

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA POLITÉCNICA DA USP

LUIZ MURILO MARQUES BARRETO

Produção e caracterização de filmes finos de carbono pela técnica *Sputtering* para obtenção de grafeno.

SÃO PAULO

2023

LUIZ MURILO MARQUES BARRETO

Produção e caracterização de filmes finos de carbono pela técnica *Sputtering* para obtenção de grafeno.

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção do título
de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Microeletrônica

Orientadora: Prof^ª. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab


SÃO PAULO


2023

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

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 12 de Junho de 2023.

Assinatura do autor: 

Assinatura do orientador: 

Catlogação-na-publicação

Barreto, Luiz Murilo Marques

Produção e caracterização de filmes finos de carbono pela técnica Sputtering para obtenção de grafeno. / L. M. M. Barreto -- versão corr. -- São Paulo, 2023.

64 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.grafeno 2.magnetron sputtering 3.limitação optica 4.filmes finos de carbono 5.buffer-layer I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

LUIZ MURILO MARQUES BARRETO

Produção e caracterização de filmes finos de carbono pela técnica *Sputtering* para obtenção de grafeno.

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção do título
de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Microeletrônica

Orientadora: Prof^ª. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab

SÃO PAULO

2023

Nome: BARRETO, Luiz Murilo Marques

Título: Produção e caracterização de filmes finos de carbono pela técnica *sputtering* para obtenção de grafeno.

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em: 10/05/2023

Banca Examinadora

Profa. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab

Instituição: Faculdade de Tecnologia de São Paulo

Julgamento: Aprovado

Profa. Dra. Regina Maria Ricotta

Instituição: Faculdade de Tecnologia de São Paulo

Julgamento: Aprovado

Profa. Dra. Ana Neilde Rodrigues da Silva

Instituição: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Julgamento: Aprovado

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, meu pai, minha irmã e à minha namorada que me acompanharam e me apoiaram durante meus estudos.

À Prof. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab, que me acompanhou durante o mestrado. Obrigado pelo empenho na orientação e por todo apoio, de extrema importância, durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Antônio Domingues dos Santos do Laboratório de Materiais Magnéticos do Instituto de Física da USP, por toda a ajuda durante a realização desse trabalho com idéias, acompanhamento, contextualização do trabalho e disponibilização do sistema de sputtering.

Ao Prof. Dr. Cid Bartolomeu de Araújo da Universidade Federal de Pernambuco, pela colaboração na contextualização referente às propriedades ópticas não lineares da amostra.

Ao Prof. Dr. Davinson Mariano da Silva pelo auxílio e acompanhamento com relação às medidas de transmitância.

Ao Prof. Dr. Koiti Araki, do Instituto de Química da Universidade São Paulo pelas discussões durante a realização do trabalho e disponibilização das técnicas de Espectroscopia Raman e Medidas de Força Atômica.

Ao Dr. Marcelo Nakamura, do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química da USP, pela realização das Medidas de Força Atômica e Espectroscopia Raman.

Ao Sr. Sérgio Antônio Romero, do Laboratório de Materiais Magnéticos do Instituto de Física da USP, pela colaboração com relação a deposição de todos os filmes finos; ao Sr. Nildemar Aparecido Messias, do Laboratório de Microscopia de Microanálises – IPEN/CNEN pelo empenho e dedicação na realização e análise das medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao IPEN/CNEN-SP e LNNano/CNPEM pela realização das medidas com microscópio eletrônico de transmissão.

À FATEC-SP, pelo espaço cedido pelo Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos, à CAPES pela disponibilização da bolsa de mestrado e ao INCT de Fotônica/CNPq pela aquisição dos equipamentos.

RESUMO

BARRETO, L. M. M. **Produção e caracterização de filmes finos de carbono pela técnica *Sputtering* para obtenção de grafeno.** Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

Considerando a importância do grafeno e a escassez na literatura sobre a técnica de *sputtering* para fabricação de grafeno multicamadas, consideramos importante o desenvolvimento de novas tecnologias para produção de filmes de C. Este trabalho teve como objetivo estudar a produção de filmes de C (com alvo de carbono com pureza de 99,999%) utilizando a técnica de *sputtering* para produção de grafeno. O cobalto foi usado como *buffer-layer* e foi depositado diretamente sobre um substrato de Si, com orientação $\langle 111 \rangle$. Filmes finos de carbono foram depositados no *buffer-layer* de Co durante diferentes intervalos de tempos: 1, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos. Carbono e cobalto foram depositados a 400 °C. No entanto filmes de C também foram depositados por 60 minutos, em temperatura ambiente, seguido de tratamento térmico a 500 °C. Os filmes finos foram caracterizados por medidas de espectroscopia Raman, por medidas de força atômica e por microscopia eletrônica de transmissão. Foram realizadas medidas de caracterização óptica de transmissão em função da intensidade de entrada, que mostraram que os filmes finos são candidatos para aplicações em limitação óptica, em regime contínuo. O *buffer-layer* de Co apresentou espessura de aproximadamente 55 nm e o filme de carbono, espessura de aproximadamente 0,9 nm (para tempo de deposição de 1 minuto). Os resultados mostraram a formação da banda 2D na maioria dos casos e a presença das bandas D e G, sem nenhuma sobreposição, para os filmes que não foram tratados após a deposição. Com relação às intensidades relativas das bandas D e G, notamos que a banda D supera a banda G em quase todos os casos. Destacamos o maior valor de 1,22 para a amostra com o tempo de deposição de 5 minutos. Pudemos notar a presença de multicamadas de grafeno por meio de medidas de microscopia eletrônica de transmissão para as amostras depositadas por 1, 10 e 60 minutos. Em todos os casos foi possível observar a distância interplanar de 0,35 nm correspondente ao plano cristalino (002) característico do grafeno. Os resultados de transmitância indicam a presença de comportamento não linear para todos os casos, para excitação em 980 nm. Este é o primeiro trabalho que faz estudos desta natureza em 980 nm usando o laser CW de baixa intensidade. Devido à versatilidade e simplicidade da técnica de *sputtering* para produzir filmes de C cristalino de dimensões bem controladas, consideramos que os presentes resultados abrem novas perspectivas para aplicações em fotônica ainda não exploradas na literatura.

Palavras chaves: grafeno. magnetron sputtering. Limitação óptica. *buffer-layer*. filmes finos de carbono.

ABSTRACT

BARRETO, L. M. M. **Production and characterization of thin carbon films by Sputtering technique to obtain graphene.** Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

Considering the importance of graphene and the lack in the literature regarding the sputtering technique for multilayer graphene fabrication, we consider that it is important to develop new technologies for production of graphene films. This work aimed to study the production of carbon films (with a carbon target with a purity of 99.999%) using the sputtering technique for graphene production. Cobalt was used as a buffer-layer and was deposited directly onto a Si substrate, with $\langle 111 \rangle$ orientation. Carbon thin films were deposited on the Co buffer-layer during different times 1, 5, 10, 15, 30 and 60 minutes. Carbon and cobalt were deposited at 400 °C. However, carbon films were also deposited for 60 minutes, at room temperature, and followed by annealing at 500 °C. The thin films were characterized by Raman spectroscopy measurements, by atomic force measurements and by transmission electron microscopy. Measurements of optical characterization of transmission as a function of input intensity were performed, which showed that thin films are candidates for applications in optical limitation in continuous regime. The Co buffer-layer showed thickness of approximately 55 nm and the carbon film, had thickness of approximately 0.9 nm (for 1 minute deposition time). The results showed the formation of the 2D band in almost cases and the presence of the D and G bands, without any overlap, for the films that were not annealed after the deposition. Regarding the relative intensities of the D and G bands, we noticed that the D band surpasses the G band in almost all the cases. We highlight the highest value of 1.22 for the sample during 5 minutes deposition time. We could notice the presence of graphene multilayers by transmission electron microscopy measurements for the samples deposited for 1, 10 and 60 minutes. In all cases the interplanar distance of 0.35 nm could be observed corresponding to the crystalline plane (002) characteristic of graphene. The transmittance results indicate the presence of non-linear behavior for all cases, under excitation at 980 nm. This is the first work that performs studies of this nature at 980 nm using the low-intensity CW laser. Due to the versatility and simplicity of the sputtering technique to produce crystalline graphene films of well controlled dimensions, we consider that the present results open new perspectives for photonic uses not yet exploited in the literature.

Keywords: graphene. magnetron sputtering. Optical limitation. buffer-layer. thin carbon films.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Orbitais eletrônicos dos estados híbridos do carbono.....	24
Figura 2 - Representação da estrutura cristalina do grafite	27
Figura 3 - Representação da estrutura do nanotubos de carbono em 2 formatos: (a) SWNT, (b) MWNT	27
Figura 4 - Representação da estrutura cristalina do grafeno, a qual é a base para formação dos alótropos: (a) fulereno C ₆₀ , (b) nanotubos e (c) grafita.....	28
Figura 5 - Espectros Raman de filmes finos de carbono. a) filme fino de grafite e b) filme fino de grafeno	29
Figura 6 - Espectro de Raman de amostras de grafeno. (a) grafeno puro, (b) bicamada e (c) grafite.....	31
Figura 7 - Ilustração do processo de produção dos filmes de C em <i>buffer-layer</i> de Ni sobre substrato de SiO ₂	31
Figure 8 - Espectros de Raman obtidos para filmes de C depositados por <i>sputtering</i> em diferentes <i>buffer-layers</i>	32
Figura 9 - (a) Microscopia eletrônica de transmissão (b) Difração de elétrons, para filme de C produzido por <i>sputtering</i> com <i>buffer-layer</i> de Ni.....	32
Figura 10 - Resultados de transmitância normalizada em função da fluência de entrada (a) 532 nm e (b) 1064 nm para diferentes filmes	35
Figura 11 - Representação do processo de pulverização catódica (<i>sputtering</i>).....	37
Figura 12 - Representação do processo de filmes finos de C, por <i>sputtering</i> , sobre <i>buffer-layer</i> de Co.....	40
Figura 13 - Representação do processo de pulverização catódica (<i>sputtering</i>).....	40
Figura 14 - Esquema geral representando o espalhamento de luz. Os traços contínuos são níveis de energia próprios da substância em estudo e os tracejados são níveis transitórios de tempo de vida muito curtos (da ordem de femtosegundos, ou 10 ⁻¹⁵ s); $h\nu_0$ é a energia da radiação incidente e $h\nu_s$ refere-se à radiação espalhada	41
Figura 15 - Microscópio LensAFM (NanoSurf) acoplado ao controlador C3000 (NanoSurf)	43
Figura 16 - Ilustração do arranjo experimental usado para medidas de transmitância em função da potência de excitação	44
Figura 17 - Espectro de Raman de todas as amostras produzidas com diferentes tempos de deposição (em minutos) para o filme de C sobre o <i>buffer-layer</i> de Co a) 1, b) 5, c) 10, d) 15, e) 30 e f) 60.....	46
Figura 18 - Espectro de Raman das amostras produzidas com os filmes de C depositados por 60 minutos, sobre o <i>buffer-layer</i> de Co a) sem tratamento e b) com tratamento	46
Figura 19 - Resultados de I _{2D} /I _G em função do número de camadas de grafeno.....	47
Figura 20 - Resultados da transmitância normalizada pela intensidade de entrada, para as amostras produzidas com diferentes tempos de deposição: a) 1 b) 5 c) 10 d) 15 e) 30 f) 60 minutos. A amostra que foi tratada após a deposição é também mostrada: g) antes e h) após tratamento	50

Figura 21 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra com 10 minutos de deposição (400 °C) e as multicamadas de grafeno (b) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em diferente escala (c) difração de elétrons obtida por transformada de Fourier (distância interplanar de 0,35 nm).....	50
Figura 22 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra com 60 minutos de deposição (sem aquecimento), com tratamento subsequente e as multicamadas de grafeno (b) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em diferente escala (c) difração de elétrons obtida por transformada de Fourier (distância interplanar de 0,35 nm).....	51
Figura 23 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra para o filme de C depositado por 1 minuto e as multicamadas de grafeno (b) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em diferente escala	51
Figura 24 - Medidas de AFM para o filme de Co depositado por 30 minutos sobre o substrato de silício (400 °C).....	52
Figura 25 - Medidas de AFM para o filme de C depositado por 60 minutos sobre o <i>buffer-layer</i> de Co (depositado por 30 minutos a 500 °C). (a) antes do tratamento e (b) depois do tratamento	53
Figura 26 - Medidas de AFM para o filme de C depositado a 400 °C) sem tratamento térmico, sobre o <i>buffer-layer</i> de Co (depositado por 30 minutos a 500 °C) durante os seguintes intervalos de tempo: (a) 1 minuto, (b) 15 minutos e (c) 30 minutos	54
Figura 27 - Resultado da medida de AFM para o filme de C depositado diretamente sobre o substrato de Si para determinação da taxa de deposição	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados de limiar da limitação óptica com os coeficientes de absorção não lineares (α_2) para 532 nm e 1064 nm	34
Tabela 2 - Parâmetros utilizados nas deposições de filmes finos.....	39
Tabela 3 - Resultado da razão I_{2D}/I_G e respectivo número de camadas para todas as amostras produzidas.....	47
Tabela 4 - Espessura dos filmes de grafeno em função do tempo de deposição.....	55

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Ni	Níquel
Ni-Fe	Níquel-Ferro
Co	Cobalto
C	Carbono
min	Minutos
cm	centímetro
CW	<i>Continuous Wave</i> (Ondas Contínuas)
Fe ₃ O ₄	Óxido de ferro (II, III)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
nm	nanômetros
μm	micrometros
SWNT	<i>Single Walled Nanotubes</i> (nanotubos de parede única)
MWNT	<i>Multi Walled Nanotubes</i> (nanotubos de parede múltiplas)
Cu	Cobre
Pa	Pascal
h	Horas
SiO ₂	Óxido de Silício
MLG	<i>Multilayer graphene</i> (Grafeno multicamadas)
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> (Deposição de vapor químico)
GNSs	<i>graphene nanosheets</i> (nanofolhas de grafeno)
GONSs	<i>graphene oxide nanosheets</i> (nanofolhas de óxido de grafeno)
GONRs	<i>graphene oxide nanoribbon</i> (nanofita de óxido de grafeno)
GNRs	<i>graphene nanoribbon</i> (nanofita de grafeno)
MWCNTs	<i>multi-walled carbon nanotubes</i> (nanotubos de carbono de paredes múltiplas)
F _{th}	<i>optical limitation threshold</i> (limiar de limitação óptica)
J	Joules
Ar	Argônio
LMM	Laboratório de Materiais Magnéticos
IFUSP	Instituto de Física da USP
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i> (Deposição física de vapor)

AFM *Atomic Force Microscope* (Microscópio de Força Atômica)
LQSN Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia
IPEN Instituto de Pesquisa de Energia Nuclear
MET Microscópio Eletrônico de Transmissão

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
σ	Sigma
π	Pi
α	Alfa
β	Beta
W	Watts
α_2	Coefficiente de absorção não linear
h	Constant de Planck
ΔE	Energia de um quantum
C	Seção transversal de choque
k	Vetor de onda do fóton incidente
χ	Polarizabilidade
ω	Frequência do fóton incidente
∂	Delta

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1. Introdução	24
2.2. Formas alotrópicas do Carbono	25
2.2.1. Nanoformas de Carbono	25
2.2.2. Nanoformas de Carbono	25
2.2.3. Grafita	26
2.2.4. Nanotubos	27
2.2.5. Grafeno	28
2.3. Resultados mais recentes anteriores do grupo	29
2.4. Resultados da literatura utilizando <i>sputtering</i> para obtenção do filme de grafeno	30
2.5. Resultados da literatura sobre o fenômeno da limitação óptica em grafeno	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1. Técnicas de <i>Sputtering</i>	36
3.2. Interação íon-superfície no processo de <i>sputtering</i>	36
3.3. Magnetron <i>Sputtering</i>	37
3.4. Deposição dos filmes de C sobre o <i>buffer-layer</i> de cobalto	38
3.5. Espectroscopia Raman	40
3.6. Microscopia de força atômica	42
3.7. Microscopia eletrônica de transmissão	43
3.8. Medidas de limitação óptica	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1. Resultados de Microscopia Raman	45
4.1.1. Resultados de Microscopia Raman	45
4.2. Resultados das medidas de limitação óptica	48
4.3. Resultados de Microscopia eletrônica de Transmissão	50

4.4	Resultados de AFM.....	52
5	CONCLUSÕES	56
	PUBLICAÇÃO	58
	REFERÊNCIAS.....	60

1. INTRODUÇÃO

A descoberta do grafeno ocorreu a partir do estudo de materiais feitos de carbono como grafite, fulerenos e nanotubos de carbono [1].

As excelentes propriedades físico-químicas, mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas, podem ser utilizadas em sistemas que abrangem desde dispositivos eletrônicos a células de energia solar [2].

No início do século XX, o filme fino de carbono era considerado um aspecto acidental durante processos de descargas em plasmas de hidrocarbonetos gasosos [3].

No decorrer do tempo, esses filmes despertaram interesses dos cientistas pela descoberta de suas estruturas e propriedades incomuns, como a densidade, a dureza, a inércia química, a transparência óptica [3]. Eles podem ser depositados em substratos metálicos, cerâmicos, em sólidos iônicos e em semicondutores [3].

Várias publicações têm mostrado a importância do grafeno para fotônica e optoeletrônica [3]. A maioria dos trabalhos relatados sobre filmes de C são normalmente baseados em amostras preparadas pela técnica de deposição química de vapor (CVD) que produz estruturas cristalinas altamente puras e de boa qualidade [4-6]. Por outro lado, outras rotas, como a técnica de deposição física de vapor (por exemplo, a técnica de *sputtering*), permitem a fabricação de filmes em posições selecionadas de substratos (dielétricos ou semicondutores). Em relação a outros métodos, a técnica de pulverização catódica é um processo ecológico. Além disso, permite um melhor controle da espessura do filme C pelos seguintes parâmetros: potência e tempo de deposição, e a distância entre o alvo C e o substrato. Outra vantagem da utilização deste método refere-se à sua ampla utilização na indústria que normalmente permite a produção em larga escala. Até onde sabemos, existem poucos relatos baseados na produção de filmes finos de grafeno pela técnica de *sputtering*, o que motiva o presente trabalho.

A técnica de deposição dos filmes de C por *sputtering* promove uma deposição física onde o filme é depositado diretamente sobre o substrato desejado.

A síntese de multicamadas de grafeno por deposição catódica assistida por metal foi relatada usando catalisadores de Ni, Co e Fe, o que permitiu a formação a 400 °C [7].

Ressalta-se que há resultados obtidos anteriormente pelo grupo [8,9,10] que fizeram uso da técnica de *sputtering* e que motivam a continuidade da pesquisa. Nos referidos trabalhos foram usados diferentes *buffer-layer* como Ni, Ni-Fe e Co (metais catalisadores). A

transformação do C amorfo em grafeno ocorre por difusão dos átomos de C através do metal catalisador; então os átomos de C adsorvidos, formam novas ligações e estruturas que difundem no metal e são nucleados como grafeno/multicamadas de grafeno. Nesse fenômeno, um melhor ordenamento dos átomos de C é promovido pelo metal.

Este trabalho teve como objetivo a continuidade do estudo da produção de filmes de C (com alvo de carbono com pureza de 99,999%) usando a técnica de *sputtering* para produção de grafeno. O cobalto foi usado como *buffer-layer* e foi depositado diretamente em substrato de Si, com orientação <111>. Cobalto e carbono foram depositados a 400 °C. Para o carbono foram utilizados diferentes tempos de deposição: 1, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos. Também foi feita a deposição de 60 minutos para o carbono a temperatura ambiente, seguida de tratamento térmico. Os filmes finos foram caracterizados por medidas de espectroscopia Raman, por medidas de força atômica e de microscopia eletrônica de transmissão. Foram utilizadas medidas de caracterização óptica de transmitância em função da intensidade de entrada que mostraram que os filmes finos são candidatos a aplicações em limitação óptica em regime contínuo.

Propriedades de limitação óptica já foram relatadas para nanofolhas de grafeno, bem como nanofolhas de óxido de grafeno e nanofitas [11]. Além disso, a síntese de híbrido reduzido de óxido de grafeno-ZnO com propriedades de limitação óptica aprimoradas foi relatada na literatura [12]. Outros exemplos desta aplicação também podem ser mencionados como óxido de grafeno funcionalizado covalentemente com ftalocianina de zinco para limitação óptica de banda larga [13] e materiais híbridos de óxido de grafeno-Fe₃O₄ [14], entre outros. Mais recentemente, as propriedades de limitação óptica do óxido de grafeno reduzido funcionalizado covalentemente por complexos de coordenação [15] e as propriedades ópticas não lineares na região do infravermelho de multicamadas de grafeno preparadas por CVD foram reportadas [16]. No entanto, não há relatos de limitação óptica em 980 nm, em regime CW, para filmes de multicamadas de grafeno obtidos por *sputtering*.

O capítulo 2 apresenta revisão bibliográfica, o capítulo 3 os procedimentos experimentais usados e o capítulo 4 resultados e discussões. Finalmente no capítulo 5 são apresentadas as conclusões.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Introdução

O carbono é um dos elementos mais abundantes na natureza. Pertencente a coluna IV da tabela periódica, seu átomo possui quatro elétrons de valência, distribuídos entre os orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ [17]. Ao se ligarem a outros átomos, esses orbitais passam por um processo chamado de hibridização, que consiste na combinação linear entre os orbitais atômicos, originando novos orbitais hibridizados. Quando ligados a outros elementos, a interação entre os orbitais hibridizados formam ligações do tipo σ , que são muito fortes e, por isso, são responsáveis pelas características mecânicas e topológicas dessa interação inter atômica. Outros tipos de ligações ocorrem devido à interação entre os orbitais p não hibridizados, formando ligações do tipo π , que são mais fracas [17].

É possível encontrar três diferentes tipos de hibridização para o átomo de carbono, conhecidas como sp^1 , sp^2 e sp^3 . [17]. Na hibridização sp^3 um átomo de carbono possui quatro orbitais sp^3 e realiza ligações σ (simples) com quatro átomos vizinhos. A hibridização sp^2 confere ao átomo de carbono três orbitais sp^2 que realizam ligações σ no mesmo plano e um quarto orbital é usado para formar uma ligação π (dupla) com um átomo vizinho ortogonalmente ao plano de ligações σ [17]. Na hibridização sp^1 , por sua vez, ocorrem duas ligações σ e duas ligações π . Na figura 1 é mostrada uma representação dos três tipos de hibridizações realizadas pelo carbono e os respectivos orbitais resultantes.

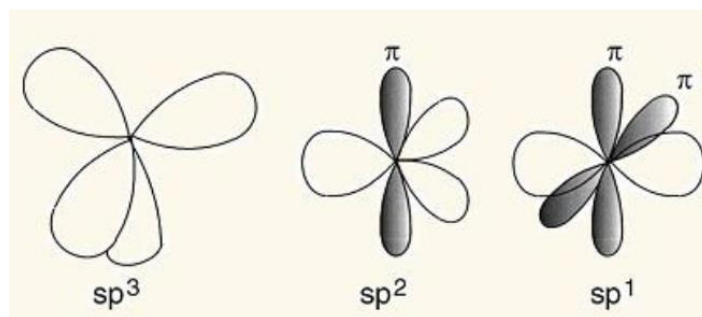


Figura 1 - Orbitais eletrônicos dos estados híbridos do carbono

Fonte: Adaptado de Silva (2009).

Em resumo, pode-se concluir a partir destas definições que as propriedades físicas do material dependem do tipo de estrutura geométrica. Além disso, existe uma dependência forte do tipo de ligação química, ou seja, das ligações σ e π . Além disto pode-se dizer que as

propriedades mecânicas estão relacionadas às ligações σ e às propriedades eletrônicas relacionadas às ligações π . A primeira, ligação do tipo σ , é decorrente da forte interação dos elétrons; as ligações do tipo π são responsáveis pela propriedade eletrônica devido a sua fraca interação entre elétrons e o caráter de não localidade espacial [17].

2.2 Formas alotrópicas do Carbono

De acordo com a definição da International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), alótropos são diferentes modificações estruturais de um elemento químico. O termo refere-se à propriedade que determinados elementos possuem de se apresentarem sob diferentes formas (formas alotrópicas), que variam em função da maneira através da qual os átomos desse elemento estão ligados entre si [18].

O carbono pode existir em pelo menos seis formas cristalinas de cadeias carbônicas infinitas: grafites α e β , diamante, lonsdaleíta (diamante hexagonal), caoita e carbono (VI), das quais o grafite α (hexagonal) é a mais estável a temperaturas e pressões normais. Essas formas alotrópicas diferem ou no ambiente de coordenação dos átomos de carbono ou na sequência de empacotamento de camadas na rede cristalina; essas diferenças determinam importantes diferenças nas propriedades físicas e químicas dos alótropos [19].

2.2.1 Nanoformas de Carbono

Nanoformas de carbono são denominações dadas em função das diferentes estruturas de carbono formadas como os fulerenos, nanotubos e grafita, que passamos a discorrer. Inclusive, o estudo das suas propriedades tem mostrado aplicações nos mais variados campos da ciência [18].

2.2.2 Fulereño

A descoberta dos fulerenos ocorreu em setembro de 1985 quando um grupo de cientistas, Harold Walter Kroto e Richard Errett Smalley, obteve várias estruturas químicas com 44 a 90 átomos de carbono, aparecendo em maior concentração aquelas com 60 átomos. Foi a primeira nova forma alotrópica a ser descoberta no século XX, e concedeu a Kroto, Robert Curl e Smalley o Prêmio Nobel de Química em 1996 [19].

Os fulerenos são uma forma alotrópica do Carbono, a terceira mais estável após o diamante e o grafite. Tornaram-se populares entre os químicos, tanto pela sua estrutura quanto pela sua versatilidade em sínteses de novos compostos químicos, isso, devido à sua geometria esférica única e propriedades eletrônicas e mecânicas, que foram objetos de pesquisa intensa desde sua descoberta em 1985 [20].

Os fulerenos constituem uma vasta família de nanomoléculas superaromáticas, simétricas, compostas por dezenas de átomos de carbono sp^2 -hibridizados, dispostos nos vértices de um icosaedro truncado [21].

A estrutura dos fulerenos é formada pela ligação das bordas de uma folha de grafeno. Desse modo, os carbonos continuam unidos por fortes ligações sp^2 , como no grafeno; entretanto a curvatura trigonal das ligações leva a formação de uma estrutura pseudo sp^3 que apresenta a forma de uma bola de futebol formada por hexágonos interligados por pentágonos, sendo estes últimos responsáveis pela curvatura da molécula e, conseqüentemente, por sua forma tridimensional [21].

2.2.3 Grafita

O grafite, ou grafita, é um material encontrado na natureza na forma de um mineral; é um dos alótropos do carbono, constituído por átomos de carbono hibridizados em sp^2 que formam planos atômicos em arranjo hexagonal e mantêm-se sobrepostos por causa de forças de van der Waals entre os planos [22]. As ligações π conferem à grafita um caráter condutor, pois os elétrons se movem mais facilmente nesses orbitais porque sofrem a mesma atração pelas cargas nucleares efetivas de ambos os átomos de carbonos envolvidos na ligação, aumentando a condutividade do material [22]. Na Figura 2 é mostrada uma representação da estrutura cristalina da grafita onde A, B, A' e B' são os planos cristalográficos; a_0 , a_1 e a_2 são os vetores primitivos de rede e c é o vetor primitivo de rede do eixo-c [22].

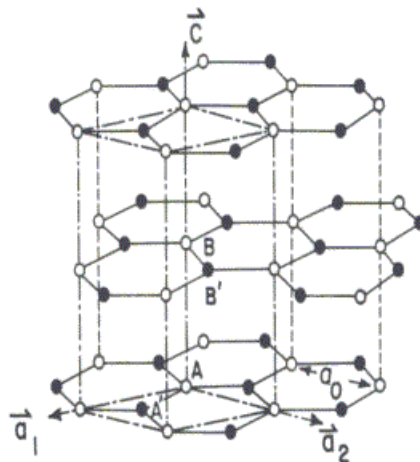


Figura 2 - Representação da estrutura cristalina do grafite

Fonte: FERREIRA (2008).

2.2.4 Nanotubos

De acordo com a Figura 4 os nanotubos são considerados estruturas metaestáveis que resultam do enrolamento de um plano de átomos do elemento em hibridização sp^2 [23]. Com diâmetro típico de aproximadamente 1 nm e comprimento entre 3 – 10 μm , efeitos quânticos de confinamento tornam esse material um sistema unidimensional, onde suas propriedades eletrônicas têm relação direta com seu raio e simetria (quiralidade) [23]. Há dois tipos de nanotubos: aqueles formados por uma única parede de átomos (SWNT – *Single Walled Nanotubes*) e os formados por várias paredes concêntricas, chamados de nanotubos de parede múltiplas (MWNT – *Multi Walled Nanotubes*), conforme a representação mostrada na figura 3.

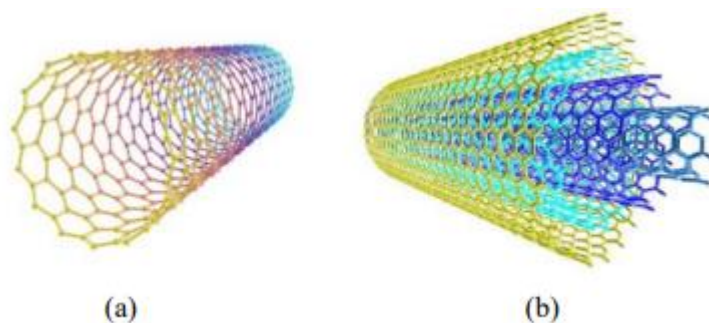


Figura 3 - Representação da estrutura do nanotubos de carbono em 2 formatos: (a) SWNT, (b) MWNT
Fonte: FERNANDES (2008)

2.2.5 Grafeno

O grafeno foi descoberto em 2004 por pesquisadores da Universidade de Manchester [24].

O grafeno é um cristal bidimensional com propriedades físicas únicas o que o torna atraente para aplicações em microeletrônica [25]. No entanto, a produção de uma ou várias camadas de grafeno em substratos de grandes áreas, adequadas para seu uso nos processos tecnológicos do micro e nanoeletrônica, ainda é um problema desafiador [25].

O grafeno é um material que consiste em um plano unidimensional de átomos de carbono, em ligação sp^2 densamente compactado e com espessura de apenas um átomo. Sua estrutura eletrônica resulta em propriedades que traduzem uma resistência mecânica maior que a do aço, mobilidade eletrônica mais elevada do que a do silício, condutividade térmica mais alta do que a do cobre, área superficial maior que a observada para o grafite e ainda um material mais leve que tantos outros, trabalho de conclusão de curso. [26]. O grafeno, antes de ser descoberto, era considerado um material teórico, onde, apenas servia para explicar a formação das outras formas alotrópicas do carbono, como ilustrado na Figura 5, pois se acreditava que sua estrutura não seria estável [27].

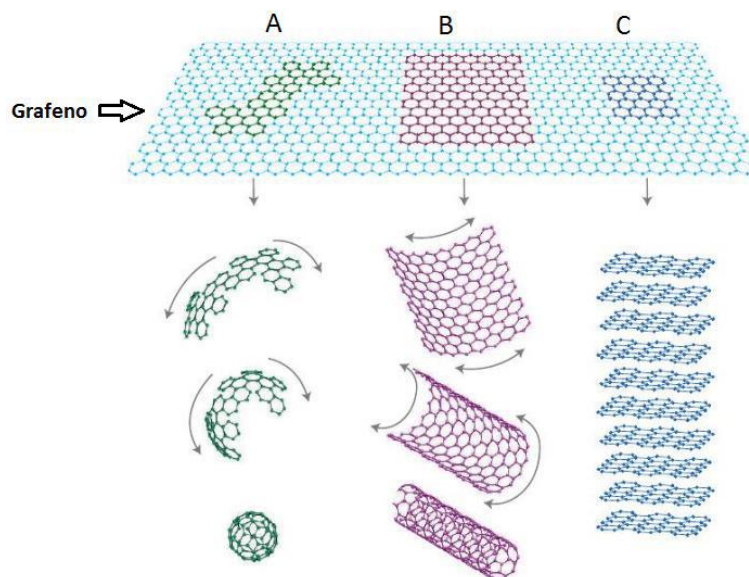


Figura 4 - Representação da estrutura cristalina do grafeno, a qual é a base para formação dos alotropos: (A) fulereno C_{60} , (B) nanotubos e (C) grafite

Fonte: Adaptado de Geim (2007).

A técnica mais importante para a análise da estrutura desta camada para se determinar sua forma alotrópica é a técnica de espectroscopia Raman. A partir do espectro obtido por esta técnica pode-se obter picos correspondentes a um determinado material em um intervalo de

energia; os filmes finos de carbono podem apresentar três bandas em diferentes em regiões, denominadas banda D, G ou 2D, localizadas em 1340 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} e 2710 cm^{-1} , respectivamente. A banda D corresponde a um filme fino de carbono com estrutura amorfa como o diamante, cuja estrutura não segue uma orientação cristalográfica única e possui defeitos e falta de homogeneidade. A banda G por sua vez corresponde ao filme fino de carbono com estrutura cristalina, como o grafite, na qual se pode determinar a que forma alotrópica do carbono ele pertence por apresentar uma melhor homogeneidade da estrutura; a banda 2D corresponde a um filme fino de carbono na estrutura do grafeno. A Figura 5 apresenta o espectro Raman de um filme fino de grafite e outro de um filme fino de grafeno. Podemos notar que em ambos os casos não aparece a banda D. Aparecem nos dois casos as bandas G e 2D; para o grafite a banda G supera a 2D e para o grafeno ocorre o contrário pois a 2D supera a G. Este último comportamento é característico de camada simples de grafeno. Para as camadas duplas as duas bandas, G e 2D, têm intensidades com pouca diferença, como será visto adiante [24].

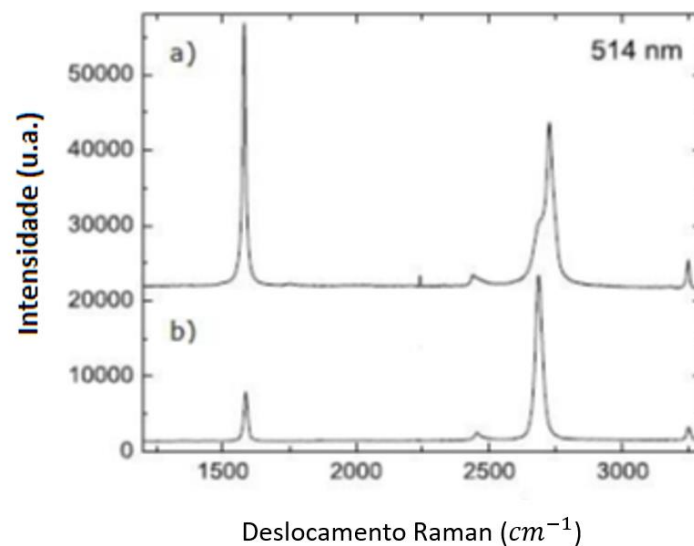


Figura 5 - Espectros Raman de filmes finos de carbono. a) filme fino de grafite e b) filme fino de grafeno
Fonte: Adaptado de Zavaritskaya et al. (2016).

2.3 Resultados mais recentes anteriores do grupo

Trabalhos anteriores do grupo mostram que é possível a produção de grafeno em diferentes *buffer-layers*, como, Ni, Ni-Fe e Co. As amostras anteriormente eram feitas pelo processo de *sputtering*, e constituídas por um substrato de silício, um *buffer-layer* com o metal,

depositado por 15 minutos à 400 – 500 °C, e o carbono depositado por 60 minutos à temperatura ambiente ou 500 °C [28, 29].

Independente do metal utilizado, quando a deposição do carbono era realizada a temperatura ambiente as amostras tendiam a apresentar um espectro de caráter amorfo, indicado por uma sobreposição entre as bandas D e G, e após um tratamento à 500 °C as bandas ficavam mais bem definidas; na maioria dos casos, notou-se melhor definição para a banda 2D após o tratamento

O espectro de Raman para o *buffer-layer* de Ni, teve diferenças quando usada a deposição de carbono a temperatura ambiente e a 500 °C. No primeiro caso, antes do tratamento térmico, realizado em um forno à 750 °C por 25 min, após a deposição, as bandas D e G se sobrepuseram, só ficando mais bem definidas após o tratamento. No segundo caso, antes do tratamento térmico elas já aparecem separadas com a intensidade do pico D maior do que o G. Após o tratamento há inversão dessas intensidades e melhor definição do pico 2D. Comportamento similar foi visto para o *buffer-layer* de Ni-Fe. Entretanto, para o caso da deposição do carbono à 500 °C a intensidade do pico D se mantém maior do que a do pico G mesmo após o tratamento térmico. Assim como no caso anterior nota-se melhor definição do pico 2D, após o tratamento térmico. Para o caso do *buffer-layer* de Co quando o carbono foi depositado a temperatura ambiente as bandas D e G se sobrepuseram antes do tratamento térmico; ambas ficam melhor definidas assim como a banda 2D. A intensidade da banda G supera a da banda D. Para o caso da deposição do carbono a 500 °C as bandas D e G já aparecem separadas antes do tratamento térmico. Após o tratamento térmico nota-se que a intensidade da banda G supera a da banda D, assim como foi observado para o *buffer-layer* de Ni [29].

2.4 Resultados da literatura utilizando *sputtering* para obtenção do filme de grafeno

A pulverização de magnetron radiofrequência e corrente direta de materiais é amplamente utilizada na ciência e engenharia para depositar revestimentos de película fina. A literatura mostrou um resultado de grafite e grafeno obtidos por *sputtering* em que foi usado substrato Ni-Fe, alvo de carbono e ainda atmosfera de hidrogênio. Foram obtidos filmes finos de alta qualidade de grafite e grafenos do tipo mono e bicamadas [30]. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 5.

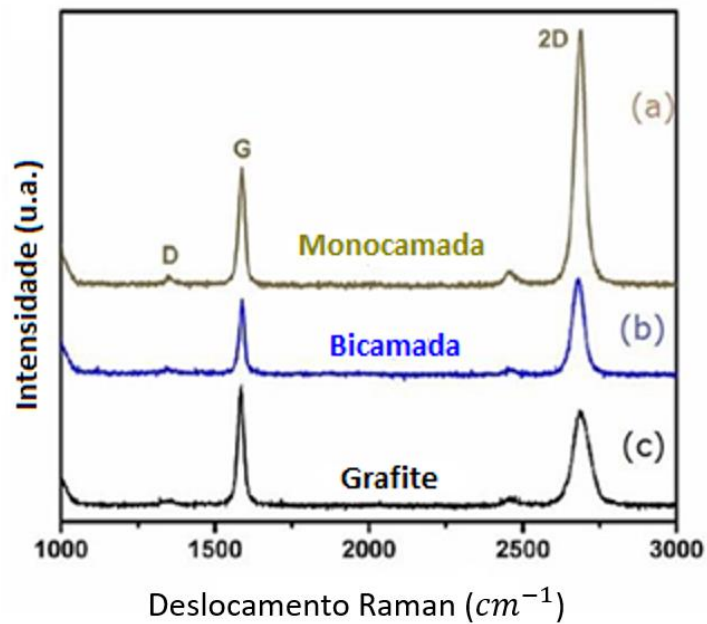


Figura 6 - Espectro de Raman de amostras de grafeno. (a) grafeno puro, (b) bicamada e (c) grafite
Fonte: Adaptado de Novoselov et al. (2004).

Outro resultado da literatura que utilizou *sputtering* para deposição preparou as amostras com *buffer-layers* de Fe, Co, Ni e Cu, com espessuras entre 50-1000 nm como mostra a Figura 7. A deposição foi feita em um substrato de SiO_2 à temperatura ambiente. A temperatura da amostra foi aumentada para $400\text{ }^\circ\text{C}$ em 20 minutos e mantida por 40 minutos para aquecer a amostra uniformemente. Em seguida, o carbono foi depositado nos metais por 1,4 - 27,3 minutos com uma taxa de deposição de 2,2 nm/min. Finalmente a amostra foi resfriada naturalmente à temperatura ambiente (por 3,5 h). Todos as deposições foram realizadas usando magnetron de radiofrequência (pressão de base: $3,0 \times 10^{-4}$ Pa) com plasma de Ar. A potência de radiofrequência foi ajustada para 50 W para os metais e 100 W para C. A Figura 7 ilustra o processo de produção dos referidos filmes de C.

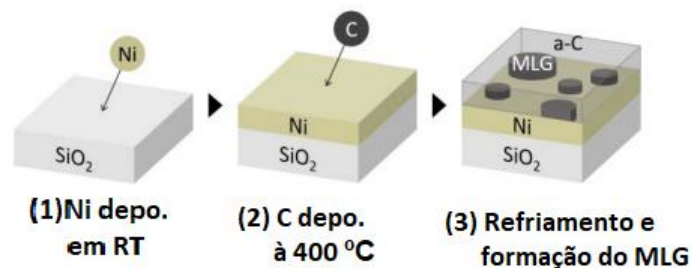


Figura 7 - Ilustração do processo de produção dos filmes de C em *buffer-layer* de Ni sobre substrato de SiO_2
Fonte: Adaptado de Nakajima et al. (2019).

A Figura 8 mostra os espectros de Raman dos *buffer-layers* citados; ressalta-se que para o *buffer-layer* de Cu não há a presença da banda 2D. Os autores informam que embora a presença de defeitos fosse provável, isso não ocorreu, o que pôde ser visto a partir dos resultados de Raman pois não houve presença de deslocamentos nos picos das bandas.

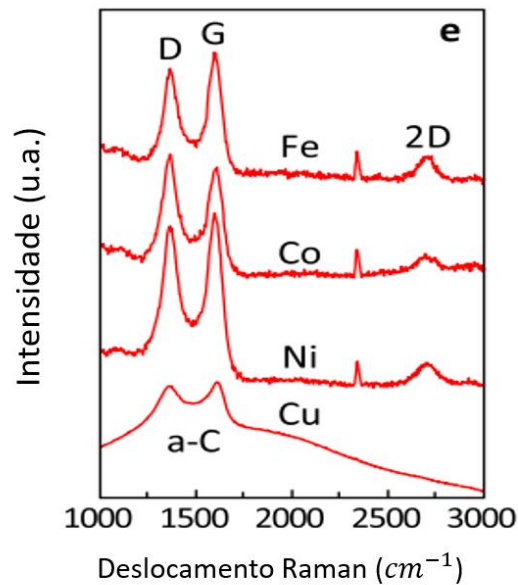


Figure 8 - Espectros de Raman obtidos para filmes de C depositados por *sputtering* em diferentes *buffer-layers*
 Fonte: Adaptado de Nakajima et al. (2019).

A imagem de microscopia eletrônica de transmissão e a de difração de elétrons estão nas Figuras 9 a) e b) para *buffer-layer* de Ni. Podemos ver as multicamadas de grafeno e a distância interplanar de 0.334 nm correspondente aos planos cristalinos do grafeno multicamada com orientação (002).

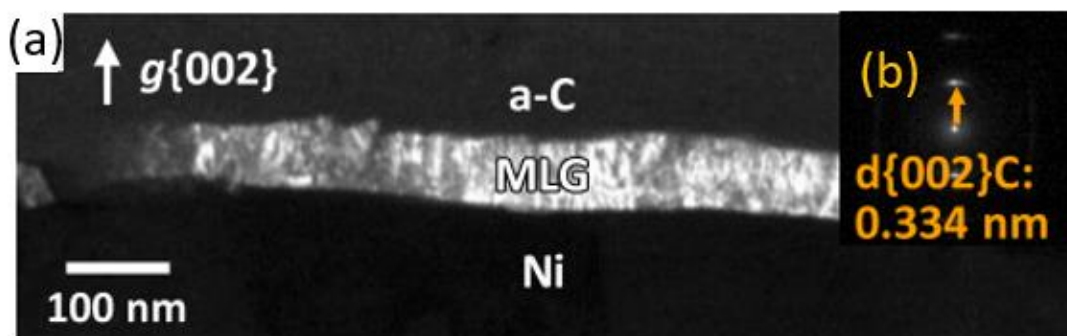


Figura 9 - (a) Microscopia eletrônica de transmissão (b) Difração de elétrons, para filme de C produzido por *sputtering* com *buffer-layer* de Ni
 Fonte: Adaptado de Nakajima et al. (2019).

Multicamadas de grafeno também foram produzidas utilizando alvos de Cobre. Observou-se que a razão I_{2D}/I_G para as amostras com tratamento térmico de 15 e 45 minutos é 0,77 e 0,68, respectivamente, indicando a presença de 4 a 6 camadas de grafeno, enquanto para a amostra com 30 minutos de tratamento térmico a referida razão vale 1,15 indicando muito poucas (1 –3) camadas de grafeno. Para a amostra com 60 minutos de tratamento térmico, a razão I_{2D}/I_G é 0,43 indicando grafeno multicamadas (>9 camadas). A relação I_{2D}/I_G é de 0,77 para tempo de tratamento de até 15 minutos e aumenta para 1,15 quando o tempo de tratamento é aumentado para 30 minutos. Após 30 minutos, a razão diminui gradualmente e atinge 0,43 para 60 minutos de tratamento [31].

Foi também mostrado na literatura que filmes de C de camada única, homogêneos e de grande área podem ser obtidos em metais como Co ou Ni. Neste caso os *buffer-layers* de Co e Ni (espessura de 200 nm) foram depositados a 500 °C em substrato de safira [32], e o C foi depositado em temperatura ambiente e depois submetido a tratamento térmico este é mais um exemplo da literatura que faz uso do *sputtering* para produção de grafeno monocamada.

2.5 Resultados da literatura sobre o fenômeno da limitação óptica em grafeno

Na maioria dos materiais, a limitação óptica é causada por várias interações não lineares entre a luz e a matéria, especialmente absorção não linear, refração não linear e espalhamento não linear.

A limitação óptica é um efeito não linear que consiste em uma diminuição não linear da transmitância de uma amostra quando iluminada por feixe de luz de alta intensidade. Desta forma, a transmissão dependente da intensidade é usada para limitar a intensidade da luz transmitida abaixo de um valor máximo. Os limitadores ópticos encontram aplicações úteis para proteção de sensores, incluindo o olho humano, e de fontes de luz de alta intensidade. De certa forma, a limitação óptica é o inverso da absorção saturável, pois neste último caso um aumento na transmitância é observado em altos níveis de iluminação.

Propriedades de limitação óptica já foram relatadas para famílias de grafeno (nanofolhas, nanofolhas de óxido de grafeno e nanofitas) [1]. A síntese de óxido de grafeno reduzido híbrido com ZnO com propriedades de limitação óptica também foi relatada na literatura [33]. Outros exemplos também podem ser citados como óxido de grafeno covalentemente funcionalizado com ftalocianina de zinco para limitação óptica de banda larga [34] e materiais híbridos de óxido de grafeno com Fe_3O_4 [35], entre outros. Mais recentemente foram relatadas as propriedades de limitação óptica do óxido de grafeno reduzido covalentemente funcionalizado

por complexos de coordenação [36] e as propriedades ópticas não lineares na região do infravermelho de grafeno multicamada preparado por CVD [37]. Entretanto, não há estudos na literatura sobre limitação óptica em regime contínuo para filmes com multicamadas de grafeno produzidos por *sputtering*.

Para estudar as propriedades de limitação óptica foi usado o método Z-scan para obter resultados de transmitância em função da fluência. A Figura 10 mostra a variação da transmitância normalizada em função da fluência de entrada (J/cm^2) para diferentes nanoestruturas de grafeno (GNSs – nanofolhas de grafeno, GONSs – nanofolhas de óxido de grafeno, GONRs – nanofita de óxido de grafeno, GNRs – nanofita de grafeno, MWCNTs – nanotubos de carbono de paredes múltiplas). Os dados também foram incluídos para comparação. Todas as amostras, exceto GONSs, exibiram uma redução gradual na transmitância com o aumento da excitação de 532 para 1064 nm, indicando um efeito limitação óptica de banda larga para os dois casos. Para essas amostras, a transmitância para fluências inferiores a $0,1 \text{ J}/\text{cm}^2$ permaneceu constante, enquanto diminuiu para valores acima de $0,1 \text{ J}/\text{cm}^2$. O limiar da limitação óptica (F_{th}) foi definido por meio do valor da fluência para na qual a transmitância diminui para 50% de seu valor normalizado. A Tabela 1 apresenta esses resultados juntamente com os coeficientes de absorção não lineares. Os efeitos limitação óptica são muito mais fracos em 1064 nm em comparação com aqueles em 532 nm. Cabe destacar a amostra GONS com efeitos de limitação óptica muito fracos em relação as demais, particularmente em 1064 nm. Isso pode ser atribuído à natureza amorfa dos GONSs.

Samples	532 nm		1064 nm	
	F_{th}	α_2	F_{th}	α_2
GONSs	>3	0.29	—	0.12
GNSs	0.5	1.36	6.3	1.16
GONRs	1.0	1.09	4.0	1.40
GNRs	0.7	1.26	3.4	1.60
MWCNTs	1.4	1.05	>10	1.11

Tabela 1 - Resultados de limiar da limitação óptica com os coeficientes de absorção não lineares (α_2) para 532 nm e 1064 nm
Fonte: Feng e Chen (2010).

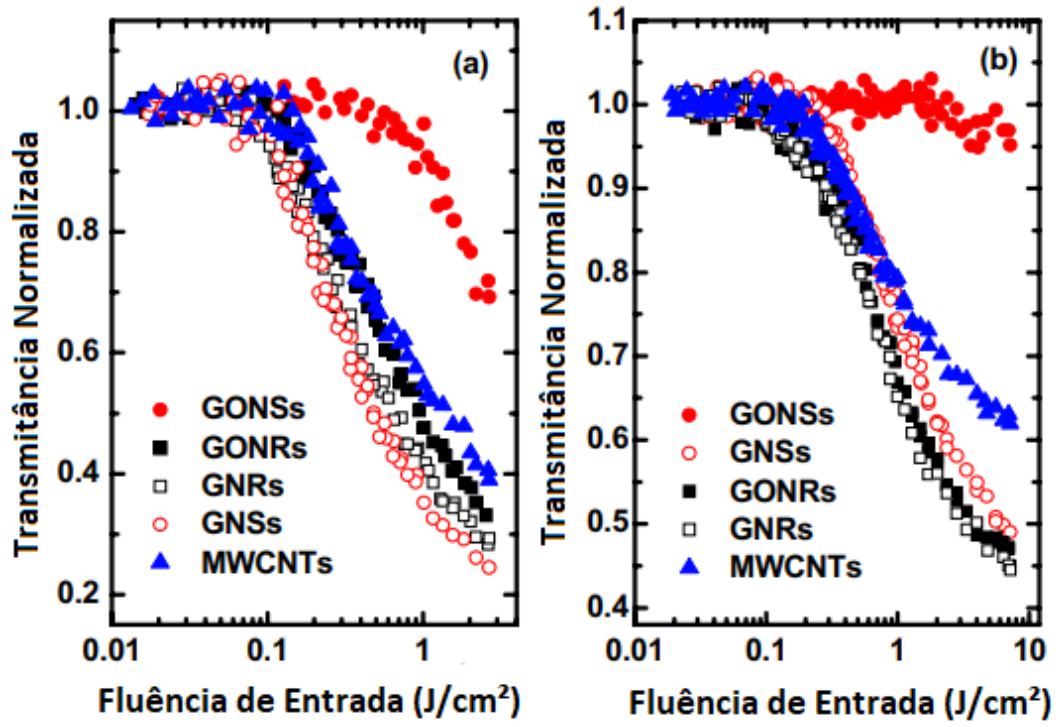


Figura 10 - Resultados de transmitância normalizada em função da fluência de entrada (a) 532 nm e (b) 1064 nm para diferentes filmes

Fonte: Adaptado de Feng e Chen (2010).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Técnicas de *Sputtering*

A técnica de *sputtering* é um dos processos PVD mais utilizados em pesquisas científicas de alta tecnologia. A palavra *sputter* é originária da língua inglesa e, para esse caso específico, significa arrancar átomos, moléculas e até mesmo aglomerados do material alvo por meio da transferência de energia dos íons que incidem sobre esse material. O processo é frequentemente denominado pulverização catódica.

Na deposição de filmes finos por *sputtering*, plasma de gases inertes (geralmente argônio) são empregados. Os íons positivos, provenientes do plasma colidem com um alvo que apresente a composição do filme desejado. Após a colisão, partículas do alvo são ejetadas e parte delas depositam-se no substrato. Essa técnica é bastante versátil, pois materiais de alto ponto de fusão e composições diversas podem ser empregados. Além disso, é possível incluir gases durante o processo, como o oxigênio e o nitrogênio, que podem reagir com os átomos provenientes do alvo e alterar a composição do filme obtido.

3.2 Interação íon-superfície no processo de *sputtering*

Nos processos de deposição por *sputtering* diversas interações físicas resultam das colisões entre os íons do plasma e os átomos da superfície dos materiais sólidos (alvos) a partir dos quais se deseja depositar o referido material em substratos a fim de formar filmes finos [39]. O material alvo comumente sofre processos como a geração de discordâncias em sua estrutura cristalina, a implantação de íons do plasma e a pulverização catódica. Um esquema que ilustra o processo de pulverização catódica é mostrado na Figura 11.

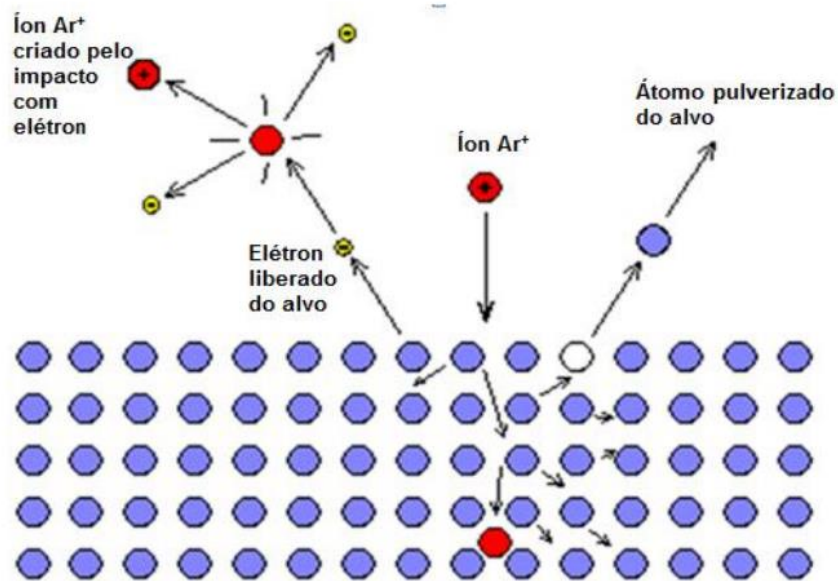


Figura 11 - Representação do processo de pulverização catódica (sputtering)

Fonte: Adaptado de Marder (2015).

A pulverização ocorre quando íons do plasma colidem com átomos da superfície do alvo, onde cada íon transfere seu momento linear e energia cinética para um átomo alvo e demais átomos próximos a região da colisão. De acordo com a lei da conservação de energia, o processo resulta na liberação de elétrons do alvo e nas ejeções de átomos da superfície do alvo. Os átomos ejetados percorrem trajetórias em todas as direções e colidem em diversas regiões da câmara de deposição, alguns atingindo o substrato [26]. Os átomos que incidem sobre o substrato nele se aderem por adsorção física (fisissorção). Podem também ocorrer implantações de íons do plasma para dentro do filme devido às altas energias de colisão envolvidas no processo [38].

3.3 Magnetron *Sputtering*

O equipamento de magnetron *sputtering* tem como principal característica a utilização de um campo magnético transversal ao campo elétrico gerado na região do alvo para promover modificações importantes no processo de deposição [40]. Esse equipamento é formado pela câmara principal, que possui uma saída para o sistema de bombas e uma entrada para o gás responsável por gerar o plasma e por dois eletrodos, conectados por fontes radiofrequência e/ou corrente direta, que atuam como catodo e anodo na aplicação de uma diferença de potencial elétrico entre eles [40]. Abaixo do catodo estão localizados os ímãs responsáveis pela geração

do campo magnético que confina o plasma próximo ao alvo. Esse confinamento tem algumas vantagens: aumentar a taxa de deposição, estabilizar o plasma em pressões menores, propiciar um fluxo direcionado de partículas incidindo sobre o alvo e aumentar a densidade dos filmes depositados [40].

3.4 Deposição dos filmes de C sobre o *buffer-layer* de cobalto

Nesse trabalho as deposições dos filmes finos foram efetuadas através da técnica de Magnetron *sputtering*, utilizando alvos de Co e C (ambos com pureza de 99,999%), sobre substratos de Si com orientação cristalográfica (111), cujas superfícies foram limpas com os procedimentos de limpeza do Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) do IFUSP. No referido laboratório foram feitas as deposições citadas usando o equipamento mostrado na Figura 12.

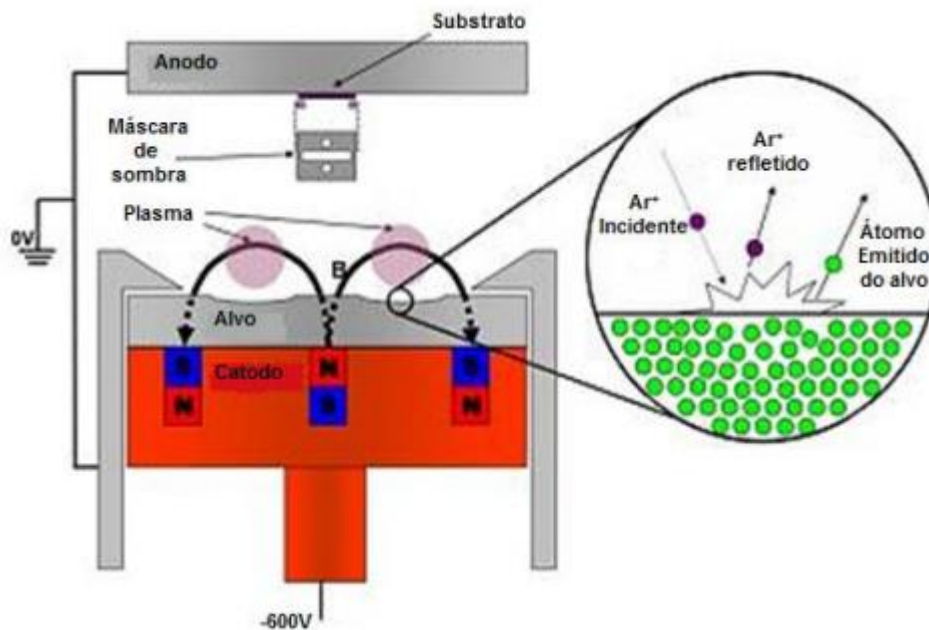


Figura12. Sistema de sputtering usado para deposição.

O processo de limpeza da superfície das lâminas segue a seguinte sequência: água deionizada, seguida de detergente neutro por 30 minutos a 45 °C, enxágue com água deionizada, álcool etílico para remoção da presença de umidade da superfície, e secagem realizada com N₂ seco em um fluxo controlado. Foram usados os seguintes parâmetros para a deposição dos filmes: para a deposição do carbono feita a 400 °C foi usada a potência de 75 W e tempos que variaram de 1 a 60 minutos; para a deposição do *buffer-layer* de Co realizada à 400 °C, com

potências de 100 W, foi usado o tempo de deposição de 30 minutos. Esses resultados estão na Tabela 2. Foi também feita uma deposição do carbono (sobre o *buffer-layer* de Co) por 60 minutos, sem aquecimento, seguida de tratamento térmico. Neste caso o *buffer-layer* de Co foi depositado com 30 minutos, com potência de 75 W a 500 °C (esta amostra não está contida na Tabela 2) foi usado também um filme produzido em trabalho anterior do grupo com deposição do carbono (sobre o *buffer-layer* de Co por 60min).

Foi também realizada a deposição de Co sobre o substrato de silício para a determinação de sua espessura. Neste caso foi coberta uma parte do filme de Co para que fosse formado um “degrau” que permitisse a determinação da espessura.

Para determinação da taxa de deposição, o filme de C foi depositado diretamente sobre o silício usando temperatura de 400 °C e intervalo de tempo de 10 minutos. Assim como no caso anterior foi coberta uma parte do filme de C para que fosse formado um “degrau” que permitisse a determinação da espessura.

Cabe acrescentar que a deposição do metal (Co) em temperaturas elevadas aumenta sua cristalinidade [32]. Em altas temperaturas de deposição do Co, a mobilidade dos átomos é aumentada gerando uma camada de *buffer* com maior homogeneidade e cristalinidade.

Substrato	Si <111>	Si <111>	Si <111>	Si <111>	Si <111>	Si <111>
Temperatura Co (°C)	400	400	400	400	400	400
Temperatura C (°C)	400	400	400	400	400	400
Potência Co (W)	100	100	100	100	100	100
Potência C (W)	75	75	75	75	75	75
Tempo Co (min.)	30	30	30	30	30	30
Tempo C (min.)	1	5	10	15	30	60
Pressão base (10⁻⁶ Torr)	5	5	5	5	5	5

Tabela 2 - Parâmetros utilizados nas deposições de filmes finos

O fluxograma e a Figura 12, ilustram as etapas do processo utilizado para a deposição do filme de C.

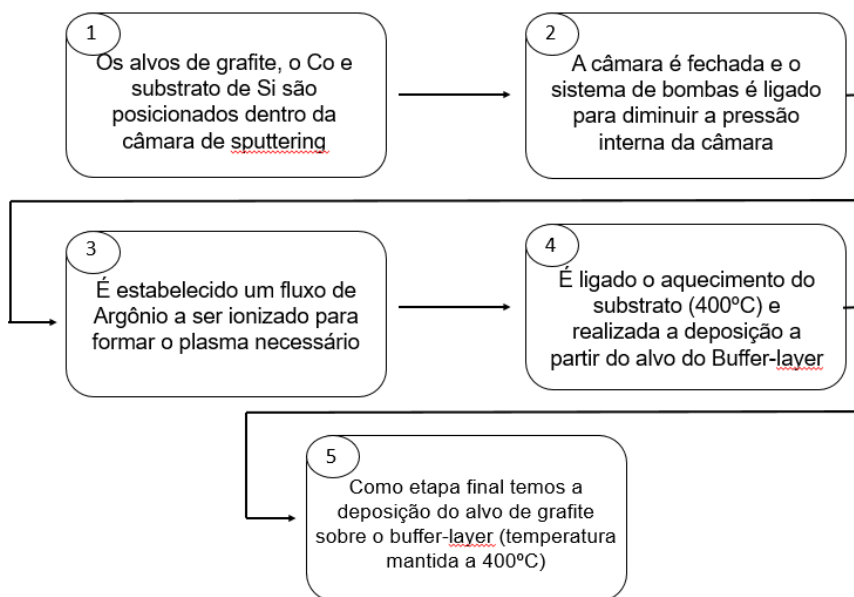


Figura 12 - Representação do processo de filmes finos de C, por sputtering, sobre *buffer-layer* de Co

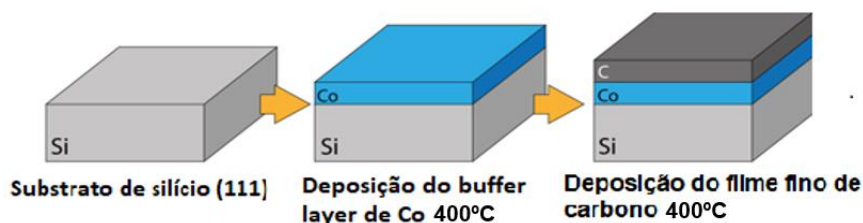


Figura 13 - Representação do processo de pulverização catódica (*sputtering*)

3.5 Espectroscopia Raman

Para obter informações qualitativas relacionadas aos estágios de cristalização dos filmes de C, foram realizadas medidas de espectroscopia Raman nas amostras usando um espectrômetro WITEC Confocal Raman Microscope Alpha 300 R que opera com um laser verde em 532 nm.

A espectroscopia Raman é uma técnica de alta resolução que pode proporcionar informação química e estrutural de quase qualquer material, composto orgânico ou inorgânico permitindo assim sua identificação. Sua análise se baseia no laser, monocromática, colimada, coerente e de determinada frequência. Somente uma pequena porção da luz é espalhada inelasticamente frente às rápidas mudanças de frequência, devido à sua interação com a matéria,

sendo uma característica intrínseca do material analisado que independe da frequência da luz incidente [42].

É uma técnica que usa uma fonte de laser, que ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente do incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico e não é de interesse, sendo denominado espalhamento Rayleigh. Entretanto, o mais importante é o efeito inelástico, também conhecido como efeito Raman, que possibilita obter muitas informações importantes sobre a composição química do objeto em análise a partir dessa diferença de energia. Isto gera uma assinatura da composição química de cada material irradiado, também conhecido como fingerprint. Esta técnica é aplicada diretamente sobre a amostra em questão, não sendo necessário fazer uma preparação especial no material. Além do mais, não há alteração na superfície que se faz a análise [41].

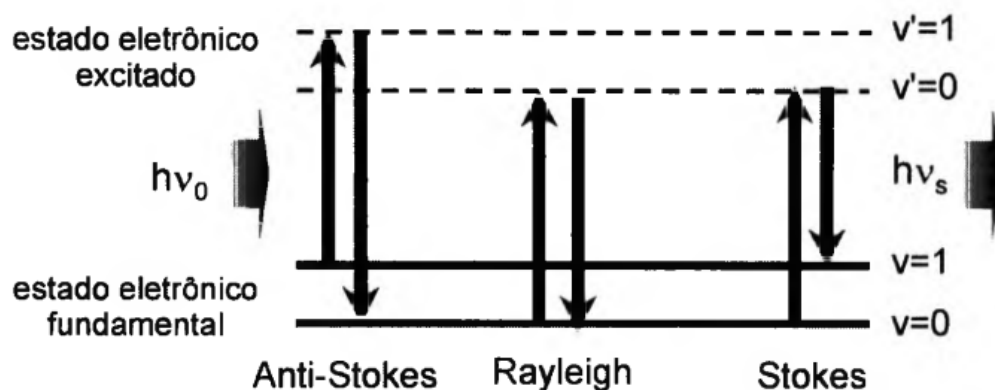


Figura 14 - Esquema geral representando o espalhamento de luz. Os traços contínuos são níveis de energia próprios da substância em estudo e os tracejados são níveis transitórios de tempo de vida muito curtos (da ordem de femtosegundos, ou 10^{-15} s); $h\nu_0$ é a energia da radiação incidente e $h\nu_s$ refere-se à radiação espalhada
Fonte: De Faria, Afonso e Edwards (2015).

A interação entre a radiação eletromagnética incidente e o material provoca um aumento ou diminuição de energia ΔE ; assim, um fóton de mesma energia e de frequência ν , então é emitido ou absorvido. A equação 1, descreve esse fenômeno, com h representando a constante de Planck ($h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s) [43].

$$\Delta E = h\nu \quad (1)$$

Essa interação causa vibrações que provocam mudanças na polarizabilidade das moléculas do material irradiado. Por isso, a espectroscopia Raman mede a variação de vibração quando a molécula está sob a interação de uma onda eletromagnética.

A seção transversal de choque é expressa por:

$$C = k \left(\frac{\partial \chi}{\partial \omega} \right)^2 \quad (2)$$

Sendo:

C: Seção transversal de choque (m²)

k: Vetor de onda do fóton incidente (m⁻¹)

χ : Polarizabilidade (C². m². J⁻¹)

ω : Frequência do fóton incidente (Hz)

Assim, analisando a frequência e intensidade desses fótons, podemos determinar a estrutura cristalina do material, pois as vibrações dos átomos e moléculas são específicas para cada elemento químico [43].

Como não há somente um tipo de vibração, uma vez que geralmente as espécies químicas presentes são complexas, a radiação espalhada inelasticamente é constituída por um número muito grande de diferentes frequências (ou componentes espectrais) as quais precisam ser separadas e terem suas intensidades medidas. Cada espécie química, seja um pigmento, corante, substrato, aglutinante, veículo ou verniz, fornece um espectro que é como sua impressão digital, permitindo sua identificação inequívoca ou, por exemplo, a detecção de alterações químicas decorrentes de sua interação com outras substâncias ou com a luz [42].

3.6 Microscopia de força atômica

O Microscópio de Força Atômica é uma das ferramentas mais poderosas de análise de topografia de superfícies, especificamente para superfícies com dimensões que variam de nanômetros a um décimo de milímetro [44].

Seu princípio fundamental de funcionamento se dá por uma sonda/ponta presa em um cantilever que varre a superfície da amostra a ser analisada. Um laser incide sobre o cantilever e sua reflexão é coletada por um fotodiodo sensível a variação de posição, cujo sinal obtido é

enviado para o computador; de acordo com a curvatura do cantilever registrada durante a varredura da amostra, gera-se um gráfico da amplitude de oscilação da superfície da amostra [45].

Para medidas de AFM foi usado o microscópio LensAFM com controlador Nanosurf C3000 usando pontas de AFM modelo TAP 190 Al-G operando no modo de contato intermitente, mostrado na Figura 16.

O microscópio AFM foi acoplado ao sistema ótico do microscópio confocal Raman modelo Alpha 300R para localizar e focalizar a região da amostra com lentes objetivas 10x (Nikon). A medida foi realizada no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN) do Instituto de Química da USP.

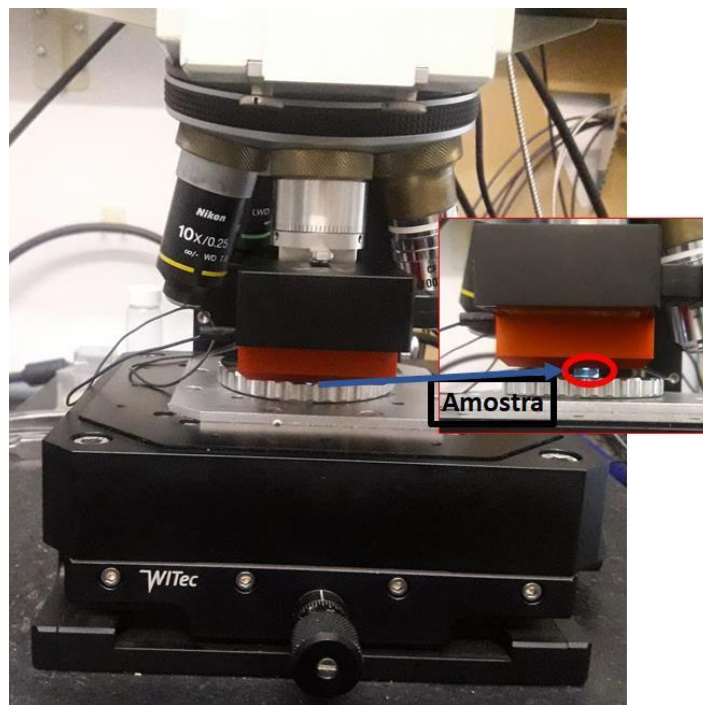


Figura 15 - Microscópio LensAFM (NanoSurf) acoplado ao controlador C3000 (NanoSurf)

Fonte: Bordon (2019)

3.7 Microscopia eletrônica de transmissão

A fim de observar as multicamadas de grafeno, foi utilizado o microscópio eletrônico de transmissão disponibilizado pelo IPEN/SP.

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão é muito utilizada para analisar as menores estruturas nos materiais e sua principal característica é a grande resolução de imagem

com base no pequeno comprimento de onda dos elétrons [47]. Para essa técnica são necessárias amostras muito finas, pois um feixe de elétrons precisa atravessar a amostra para que as micrografias sejam obtidas [48]. No microscópio eletrônico de transmissão (MET) o feixe de elétrons é produzido por meio do aquecimento de um filamento em vácuo, onde os elétrons são acelerados por uma diferença de potencial em direção à abertura do anodo.

A técnica de moagem e decantação foi adotada para a preparação das amostras para o ensaio de microscopia eletrônica. Um pequeno pedaço do filme foi moído em um almofariz de ágata. Por fim, o pó obtido foi disperso em água deionizada e, posteriormente, depositado sobre uma tela com filme ultrafino de carbono para a análise no microscópio.

3.8 Medidas de limitação óptica

As medidas de limitação óptica foram obtidas através do arranjo mostrado na Figura 17.

A transmitância óptica das amostras em função da potência de excitação foi medida em 980 nm, com um laser de bombeio (CW), operando até 1 W. O feixe de laser de excitação foi focado na amostra usando uma objetiva de 10x. A área do ponto de foco foi medida e o valor obtido foi de aproximadamente de $1327 \mu\text{m}^2$. O sinal transmitido foi focado em um fotodiodo de silício. A dependência da potência de excitação com a transmitância foi previamente obtida para substratos com apenas o *buffer-layer* de Co para garantir que os resultados obtidos fossem atribuídos somente aos filmes finos de carbono.



Figura 16 - Ilustração do arranjo experimental usado para medidas de transmitância em função da potência de excitação

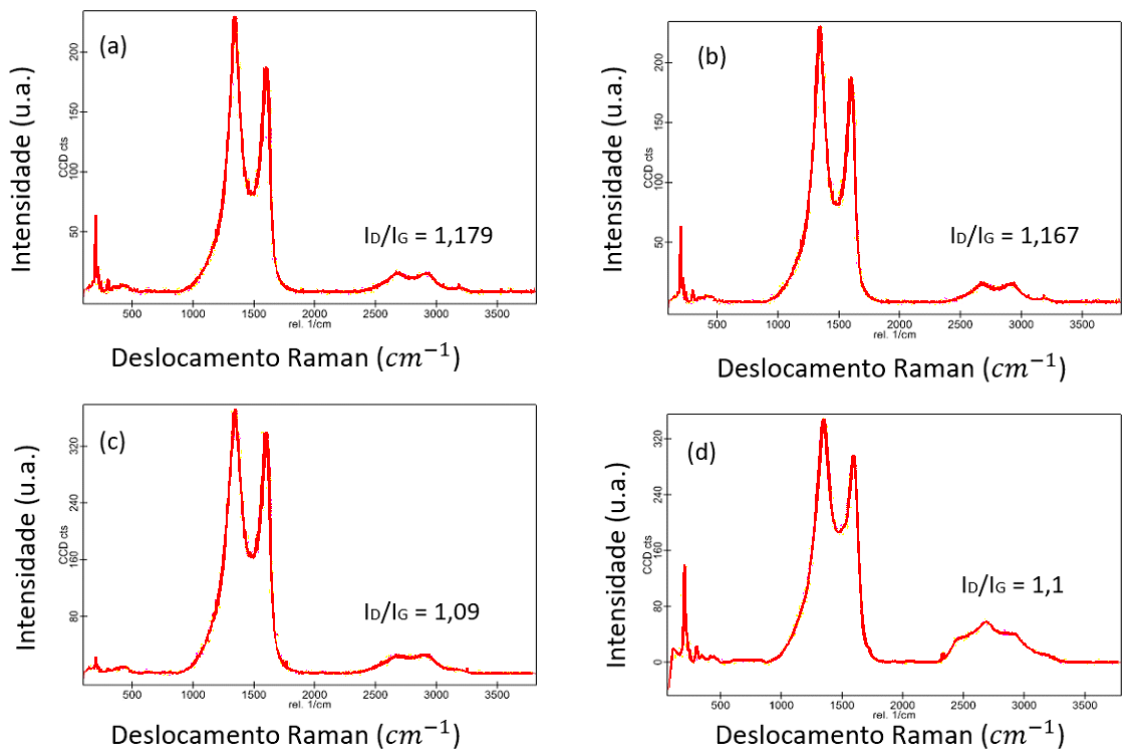
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Resultados de Microscopia Raman

Neste capítulo serão apresentados os resultados de Raman e suas respectivas limitações ópticas, para todas as amostras produzidas usando os parâmetros mostrados na Tabela 2.

4.1.1 Resultados de Microscopia Raman

A seguir apresentamos os espectros de Raman do filme de C depositados por 1, 5, 10, 15, 30 e 60 minutos (400 °C), sem tratamento subsequente, sobre o *buffer-layer* de Co. As razões I_D/I_G , são apresentadas para todos os casos. As bandas D, G e 2D foram ajustadas por curvas Gaussianas para na sequência encontrarmos as razões das intensidades integradas (I_D/I_G e I_{2D}/I_G).



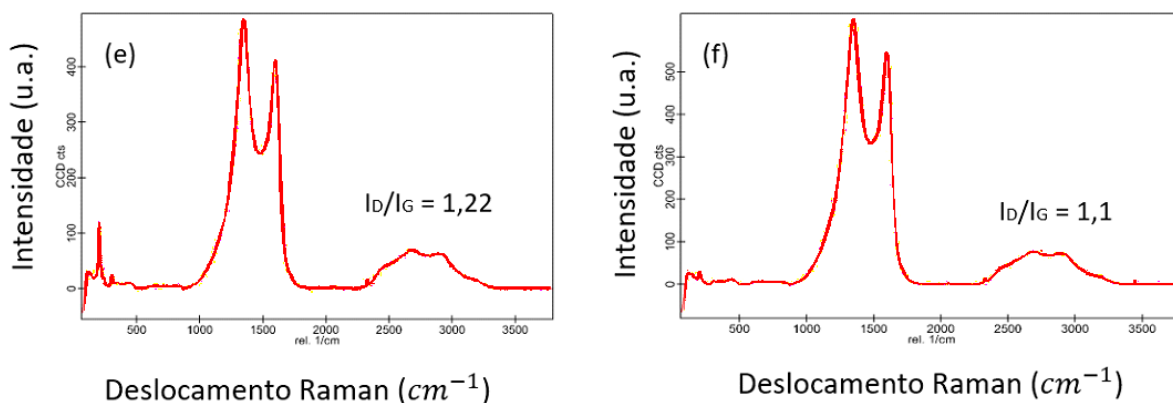


Figura 17 - Espectro de Raman de todas as amostras produzidas com diferentes tempos de deposição (em minutos) para o filme de C sobre o *buffer-layer* de Co a) 1, b) 5, c) 10, d) 15, e) 30 e f) 60

A seguir apresentamos os espectros de Raman dos filmes de C depositados por 60 minutos, com e sem tratamento subsequente, sobre o *buffer-layer* de Co. As razões I_D/I_G , são apresentadas para todos os casos. Como esperado o tratamento térmico promoveu a formação de mais fases cristalinas do grafeno.

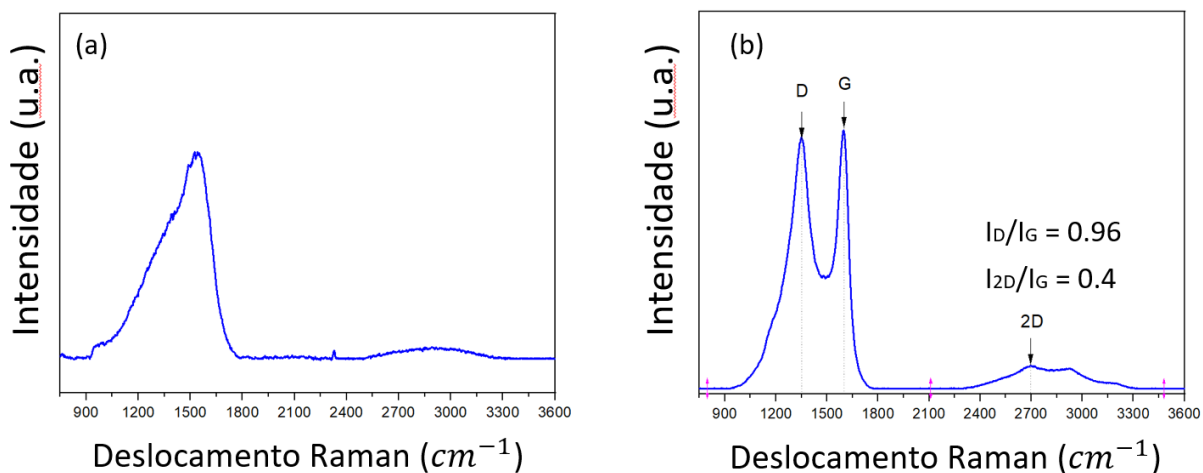


Figura 18 - Espectro de Raman das amostras produzidas com os filmes de C depositados por 60 minutos, sobre o *buffer-layer* de Co a) sem tratamento e b) com tratamento

Os resultados mostram a formação da banda 2D em todos os casos e a presença das bandas D e G, sem nenhuma superposição. Com relação as intensidades relativas das bandas D e G notamos que a banda D supera a G em todas as amostras cujos filmes de C foram depositadas em 400 °C. Para o caso do filme de C depositado em temperatura ambiente notamos a presença de uma larga banda antes do tratamento (superposição das bandas D e G); após o tratamento são formadas as bandas D e G (centradas em 1349 e 1598 cm^{-1} , respectivamente), sendo que a segunda tem intensidade um pouco maior do que a primeira (figura 17). Uma larga banda em 2D também é observada, centrada em 2692 cm^{-1} . Com relação a razão I_D/I_G

destacamos o maior valor de 1,22 para a amostra com deposição para o filme C de 5 minutos. Este resultado indica que está é a amostra que possui menor cristalinidade do que as demais.

A Figura 19 mostra os resultados da razão I_{2D}/I_G em função do número de camadas obtido da literatura [48].

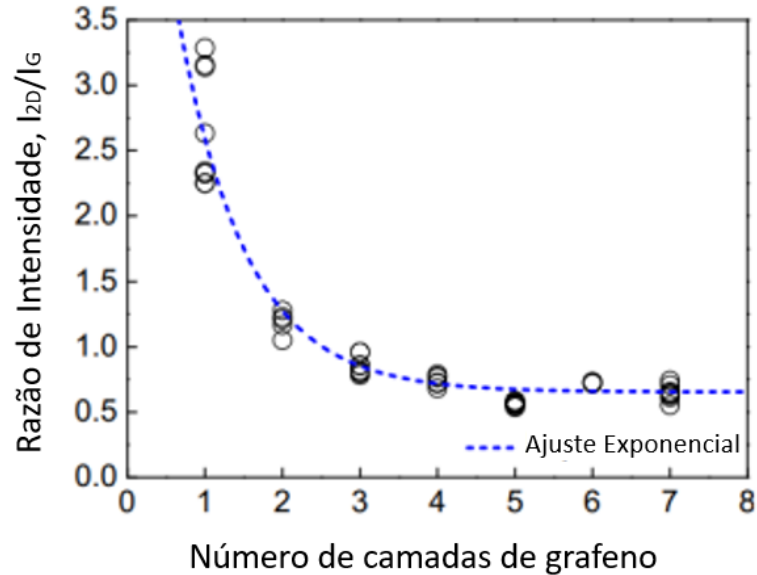


Figura 19 - Resultados de I_{2D}/I_G em função do número de camadas de grafeno
Fonte: Adaptado de Kumar et al. (2021).

A Tabela 3 apresenta resultados de I_{2D}/I_G para todas as amostras. Os resultados obtidos na Tabela 3, e comparados com a Figura 19 da literatura [48] indicam formação de multicamadas de grafeno para todos os casos.

tempo de deposição	Razão I_{2D}/I_G
1 minuto	0,53
5 minutos	0,51
10 minutos	0,47
15 minutos	0,41
30 minutos	0,4
60 minutos	0,4
60 minutos *	0,4

Tabela 3 - Resultado da razão I_{2D}/I_G e respectivo número de camadas para todas as amostras produzidas

*amostra com tratamento térmico posterior (30 minutos à 500 °C).

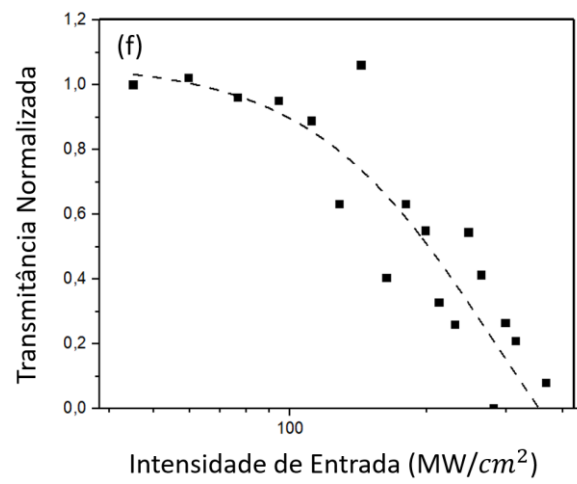
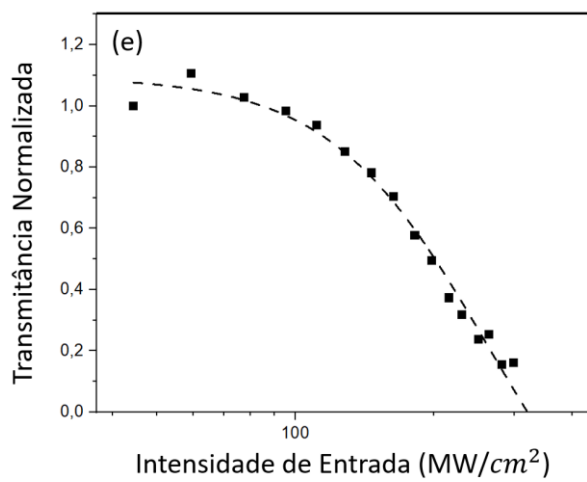
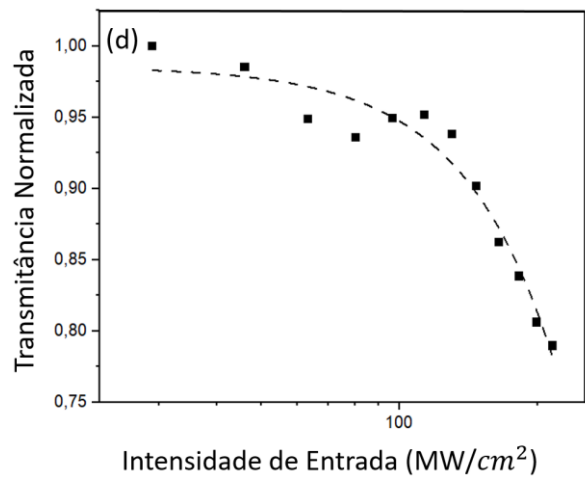
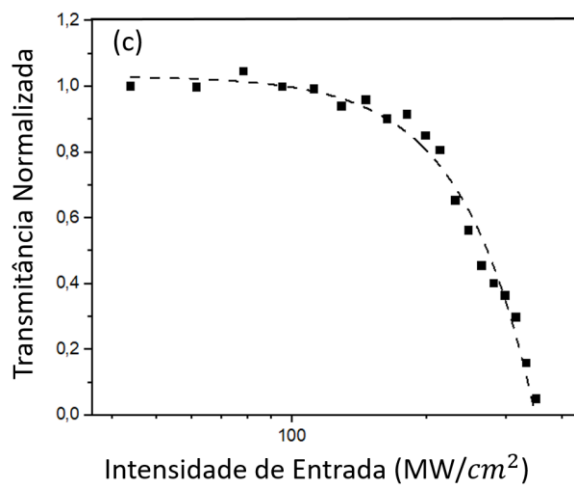
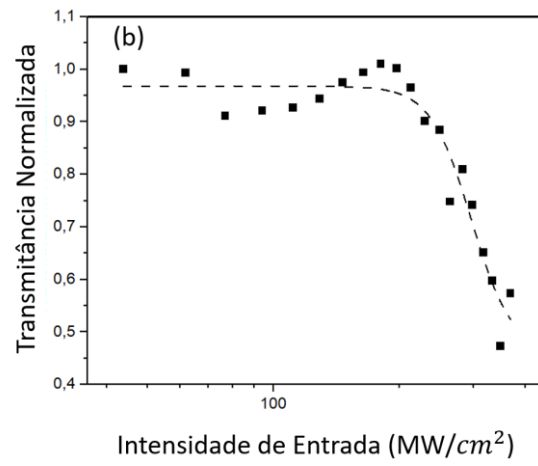
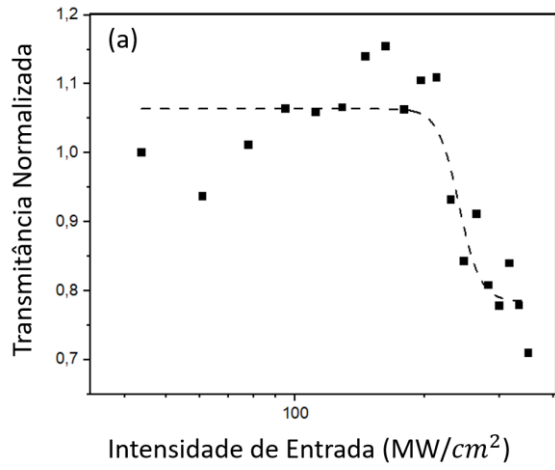
4.2 Resultados das medidas de limitação óptica

Apresentamos a seguir os resultados de transmitância normalizada para todas as amostras produzidas usando o arranjo experimental mostrado na Figura 17.

Podemos notar para todos os casos o comportamento não linear para transmitância nos levando a concluir que o material tem aplicações em limitação óptica. Cabe acrescentar que as medidas feitas em filmes, somente com Co depositado, apresentaram ausência de não linearidade. Desta forma os resultados obtidos, referem-se, exclusivamente, ao caráter não linear dos filmes de C. Limitadores ópticos são dispositivos que apresentam alta transmitância para baixas intensidades de luz incidente e, ao contrário, baixa transmitância para altas intensidades. Podem ser usados como protetores contra danos em sensores ópticos e olhos humanos. Efeitos similares foram vistos na literatura para várias famílias de grafeno (nanofolhas de grafeno, nanofolhas de óxido de grafeno, nanofita de óxido de grafeno, nanofita de grafeno, nanotubos de carbono de paredes múltiplas) usando nesse caso laser de femtosegundos [11].

Como foi discutido anteriormente por alguns autores, o comportamento de limitação óptica é atribuído a um mecanismo de aquecimento induzido no qual o espalhamento não linear desempenha um papel importante [11,49,50]. De fato, a excitação pelo laser (foto induzida) conduz ao aquecimento do filme de C contribuindo para o aumento do efeito de limitação óptica. O referido aquecimento dos átomos de carbono expande suas estruturas, transformando-as em centros de espalhamento. Assim sendo, ocorrem vibrações mais intensas da rede cristalina o que acentua o efeito de limitação óptica.

Investigações importantes sobre propriedades ópticas não lineares e aplicações como limitadores ópticos foram reportados na literatura com laser pulsado operando a 532 e 1064 nm [11,49,50]. O presente trabalho é o primeiro trabalho que faz estudos de transmitância 980 nm usando o laser CW de baixa intensidade [51].



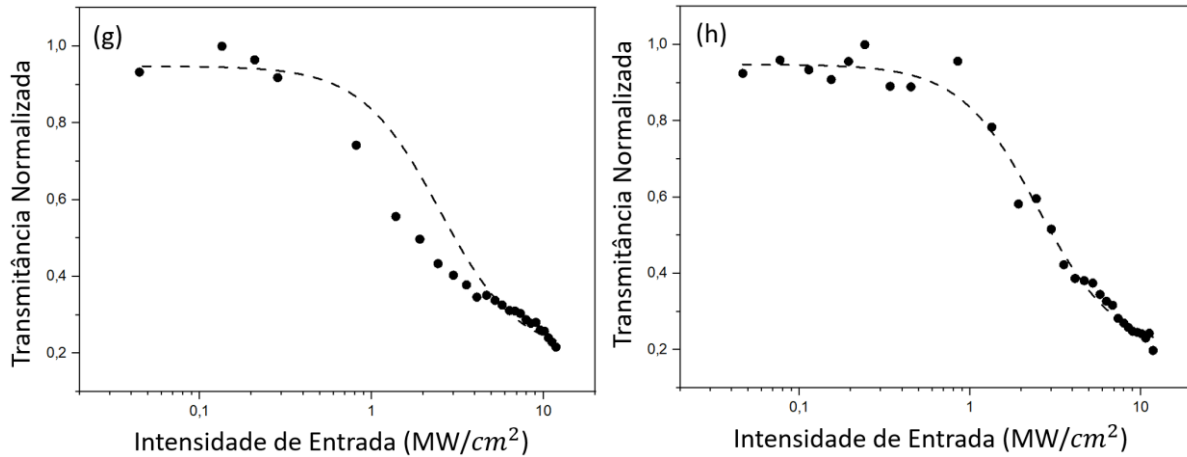


Figura 20 - Resultados da transmitância normalizada pela intensidade de entrada, para as amostras produzidas com diferentes tempos de deposição: a) 1 b) 5 c) 10 d) 15 e) 30 f) 60 minutos. A amostra que foi tratada após a deposição é também mostrada: g) antes e h) após tratamento

4.3 Resultados de Microscopia eletrônica de Transmissão

As Figuras 21(a) e 21(b) mostram imagens de microscopia eletrônica de transmissão e de difração de elétrons para o filme de C depositado sobre o *buffer-layer* de Co por 10 minutos (400 °C), sem tratamento subsequente. Podemos notar a presença de multicamadas de grafeno de diferentes quantidades. A distância interplanar de 0,35 nm pode ser observada correspondendo ao plano cristalino (002) característico do grafeno.

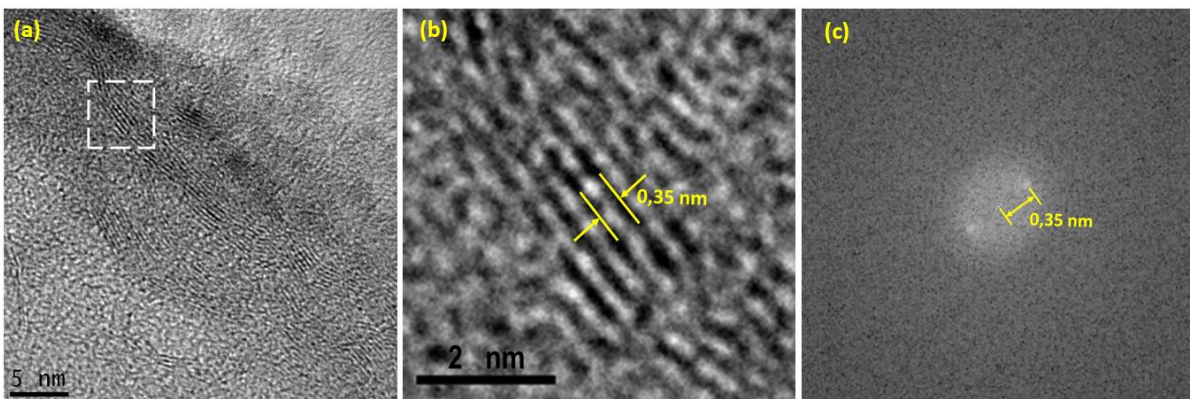


Figura 21 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra com 10 minutos de deposição (400 °C) e as multicamadas de grafeno (b) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em diferente escala (c) difração de elétrons obtida por transformada de Fourier (distância interplanar de 0,35 nm)

As Figuras 22(a) e 22(b) mostram imagens de microscopia eletrônica de transmissão e de difração de elétrons para o filme de C depositado sobre o *buffer-layer* de Co por 60 minutos (sem aquecimento), com tratamento subsequente. Podemos notar novamente a presença de multicamadas de grafeno de diferentes quantidades. A distância interplanar de 0,35 nm pode

ser também observada correspondendo ao plano cristalino (002) característico do grafeno. A Figura 22(c) mostra o resultado da difração de elétrons obtidos por transformada de Fourier.

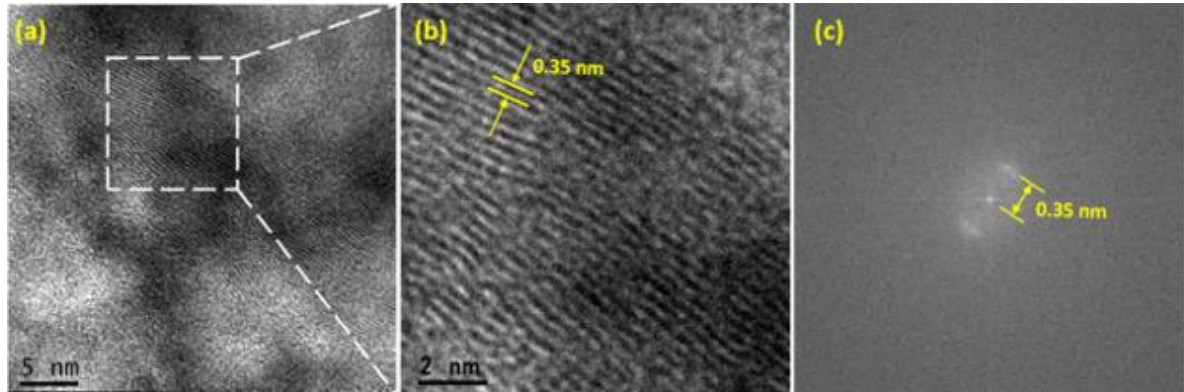


Figura 22 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra com 60 minutos de deposição (sem aquecimento), com tratamento subsequente e as multicamadas de grafeno (b) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em diferente escala (c) difração de elétrons obtida por transformada de Fourier (distância interplanar de 0,35 nm)

As Figuras 23(a) e 23(b) mostram imagens de microscopia eletrônica de transmissão e de difração de elétrons para o filme de C depositado sobre o *buffer-layer* de Co por 1 minutos (400 °C), sem tratamento subsequente. Podemos notar a presença de multicamadas de grafeno em quantidades menores do que no caso anterior. A distância interplanar de 0,35nm pode ser novamente observada correspondendo ao plano cristalino (002) característico do grafeno.

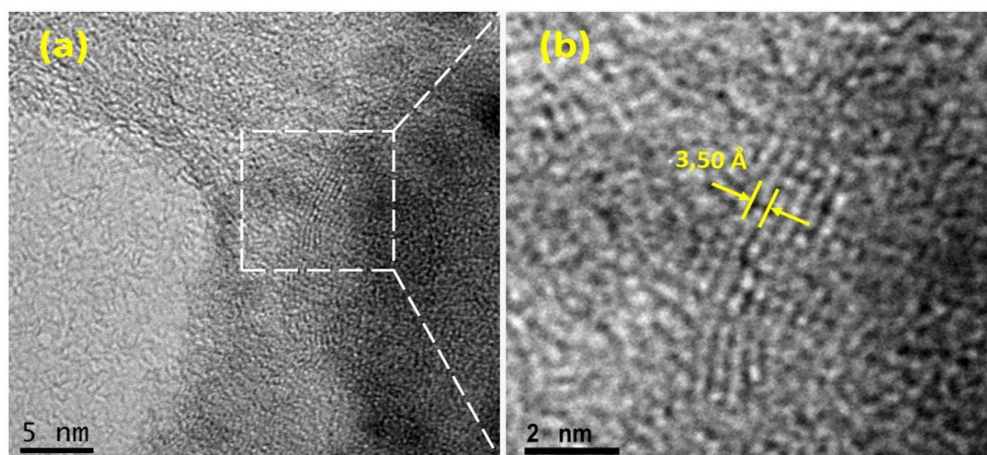


Figura 23 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra para o filme de C depositado por 1 minuto e as multicamadas de grafeno (b) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão em diferente escala

Comparando os resultados anteriores notamos que a razão I_{2D}/I_G diminui com o aumento do tempo de deposição o que indica que o número de camadas tende a aumentar. O menor tempo de deposição de 1 minuto tem a maior razão dada por 0,53. Os resultados obtidos indicam

que muito provavelmente os filmes de C depositados por 15 e 30 minutos devem apresentar multicamadas de grafeno.

4.4 Resultados de AFM

A Figura 24 a seguir mostra os resultados de AFM para o *buffer-layer* de Co depositado sem o filme de C para determinação da espessura (51.5 nm) e rugosidade (3,502 nm). Foi possível determinar a espessura graças ao procedimento apresentado na seção 3.4 que permitiu a formação de um “degrau”. A rugosidade é determinada pelo programa Gwyddion. A Figura 25 (a) e (b) mostram imagem de AFM para o filme C depositado sobre o *buffer-layer* de Co por 60 minutos, com e sem tratamento térmico. As rugosidades obtidas foram de 13.76 nm e 20.55 nm para os filmes, antes e após o tratamento, respectivamente.

Para o caso das amostras das Figuras 26 (a) e (b) que se referem a imagem de AFM dos filmes de C depositados sobre o *buffer-layer* de Co, por 1, 15 e 30 minutos, sem tratamento subsequente, as rugosidades obtidas foram de 14.8, 11.82 e 13.08 nm, respectivamente.

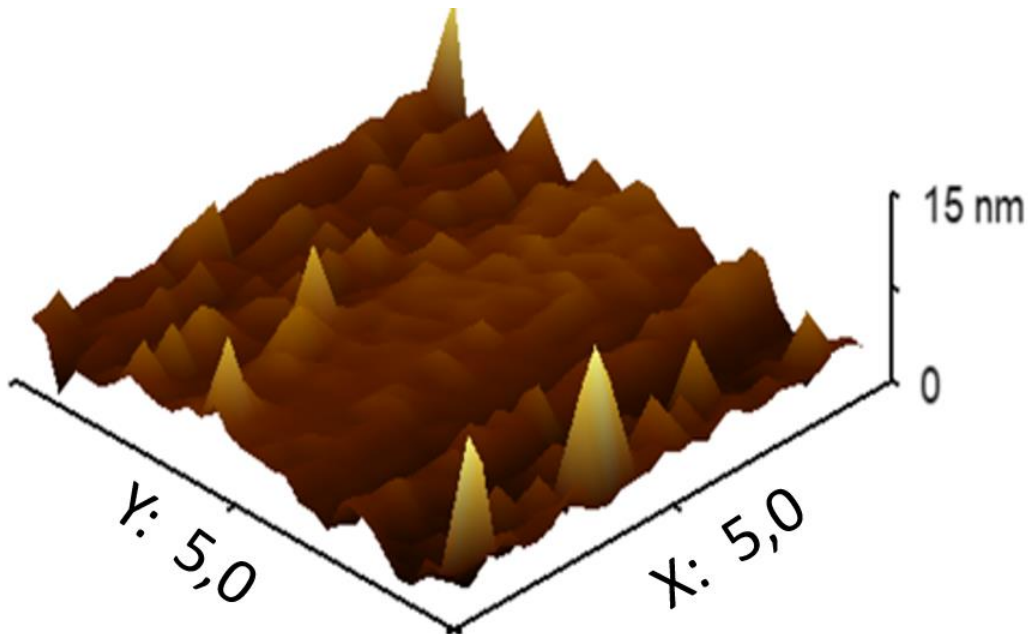


Figura 24 - Medidas de AFM para o filme de Co depositado por 30 minutos sobre o substrato de silício (400 °C)

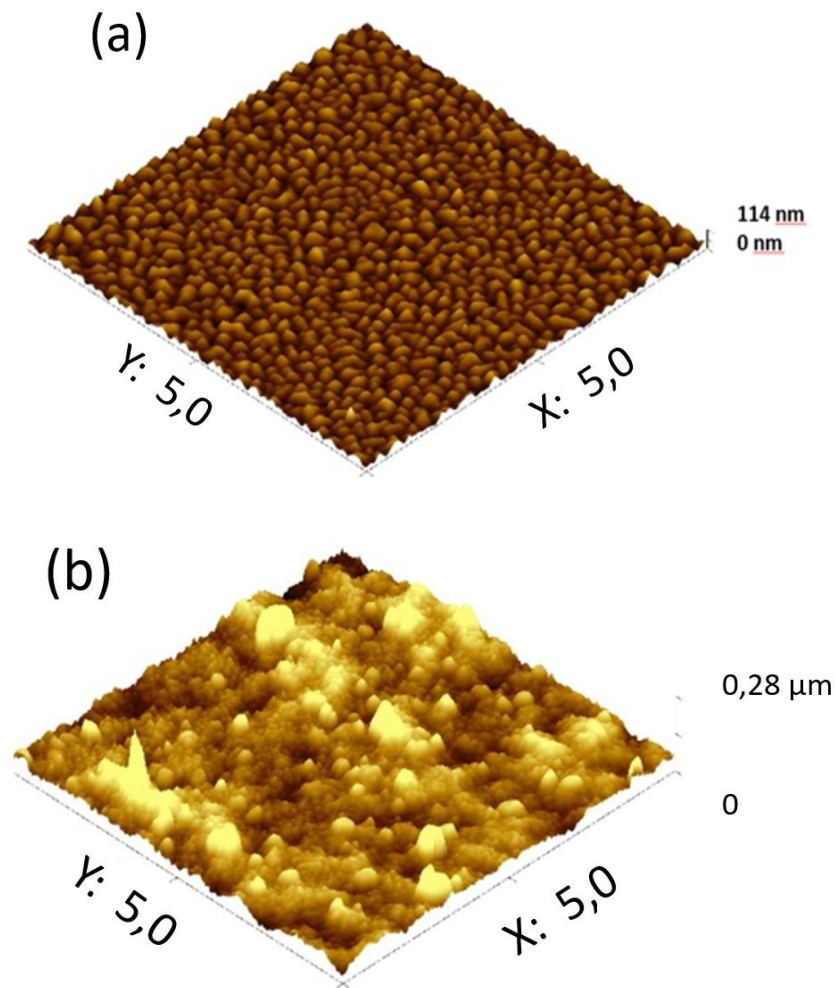


Figura 25 - Medidas de AFM para o filme de C depositado por 60 minutos sobre o *buffer-layer* de Co (depositado por 30 minutos a 500 °C). (a) antes do tratamento e (b) depois do tratamento

Notamos que o tratamento promoveu o crescimento de ilhas de grafeno no *buffer-layer* de Co, como resultado da difusão de átomos através do filme Co, o que justifica o aumento da rugosidade.

Apresentamos a seguir as Medidas de AFM para o filme de C (depositado a 400 °C) sem tratamento térmico, sobre o *buffer-layer* de Co (depositado por 30 minutos a 500 °C) durante os seguintes intervalos de tempo: (a) 1 minuto, (b) 15 minutos e (c) 30 minutos.

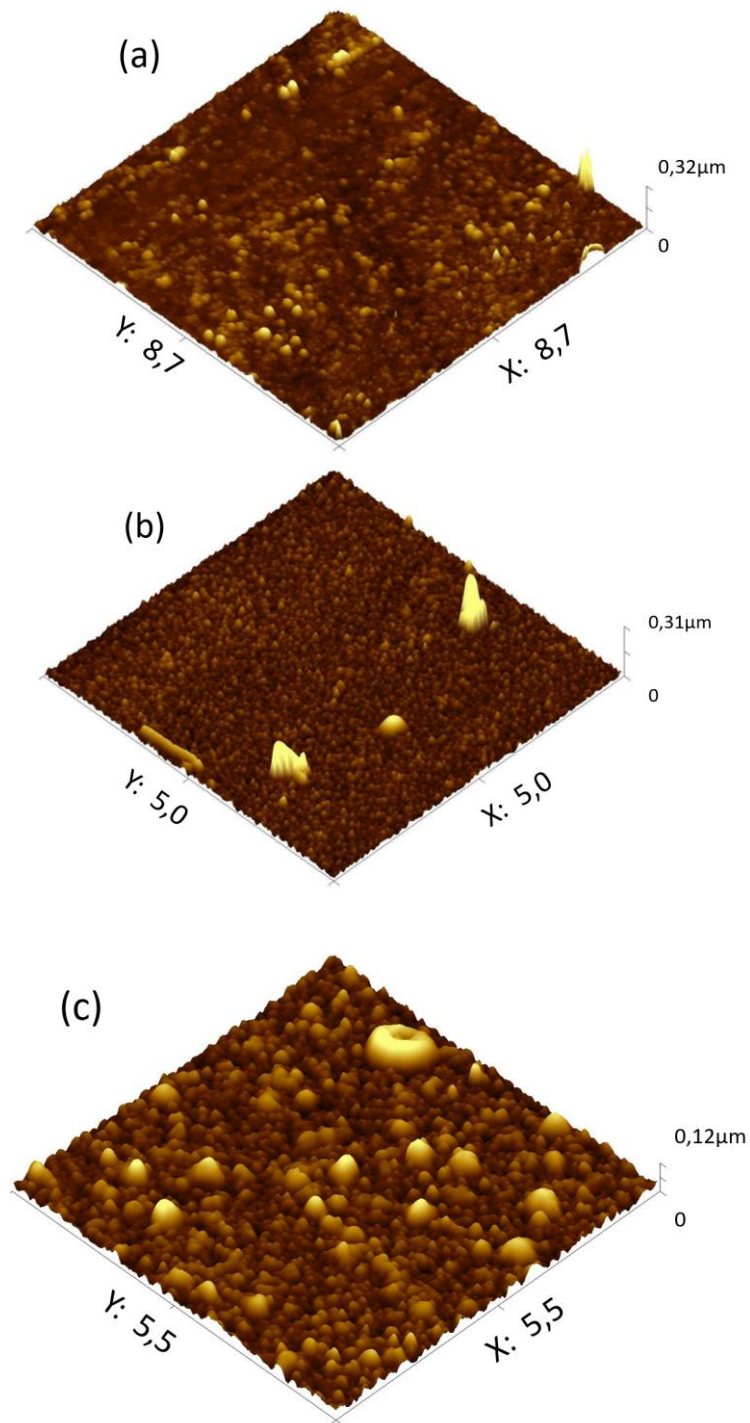


Figura 26 - Medidas de AFM para o filme de C depositado a 400 °C) sem tratamento térmico, sobre o *buffer-layer* de Co (depositado por 30 minutos a 500 °C) durante os seguintes intervalos de tempo: (a) 1 minuto, (b) 15 minutos e (c) 30 minutos

A Figura 27 mostra as imagens obtidas por medidas de AFM para o filme C depositado diretamente sobre o substrato de silício, para determinação da taxa de deposição. O resultado obtido mostra espessura de 9 nm para esse filme depositado por 10 minutos a 400 °C (com procedimento explicado na seção 3.4). Desta forma, esse resultado nos permite encontrar a espessura dos filmes de C depositados em tempos diferentes, como mostra a Tabela 4.

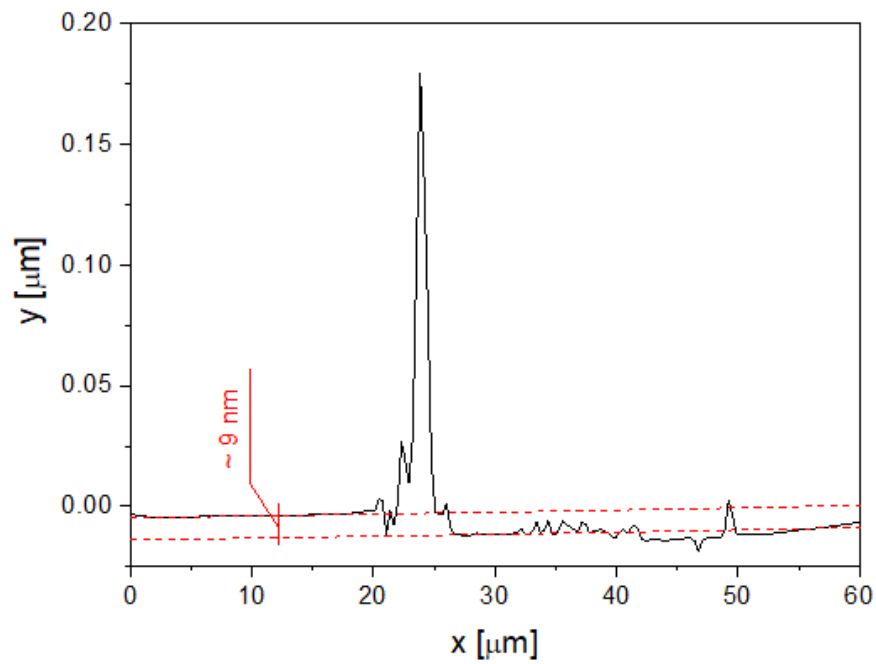


Figura 27 - Resultado da medida de AFM para o filme de C depositado diretamente sobre o substrato de Si para determinação da taxa de deposição

Tempo de Deposição (minutos)	Espessura esperada (nm)
1	0,9
5	4,5
10	9
15	13,5
30	27
60	54

Tabela 4 - Espessura dos filmes de grafeno em função do tempo de deposição

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho mostramos que é possível a produção de filmes de C (com alvo de carbono) usando a técnica de *sputtering* para produção de grafeno. O cobalto se mostrou efetivo *buffer-layer* ajudando a deposição do filme ser mais homogênea.

Os resultados de AFM para o *buffer-layer* de Co indicam espessura de 51.5 nm; para os filmes de C as espessuras variaram de 0,9 nm (1 minuto de deposição) a 54 nm (60 minutos de deposição).

Com relação aos valores de rugosidade obtidos por AFM, notamos para o filme de C que foi depositado por 60 minutos, com tratamento subsequente, o crescimento de ilhas de grafeno no *buffer-layer* de Co, como resultado da difusão de átomos através do filme Co, o que justifica o aumento da rugosidade de 13.76 nm para 20.55 nm. Para o filme de C depositado por 1, 15 e 30 minutos, sem tratamento subsequente, as rugosidades obtidas foram de 14.8, 11,82 e 13.08 nm, respectivamente.

Os resultados mostram a formação da banda 2D em todos os casos e a presença das bandas D e G, sem nenhuma superposição, para os filmes que não foram tratados após a deposição. Com relação às intensidades relativas das bandas D e G, notamos que a banda D supera a banda G em quase todos os casos. Destacamos o maior valor para a razão I_D/I_G de 1,22 para a amostra com o tempo de deposição de 5 minutos. Com relação à razão I_{2D}/I_G observamos valores compreendidos entre 0,4 e 0,53 indicando formação de multicamada de grafeno. Comparando os resultados obtidos pelos espectros de Raman notamos que a razão I_{2D}/I_G diminui com o aumento do tempo de deposição o que indica que o número de camadas tende a aumentar. O menor tempo de deposição de 1 minuto tem a maior razão dada por 0,53, indicando menor número de multicamadas de grafeno, dentre todas as amostras produzidas.

Pudemos notar também a presença de multicamadas de grafeno para os filmes de C depositados por 1, 10 e 60 minutos, nas medidas de microscopia eletrônica de transmissão. A distância interplanar de 0,35 nm pôde ser observada correspondendo ao plano cristalino (002) característico do grafeno.

Os presentes resultados de transmitância não linear em 980 nm mostraram comportamento não linear para todos os casos e indicam que os materiais estudados podem ser muito promissores para aplicações em limitação óptica de banda larga em regime CW. O comportamento de limitação óptica apresentado nesse trabalho é atribuído a um mecanismo de aquecimento induzido. Assim sendo o aquecimento do filme de C contribui para o aumento do efeito de limitação óptica que decorre do aumento das propriedades não lineares da

transmitância. Este é o primeiro trabalho que faz estudos desta natureza em 980 nm usando o laser CW de baixa intensidade. Medidas futuras serão feitas usando a técnica Z-scan com laser pulsado.

Considerando a importância do grafeno e a falta de informações na literatura sobre a técnica de *sputtering* para a fabricação de multicamadas de grafeno, consideramos importante desenvolver novas tecnologias para produção de filmes de C, como realizado neste estudo. Cabe enfatizar que a presente metodologia permitiu obter multicamadas de grafeno para diferentes tempos de deposição do filme de C, inclusive para pequenos intervalos de tempo (1 minuto). Portanto, os presentes resultados ilustram o grande potencial para ser usado em diferentes plataformas de dispositivos integrados baseados em grafeno.

PUBLICAÇÃO

Luiz M. M. Barreto, Davinson M. da Silva, Antonio D. Santos, Koiti Araki, Cid B. de Araújo, and Luciana R. P. Kassab, "Optical limiting in multilayer graphene films on a cobalt buffer-layer produced by the sputtering technique," *Appl. Opt.* 62, C122-C127 (2023).

REFERÊNCIAS

1. NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science**, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.
2. SEGUNDO, J. E. D. V.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, 2016.
3. AMORIN, H. A. **Caracterização de Filmes Finos de Carbono Depositados por PECVD**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas. 1995.
4. AGO, H. et al. Epitaxial chemical vapor deposition growth of single-layer graphene over cobalt film crystallized on sapphire, **ACS Nano**, v. 4, p. 7407–7414, 2010.
5. YANG C. et al. Low temperature CVD growth of ultrathin carbon films. **AIP Advanced**. v. 6 p. 055310. 2016.
6. BOINTON, T. H. et al. High quality monolayer graphene synthesized by resistive heating cold wall chemical vapor deposition. **Adv. Mater.** v. 27, p. 4200–4206. 2015.
7. NAKAJIMA, Y. et al. Low-temperature (400°C) synthesis of multilayer graphene by metal-assisted sputtering deposition. **ACS Omega**, v. 4, p. 6677–6680, 2019.
8. SILVA, D. L. C. **Filmes finos de carbono depositados por meio da técnica de magnetron sputtering usando cobalto, cobre e níquel como buffer-layers**. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade de São Paulo. São Paulo. 2015.
9. SILVA, D. L. C et al. Evaluation of carbon thin films using raman spectroscopy. **Mater Res**. v. 21. p. 11 - 13. 2018.
10. SILVA, D. L. C. Production and characterization of carbon thin films by the magnetron sputtering technique. **Materials Science Forum**.v. 881. p. 471-474. 2017.
11. FENG, H. Z. and Chen Y., Nonlinear optical and optical limiting properties of graphene families, **Appl. Phys. Lett.** v. 96, p. 033107. 2010.

12. KAVITHA M. K. et al. Synthesis of reduced graphene oxide-ZnO hybrid with enhanced optical limiting property. **J. Mater. Chem.** v. 1, p. 3669–3676. 2013.
13. ZHU J. et al. Graphene oxide covalently functionalized with zinc phthalocyanine for broadband optical limiting. **Carbon** v. 49, p. 1900–1905. 2011.
14. ZHANG X. et al. Nonlinear optical and optical limiting properties of graphene oxide/Fe₃O₄ hybrid material. **IOP Sci.** v. 13, p. 2400–2407. 2011.
15. MURALIDHARAN D. M. et al. Optical limiting properties of (reduced) graphene oxide covalently functionalized by coordination complexes, **Coord. Chem. Rev.** v. 375, p. 489–513. 2018.
16. DEMETRIOU G. et al. Nonlinear optical properties of multilayer graphene in the infrared, **Opt. Express** v. 24, p. 13033–13043. 2016.
17. SILVA, D. S. **Camadas antirrefletoras de carbono amorfo e carbeto de silício para células solares de silício cristalino.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
18. ZAVARITSKAYA, T. N. et al. Multilayer graphene structure of carbon in short-period superlattices. **JETP letters**, v. 103, p. 341-344, 2016.
19. SUN, Y.; WU, Q.; SHI, G. Graphene based new energy materials. **Energy & Environmental Science.** v. 4, p. 1113-1132. 2011.
20. SEGUNDO, J. E. D. V.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos.** v. 11, n. 2, 2016.
21. GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183-191, n. 3, 2007.
22. FERRARI, A. C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical review letters.**, v. 97, p. 187401, 2006.

23. FERNANDES, F. M. **Síntese de nanotubos de carbono orientados e aplicação na produção de pontas de AFM**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.
24. YURKOV, A. N. et al. Synthesis of carbon 160 films by magnetron sputtering of a graphite target using hydrogen as plasma forming gas, **Bull Lebedev Phys** v. 161, p. 263-266. 2011.
25. CHU, P. K. and Li, L. Characterization of Amorphous and Nanocrystalline Carbon Films. **Mater. Chem. Phys.** v. 96, p. 253– 277. 2006.
26. JUNIOR, V. D. P. C. **Uso da técnica de sputtering para a produção de filmes finos de carbono**. Trabalho de Conclusão de curso. Faculdade de Tecnologia de São Paulo. São Paulo. 2017.
27. ROCHA-FILHO, R. C. Os fulerenos e sua espantosa geometria molecular. **Química Nova na Escola**, v. 4, p. 7 - 11 . 1996.
28. SILVA ,D. L. C. **Filmes finos de carbono depositados por meio da técnica de magnetron sputtering usando cobalto, cobre e níquel como buffer-layer**. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2015.
29. EGAMI, K. D. **Uso da técnica de sputtering para a produção de filmes finos de carbono para obtenção de grafeno**. Trabalho de Conclusão de Curso. Faculdade de Tecnologia de São Paulo. São Paulo. 2019.
30. SANO, N. et al. Nanotechnology: Synthesis of carbon 'onions' in water. **Nature**, v. 414, n. p. 506-507, 2001.
31. VERMA B. and Mishra S. K. Spectral and structural investigation of layered growth of copper and graphene deposited by sputtering and annealing, **Appl. Phys. A** v. 125, p. 533– 544. 2019.
32. OROFEO C. M. et al Synthesis of large area, homogeneous, single layer graphene films by annealing amorphous carbon on Co and Ni. **Nano Res.** v. 4, p. 531–540. 2011.
33. VIVIEN, L. et al. Pulse duration and wavelength effects on the optical limiting behavior of carbon nanotube suspensions. **Opt Lett.**v. 4. p. 223 - 225. 2001.

34. CHEN, Y. et al. Biomarkers of rheumatoid arthritis-associated interstitial lung disease. **Arthritis and Rheumatology**. v. 67. p. 28-38. 2015.
35. WANG, J. and BLAU, W. J. Nonlinear optical and optical limiting properties of individual single-walled carbon nanotubes. **Appl. Phys. B**. v. 91 p. 521-524. 2008.
36. SINGH C. P. et al. Investigation of optical limiting in iron oxide nanoparticles. **Optics Express**. v. 16. p. 8440-8450. 2008.
37. SOGA D. et al. Nonlinear optical properties of ionic magnetic colloids in the femto- and millisecond time scales: change from convergent-to-divergent lens-type behaviors. **Journal of the Optical Society of America B**. v. 24. p. 49-55. 2007.
38. MORI, T. J. A. **Crescimento de filmes finos de Ni₈₁Fe₁₉ para aplicações envolvendo magnetorresistência anisotrópica**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria – RS. 2011.
39. MARDER, M. P. **Condensed Matter Physics**. 2. ed. John Wiley & Sons, 2010.
40. DUFRÈNE, S. M. M. **Filmes finos de carbono amorfo hidrogenado depositados por plasma DC pulsado melhorado por confinamento eletrostático: teoria e prática**. Dissertação de Mestrado. Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul. 2014.
41. DE FARIA, D. L. A.; AFONSO, M. C.; EDWARDS, H. G. Espectroscopia Raman: uma nova luz no estudo de bens culturais. **Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia**, v. 12,p. 249-267. 2002.
42. LIU Z, et al. Nonlinear optical properties of graphene oxide in nanosecond and picosecond regimes. **Appl. Phys. Lett**. v. 94. p. 021902. 2009.
43. SHEIK-BAHAE M. Sensitive Measurement of optical nonlinearities using a single beam. **IEEE J. Quantum Electron**. v. 26, p. 760. 1990.
44. CARMO D. **Produção de filmes supercondutores de nióbio e de sistemas híbridos crescidos por magnetron sputtering DC**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria – RS. 2012.

45. WILSON, R. A. and BULLEN, H. A. Introduction to Scanning Probe Microscopy (SPM): Basic Theory Atomic Force Microscopy (AFM). Highland Heights: **Creative Commons Attribution-Noncommercial-Share Alike**. 2006. 11 páginas.
46. BORDON, C. D. S. **Compósitos metal-dielétrico, a partir de vidros óxidos de germânio e telúrio dopados com íons Nd³⁺ e nanopartículas metálicas para aplicações em amplificadores ópticos que atuam na região do infravermelho**. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo. São Paulo. 2019.
47. KUMAR, V. et al. Estimation of Number of Graphene Layers Using Different Methods: A Focused Review. **MATERIALS**. v. 14, p. 4590. 2021.
48. EL-MALLAWANY, R. A. Tellurite glasses handbook: physical properties and data. 2 ed. **Florida: CRC press**, 2016.
49. CHEN, Y. et al. Graphene and its derivatives for laser protection. **Prog. Mater. Sci.** v. 84. p. 118-157. 2016.
50. XIE, Y. et al Nonlinear optical limiting effect of graphene dispersions at 1064 nm, **Appl. Opt.** v. 60, p. 8858–8864 .2021.
51. BARRETO, L. M. M., et. al., "Optical limiting in multilayer graphene films on a cobalt buffer-layer produced by the sputtering technique," **Appl. Opt.** v. 62, p. C122-C127, 2023.