

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA – ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA FÍSICA

**AUTOMATIZAÇÃO DO PROCESSO DE DELAMINAÇÃO ELETROQUÍMICA DE
GRAFENO CRESCIDO POR DEPOSIÇÃO QUÍMICA A PARTIR DA FASE VAPOR**

Trabalho de Diplomação em Engenharia Física II

Aluna: Ester Riedner Figini

Professor orientador: Gabriel Vieira Soares

Porto Alegre, RS

Fevereiro/2017

ÍNDICE

RESUMO.....	3
ABSTRACT.....	4
1. INTRODUÇÃO.....	5
2. OBJETIVOS.....	6
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
3.1. Grafeno.....	7
3.2. Deposição química a partir da fase vapor.....	8
3.3. Método de corrosão do cobre.....	9
3.4. Método de delaminação eletroquímica do grafeno.....	10
3.5. Espectroscopia Raman.....	11
3.6. Microcontrolador ATmega328.....	13
3.7. Driver A4988.....	14
3.8. Motor de passo Nema 17.....	15
4. METODOLOGIA.....	18
4.1. Montagem da estrutura.....	18
4.2. Desenvolvimento e upload do programa para o motor de passo.....	19
4.3. Teste de delaminação.....	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
6. CONCLUSÕES.....	31
7. APÊNDICE.....	32
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	34
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	35

RESUMO

Este trabalho discute a importância da pesquisa em grafeno, suas aplicações e técnicas de caracterização, além de desenvolver um instrumento para a delaminação eletroquímica de grafeno crescido por deposição química a partir da fase vapor (CVD). A vantagem da delaminação eletroquímica como técnica de transferência do grafeno é a possibilidade de reutilização do cobre, além de aplicação em escala industrial. Por fim, o grafeno transferido pelo equipamento desenvolvido é caracterizado por espectroscopia Raman e seus resultados são comparados com outras amostras de grafeno que foram transferidas pelo (i) método de corrosão do substrato de cobre e (ii) amostra comercial.

ABSTRACT

This work will discuss the importance of graphene research, its application and characterization technics, and also development of a device for CVD grown graphene electrochemical transfer. One of the main advantages of electrochemical transfer is the reusability of copper foil on which the graphene was grown, besides the fact that this technique can be used in large-scale industry. The transferred graphene from the electrochemical transfer device developed in this work is characterized by Raman spectroscopy and compared to other samples, namely (i) graphene transferred by copper corrosion and (ii) commercial sample.

1. INTRODUÇÃO

Como um trabalho de Engenharia Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, este trabalho aborda um assunto que tem sido muito estudado na última década e tem diversas aplicações industriais: o grafeno. Além de ser um material condutor, o grafeno também é quase totalmente transparente à luz visível. [1]-[6] Como se sabe, uma das principais maneiras de se sintetizar grafeno é pela deposição química a partir da fase vapor (CVD). [7] Entretanto, esse método limita o tipo de substrato em que o grafeno pode ser crescido. Atualmente, o cobre é o metal mais difundido para crescimento de grafeno, pois permite amostras de alta qualidade. [2] É interessante que, tanto na pesquisa quanto na indústria, exista um meio de transferir este grafeno de alta qualidade para outro substrato tal que sua qualidade não diminua.

2. OBJETIVOS

Este projeto tem por objetivo projetar e construir um sistema que automatize a delaminação eletroquímica do grafeno para a transferência do substrato de cobre para outros substratos. O projeto será realizado no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas (LASIS) do Instituto de Física (IF) e no Laboratório de Traçadores Isotópicos (LTI) do Instituto de Química (IQ), ambos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Ademais, deseja-se caracterizar o grafeno transferido por espectroscopia Raman para avaliar sua qualidade em comparação com grafeno transferido por transferência por corrosão do cobre e grafeno comercial. O esquema gráfico do projeto, que serviu como base para a montagem da estrutura, está representado na Figura 1.

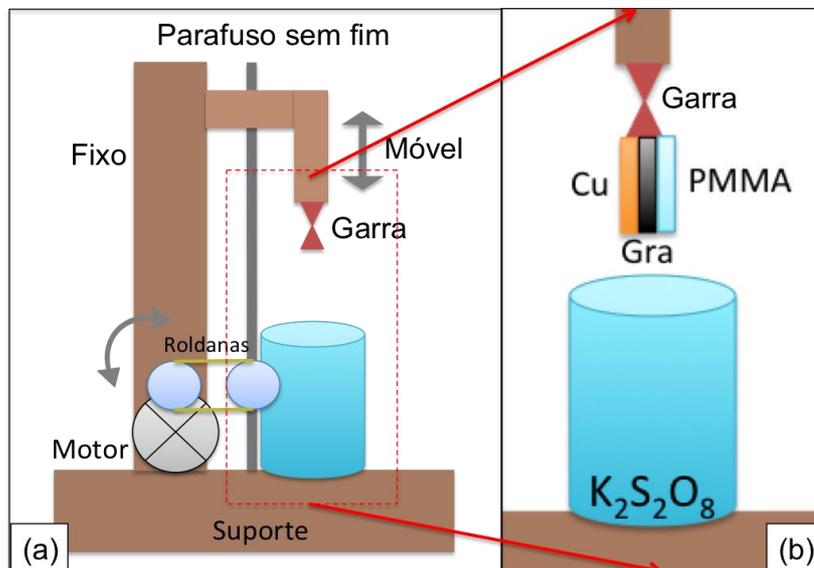


Figura 1 - Esquema da montagem do equipamento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Grafeno

O grafeno é uma camada bidimensional de átomos de carbono (C), conectados por três ligações do tipo sp^2 separadas por um ângulo de 120° , que formam uma estrutura do tipo “favo de mel”, representado na Figura 2. A quarta ligação do carbono forma orbitais π perpendiculares ao plano do grafeno, de tal maneira que os elétrons conseguem se deslocar livremente por este plano. Ele é o elemento estrutural básico para a formação de grafite, nanotubos de carbono e fulerenos. [1][8]

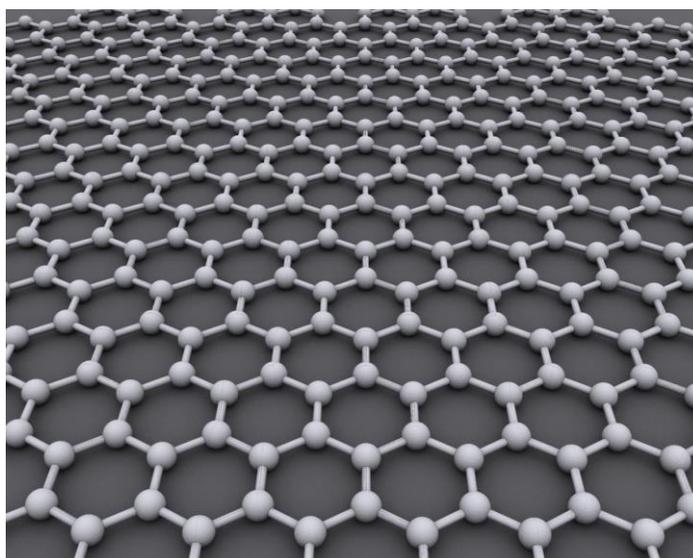


Figura 2 – Estrutura favo-de-mel do grafeno.

Na última década o grafeno despertou bastante interesse na comunidade científica e industrial por sua estrutura particular e por suas possíveis aplicações tecnológicas, principalmente na área de eletrônica flexível, telas de *touch screen*, aplicações em fotônica, geração de energia e baterias. [1]-[3]

O grafeno tem uma alta mobilidade de portadores a temperatura ambiente de até $2,5 \times 10^5$ $\text{cm}^2/\text{V.s}$ (valor quase igual entre elétrons e lacunas no grafeno), módulo de Young de 1 TPa, tensão de ruptura de 130 GPa e alta condutividade térmica (maior que a do cobre[9]). Além disso o grafeno é transparente à luz visível (absorve cerca de 3% da luz), tendo diversas possíveis aplicações como um condutor transparente. [6][9]

As três principais maneiras de se produzir grafeno de alta qualidade hoje são: exfoliação mecânica do grafite; evaporação do silício de monocristais de carbeto de silício (SiC) e crescimento de grafeno em substratos de metal por deposição química a partir da fase vapor (*chemical vapor deposition*, CVD em inglês). [2] Na exfoliação mecânica temos um grafeno de alta qualidade, mas limitado a centenas de micrometros quadrados em sua área, o que não

seria suficiente para produção em grande volume. O grafeno produzido pela evaporação do silício tem excelentes propriedades de transporte e baixíssima rugosidade. Entretanto, ainda não se tem registro da fabricação de uma camada única de grafeno por esse método que fosse suficientemente larga (em área) para produção e, mesmo se fosse, outras limitações existiriam como o tamanho do substrato, que é limitado, e o custo do mesmo. [2]

Crescer grafeno sobre um metal por CVD é de fácil implementação e limitado apenas pelo tamanho do sistema. Já se tentou crescer grafeno sobre substratos como platina (Pt), níquel (Ni), cobalto (Co) e rutênio (Ru), entretanto, por causa da alta solubilidade do carbono nestes metais e, pela dificuldade de se corroer alguns deles, a síntese sobre esses substratos ainda não está totalmente desenvolvida. O metal mais difundido como substrato hoje é o cobre (Cu), pois o carbono tem uma solubilidade baixa nesse material além de o cobre ser um componente relativamente barato e fácil de se obter. [2]

3.2. Deposição química a partir da fase vapor

Uma das maneiras de se produzir grafeno é a síntese por CVD. Essa técnica consiste na injeção de um ou mais gases em uma câmara que contém um substrato aquecido (usualmente um metal) sobre o qual o grafeno será crescido. Reações químicas acontecem próximo à superfície quente, resultando na deposição de um filme fino sobre esta. Esse processo é acompanhado pela produção de produtos secundários que são expelidos da câmara juntamente com parte do gás que não reagiu, por isso é importante que estes produtos secundários sejam gases, para que não ocorra precipitação de outros materiais indesejados na superfície da amostra [7].

Como existem muitas variedades de CVD, é possível se conseguir concentrações muito puras do material desejado com esta técnica. Em contrapartida, conseguir insumos que estejam no estado gasoso para esta técnica não é trivial, além de que estes insumos podem ser tóxicos ($\text{Ni}(\text{CO})_4$), explosivos (B_2H_6) ou corrosivos (SiCl_4). [7]

A escolha do metal para o crescimento de grafeno por CVD depende principalmente da solubilidade do carbono no metal e na propensão que a solução metal-C tem de formar um carbetto. Ademais, antes de se selecionar o metal deve-se ter certeza de que não existe nenhuma fase estável ou metaestável de carbetto que possa se formar durante as etapas do processo. Depois, é importante selecionar um material que tenha uma baixa solubilidade de carbono para que se possa ter controle suficiente do número de camadas de grafeno formadas. Uma solubilidade alta resulta num número maior de camadas de grafeno precipitado sobre a superfície do metal. [2]

Para a produção de grafeno por CVD, o substrato de cobre se mostrou bastante viável, principalmente porque o tamanho do grafeno será limitado apenas pelo tamanho do substrato, além de ser de alta qualidade. O sistema Cu-C apresenta baixíssima solubilidade de carbono e não forma uma fase estável de carbeto. Como determinado pelas medidas de transporte, o grafeno crescido sobre o cobre pode ser próximo ao grafeno obtido pela exfoliação mecânica de grafite. [2]

O ideal seria já crescer o grafeno sobre um substrato dielétrico, como óxido de silício (SiO_2), por exemplo, ao invés de um material condutor. Entretanto, ainda não foi possível produzir grafeno sobre dielétricos eficientemente, sendo o crescimento sobre o Cu ainda o mais difundido. Logo, para que diferentes aplicações do grafeno se tornem uma realidade, é preciso que se desenvolva um método ou processo de transferência para outros substratos. Tal processo deve ser suficientemente eficiente para garantir a mínima degradação do grafeno e de suas propriedades de grafeno como-crescido (*as-grown*). [2]

3.3. Método de corrosão do cobre

É relativamente fácil de remover o grafeno pela corrosão do substrato de cobre, pois o carbono tem uma baixa reatividade e uma energia de ligação relativamente fraca de 33 meV por átomo de carbono com o cobre – comparável com a energia de ligação entre as camadas do grafite, de 25 meV [2][10]. Portanto, muitos métodos convencionais de se retirar o grafeno do cobre incluem uma etapa de corrosão (este método também é conhecido pelo método de transferência úmida). Entretanto, esta etapa de corrosão torna o processo mais caro, pois o cobre não pode ser reutilizado, além de ser mais demorada. [10]

A Figura 3 apresenta um esquema do processo de transferência do grafeno pela corrosão do cobre. Primeiramente o grafeno/Cu é coberto com um polímero (PMMA) pela técnica de *spin-coating*. Em seguida o sistema PMMA/grafeno/Cu é colocado em uma solução ácida para se retirar o grafeno do outro lado da amostra, seguida de uma solução de nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) que corrói o cobre, restando apenas PMMA/grafeno. Após, o sistema é colocado em uma solução de água deionizada e “pescado” com uma lâmina de Si/ SiO_2 . A etapa em que o sistema é colocado numa solução de ácido clorídrico (HCl) não é utilizada no processo utilizado neste trabalho. [11]

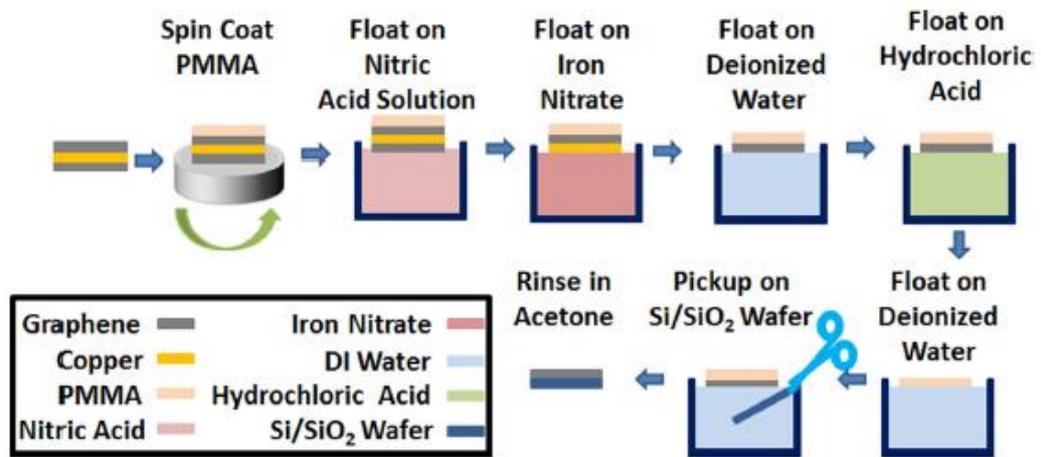


Figura 3 - Método de transferência pela corrosão do cobre (ou também conhecido como método de transferência úmida).

A amostra de PMMA/grafeno/Cu fica aproximadamente 2 horas suspensa na solução até que todo o cobre seja corroído. Por isso surgiu o interesse em se aplicar um outro método de transferência mais rápido, que possa ser utilizado em escala industrial e, no qual o cobre possa ser reutilizado. [11]

3.4. Método de delaminação eletroquímica do grafeno

As vantagens de se separar o grafeno do cobre por delaminação eletroquímica são: i) possível reutilização do cobre, pois este é um processo não destrutivo e, portanto, diversos ciclos (crescimentos e delaminações) podem ser feitos em um mesmo substrato de Cu, gerando grande economia para a indústria; ii) sua possível aplicação em escala industrial, pois este processo pode ser automatizado. [9][10]

Tipicamente, na delaminação eletroquímica um polímero (PMMA) é depositado sobre o grafeno/Cu pela técnica de *spin-coating*. Esse sistema PMMA/grafeno/Cu é imerso em uma solução de $K_2S_2O_8$ (0,05 mM). Durante o processo uma tensão DC de -5 V é aplicada entre o sistema PMMA/grafeno/Cu e um anodo (preferencialmente de carbono vítreo, pois é resistente à corrosão e altas temperaturas) que fica mergulhado na solução, como apresentado na Figura 4. Na solução bolhas são formadas devido à reação: $2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$. As bolhas de H_2 exercem uma força para descolar a folha de grafeno do cobre. Uma pequena dissolução da folha de cobre acontece pela seguinte reação: $Cu(s) + S_2O_8^{2-}(aq) \rightarrow Cu^{2+} + 2SO_4^{2-}(aq)$. Simultaneamente, os íons hidroxila formados pela dissociação da água precipitam CuO e Cu_2O pela seguinte reação: $3Cu^{2+}(aq) + 4OH^-(aq) + 2e^- \rightarrow Cu_2O(s) +$

$\text{CuO(s)} + 2\text{H}_2\text{O(l)}$. [10] Desta maneira o filme de PMMA/grafeno se descola do substrato de Cu e fica livre na solução.

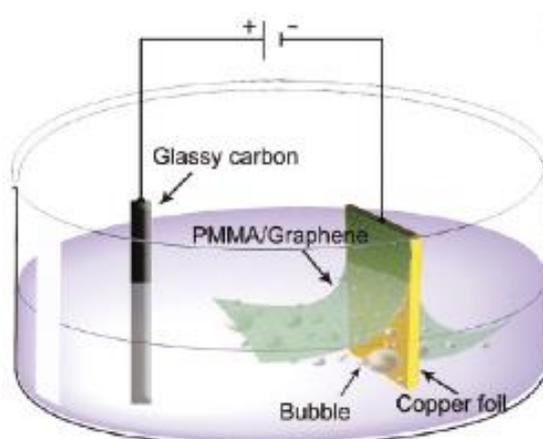


Figura 4 - Esquema da delaminação eletroquímica do grafeno. [2]

É importante que o grafeno seja coberto previamente com o PMMA, pois este protege o grafeno durante as reações no processo de delaminação das bolhas que são formadas, além de impedir que o grafeno role sobre si mesmo e forme um nanotubo de carbono. [10]

3.5. Espectroscopia Raman

Uma característica chave para a pesquisa e aplicações de materiais a base de carbono é a habilidade de se identificar e caracterizar todos os membros da família do carbono (grafenos, grafite, fulerenos, nanotubos, entre outros), tanto em laboratórios quanto em produção industrial de grande escala. Para poder ser utilizada nesse meio, a técnica de caracterização deve ser não destrutiva, rápida, de alta resolução e fornecer a quantidade máxima de informações estruturais e eletrônicas possível. Uma técnica que possui todos esses pré-requisitos é a espectroscopia Raman. [4][6]

A espectroscopia Raman é uma das principais técnicas para se determinar a qualidade do grafeno crescido e é amplamente utilizada para estabelecer a densidade de defeitos numa camada de grafeno, pois é sensível à estrutura de ligação dos alótropos do carbono. É uma técnica não destrutiva que utiliza luz monocromática para interagir com os modos vibracionais moleculares e fônons em uma amostra através de um espalhamento inelástico, possibilitando o estudo de propriedades vibracionais e eletrônicas de moléculas e cristais. [2]

Para materiais a base de carbono, um espectro Raman apresenta bandas G e 2D, para comprimento de onda na região do visível. No grafeno, chamam atenção dois principais picos: G, em aproximadamente 1580 cm^{-1} , e 2D, em aproximadamente 2690 cm^{-1} . O pico G é causado por uma vibração primária duplamente degenerada no plano das ligações sp^2 entre C-

C. E o mecanismo que gera o pico 2D é um processo de segunda ordem (isto é, espalhamento por mais de um fônon) nos modos de vibração chamados *breathing-like* no plano do grafeno, exemplificados na Figura 5. [5][12]

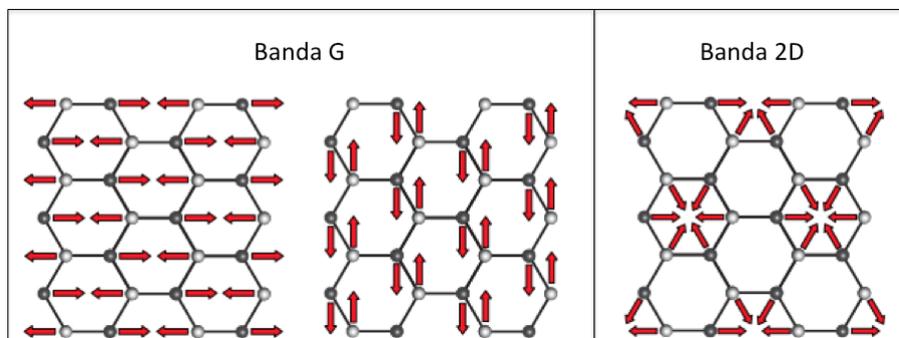


Figura 5 - Modos de vibração (a) banda G duplamente degenerada e (b) banda 2D. [12]

Experimentalmente a banda 2D pode ser usada para determinar o número de camadas de grafeno numa certa região, pois para uma única camada de grafeno o pico 2D se comporta como uma Lorentziana, entretanto, esta banda se divide em 4 para uma região com 2 camadas de grafeno. [12] Desta maneira, a espectroscopia Raman agrega mais uma vantagem para ser utilizada para caracterização de grafeno, pois ela pode distinguir facilmente entre uma única camada de grafeno, duas camadas e até 5 camadas. Para mais de 5 camadas a espectroscopia Raman não é distinguível. [4][12]

Outra banda importante na espectroscopia Raman do grafeno é a banda D, em aproximadamente 1350 cm^{-1} . Este pico requer que exista um defeito para ele aparecer no espectro. Defeitos como ligações sp^3 , vacâncias, contorno de grão, átomos intersticiais, por exemplo. [12] Portanto, estudando-se a razão entre os picos D e G de uma amostra é possível caracterizar a densidade de defeitos no grafeno. Quanto maior a razão I_D/I_G , maior é a densidade de defeitos nesta amostra.

Para uma amostra de grafeno de alta qualidade, o espectro Raman apresenta bandas 2D e G estreitas. As bandas G e 2D mudam em forma, posição e intensidade relativa com o número de camadas de grafeno e ao comprimento de onda utilizado para excitar a amostra. Uma amostra de grafeno apresenta um único pico estreito e simétrico na banda 2D, mais intenso que o pico da banda G. [5] Sendo assim, a razão entre os picos 2D e G também é interessante para se medir a ordem de cristalinidade e organização da amostra. Uma razão I_{2D}/I_G significa uma amostra mais ordenada.

A Figura 6 mostra uma comparação entre os espectros Raman de uma amostra de grafite e grafeno.

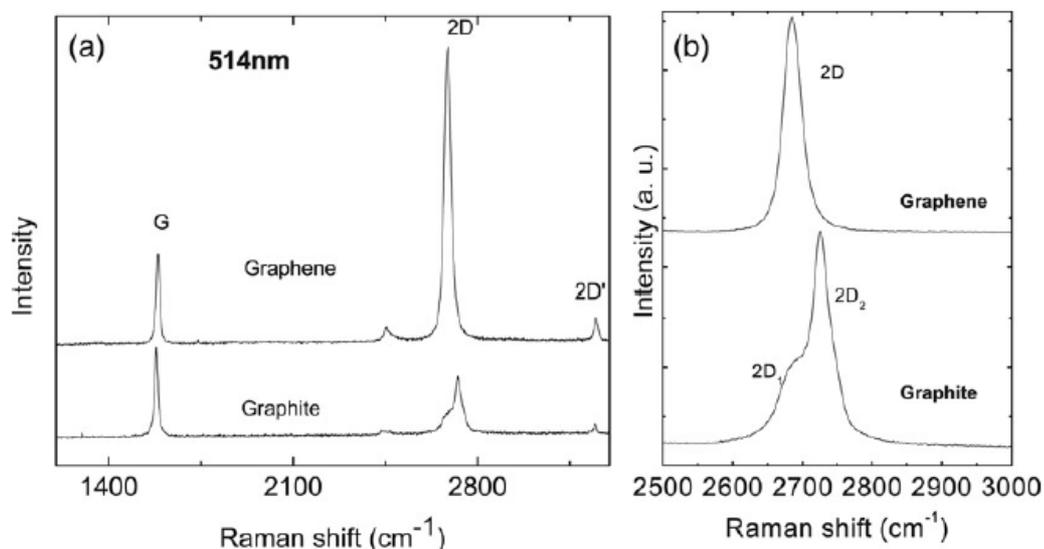


Figura 6 - Espectro Raman de grafite e grafeno. [5]

3.6. Microcontrolador ATmega328

O ATmega328 é um microcontrolador desenvolvido pela Atmel e pertence à série megaAVR. Ele é um microcontrolador de 8-bits com tecnologia RISC, apresentando uma memória flash de 32 Kbytes e uma memória RAM de 2 Kbytes. Além disso, possui 32 registradores de uso geral, interrupções internas e externas, 23 linhas de entrada e saída (I/O), USART serialmente programável, 6 canais conversores A/D (*Analog to Digital*) de 10 bits de resolução e 14 pinos digitais. Uma visão geral do microcontrolador e seus pinos está mostrada na Figura 7. [13]

O microcontrolador ATmega328 foi escolhido para este projeto pois tem uma interface amigável e de fácil compreensão para o uso do motor de passo desejado, modelo Nema 17 SM1.8-A1740CH-CS, e o driver, modelo A4988, que faz a conexão entre o microcontrolador e o motor de passo. O ATmega328, neste projeto, é responsável por controlar o motor de passo através da leitura digital de dois botões que indicam se o usuário deseja movimentar o sistema para cima ou para baixo, além de utilizar uma entrada analógica para ler um potenciômetro que indica a velocidade com que o sistema se moverá, escolhida pelo usuário.

Arduino function	ATmega328 Pin	ATmega328 Pin	Arduino function
reset	(PCINT14/RESET) PC6 1	28	PC5 (ADC5/SCL/PCINT13) analog input 5
digital pin 0 (RX)	(PCINT16/RXD) PD0 2	27	PC4 (ADC4/SDA/PCINT12) analog input 4
digital pin 1 (TX)	(PCINT17/TXD) PD1 3	26	PC3 (ADC3/PCINT11) analog input 3
digital pin 2	(PCINT18/INT0) PD2 4	25	PC2 (ADC2/PCINT10) analog input 2
digital pin 3 (PWM)	(PCINT19/OC2B/INT1) PD3 5	24	PC1 (ADC1/PCINT9) analog input 1
digital pin 4	(PCINT20/XCK/T0) PD4 6	23	PC0 (ADC0/PCINT8) analog input 0
VCC	VCC 7	22	GND GND
GND	GND 8	21	AREF analog reference
crystal	(PCINT6/XTAL1/TOSC1) PB6 9	20	AVCC VCC
crystal	(PCINT7/XTAL2/TOSC2) PB7 10	19	PB5 (SCK/PCINT5) digital pin 13
digital pin 5 (PWM)	(PCINT21/OC0B/T1) PD5 11	18	PB4 (MISO/PCINT4) digital pin 12
digital pin 6 (PWM)	(PCINT22/OC0A/AIN0) PD6 12	17	PB3 (MOSI/OC2A/PCINT3) digital pin 11(PWM)
digital pin 7	(PCINT23/AIN1) PD7 13	16	PB2 (SS/OC1B/PCINT2) digital pin 10 (PWM)
digital pin 8	(PCINT0/CLKO/ICP1) PB0 14	15	PB1 (OC1A/PCINT1) digital pin 9 (PWM)

Figura 7 - Mapa de pinos do ATmega328. [14]

3.7. Driver A4988

O driver A4988 é usado para controlar motores de passo bipolares em geral. Ele possui 2 pinos de entrada que determinam a rotação e direção do motor de passo, facilitando sua utilização. A configuração de pinos do A4988 estão mostrados na Figura 8.

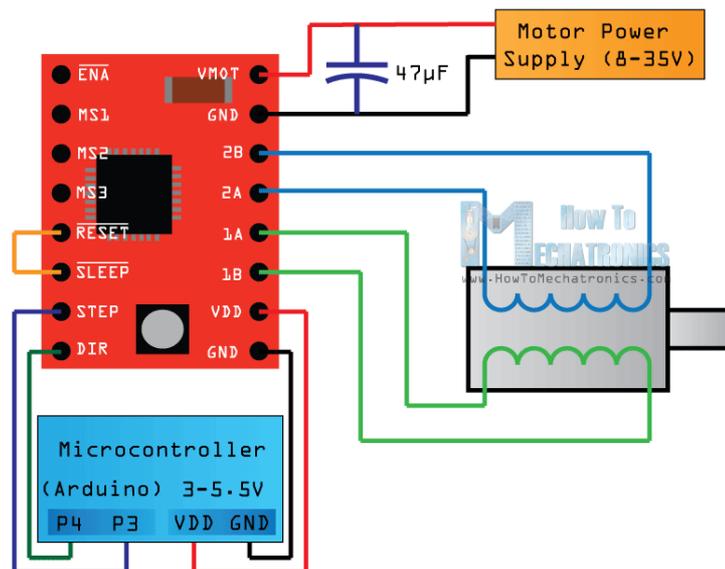


Figura 8 - Diagrama de conexões do driver A4988. [15]

Começando com os pinos abaixo e à direita temos o VDD e o GND, que são utilizados para a alimentação do driver com uma tensão de 3 a 5,5 V. O microcontrolador ATmega328 fornece para estes pinos uma tensão de 5 V. Os próximos 4 pinos acima destes são utilizados para o conexão com o motor de passo: os pinos 1A e 1B serão conectados em uma das bobinas do motor e os pinos 2A e 2B são conectados à outra bobina. Os dois seguintes pinos

(VMOT e GND) são utilizados para a alimentação do motor, que deve ser entre 8 e 35 V e uma corrente máxima de 2 A. Utilizamos um capacitor de aproximadamente 50 μ F para proteger o circuito de oscilações muito abruptas na tensão (picos de tensão).

Os pinos abaixo e à esquerda são o Step Pin (pino de passo) e o Direction Pin (pino de direção), que são utilizados para controlar o movimento do motor de passo: o Direction Pin controla a direção de rotação do motor (sentido horário ou anti-horário) e deve ser conectado à um pino de saída digital do microcontrolador, neste caso conectou-se ao pino 4 do ATmega328; o Step Pin controla os passos do motor, a cada pulso enviado para este pino o motor andar um passo (neste projeto conectamos o Step Pin ao pino digital 3 do ATmega328).

O pino Sleep (acima do Step Pin) é utilizado para colocar o driver em modo de repouso para minimizar o consumo de energia quando o motor não está em uso. O pino Reset pode ser utilizado para se definir estados iniciais do motor. Se o pino estiver num estado digital *DOWN*, todos os outros pinos de entrada do A4988 serão ignorados. Para que a entrada digital do pin não fique flutuando, conecta-se ele junto ao pino Sleep para ter uma entrada digital *UP* e habilitar os outros pinos.

Os próximos 3 pinos mais acima (MS1, MS2 e MS3) são utilizados para controlar a resolução de passos conforme a Tabela 1. Estes pinos tem resistores *pull-down* internos, então se forem deixamos desconectados o driver irá operar em passo completo (Full step). O ultimo pino (Enable) é utilizado em estado *UP*. [15][16]

MS1	MS2	MS3	Resolução
DOWN	DOWN	DOWN	Passo completo
UP	DOWN	DOWN	1/2 passo
DOWN	UP	DOWN	1/4 de passo
UP	UP	DOWN	1/8 de passo
UP	UP	UP	1/16 de passo

Tabela 1 - Resolução de passos do driver A4988.

O driver A4988 foi escolhido pois é o ideal para ser usado em motores de passo bipolar, além de ter comandos de fácil implementação.

3.8. Motor de passo Nema 17

O motor de passo é um transdutor que converte pulsos digitais (energia elétrica) em incrementos de rotação do eixo (energia mecânica). Cada passo do motor de passo é somente

uma porção da rotação completa, portanto, vários pulsos podem ser aplicados para alcançar uma quantidade desejada de rotação de eixo. [17]

A precisão de um motor de passo é principalmente determinada pelo número de passos que o motor dá por volta, isto é, quanto maior o número de passos, maior a precisão. Alguns controladores de motor de passo dividem o passo completo na metade ou mais para alcançar uma maior precisão. [17]

A velocidade de rotação do motor está relacionada com a frequência em que os pulsos são transmitidos para este. Essa frequência também é chamada de *Clock* ou *Delay*. Com a lógica apropriada, motores de passo podem ser bidirecionais, síncronos, prover aceleração rápida, parar, reverter e conectar-se facilmente com outros mecanismos digitais. [17]

Os dois principais componentes do motor de passo são o rotor e o estator. O rotor é o conjunto eixo-ímã que rotaciona na parte móvel do motor. O estator é a trave fixa onde as bobinas são enroladas. A Figura 9 exemplifica essas duas peças do motor. [17]

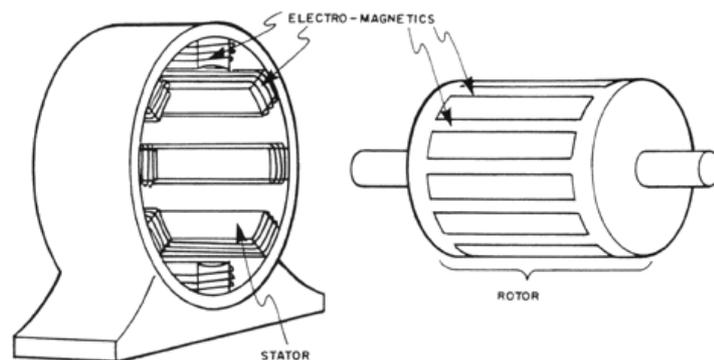


Figura 9 - Estator e rotor de um motor de passo. [18]

Quando uma corrente circula por um conjunto de eletroímãs do estator, os polos norte do rotor se alinham com os polos sul do estator, e vice-versa. Mudando a polaridade dos polos do estator, o rotor é forçado a girar para a próxima posição mais estável, dando assim, um passo. O ângulo desse passo é determinado pelo número de polos do estator e do rotor. Quanto maior o número de polos, menor será o ângulo de rotação e maior será a precisão do motor de passo. [17] É importante notar que o *Clock* (intervalo de tempo entre dois pulsos consecutivos) selecionado para o motor de passo não deve ser inferior a um limite mínimo, no qual o motor de passo não consegue exercer a função de rotacionar antes do próximo sinal chegar. Quando isso acontece o motor de passo começa a “pular” passos e isso pode danificar seu funcionamento. Existe também um fenômeno de ressonância que ocorre em motores de passo, geralmente para frequências mais baixas. Quando a frequência do sinal entra em

ressonância com a frequência interna do motor, este começa a fazer mais ruído e vibrar. O ideal é não operar o motor de passo nessa frequência. [17]

O NEMA 17, motor de passo escolhido neste trabalho, tem um ângulo de passo de 1,8 graus, considerada uma precisão alta. [19] Por ser um motor bipolar, ele tem uma excelente razão tamanho/torque. [17]

4. METODOLOGIA

O projeto foi realizado seguindo-se a seguinte sequencia: montagem do sistema (estrutura), implementação do programa para controlar o motor de passo e, realização da delaminação do grafeno e sua caracterização.

4.1. Montagem da estrutura

O suporte do equipamento é composto de uma parte fixa e uma parte móvel. Na parte fixa estão presos o motor de passo e um parafuso sem fim. O motor de passo movimenta a parte móvel da estrutura para cima e para baixo através da rotação do parafuso. Se o motor girar no sentido horário o parafuso também gira e o suporte móvel se movimentará para baixo verticalmente. Se o motor girar no sentido anti-horário o parafuso acompanhará este movimento e a parte móvel do suporte se movimentará para cima verticalmente. Esta escolha de sentidos de giro do motor é determinada pelo usuário do equipamento através do acionamento de 2 botões nomeados *UP* e *DOWN*. Os botões devem ser pressionados individualmente e de acordo com o desejo do usuário de movimentar a estrutura para cima ou para baixo. A amostra, na qual será feita a delaminação eletroquímica, de PMMA/grafeno/Cu, é presa a uma garra do tipo jacaré, fixada na extremidade da parte móvel do suporte. Esta amostra é inserida numa solução de persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) com uma velocidade controlada pelo usuário através de um potenciômetro conectado ao circuito. Para a delaminação eletroquímica ocorrer deve-se aplicar uma diferença de potencial entre a amostra de Cu/Grafeno/PMMA e a solução de $K_2S_2O_8$ simultaneamente à imersão.

O suporte do equipamento foi montado com sarrafos de madeira devidamente presos e fixados, de tal maneira que o aparelho pudesse ser utilizado também por membros do laboratório LASIS e LTI. Foi levado em consideração que a base do aparelho deveria ser firme para que não houvesse trepidações durante o processo que possam prejudicar a integridade do filme de grafeno e demais componentes. O motor de passo também foi devidamente fixado para que, ao girar, não movimentasse também a estrutura.

A montagem final do equipamento está mostrada na Figura 10.

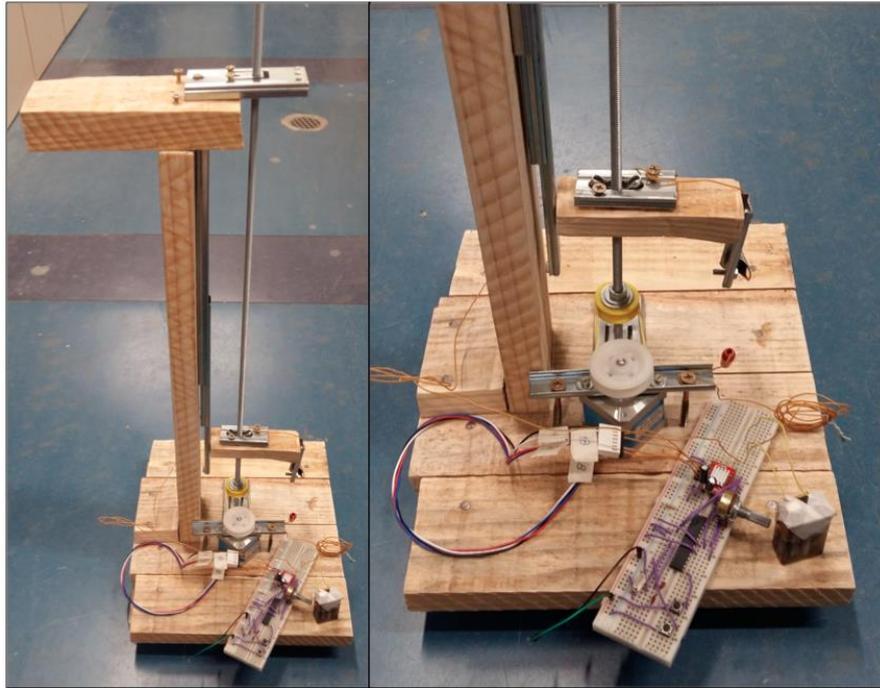


Figura 10 - Montagem final do equipamento.

4.2. Desenvolvimento e upload do programa para o motor de passo

O programa foi desenvolvido na plataforma IDE do Arduino, pois este tem uma comunicação facilitada com o microcontrolador ATmega328, usado para controlar o motor de passo. Este programa deve ter um loop contendo sinais digitais de saída de direção e passo, suficientes para mover o motor que sigam o algoritmo da seguinte forma:

- Escreve no pino de direção o sentido;
- Ativa um passo;
- Espera o delay ajustado;
- Desativa o pino do passo e volta para o início.

Além disso, desejava-se adicionar uma opção com botões, na qual o usuário teria a possibilidade de escolher se o motor move o equipamento pra baixo ou para cima. Para isso, basta colocar uma opção “*IF*” no programa, a qual escolherá entre dois *loops*, um com o pino de direção digitalmente escrito *UP* e outro *DOWN*.

O tempo determinado no delay do programa pode alterar a velocidade do motor. Para o usuário ter uma certa flexibilidade na velocidade que o motor de passo se move, foi usado um potenciômetro para determinar este delay. O potenciômetro fica conectado à uma entrada analógica do ATmega328 e sua conversão (de 0 a 1023 para o número desejado) é feita dentro do programa.

Portanto o programa segue o seguinte fluxograma:

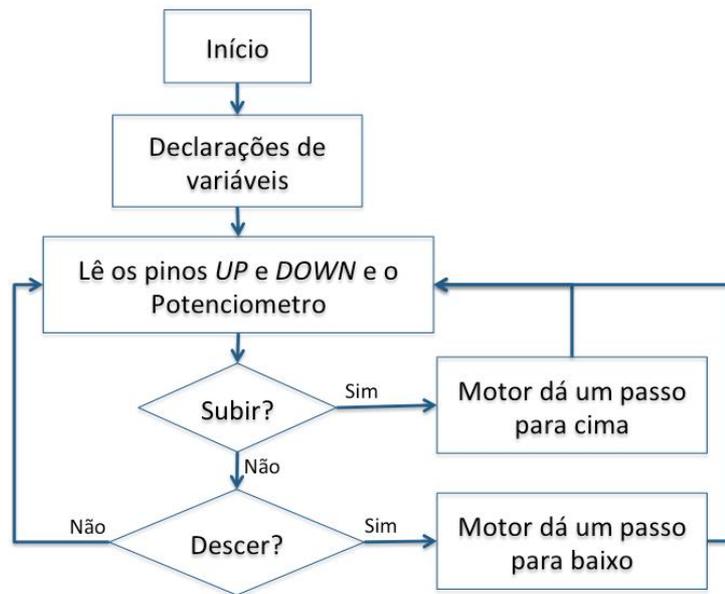


Figura 11 - Fluxograma do motor carregado no microcontrolador do motor de passo.

O script do programa encontra-se no Apêndice.

Para fazer o upload do programa no ATmega328 que será usado no sistema, foi primeiro necessário realizar um procedimento conhecido como *queimar o bootloader*. Esse procedimento habilita o microcontrolador para receber um novo programa e salvá-lo em sua memória para execução. Para executar esta tarefa, foi preciso conectar a placa Arduino ao microcontrolador a ser usado como mostrado na Figura 12. Também foram utilizados um cristal de 16 MHz, um resistor de 10 kΩ e dois capacitores cerâmicos com capacitância entre 18 e 22 pF.

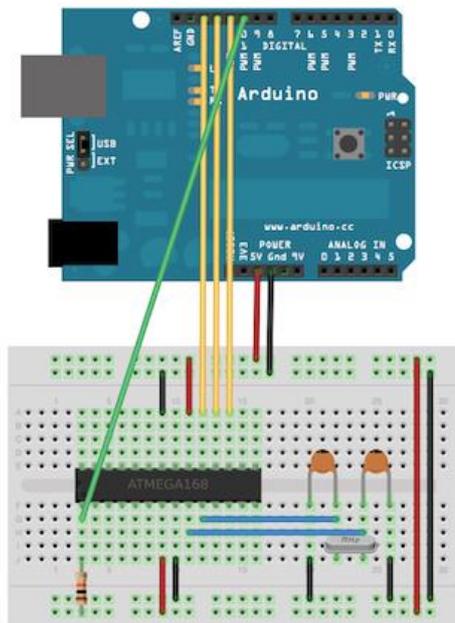


Figura 12 - Conexões necessárias para queimar o bootloader do microcontrolador ATmega328. [20]

Depois que as conexões estavam prontas, foram realizados os seguintes passos: (i) realizar o upload do programa chamado “ArduinoISP” (disponível no IDE Arduino) na placa Arduino; (ii) selecionar a opção “Arduino as ISP” na aba Ferramentas>Programador; (iii) na aba Ferramentas selecionar a opção “Burn Bootloader”. Essa etapa só precisa ser realizada uma única vez em cada microcontrolador.

Para carregar o programa escrito para o microcontrolador, uma nova configuração de conexões teve de ser feita, conforme mostra a Figura 13. Nota-se que nesta configuração o microcontrolador acoplado à placa Arduino teve que ser removido, e que o cristal, os capacitores cerâmicos e o resistor foram mantidos.

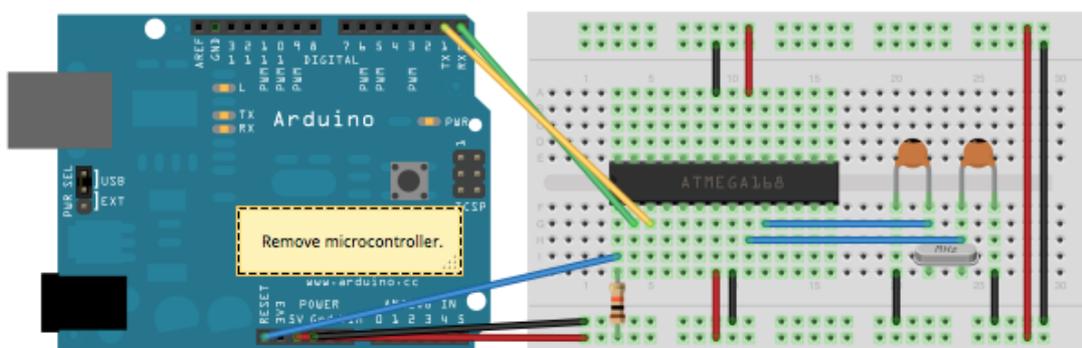


Figura 13 - Conexões necessárias para carregar o programa no microcontrolador ATmega328. [20]

Com as conexões como na Figura 13, basta carregar o programa normalmente, que está será gravado no microcontrolador da protoboard.

A seguir, o microcontrolador da protoboard (agora microcontrolador carregado com o programa desenvolvido) foi conectado ao driver A4988 e este ao motor de passo, para serem realizados os primeiros testes. O pino digital 3 do ATmega328 foi conectado ao Pino de Passo (*Step Pin*) do driver, e o pino digital 4 foi conectado ao Pino de Direção (*Direction Pin*). A alimentação (VDD) e o terra (GND) também foram conectados em comum entre o microcontrolador e o driver. A Figura 14 mostra como ficaram as conexões no sistema. Lembrando que a alimentação do ATmega328 é de 5 V, e a alimentação externa que foi utilizada no motor de passo é de 12 V.

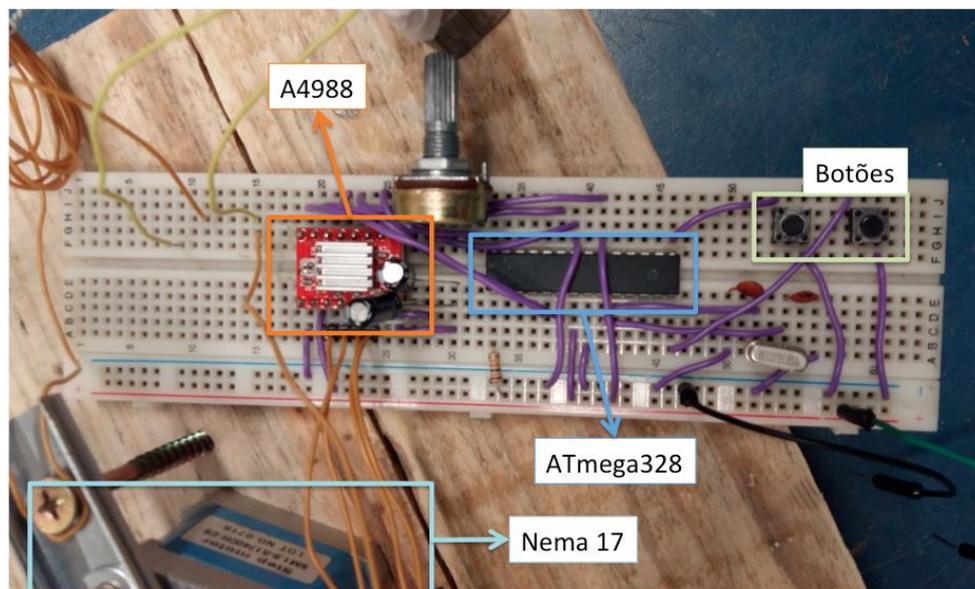


Figura 14 - Montagem final do circuito com ATmega328, driver A4988, botões de descida e subida e motor de passo Nema 17.

4.3. Testes de delaminação

Depois que o equipamento estava pronto, foi realizado um teste de funcionamento para verificar se a velocidade de descida/subida estava adequada. A melhor velocidade de rotação foi aquela em que o driver operava o motor em *Full Step*, isto é, os pinos MS1, MS2 e MS3 do driver estavam conectados em GND. Lembrando que ao circuito está acoplado à um potenciômetro, pelo qual é possível alterar o *delay* entre cada passo e portanto variar a velocidade, dando ao sistema um pequeno quadro de velocidades possíveis dentro desta configuração de pinos.

Uma vez que a velocidade de translação do equipamento já estava definida, seria possível passar para os testes com as amostras. O primeiro teste foi feito apenas com Cu/PMMA com

o intuito de verificar se todos os parâmetros estavam corretos para um teste posterior utilizando grafeno. Foi possível constatar que a solução de PMMA precisava ser ajustada em alguns centésimos de gramas de polimetil-metacrilato, para deixar a solução ligeiramente mais viscosa, pois nos primeiros testes não foi possível observar o PMMA boiando na superfície da solução. Outro aspecto foi constatar que a melhor tensão aplicada entre o cobre e a solução é de 9 V, pois nesta tensão as bolhas formadas têm força suficiente para empurrar o PMMA para a superfície da solução de maneira mais eficiente, com 5 V de tensão aplicada o PMMA chegava a demorar 1 hora para se descolar do cobre. Considerando que este processo pode ser aplicado em escala industrial é desejável que a velocidade de produção seja a menor possível – sem danificar o material. Com 9 V de tensão aplicada a delaminação química é feita em cerca de 20 minutos.

Após estes ajustes foram realizados testes com amostras de cobre com grafeno.

O PMMA é depositado sobre a amostra por *spin-coating*. Este processo é utilizado para a deposição de filmes finos sobre um substrato. Tipicamente uma solução é aplicada no centro de uma amostra (que pode estar parada ou girando previamente) e depois esta amostra é rotacionada em alta velocidade para uniformizar a solução ao longo de toda a amostra. A Figura 15 mostra como este processo ocorre.

A solução de PMMA que foi utilizada neste trabalho é feita de uma mistura de 0,2 gramas de Polimetil-metacrilato e 5 mL Clorobenzeno, que são, depois de misturados, colocados em ultrassom por 30 minutos sem aquecimento para deixar a solução mais homogênea.

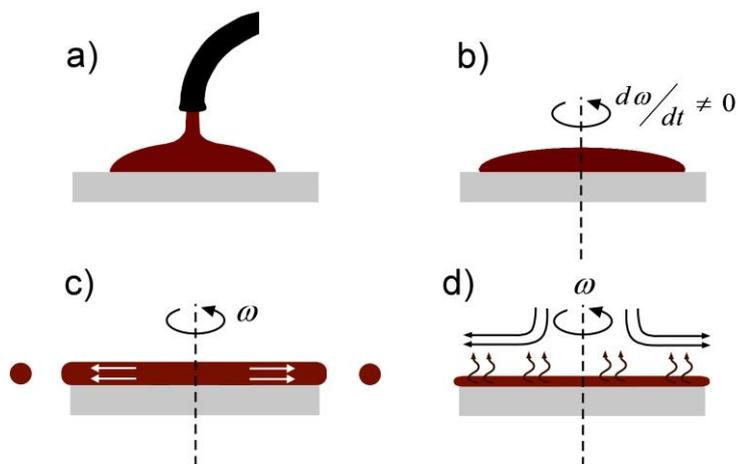


Figura 15 - Processo de *spin-coating*. (a) Deposição de solução sobre a amostra. (b) Aceleração da rotação. (c) Fluxo da solução para as bordas da amostra. (d) Evaporação uniforme da solução. [21]

Uma vez que a solução de PMMA esta pronta o processo de *spin-coating* pode ser realizado. A Figura 16 mostra o equipamento utilizado para este processo e a solução sendo colocada sobre a amostra, que está sobre um substrato de silício e preso nas bordas com fita. O substrato de silício é utilizado como um suporte para o cobre, pois a amostra é presa por vácuo na parte de baixo e isso poderia danificar a amostra de cobre, que é muito fina e flexível com espessura de 0,25 μm . A fita é utilizada para fixar a amostra de cobre no substrato e depois pode ser facilmente removida.



Figura 16 - Amostra de Cobre/Grafeno no equipamento de *spin-coating*. Algumas gotas de solução são depositadas sobre a amostra por um orifício no vidro superior imediatamente antes da rotação começar.

Depois que o PMMA é depositado sobre o cobre/grafeno, é preciso deixar a amostra em repouso por 12 horas, para garantir que o PMMA estará completamente seco antes do teste de delaminação.

Assim, com uma amostra pronta de cobre/grafeno/PMMA os testes foram realizados. A amostra deveria ser fixada na presilha jacaré que está no suporte móvel do equipamento. Em baixo desta garra foi colocado a solução de persulfato de potássio, juntamente com o eletrodo vítreo que estava conectado à outra presilha jacaré. Entre as presilhas aplicamos a tensão de 9 V, 0 V no cobre e 9 V no eletrodo vítreo. A Figura 17 mostra como deve estar o sistema logo antes de iniciar o teste.

Na Figura 18 podemos acompanhar o processo de delaminação em quatro momentos diferentes: (a) início da delaminação, a ponta do cobre tocando levemente a solução; (b) amostra com 25% da área imersa na solução; (c) 50% da área da amostra imersa; (d) quase toda a amostra de cobre imersa e o PMMA/grafeno na superfície da solução. No *zoom* na Figura 18(d) pode-se ver uma única bolha que foi formada e ficou presa por baixo do PMMA. O PMMA em si é difícil de se observar, pois é sua aparência é similar à um plástico fino e transparente boiando na água, no *zoom* ele está indicado por um pontilhado de cor lilás.

Uma vez que o PMMA/grafeno tiver sido removido do cobre, isto é, estiver quase totalmente boiando sobre a solução exceto pela borda superior, o usuário poderá então “pescar” o PMMA/grafeno com o substrato no qual deseja que o grafeno seja transferido. Neste caso, ele foi pescado com um substrato de Si/SiO₂ (~300 nm). [4]



Figura 17 - Amostra posicionada na presilha de cor preta suspensa sobre a solução com eletrodo vítreo imerso e preso pela presilha vermelha.

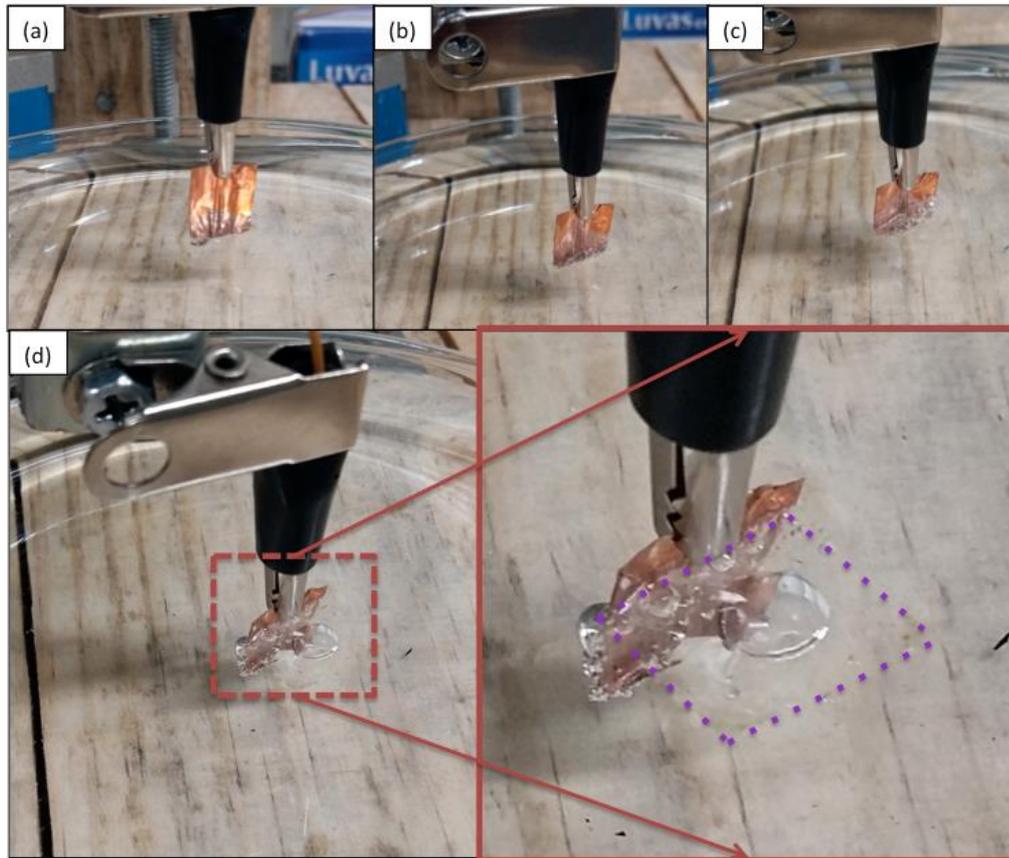


Figura 18 - Teste de delaminação em diferentes intervalos. (a) Início do teste. (b) 25% da amostra inserida. (c) 50% da amostra inserida. (d) 90% da amostra inserida e final do teste. Duração total de aproximadamente 20 minutos.

Uma vez que o PMMA/grafeno está sobre o substrato, é preciso passar um jato de N_2 sobre a amostra, perpendicularmente, para retirar o restante de solução que possa ter ficado entre o PMMA/grafeno e substrato (Figura 19).

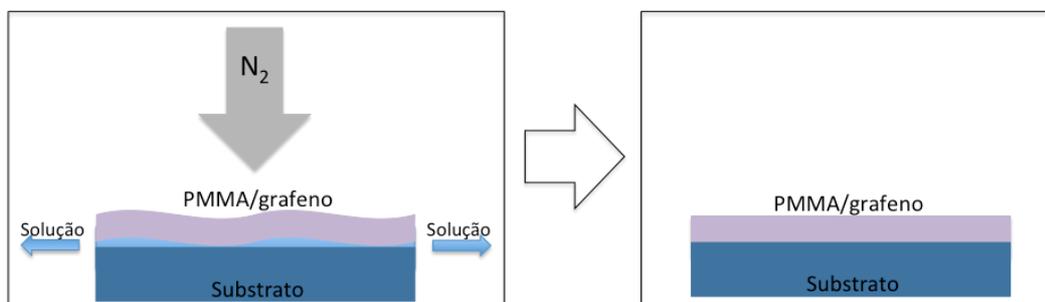


Figura 19 - Jato de N_2 deve ser direcionado perpendicularmente sobre a amostra para remover restante de solução que possa ter ficado entre o PMMA/grafeno e o substrato.

Depois desta etapa basta aplicar acetona sobre a amostra para retirar o PMMA, restando apenas o grafeno sobre o substrato.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra foi caracterizada por espectrômetro Raman, modelo SENTERRA da Bruker Optics, com LASER incidente de 532 nm e potencia de 2 W, a fim de caracterizar o grafeno transferido. Também foram caracterizadas: (i) uma amostra de grafeno comercial da empresa Graphene Supermarket® já sobre um substrato de óxido de silício transferido previamente pelo fabricante e (ii) uma amostra que foi transferida do cobre para um substrato pelo método de transferência úmida (ou método de corrosão do cobre).

A Figura 20 mostra o espectro Raman das três amostras. Para (a) grafeno transferido pelo método úmido (corrosão do cobre), notamos um pico D bastante elevado, indicativo de presença de defeitos na amostra. Em (b) grafeno já transferido previamente pelo fabricante, este pico D não é observado, o que indica que este grafeno não apresenta, ou quase não possui, defeitos. Em (c) está o espectro Raman da amostra de grafeno que foi transferida pelo método de delaminação eletroquímica neste trabalho. Notamos um pequeno pico D em aproximadamente 1350 cm^{-1} , indicando baixa presença de defeitos nesta amostra. Além disso, a razão entre o pico 2D e G é alta (maior do que 2) para esta amostra, indicando uma boa cristalinidade.

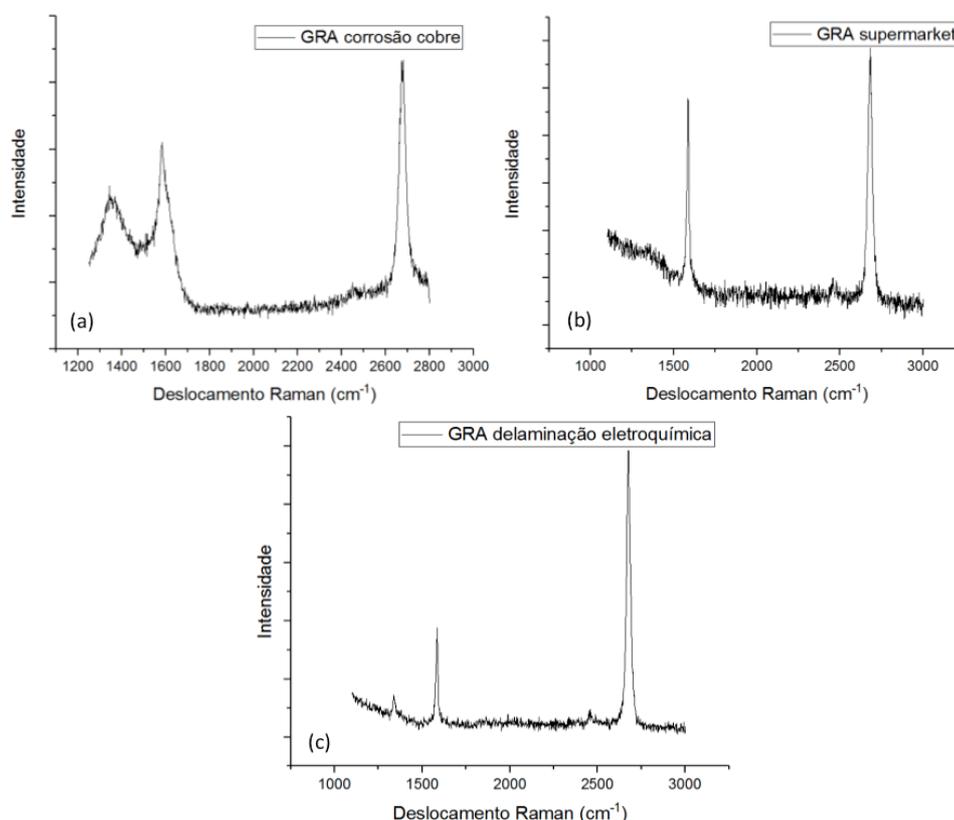


Figura 20 – Espectroscopia Raman de (a) grafeno transferido pelo método de corrosão, (b) grafeno transferido previamente pelo fabricante e (c) grafeno transferido pelo método da delaminação eletroquímica.

Para obtermos uma melhor estatística fazemos uma medida de uma pequena área da amostra, chamada de mapa. A medida na amostra é realizada em uma certa área, pois é desejável avaliar se o grafeno será utilizável em uma certa região e não em um único ponto. Para cada ponto medido foi realizado um ajuste dos picos D, G e 2D e posteriormente as intensidades dos picos foram comparadas em duas razões: I_{2D}/I_G e I_D/I_G . É interessante comparar a razão entre as intensidades, pois o valor absoluto depende do equipamento, tempo de exposição e outras variáveis que estão sujeitas à modificações entre a medida de uma amostra e outra. Como melhor explicado anteriormente, a razão I_{2D}/I_G diz respeito à organização e cristalinidade da amostra e a razão I_D/I_G diz respeito aos defeitos presentes na amostra.

A Figura 21 compõe três imagens distintas. Cada imagem representa um mapa da região que foi medida por espectroscopia Raman. As cores indicam a razão entre as intensidades em cada ponto. A primeira imagem à esquerda (a) mostra o mapa do grafeno que foi transferido pelo método de corrosão do cobre. Nota-se que os pontos mais avermelhados apresentam uma razão I_{2D}/I_G entre 3 e aproximadamente 4. Também nota-se uma região central com uma razão mais baixa, menor do que 1. Na segunda imagem (b) é apresentado o mapa do grafeno comercial. Pode-se notar que a maior parte dos pontos compreende uma razão de intensidades que se encontra entre 1 e 1,5. É possível perceber também que a coloração da imagem é perceptivelmente mais homogênea, o que indica que a razão I_{2D}/I_G não varia tanto ao longo da amostra.

Para o método de transferência pela delaminação eletroquímica do grafeno obteve-se o mapa apresentado em (c), na Figura 21. A maior razão entre as intensidades dos picos 2D e G para essa amostra é de aproximadamente 3 e, de uma maneira geral, I_{2D}/I_G compreende-se entre 2 e 2,5, com apenas alguns pontos menores que 1. De maneira geral podemos dizer que a amostra transferida pelo método eletroquímico apresenta uma melhor homogeneidade quando comparada com o método de corrosão.

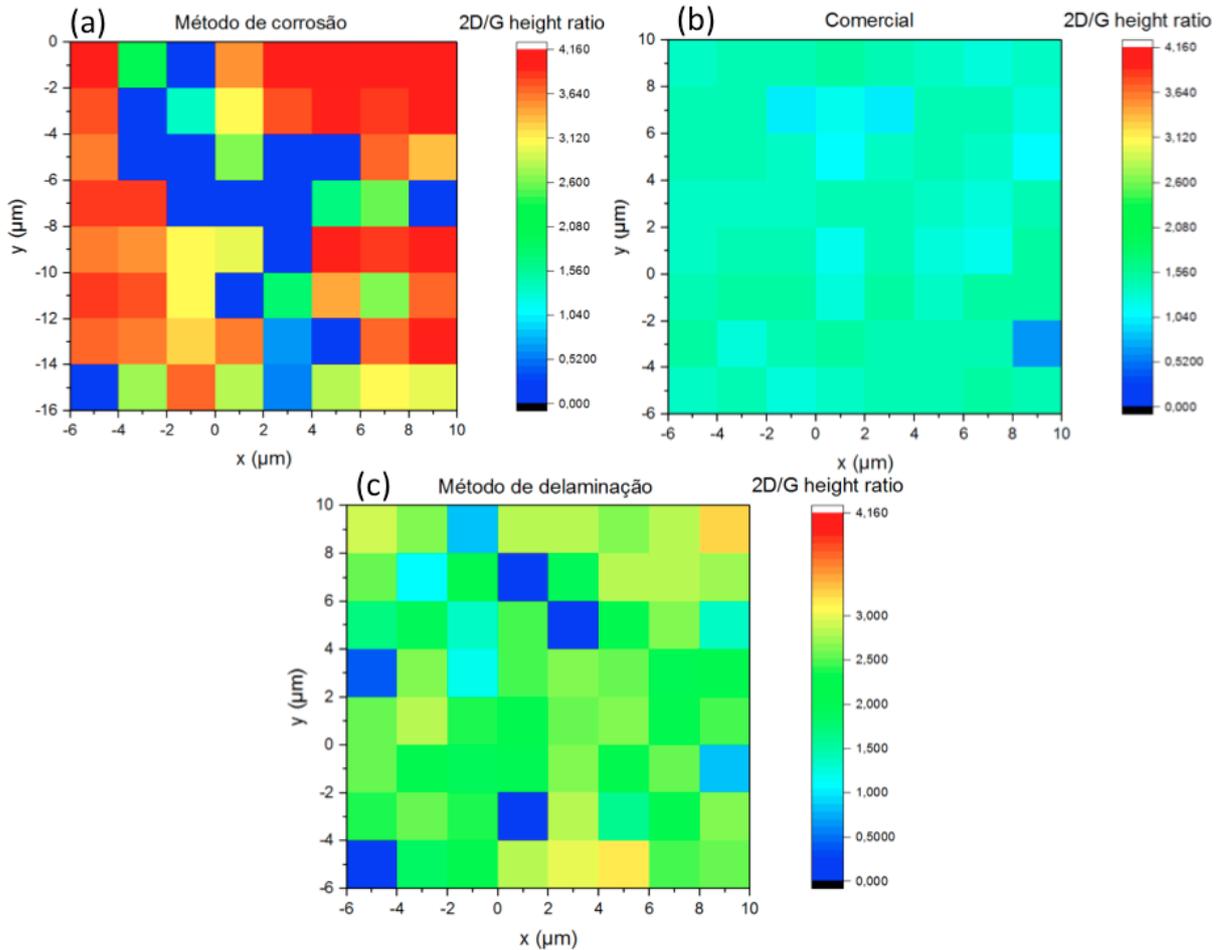


Figura 21 - Mapa da razão entre as intensidades I_{2D} e I_G da região medida pela espectroscopia Raman nos três tipos de amostra: grafeno transferido pela corrosão do cobre, grafeno sobre silício direto do fabricante e grafeno transferido pelo método da delaminação eletroquímica.

Também foram feitos mapas para verificar a razão entre a intensidade do pico D e do pico G das amostras. A Figura 22 mostra 3 gráficos do tipo mapa que apresentam esta razão na região que o espectro Raman foi medido. As cores indicam a razão entre as intensidades em cada ponto.

Em (a) está o mapa do grafeno transferido pelo método de corrosão. Nota-se um pico com uma razão I_D/I_G maior do que 1 e uma região central com a razão em torno de 0,7. Na imagem (b) está o mapa da amostra comercial da Graphene Supermarket®. Aqui também é notável uma homogeneidade perceptível ao longo de toda a amostra. A razão I_D/I_G em geral é menor que aproximadamente 0,17.

Na Figura 22(c) está o mapa da amostra de grafeno transferido por delaminação eletroquímica. Alguns pontos em cor verde são notáveis, com uma razão de aproximadamente

0,7 de I_D/I_G , mas é possível notar novamente uma maior homogeneidade nessa razão quando comparado com as resultados mostrados em (a).

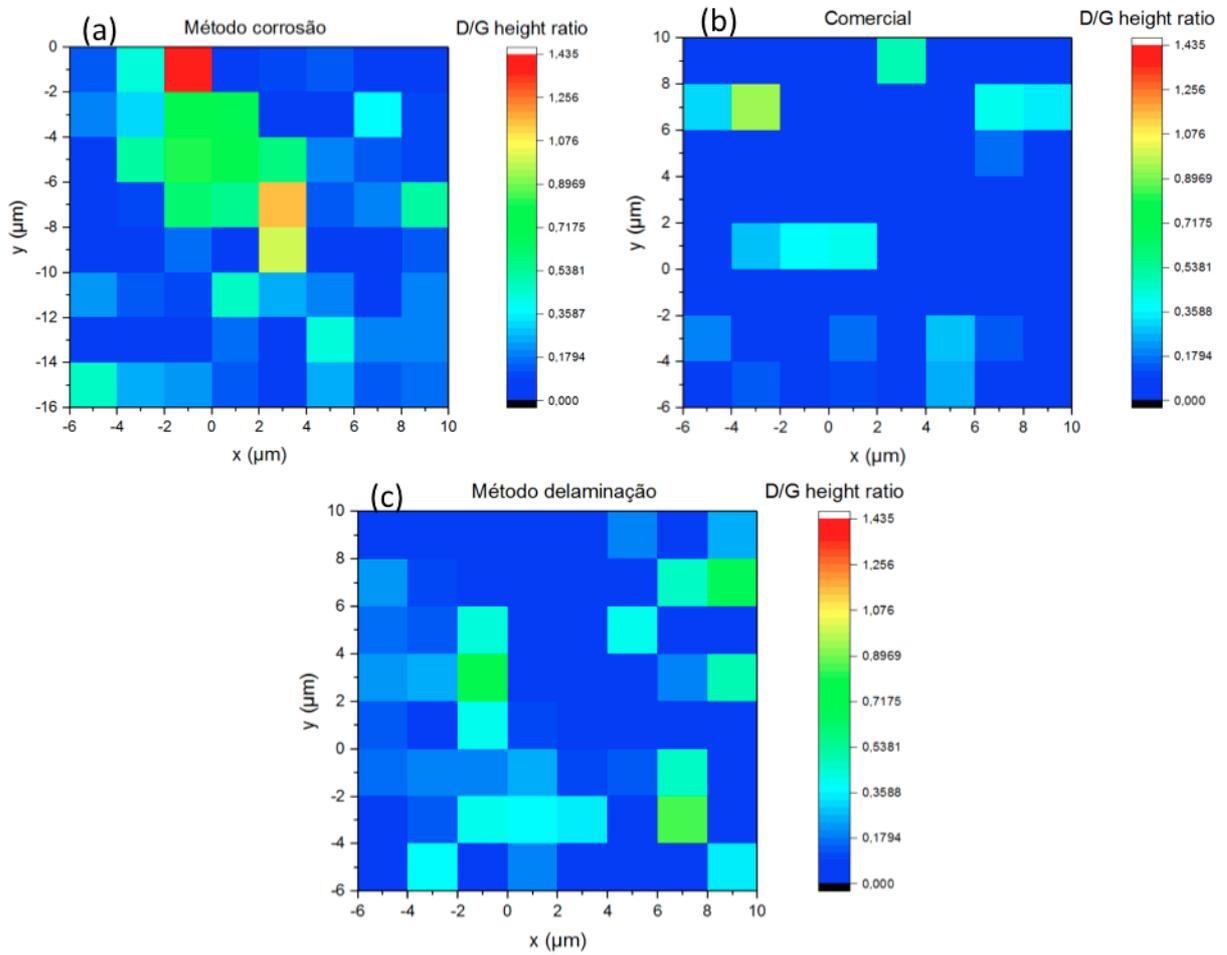


Figura 22 - Mapa da razão entre as intensidade I_D e I_G da região medida por espectroscopia Raman nos três tipos de amostras: grafeno transferido por corrosão do cobre; sobre silício direto do fabricante; grafeno transferido pelo método de delaminação eletroquímica.

6. CONCLUSÕES

A razão entre os picos 2D/G do grafeno transferido por delaminação apresentou resultados muito satisfatórios, comparáveis com amostras comerciais e melhores que no método de corrosão do cobre, mostrando que esse método, além da vantagem de menor tempo de realização da transferência e da redução de custos pelo aproveitamento do cobre, ainda apresenta grafeno transferido de melhor qualidade.

A razão entre os picos D/G também apresentou resultados satisfatórios, comparáveis com o grafeno da amostra comercial e, melhores que o grafeno transferido por corrosão, indicando que a amostra sofre menos danos, isto é, gera menos defeitos, durante a transferência de substratos com o método de delaminação eletroquímica.

Através deste trabalho foi possível verificar que o método de transferência de grafeno por delaminação eletroquímica se sobressai em diversos pontos ao método de corrosão de cobre: tempo de processo, reutilização de material, gerando maior economia, e automatização de etapas do processo para escala industrial.

Como um trabalho de conclusão de curso em Engenharia Física, foi possível abranger diversas áreas estudadas durante o curso de formação: materiais a base de carbono, automação de circuitos microcontroladores, técnicas eletroquímicas e técnicas de caracterização baseada em fótons. Uma ligação entre as diversas áreas das ciências exatas é necessária para a formação de um profissional engenheiro físico, e este trabalho pôde sumarizar diversas destas áreas.

7. APÊNDICE

Código do programa utilizado no microcontrolador na íntegra:

```
//Programa para o elevador usado em testes de transf. de grafeno
//Ester Riedner Figini
//Nov/2016

//Define os pinos usados para direcao (horario ou anti-horario) e passos
const int stepPin = 3; //pino de passo
const int dirPin = 4; //pino de direcao
const int Pot = A0; //pino leitura do pot
const int pushUP = 8; //botao up
const int pushDOWN = 9; //botao down

//Define a finalidade dos pinos - setup
void setup() {
  pinMode(stepPin, OUTPUT); //sinal saida para A4988
  pinMode(dirPin, OUTPUT); //sinal saida para A4988
  pinMode(pushUP, INPUT); //sinal entrada do botao up
  pinMode(pushDOWN, INPUT); //sinal entrada do botao down
  digitalWrite(pushUP, HIGH); //define up (nao pressionado)
  digitalWrite(pushDOWN, HIGH); //define up (nao pressionado)
}

//Inicia loop
void loop() {
  int SUBIR = digitalRead(pushUP); //leitura sinal digital
  int DESCER = digitalRead(pushDOWN); //leitura sinal digital

  float Potenciometro = analogRead(Pot); //leitura sinal analogico potenciometro
  int NovoTempo = map(Potenciometro, 0, 1023, 200, 3000); //converte leitura
potenciometro

  if (SUBIR == LOW) //se botao up pressionado
```

```

{
    digitalWrite(dirPin, HIGH);
    digitalWrite(stepPin, HIGH);
    delayMicroseconds(NovoTempo);
    digitalWrite(stepPin, LOW);
    delayMicroseconds(NovoTempo);
}
else if (DESCER == LOW) //se botao down pressionado
{
    digitalWrite(dirPin, LOW);
    digitalWrite(stepPin, HIGH);
    delayMicroseconds(NovoTempo);
    digitalWrite(stepPin, LOW);
    delayMicroseconds(NovoTempo);
}

else if (SUBIR == HIGH && DESCER == HIGH) //se nenhum botao pressionado
{
    delayMicroseconds(500);
}
}

```

8. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Melhorar a automatização do processo: escrever um programa onde já esteja embutido o tempo total da delaminação e que automaticamente vá descendo a amostra (sem o usuário precisar apertar nos botões);
- Solucionar o problema de que parte do grafeno fica preso no jacaré e não é delaminado, para aproveitar 100% da amostra;
- Automatizar a pescagem do PMMA/grafeno com o substrato;
- Determinar o número de ciclos crescimento/delaminação que uma única folha de cobre pode realizar, mantendo a qualidade do grafeno;
- Utilizar o equipamento construído para estudar grafeno sobre outros substratos.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Neto, A. H. Castro et al. The eletronic properties of graphene. Jan/2009.
- [2] Colombo, Luigi *et al.* *Graphene Growth and Device Integration*. Proceedings of the IEEE | Vol. 101, No. 7, Julho, 2013.
- [3] Schwierz, F. *Graphene transistors*. Nature Nanotechnology 5, 487-496 (2010).
- [4] Ferrari, A. C. *et al.* *Raman spectrum of graphene and graphene layers*. Physical Review Letters. Novembro, 2006.
- [5] Ferrari, A. C. *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. Solid State Communications 143, 47-57 (2007).
- [6] Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports 473 p. 51-87 (2009).
- [7] Sudarshan, T. S.. *Chemical Vapor Deposition*. Edited by Jong-Hee Park. Surface Engineering Series v. 2. ASM International, 2001.
- [8] Novoselov, K. S. *Graphene: Materials in the Flatland*. Review Modern Physics (Nobel Lecture) 83, 837 (2011).
- [9] Ferrari, A. C.; Bonaccorso, F.; Falco, V.; Novosolev, K. S.; Roche, S.; Boggild, P.; Borini, S.; Koppens, F.; Palermo, V.; Pugno, N.; *Nanoscale*; Royal Society of Chemistry; Setembro, 2014.
- [10] Wang, Yu; Zheng, Yi; Xu, Xiangfan; Dubuisson, Emilie; Bao, Qiaoliang; Lu, Jiong; Loh, Kian Ping. *Electrochemical Delamination of CVC-Grown Graphene Film: Toward the Recyclable Use of Copper Catalist*. AcsNano, vol. 5, no. 12, p. 9927-9933, 2011.
- [11] Ghoneim, Mohamed T.; Smith, Casey E.; Hussain, Muhammad M.. *Simplistic graphene transfer process and its impact on contact resistance*. Applied Physics Letters 102, 183115 (2013).
- [12] Beams, R.; Cançado, L. G.; Novotny, L. *Raman characterization of defects and dopants in graphene*. Journal of Physics: Condensed Matter 27, 26 pp (2015).
- [13] Datasheet do microcontrolador ATmega328. Disponível em: < http://www.atmel.com/images/Atmel-8271-8-bit-AVR-Microcontroller-ATmega48A-48PA-88A-88PA-168A-168PA-328-328P_datasheet_Complete.pdf> - último acesso em 31/01/17.

- [14]Arduino Pin Mapping. Disponível em: <https://www.arduino.cc/en/Hacking/PinMapping168> - último acesso em 31/02/17.
- [15]Como controlar um motor de passo utilizando um driver A4988 e Arduino. Disponível em: <http://howtomechatronics.com/tutorials/arduino/how-to-control-stepper-motor-with-a4988-driver-and-arduino/> - último acesso em 31/01/17.
- [16]Datasheet do driver A4988. Disponível em: https://www.pololu.com/file/download/a4988_DMOS_microstepping_driver_with_translator.pdf?file_id=0J450 - último acesso em 31/01/17.
- [17]Vivaldini, K. C. T. Material complementar em Motores de Passo da Escola de Engenharia da Universidade de São Carlos. 2009.
- [18]Tipos de Motores. Disponível em: <http://100porcentoeletricista.motoreletrico.zip.net> - último acesso em 31/01/17.
- [19]Datasheet do Motor de Passo Nema 17 modelo SM1.8-A1740CH-CS. Disponível em: < <http://actiontechnology.com.br/wp-content/uploads/2016/08/SM1.8-A1740CH-CS.pdf>> - último acesso em 31/01/17.
- [20]From Arduino to a Microcontroller on a Breadboard. Disponível em: < <https://www.arduino.cc/en/Tutorial/ArduinoToBreadboard>> - último acesso em 31/01/17.
- [21] Basic Models Of Spin-Coating. Disponível em: < <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>> - último acesso em 31/01/17.