

# Caracterização Elétrica de Nano Plaquetas Comerciais de Óxido de Grafeno Reduzido para Aplicações em Dispositivos de RF e Micro-ondas

Luís H. F. S. dos Santos, Candice Müller, Fernando C. C. de Castro, Ricardo B. da Silva

**Resumo** — Este artigo apresenta a caracterização elétrica de diferentes amostras de nano plaquetas comerciais de óxido de grafeno reduzido (RGO) com características físicas distintas. A resposta elétrica do material foi analisada em termos de variação da resistência elétrica e da transmitância em função da tensão DC aplicada. A reprodutibilidade dos resultados e o comportamento da amostra frente a vários ciclos de medida foram analisados. Os resultados demonstram que as nano plaquetas de RGO passam por um processo de relaxamento da resistividade, o que reduz significativamente a variação da resistência e da transmitância da amostra frente aos vários ciclos de medida.

**Palavras-Chave**— Grafeno, Óxido de Grafeno Reduzido, dispositivos de RF e micro-ondas.

**Abstract**— This article presents the electrical characterization of different samples of commercially available reduced graphene oxide (RGO) nanoplatelets with distinct physical features. The electrical response was evaluated in terms of resistivity and transmittance variation as a function of the applied DC voltage. The reproducibility of the results and the behavior of the sample over multiple measurement cycles were evaluated. The results demonstrate that RGO nanoplatelets undergo a resistivity relaxation process, which significantly reduces the variation in the sample's resistance and transmittance across multiple measurement cycles.

**Keywords**— Graphene, Reduced Graphene Oxide, RF and microwave devices.

## I. INTRODUÇÃO

O grafeno e seus derivados, como o óxido de grafeno reduzido (RGO, *Reduced Graphene Oxide*), têm atraído significativa atenção na área de desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e de micro-ondas devido às suas propriedades elétricas ajustáveis. O mais notável entre os materiais à base de carbono é o grafeno monocamada, que possui uma única camada de átomos de carbono ligados numa rede de cristalina hexagonal plana [1]. Apesar de ser o material mais fino já produzido, ele apresenta excelentes propriedades mecânicas, ópticas, térmicas e elétricas. No entanto, a síntese de grafeno monocamada requer alta complexidade tecnológica, o que inviabiliza sua produção em larga escala para uso em dispositivos comerciais de baixo custo [2].

Nano plaquetas (nanoplatelets) de grafeno com poucas camadas são mais fáceis de fabricar e depositar, mantendo o

comportamento de propriedades elétricas ajustáveis e, por este motivo, tem atraído a atenção dos pesquisadores [3].

O controle da resistência elétrica das nano plaquetas de grafeno por meio da aplicação de uma tensão DC possibilita o desenvolvimento de dispositivos de radiofrequência (RF) e micro-ondas dinamicamente sintonizáveis. Diversos trabalhos existentes em literatura exploram esta característica do grafeno no desenvolvimento de atenuadores, absorvedores, antenas e *phase shifters* [4-12]. Apesar da ampla gama de aplicações, pouco se encontra na literatura sobre a caracterização elétrica DC e RF do RGO.

Neste contexto, este artigo aborda a caracterização elétrica experimental, DC e RF, de diferentes amostras de nano plaquetas comerciais de óxido de grafeno reduzido, com características físicas distintas (espessura, área superficial específica e diâmetro). A resposta elétrica do material é analisada em termos da variação da resistência elétrica e da transmitância (parâmetro espalhamento  $S_{21}$ ) em função da tensão DC aplicada. A reprodutibilidade dos resultados e o comportamento frente a vários ciclos de medida também foi analisada, visando sua aplicação no desenvolvimento de dispositivos de RF e micro-ondas. Diversas amostras de grafeno comerciais com diferentes características estruturais foram analisadas e o resultado de três delas são apresentados.

## II. METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO

Para a caracterização elétrica DC e RF das amostras de RGO foi adotada uma estrutura em *microstrip* do tipo *trilha-gap-trilha* conforme mostra a Fig. 1. O substrato utilizado é o ROGERS 4003C, com espessura  $h = 0,8 \text{ mm}$  e permissividade relativa  $\epsilon_r = 3,55$ . Um lado do substrato conta com um plano de terra, enquanto que o outro lado apresenta a estrutura *trilha-gap-trilha*. As trilhas possuem impedância característica  $Z_0 = 50\Omega$ , correspondente a largura  $W = 1,8 \text{ mm}$ . O *gap*, onde a amostra de RGO é depositada, é de  $g = 0,54 \text{ mm}$ . As extremidades da estrutura contam com conectores do tipo SMA.

Como o RGO é comercializado em pó, sua aplicação na estrutura requer um preparo prévio, de modo que o RGO seja fixado no *gap* entre as trilhas. Para tal, o RGO é misturado com isopropanol a uma concentração de  $10 \text{ mg/mL}$ . As partículas de RGO não são dissolvidas, uma vez que o material é altamente apolar e muito coeso por conta de sua geometria hexagonal plana. Para algumas das amostras de RGO avaliadas, a mistura obtida agitando manualmente o RGO com o isopropanol não resulta em uma dispersão homogênea. Dependendo das características estruturais da amostra, em especial a espessura e o diâmetro, as nano plaquetas de RGO tendem a formar grumos

Luís H. F. S. dos Santos, Dept. de Eletrônica e Computação (DELCO), Universidade Federal de Santa Maria (UFSM), Santa Maria – RS, e-mail: luis.schneider@acad.ufsm.br; Candice Müller, DELC, UFSM, Santa Maria – RS, e-mail: candice.muller@ufsm.br; Fernando C. C. de Castro, DELC, UFSM, Santa Maria – RS, e-mail: fccdecastro@outlook.com; Ricardo Barreto, Dept. de Física, UFSM, Santa Maria – RS, e-mail: ricardo.silva@ufsm.br. Este trabalho foi financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. (P408423/2022-6).

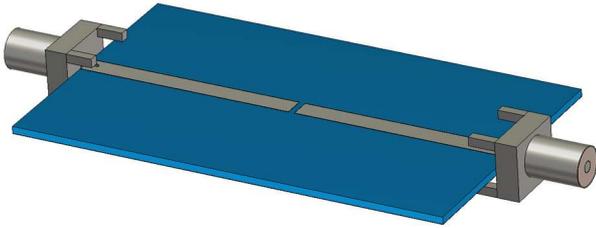


Fig. 1. Estrutura em *microstrip* do tipo trilha-gap-trilha utilizada para caracterização do RGO.

com diâmetros de centenas de micrometros. Para contornar esse problema, a dispersão é submetida a um misturador ultrassônico, resultando em uma dispersão preta e de aparência temporariamente monofásica. O processo de sonificação garante que as nano plaquetas de RGO estejam uniformemente separadas entre si. O repouso da amostra sonicada por um período de tempo faz com que a dispersão volte a apresentar duas fases, a partir da sedimentação da amostra em pó.

Um dos desafios no uso do grafeno no desenvolvimento de dispositivos de RF e micro-ondas está no processo de deposição do RGO no *gap* entre as linhas de cobre. Como a dispersão de RGO e isopropanol é bastante líquida, o gotejamento, por menor que seja, espalha-se pela placa, diminuindo a massa de amostra na área de interesse (ou seja, no *gap*). Para garantir a concentração do RGO no *gap*, foi desenvolvida uma contenção de polietileno tereftalato (PET-G), conforme mostra a Fig. 2. A contenção é fixada à estrutura utilizando uma graxa de silicone de alto vácuo, evitando o espalhamento da mistura fora da contenção. Neste ponto, a dispersão é depositada, através do gotejamento, enquanto a estrutura é aquecida a 50 °C para agilizar o processo de evaporação do isopropanol.

A caracterização elétrica DC é realizada obtendo as curvas de resistência *versus* tensão, em um esquema de medida do tipo quatro contatos. Durante as medidas, uma tensão DC é aplicada nas trilhas que conectam o *gap* de RGO e a corrente é medida através e um amperímetro ligado em série com a amostra de RGO, conforme ilustra a Fig. 3. A caracterização elétrica em RF é realizada através da medida do parâmetro de transmitância, parâmetro  $S_{21}$ , obtido por um analisador de rede vetorial, VNA (*Vector Network Analyzer*). Dois dispositivos *bias tee* são inseridos nas portas da estrutura trilha-gap-trilha para garantir a isolamento entre os sinais DC e RF. A caracterização elétrica é obtida variando a tensão da fonte, através de um *DC sweep*, na faixa de 1 V a 10 V.

O grau de reprodutibilidade dos resultados é analisado através da deposição simultânea de cada amostra de RGO em três protótipos (estrutura trilha-gap-trilha) idênticos sob as mesmas condições de deposição.

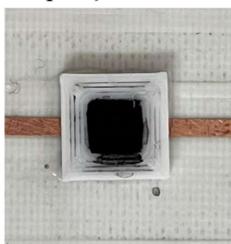


Fig. 2. Estrutura trilha-gap-trilha com contenção e deposição de RGO.

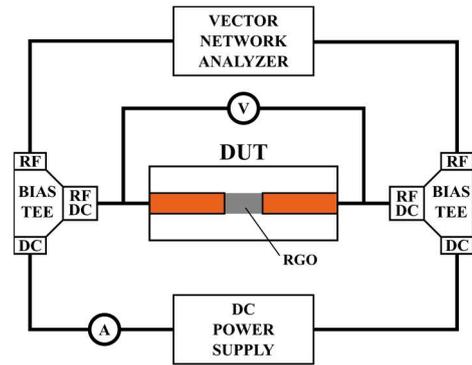


Fig. 3. Setup de medição para caracterização DC e RF.

O comportamento da amostra frente a vários ciclos de medida é realizado através de análise de cinco ciclos de medida em cada protótipo. Para cada ciclo de medida, um *DC sweep* na faixa de 1 V a 10 V é realizado. Concluído o ciclo, a amostra é deixada em repouso por três minutos, quando o próximo ciclo de medida é iniciado. Este procedimento é repetido até que todos os ciclos de medida sejam concluídos.

### III. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Diversas amostras de nano plaquetas comerciais de óxido de grafeno reduzido, de fornecedores distintos e com diferentes características estruturais, foram analisadas. Nesta seção são apresentados os resultados de três das amostras analisadas, S1, S2 e S3, cujas características estruturais são apresentadas na Tabela I.

Tabela I. Características estruturais das amostras de RGO.

Amostra	Espessura [nm]	SSA* [ $m^2/g$ ]	Diâmetro [ $\mu m$ ]	Fornecedor
S1	5	135	7	Nanografi
S2	5	170	18	Nanografi
S3	2	200	5	Carbon Explore

\*SSA: *Specific Surface Area*

#### A. Caracterização Elétrica DC

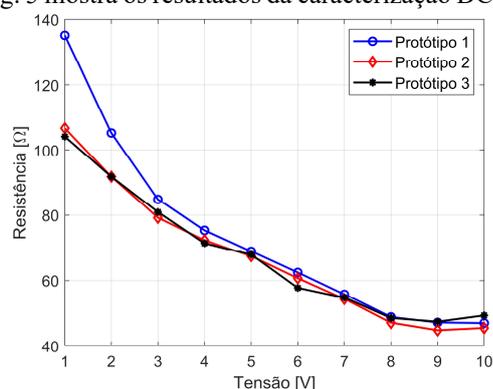
A Fig. 4 apresenta o resultado da caracterização DC do primeiro ciclo de medida dos três protótipos de cada amostra listada na Tabela 1. É possível observar que todas as curvas de tensão versus resistência apresentam comportamento próximo a um decaimento exponencial. A Fig. 4a, referente à S1 ( $SSA = 135 m^2/g$ ), apresenta resistência inicial (correspondente a tensão VDC = 1 V) em torno de 105  $\Omega$  para os protótipos 2 e 3, enquanto que o protótipo 1 apresenta resistência inicial de aproximadamente 135  $\Omega$ . Para a tensão VDC = 10 V, todas os protótipos apresentam resistência entre 45  $\Omega$  e 50  $\Omega$ . A Fig. 4b, referente à S2 ( $SSA = 170 m^2/g$ ), apresenta resistências 560  $\Omega$ , 360  $\Omega$  e 210  $\Omega$  para os protótipos 1, 2 e 3, respectivamente, quando a amostra é submetida a uma tensão VDC = 1 V. Para VDC = 10 V, o protótipo 1 tem resistência de 33  $\Omega$ , enquanto que os protótipos 2 e 3 apresentam resistência de 60  $\Omega$ . A Fig. 4c, referente à S3 ( $SSA = 200 m^2/g$ ), apresenta resistência para VDC = 1 V de 1660  $\Omega$ , 1250  $\Omega$  e 760  $\Omega$ . Para VDC = 10 V, as resistências obtidas são de 30  $\Omega$  para os protótipos 2 e 3 e 70  $\Omega$  para o protótipo 1.

Os resultados da Fig. 4 apresentam uma variação significativa entre os valores de alta resistência observados nos três protótipos de cada amostra analisada. À medida que a tensão DC aplicada à amostra é aumentada, a variação dos valores de resistência entre os protótipos é reduzida significativamente. A partir de aproximadamente 3 V, há grande semelhança entre as três curvas obtidas dos três protótipos. Entretanto, a maior parte da variação total da resistência ocorre na região de VDC entre 1 V e 3 V, justamente na região de operação de menor reprodutibilidade.

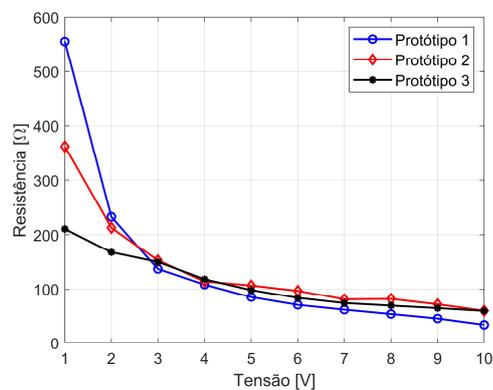
Os resultados da caracterização DC indicam que a área superficial específica (SSA) é o parâmetro que mais impacta na variação de resistência do RGO. Quanto maior a SSA maior a variação de resistência  $\Delta R = R(1V) - R(10V)$ .

A Fig. 5 mostra os resultados da caracterização DC ao longo

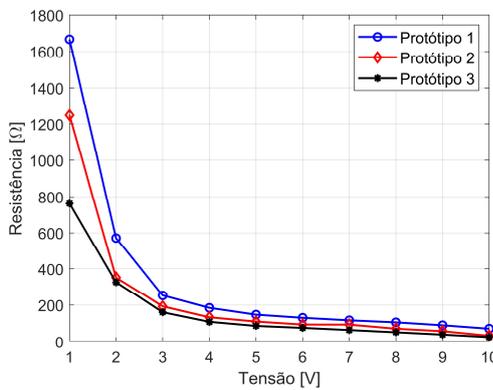
de cinco ciclos de medição (sendo o primeiro correspondente aos resultados apresentados na Fig. 4), para o Protótipo 1 de cada amostra da Tabela 1. Os resultados mostram que existe uma diferença relevante entre as curvas obtidas no primeiro ciclo em relação aos demais ciclos. O comportamento próximo a um decaimento exponencial se transforma em um comportamento próximo ao linear e, mais importante, a variação da resistência frente a variação de tensão é reduzida significativamente. Do segundo ciclo em diante, se observa maior similaridade entre os resultados e, à medida que mais ciclos são realizados, os resultados tendem a ficar cada vez mais próximos. Observe as curvas do quarto e quinto ciclos: elas estão praticamente sobrepostas. Os resultados indicam que as nano plaquetas de RGO passam por um processo de relaxamento da resistividade, que tende a se estabilizar com o



(a)

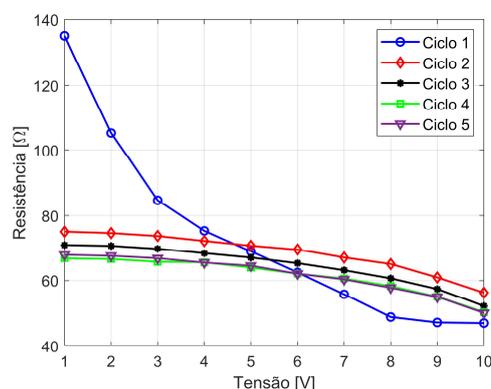


(b)

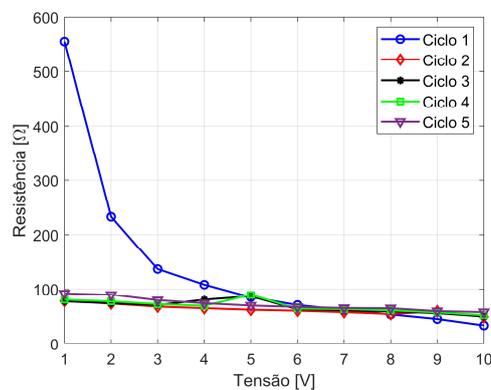


(c)

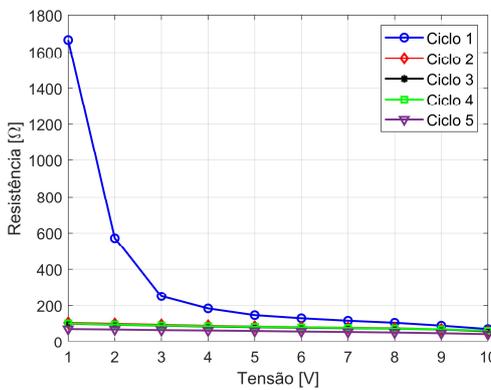
Fig. 4. Caracterização DC das amostras da Tabela I no primeiro ciclo. (a) Amostra S1. (b) Amostra S2. (c) Amostra S3.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. Caracterização DC das amostras em todos os ciclos. (a) Amostra S1. (b) Amostra S2. (c) Amostra S3.

número de ciclos de medida.

A Tabela II apresenta um compilado dos resultados do primeiro e do quinto ciclo de medidas, onde se evidencia a redução da resistência máxima  $R_{m\acute{a}x}$  e a redução da variação de resistência  $\Delta R$  do primeiro para o quinto ciclo. Os resultados mostram o quão significativo é o processo de relaxação da resistividade da amostra frente ao estímulo de tensão DC. Para a amostra S1,  $\Delta R$  teve uma diminuição de 83% do primeiro ao quinto ciclo de medição. Apesar de ser um valor bastante expressivo, é o menor dentre S1, S2 e S3. Para S2, houve uma diminuição de 93%, enquanto que, para S3, foi de 98%.

Tabela II. Variação das resistências das amostras no primeiro e quinto ciclo.

Amostra	SSA [ $m^2/g$ ]	Ciclo	$R_{m\acute{a}x}[\Omega]$	$R_{m\acute{a}x}[\Omega]$	$\Delta R [\Omega]$
S1	135	1°	135	45	90
		5°	65	50	15
S2	170	1°	550	30	520
		5°	90	55	35
S3	200	1°	1660	70	1590
		5°	70	45	25

### B. Caracterização Elétrica RF

A Fig. 6 mostra os resultados da caracterização RF ( $|S_{21}|$ ) das amostras listada na Tabela I, sendo apresentado o resultado do primeiro ciclo de medida dos três protótipos de cada amostra. Em consonância com os resultados da caracterização DC, os resultados da caracterização em RF também apresentam diferenças entre as curvas dos três protótipos de cada amostra, apresentando baixa reprodutibilidade.

A Fig. 7 apresenta  $|S_{21}|$  dos cinco ciclos de medida realizados no protótipo 1 da amostra S2. Conforme esperado, a variação da transmitância,  $\Delta|S_{21}|$ , é reduzida significativamente do primeiro para o segundo ciclo e, à medida que mais ciclos são realizados,  $\Delta|S_{21}|$  tende a estabilizar. Por exemplo, tomando como referência a frequência de 1 GHz,  $|S_{21}|$  vai de aproximadamente -3,5 dB (com VDC = 1 V) para -2 dB (com VDC = 10 V), resultando em  $\Delta|S_{21}| = 1,5$  dB no primeiro ciclo. No segundo ciclo,  $|S_{21}|$  vai de aproximadamente -3,7 dB (com VDC = 1 V) para -2,8 dB (com VDC = 10 V), resultando em  $\Delta|S_{21}| = 0,9$  dB. A partir do segundo ciclo as curvas dos ciclos sucessivos estão praticamente sobrepostas, resultando em  $\Delta|S_{21}|$  de aproximadamente 1,0 dB.

## IV. CONCLUSÕES

Este artigo apresenta a caracterização elétrica DC e RF de nano plaquetas comerciais de óxido de grafeno reduzido, visando sua aplicação em dispositivos de RF e de micro-ondas.

Os resultados obtidos demonstram que, conforme esperado, é possível controlar a resistência elétrica das nano plaquetas de RGO através da aplicação de uma tensão DC. No entanto, para todas as medidas realizadas nos diversos protótipos, foi observado que a variação da resistência em função da tensão DC aplicada é reduzida significativamente após o primeiro ciclo de medida, indicando que as nano plaquetas de RGO passam por um processo de relaxamento da resistividade. Os resultados demonstram ainda que, com o passar dos ciclos de

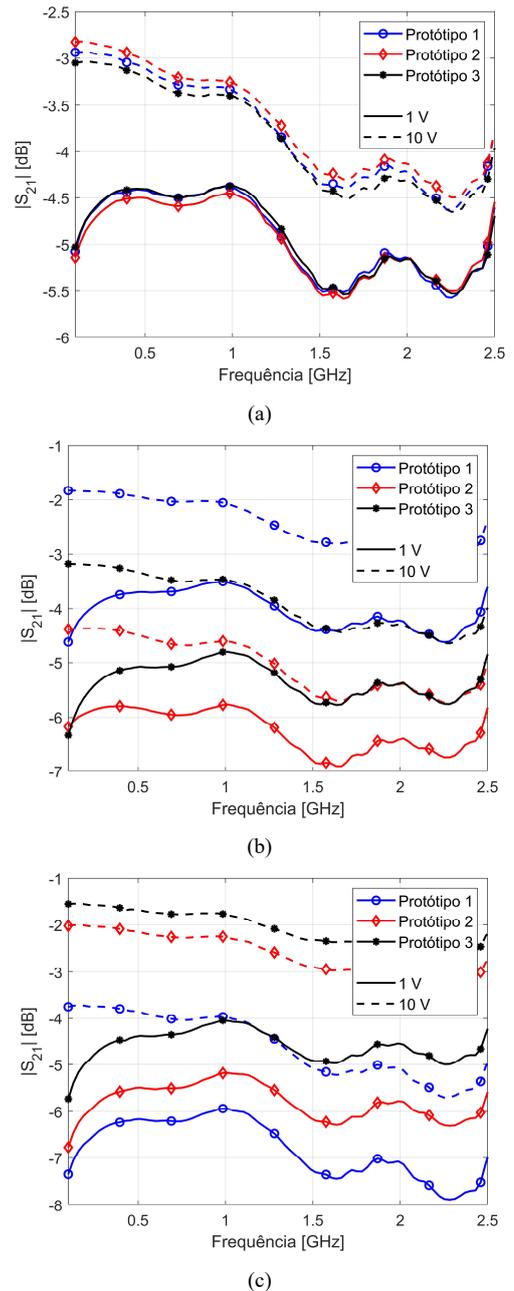


Fig. 6. Caracterização RF das amostras da Tabela I no primeiro ciclo. (a) Amostra S1. (b) Amostra S2. (c) Amostra S3.

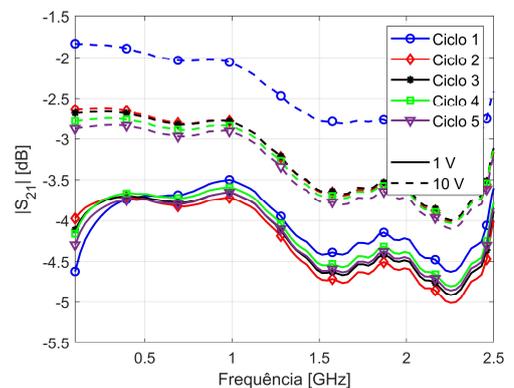


Fig. 7. Caracterização RF das amostras em todos os ciclos

medida, o comportamento resistivo tende a se estabilizar, o que é um aspecto positivo. No entanto, a estabilização do relaxamento da resistividade resulta em uma baixa variação de resistência, característica desejada para o desenvolvimento de dispositivos de RF e micro-ondas dinamicamente sintonizáveis.

Os resultados do conjunto de medidas experimentais realizado indicam que a área superficial específica (SSA) impacta significativamente na variação de resistência do RGO. Observou-se que quanto maior a SSA maior a variação de resistência.

Os resultados apresentados neste artigo demonstram que as nano plaquetas comerciais de óxido de grafeno reduzido possuem potencial para aplicação em dispositivos de RF e micro-ondas porém, os resultados também indicam que a aplicação de grafeno em tais dispositivos ainda necessita de pesquisa e desenvolvimento, de modo que as características elétricas do material obtidas no primeiro ciclo de medida sejam mantidas nos ciclos sucessivos, reduzindo, deste modo, o relaxamento da resistividade que as nano plaquetas comercialmente disponíveis apresentam.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo financiamento deste trabalho, através do projeto de pesquisa “Phase shifter controlado por grafeno para arranjos de antenas 5G”, processo 408423/2022-6.

#### REFERÊNCIAS

- [1] G. Yang, L. Li, W. Bun Lee e M. Cheung Ng, “Structure of Graphene and its Disorders: a Review,” *Science and Technology of Advanced Materials*, pp. 613-648, 29 Ago 2018.
- [2] S. Lim, H. Park, G. Yamamoto, L. Changgu e J. Won Suk, “Measurements of the Electrical Conductivity of Monolayer Graphene Flakes Using Conductive Atomic Force Microscopy,” *Nanomaterials*, 30 Set 2021.
- [3] H. Zhang e P. X. Feng, “Fabrication and Characterization of Few-Layer Graphene,” *Carbon*, pp. 359-364, Fev 2010.
- [4] M. Yasir e P. Savi, “Tunable Attenuator based on commercial graphene,” *International Workshop on Antenna Technology*, 2020.
- [5] J. Song, Y. Xu, D. Ling, D. Wei, C. Yang e Y. Shen, “Graphene-based Tunable Terahertz Metamaterial Absorber with High Absorptivity,” *3M-NANO*, 13 Ago 2018.
- [6] B. Wu, Y. Zhang, H. Zu, C. Fan e W. Lu, “Tunable Grounded Coplanar Waveguide Attenuator Based on Graphene Nanoplates,” *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, pp. 330-332, Maio 2019.
- [7] C. Fan, B. Wu, Y. Hu, Y. Zhao e T. Su, “Millimeter-Wave Pattern Reconfigurable Vivaldi Antenna Using Tunable Resistor Based on Graphene,” *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, pp. 4939-4943, Jun 2020.
- [8] X.-L. Lv, B. Wu, C. Fan, T. Su e D. Jiang, “Polarization/Frequency Hybrid Reconfigurable Microstrip Antenna Utilizing Graphene-Based Tunable Resistor,” *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, pp. 367-371, Fev 2023.
- [9] M. Yasir e P. Savi, “Commercial Graphene Nanoplatelets-Based Tunable Attenuator,” *Electronics Letters*, pp. 184-187, 20 Fev 2020.
- [10] M. Yasir, F. Peinetti e P. Savi, “Enhanced Graphene Based Electronically Tunable Phase Shifter,” *Micromachines*, 29 Set 2023.
- [11] M. Yasir, S. Bistarelli, A. Cataldo, M. Bozzi, L. Perregrini e S. Bellucci, “Tunable Phase Shifter Based on Few-Layer Graphene Flakes,” *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, pp. 47-49, Jan 2019.
- [12] Z. Chen, Z. Liu, W. Lu e Q. Li, “Flexible Tunable Phase Shifter Based on Graphene,” *International Conference on Microwave and Millimeter Wave Technology*, 2021.