

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS DE ÓXIDO DE GRAFENO/
NANOPARTÍCULAS DE OURO COMO PROMOTORES DE ADESÃO PARA
A DEPOSIÇÃO DE COBRE EM VIDRO**

Vitória Torzeczki Hofmeister
00139799

Professor Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira
Professor Co-orientador: Prof. Dr. Eric Anglaret

Dezembro 2019

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Eric Anglaret e Dr. Christophe Blanc que me auxiliaram, orientaram e acompanharam durante a execução deste projeto dentro do Laboratório Charles Coulomb (L2C) na Universidade de Montpellier.

Meus agradecimentos se dirigem igualmente ao meu orientador na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira, pelo auxílio e ensinamentos.

Meus mais sinceros agradecimentos aos meus pais pelo incentivo e apoio incondicionais e aos meus amigos pela compreensão, incentivo e por todos os momentos de alegria.

Sumário

Lista de Figuras	5
Lista de Tabelas	7
Resumo	8
1. Introdução	9
2. Objetivos.....	11
3. Revisão Bibliográfica.....	12
3.1 Grafeno e seus óxidos.....	12
3.1.1 Grafeno.....	12
3.1.2 Óxido de Grafeno.....	12
3.1.3 Espectroscopia Raman de Grafeno e Óxido de Grafeno.....	13
3.2 Nanopartículas de Ouro.....	15
3.3 Revestimento metálico via <i>Electroless</i>	17
3.4 Tape Test (Teste de Fita)	18
4. Procedimento Experimental	20
4.1 Suspensão GO	20
4.2 Preparação do substrato de vidro	20
4.3 Deposição de Filmes Finos - <i>Dip-Coating</i>	20
4.4 Técnicas de Caracterização	21
4.4.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visível	21
4.4.2 Espectroscopia Raman.....	21
4.4.3 Microscopia de Força Atômica - <i>AFM</i>	21
4.4.4 Teste de Fita.....	22
4.5 Deposição de Cobre via Deposição Sem Corrente.....	22
5. Resultados e Discussões	23
5.1 Composto de GO/Au NPs.....	23
5.1.1 Síntese - Suspensão de GO/Au NPs	23

5.1.2	Caracterização do composto GO/Au NPs	25
5.1.2.1	Topografia do filme GO/Au NPs	26
5.1.2.2	Confirmação da deposição do filme GO/Au NPs	27
5.1.2.3	Propriedade de Adesão	28
5.2	Deposição de cobre via <i>Electroless</i>	30
5.2.1	Deposição sobre o composto de GO/Au NPs	30
5.2.2	Avaliação de parâmetros na deposição de cobre sobre filmes GO/Au NPs	32
5.2.2.1	Influência da presença da camada de citrato e do conteúdo GO.....	32
5.2.2.2	Estratégia de Melhoria da Deposição de Cobre - Aumento do teor de óxido de grafeno.....	34
6.	Conclusões.....	36
7.	Sugestões para Futuros Trabalhos	37
8.	Referências Bibliográficas	38

Lista de Figuras

Figura 1 - Estrutura do grafeno [4].	12
Figura 2 - O grafite pode ser oxidado para gerar óxido de grafeno dispersível em água [10].	13
Figura 3 - Espectro Raman de grafeno [13].	14
Figura 4 - Espectro Raman de óxido de grafeno (vermelho), óxido de grafeno reduzido (azul) e grafite (preto) [27].	14
Figura 5 - Exemplo de mapa Raman de um revestimento de filme fino de GO sobre um substrato de vidro. Vermelho = maior intensidade (64000.0 contagens, preto = menor intensidade (0 contagens).	15
Figura 6: Tipos e morfologias de nanopartículas de ouro [28].	16
Figura 7 - a) Comprimento de onda máximo de nanopartículas de ouro sintetizadas com citrato em função de seu diâmetro. b) Comprimento de onda máximo e diâmetro máximo em função das razões de concentração de íons de ouro versus citrato (síntese a 100°C) [18].	17
Figura 8: Descrição esquemática da preparação da amostra: a) substrato Si/SiO ₂ , (B) substrato funcionalizado com APTES, (C) imobilização de Au NPs estabilizadas com citrato, (D) remoção de citratos livres e ligante APTES [20].	17
Figura 9 - Remoção da fita [26].	19
Figura 10: Esquema do processo de síntese da suspensão de GO/Au NPs.	24
Figura 11: Preparação das amostras: A) Substrato de vidro. B) Deposição via deposição por imersão. C) Filme de GO/Au NPs em substrato de vidro. D) Tratamento com plasma.	25
Figura 12 - Análise por Espectroscopia UV-Vis de: a) suspensão GO/Au NPs, sobrenadante e suspensão de GO; b) Suspensão GO/Au NPs (diluída 15 vezes) e suspensão Au NPs.	25
Figura 13 - Imagens AFM do filme composto GO/Au NPs.	26
Figura 14 - Imagens 3D das Au NPs.	27
Figura 15 - Mapas Raman de duas regiões diferentes do filme GO/Au NPs. Vermelho = maior intensidade (200000.0 contagens), preto = menor intensidade (0 contagens)...	27
Figura 16 - Espectros Raman do filme fino de GO/Au NPs. O Sinal Mínimo de GO (cinza) corresponde às zonas mais escuras no mapa Raman, enquanto o Sinal da Região Vermelha (vermelho) corresponde a uma zona de alta intensidade.	28
Figura 17 - Mapas Raman do filme GO/Au para o Teste de Fita. Vermelho = maior intensidade (640000.0 contagens), preto = menor intensidade (0 contagens).	29

Figura 18 - Espectros Raman do ponto A (a) e B (b) nos mapas antes e depois do teste de fita.....	30
Figura 19: Esquema do processo de deposição da camada de cobre sobre o filme de GO/Au NPs.....	30
Figura 20 - Amostra de GO/Au NPs após o processo de deposição sem corrente em banho de Cu.....	31
Figura 21 - a) Amostra após o teste de fita. b) Camada removida.....	31
Figura 22 - Mapas Raman do filme GO/Au NPs: a) sem tratamento plasmático, b) tratado com plasma O ₂ em média intensidade por 30 segundos. Vermelho = maior intensidade (200000.0 contagens), preto = menor intensidade (0 contagens).	32
Figura 23 - Amostras de filmes decorados de GO/Au NPs tratadas: a) sem tratamento com plasma, b) tratadas com plasma de O ₂ em média intensidade. Ambas as amostras foram submetidas à metalização de cobre via deposição sem corrente.....	33
Figura 24 - Mapa Raman de filme de GO/Au NPs tratado com plasma O ₂ em nível de intensidade médio por 30 s e submetido a deposição por imersão em solução GO....	34
Figura 25 - a) Amostra tratada com plasma O ₂ de intensidade média durante 30s e submetida a deposição por imersão em suspensão GO. b) Amostra após Teste de Fita. c) Camada removida.....	34

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Parâmetros de revestimento por imersão.....	21
Tabela 2- Suspensão de GO/Au NPs.	23

Resumo

Revestimentos metálicos finos e ultrafinos com aplicação em variados substratos vem sendo crescentemente requisitados pelas indústrias eletrônica e óptica. No entanto, a adesão de metais nobres é muito fraca em substratos não metálicos como o vidro. Em contraste, os filmes de grafeno ou óxido de grafeno (GO) são bons candidatos como promotores de adesão *non-etching* (sem ataque) para melhorar a compatibilidade entre metais e superfícies não metálicas e, recentemente, demonstraram promover a adesão de nanopartículas metálicas em substratos de vidro.

Neste projeto, filmes finos de GO/nanopartículas de ouro (Au NPs) foram sintetizadas por via úmida e utilizadas como materiais bifuncionais para promover a adesão ao vidro e facilitar a deposição de cobre em processos de revestimento industrial via *electroless* (deposição sem corrente). A topografia destes filmes finos de GO/Au NPs foi caracterizada e determinada através da Microscopia de Força Atômica e de Espectroscopia Raman. O *tape test* (teste de fita) foi utilizado para avaliar a adesão dos filmes e das camadas de cobre ao substrato de vidro. A influência do tratamento superficial empregado na aderência e aspecto visual da camada de cobre foi igualmente avaliada durante este projeto.

1. Introdução

A metalização de superfícies apresenta inúmeras aplicações, especialmente em indústrias dos setores de eletrônica, óptica e passivação. À vista disso, há um interesse crescente no desenvolvimento de revestimentos metálicos finos e ultrafinos em diversos substratos, por parte destas indústrias. A adesão entre os dois materiais é a principal problemática deste processo. Verifica-se que a adesão de metais nobres é muito fraca em substratos não metálicos como vidro, materiais óxidos e polímeros. Nanomateriais 2D como filmes de grafeno ou óxido de grafeno (GO) são bons candidatos como promotores de adesão *non-etching* (sem ataque) para melhorar a compatibilidade entre metais e superfícies não metálicas e, recentemente, demonstraram promover a adesão de nanopartículas metálicas em substratos de vidro ou silício [1].

Nanopartículas (NPs) de metais nobres têm sido o foco do interesse de pesquisas, devido à sua estabilidade sob diversas condições e à sua alta densidade de portadores de carga. Além disso, a introdução de NPs metálicas em uma matriz de materiais óxidos pode alterar as propriedades ópticas tanto das partículas quanto dos materiais base, permitindo sua utilização em uma variedade de aplicações de uso final. Pesquisas com nanopartículas de ouro (Au NPs) apontam uma grande variedade de aplicações potenciais deste material, como em catálise, eletrônica e óptica. Ademais, estudos relatam a possibilidade de depositar e imobilizar uma camada de Au NPs em silício e vidro, através da silanização dos substratos [20,21]. A duração de todo o processo, em geral, leva de 1,5 a 3 dias, sendo sua principal desvantagem.

Verifica-se, igualmente, um interesse crescente em pesquisas sobre materiais híbridos de grafeno e nanopartículas metálicas [2]. A combinação de ambos os nanomateriais pode ser obtida através da mistura de soluções de grafeno e NPs; bem como pela síntese *in situ* de NPs, originando folhas de grafeno com NPs aderidas à superfície das mesmas. A presença de nanopartículas no grafeno pode gerar efeitos sinérgicos e garantir novas propriedades ao material final. Ademais, filmes híbridos de GO e NPs poderiam ser utilizados como revestimento catalítico para deposição de camadas metálicas em substratos não metálicos via processo de deposição sem corrente (*electroless*), permitindo a metalização do substrato e sua eventual aplicação na indústria eletrônica.

Neste trabalho, filmes finos de GO/Au nanopartículas foram sintetizados por via úmida e utilizados como materiais bifuncionais para promover a adesão e auxiliar a deposição

de cobre em processos de revestimento industrial através do método de deposição sem uso de corrente.

A topografia destes filmes finos de GO/Au NPs foi caracterizada e determinada através da Microscopia de Força Atômica e de Espectroscopia Raman. O método de *tape test* (teste de fita) foi utilizado para avaliar a adesão dos filmes e das camadas de cobre ao substrato de vidro. Ademais, também foi avaliada a influência do tratamento superficial empregado na aderência e aspecto visual da camada de cobre.

2. Objetivos

A fim de desenvolver um filme híbrido de GO/ Au NPs capaz de auxiliar a metalização via processo de deposição sem corrente de um substrato de vidro, foram estabelecidos os seguintes objetivos para este projeto:

- 1) Sintetizar um composto de óxido de grafeno e nanopartículas de ouro por vias úmidas.
- 2) Depositar o composto GO/ Au NPs em substrato de vidro.
- 3) Avaliar seu uso como material bifuncional para promover a adesão e auxiliar a deposição de cobre no substrato.
- 4) Identificar e estudar os parâmetros de influência do protocolo: teor de GO no filme, presença de citrato residual da síntese e ação do tratamento superficial com plasma de O₂.

3. Revisão Bibliográfica

3.1 Grafeno e seus óxidos

3.1.1 Grafeno

O grafeno é um alótropo do carbono, constituído de uma monocamada de átomos de carbono densamente empacotados que são ligados entre si numa estrutura de anéis de benzeno (Figura 1). Esta estrutura é formada através de três ligações sigma que são feitas por cada carbono com os átomos vizinhos, podendo ser usada para formar fulerenos 0D (se cilíndricos), nanotubos 1D e grafite 3D [3].

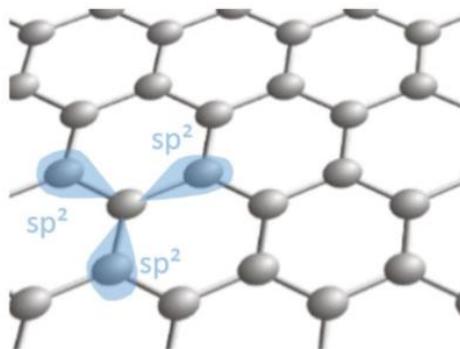


Figura 1 - Estrutura do grafeno [4].

A hibridação sp^2 e a espessura da monocamada, cerca de 0,345 nm, conferem as propriedades excepcionais do grafeno [4]. A conjugação π de longo alcance neste material é outro fator responsável por estas propriedades, especialmente as térmicas e elétricas [4]. Alta resistência mecânica, elevado módulo de Young e excelente transmitância óptica são algumas destas propriedades, bem como excelente condutividade elétrica e térmica. O interesse pelas características notáveis do grafeno motivou inúmeros estudos para avaliar possíveis aplicações deste material.

A capacidade de aderir a diversos substratos é uma propriedade importante das folhas de grafeno e tem sido o foco de diversas pesquisas durante a última década [1]. Essa propriedade é devida às fortes forças de van der Waals entre as folhas em relação a grande área superficial das mesmas [6]. Ademais, esta característica permite a utilização do grafeno no processo de metalização de superfícies não metálicas que está sendo estudado neste projeto.

3.1.2 Óxido de Grafeno

O óxido de grafeno (GO) é um nanomaterial solúvel em água preparado através de um extenso ataque químico dos cristais de grafite a fim de introduzir grupos epoxil, hidroxil,

carbonil e carboxil na sua estrutura (Figura 2). Este processo acarreta a esfoliação completa do sólido em folhas de espessura atômica por tratamentos térmicos ou mecânicos [7, 8]. Essas funcionalidades oxigenadas alteram a estrutura do grafite, garantindo a solubilidade do GO em água, sendo também responsáveis pela capacidade de adesão do GO a substratos de vidro e silício [1].

Enquanto o grafeno apresenta grande condutividade elétrica, o GO é um isolante elétrico, propriedade devida à ruptura de sua rede de ligação sp^2 [9]. Para recuperar a estrutura *honeycomb* hexagonal original e restabelecer a condutividade elétrica, o material precisa passar por um processo de redução.

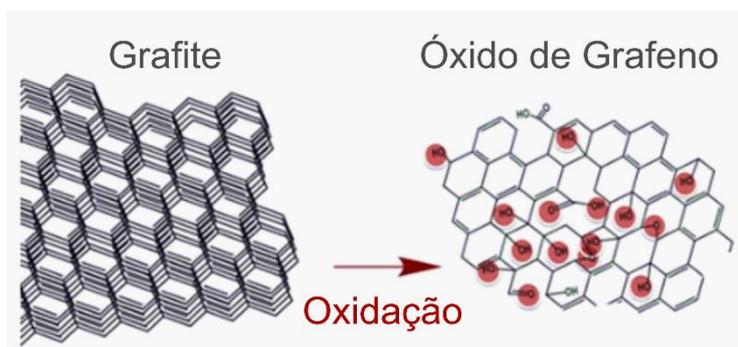


Figura 2 - O grafite pode ser oxidado para gerar óxido de grafeno dispersível em água [10].

3.1.3 Espectroscopia Raman de Grafeno e Óxido de Grafeno

A Espectroscopia Raman é uma técnica importante para a análise de materiais à base de carbono. Com esse método pode-se obter informações sobre diversos aspectos do material, tais como: número de camadas, sua ordem de empilhamento, o substrato, defeitos, impurezas, dopagem e deformação das amostras de grafeno. Por ser uma técnica rápida e não invasiva, atualmente é uma das principais ferramentas de caracterização de grafeno e outros materiais grafíticos [11]. O espectro Raman do grafeno puro (Figura 3) é caracterizado por três picos principais. O pico G (1580 cm^{-1}) corresponde a um modo de primeira ordem relacionado ao alongamento primário do plano de átomos de carbono ligados por sp^2 . Os dois outros picos são relacionados a dois modos Raman de segunda ordem envolvendo dois eventos de espalhamento: a banda D (cerca de 1350 cm^{-1}), envolvendo um evento de espalhamento elástico por um defeito sp^3 , e a banda 2D (cerca de 2700 cm^{-1}). Estes picos são causados pelo deslocamento da energia do fonon de Stokes que é originado pela dispersão inelástica da excitação do laser pelos fonons do grafeno [11].

O espectro Raman do óxido de grafeno (Figura 4) apresenta a banda G mais larga e deslocada para 1600 cm^{-1} , enquanto o pico da banda D é deslocado para

aproximadamente 1340 cm^{-1} (dependendo da excitação do laser). A banda D apresenta sinal mais intenso devido à fixação de funcionalidades de oxigênio ao plano basal de carbono e à concomitante redução no tamanho dos domínios sp^2 [12]. Os diferentes espectros de Raman são mostrados abaixo (Figura 4).

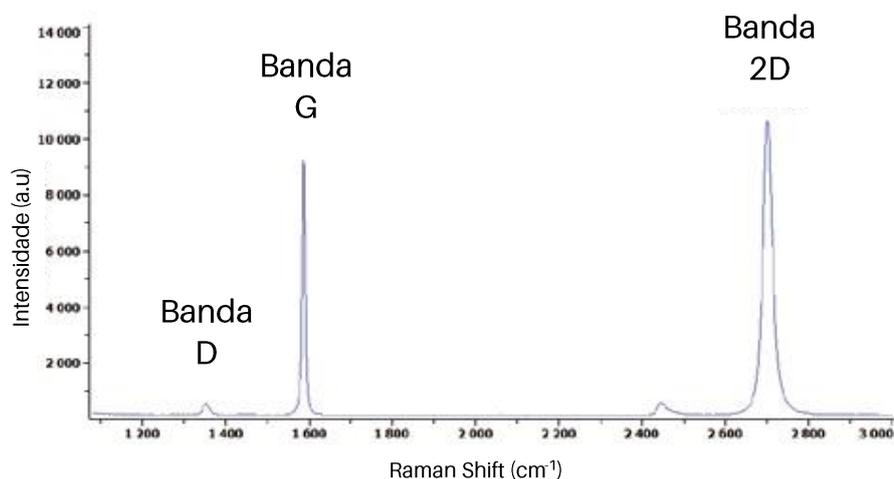


Figura 3 - Espectro Raman de grafeno [13].

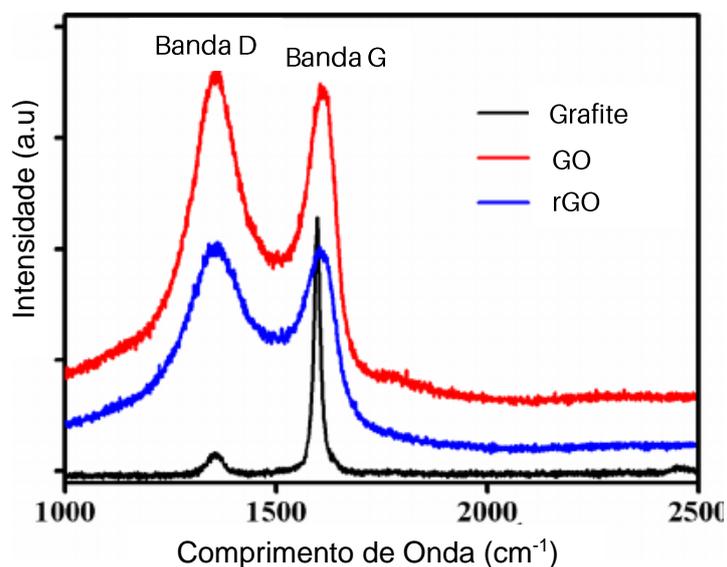


Figura 4 - Espectro Raman de óxido de grafeno (vermelho), óxido de grafeno reduzido (azul) e grafite (preto) [27].

A fim de possibilitar a análise da topografia e homogeneidade de filmes de óxido de grafeno, é possível traçar as intensidades Raman como função da localização espacial na superfície do substrato. Para tanto, o filme é analisado e a área dos picos é integrada entre 1200 e 2000 cm^{-1} , que inclui as bandas D (1340 cm^{-1}) e G (1600 cm^{-1}) e a

contribuição do fundo. Dessa forma, as zonas vermelhas no mapa estão relacionadas a uma intensidade Raman maior, enquanto as regiões de cor preta correspondem às zonas com uma intensidade mais fraca. Um exemplo de mapa Raman é mostrado abaixo na Figura 5.

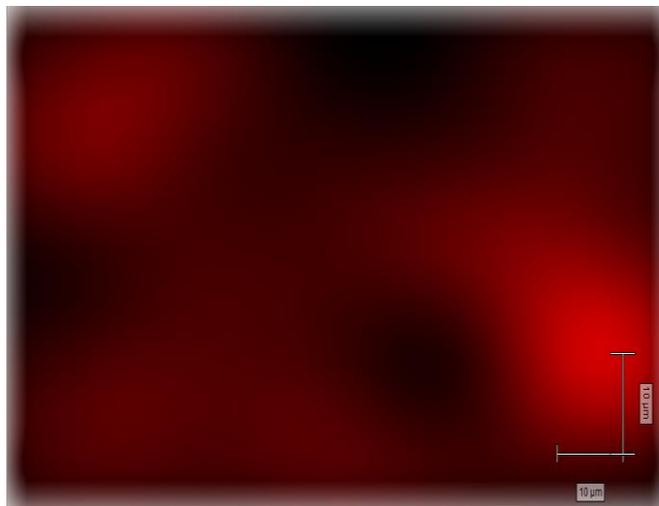


Figura 5 - Exemplo de mapa Raman de um revestimento de filme fino de GO sobre um substrato de vidro. Vermelho = maior intensidade (64000.0 contagens), preto = menor intensidade (0 contagens).

3.2 Nanopartículas de Ouro

Nanopartículas metálicas (NPs) apresentam propriedades físicas e químicas interessantes, que diferem das correspondentes ao estado macroscópico ou aos átomos isolados, devido a estruturas eletrônicas específicas resultantes do *quantum size effect* (efeito de tamanho quântico) [14]. As nanopartículas de ouro (Au NPs) são alguns dos membros mais pesquisados dos grupos de NP metálicas, pois apresentam uma ampla variedade de aplicações potenciais, como em catálise, biologia e óptica. Além disso, essas partículas apresentam propriedades ópticas bem definidas, como a ressonância de plasmon de superfície, que depende do tamanho e forma das nanopartículas, da distância entre partículas e do índice de refração efetivo do meio circundante [15].

Au NPs podem ser categorizadas dependendo da forma, tamanho e propriedades físicas. Elas podem ser obtidas de diversas formas, como nanoesferas, *nanorods*, *nanoshells* e *nanocages* [16] (Figura 6).

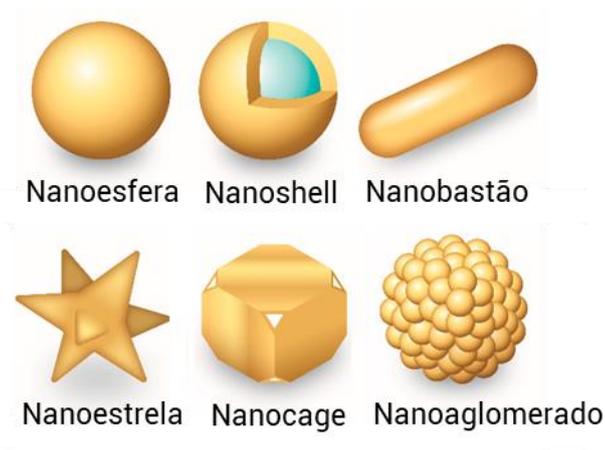


Figura 6: Tipos e morfologias de nanopartículas de ouro [28].

Partículas do primeiro grupo possuem diâmetros que variam de 2 nm a 150 nm e podem ser sintetizadas pela redução da solução aquosa de cloreto de ouro (III) trihidratado, HAuCl_4 , com adição de um agente redutor. O agente redutor mais comumente utilizado na preparação de suspensões de Au NPs é o citrato, em função do método que foi primeiramente introduzido por Turkevich em 1951 e melhorado por Frens em 1973 [17, 19]. Este método consiste em aquecer uma solução de HAuCl_4 até o ponto de ebulição e, então, adicionar rapidamente o citrato sob intensa agitação. Frens verificou que as partículas podem ser obtidas em uma ampla faixa de tamanho (15 a 150 nm) e controladas através da relação de quantidades de citrato para Au.

Ademais, as suspensões de nanoesferas de ouro apresentam pico de absorvância num intervalo de 510 nm a cerca de 625 nm, quando analisadas com Espectroscopia UV-Vis, dependendo do tamanho das partículas. À medida que o tamanho da partícula aumenta, o pico de absorção muda para um maior comprimento de onda (*redshift*), e a largura do pico indica a largura da distribuição de tamanho [15]. Kimling *et al.* estudaram a relação entre o tamanho da partícula e o pico de absorção, assim como sua relação com a quantidade de citrato utilizada na preparação das suspensões, como mostrado na Figura 7 [18]. Adicionalmente, este estudo identificou que uma alta concentração de citrato estabiliza Au NPs de tamanhos menores, enquanto uma baixa concentração de citrato leva a Au NPs de tamanho grande e até mesmo à agregação dessas partículas.

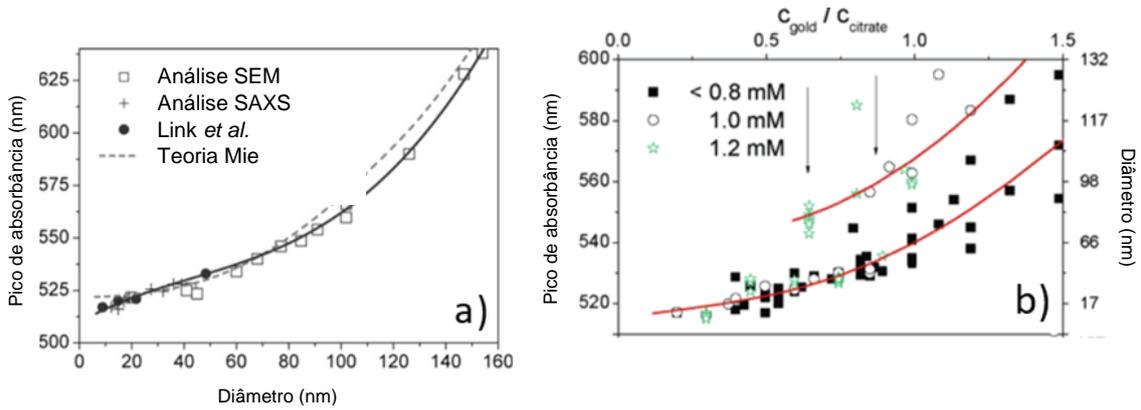


Figura 7 - a) Comprimento de onda máximo de nanopartículas de ouro sintetizadas com citrato em função de seu diâmetro. b) Comprimento de onda máximo e diâmetro máximo em função das razões de concentração de íons de ouro versus citrato (síntese a 100°C) [18].

Estudos reportam que uma camada de Au NPs pode ser depositada e imobilizada sobre silício e substratos de vidro (Figura 8) [20, 21]. Para tanto, a superfície do substrato precisa ser modificada e funcionalizada, o que pode ser realizado utilizando-se diversos agentes de acoplamento. APTES, 3-aminopropiltriétoxissilano, é um dos agentes de acoplamento mais utilizados para a funcionalização da superfície. Este composto possui três grupos etoxi hidrolisáveis que permitem a fixação das nanopartículas metálicas à superfície, processo conhecido como silanização. O processo de deposição de Au NPs é composto, geralmente, por uma série de etapas, tais como: limpeza do substrato, tratamento de plasma, silanização da superfície e imersão na suspensão de Au NPs. A duração de todo o processo difere de protocolo para protocolo, embora, em geral, leve de 1,5 a 3 dias, sendo este aspecto a principal desvantagem do processo.

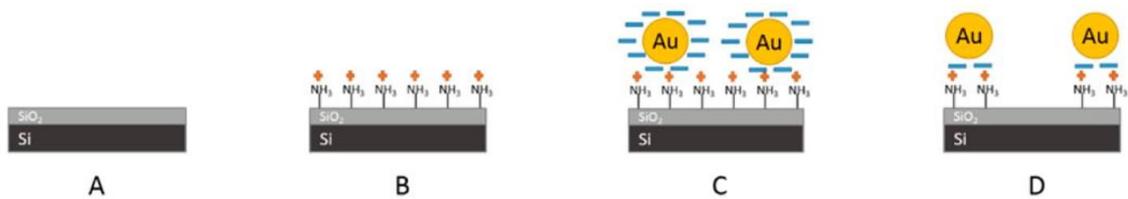


Figura 8: Descrição esquemática da preparação da amostra: a) substrato Si/SiO₂, (B) substrato funcionalizado com APTES, (C) imobilização de Au NPs estabilizadas com citrato, (D) remoção de citratos livres e ligante APTES [20].

3.3 Revestimento metálico via *Electroless*

O processo *electroless*, deposição sem corrente, é um método químico úmido de deposição de metais que não requer o uso de fonte externa de corrente elétrica. O termo foi originalmente proposto por Brenner e Riddell para descrever um método de revestimento de substratos metálicos com níquel ou ligas de cobalto sem a utilização de uma fonte de energia externa. Entretanto, ao longo do tempo, o termo tem sido ampliado

para compreender qualquer processo que deposite continuamente metais de um meio aquoso [22]. Em geral, esse processo é caracterizado pela redução seletiva de íons metálicos na superfície de um substrato catalítico imerso em uma solução aquosa contendo íons metálicos, com deposição contínua através da ação catalítica do próprio material depositado. Como este material catalisa a reação de redução, o termo autocatalítico também é utilizado para descrever o processo de revestimento [22].

Ao contrário da galvanoplastia, este é um processo puramente químico, sem necessidade de equipamentos adicionais ou energia elétrica. Neste processo, os substratos são limpos com componentes químicos que removem óleos e outros elementos corrosivos. Posteriormente, as peças são mergulhadas na solução aquosa e agentes redutores são adicionados para iniciar o processo [23]. O sucesso da técnica também depende do pH do meio. Mudanças locais no pH podem levar à precipitação do metal na solução. Para superar essa dificuldade, são adicionados complexantes ao banho de deposição sem corrente a fim de evitar qualquer redução na solução. Ademais, esses componentes também podem permitir que o banho seja operado com valores de pH mais elevados [24].

A deposição em materiais cerâmicos, vidros e plásticos é um método que permite a incorporação de propriedades físicas desejáveis dos metais nesses componentes. Metais e ligas comumente utilizados na galvanização incluem cobre, alumínio, estanho, ouro, zinco, prata e níquel [25]. A deposição sem corrente é especialmente adequada para componentes menores e pode ser economicamente mais vantajosa, uma vez que o uso de banhos eletrolíticos e energia externa aumentam os custos globais da técnica. Além disso, os métodos de revestimento com essa técnica podem oferecer flexibilidade tanto em termos de dimensão como de forma dos componentes para revestimento. As desvantagens desse processo estão associadas a dois fatores: velocidade de deposição (em geral de caráter mais lento) e espessura de filme obtido, podendo ser inferior a espessura obtida por métodos de galvanização.

3.4 Tape Test (Teste de Fita)

O *tape test*, teste de fita, é uma técnica simples que permite avaliar a propriedade de adesão de um revestimento. É um teste qualitativo que avalia a resistência de aderência entre o revestimento e o substrato, geralmente utilizado como uma análise preliminar. Este processo estuda a separação dos diferentes componentes de acordo com a resistência de aderência envolvida. Pode ocorrer tanto na interface revestimento/substrato quanto na interface adesivo/revestimento (Figura 9). O primeiro

está relacionado a uma ruptura do adesivo, que é causada quando a força de tração gerada pela remoção da fita é maior do que a força de ligação entre o revestimento e o substrato, enquanto o segundo corresponde a uma ruptura coesiva.

O procedimento é descrito pela norma ASTM D3359: Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test [26]. De acordo com o documento, uma área da amostra deve ser selecionada e analisada com um método adequado que permita a detecção do revestimento. Em seguida, a fita deve ser posicionada sobre a região selecionada e friccionada firmemente a fim de garantir bom contato com o revestimento e eliminar a presença de bolhas de ar. A fita é então removida rapidamente e com um ângulo de 180° em relação a amostra, puxando-se a extremidade livre. A zona selecionada para análise é encontrada com a ajuda de uma marcação previamente realizada e analisada novamente.

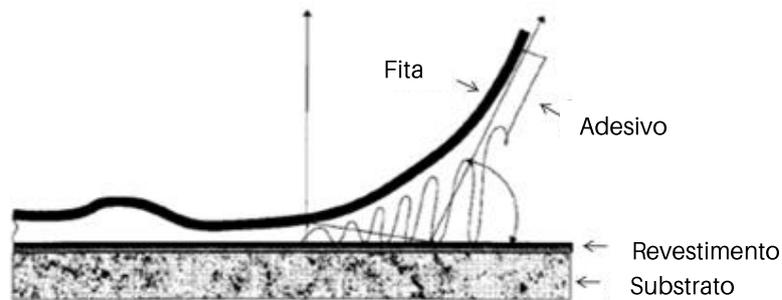


Figura 9 - Remoção da fita [26].

4. Procedimento Experimental

4.1 Suspensão GO

A suspensão utilizada para depositar os filmes de GO e utilizada na análise da Espectroscopia UV-Vis foi obtida através da diluição da dispersão aquosa de óxido de grafeno (concentração 0,4 wt%) fornecida pela empresa Graphenea. Segundo a empresa, a suspensão comercial possui um teor de monocamada superior a 95% em 0,5 mg/mL. Esta solução foi diluída 7 vezes e submetida ao ultrassom por 30 minutos antes da deposição, permitindo uma boa dispersão das folhas GO.

4.2 Preparação do substrato de vidro

Foram utilizadas lâminas de vidro de dimensões 76x26x1mm, comercializadas pela VWR, como substratos de vidro para este estudo. As lâminas foram cortadas com o auxílio de uma ferramenta de corte em vidro diamantado para obtenção de substratos com menor comprimento e largura. Posteriormente, foram marcadas em um dos lados, permitindo a identificação da face que seria submetida ao tratamento com plasma e a deposição de cobre.

O processo de limpeza e remoção de impurezas superficiais é composto de tratamento ultra-sônico em quatro banhos de diferentes solventes à temperatura ambiente por 15 minutos cada. A sequência de banhos se inicia com acetona, seguido de etanol, água destilada e água Milli-Q. Antes de cada troca de banho, as lâminas de vidro foram enxaguadas com água de Milli-Q. Ao final desse processo, os substratos de vidro foram secos com pistola de nitrogênio, estando prontos para a deposição dos filmes com a técnica de deposição por imersão.

4.3 Deposição de Filmes Finos - *Dip-Coating*

A técnica de *dip-coating*, deposição por imersão, consiste em mergulhar o substrato na solução e depois retirá-lo a uma velocidade controlada. A espessura do filme é determinada pelo equilíbrio entre as forças na interface líquido/substrato, tornando assim a velocidade de retirada um parâmetro importante. É um método que proporciona boa uniformidade, deposição de filmes com pequena espessura e é adaptado à cobertura de grandes áreas.

O Nadetech Innovations ND-DC Dip-Coater foi utilizado para depositar os filmes de GO e GO/Au NPs nos substratos de vidro. Os parâmetros utilizados são apresentados na tabela abaixo.

Tabela 1 - Parâmetros de revestimento por imersão.

Parâmetros	
Velocidade de Imersão	100 mm/min
Velocidade de Retirada	10 mm/min
Up Time	10 s
Down Time	20 s

Após a deposição do filme, as lâminas foram imersas em água de Milli-Q para remoção de material não aderente.

4.4 Técnicas de Caracterização

4.4.1 Espectroscopia Ultravioleta-Visível

As suspensões estudadas nesse projeto foram analisadas por espectroscopia UV-Vis em cubetas de quartzo em uma gama de comprimentos de onda de 300 a 800 nm.

4.4.2 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman permite a identificação da presença de óxido de grafeno, logo esta técnica foi utilizada para verificar a deposição dos filmes GO e GO/Au NPs no substrato. Para isso, foi utilizado o espectrômetro Renishaw inVia Raman com feixe de excitação a laser de 532 nm. Foi utilizado um tempo de exposição de 10 s com uma potência de feixe de aproximadamente 1 mW (10% do feixe incidente) e uma grade de difração de 2400 linhas.mm⁻¹. O WiRE (Windows-based Raman Environment) da Renishaw foi utilizado para avaliação e análise dos dados obtidos. Para evitar a pixelização do mapa, os dados foram interpolados usando um modo de interpolação bicúbica.

4.4.3 Microscopia de Força Atômica - AFM

A técnica de AFM foi utilizada para avaliar a topografia da superfície e analisar qualitativamente a densidade e o tamanho das nanopartículas de ouro. As imagens foram medidas pelo *tapping mode* com o equipamento Nanoscope5 Electronic AFM de Bruker. As pontas utilizadas foram fornecidas por Nanosensores. As pontas Pointprobe-Plus-NCSTR apresentam uma *stiffness constant* entre 7 e 8 N/m e sua frequência de acionamento é de aproximadamente 150 kHz. O software Gwyddion foi utilizado para tratar as imagens obtidas.

4.4.4 Teste de Fita

Este teste da fita foi realizado de acordo com a norma ASTM D3359 e utilizando-se a fita Nichiban Gaffer Tape 1200. Para a análise do filme de GO/Au NPs, a amostra foi marcada com uma ferramenta de corte diamantada para que uma região específica pudesse ser facilmente identificada antes e depois do teste e, portanto, ser utilizada como controle do ensaio. Em função do aspecto transparente dos filmes, não é possível inferir a presença (ou ausência) das películas através de simples inspeção visual ou do uso de microscópio óptico. Portanto, a Espectroscopia Raman foi utilizada para obter imagens cartográficas dos substratos antes e após o teste.

4.5 Deposição de Cobre via Deposição Sem Corrente

Para a deposição de cobre utilizando-se o processo de deposição sem corrente, os produtos e protocolos utilizados foram fornecidos pela Atotech GmbH, empresa parceira deste projeto. O protocolo industrial, CupraTech GI M, foi adaptado à escala laboratorial e as orientações para a preparação e execução do banho de cobre foram adaptadas a partir do protocolo *Beaker Test Protocol* fornecido pela empresa. Conforme solicitado pela Atotech, esses detalhes devem permanecer confidenciais.

O banho de cobre é uma combinação de diversas soluções, que incluem componentes como os íons de cobre, os agentes redutores e o agente de ajuste de pH, bem como os aditivos responsáveis pela estabilização do banho. As amostras foram imersas em banhos a 65°C por 1 hora. Posteriormente, as amostras foram enxaguadas com água Milli-Q e secas em temperatura ambiente.

5. Resultados e Discussões

5.1 Composto de GO/Au NPs

5.1.1 Síntese - Suspensão de GO/Au NPs

As concentrações dos componentes da suspensão foram selecionadas após um estudo de previsão da relação desejada entre as áreas das superfícies das nanopartículas e as folhas de grafeno. Considerando-se a formação de camadas finas compostas por uma folha de grafeno e nanopartículas de ouro com um diâmetro de 16 nm, a razão desejada de área superficial seria de 0,095.

Essa suspensão foi preparada considerando-se o método de Turkevich. O citrato foi adicionado na proporção de 0,37 à quantidade de íons de ouro, estabelecida de acordo com as considerações de Kimling *et al.* [19].

Para a preparação da solução foi utilizada a dispersão de óxido de grafeno em água (concentração 0,4 wt%) fornecida por Graphenea. O cloreto de ouro (III) trihidratado, HAuCl_4 , fornecido por Sigma-Aldrich, foi utilizado para produzir as nanopartículas de ouro. Uma solução foi preparada utilizando-se as quantidades de reagentes mostradas na Tabela 2.

Tabela 2- Suspensão de GO/Au NPs.

Suspensão de GO/Au NPs	
Componente	Massa (g)
Óxido de Grafeno	0,5
HAuCl_4	0,13
Água Milli-Q	200

O processo de síntese é constituído pelo aquecimento da solução até 95°C com a ajuda de uma placa quente e banho de óleo sob agitação constante, permitindo um aquecimento homogêneo e controlado da suspensão (Figura 10). A esta temperatura, adicionam-se 26mL de citrato (1 wt% em água), e a cor da solução muda de transparente amarelada para vermelho rubi escuro.

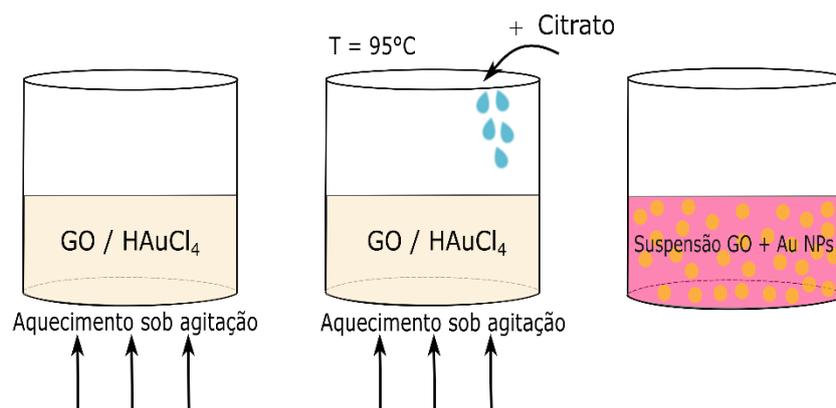


Figura 10: Esquema do processo de síntese da suspensão de GO/Au NPs.

De acordo com Kimling *et al.*, suspensões que contenham nanopartículas apresentam picos de absorvância que variam de posição no espectro (510 a 625nm) em função do tamanho nas partículas (Figura 7). Portanto, a mudança de coloração da suspensão seria um indicativo da formação dessas nanopartículas.

A reação leva cerca de 15 minutos para ser completada. Em seguida, a solução é centrifugada a 5000 rpm por 30 minutos e o centrifugado é coletado. Esse processo é realizado até que o volume da solução final (porção centrifugado coletado) seja de 2,5% em massa do original. Este procedimento permite o aumento da concentração de grafeno e de ouro que foram originalmente dissolvidos em um volume muito maior. Em seguida, a solução final é submetida a ultrassom por 30 minutos a fim de dispersar as folhas de grafeno.

Após esta etapa final, a suspensão GO/Au NPs pode ser utilizada para depositar os filmes via *dip-coating*. Após deposição, as lâminas de vidro são então submetidas ao tratamento com plasma O_2 em nível de baixa intensidade a 500 mTorr de pressão. Um esquema das diferentes etapas de preparação das amostras pode ser visualizado na Figura 11.

A etapa de tratamento de superfície com plasma O_2 tem por objetivo a eliminação de citrato originalmente utilizado na síntese. Acredita-se que esse componente possa interferir negativamente na deposição de cobre no substrato de vidro, pois a presença de uma camada de citrato sobre os filmes poderia impedir a interação do cobre com as Au NPs, ainda que de forma parcial. Portanto, essa etapa foi adicionada ao protocolo de preparação de amostra e sua influência na deposição de cobre foi avaliada.

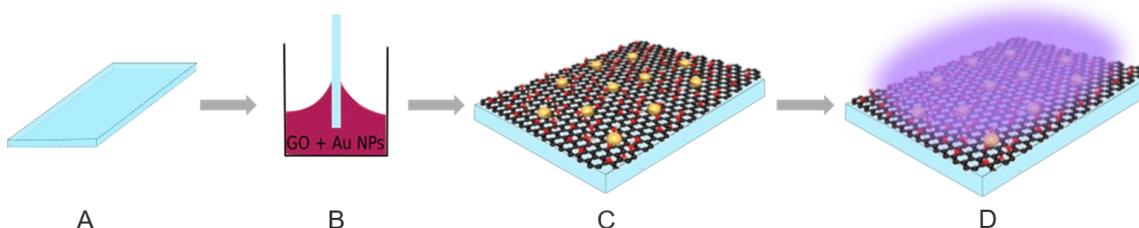


Figura 11: Preparação das amostras: A) Substrato de vidro. B) Deposição via deposição por imersão. C) Filme de GO/Au NPs em substrato de vidro. D) Tratamento com plasma.

5.1.2 Caracterização do composto GO/Au NPs

A espectroscopia UV-Vis foi utilizada para verificar o pico de absorbância e, portanto, para estimar o tamanho das partículas de ouro, em função da relação estabelecida no estudo de Kimling *et al.* como mostrado em [3.2] e através do gráfico obtido (Figura 7).

A suspensão GO/Au NPs foi analisada, assim como a solução GO descrita em [4.1], e o sobrenadante obtido do processo de centrifugação da síntese da suspensão. O primeiro teve de ser diluído 15 vezes para atingir o nível de transmitância exigido pelo método (0,1 a 3), pois a solução original possui aspecto opaco. Este fator de diluição foi posteriormente utilizado para corrigir os dados obtidos na figura 12-a.

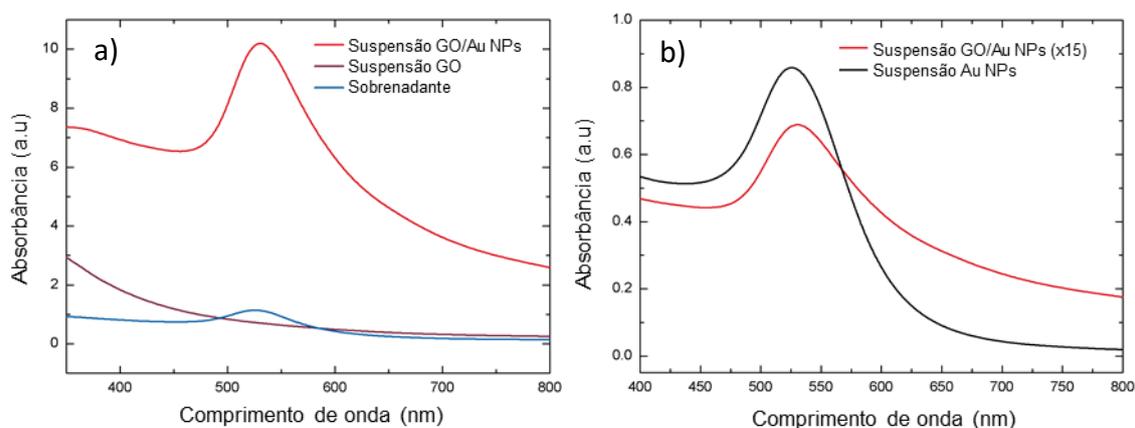


Figura 12 - Análise por Espectroscopia UV-Vis de: a) suspensão GO/Au NPs, sobrenadante e suspensão de GO; b) Suspensão GO/Au NPs (diluída 15 vezes) e suspensão Au NPs.

É possível verificar que a suspensão GO/Au NPs apresenta um pico em torno de 530 nm (Figura 12-a), podendo ser correlacionado com um diâmetro das Au NPs de aproximadamente 35 nm ao se considerar a relação estabelecida por Kimling *et al.* (Figura 7). Isso sugere que o processo escolhido de preparação da suspensão GO/Au NPs resulta em nanopartículas de ouro de tamanho maior do que o desejado originalmente.

Quando comparada com o espectro do sobrenadante, a suspensão GO/Au NPs apresenta absorbância mais elevada fora da zona do pico, devido à presença do GO,

uma vez que o espectro da solução GO possui uma assinatura espectral semelhante nessa região. A curva do sobrenadante possui um pico em 525 nm, o que indica que uma pequena fração das nanopartículas de ouro, com um tamanho de 20 nm, permaneceu na fase líquida mesmo quando a suspensão foi submetida a centrifugações consecutivas.

A suspensão GO/Au NPs também foi comparada a uma suspensão pura de Au NPs, como pode ser visto na Figura 12-b. O espectro desta suspensão de Au NPs (10^{-4} M) possui um pico a 525 nm com um valor de HWHM (*half width at half maximum*) de 62,5, o que corresponde a uma pequena distribuição do tamanho das partículas. Em contraste, a curva da suspensão GO/Au NPs possui um pico mais largo, HWHM igual a 86, indicando uma distribuição maior do tamanho das nanopartículas de ouro. Além disso, o efeito do GO nos comprimentos de onda de 600 a 800 nm também pode ser observado nesta curva.

5.1.2.1 Topografia do filme GO/Au NPs

Para estudar a topografia dos filmes, foram realizadas análises de AFM.

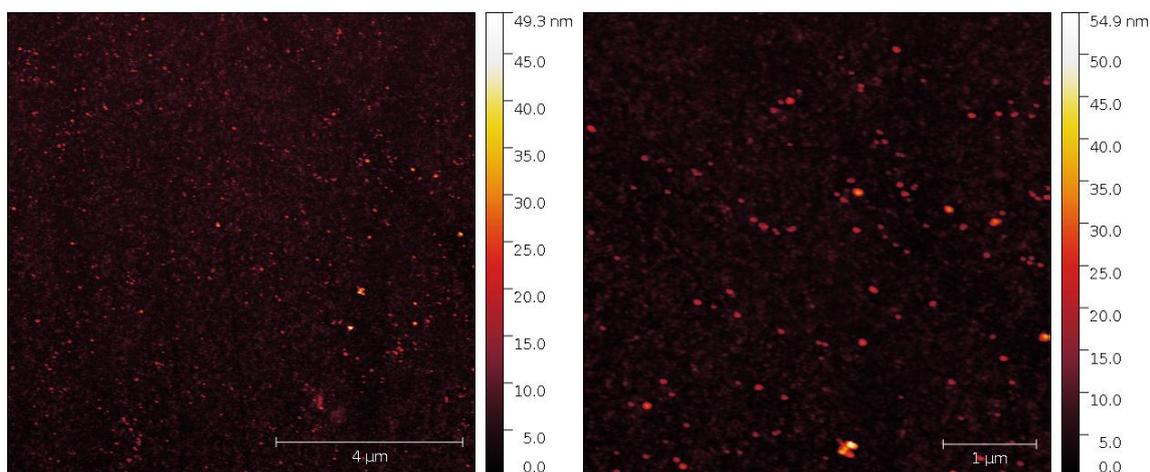


Figura 13 - Imagens AFM do filme composto GO/Au NPs.

É possível observar nas imagens AFM acima (Figura 13) que o método empregado permite a deposição de um filme com uma densidade de nanopartículas de ouro de aproximadamente $6,5 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$. Ademais, com o auxílio de simulações 3D, é possível analisar a forma e as dimensões das nanopartículas de ouro. Os resultados indicam a presença de nanopartículas esféricas com uma variedade de tamanhos, de diâmetros de 15 a 36 nm, como pode ser visto na Figura 14. Portanto, os resultados de AFM estão

de acordo com a análise espectroscópica UV-Vis, uma vez que a distribuição do tamanho das partículas é maior do que a esperada.

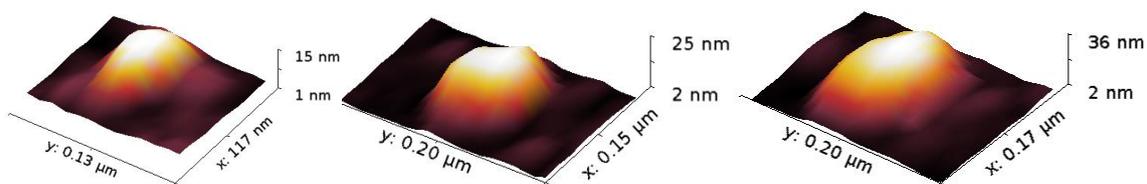


Figura 14 - Imagens 3D das Au NPs.

Com relação ao filme de GO, não é possível observar sua presença nas imagens de AFM (Figura 13). Isto se deve à presença de uma camada de citrato residual, originalmente utilizado na preparação da suspensão GO/Au NPs, que não é completamente eliminada com o tratamento com plasma. Essa camada possui com uma espessura de aproximadamente 10 nm que acaba por mascarar a presença das folhas de GO. Para confirmar adequadamente a presença de óxido de grafeno no filme, é necessário realizar uma análise com espectroscopia Raman.

5.1.2.2 Confirmação da deposição do filme GO/Au NPs

Para confirmar a deposição dos filmes de GO/Au NPs e avaliar sua homogeneidade geral sobre o substrato, foram realizadas medições de tipo mapa Raman (Figura 15) e análise do sinal (Figura 16).

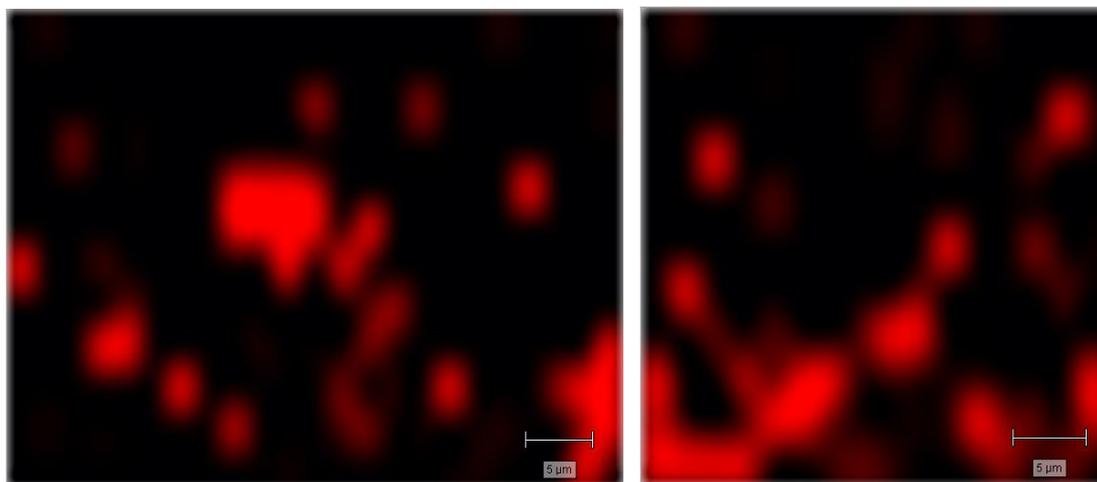


Figura 15 - Mapas Raman de duas regiões diferentes do filme GO/Au NPs. Vermelho = maior intensidade (200000.0 contagens), preto = menor intensidade (0 contagens).

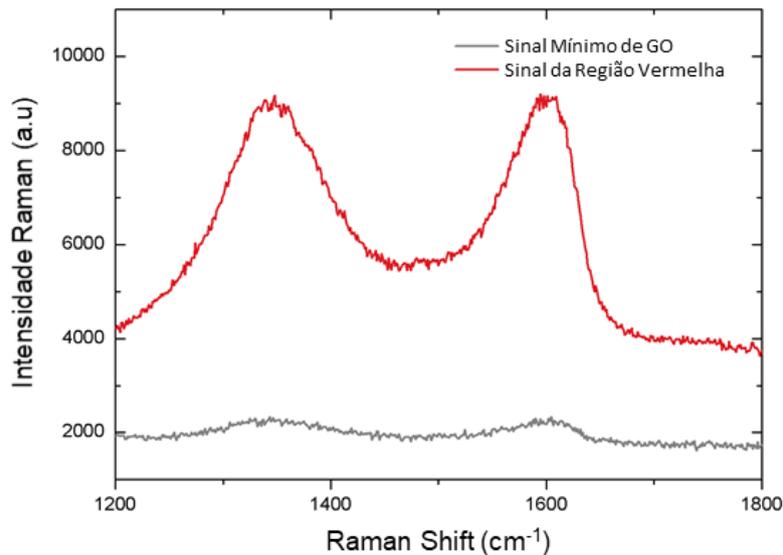


Figura 16 - Espectros Raman do filme fino de GO/Au NPs. O Sinal Mínimo de GO (cinza) corresponde às zonas mais escuras no mapa Raman, enquanto o Sinal da Região Vermelha (vermelho) corresponde a uma zona de alta intensidade.

Como pode ser observado na Figura 16, o sinal obtido corresponde ao sinal de óxido de grafeno, pois apresenta os picos da banda D (1340 cm^{-1}) e G (1600 cm^{-1}). Juntamente com os resultados obtidos pela AFM (Figura 13), esta análise confirma a deposição do filme GO/Au NPs no substrato de vidro.

Os mapas Raman (Figura 15) exibem diversas áreas vermelhas que correspondem a uma zona de alta intensidade relacionadas a um forte sinal de GO, indicando então a presença de algumas camadas de folhas de GO. O sinal mínimo de GO que pode ser detectado pela medição corresponde às zonas mais escuras do mapa, correspondendo à presença de uma única ou poucas camadas de GO. Ademais, existe uma presença significativa de zonas pretas, ou seja, zonas de ausência de GO. Este resultado indica que o filme de GO/Au NPs não está homoganeamente distribuído na amostra. Isso pode estar relacionado a dois fatores: uma concentração insuficiente de GO na suspensão ou a degradação parcial do material através do tratamento do plasma.

5.1.2.3 Propriedade de Adesão

Outro fator que deve ser avaliado é a aderência ao substrato. É essencial que o filme possua uma adesão suficiente para suportar o processo de metalização do substrato e suportar o revestimento metálico.

O teste de fita foi realizado conforme descrito em [4.4.4]. Uma análise com Espectroscopia Raman foi realizada antes e após o teste. Os mapas Raman obtidos são apresentados abaixo na Figura 17.

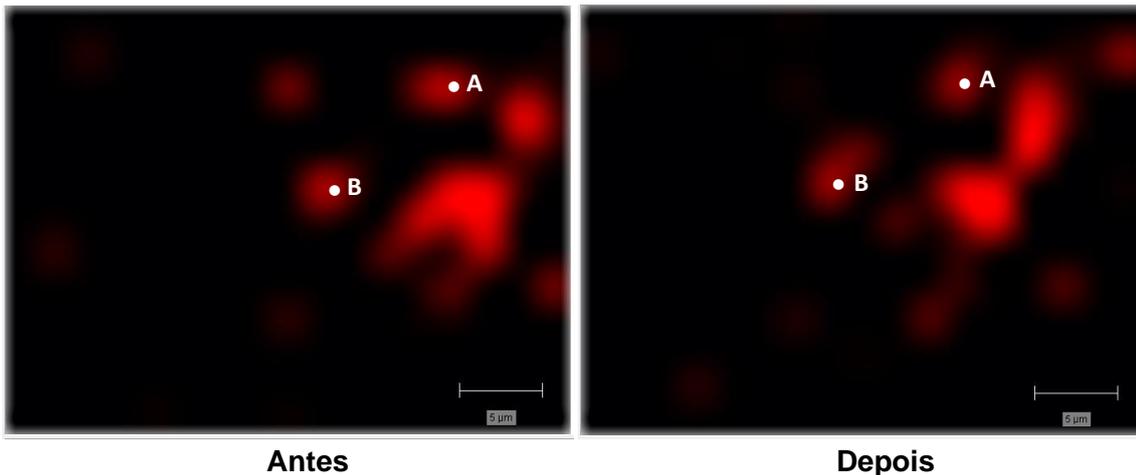


Figura 17 - Mapas Raman do filme GO/Au para o Teste de Fita. Vermelho = maior intensidade (640000.0 contagens), preto = menor intensidade (0 contagens).

Deve-se considerar que mapas Raman para o teste de fita servem como uma análise qualitativa, uma vez que o resultado pode ser influenciado pela focalização e precisão da medição a laser e pelo efeito do fundo da amostra. Além disso, pode haver uma contribuição ao sinal do fundo causada por moléculas do polímero adesivo que podem permanecer aderidas à superfície após a aplicação da fita. Isto pode alterar o aspecto visual do mapa, fazendo com que o filme pareça mais brilhante, ou seja, que apresente uma maior intensidade de sinal. Portanto, este aspecto deve ser levado em consideração ao se comparar os dois mapas Raman a fim de evitar interpretações errôneas dos resultados.

Neste caso, o mapa Raman é utilizado para avaliar uma zona específica, antes e após o teste, a fim de verificar se alguma alteração é causada pelo teste de adesão. É possível observar que o filme conserva sua topografia geral, não sendo significativamente alterado pelo teste de fita.

O sinal dos mesmos pontos no mapa pode ser comparado antes e após o Teste de Fita, embora as mesmas observações sobre o mapa se apliquem. Os espectros abaixo (Figura 18) referem-se aos pontos A e B marcados nos mapas Raman (Figura 17). Com esta análise, é possível confirmar que, globalmente, o sinal de óxido de grafeno permanece no mesmo nível de intensidade.

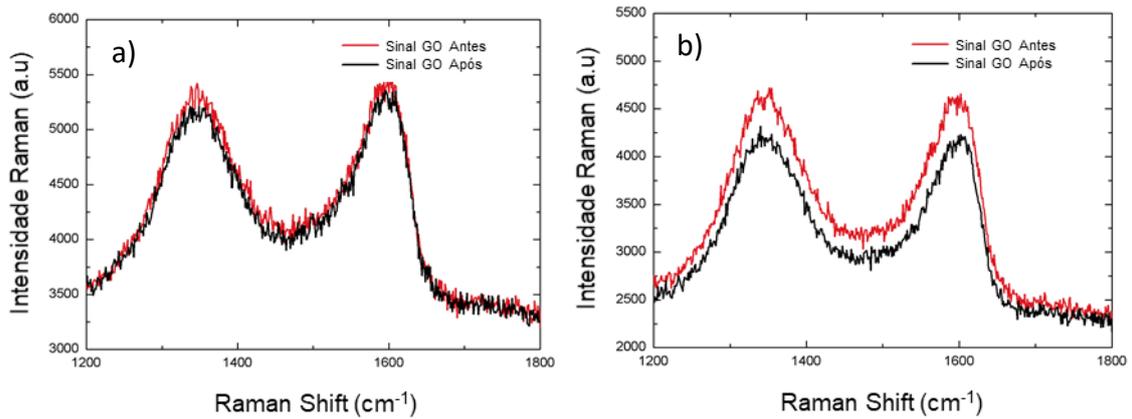


Figura 18 - Espectros Raman do ponto A (a) e B (b) nos mapas antes e depois do teste de fita.

Esses resultados confirmam que o filme GO/Au NPs permanece aderido ao substrato de vidro ao ser submetido a um teste de adesão. Em função deste resultado, as amostras apresentam aderência suficiente para serem submetidas a deposição de cobre.

5.2 Deposição de cobre via *Electroless*

5.2.1 Deposição sobre o composto de GO/Au NPs

Os filmes de GO/Au NPs foram submetidos à deposição sem corrente nas condições descritas em [4.5], visando a metalização do substrato como indicado na Figura 19.

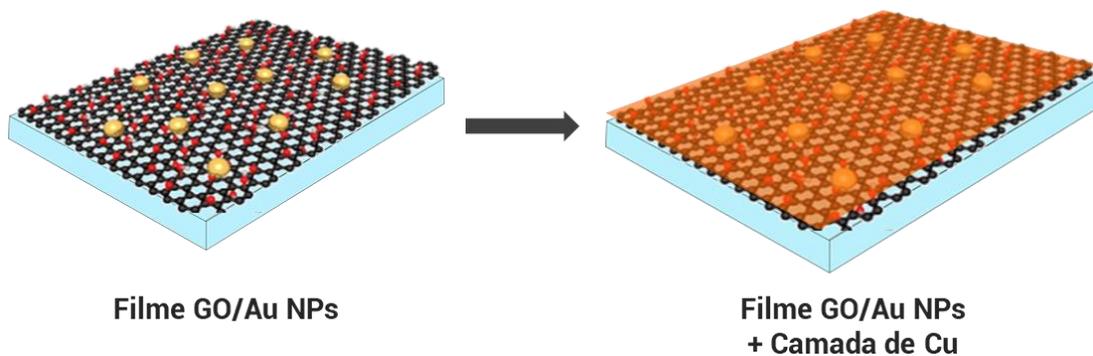


Figura 19: Esquema do processo de deposição da camada de cobre sobre o filme de GO/Au NPs.

O resultado obtido para a amostra é mostrado na Figura 20.



Figura 20 - Amostra de GO/Au NPs após o processo de deposição sem corrente em banho de Cu.

Esse resultado confirma que o protocolo proposto de deposição de filme e tratamento de superfície, bem como as condições do processo de deposição sem corrente, permitem a deposição bem sucedida de uma camada de cobre. A camada obtida recobre completamente o substrato na região sob a qual se encontra o filme de GO/Au NPs (Figura 20). A camada de cobre possui uma espessura de aproximadamente 20 μm , medida através de perfilometria óptica. A superfície não é totalmente uniforme e homogênea e alguns defeitos podem ser percebidos.

A aderência ao substrato de vidro foi avaliada por meio do teste de fita.

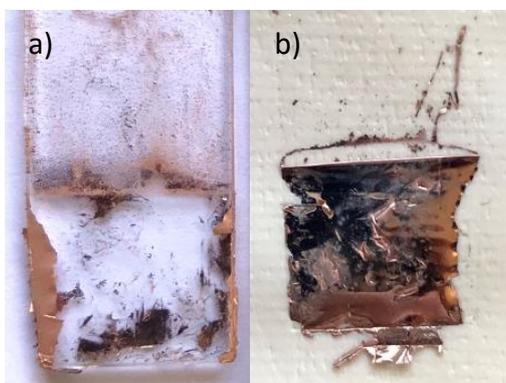


Figura 21 - a) Amostra após o teste de fita. b) Camada removida.

Como mostrado na Figura 21. A camada de cobre foi quase completamente removida com o Teste de Fita. Portanto, esse resultado indica que a aderência entre a interface cobre/substrato é menor do que a força adesiva da fita. Com apenas uma avaliação visual não é possível confirmar se a película de GO/Au NPs foi removida com camada de cobre ou se permanece aderida ao vidro. Análises adicionais com espectroscopia Raman precisam ser implementadas para verificar esta possibilidade.

5.2.2 Avaliação de parâmetros na deposição de cobre sobre filmes GO/Au NPs

5.2.2.1 Influência da presença da camada de citrato e do conteúdo GO

Como previamente verificado neste trabalho, a presença da camada de citrato utilizada na etapa de síntese da suspensão de GO/Au NPs pode ser uma fonte de problemas em certos resultados, e.g. ocultando as folhas de GO na análise AFM (Figura 13). A imersão em água após a deposição por imersão não é capaz de eliminar esta camada e, mesmo com o tratamento do plasma de baixa intensidade, citrato residual pode ser identificado nas imagens de AFM obtidas (camada com 10 nm de espessura).

O tratamento com plasma de O₂ pode ser uma forma de eliminar completamente o citrato. No entanto, este tratamento pode causar a degradação dos filmes finos de GO se o tempo de exposição for muito elevado. Para avaliar a importância dessa etapa e analisar seu efeito sobre o GO, uma amostra de filme de GO/Au NPs foi preparada sem tratamento com plasma e outra foi submetida à tratamento com pressão de 500 mTorr de O₂ em nível de intensidade média por 30 segundos. Uma análise Raman foi então executada para avaliar a integridade do conteúdo de GO nos filmes.

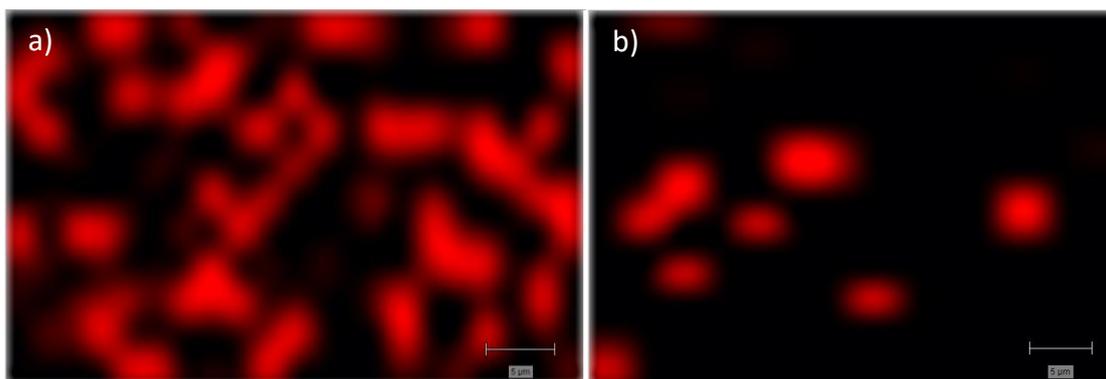


Figura 22 - Mapas Raman do filme GO/Au NPs: a) sem tratamento plasmático, b) tratado com plasma O₂ em média intensidade por 30 segundos. Vermelho = maior intensidade (200000.0 contagens), preto = menor intensidade (0 contagens).

A diferença entre os dois mapas evidencia o forte efeito do tratamento com plasma na degradação do óxido de grafeno. Enquanto o primeiro mapa, Figura 22-a, apresenta uma boa distribuição das folhas de GO, para a amostra tratada, o sinal de GO é limitado a alguns pontos.

Para avaliar a influência do tratamento do plasma na deposição e aspecto final da camada de cobre, as amostras foram submetidas ao processo de deposição sem corrente nas mesmas condições indicadas no protocolo. Os resultados obtidos são mostrados abaixo na Figura 23.

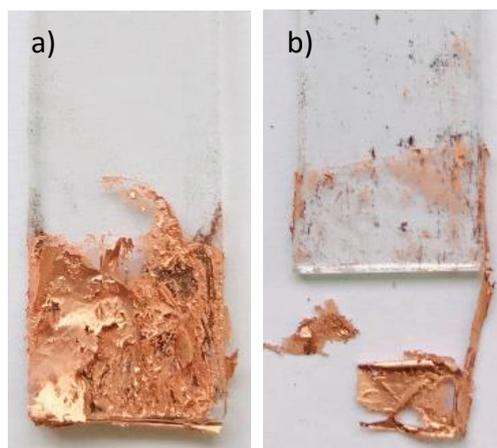


Figura 23 - Amostras de filmes decorados de GO/Au NPs tratadas: a) sem tratamento com plasma, b) tratadas com plasma de O₂ em média intensidade. Ambas as amostras foram submetidas à metalização de cobre via deposição sem corrente.

Pode-se verificar a presença de deposição de cobre nas duas amostras, a espessura medida de ambas as camadas é de aproximadamente 8 μm . No entanto, as camadas de Cu obtidas apresentam má aderência ao substrato, principalmente na amostra submetida ao tratamento com plasma. Para a amostra não tratada, esse resultado pode estar relacionado à presença da camada de citrato, que impediria uma interação e aderência adequadas do cobre tanto com as nanopartículas de ouro, quanto com as folhas de GO.

Quanto às lâminas de vidro tratadas com plasma em média intensidade, a fragilidade da camada de Cu pode estar relacionada ao baixo teor de GO no substrato, conforme verificado na análise de Raman (Figura 22-b). Isto indica a importância do GO para uma metalização bem sucedida do substrato.

Portanto, esses resultados evidenciam o efeito negativo da camada de citrato e a importância do teor de óxido de grafeno na adesão da camada de cobre. Além disso, indicam o cuidado necessário no emprego do tratamento de plasma, uma vez que uma maior intensidade ou tempo de exposição mais longo podem afetar significativamente o teor de GO nos filmes de GO/Au NPs.

Considerando-se igualmente os resultados obtidos para as amostras tratadas com plasma em baixa intensidade (Figura 20), estes resultados sugerem que é necessário um compromisso entre a eliminação do citrato e a conservação do GO. Portanto, a obtenção de deposição de uma camada homogênea e espessa de cobre depende da parametrização desses dois fatores no protocolo empregado.

5.2.2.2 Estratégia de Melhoria da Deposição de Cobre - Aumento do teor de óxido de grafeno

Para avaliar essa hipótese, uma amostra de filme de GO/Au NPs foi preparada conforme descrito em [4.3] e submetida a tratamento com plasma de O₂ em nível de intensidade média por 30 segundos. Em seguida, a lâmina foi imersa na solução GO descrita em [4.1] de acordo com os parâmetros da deposição por imersão. A amostra foi analisada com espectroscopia Raman e posteriormente submetida ao processo de metalização.

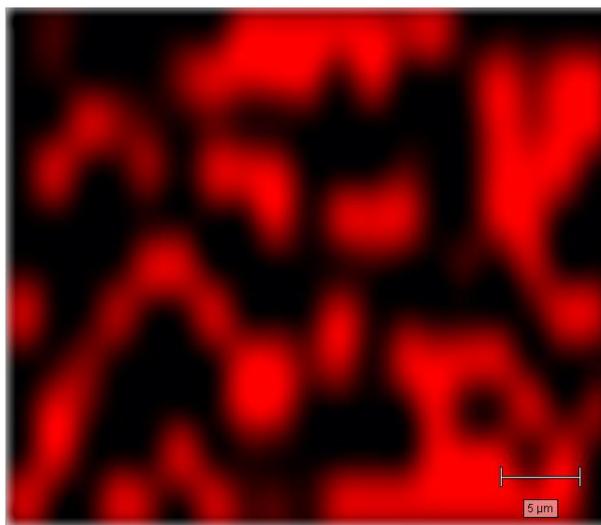


Figura 24 - Mapa Raman de filme de GO/Au NPs tratado com plasma O₂ em nível de intensidade médio por 30 s e submetido a deposição por imersão em solução GO.

O teor de GO na amostra pode ser aumentado utilizando-se deposição por imersão em solução de GO, como pode-se verificar com o mapa obtido (Figura 24). Este resultado também sugere que o óxido de grafeno tem preferência por se depositar sobre outra folha de GO ao invés do substrato de vidro, uma vez que o mapa apresenta ainda zonas ausentes de GO (zonas pretas).

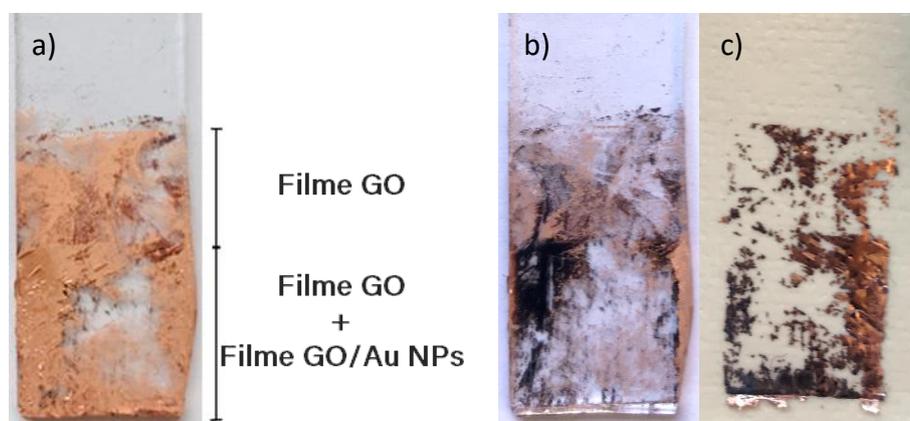


Figura 25 - a) Amostra tratada com plasma O₂ de intensidade média durante 30s e submetida a deposição por imersão em suspensão GO. b) Amostra após Teste de Fita. c) Camada removida.

A camada adicional do filme de GO permite uma melhoria na aderência da camada de cobre, como visto na Figura 25-a. Com este passo suplementar, o aspecto de aderência da camada de Cu pode ser melhorado, além de apresentar diminuição da fragilidade se comparada com a amostra da Figura 23-b. Mesmo com a melhora apresentada, a camada de cobre é igualmente removida com o teste da fita adesiva (Figura 25-b).

Este resultado, combinado com a análise anterior deste projeto (Figura 20 e Figura 23), indica que, para se obter uma camada de cobre homogênea e uniforme, o método utilizado deve eliminar o citrato, e, concomitantemente, preservar o teor de GO.

A amostra tratada com plasma em nível de baixa intensidade (Figura 20) apresenta os melhores resultados, indicativo de que o protocolo empregado em sua elaboração resulta em uma boa relação entre esses dois parâmetros. No entanto, nenhuma das amostras apresenta a aderência necessária para resistir à remoção da camada de Cu através do teste de fita. Mais análises e modificações no protocolo podem ser realizadas para otimizar essas condições e, conseqüentemente, obter melhores resultados.

6. Conclusões

Neste projeto, filmes finos de GO/Au NPs foram sintetizados por via úmida e depositados em substratos de vidro via deposição por imersão. Estes filmes foram analisados com Espectroscopia Raman para confirmar a deposição no substrato e avaliar a sua homogeneidade, e uma análise com a técnica AFM foi executada para avaliar a topografia.

A técnica empregada de síntese *in situ* de Au NPs nas folhas de óxido de grafeno produz Au NPs esféricas com uma variedade de tamanhos de partículas, de 15 a 35 nm. Uma densidade de nanopartículas de ouro de aproximadamente 6,5 NPs/ μm^2 pode ser identificada nas amostras. Além disso, o composto de GO/Au NPs foi submetido a tratamento de plasma com O_2 em nível baixo de intensidade por 30 segundos, com o objetivo de eliminar o citrato da síntese. Mesmo com utilização desse tratamento de superfície, o sinal de GO pode ser identificado no substrato de vidro, sinalizando o sucesso da deposição do compósito.

A aderência dos filmes ao substrato é outro aspecto que foi avaliado. Foi empregado o método de teste de fita, que mostrou que o compósito permanece aderido ao substrato mesmo ao ser submetido à retirada da fita, indicando que a aderência entre a interface compósito/substrato é maior do que a resistência adesiva da fita.

O principal objetivo do projeto foi a metalização do substrato através da deposição de cobre sobre o compósito desenvolvido empregando-se o processo de deposição sem corrente. Os resultados mostram que uma camada de cobre espessa (20 μm) e que recobre completamente o substrato pode ser obtida nas regiões da amostra onde há a presença do filme do compósito desenvolvido.

Para atingir esse resultado, evidenciou-se que o tratamento de superfície utilizado deve eliminar o citrato, ao mesmo tempo que preserva o teor de GO. Portanto, as análises realizadas indicam a necessidade de cautela no emprego do tratamento de plasma, pois este método possui efeito significativo na degradação do GO e, conseqüentemente, na adesão da camada de cobre.

Algumas estratégias para a melhoria da deposição no compósito de GO/Au NPs e da adesão da camada de cobre foram propostas: remoção do citrato residual, aumento do teor de GO e aumento da densidade de Au NPs. Mais análises precisam ser conduzidas para otimizar o protocolo empregado, a fim de alcançar melhores resultados.

7. Sugestões para Futuros Trabalhos

Após a análise dos diferentes protocolos de preparação das amostras e dos diversos parâmetros, algumas estratégias podem ser idealizadas visando a melhoria da deposição de cobre no compósito GO/Au NPs.

- Remoção do citrato residual: otimização das condições de tratamento do plasma O₂ ou implementação de um novo método de eliminação.
- Aumento do teor de GO: a concentração do componente na suspensão GO/Au pode ser aumentada a fim de melhorar a distribuição das folhas de GO nos filmes finos. Outra possibilidade é a adição de outra etapa de revestimento via deposição por imersão ao protocolo, utilizando-se uma solução GO.
- Aumento da densidade de Au NPs: um aumento na densidade de nanopartículas poderia acarretar mais pontos de nucleação durante a deposição de Cu e, conseqüentemente, a uma melhora na uniformidade e adesão da camada de cobre.

Com a implementação destas modificações, espera-se que a deposição de cobre sobre o composto GO/Au NPs seja globalmente melhorada.

8. Referências Bibliográficas

1. Ma, Q., Zhu X., Zhanga D. Graphene oxide – a surprisingly good nucleation seed and adhesion promotion agent for one-step zno lithography and optoelectronic applications. *J. Mater. Chem. C* 22, 8956-8961. 2014
2. Kamat, P. V. Graphene-based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, p. 520-527. 2009
3. Geim, A., Novoselov, K. The rise of graphene. *Nature Mater* 6, 183–191. 2007
4. Allen M., Tung V., Kaner R. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Reviews*. 110 (1), 132-145. 2010
5. Graphenea. Graphene Applications & Uses. [Online] Acessado em 31/05/2018. Disponível em: <<https://www.graphenea.com/pages/properties-of-graphene#.w32m2ugzy2w>>.
6. Kim, K., Zhao, Y., Jang, H. et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* 457, 706–710. 2009.
7. Becerril, H., Mao J., Liu Z., Stoltenberg R., Bao Z, and Chen Y. Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. *ACS Nano* 2 (3), 463-47. 2008.
8. Graphenea. Graphene Oxide - What Is It?. [Online]. Acessado em: 15/06/2018. Disponível em: <<https://www.graphenea.com/pages/graphene-oxide#.w03qwtizy2x%2015>>.
9. Boehm, H.P., Clauss, A., Fischer, G.O. and Hofmann, U. Thin Carbon Leaves. *Zeitschrift für Naturforschung*, 17b, 150-153. 1962.
10. Turun Yliopisto University of Turku. Graphenes [Online]. Acessado em 27/07/2018. Disponível em: <<https://www.utu.fi/en/units/sci/units/chemistry/research/mcca/Pages/Subpages%20of%20Functional%20Materials/Graphenes.aspx>>.
11. Reichardt, S.; Wirtz L. Raman Spectroscopy of Graphene. *Optical Properties of Graphene*. Arxiv:1703.06909 [cond-mat.mes-hall]. 2017.
12. Saito, R., Hofmann M., Dresselhaus G., Jorio A., Dresselhaus M. S. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Adv. Phys.*, Vol. 30, p. 413-550. 2011.

13. Azo Materials. Raman Spectroscopy of Graphene. [Online]. Acessado em 22/08/2018. Disponível em: <<https://www.azom.com/article.aspx?Articleid=10130>>.
14. Zhao, P., Li N., Astruc D. State of the art in gold nanoparticle synthesis. *Coordination Chemistry Reviews*, Vol 257, Issues 3–4, 638-665. 2013.
15. Karakouz, T., Holder D., Goomanovsky M., Vaskevich A., Rubinstein I. Morphology and Refractive Index Sensitivity of Gold Island Films. *Chem. Mater.*, 21 (24), 5875–5885. 2009.
16. Das, M. Hwan Shim K., Seong Soo A An, Kee Yi D. Review on Gold Nanoparticles and Their Applications. *Toxicol. Environ. Health. Sci.*, Vol. 3(4), 193-205. 2011.
17. Turkevich, J., Cooper Stevenson, P., Hillie, J. A Study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*, Vol. 11, 55-75. 1951.
18. Kimling, J., Maier, M., Okenve, B., Kotaidis, V., Ballot, H. Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited. *J. Phys. Chem. B*, 110 (32), 15700–15707. 2006
19. Frens, G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nature Physical Science* volume 241, pages 20–22. 1973.
20. Aissaoul, N., Bergaoui, L., Landoulsi, J., Lambert, JF., Boujday, S. Silane Layers on Silicon Surfaces: Mechanism of Interaction, Stability, and Influence on Protein Adsorption. *Langmuir*, 28 (1), 656–665. 2012.
21. Kyaw, H.; Al-Harhi, S. H.; Sellai, A.; Dutta, J. Self-organization of gold nanoparticles on silanated surfaces. *Beilstein J. Nanotechnol*, 6, 2345–2353. 2015.
22. Mallory, G., Hajdu, JB. *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 1-56. 1990.
23. Sharretts Plating Company. *Electroless Plating*. [Online]. Acessado em 19/08/2018. Disponível em: <<https://www.sharrettsplating.com/plating-methods/electroless-plating>>.
24. Bindra, P. *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 289-329. 1990.
25. Sharretts Plating Company. *Plating on Ceramics and Glass Components*. [Online] Acessado em 19/08/2018. Disponível em: <<https://www.sharrettsplating.com/base-materials/ceramics-glass>>.

26. ASTM International. (July 2010 Version). Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. Designation: D3359 – 09.
27. Perumbilavil, S., Thankamani, PR., Sankar, P., Philip, R. White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm region. *Applied Physics Letters*, 107, 051104. 2015.
28. Freitas De Freitas, L. Costa Varca, G.H, Batista, J., Lugão A. An Overview of the Synthesis of Gold Nanoparticles Using Radiation Technologies. *Nanomaterials*. 8(11), 939. 2018.