com Mircea Dragoman [2009], o grafeno pode ser considerado uma chave intrínseca, que pode ser muito eficiente em aplicações de microondas, sintonizando sua resistividade entre valores altos e baixos dependendo da tensão de "gate" aplicada.

Desta forma, pode-se vislumbrar diversas aplicações para dispositivos de microondas utilizando grafeno como matéria prima.

Durante a pesquisa de tese foram realizados trabalhos experimentais utilizando grafeno em linhas de transmissão e em membranas poliméricas.

4.3.1

Ressoador com linha de transmissão com grafeno

Para implementar este dispositivo, utilizou-se pequenos trechos de linhas de transmissão sobre substrato "microstrip" formando um tipo de ressoador em microondas. Foi inicialmente desenhada uma placa "microstrip" apenas com os contatos metálicos (cobre) para os conectores de entrada e saída (2 portas), conforme mostra a Figura 46.



Figura 46 - placa "microstrip" dentro de caixa metálica (sem linha de transmissão entre as portas de entrada e saída)

Para verificar o desacoplamento entre a entrada e a saída sem linha de transmissão presente, foi realizada a medida de S21 do dispositivo, conforme apresentado na Figura 48. Foi possível verificar que as portas 1 e 2 estão desacopladas para a faixa de 6 a 10 GHz (S21 menor que -27 dB).

Em seguida, sobre a placa com substrato "microstrip", entre as portas de entrada e saída, foi "colada" com fita dupla face uma linha de transmissão formada por um trecho de fita de cobre (sem grafeno). As medidas da linha de transmissão e dos espaços ("gaps" G1 e G2) entre a linha de transmissão e os trechos de linha (50 Ohms) para as portas de entrada e saída são:

L (comprimento) = 12,0 mm W (largura) = 2,0 mm G1 = 0,34 mm G2 = 0,44 mm

Posteriormente, a linha de transmissão com cobre puro foi retirada e substituída pela linha de cobre com grafeno monocamada, conforme mostra a Figura 47. Em seguida, seus parâmetros S foram medidos. As medidas da linha de transmissão e dos espaços ("gaps" G1 e G2) foram mantidas.

Em seguida, a linha de transmissão com grafeno monocamada foi retirada e substituída pela linha de cobre com grafeno bicamada. As medidas da linha de transmissão e dos espaços ("gaps" G1 e G2) foram mantidas.



Figura 47 – Filtro com linha de transmissão com grafeno

Foram realizadas medidas de S21 de todos os dispositivos e os resultados são apresentados no item 3.3.1.1.

Verificou-se diferença de perda de inserção entre os dispositivos, o que pode ser atribuído à presença do grafeno. Cabe ressaltar que esse tipo de filtro (com grafeno) ainda não foi encontrado na literatura.

4.3.1.1 -Resultados obtidos

a) Dispositivo sem linha de transmissão (apenas com os contatos de entrada e saída)

A medida de S21 do dispositivo sem linha de transmissão, conforme apresentado na Figura 48, mostra que as portas 1 e 2 estão desacopladas para a faixa de 6 a 10 GHz (S21 menor que -27 dB).



S21 [dB] do dispositivo sem linha de transmissão

Figura 48 - Medida de S21 [dB] do dispositivo sem linha de transmissão entre as portas 1 e 2.

b) Linha de transmissão de cobre (sem grafeno)

Foi realizada a medida de S21 da linha de transmissão com cobre (puro) e resultou no valor de -4,5 dB no ponto de frequência igual a 8,719 GHz.

c) Linha de transmissão com grafeno monocamada sobre cobre

A medida de S21 do dispositivo com linha de transmissão contendo grafeno sobre cobre, conforme apresentado na Figura 49, mostra que a transmissão de sinal é máxima em 9.1 GHz, onde apresenta perda de inserção de 2,6 dB. Comparando-se o resultado do dispositivo com grafeno e sem grafeno verifica-se a diminuição da perda de inserção em quase 2 dB, o que pode ser atribuído à presença do grafeno. Verifica-se também um pequeno deslocamento da frequência de ressonância (4,6%), também devido à presença do grafeno sobre o cobre.

Cabe ressaltar que o grafeno monocamada é um condutor de eletricidade, porém as bandas de valência e condução só se tocam nos 6 vértices (6 pontos) da 1ª zona de Brillouin. Isto confere ao grafeno a condutividade praticamente linear em torno dos pontos de Dirac. A Figura 50 mostra as bandas de valência e condução em torno do ponto de Dirac onde

$$E = \pm c\hbar K$$
[10]



Figura 49 - Medida de S21 [dB] do dispositivo com linha de transmissão formada por grafeno monocamada sobre cobre

F(S21 máx) =9,1GHz S21 máx =-2,61dB



Figura 50 - Bandas de valência e condução em torno de um dos pontos de Dirac

d)Linha de transmissão com grafeno bicamada (bilayer) sobre cobre

A medida de S21 do dispositivo com linha de transmissão contendo grafeno bicamada sobre cobre, conforme apresentado na Figura 51, mostra que a transmissão de sinal é máxima em 8,38 GHz, onde apresenta perda de inserção de 1,84 dB. Comparando-se o resultado do dispositivo com grafeno bicamada e com grafeno monocamada, verifica-se também a diminuição da perda de inserção, porém com menor diferença.



Figura 51 - Medida de S21 [dB] do dispositivo com linha de transmissão formada por grafeno bicamada sobre cobre

F(S21 máx) = 8,38GHz(S21 máx) = -1,84381 dB

É possível que haja relação entre a diminuição da perda de inserção, ou seja, do aumento da transmissão do sinal através do grafeno bicamada, e o comportamento hiperbólico desse tipo de grafeno (bicamada) que, em torno dos pontos de Dirac, poderiam ser aproximados por parábola. A Figura 52 mostra as bandas de valência e condução em torno de um dos pontos de Dirac.



Figura 52 - Bandas de valência e condução para grafeno bicamada em torno de um dos pontos de Dirac

Comparando-se as medidas entre os dispositivos fabricados, pode-se constatar que:

- a presença de 1 camada de grafeno sobre a linha de transmissão de cobre diminui a perda de inserção em quase 2 dB, comparado com a linha de cobre pura (sem grafeno);
- a linha com grafeno bicamada tem perda de inserção menor que a linha com grafeno monocamada e a diferença é de aproximadamente 0,8 dB.
- Conclui-se que o grafeno melhora a transmissão de sinais de microondas, quando depositados sobre cobre, sendo que a partir da segunda camada o aumento é menor do que o ganho da camada única em relação à linha sem grafeno.

4.3.2

Absorvedor de microondas com grafeno

Considerando que o grafeno também foi apontado para possível utilização como material absorvedor de RF [Bhattacharya et al, 2012], iniciou-se os estudos com membranas poliméricas sobre grafeno de camada única (monolayer).

O trabalho descrito neste item foi recentemente publicado [Barbosa et al, 2014] e pode ser considerado um dispositivo original, inovador, por se tratar da utilização de grafeno sobre polímero transparente e inoxidável como absorvedor de sinais de microondas.

O grafeno, crescido sobre substrato de cobre, foi obtido a partir do metano no laboratório Van Der Graaff do Instituto de Física e as membranas poliméricas (poliuretano) foram processadas no Departamento de Química. Após corrosão do cobre, as membranas com grafeno foram caracterizadas em microscópio óptico e com espectroscopia Raman, onde se confirmou a presença do grafeno em grandes áreas da membrana de poliuretano. A Figura 53 mostra o processo de obtenção do polímero com grafeno e a Figura 54 mostra o polímero pronto para uso.



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.



Figura 54 - Grafeno sobre polímero pronto para uso

4.3.2.1 - Caracterização física

Durante cada etapa do processo as amostras são caracterizadas com o fim de controlar a qualidade da fabricação/transferência. As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em temperatura ambiente usando o equipamento "confocal NT-MDT NTegra Spectra", operando com fonte laser de 473 nm e lente objetiva de 100x.

A Figura 55 mostra a caracterização física da amostra antes e após a transferência para o substrato PU. Na curva inferior é apresentada a espectroscopia Raman da folha de cobre com grafeno, ou seja, o grafeno antes de ser transferido para o PU. A curva do meio mostra a espectroscopia Raman do PU puro, ou seja, antes da transferência. A curva superior apresenta a espectroscopia Raman da amostra final, que contém o grafeno monocamada diretamente sobre o substrato PU.

Observa-se para o grafeno monocamada que a banda Raman 2D (2728 cm⁻¹) está muito mais intensa que a banda G (1591 cm⁻¹) com uma relação 2D/G igual a 3.2 e a banda 2D apresenta uma largura de banda estreita (FWHM, full-width at half-maximum) em torno de 30 cm⁻¹, o que representa uma característica fundamental para o grafeno monocamada [Ferrari et al, 2006]. Após a transferência para o PU, a banda Raman 2D (2716 cm⁻¹) sofre um deslocamento de 12 cm⁻¹ em comparação com o grafeno monocamada no cobre. Esse deslocamento na banda 2D é devido à diferença entre os substrates em que o grafeno está sobreposto, cobre e PU. Os valores da banda G no grafeno transferido para o PU (1590 cm⁻¹) e no grafeno sobre cobre são praticamente os mesmos. A relação entre bandas 2D/G para o grafeno transferido para o PU é 2.9 e a largura de banda (FWHM) é aproximadamente 36 cm⁻¹. Essas medidas confirmam que a amostra possui um grafeno monocamada de boa qualidade, de acordo com a literatura de referência [Ferrari et al, 2006].



Figura 55 - Espectroscopia Raman das amostras. Curva inferior: grafeno sobre cobre; curva do meio: PU; curva superior: grafeno sobre PU (após transferência).

A Figura 56 mostra a imagem da superfície do dispositivo absorvedor de RF em microscópio óptico, ou seja, o grafeno monocamada sobre o PU. Pode-se verificar que o formato das fronteiras dos grãos de cobre está presente no PU, embora o cobre propriamente dito tenha sido removido (detalhes no capítulo que versa sobre "fabricação").



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.

Com o fim de medir a transparência do dispositivo para a luz visível, é realizada a medida de transmissão usando o equipamento "LAMBDA 950 Spectrophotometer", modelo

L6020036. A transparência do dispositivo foi medida e comparada com a transparência do PU puro (sem grafeno) e o resultado é apresentado na Figura 57. Pode ser observado que o dispositivo é mais do que 90% transparente para a luz para comprimentos acima de 570 nm. Além disso, a diferença entre as medidas do PU puro e do PU com grafeno é menor que 3%.



Figura 57 - Medida da transparência das amostras de PU (linha contínua) e PU/grafeno (linha tracejada)

4.3.2.2 - Resultados obtidos com o dispositivo absorvedor de RF com grafeno na faixa de microondas

Foram produzidas membranas com grafeno e membranas sem grafeno, para realizar medidas e comparações. As membranas foram caracterizadas em microondas, em "setup" de guia de onda banda X, no qual é possível medir seus parâmetros de espalhamento (parâmetros S11 e S21) e, a partir deles, sua impedância e sua perda de inserção na faixa em torno de 10 GHz (Figura 58). A Figura 59 mostra o detalhe da inserção do material absorvedor de RF com grafeno dentro da fenda do guia de ondas banda X.



Figura 58 - bancada de testes do polímero com camada de grafeno



Figura 59 - Inserção do material absorvedor de RF na fenda do guia de ondas banda X

Foram realizados os testes de transmissão e reflexão dos dispositivos (com e sem grafeno). As medidas de S21 e S11 são apresentadas nas próximas figuras.



Figura 60 - S21 [dB] do PU (linha contínua), do guia vazio (pontilhada) e do PU/grafeno (linha tracejada)



Figura 61 - fase de S21 (em graus) do PU e do PU/grafeno



Figura 62 - S11 [dB] do guia vazio (linha contínua), do PU/grafeno (linha tracejada) e do PU (linha pontilhada)



Figura 63 – Fase de S11 (em graus) do guia vazio (linha contínua), do PU (linha pontilhada) e do PU/grafeno (linha tracejada)

Pode ser observado que a inserção do grafeno/PU na fenda do guia de ondas produz atenuação no sinal de RF em toda a banda X, em magnitude, mas não apresenta considerável

deslocamento de fase comparado com a inserção do PU puro. Isto representa uma notável característica para um absorvedor: banda larga sem deslocamento em frequência!

4.3.2.3 – Resumo das principais características do dispositivo

Com estes resultados, as seguintes características podem ser citadas para este novo dispositivo absorvedor de RF:

- Leve: a camada de grafeno com espessura de apenas um (1) átomo é capaz de produzir absorção de RF sem aumento de peso no substrato utilizado. Se for escolhido um substrato leve para servir de apoio, o grafeno será seu par perfeito.
- Flexível: o grafeno transferido para PU mostra flexibilidade e robustez. Desta forma, o novo dispositivo pode ser facilmente adaptado e aderiro a qualquer superfície.
- Baixo custo: a fabricação do grafeno e sua transferência para PU não é dispendiosa e pode ser facilmente reproduzida em laboratório. De todos os materiais utilizados na fabricação, o mais caro é a folha de cobre que serve como substrato para obtenção do grafeno.
- Inoxidável: PU e grafeno são resistentes a oxidação. Desta forma, o novo dispositivo pode ser utilizado em ambientes corrosivos ou ao ar livre.
- Transparente: o PU coberto por apenas uma (1) camada de grafeno é 90% transparente à luz. Com esta característica, o absorvedor de RF pode ser fixado a qualquer superfície e ser praticamente invisível a olho nú.
- Banda larga: a atenuação de sinais de RF é praticamente constante em toda a banda X.

Pode-se ressaltar que esse tipo de aplicação (absorvedor de RF) com grafeno em polímero ainda não foi encontrada na literatura.

4.3.3

Conversor de frequências com grafeno

Existe a possibilidade de utilizar o grafeno como conversor de frequências em microondas.

Para confirmar esta possibilidade, foram projetados dispositivos de duas portas em "microstrip" de tal forma que o grafeno entre essas portas permitisse a propagação do sinal de microondas.

Primeiramente, foi produzido o grafeno monocamada sobre substrato de cobre, conforme detalhado no Capítulo 2. Posteriormente, uma camada de PMMA (polimetilmetacrilato) foi depositada sobre o grafeno/cobre utilizando-se a técnica de "spin-coating". Após secagem, a amostra PMMA/grafeno/cobre foi colocada em um recipiente com solução de cloreto de ferro para a remoção do cobre. Em seguida, a amostra PMMA/grafeno foi transferida para outro recipiente com água e a partir desse momento está pronta para transferência para outro substrato.

Foram fabricados dois dispositivos com linhas de transmissão para banda X de microondas, interrompidas na região central, sobre um substrato de Cuflon.

O grafeno/PMMA é transferido para o substrato de Cuflon no primeiro dispositivo. Após secagem (em temperatura ambiente), o PMMA foi removido quase totalmente utilizando-se acetona. No entanto, ainda permanece algum PMMA residual sobre o grafeno.

Para que os testes comparativos fossem validados, foi colocado PMMA sobre o segundo dispositivo, como se houvesse grafeno no transporte. Após secagem, foi removido com acetona com o mesmo procedimento utilizado no dispositivo com grafeno. No entanto, também permaneceu algum PMMA residual, que então pode servir de parâmetro comparativo das medidas.

A Figura 64 mostra fotos dos dispositivos fabricados, com grafeno/PMMA e com PMMA (sem grafeno).



Figura 64 - fotos dos dispositivos com linhas de transmissão com grafeno/PMMA

Desta forma, neste trabalho, os dispositivos serão mencionados como "dispositivo com grafeno" (DUT with graphene) e "dispositivo com PMMA" (DUT with PMMA), considerando que no dispositivo com grafeno existe um PMMA residual além do grafeno

monolayer entre as portas 1 e 2 e que no dispositivo chamado "com PMMA" é apenas um PMMA residual que está inserido entre as portas 1 e 2 do dispositivo.

A Figura 65 mostra o diagrama da bancada para a verificação da resposta em frequência dos dispositivos.



Para verificar a resposta em frequência dos dispositivos, foram utilizados dois geradores HP 83752B para fornecer duas portadoras com frequências na banda X (9.5 GHz e 10 GHz) inseridas em um combinador. A saída do combinador é inserida na entrada do dispositivo em teste. A saída do dispositivo é conectada a um analisador de espectro (Anritsu MS2692A) para captura do sinal e registro dos dados.

4.3.3.1 - Resultados obtidos para o conversor de frequências com grafeno

Primeiramente foi verificada a saída do combinador, que adiciona as portadoras F1 (9.5 GHz) e F2 (10.0 GHz) na sua porta de saída.

Neste teste, F1 e F2 estavam com níveis de potência próximos a -6 dBm na saída do combinador, conforme mostra a Figura 66. Não se observou produto de intermodulação das duas portadoras.

Figura 65 - Diagrama do teste do dispositivo



Figura 66 - Potência de saída do sinal na saída do combinador

10.00GHz=>-5.85 dBm 10.50GHz=>-79.30 dBm 11.00GHz=>-78.80 dBm

Em seguida, foi inserido o dispositivo com PMMA residual (sem grafeno) na saída do combinador. A Figura 67 mostra o diagrama do teste e a Figura 68 mostra a foto da bancada durante o teste.



Figura 67 - Diagrama do teste do dispositivo com PMMA (sem grafeno)



Figura 68 - Foto da bancada para teste do dispositivo

Os gráficos deste item mostram apenas a faixa entre F2 e 12 GHz, para se observar com detalhes os harmônicos da banda superior.

Verifica-se no dispositivo com PMMA harmônicos nas frequências 10.5 GHz e 11.0 GHz (Figura 69), o que está de acordo com o esperado, visto que o PMMA é um polímero orgânico e também apresenta não linearidades.



Figura 69 - Saída do dispositivo com PMMA residual (sem grafeno)

10.00 GHz=>-16.57 dBm 10.50 GHz=>-60.95 dBm 11.00 GHz=>-76.31 dBm

Em seguida o dispositivo com PMMA foi substituído pelo dispositivo com grafeno, conforme mostra a Figura 70.



Figura 70 - diagrama do teste do dispositivo com grafeno

Ao se observar a saída do dispositivo com grafeno (Figura 71), verifica-se que existem harmônicos significativos em 10.5 GHz e 11 GHz.



Figura 71 - Saída do dispositivo com grafeno

Potência de saída do sinal medido no dispositivo com grafeno em 10 GHz, 10.5 GHz e 11.0 GHz:

10.00 GHz =>-6.64 dBm 10.50 GHz =>-47.48 dBm 11.00 GHz =>-70.03 dBm

A resposta em frequência do dispositivo com resíduos de PMMA apresenta harmônicos nas mesmas frequências que o dispositivo com grafeno (e resíduos de PMMA), porém o dispositivo com grafeno apresenta níveis de sinal mais altos (menos atenuação), com diferença maior que 10 decibéis. Na frequência de 10.5 GHz, o dispositivo apenas com resíduos de PMMA apresentou sinal de -60.95 dBm, enquanto o dispositivo com grafeno monocamada e resíduos de PMMA apresentou sinal de -47.48 dBm nessa mesma frequência. Essa diferença (de 13.5 dB) é maior no primeiro harmônico (10.5 GHz) do que nos demais harmônicos.

Cabe observar que, no harmônico de 11 GHZ, o dispositivo que contém apenas resíduos de PMMA apresentou sinal insignificante, enquanto o dispositivo com grafeno apresentou sinal de aproximadamente -70 dBm (10 dB acima do nível de ruído).

Foram realizadas medidas de transmissão e reflexão com Network Analyser LeCroy SPARQ LCRY3001N01908. As medidas principais estão apresentadas nas figuras a seguir.

Na faixa de 9,7 a 12 GHz verifica-se que existe menos perda de inserção no dispositivo com grafeno, comparando-se com o dispositivo apenas com PMMA. No entanto, com relação à fase de S21, a diferença é maior entre 15 e 16 GHz.

As medidas de S11 (magnitude e fase) mostram que o casamento do dispositivo é melhor na faixa em torno de 12 GHz.



Figura 72 – Magnitude de S21 [dB] dos dispositivos com grafeno (linha contínua) e com resíduos de PMMA (linha tracejada)



Figura 73 - Fase de S21 [graus] dos dispositivos com grafeno (linha contínua) e com resíduos de PMMA (linha tracejada)



Figura 74 - Magnitude de S11[dB] dos dispositivos com grafeno (linha contínua) e com resíduos de PMMA (linha tracejada)



Figura 75 - Fase de S11 [graus] dos dispositivos com grafeno (linha contínua) e com resíduos de PMMA (linha tracejada)

Desta forma, conclui-se que o grafeno pode ser considerado um excelente conversor de frequências sem necessidade de altos níveis de potência em microondas para excitá-lo. Este

novo dispositivo também dispensa o uso de diodos e transistores. O próprio grafeno opera como elemento não-linear para a conversão de frequências.

Ressalta-se, também, que esta aplicação em microondas, utilizando simples substrato Cuflon em configuração "microstrip" apenas com grafeno ainda não foi encontrada na literatura como dispositivo fabricado em laboratório.

4.4

Comentários finais do capítulo

Os testes realizados nos dispositivos de microondas fabricados comprovam que o grafeno e os nanotubos de carbono podem ser considerados facilitadores para os novos projetos a serem desenvolvidos. A utilização de substratos de teflon de baixo custo (Cuflon) e a simplicidade de realização constitui uma aplicação não reportada na literatura. As aplicações até então reportadas envolvem substratos semicondutores e dimensões extremamente controladas associadas a processos de realização de grande complexidade.

Os principais resultados mostram que:

- Antenas "microstrip" que utilizam nanotubos de carbono multicamadas misturados a epoxi apresentam maior largura de banda de ganho;
- Os nanotubos de carbono na configuração de "arrays" podem ser utilizados como filtros e ressoadores, bem como linhas de transmissão para microondas.
- Polímeros com grafeno podem ser utilizados como material absorvedor de microondas. O dispositivo desenvolvido neste trabalho é inédito, leve, flexível, inoxidável, transparente e banda larga.
- O grafeno possui não linearidades que permitem a geração de harmônicos quando se mistura dois sinais em uma linha de transmissão formada por grafeno (depositado sobre Cuflon).