

# CARACTERIZAÇÃO DE GRAFENO CVD POR IMAGEAMENTO EM ÂNGULO DE BREWSTER

Kauan Eduardo Fiola Maximiano – kauaneduardofm@gmail.com

Dr. Christiano J. Santiago de Matos (orientador) – cjsdematos@mackenzie.br

## RESUMO

Desde sua descoberta, cada vez mais o grafeno vem se apresentando como um excelente material para aplicação nas mais diversas áreas da indústria, incluindo a área de fotônica/optoeletrônica. Suas propriedades ópticas, como alta transparência, aliadas à sua excelente condutividade elétrica e flexibilidade tornam o grafeno um material interessante para a utilização em telas touchscreen, por exemplo. Cada vez mais vêm sendo desenvolvidas técnicas para aperfeiçoamento dos métodos de síntese e transferência de grafeno. Aliado a isso, é necessário o aperfeiçoamento das técnicas de caracterização, que permitem avaliar a qualidade do grafeno produzido. A técnica de imageamento do grafeno em ângulo de Brewster é uma poderosa técnica utilizada para imageamento de grandes áreas de grafeno depositados sobre um substrato de vidro, produzindo um elevado contraste óptico entre o grafeno e o substrato, facilitando assim a análise dessas imagens obtidas. Nesse trabalho foi feita a análise de imagens de grafeno sintetizado pelo método CVD (*Chemical Vapor Deposition*) obtidas através da técnica de imageamento em ângulo de Brewster. Por meio de análise estatística foi possível relacionar as intensidades dos pixels das imagens obtidas com regiões características do grafeno, tais como regiões de grafeno monocamada, regiões de dobras e rugas e regiões de rasgos, permitindo assim estimar a porcentagem existente de cada região na imagem.

Palavras-chave: Grafeno. Caracterização. Ângulo de Brewster.

## CVD GRAPHENE CHARACTERIZATION BY BREWSTER ANGLE IMAGING

### ABSTRACT

Since its discovery, more and more graphene has been presenting itself as an excellent material for application in the most diverse areas of the industry, including the area of photonics / optoelectronics. Its optical properties, such as high transparency, combined with its excellent electrical conductivity and flexibility, make graphene an interesting material for use on touchscreens, for example. Many techniques have been developed to improve the methods of graphene synthesis and transference. In addition to this, it is crucial to improve the characterization techniques that allow to evaluate the quality of the produced graphene. The Brewster angle imaging technique is a powerful technique used for imaging large areas of graphene deposited on a transparent substrate, producing a

high optical contrast between graphene and the substrate, thus facilitating the analysis of these obtained images. In this work, the analysis of CVD graphene images obtained using Brewster angle imaging was performed. Through statistical analysis it was possible to relate the pixel intensities of the images obtained with characteristic regions of graphene, such as monolayer graphene regions, and regions with folds, wrinkles and fractures, thus allowing to estimate the percentage of each region in the image.

Keywords: Graphene. Characterization. Brewster angle.

## 1 INTRODUÇÃO

Cada dia mais vêm se desenvolvendo estudos de materiais nanométricos, isto é, materiais com ao menos uma de suas dimensões da ordem de 100 nm ou menos (GUISBIERS, ROSALES e DEEPAK, 2012, p.1). Esses materiais podem ser compostos pelos mais diversos elementos, sendo que os materiais obtidos a partir do carbono têm atraído a atenção dos pesquisadores, dentre eles o grafeno.

Isolado em 2004 por Konstantin Sergeevich Novoselov e Andre Geim, o que lhes rendeu o prêmio Nobel de física em 2010, o grafeno é um nanomaterial bidimensional (2D) que consiste de uma folha de átomos de carbono, de espessura de um átomo, organizados na forma de células hexagonais com átomos hibridizados na forma  $sp^2$ . (VIERA e VILAR, 2017, p.55). O grafeno possui um conjunto de propriedades ópticas, mecânicas, elétricas e químicas que o tornam um material muito promissor para diversas áreas, como sensoriamento biológico, armazenamento de energia, nanoeletrônica e fotônica/optoeletrônica (ROMAGNOLI et al., 2015, p.1).

O grafeno possui capacidade de absorver 2,3% da luz visível e refletir uma parcela menor que 0,1%, apresentando assim uma transparência quase total (ROMAGNOLI et al., 2015). Essa propriedade, aliada à flexibilidade e condutividade elétrica fazem do grafeno uma alternativa atraente para o desenvolvimento de telas *touchscreen* flexíveis. Atualmente, os eletrodos transparentes utilizados comercialmente em telas *touchscreen* são feitos de óxido de índio-estanho (ITO) e óxido de estanho dopado com flúor (FTO) devido a sua baixa resistência elétrica, de 10-25  $\Omega$ /sq., e transmitância da ordem de 90%. Em comparação com o ITO e FTO, o grafeno é mais leve, flexível e quimicamente estável (KAVITHA e JAISWAL, 2016). Conforme publicado por Bae et al. (2016, apud KAVITHA e JAISWAL, 2016, p. 825) na National Library of Medicine, foi sintetizado com sucesso um filme de grafeno de 30 polegadas com verificação de resistência abaixo de 125  $\Omega$ /sq. e transmitância de 97,4%. Foi feito ainda um empilhamento camada a camada para fabricação de um filme de quatro camadas de grafeno, com verificação de resistência da ordem de 30  $\Omega$ /sq. e transmitância de 90%, podendo ser um promissor substituto para os materiais atuais, dando às telas maior flexibilidade e resistência mecânica.

A partir do seu primeiro isolamento, diversos métodos de síntese do grafeno foram desenvolvidos, cada um com suas particularidades de processamento e qualidade do produto final. Alguns dos métodos mais conhecidos são a esfoliação mecânica do grafite (peeling), deposição química a vapor (CVD), desenrolamento de nanotubos de carbono e outros, dentre os quais o método CVD é o mais utilizado. Esse método consiste na deposição de átomos de carbono sobre um substrato metálico catalizador (em geral, cobre), que se ligam covalentemente, formando a estrutura hexagonal do grafeno. Esse processo permite a sintetização de grandes áreas de grafeno monocamada ou multicamada (ROSA, 2015). Desta forma esse método é o mais interessante atualmente para a área de óptica/optoeletrônica, onde é necessário o recobrimento uniforme de grafeno em grandes áreas, como uma tela touchscreen, por exemplo.

Após a síntese do grafeno por CVD, é necessário transferir o grafeno do substrato de cobre para o substrato que se deseja recobrir. Esse processo é tipicamente composto de diversas etapas que incluem o revestimento do grafeno com uma ou mais camadas poliméricas de suporte, a liberação do grafeno de seu substrato original, a aplicação do grafeno sobre o substrato alvo e a remoção dos filmes de suporte (FECHINE et. al., 2015). Há basicamente dois tipos de processos utilizados para se realizar essa transferência, sendo eles os métodos de “*wet transfer*” e “*dry transfer*”, sendo o método “*wet transfer*” utilizado para obtenção das amostras analisadas neste trabalho.

Após síntese e transferência, é necessário realizar a caracterização do grafeno a fim de se avaliar a qualidade dos processos realizados, analisando de forma qualitativa e quantitativa características importantes, tais como a qualidade do grafeno, área total do grafeno transferido, quantidade de rasgos, área de rasgos, quantidade de dobras e área de grafeno com presença de contaminantes.

Observa-se certa dificuldade na caracterização do grafeno transferido para um substrato de vidro quando utilizados os métodos de microscopia óptica tradicionais devido ao baixo contraste óptico entre o grafeno e o vidro. Uma solução para se aumentar esse contraste óptico é a incidência da luz em ângulo de Brewster, o que será detalhado posteriormente nesse trabalho (ROMAGNOLI, 2017).

Existem diversos outros métodos utilizados para a caracterização do grafeno, tais como a espectroscopia Raman e microscopia de força atômica (AFM), que são bastante precisos, no entanto são processos complexos, que abrangem pequenas áreas, assim não sendo viáveis para a caracterização de grandes áreas, o que é de fundamental importância nas aplicações ópticas/optoeletrônicas.

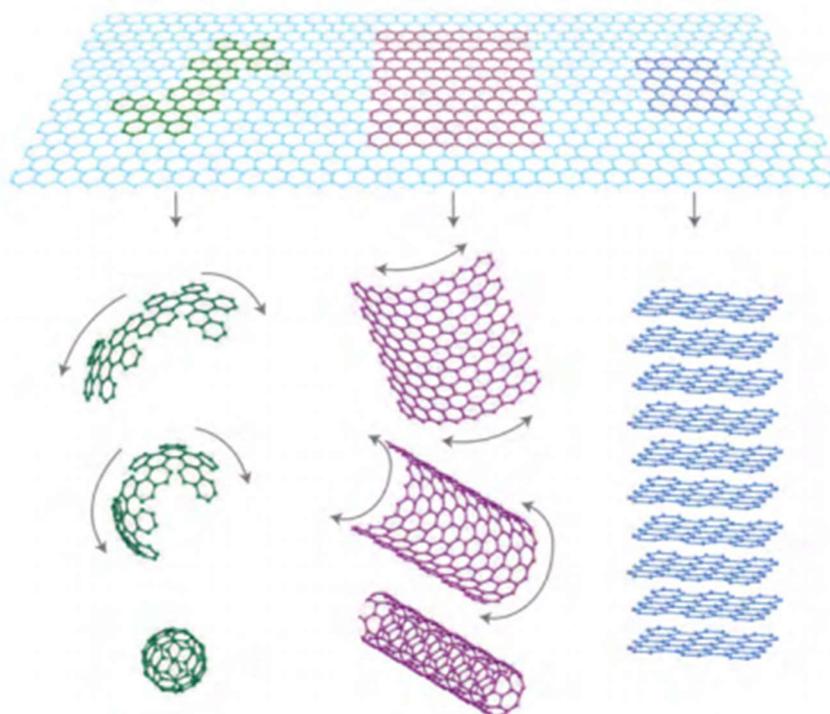
Desta forma, o objetivo desse trabalho é caracterizar amostras de grafeno transferido para substratos transparentes dielétricos utilizando o método óptico de incidência em ângulo de Brewster.

## 2 REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 GRAFENO

O grafeno é um nanomaterial formado por uma folha de átomos de carbono com hibridização  $sp^2$  dispostos em uma rede hexagonal. Na figura a seguir é apresentada uma comparação entre o grafeno e outros materiais feitos a partir do carbono. Teoricamente, levando em consideração apenas o caráter geométrico, quando embrulhada, a folha de grafeno formaria um fulereno. Quando enrolado, formaria um nanotubo e, se empilharmos diversas folhas de grafeno, teríamos o grafite. Na prática, não é possível a obtenção desses materiais dessa forma.

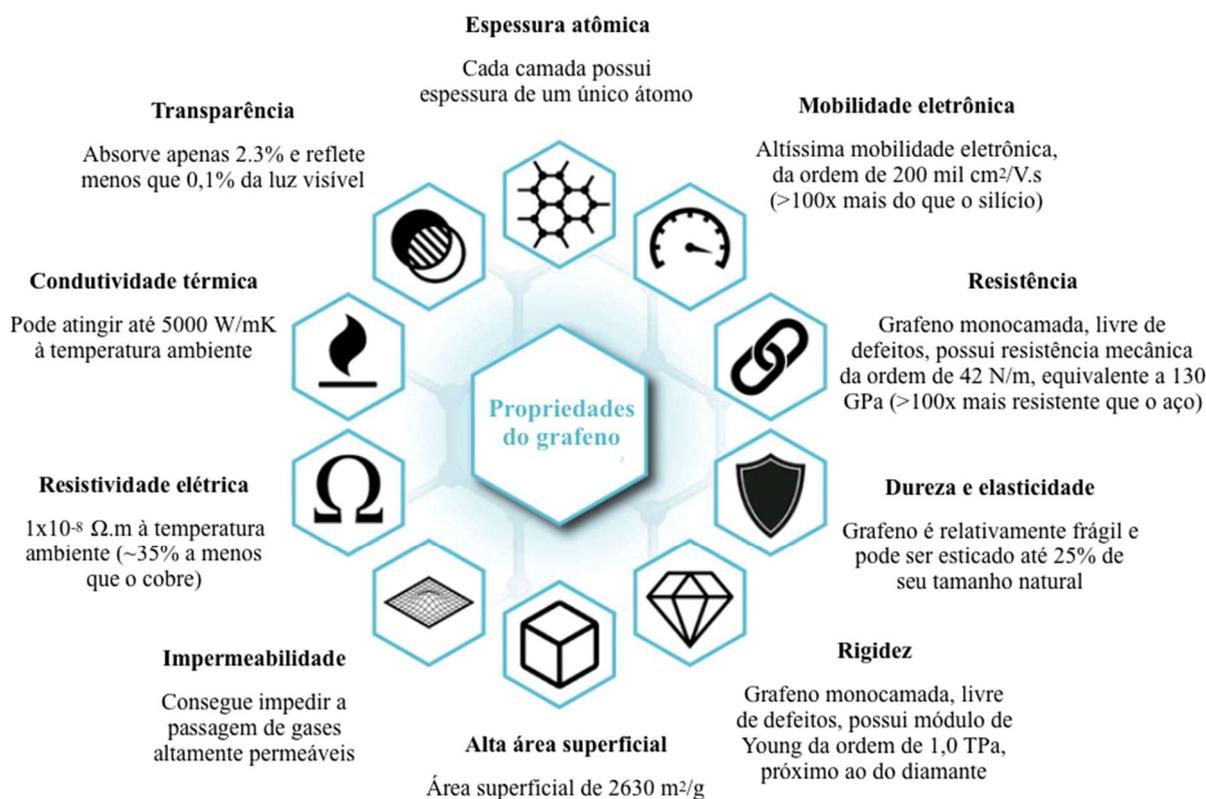
Figura 1 – Folha de grafeno (no topo) que, na teoria, embrulhada forma o fulereno (à esquerda), enrolada forma o nanotubo (no centro) e empilhada formando o grafite (à direita).



Fonte: GEIM e NOVOSELOV, 2007.

O grafeno, em sua forma isolada, é um material relativamente novo, tendo sido obtido pela primeira vez em 2004 pelos pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov na Universidade de Manchester, tendo a dupla ganhado o Nobel de física em 2010 (STOYE, 2015). Desde sua descoberta, o grafeno tem despertado o interesse dos pesquisadores graças às suas excelentes propriedades mecânicas, eletrônicas, ópticas e diversas outras, sendo algumas destacadas na figura 2.

Figura 2 – Principais propriedades do grafeno.

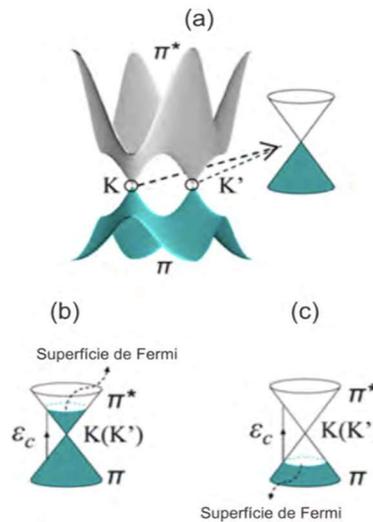


Fonte: Adaptado de BERGER (2020, p.4).

O grafeno possui alta dureza, alto ponto de fusão e alta condutividade térmica devido à sua forma de hibridização e ligação entre átomos. Além disso, devido à sua estrutura bidimensional, o grafeno possui um elétron  $\pi$  disponível em cada átomo de carbono, o que lhe garante excelentes propriedades eletrônicas e ópticas (ROSA, 2015, p.29).

As bandas de valência ( $\pi$ ) e a banda de condução ( $\pi^*$ ) do grafeno se tocam nos pontos de Dirac ( $K$  e  $K'$ ) do espaço dos momentos e, próximo a esses pontos, a relação de dispersão é linear e possui uma forma cônica, conforme pode ser observado na figura 3. Essa característica faz com que o grafeno apresente propriedades diferentes de outros materiais comuns como, por exemplo, o comportamento ambipolar pelo efeito de campo elétrico, ou seja, os portadores majoritários podem ser elétrons ou buracos, dependendo do sinal de uma tensão elétrica (tensão de porta) aplicada entre o grafeno e um eletrodo de porta. O fato das bandas de valência e de condução se tocarem nos pontos de Dirac faz do grafeno um semimetal 2D e, em consequência disso, a fotoabsorção do grafeno é constante em grande parte do espectro (ROMAGNOLI, 2017).

Figura 3 – Estrutura de banda do grafeno sem dopagem (a), com dopagem do tipo n (b) e com dopagem do tipo p (c).



Fonte: ROMAGOLI (2017, p. 7).

Para o grafeno sem dopagem, o nível de Fermi, isto é, a energia do elétron mais energético do material na temperatura de zero Kelvin, se encontra exatamente no ponto de Dirac. Apenas elétrons próximos a esse ponto participam do mecanismo de condução elétrica. É possível deslocar esse nível de Fermi através da injeção de cargas, processo denominado como dopagem. É possível deslocar o nível de Fermi para a banda de condução pela injeção de elétrons (Figura 3b), ou deslocá-lo para a banda de valência pela injeção de buracos (Figura 3c). Esses processos são conhecidos como dopagem tipo n e dopagem tipo p, respectivamente (ROMAGNOLI, 2017, p. 6).

### 2.1.1 Propriedades ópticas do grafeno

A ausência de bandgap de energia faz com que o grafeno seja capaz de absorver a luz em uma vasta região do espectro eletromagnético, do violeta ao infravermelho baixo, sendo a absorção praticamente constante desde o espectro visível até o infravermelho. Com um tempo de recuperação da absorção de 70 a 200 fs, o grafeno é também um excelente absorvedor saturável (ROSA, 2015, p. 24).

A transmitância do grafeno suspenso (sem substrato), sem dopagem e sem desordem é expressa por:

$$T = \left(1 + \frac{\pi\alpha}{2}\right)^{-2} \approx 1 - \pi\alpha \approx 97,7\% \quad (1)$$

sendo  $\alpha$  a constante de estrutura fina dada por:

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c} = \frac{\sigma_{g0}}{\pi\epsilon_0 c} \quad (2)$$

onde  $\varepsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo,  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida,  $c$  é a velocidade da luz no vácuo e  $\sigma_{g0}$  a condutividade óptica universal do grafeno. Na faixa do espectro visível, o grafeno suspenso reflete menos de 0,1%. A absorção ( $A$ ) do grafeno monocamada é plana na região de 300 a 2500 nm e pode ser escrita por  $A \approx 1 - T \approx \pi\alpha \approx 2,3\%$  (ROMAGNOLI, 2017, p. 12).

Com o grafeno depositado sobre um substrato, seus parâmetros ópticos (transmitância e refletância) mudam, podendo ser expressos por:

$$T_p = \frac{\varepsilon_2 k_{1,z}}{\varepsilon_1 k_{2,z}} \left| \frac{2\varepsilon_1 k_{2,z}}{\varepsilon_1 k_{2,z} + \varepsilon_2 k_{1,z} + \frac{4\pi}{\omega} \sigma_g k_{2,z} k_{1,z}} \right|^2, \quad (3)$$

$$R_p = \left| \frac{\varepsilon_1 k_{2,z} - \varepsilon_2 k_{1,z} + \frac{4\pi}{\omega} \sigma_g k_{2,z} k_{1,z}}{\varepsilon_1 k_{2,z} + \varepsilon_2 k_{1,z} + \frac{4\pi}{\omega} \sigma_g k_{2,z} k_{1,z}} \right|^2, \quad (4)$$

$$T_s = \frac{k_{1,z}}{k_{2,z}} \left| \frac{2k_{2,z}}{k_{2,z} + k_{1,z} + \frac{4\pi\omega}{c^2} \sigma_g} \right|^2 e \quad (5)$$

$$R_s = \left| -\frac{k_{1,z} - k_{2,z} + \frac{4\pi\omega}{c^2} \sigma_g}{k_{1,z} + k_{2,z} + \frac{4\pi\omega}{c^2} \sigma_g} \right|^2 \quad (6)$$

sendo  $T_p$  e  $R_p$  a transmitância e refletância para polarização paralela e  $T_s$  e  $R_s$  a transmitância e a refletância para polarização perpendicular ao plano de incidência  $\varepsilon$  é a constante dielétrica do meio, sendo os subscritos 1 e 2 o substrato e o sobrestrato, respectivamente. Nas equações,  $k_{j,z} = k\sqrt{\varepsilon_j - \varepsilon_2 \sin^2(\theta)}$  (com  $j = 1$  e  $2$ ) é a componente  $z$  do vetor de onda no meio  $j$ ,  $\omega$  é a frequência angular,  $\sigma_g$  é a condutividade óptica do grafeno,  $\theta$  é o ângulo de incidência e  $k$  é o número de onda no vácuo ( $\omega/c$ ) (ROMAGNOLI, 2017, p.13).

Tanto a transmitância quanto a refletância são dependentes da condutividade óptica do grafeno ( $\sigma_g$ ), sendo esta definida pela soma das condutividades para as transições intrabanda ( $\sigma_D$ ) e interbanda ( $\sigma_I$ ), expressas por (ROMAGNOLI, 2017, p. 13):

$$\sigma_D = \sigma_{g0} \frac{4 E_F}{\pi} \frac{1}{\hbar\Gamma - i\hbar\omega} \quad (7)$$

$$\sigma_I = \sigma_{g0} \left( 1 + \frac{1}{\pi} \arctan \frac{\hbar\omega - 2E_F}{\hbar\Gamma} - \frac{1}{\pi} \arctan \frac{\hbar\omega + 2E_F}{\hbar\Gamma} \right) + i \left( -\sigma_{g0} \frac{1}{2\pi} \ln \frac{(2E_F + \hbar\omega)^2 + \hbar^2\omega^2}{(2E_F - \hbar\omega)^2 + \hbar^2\omega^2} \right) \quad (8)$$

onde  $E_F$  é o nível de Fermi do grafeno e  $\Gamma$  é a frequência de colisão dos elétrons. Para valores de nível de Fermi menores que metade da energia dos fótons incidentes ( $E_F < \hbar\omega/2$ ), as transições dominantes são a interbandas (ROMAGNOLI, 2017, p. 14).

Se considerada incidência normal de luz ( $\theta = 0$ ), os parâmetros ópticos do grafeno podem ser escritos em função dos índices de refração do substrato ( $n_1$ ) e do meio ( $n_2$ ), sendo (ROMAGNOLI, 2017, p. 14):

$$T_s = T_p = \left| \frac{4n_1n_2}{(n_1 + n_2) + \frac{4\pi\omega}{c^2}\sigma_g} \right| e \quad (9)$$

$$R_s = R_p = \left| \frac{(n_1 - n_2) + \frac{4\pi}{c}\sigma_g}{(n_1 + n_2) + \frac{4\pi}{c}\sigma_g} \right|^2 \quad (10).$$

Se considerado o substrato como sendo o vidro ( $n_1 \sim 1,5$ ) e o meio o ar ( $n_2 = 1$ ), obtém-se os valores teóricos do grafeno sobre um substrato de vidro de 94,2% de transmitância e 4,3% de refletância.

### 2.1.2 Métodos de síntese

A condutividade óptica descrita na seção anterior, bem como as propriedades oriundas dela, são válidas apenas para o grafeno ideal, isto é, sem defeitos ou irregularidades, de forma que o método de síntese do grafeno adequado é essencial para garantia da qualidade do grafeno produzido.

Existem atualmente diversas técnicas de produção de grafeno, cada uma contendo suas vantagens e suas limitações que as tornam mais viáveis para determinada aplicação. Em aplicações eletrônicas e ópticas, por exemplo, Sivudu e Mahajan (2012, p. 3) ressaltam que é de suma importância que se produza grandes áreas de grafeno, o que é possível pelo método CVD, no entanto há ainda assim a dificuldade de se produzir filmes finos de grande área, com grafeno de alta qualidade, sem defeitos e com alta condutividade elétrica e térmica.

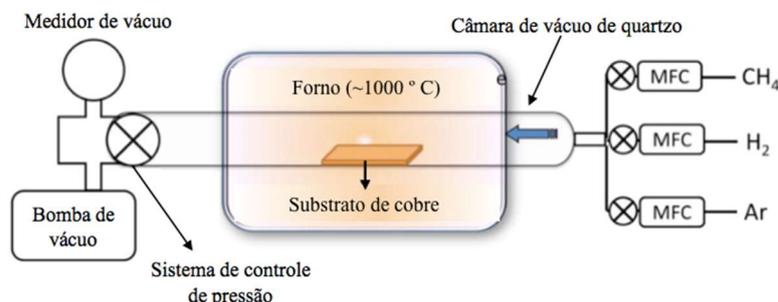
Dentre os métodos de fabricação do grafeno, o método de maior relevância para o desenvolvimento de aplicações ópticas é o método CVD, visto que esse método produz folhas contínuas de grafeno monocamada de alta qualidade, havendo capacidade para dimensionamento do processo para produção em relativa larga escala (Shivayogimath et. al., 2019, p. 2328). Esse foi o processo utilizado para síntese do grafeno estudado neste trabalho, de forma que esse método é descrito com maiores detalhes na seção seguinte.

#### 2.1.2.1 Deposição química a vapor (CVD)

O método CVD consiste, basicamente, na decomposição de material a partir um gás ou qualquer componente volátil composto de carbono, que é catalisado por uma superfície metálica e energia externa (calor). Desta forma, pode-se dizer que o método CVD possui três elementos, sendo eles o catalizador, o precursor de carbono e a energia térmica, que deve ser suficiente para a

decomposição do precursor. O esquema típico do aparato utilizado para síntese do grafeno pelo método CVD é demonstrado na figura 4 (YAO, COJOCARU, 2014, p. 58).

Figura 4 – Configuração típica do aparato utilizado no método CVD.



Fonte: Adaptado de AZIZIR-RAHIM et al., 2019.

De uma forma geral, o processo utiliza uma mistura de três gases, sendo o principal um hidrocarboneto precursor do carbono como, por exemplo, metano, etano, propano, etc. Um segundo gás, que pode ser argônio (Ar), hélio (He) ou nitrogênio (N<sub>2</sub>), é responsável por manter a atmosfera inerte, controlar a velocidade do processo e remover os subprodutos da decomposição do gás precursor. O terceiro gás, o hidrogênio (H<sub>2</sub>), serve para acelerar o processo de decomposição do hidrocarboneto, além de auxiliar na redução da concentração de C na superfície do catalisador (GARNICA, 2017, p. 16).

Conforme apontado por Garnica (2017, p. 17), existem diferentes variações técnicas de execução do método CVD, tais como APCVD (*Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*), LPCVD (*Low Pressure Chemical Vapor Deposition*) e PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Nos métodos APCVD e LPCVD, a mistura de gases é submetida a altas temperaturas, da ordem de 1000° C, dentro de um forno em formato de tubo, de forma a quebrar as ligações do gás hidrocarboneto, separando o carbono. A seguir, o tubo é resfriado em atmosfera inerte, com o carbono se acumulando sobre a superfície do catalisador metálico de acordo com a solubilidade do carbono nesse metal, sendo os mais utilizados o níquel e o carbono.

A técnica de PECVD se assemelha ao APCVD e LPCVD, com a diferença que nesse processo é adicionado uma tensão elétrica que provoca a ionização dos gases, acelerando o processo de deposição do carbono sobre o substrato e, conseqüentemente, é necessária menor temperatura para que ocorra o processo, entre 400 e 700° C (GARNICA, 2017, p. 18).

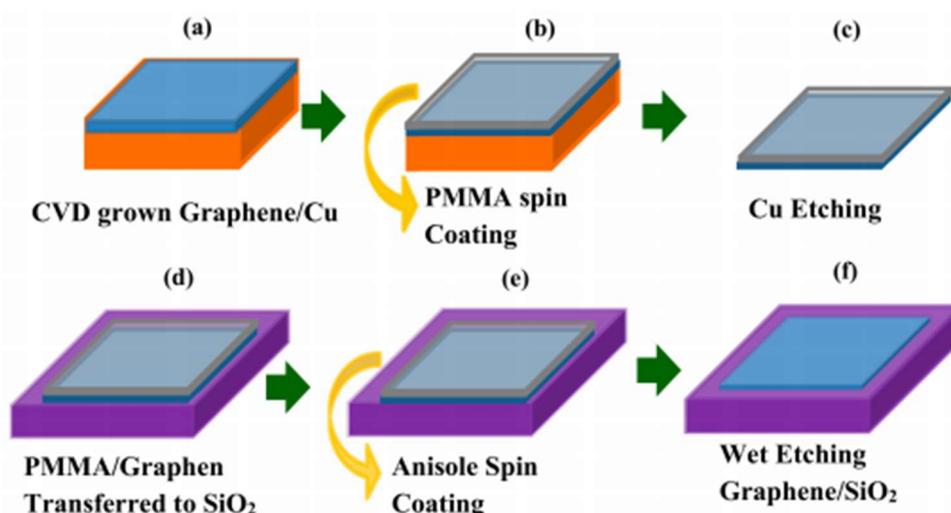
Após a síntese do grafeno sobre o metal catalisador, é necessário transferi-lo para o substrato em que o mesmo será utilizado. Segundo Sabki *et al.* (2017), a técnica de transferência adequada é importante para garantir ampla cobertura do grafeno à superfície e manutenção da qualidade desse grafeno.

### 2.1.3 Métodos de transferência de substrato

O processo de transferência do grafeno é composto por diferentes etapas que, de maneira geral, incluem a cobertura do grafeno com um ou mais filmes de suporte, o desprendimento do grafeno de seu substrato original (metal de transição), aplicação do grafeno no substrato alvo e, por último, a remoção do filme de suporte (FECHINE et al., 2015)

Existem diversas técnicas de transferência que buscam maior escalabilidade, minimização de defeitos ou ainda diminuir a presença de resíduos do processo de transferência. No entanto esse procedimento é ainda objeto de estudos para obtenção de técnicas cada vez mais eficientes (FECHINE et al. 2015). O método mais conhecido e amplamente utilizado é o chamado de transferência molhada (*wet transfer*), ilustrado na figura 5. Esta técnica de transferência leva este nome por remover o cobre por ataque químico, usando uma solução aquosa de persulfato de amônio. Nesse processo, primeiramente o grafeno depositado sobre o metal de transição deve ser recoberto por um filme polimérico de suporte que protege mecanicamente o grafeno durante o processo de transferência. Geralmente é utilizado o polimetilmetacrilato (PMMA), dado seu fácil processamento e boa estabilidade térmica e mecânica. O PMMA é adicionado pela técnica de *spin-coating*. Em seguida, é realizado um ataque químico para dissolução do metal de transição, por meio de reação de oxidação, tendo como produto um filme de grafeno/polímero. Após dissolvido o metal de transição, o grafeno/suporte é “pescado” utilizando o substrato final, onde ficará depositado o grafeno ao final do processo. Após secagem da amostra, deve ser removido o filme de suporte, de forma a permanecer apenas o grafeno depositado sobre o substrato desejado. No caso do PMMA, essa remoção por ser realizada em um banho de acetona (ROSA, 2015).

Figura 5 – Etapas do processo de transferência molhada. Inicialmente é adicionado o filme de suporte de PMMA através do processo de spin coating. Em seguida é realizado o ataque químico para remoção do cobre. O grafeno juntamente com o filme de suporte é pescado utilizando o substrato final. Por último, é removido o filme de suporte, ficando o grafeno depositado sobre o substrato desejado.



Fonte: SHAHZAD et al. (2019, p.3).

Há uma variação desse método conhecido como *roll-to-roll*, onde as etapas são as mesmas, no entanto o processo é realizado de forma contínua através de rolos, permitindo assim a transferência de grandes áreas de grafeno para o substrato final de maneira mais rápida que o processo de transferência molhada convencional (HONG et al., 2012, p. 22), embora haja um custo inicial mais elevado por conta da necessidade do equipamento de rolos.

Além do método de transferência molhada, outro método conhecido é o chamado transferência direta seca (*direct dry transfer*). Nesse processo é necessário apenas o metal/grafeno e o substrato polimérico para o qual o grafeno irá ser transferido, além de pressão e temperatura.

#### 2.1.4 Detecção do grafeno sobre substratos transparentes

Após realizados os processos de síntese e transferência, o grafeno já se encontra no substrato onde será utilizado. No entanto é necessário se realizar a caracterização do mesmo a fim de se avaliar a qualidade desse grafeno transferido, verificar se o mesmo recobre toda a área do substrato ou se há falhas ou rasgos, se há a presença de resíduos oriundos dos processos de síntese e transferência, bem como analisar se o grafeno presente é constituído apenas de uma ou mais camadas. Há diversos métodos para se realizar essa caracterização, como a espectroscopia Raman, espectroscopia na faixa do ultravioleta-visível (UV-Vis), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica ou elipsometria.

Dos métodos citados, a microscopia óptica é o método mais simples, de menor custo e de maior flexibilidade em relação à área de análise. O método de espectroscopia Raman, por exemplo, fornece informações muito mais detalhadas acerca das características do grafeno, no entanto em geral faz a varredura apenas de pequenas áreas, tornando-se inviável para a caracterização de grandes áreas.

Devido ao baixo contraste óptico entre o grafeno e um substrato de vidro, há dificuldade no imageamento do grafeno através de meio ópticos convencionais. O contraste óptico ( $C$ ) é definido por

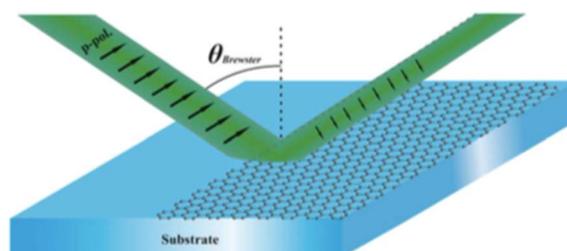
$$C = \frac{R_g - R_s}{R_s} \quad (3), \quad (11)$$

onde  $R_g$  e  $R_s$  são as refletâncias do grafeno e do substrato, respectivamente. Pela equação acima e considerando que as refletâncias de 4,3% da interface grafeno/sílica e 4% para a refletância da interface do vidro com o ar, obtém-se um baixo contraste óptico de 7,5% (ROMAGNOLI, 2017, p. 15).

Segundo Romagnoli (2017, p. 53) uma das maneiras de se aumentar o contraste entre o grafeno e o vidro consiste na incidência de luz no ângulo de Brewster do substrato (Figura 8). O ângulo de Brewster é o ângulo de incidência em que, na interface entre dois dielétricos, a luz com

polarização paralela ao plano de incidência (polarização  $p$ ) tem reflexão nula. Nas regiões em que está presente o grafeno, este muda as condições de contorno da interface, devido à sua condutividade óptica, permitindo assim reflexão nesse mesmo ângulo. Desta forma, ao incidir luz com polarização  $p$  no ângulo de Brewster do substrato, somente haverá reflexão onde o grafeno está presente.

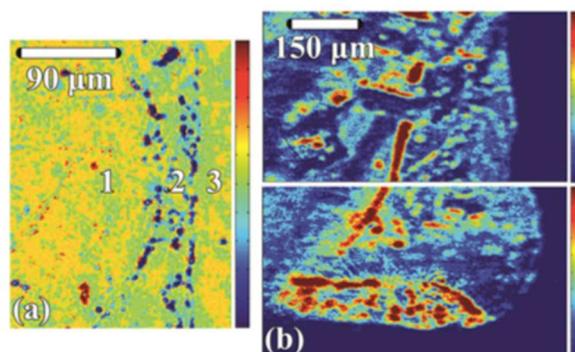
Figura 6 – Esquema que ilustra a incidência de luz de polarização  $p$  e no ângulo de Brewster do substrato que suporta o grafeno, sendo esta refletida apenas onde se encontra o grafeno.



Fonte: ROMAGNOLI et al., 2017, p.2.

Conforme demonstrado por Romagnoli et al. (2017), a utilização dessa técnica permite a obtenção de um contraste óptico de até 3200%, conforme pode ser visualizado na figura 7, em que as cores representam a intensidade da luz obtida, sendo a cor azul a menor intensidade e o vermelho a maior. Dessa forma, a caracterização do grafeno em substratos transparentes pela técnica de ângulo de Brewster (figura 7b) se torna muito mais fácil quando comparado à técnica de microscopia óptica comum (figura 7a).

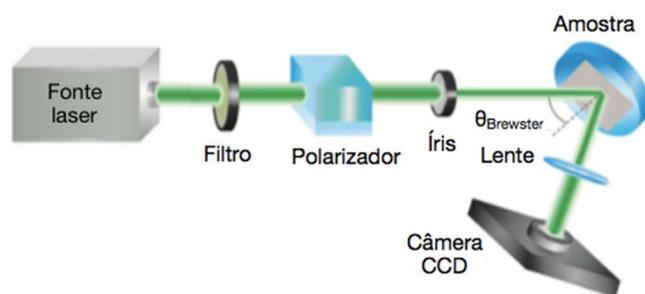
Figura 7 – Comparação entre a imagem de um grafeno CVD monocamada obtido a partir de microscopia óptica convencional (a) e obtida pela técnica de ângulo de Brewster (b). As cores representam a intensidade da luz obtida, sendo a cor azul a menor intensidade e o vermelho a maior.



Fonte: ROMAGNOLI et al., 2017, p. 4.

Para implementação dessa técnica, é utilizado um arranjo experimental conforme ilustrado na figura 8 composto por uma fonte de espectro supercontínuo, um filtro que permite a passagem de determinada faixa escolhida de acordo com a necessidade, um polarizador e uma íris. A amostra é colocada numa plataforma de ângulo ajustável, permitindo que a luz incida sobre a amostra em ângulo de Brewster. A luz refletida na amostra é então coletada por uma lente e imageada em uma câmera CCD.

Figura 8 – Arranjo para imageamento do grafeno por iluminação em ângulo de Brewster.



Fonte: Adaptado de Romagnoli (2015, p. 3).

### 3 METODOLOGIA

Nesse trabalho foi realizada caracterização de amostra de grafeno sintetizado pela técnica de CVD e transferido para substrato de vidro pela técnica de “wet transfer”. O foco deste trabalho é analisar as imagens previamente obtidas pela pesquisadora Priscila Romagnoli, de forma que não foi realizado o acompanhamento dos processos de síntese e transferência do grafeno e o processo de obtenção das imagens.

Inicialmente era prevista a obtenção de novas amostras para que fosse realizado imageamento e análise dessas imagens obtidas. No entanto, por conta da atual situação de pandemia devido ao vírus SARS-CoV-2, os laboratórios do MackGraphe permaneceram fechado por um longo período de tempo, impossibilitando a realização desses procedimentos. Foi feito o imageamento de uma amostra a título de exemplo, para se compreender como o processo é realizado; no entanto essas imagens não serão analisadas nesse trabalho.

O imageamento do grafeno, já depositado sobre o substrato de vidro, foi realizado pelo método de iluminação em ângulo de Brewster conforme desenvolvido por Romagnoli et al. (2015), descrito em detalhes na seção anterior.

Para a análise das imagens, utilizaram-se frames de um filme obtido com a câmera CCD durante a caracterização. Inicialmente, por inspeção visual, foram selecionados frames contendo imagens de regiões com as características típicas esperadas, tais como uma região de grande uniformidade de grafeno monocamada, uma região com presença de dobras e uma outra com a presença de rasgos. Foram selecionadas imagens de tamanhos iguais, de 200 x 200 pixels. Cada pixel apresentava uma intensidade que podia variar de 0 a 256, correspondendo, portanto, a 8 bits. Foi elaborado código em linguagem de programação Python, reproduzido no Anexo A, para obtenção de histogramas de intensidade luminosa dos pixels das imagens.

Os histogramas obtidos foram então analisados através do software Fityk, onde foram ajustadas curvas de distribuição log-normal para análise estatística do comportamento de cada região. Inicialmente foi feita tentativa de se ajustar curvas de distribuição Gaussiana; no entanto se verificou

que essa distribuição não se ajustava muito bem aos dados obtidos, uma vez que os valores de intensidade só podem ser positivos, enquanto as curvas Gaussianas acabam se estendendo para valores negativos. Em função disso, foi escolhida a distribuição log-normal, uma vez que essa distribuição não tem necessidade de simetria e admite apenas valores maiores que zero, ajustando-se adequadamente aos dados obtidos. A equação da distribuição log-normal para uma variável  $x$  é dada em função dos parâmetros  $\mu$  e  $\sigma$  conforme mostrado na equação 12.

$$f(x; \mu, \sigma) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\ln(x-x_0) - \mu}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (12)$$

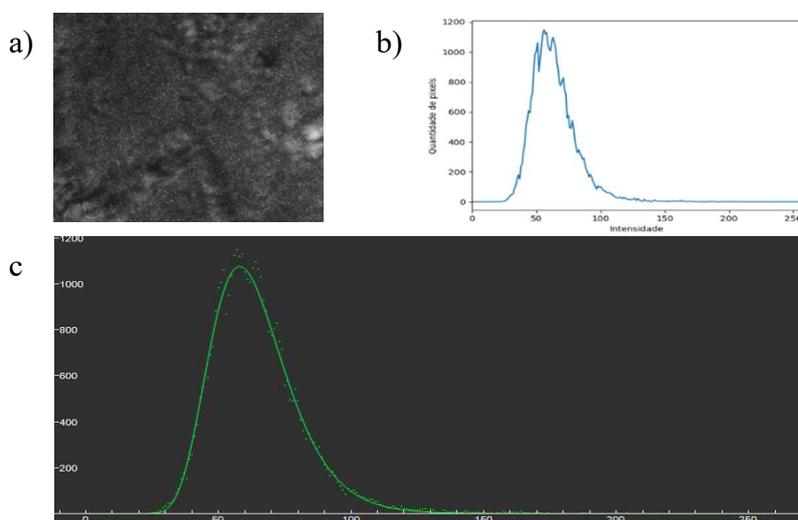
Através da análise das curvas de ajuste obtidas, tentou-se identificar as características das várias regiões analisadas, como é mostrado na seção seguinte.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 ANÁLISE DA REGIÃO DE GRAFENO MONOCAMADA

Foi inicialmente selecionada uma região da amostra que apresenta grafeno monocamada com relativa uniformidade, conforme mostra a figura 9a. Foi obtido o histograma de intensidades dessa região (figura 9b) e, a partir dele, foi ajustada uma curva de distribuição tipo log-normal conforme mostrado na figura 9c. Os parâmetros da curva log-normal são apresentados no quadro 1.

Figura 9 – (a) Região da amostra do grafeno que contém grafeno monocamada com relativa uniformidade. Em (b) é apresentado o histograma das intensidades dos pixels da imagem. Em (c) são apresentadas as curvas de distribuição log-normal que foram ajustadas a partir dos dados das intensidades.



Fonte: ROMAGNOLI (a) e AUTOR (b e c).

Quadro 1 – Parâmetros das curvas ajustadas.

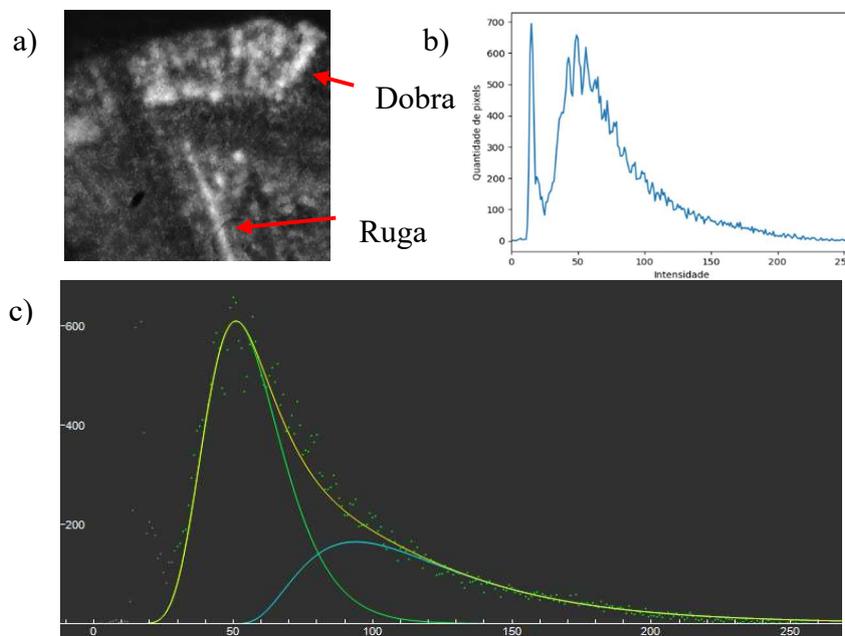
Curva	Amplitude	Centro	Largura à meia altura	Coef. de assimetria	Área
1	1075	58	32	0,32	37995,3

Verifica-se que a curva ajustada para o grafeno monocamada uniforme possui valor central em 58, largura de 42 e coeficiente de assimetria de 0,32.

#### 4.2 ANÁLISE DA REGIÃO DE DOBRAS E RUGAS

Foi então selecionada uma região da amostra que apresenta irregularidades. Em especial, uma dobra na região da borda superior e uma ruga no centro inferior conforme mostra a figura 10a. Foi obtido o histograma de intensidades dessa região (figura 10b) e, a partir dele, foram ajustadas duas curvas de distribuição log-normal, conforme mostrado na figura 10c. Para efeito de análise foi desconsiderado o primeiro pico do histograma que corresponde ao substrato puro, isto é, sem grafeno. Os principais parâmetros das curvas obtidas são apresentados no quadro 2.

Figura 10 – (a) Região da amostra do grafeno que contém expressiva uniformidade com a presença de dobras e falhas. Em (b) é apresentado o histograma das intensidades dos pixels da imagem. Em (c) são apresentadas as curvas de distribuição log-normal que foram ajustadas a partir dos dados das intensidades.



Fonte: ROMAGNOLI (a) e AUTOR (b e c).

Quadro 2 – Parâmetros das curvas ajustadas.

Curva	Cor	Amplitude	Valor de pico	Largura à meia altura	Coef. de assimetria	Área
1	Verde	610	51	32	0,32	21560,2
2	Azul	165	94	66	0,7	13832,9

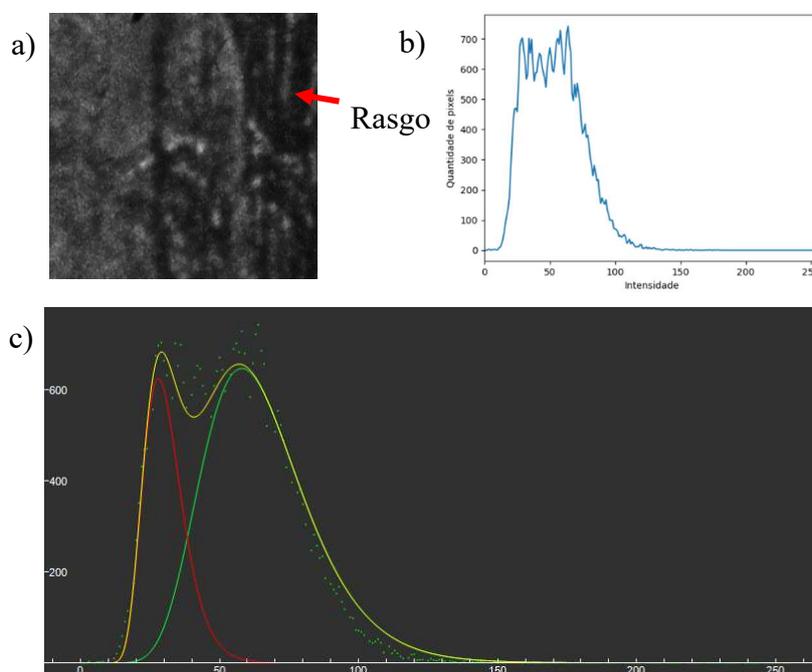
A forma da curva 1 (verde) é bastante semelhante a curva obtida anteriormente para a grafeno monocamada, com diferença na amplitude das curvas, o que diz respeito à quantidade de grafeno monocamada presente na amostra, que é menor nessa segunda imagem devido a presença de irregularidades.

Verificou-se o aparecimento de uma segunda curva, identificada pela cor azul, que tem início desde valores dentro da curva do grafeno monocamada até o limite de intensidade em 255, abrangendo assim os valores relativos a dobras e contaminações que têm intensidades maiores.

#### 4.2 ANÁLISE DA REGIÃO DE RASGOS

Finalmente, foi selecionada uma região da amostra que se apresenta bastante falhada, com a presença de diversos rasgos conforme mostra a figura 11a. Foi obtido o histograma de intensidades dessa região (figura 11b) e, a partir dele, foram ajustadas curvas log-normal, conforme mostrado na figura 11c. Os parâmetros das curvas são apresentados no quadro 3.

Figura 11 – (a) Região da amostra do grafeno que contém expressiva uniformidade com a presença rasgos (falhas). Em (b) é apresentado o histograma das intensidades dos pixels da imagem. Em (c) são apresentadas as curvas de distribuição log-normal que foram ajustadas a partir dos dados das intensidades.



Fonte: ROMAGNOLI (a) e AUTOR (b e c).

Quadro 3 – Parâmetros das curvas log-normal ajustadas.

Curva	Cor	Amplitude	Valor de pico	Largura à meia altura	Coef. de assimetria	Área
1	Verde	690	59	32	0,32	24387,7
2	Vermelha	684	30	20	0,30	15042,4

Nessa imagem, também foi obtida uma curva para o grafeno monocamada (curva verde) bastante semelhante às curvas obtidas nas duas imagens anteriores, ou seja, com a análise realizada é possível identificar facilmente a faixa de intensidade correspondente ao grafeno monocamada.

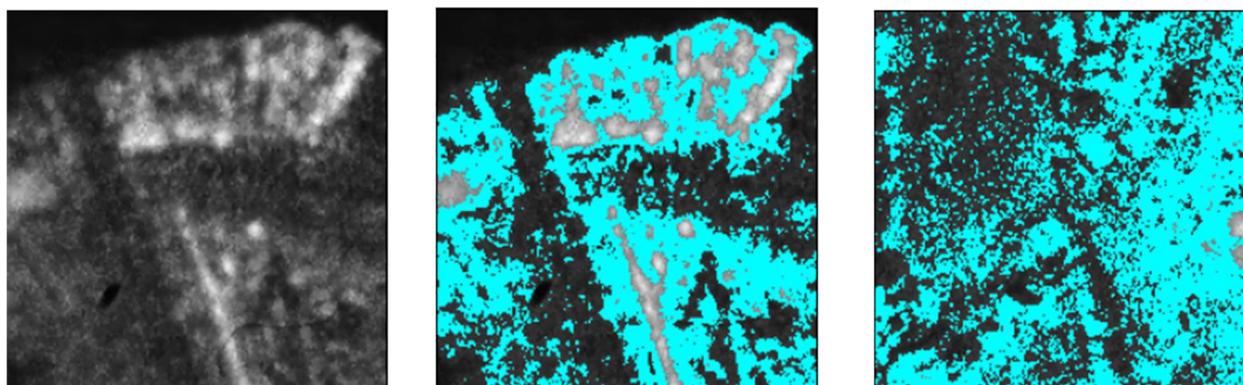
Além da curva relativa ao grafeno monocamada, verificou-se também o aparecimento de uma curva estreita cujo valor central se encontra em 30, havendo assim a indicação de se tratar da curva relativa aos rasgos, cujos valores de intensidade são próximos aos do substrato puro conforme primeiro pico verificado no histograma figura 10.

## 5 DISCUSSÃO

A partir das curvas obtidas para cada região do grafeno, conforme mostradas na seção anterior, é possível se determinar a faixa de intensidades correspondente a cada uma das regiões com características diferentes.

Em relação à região de dobras, rugas e contaminação, correspondente aos pixels de maior intensidade, foi obtida uma curva com valor de pico 94 e largura à meia altura de 66, o que indicaria que principalmente pixels na faixa de intensidade entre 61 a 127 podem corresponder a este tipo de região. No entanto, verifica-se que essa faixa não caracteriza adequadamente a região de dobras pois exclui maiores intensidade da região de dobras (maiores que 127) e inclui intensidades que se superpõem consideravelmente com a região de grafeno monocamada. Isso pode ser visto claramente na figura 12, onde marcou-se de azul os pixels na faixa entre 61 e 127 tanto para a imagem que contém dobras (figura 10a), quanto para a imagem da região mais uniforme de grafeno (figura 10b).

Figura 12 – À esquerda é mostrada a imagem original da região de dobras. Na imagem central é mostrada a imagem da região de dobras com os pixels entre 61 e 127 destacados em azul. Pode-se verificar que essa faixa de intensidade não inclui os pontos de intensidade mais altos da dobra. Na imagem à direita é aplicado esse mesmo filtro, porém na imagem correspondente à região de grafeno monocamada, sendo possível verificar que essa faixa utilizada inclui diversos pontos relativos ao grafeno monocamada, ficando claro que essa faixa de intensidades não é adequada

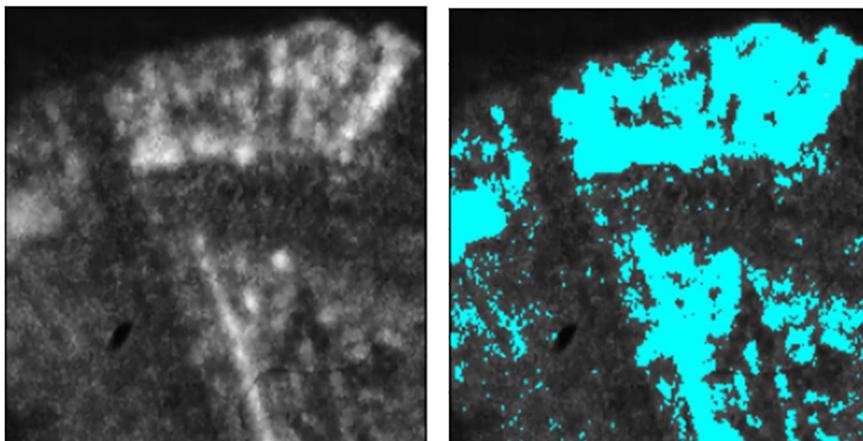


Fonte: AUTOR.

Pode-se verificar, na figura 10c, que a curva de ajuste para dobras intersecciona a curva relativa ao grafeno monocamada na intensidade de 80. Se considerarmos esse ponto como valor inicial para faixa de intensidade de grafeno multicamada (dobras e rugas), temos uma faixa de intensidade de 81 a 255. A figura 13 apresenta a imagem da região de dobras com os pixels

compreendidos na faixa entre 81 e 255 destacados em azul, com verificação de que essa faixa de intensidade se adequa bem às regiões de dobras e rugas.

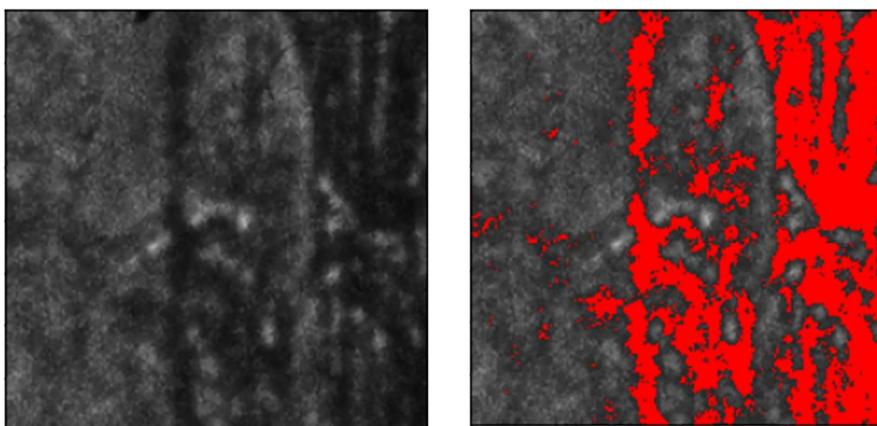
Figura 13 – À esquerda é mostrada a imagem original da região com dobras e rugas, enquanto na figura da direita é mostrada a mesma imagem com os pixels entre 81 e 255 destacados em azul.



Fonte: AUTOR.

Em relação à região de rasgos, verifica-se que a curva de ajuste intersecciona a curva do grafeno monocamada na intensidade de 43. Considerando o mesmo critério adotado para a região das dobras, considera-se a faixa de intensidade relativa aos rasgos e substrato entre 0 e 43. A figura 14 apresenta a imagem da região de rasgos com os pixels compreendidos na faixa entre 0 e 43 destacados em vermelho. Pode-se verificar que essa faixa de intensidade se adequa bem aos rasgos verificados no grafeno.

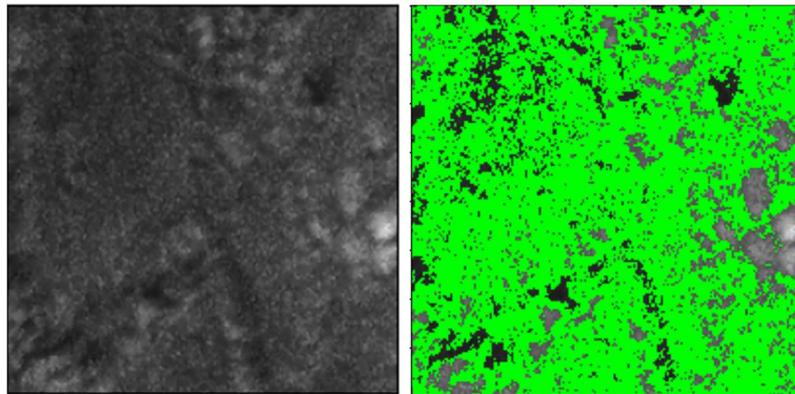
Figura 14 – À esquerda é mostrada a imagem original da região contendo rasgos enquanto na imagem da direita é mostrada a mesma região, porém com os pixels de intensidade entre 0 e 43 destacados em vermelho.



Fonte: AUTOR.

Por exclusão, tem-se que a faixa de intensidade relativa ao grafeno monocamada é de 44 a 80. Conforme mostrado na figura 15, pode-se verificar que essa faixa de intensidade se adequa bem ao que se espera ser grafeno monocamada.

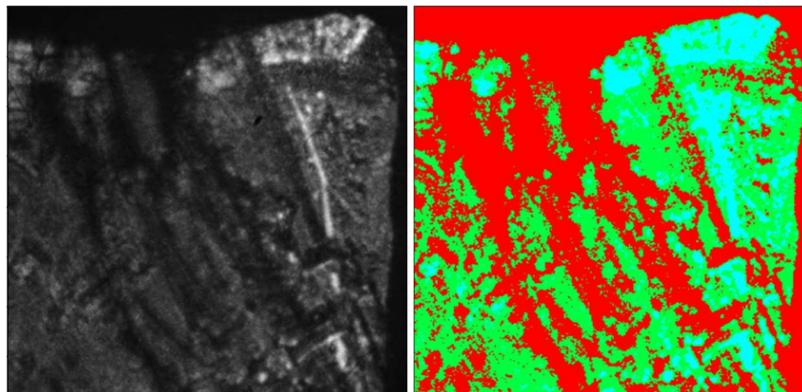
Figura 15 – À esquerda é mostrada a imagem original da região mais uniforme de grafeno monocamada, enquanto na figura da direita é mostrada a mesma imagem com os pixels entre 44 e 80 destacados em verde.



Fonte: AUTOR.

Com as faixas de intensidades definidas para cada região, é possível aplicar essas faixas em uma imagem de grafeno mais ampla, contendo as três regiões definidas (grafeno monocamada, multicamada e rasgos/substrato). Um exemplo de aplicação desses limites numa imagem maior é apresentado na figura 16.

Figura 16 – À esquerda é mostrada a imagem de uma região ampla do grafeno monocamada e à direita é mostrada a mesma imagem com separação das regiões de rasgos/substrato (vermelho) com intensidade entre 0 e 43, grafeno monocamada (verde) com intensidade entre 44 e 80 e grafeno multicamada (azul) com intensidade entre 81 e 255.



Fonte: AUTOR.

Com a aplicação desses filtros é possível estimar a porcentagem existente de cada região na imagem pela divisão do número de pixels de cada cor pelo número de pixels total da imagem. Na análise do exemplo mostrado na figura 9, foi verificado que essa região é composta por 52% de rasgos/substrato, 38% de grafeno monocamada e 10% de dobras e rugas.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, imagens ópticas em ângulo de Brewster de grafeno CVD transferido para um substrato de vidro foram analisadas visando a identificar falhas no grafeno. Mediante análise das intensidades dos pixels das imagens da amostra de grafeno, foi possível identificar uma curva de

distribuição log-normal que descreve bem três regiões típicas, sendo a primeira a região de rasgos e substrato que contém valores de intensidades mais baixos, a região de dobras e rugas, cujos valores de intensidade são mais altos e, por fim, a região de grafeno monocamada que apresenta valores de intensidade intermediários. Foi verificado que as intersecções das curvas obtidas para cada região funcionam bem para delimitação das faixas de intensidade relativa a essas regiões.

Os resultados permitem afirmar que o imageamento do grafeno em ângulo de Brewster é uma técnica poderosa que, ao proporcionar elevado contraste entre o grafeno e o substrato, permite a utilização de meios computacionais para a caracterização da qualidade do grafeno transferido como foi feito nesse trabalho.

Cumpramos ressaltar que os limites de intensidade para cada região de grafeno podem variar de acordo com as condições e equipamentos utilizados para imageamento da amostra. No entanto a técnica apresentada nesse trabalho pode ser facilmente reproduzida, permitindo uma fácil identificação desses limites, tornando o processo de caracterização do grafeno mais rápido e simples, permitindo assim sua utilização para caracterização de grafeno em relativa larga escala, podendo ser aprimorado mediante aprofundamento acerca de técnicas de linguagem de programação.

## REFERÊNCIAS

AZIZIR-RAHIM, M. et al. **Effects of copper , nickel , and its alloy as catalysts for graphene growth via chemical vapor deposition method : A review.** 2019.

BERGER, Michael. **Graphene photodetectors for high-speed optical communications.** 2010. Disponível em: <https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=15668.php>. Acesso em: 19 maio 2020.

BERGER, Michael. **What is graphene?** 2010. Disponível em: [https://www.nanowerk.com/what\\_is\\_graphene.php#:~:text=Graphene%20is%20the%20name%20for,in%201%20mm%20of%20graphite\).&text=Graphene%20is%20the%20strongest%20known%20material](https://www.nanowerk.com/what_is_graphene.php#:~:text=Graphene%20is%20the%20name%20for,in%201%20mm%20of%20graphite).&text=Graphene%20is%20the%20strongest%20known%20material). Acesso em: 19 maio 2020.

CASTRO NETO, A. H.; GUINEA, F.; PERES, N. M. R.; NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.. The electronic properties of graphene. **Reviews Of Modern Physics**, [s.l.], v. 81, n. 1, p. 109-162, 14 jan. 2009. American Physical Society (APS). <http://dx.doi.org/10.1103/revmodphys.81.109>.

FECHINE, Guilhermino J.m.; MARTIN-FERNANDEZ, Iñigo; YIAPANIS, George; BENTINI, Ricardo; KULKARNI, Eeshan Sandeep; OLIVEIRA, Ricardo V. Bof de; HU, Xiao; YAROVSKY, Irene; CASTRO NETO, Antônio H.; ÖZYILMAZ, Barbaros. Direct dry transfer of chemical vapor deposition graphene to polymeric substrates. **Carbon**, [s.l.], v. 83, p. 224-231, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.11.038>.

GARNICA, Deissy Johanna Feria. **Síntese e caracterização de grafeno por CVD catalítico em filmes finos de Ni e Cu.** 2017. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Microeletrônica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S.. The rise of graphene. **Nature Materials**, [s.l.], v. 6, n. 3, p. 183-191, mar. 2007. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat1849>.

GUISBIERS, Grégory; MEJÍA-ROSALES, Sergio; DEEPAK, Francis Leonard. Nanomaterial Properties: size and shape dependencies. **Journal Of Nanomaterials**, [s.l.], v. 2012, p. 1-2, 2012. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2012/180976>.

HONG, Byung Hee; AHN, Jonghyun; BAE Sukang; KIM Hyeong Keun. **Roll-to-roll transfer method of graphene, graphene roll produced by the method, and roll-to-roll transfer equipment for graphene**. EUA n. US 2012/0258311 A1. Depósito: 16 abr. 2012. Concessão: 11 out. 2020.

KAVITHA, M K; JAISWAL, Manu. Graphene: a review of optical properties and photonic applications. **Asian Journal Of Physics**, Chennai, v. 7, n. 25, p. 809-831, 05 jan. 2017. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/67514>.

ROMAGNOLI, Priscila. **Grafeno em substratos transparentes dielétricos para aplicações fotônicas**. 2017. 111 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Elétrica e Computação, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2017.

ROMAGNOLI, Priscila; ROSA, Henrique G; LOPEZ-CORTES, Daniel; SOUZA, Eunézio A T; VIANA-GOMES, José C; MARGULIS, Walter; MATOS, Christiano J S de. Making graphene visible on transparent dielectric substrates: brewster angle imaging. **2d Materials**, [s.l.], v. 2, n. 3, p. 035017, 24 set. 2015. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/2/3/035017>.

ROSA, Henrique Guimarães. **Estudo das propriedades ópticas do grafeno e sua aplicação com absorvedor saturável em lasers à fibra dopada com érbio**. 2015. 125 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Elétrica, Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2015.

SABKI, Syarifah Norfaezah; SHAMSURI, Shafiq Hafly; FAUZI, Siti Fazlina; CHON-KI, Meghashama Lim; OTHMAN, Noraini. Graphene transfer process and optimization of graphene coverage. **Epj Web Of Conferences**, [s.l.], v. 162, p. 01049, 2017. EDP Sciences. <http://dx.doi.org/10.1051/epjconf/201716201049>.

SHAHZAD, Kashif; JIA, Kunpeng; ZHAO, Chao; WANG, Dahai; USMAN, Muhammad; LUO, Jun. **Effects of Different Ion Irradiation on the Contact Resistance of Pd/Graphene Contacts**. *Materials*, [S.L.], v. 12, n. 23, p. 3928-3942, 27 nov. 2019. MDPI AG.

SIVUDU, Samba; MAHAJAN, Yashwant. **Mass production of high quality graphene: an analysis of worldwide patents**. An analysis of worldwide patents. 2012. Disponível em: <https://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=25744.php>. Acesso em: 21 maio 2020.

STOYE, Emma. **Graphene beyond the hype**. Disponível em: <https://www.chemistryworld.com/feature/graphene-beyond-the-hype/8649.article>. Acesso em: 02 maio 2018.

SEGUNDO, J. E. D. Veira; VILAR, E. O.. Grafeno: uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 11, n. 2, p. 54-57, fev. 2017.

YAO, Fei; COJOCARU, Costel Sorin. **Carbon-based nanomaterials as an anode for lithium ion battery**. 2014. 154 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Ecole Polytechnique, Palaiseau, 2014.

## ANEXO A – CÓDIGO PYTHON PARA OBTENÇÃO DOS HISTOGRAMAS

```
import cv2
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np

# Leitura e corte da imagem
imagem = cv2.imread(r'C:\Users\kauan\Documents\Aula Opencv\TCC\Imagem exemplo.png', 0)

# Obtenção dos valores de x e y
values = []
y = []
x = list(range(0,256))

for i in range(0, imagem.shape[0]):
    for j in range(0, imagem.shape[1]):
        values.append(imagem[i][j][0])

for i in range(0, len(x)):
    somatoria = 0
    for j in range(0, len(values)):
        if x[i] == values[j]:
            somatoria += 1
    y.append(somatoria)

# Mostrar resultados
plot1 = plt.figure(1)
plt.imshow(imagem)

plot1 = plt.figure(2)
plt.plot(y)
plt.xlim([0,256])
plt.xlabel('Intensidade')
plt.ylabel('Quantidade de pixels')

plt.show()

np.savetxt(r'C:\Users\kauan\Documents\Aula Opencv\TCC\Dados\cg1.xls', y)

cv2.waitKey(0)
```