

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Física

Thiago Alonso Stephan Lacerda de Sousa

**ESTRUTURAS AUTOCONSTRUÍDAS DE
TIONINA SOBRE GRAFENO: FORMAÇÃO,
ORGANIZAÇÃO E DOPAGEM**

Belo Horizonte

Fevereiro de 2019

Thiago Alonso Stephan Lacerda de Sousa

ESTRUTURAS AUTOCONSTRUÍDAS DE TIONINA SOBRE GRAFENO: FORMAÇÃO, ORGANIZAÇÃO E DOPAGEM

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Flávio Orlando Plentz Filho

Coorientador: Prof. Bernardo Ruegger Almeida Neves

Belo Horizonte

Fevereiro de 2019

“But it ain’t about how hard you hit. It’s about how hard you can get hit and keep moving forward; how much you can take and keep moving forward. That’s how winning is done!”

Rocky Balboa

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por ser a minha força, o meu sustento e a fonte de toda ciência e sabedoria.

Ao Prof. Flávio Plentz, pela orientação que vem de muitos anos e por me mostrar que com a dose certa de esforço e criatividade, somos capazes de resolver a maioria dos nossos problemas.

Ao Prof. Bernardo Ruegger, pela coorientação, que foi fundamental para a conclusão dessa tese.

Aos Profs. Mário Mazzoni, Matheus Matos e Eduardo Nery, pelas valiosas contribuições nesse trabalho.

Em especial, ao amigo Dr. Thales Fernandes, pela paciente companhia durante as várias e várias horas de medidas de AFM.

Aos meus pais, Vânia e Galba, por terem sempre acreditado nos meus sonhos, e mais do que isso, por terem sempre apoiado e investido em cada um deles, desde a aurora da minha vida.

Aos meus irmãos, Gabriel e Lucas, por serem desde sempre e para sempre.

Aos meus avós, Nilza, Maria Dalva, Jovelino Camilo (*in memoriam*) e José Francisco, por serem meus verdadeiros mestres das mais diversas áreas.

À Marina, por todo incentivo, que certamente me ajudou a me manter sempre no rumo certo.

À Luisa, pelas incontáveis lições, com as quais eu aprendi bastante.

Aos meus irmãos do Laboratório de Semicondutores, por trazerem há anos leveza e alegria à essa árdua jornada.

Aos amigos que a física me proporcionou, não somente por terem participado dessa trajetória, mas também por terem contribuído efetivamente em minha formação pessoal.

Aos professores do Departamento de Física, pela sólida formação acadêmica, que seguramente nos prepara para os vários desafios da carreira científica.

A todos os funcionários do Departamento de Física, que tanto contribuem para a realização de inúmeros trabalhos.

Aos amigos do projeto *MedicOnChip*, por formarem uma excelente equipe de trabalho, da qual eu me sinto muito orgulhoso de fazer parte.

Ao Dr. Julio Pargas, por me mostrar que na vida só há um caminho a seguir: sempre adiante.

Por fim, agradeço à CAPES, CNPq, BNDES e SEVA Engenharia S/A pelo apoio financeiro.

RESUMO

A associação de moléculas orgânicas com materiais 2D constitui uma importante plataforma para estudos de ciência básica acerca da formação de sistemas moleculares autoconstruídos e também gera novas perspectivas de aplicações. Seguindo este conceito, esta tese descreve uma rica fenomenologia que está envolvida na interação da tionina com o grafeno, levando a um material híbrido formado por estruturas autoconstruídas bem organizadas sobre o grafeno.

Esse sistema composto é investigado por microscopia de força atômica (AFM), medidas de transporte elétrico, espectroscopia Raman e também por cálculos de teoria do funcional da densidade (DFT). Os resultados mostram uma interessante evolução temporal das estruturas autoconstruídas de tionina sobre o grafeno, formando ou monocamadas moleculares na forma de ilhas ou estruturas filamentosas cujo diâmetro corresponde à espessura de uma bicamada. Além disso, a estrutura molecular final é altamente orientada e segue as orientações cristalográficas do grafeno. Também é observado que a tionina provoca um efeito de dopagem do tipo- n apreciável no grafeno. Isso, por sua vez, permite que a funcionalização do grafeno com a tionina seja utilizada como ferramenta para a concepção de novos dispositivos nanoeletrônicos, por meio de um controle seletivo de dopagem.

Com o intuito de comparar a influência da natureza (hidrofílica ou hidrofóbica) do substrato na conformação das moléculas de tionina, experimentos adicionais usando mica como substrato hidrofílico são realizados, já que o grafeno é um substrato hidrofóbico. A conformação das moléculas de tionina sobre o substrato hidrofílico e sobre o substrato hidrofóbico exhibe tendências opostas: elas se assentam paralelamente à superfície da mica, ao passo que elas se depositam perpendicularmente à superfície do grafeno.

Portanto, os presentes resultados pretendem contribuir para futuras aplicações das moléculas de tionina na construção de nanodispositivos baseados em grafeno, seguindo processos de autoconstrução molecular adequadamente escolhidos.

ABSTRACT

The association of organic molecules with 2D materials constitutes an important testbed for both the basic science of self-assembly and its perspective applications. Following this concept, this thesis describes a rich phenomenology that is involved in the interaction of thionine with graphene, leading to a hybrid material formed by well-organized self-assembled structures atop graphene.

This composite system is investigated by atomic force microscopy (AFM), electric transport measurements, Raman spectroscopy and density functional theory (DFT) calculations. Results show an interesting time evolution of thionine self-assembled structures atop graphene, forming either monolayer islands or well-organized bilayer filaments. Moreover, the final molecular assembly is highly oriented and follows specific crystallographic directions in graphene. A strong *n*-type doping effect in graphene, which allows the graphene functionalization with thionine to be used as a tool to design novel nanoelectronic devices through selective doping control, is also observed.

In order to compare the influence of the substrate polarity in the conformation of thionine molecules, additional experiments using mica as a hydrophilic substrate are carried out, since graphene is a hydrophobic substrate. The conformation of thionine molecules over the hydrophilic substrate and over the hydrophobic substrate shows opposite trends: thionine molecules lay parallel to mica surface, while they lay perpendicular to graphene surface.

Therefore, the present results may pave the way for future applications of thionine molecules in the construction of graphene-based nanodevices upon properly chosen molecular self-assembly processes.

LISTA DE PUBLICAÇÕES

Publicação Relacionada à Tese:

- **Thiago A. S. L. Sousa**, Thales F. D. Fernandes, Matheus J. S. Matos, Eduardo N. D. Araujo, Mario S. C. Mazzoni, Bernardo R. A. Neves, Flávio Plentz. Thionine Self-Assembled Structures on Graphene: Formation, Organization, and Doping. *Langmuir* **2018**, 34 (23), 6903–6911.

Publicações Não-Relacionadas à Tese:

- Eduardo Nery Duarte de Araujo, **Thiago Alonso Stephan Lacerda de Sousa**, Luciano de Moura Guimarães, Flavio Plentz. Effects of Post-Lithography Cleaning on the Yield and Performance of CVD Graphene-Based Devices. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2019**, 10, 349–355.

CONTEÚDO

Resumo	iii
Abstract	iv
Lista de Publicações	v
1 Estrutura, Propriedades Eletrônicas e Produção do Grafeno	1
1.1 Estrutura Cristalina do Grafeno	1
1.2 Estrutura Eletrônica do Grafeno	3
1.3 Dopagem Extrínseca no Grafeno	8
1.4 Produção de Filmes de Grafeno	9
1.4.1 Esfoliação Micromecânica	9
1.4.2 Chemical Vapour Deposition (CVD)	10
1.5 Grafeno: Aplicações e Motivação	14
2 Sistemas Moleculares Autoconstruídos	17
2.1 Sistemas Moleculares Autoconstruídos	17
2.2 Modelo de Autoconstrução Baseado em Frustração Geométrica	20
3 Metodologia Teórica e Técnicas de Caracterização Experimental	27
3.1 Cálculos por Teoria do Funcional da Densidade	27
3.2 Espectroscopia Raman	30
3.3 Microscopia de Força Atômica	33
3.3.1 Introdução à Técnica	33
3.3.2 Modo Contato	36

3.3.3	Modo Não-Contato	38
3.3.4	Modo Contato Intermitente	39
3.3.5	Modo <i>Peak Force Tapping</i>	41
3.4	Medidas de Transporte Elétrico em Dispositivos de Grafeno	44
4	Produção das Amostras de Grafeno	50
4.1	Produção de Amostras de Grafeno por Esfoliação Micromecânica	50
4.2	Transferência de Substrato do Grafeno CVD	52
4.3	Fabricação dos Dispositivos de Grafeno CVD por Fotolitografia	55
4.4	Funcionalização do Grafeno com Tionina	58
5	Estruturas Autoconstruídas de Tionina sobre Grafeno: Formação, Organização e Efeito de Dopagem	60
5.1	Observações Preliminares da Adsorção de Tionina sobre o Grafeno	60
5.2	Formação e Organização de Sistemas Autoconstruídos de Tionina sobre o Grafeno	66
5.3	Efeito de Dopagem Tipo-N da Tionina no Grafeno	72
5.4	Espectroscopia Raman no Grafeno Funcionalizado com Tionina	80
5.5	Influência do Substrato na Formação de Sistemas Autoconstruídos de Tionina: Deposição sobre Mica	84
6	Conclusões Gerais e Perspectivas	89
6.1	Conclusões Gerais	89
6.2	Perspectivas	91
	Bibliografia	95
7	Apêndice A - Medições dos Ângulos Entre os Filamentos de Tionina	109

Estrutura, Propriedades Eletrônicas e Produção do Grafeno

Almejando a aplicação do grafeno em nanotecnologia, neste trabalho foi realizado um estudo experimental da funcionalização não-covalente do grafeno com moléculas de tionina, com o objetivo de propor uma estratégia para a fabricação de novos dispositivos nanoeletrônicos baseados nesse material. Portanto, este capítulo apresenta as principais propriedades eletrônicas e estruturais do grafeno que garantem a esse material várias possibilidades de aplicações em nanotecnologia e que também o colocam em uma posição de destaque no estudo de física básica.

1.1 Estrutura Cristalina do Grafeno

O grafeno é um material composto inteiramente por átomos de carbono dispostos em uma estrutura bidimensional hexagonal, tipo favo de mel, com apenas um átomo de espessura [1]. Intensas ligações covalentes, coplanares e com um ângulo de 120° entre si dão origem à estrutura cristalina do grafeno, ilustrada na Figura 1.1 (a), na qual os átomos de carbono estão separados por uma distância de $a = 1,42 \text{ \AA}$ [2]. Essas intensas ligações covalentes e coplanares entre os átomos de carbono são responsáveis tanto pela estrutura bidimensional do grafeno quanto pela alta rigidez mecânica do material [3].

A rede hexagonal do grafeno não corresponde a uma rede de Bravais, já que os átomos de carbono vizinhos, representados por A (círculos verdes) e B (círculos pretos) na Figura 1.1 (a), não são equivalentes. Isto é, a partir de um único vetor de translação, vetor \vec{R}_B ilustrado na Figura 1.1 (a), não se pode chegar a um sítio B partindo de um sítio A, e vice-versa. No entanto, a rede de Bravais para o grafeno pode ser entendida como duas sub-redes triangulares, A e B, que se interpenetram [2]. Portanto, a rede cristalina do grafeno é uma rede de Bravais triangular, com uma base de dois átomos não-equivalentes, A e B, por célula unitária, representada pela

área sombreada em cinza na Figura 1.1 (a).

A célula unitária da rede recíproca, área ressaltada em vermelho na Figura 1.1 (b), corresponde à primeira zona de Brillouin do grafeno. A Figura 1.1 (b) também mostra os pontos de alta simetria, Γ , M, K e K' , da rede recíproca do grafeno, trazendo em destaque os pontos de alta simetria não-equivalentes, K e K' , que ocupam os seis vértices do hexágono vermelho. Como será visto adiante, os pontos K e K' são de suma importância para as propriedades de transporte elétrico do grafeno. Nesses pontos particulares do espaço recíproco, as bandas de valência e de condução do grafeno se tocam, caracterizando-o dessa forma como um semicondutor de *gap* nulo [2].

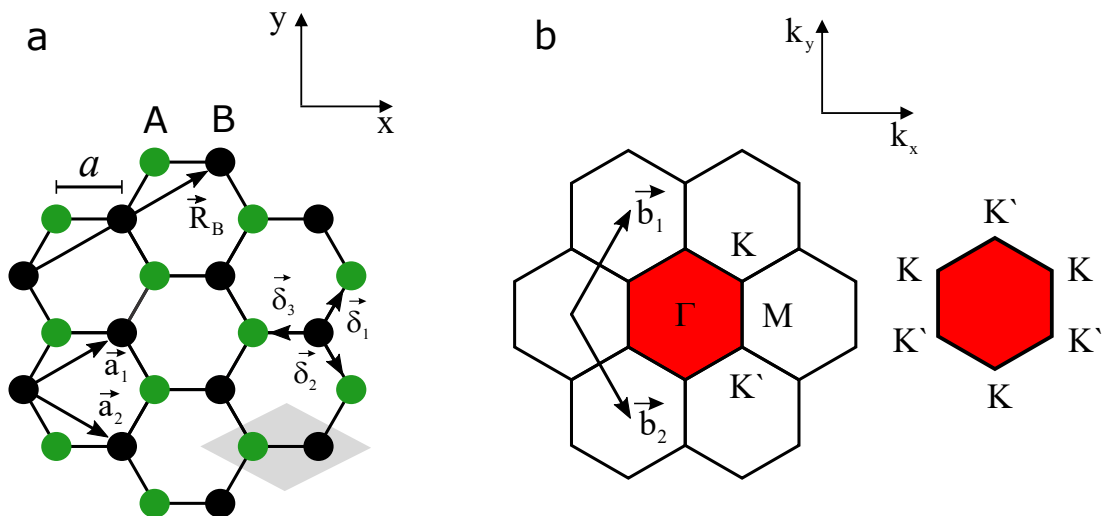


Figura 1.1: Ilustração esquemática da rede direta (a) e da rede recíproca (b) do grafeno. A imagem (a) mostra a célula unitária da rede direta do grafeno, área sombreada em cinza, que contém os dois átomos não-equivalentes, A e B. Além disso, a imagem (a) também mostra os vetores primitivos da rede direta do grafeno, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , e também os vetores $\vec{\delta}_1$, $\vec{\delta}_2$ e $\vec{\delta}_3$ que ligam um átomo de carbono aos seus primeiros vizinhos. O vetor de translação \vec{R}_B , mostrado em (a), liga um sítio B (círculo preto) a qualquer outro sítio B da rede do grafeno, enquanto um sítio A (círculo verde) é localizado a partir de um sítio B pelo vetor $\vec{R}_A = \vec{R}_B + \vec{\delta}_i$, sendo $i = 1, 2$ ou 3 . A imagem (b) mostra a primeira zona de Brillouin do grafeno, área destacada em vermelho, e exhibe também os pontos de alta simetria, Γ , M, K e K' , assim como os vetores primitivos da rede recíproca, \vec{b}_1 e \vec{b}_2 .

Os vetores primitivos da rede direta do grafeno, \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , mostrados na Figura 1.1 (a), podem ser escritos por [2]:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{3a}{2}, \frac{a\sqrt{3}}{2} \right) \quad e \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{3a}{2}, -\frac{a\sqrt{3}}{2} \right), \quad (1.1)$$

sendo $a = 1,42 \text{ \AA}$ a distância entre átomos de carbono vizinhos na rede direta do grafeno. Ainda de acordo com a Figura 1.1 (a), a partir de um átomo B arbitrário, as posições dos três átomos

vizinhos A são dadas por [2]:

$$\vec{\delta}_1 = \left(\frac{a}{2}, \frac{a\sqrt{3}}{2} \right), \quad \vec{\delta}_2 = \left(\frac{a}{2}, -\frac{a\sqrt{3}}{2} \right), \quad \vec{\delta}_3 = (-a, 0). \quad (1.2)$$

Desse modo, a partir de um determinado átomo B da rede direta do grafeno, pode-se chegar a qualquer outro átomo B por meio de uma translação dada por \vec{R}_B , e também pode-se chegar a qualquer átomo A por meio de uma translação dada por \vec{R}_A . Os vetores \vec{R}_B e \vec{R}_A são respectivamente dados por:

$$\vec{R}_B = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 \quad e \quad \vec{R}_A = \vec{R}_B + \vec{\delta}_i, \quad (1.3)$$

onde m e n são números inteiros e $i = 1, 2$ ou 3 .

Já os vetores primitivos da rede recíproca, \vec{b}_1 e \vec{b}_2 , mostrados na Figura 1.1 (b), são obtidos a partir da condição de ortogonalidade $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ [4] e, por sua vez, são dados por:

$$\vec{b}_1 = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi\sqrt{3}}{3a} \right) \quad e \quad \vec{b}_2 = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi\sqrt{3}}{3a} \right). \quad (1.4)$$

1.2 Estrutura Eletrônica do Grafeno

A configuração eletrônica do átomo de carbono é $1s^2 2s^2 2p^2$. Como os dois elétrons que ocupam o orbital $1s$ são fortemente ligados ao núcleo, eles não participam de ligações químicas, sendo, dessa forma, pouco influentes nas propriedades físicas dos materiais de carbono [5]. Em contrapartida, os quatro elétrons de valência que ocupam os orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$ são responsáveis pela descrição das principais propriedades físicas e químicas desses materiais [6]. Na ligação carbono-carbono, os orbitais atômicos $2s$ e $2p$ se misturam de modo a formar novos orbitais que são descritos como uma combinação linear dos orbitais atômicos originais. Esse processo é conhecido como hibridização. Portanto, em decorrência da mistura dos orbitais atômicos $2s$ e $2p$, novos orbitais hibridizados sp^n são formados, sendo $n = 1, 2$ ou 3 [3].

O grafeno é composto por átomos de carbono hibridizados na forma sp^2 . O orbital sp^2 é formado quando a energia total é minimizada por meio da combinação dos orbitais atômicos $2s$, $2p_x$ e $2p_y$. Nessa configuração, cada átomo de carbono se liga a outros três por meio de intensas ligações covalentes, coplanares e separadas por um ângulo de 120° , denominadas ligações σ . Portanto, as ligações σ são responsáveis pela formação da estrutura bidimensional hexagonal

do grafeno e também pela alta rigidez mecânica do material [3]. Uma vez que as ligações σ são demasiadamente fortes, os elétrons que participam dessas ligações não contribuem para a condutividade do grafeno [7].

O orbital não-hibridizado $2p_z$, também conhecido como orbital π , é perpendicular aos demais e forma ligações π com os orbitais paralelos $2p_z$ dos átomos adjacentes. As ligações π ocorrem numa faixa de energia muito menor do que a energia típica das ligações σ e elas não alteram a hibridização sp^2 dos átomos de carbono na rede do grafeno [3]. Desse modo, os elétrons que ocupam os orbitais π são delocalizados, o que dá origem a um sistema de elétrons π fracamente ligados ao núcleo, que são responsáveis pela condução elétrica do grafeno no regime de baixa energia [5]. Além disso, o grafeno interage com outras moléculas e agentes externos por meio dos orbitais π . Portanto, como as interações com o ambiente envolvem os orbitais responsáveis por suas propriedades de transporte elétrico, o grafeno tem alta sensibilidade a interações com agentes externos de modo geral.

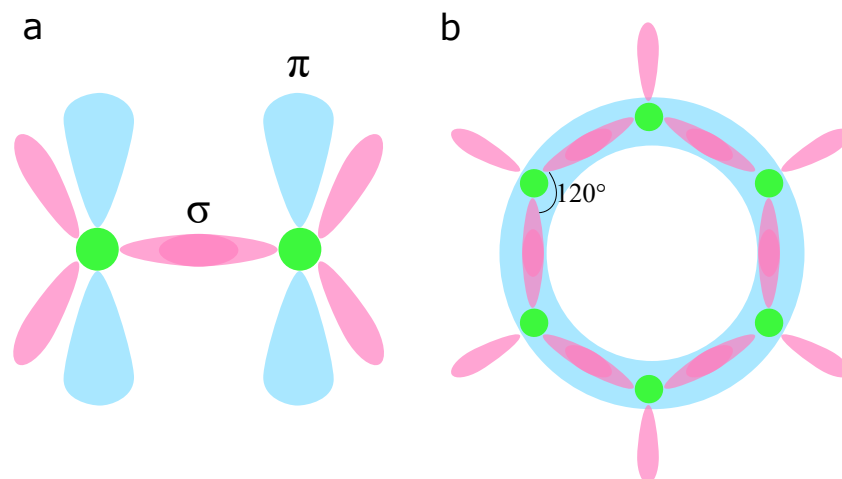


Figura 1.2: Ilustração esquemática da hibridização sp^2 do átomo de carbono, indicado por círculos verdes na imagem, na rede do grafeno. A imagem (a) ilustra os orbitais hibridizados na forma sp^2 , regiões em rosa claro, cuja sobreposição entre eles forma as ligações σ , indicadas por regiões em rosa mais escuro na imagem, que são responsáveis pela estabilidade estrutural do grafeno. A imagem (a) ainda mostra os orbitais π não hibridizados, que são perpendiculares aos demais orbitais e responsáveis pela condução elétrica no grafeno. A imagem (b) traz uma visão de cima da estrutura cristalina do grafeno e mostra como as ligações σ , coplanares, separadas por 120° e indicadas pelas regiões em rosa mais escuro na imagem dão origem à rede hexagonal bidimensional do grafeno. O anel em azul apresentado na imagem (b) esquematiza como os elétrons que ocupam os orbitais π estão delocalizados na rede do grafeno, participando dessa forma da condução elétrica no material.

A Figura 1.2 ilustra esquematicamente a hibridização sp^2 do átomo de carbono (círculo verde) na rede do grafeno. As áreas preenchidas por rosa na Figura 1.2 (a) representam os orbitais hibridizados na configuração sp^2 , cuja sobreposição dá origem às ligações σ , indicadas

na imagem pela região em rosa mais escuro. As áreas em azul na Figura 1.2 (a) mostram os orbitais não-hibridizados $2p_z$, ou orbitais π , que são perpendiculares ao plano cristalino do grafeno. A Figura 1.2 (b) traz uma visão de cima da estrutura cristalina do grafeno e mostra como as ligações σ , coplanares, separadas por um ângulo de 120° e indicadas pelas regiões em rosa mais escuro na imagem, dão origem à rede hexagonal bidimensional do grafeno. Por sua vez, o anel azul ilustrado na Figura 1.2 (b) mostra como os elétrons que ocupam os orbitais π , que saem do plano da figura, estão delocalizados na rede do grafeno.

O cálculo da estrutura de bandas do grafeno pode ser feito pelo método do *Tight-Binding*, que se baseia na construção de funções de Bloch descritas como uma combinação linear da função de onda de orbitais atômicos [8]. Uma vez que tanto a condutividade do grafeno quanto a interação do material com o ambiente externo são dadas pelo sistema de elétrons delocalizados que ocupam os orbitais π , a estrutura de bandas do grafeno pode ser calculada levando em conta apenas o orbital não-hibridizado, $2p_z$.

Dessa forma, o procedimento padrão do cálculo da estrutura de bandas do grafeno pelo método do *Tight-Binding* consiste em utilizar como base funções de Bloch que são construídas a partir da função de onda do orbital atômico não-hibridizado, $2p_z$, dos átomos não-equivalentes, A e B, contidos na célula unitária do grafeno [7]. Tais funções, $\phi_{\mathbf{k}}^A$ e $\phi_{\mathbf{k}}^B$, servem como base para a descrição da função de onda eletrônica do grafeno, $\psi_{\mathbf{k}}$ [9]. Em outras palavras:

$$\phi_{\mathbf{k}}^A(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{R}_A)} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{R}_A) \quad (1.5)$$

e

$$\phi_{\mathbf{k}}^B(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{R}+\mathbf{R}_B)} \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \mathbf{R}_B), \quad (1.6)$$

onde a soma em \mathbf{R} é feita sobre todas as N células unitárias da rede do grafeno e \mathbf{R}_A e \mathbf{R}_B , dados pela relação (1.3), são, respectivamente, os vetores de translação que levam um sítio A a qualquer outro sítio A, e um sítio B a qualquer outro sítio B. Portanto, a função de onda eletrônica, $\psi_{\mathbf{k}}$, pode ser expandida na base das funções de Bloch, dadas pelas relações (1.5) e (1.6), da seguinte forma [9]:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = C_A \phi_{\mathbf{k}}^A(\mathbf{r}) + C_B \phi_{\mathbf{k}}^B(\mathbf{r}). \quad (1.7)$$

A relação de dispersão de energia do grafeno é obtida resolvendo a equação de autovalores, $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$, onde $H_{ij}(\mathbf{k}) = \langle \phi_{\mathbf{k}}^A | H | \phi_{\mathbf{k}}^B \rangle$, sendo i e $j = A$ ou B [9]. Para tal, são consideradas

apenas interações entre primeiros vizinhos e são desprezadas sobreposições das funções de onda do orbital atômico $2p_z$ centradas em átomos diferentes, ou seja, é assumido que $\langle \phi_{\mathbf{k}}^A | \phi_{\mathbf{k}}^B \rangle = 0$ [7]. Isso posto, a relação de dispersão das bandas de energia do grafeno, em relação à energia do orbital atômico $2p_z$, é dada por [9]:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm \gamma \sqrt{1 + 4 \cos\left(\frac{3a}{2}k_x\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}k_y\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}a}{2}k_y\right)}, \quad (1.8)$$

onde $\gamma \equiv \langle \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_A) | H | \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_B) \rangle$ é a energia de *hopping* entre primeiros vizinhos, sendo $|\gamma| \approx 2,7 \text{ eV}$ [9], e a é a distância entre esses primeiros vizinhos, cujo valor é aproximadamente de $1,42 \text{ \AA}$.

A equação (1.8) dá origem a duas bandas de energia, $E_+(\mathbf{k})$ e $E_-(\mathbf{k})$, que estão respectivamente associadas às bandas ligante (π) e antiligante (π^*) do grafeno [2]. Considerando $\gamma < 0$ na equação (1.8), disso segue que a banda π possui energia menor do que a banda π^* , já que nesse caso, $E_+(\mathbf{k}) < 0$ e $E_-(\mathbf{k}) > 0$. A Figura 1.3 (a) ilustra a estrutura de bandas do grafeno e mostra que as bandas de energia π e π^* formam duas superfícies que se tocam exatamente nos pontos de alta simetria K e K'. Isso ocorre no nível de energia $E = 0$, representado pelo plano cinza nessa imagem. Na Figura 1.3 (a), as bandas π e π^* estão respectivamente representadas pelas superfícies vermelha e azul.

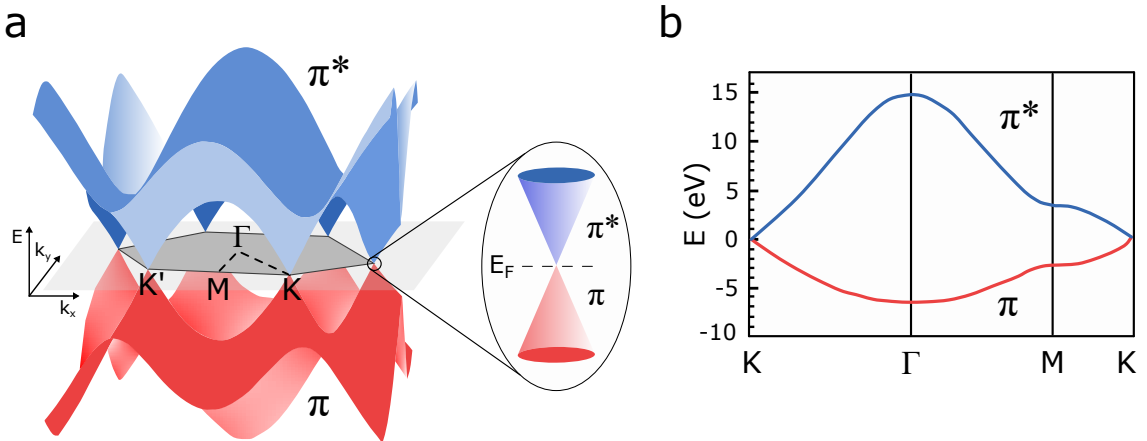


Figura 1.3: Estrutura de bandas do grafeno calculada pelo método do *Tight-Binding*. A imagem (a) mostra que as bandas π e π^* formam duas superfícies que se tocam nos pontos de alta simetria, K e K', exatamente no nível de Fermi, E_F . Além disso, a imagem (a) mostra também que em torno dos pontos K e K', a estrutura de bandas do grafeno apresenta um comportamento linear. Por sua vez, a imagem (b) apresenta a curva de dispersão de energia do grafeno ao longo dos pontos de alta simetria K, Γ , M e K, mostrados na imagem (a). Ainda em relação à imagem (b), a curva azul está associada à banda π^* , ao passo que a curva vermelha está associada à banda π . As imagens (a) e (b) foram adaptadas das referências [3, 10].

A Figura 1.3 (b) apresenta, por sua vez, as curvas de dispersão do grafeno para as bandas π (curva vermelha) e π^* (curva azul), calculada pela equação (1.8) ao longo dos pontos de alta simetria K, Γ , M e K'. Essa imagem revela que para pontos próximos ao ponto K ou K', ou seja, no regime de baixa energia, a relação de dispersão do grafeno é linear. O caráter linear da dispersão de energia do grafeno em torno dos pontos K e K' fica mais evidente ao se fazer uma expansão em primeira ordem da equação (1.8) em torno desses pontos. Desse modo, obtém-se uma relação de dispersão que é dada por [2]:

$$E_{\pm}(\mathbf{k}) = \pm \hbar v_F k. \quad (1.9)$$

Nessa equação, \hbar é a constante de Planck ($\hbar = h/2\pi$) e $v_F = 3\gamma a/2\hbar \approx 10^6$ m/s é a velocidade de Fermi. Dentro desse contexto, a imagem à direita na Figura 1.3 (a) destaca a estrutura de bandas do grafeno nas redondezas de um dos pontos K ou K', evidenciando que nessa região, as bandas π e π^* de fato formam superfícies cônicas, descritas pela equação (1.9).

Outro ponto importante que decorre do fato do grafeno possuir dois elétrons π por célula unitária é que, no estado fundamental e na ausência de dopagem, a banda π do grafeno está completamente ocupada, ao passo que a banda π^* se encontra completamente vazia [3]. Nesse caso, o nível de Fermi, E_F , localiza-se em $E = 0$. Portanto, isso implica que a banda π constitui a banda de valência do grafeno, ao passo que a banda π^* constitui a banda de condução. Essas bandas se tocam unicamente nos pontos K e K', o que caracteriza o grafeno como um semicondutor de *gap* nulo. Além disso, como a densidade de estados é nula no ponto em que as bandas de valência e de condução se tocam, os pontos K e K' também são conhecidos como pontos de neutralidade de cargas [2].

Por fim, a linearidade da dispersão eletrônica do grafeno em torno dos pontos de alta simetria K e K' traz implicações consideráveis em relação ao transporte elétrico no grafeno. A relação de dispersão linear, dada pela equação (1.9), assemelha-se a equação relativística $E = pc$. Portanto, isso implica que em regiões próximas aos pontos K e K', os portadores de carga no grafeno se comportam efetivamente como partículas de massa nula. Nesse caso, a velocidade de propagação dos elétrons, v_F , é constante, assim como a velocidade de propagação da luz, c [9]. Desse modo, em torno dos pontos de alta simetria K e K', os portadores de carga do grafeno são descritos pela equação de Dirac, $\hat{H} = \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{k}$, na qual $\vec{\sigma}$ são as matrizes de *spin* de Pauli [9]. Uma vez que a equação de Dirac descreve férmions relativísticos de massa nula, os pontos de alta simetria K e K' também são conhecidos como pontos de Dirac.

1.3 Dopagem Extrínseca no Grafeno

Idealmente, na ausência de dopagem, o nível de Fermi, E_F , do grafeno encontra-se exatamente no ponto de neutralidade de cargas, ou seja, no ponto em que as bandas de valência e de condução se tocam. Entretanto, muitas vezes é observado que o nível de Fermi do grafeno está deslocado em relação ao ponto de neutralidade, o que é causado por dopagem proveniente de agentes externos ao grafeno.

A Figura 1.4 mostra a posição do nível de Fermi, E_F , indicado pela linha tracejada, em relação às bandas de valência e de condução, em função do nível de dopagem do grafeno. Nessa imagem, as banda de valência e de condução estão respectivamente representadas pelo cone inferior rosa e pelo cone superior azul. Como dito anteriormente, na ausência de dopagem, o nível de Fermi encontra-se exatamente no ponto de Dirac, caso ilustrado pela Figura 1.4 (a). No caso em que agentes externos doam elétrons para o grafeno, caracterizando um efeito de dopagem tipo- n , o nível de Fermi se desloca para a banda de condução, ficando acima do ponto de Dirac. Essa situação está esquematizada na Figura 1.4 (b). No entanto, agentes externos também podem remover elétrons do grafeno. Esse caso é denominado efeito de dopagem tipo- p e nessa configuração, o nível de Fermi se desloca para a banda de valência do grafeno, ficando abaixo do ponto de Dirac, assim como está mostrado na Figura 1.4 (c).

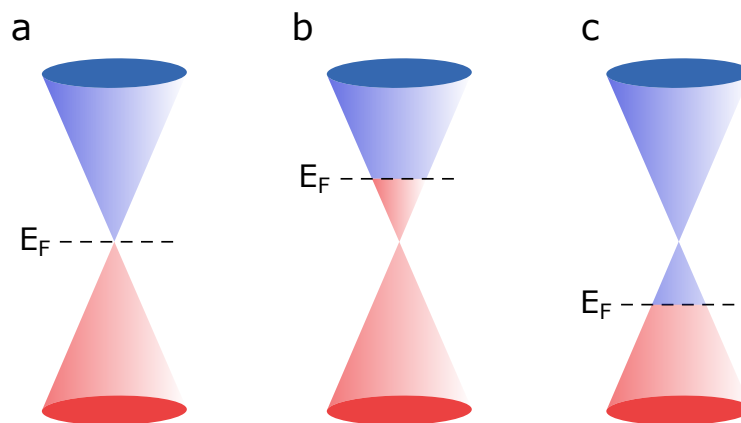


Figura 1.4: Posição do nível de Fermi, E_F , do grafeno em relação às bandas de valência (cone inferior rosa) e de condução (cone superior azul) para diferentes níveis de dopagem. Na ausência de dopagem o nível de Fermi do grafeno se encontra exatamente no ponto de neutralidade de cargas, ou seja, no ponto em que as bandas de valência e de condução do grafeno se tocam, como está esquematizado na imagem (a). Caso o grafeno possua uma dopagem extrínseca tipo- n , ou seja, caso ele receba elétrons de agentes externos, o nível de Fermi se desloca para a banda de condução, como está apresentado na imagem (b). Mas no caso em que o grafeno possua uma dopagem extrínseca tipo- p , em outras palavras, no caso em que agentes externos promovam a retirada de elétrons do material, então o nível de Fermi se desloca para a banda de valência, como está mostrado na imagem (c).

A dopagem oriunda de agentes externos, denominada dopagem extrínseca, pode ser causada no grafeno de forma intencional ou não. Como exemplo de dopagem extrínseca não-intencional, sabe-se, por exemplo, que devido à sua natureza iônica, substratos de mica são capazes de remover em grande quantidade elétrons do grafeno [11], resultando em um forte efeito de dopagem tipo- p no material. Em contrapartida, a superfície de substratos de SiO_2 possui corrugações naturais, onde há o acúmulo de carga elétrica, cujo efeito da interação dessas cargas com o grafeno é o de promover uma dopagem líquida tipo- n no grafeno [12].

Resíduos químicos remanescentes dos processos de fabricação de dispositivos de grafeno também são uma importante fonte de dopagem extrínseca não-intencional. No geral, esses resíduos removem elétrons do grafeno, promovendo um efeito de dopagem tipo- p [13]. Moléculas de água e de oxigênio presentes no ambiente também podem retirar espontaneamente elétrons do grafeno, deslocando o nível de Fermi para a banda de valência [14, 15]. Além disso, contatos metálicos podem doar ou remover elétrons do grafeno, constituindo assim outra significativa fonte de dopagem extrínseca não-intencional [16].

Dopagem extrínseca intencional é uma ferramenta muito útil que pode ser empregada a fim de se efetuar um controle da densidade e do tipo de portadores de carga no grafeno. Isso geralmente é feito através da associação do grafeno com compostos externos que atuam como agentes doadores ou receptores de elétrons. Dentre esses agentes citados, destacam-se alguns átomos metálicos, íons e diversos tipos de moléculas [17–22]. Portanto, por meio da escolha do agente externo apropriado, pode-se promover de forma seletiva um efeito de dopagem tipo- n ou tipo- p no grafeno, que altera de forma controlada as propriedades eletrônicas do material.

1.4 Produção de Filmes de Grafeno

1.4.1 Esfoliação Micromecânica

A primeira amostra de grafeno foi produzida em 2004, por meio da técnica de esfoliação micromecânica do grafite [23]. O grafite é composto por um empilhamento de várias camadas de grafeno, que se ligam fracamente umas às outras por interações de van der Waals [24]. Esse fato torna possível a separação dessas camadas por um processo prático e simples de esfoliação micromecânica.

No processo de esfoliação micromecânica, um floco de grafite é colado em uma fita adesiva, ilustrada na Figura 1.5 (a), e após sucessivas esfoliações desse floco, as camadas vizinhas de

grafeno são separadas. Isso resulta em vários flocos de grafite de poucas camadas distribuídos na fita adesiva, como ilustra a Figura 1.5 (b). Em seguida, a fita adesiva é colada e pressionada levemente sobre o substrato desejado, como está mostrado na Figura 1.5 (c), e forças de van der Waals promovem a interação entre os flocos de grafite de poucas camadas e a superfície desse substrato. Ao descolar a fita do substrato, os flocos de grafite de poucas camadas são esfoliados uma última vez, deixando eventualmente flocos de monocamada de grafeno sobre sua superfície, como indica a Figura 1.5 (d).

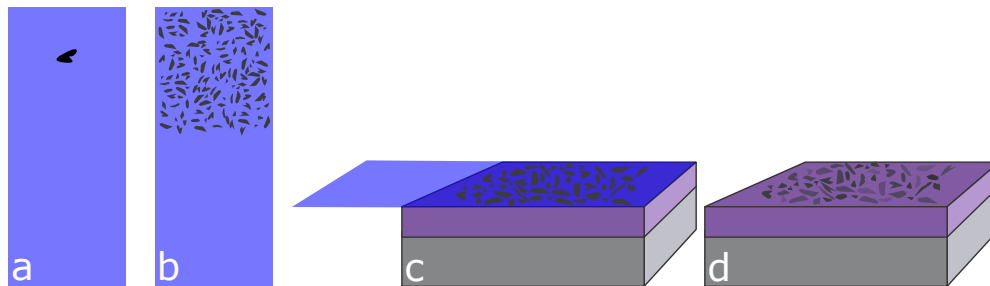


Figura 1.5: Processo de esfoliação micromecânica do grafite. O floco de grafite é colado na fita adesiva (em azul), como está indicado em (a), e após sucessivas esfoliações, obtém-se vários outros flocos de grafite de poucas camadas, ilustrado em (b). Em seguida, como está mostrado em (c), a fita adesiva é pressionada sobre o substrato (em roxo) e após sua remoção, como está ilustrado em (d), os flocos de grafite são esfoliados uma última vez, sendo possível obter eventualmente flocos de monocamadas de grafeno sobre o substrato.

A técnica de esfoliação micromecânica tem sido largamente utilizada nos últimos anos devido a sua simplicidade, baixo custo e por produzir amostras de grafeno com alta qualidade cristalina. No entanto, essa técnica produz amostras de grafeno de tamanho reduzido e, desse modo, ela é bastante limitada quanto à produção em larga escala. Portanto, apesar da técnica de esfoliação micromecânica ser bastante eficiente na produção de amostras de grafeno de alta qualidade, ela é inadequada para produção em escala industrial devido à sua baixa produtividade.

1.4.2 Chemical Vapour Deposition (CVD)

As primeiras amostras de grafeno, obtidas pelo método de esfoliação micromecânica do grafite, apresentaram propriedades eletrônicas, ópticas e mecânicas que trouxeram para esse material um grande interesse do setor industrial. Entretanto, para que todo esse interesse de fato resulte em produtos, é essencial viabilizar a produção em larga escala de grafeno cuja qualidade seja similar à das melhores amostras produzidas para fins acadêmicos. Por conta disso, muito esforço tem sido empregado ao longo da última década para desenvolver e aperfeiçoar

métodos de produção de grafeno em larga escala, que sejam simultaneamente reprodutíveis e economicamente viáveis para implementação industrial.

Nesse contexto, a sublimação controlada de silício a partir de substratos de carbetto de silício (SiC), em ambientes de ultra alto vácuo e alta temperatura, é uma alternativa que permite a produção de grafeno de alta qualidade e em grandes áreas [25, 26]. Como o carbetto de silício é um substrato muito utilizado na indústria microeletrônica, nesse caso não há a necessidade de se fazer a transferência do grafeno para outros substratos em caso de aplicações em eletrônica de alta potência. Em contrapartida, o elevado custo do carbetto de silício e a impossibilidade de se transferir o grafeno crescido sobre ele para outros substratos restringem consideravelmente as possibilidades de aplicação industrial de filmes de grafeno produzidos por esse método.

Uma alternativa de baixo custo para a produção em massa de grafeno é a esfoliação química em fase líquida do grafite [27]. Nessa técnica, o grafite é dispersado em um solvente apropriado, como o NMP (Metilpirrolidona) e o DMF (Dimetilformamida), por exemplo, e as camadas de grafeno presentes no grafite são separadas em um processo de sonificação. Como resultado, flocos com quantidades variadas de camadas são produzidos. Posteriormente, os flocos mais espessos são removidos por centrifugação, restando na solução remanescente apenas flocos suspensos de monocamada e multicamadas de grafeno [28]. Embora essa técnica seja simples, de fácil implementação industrial e permita a deposição do grafeno sobre uma variedade de substratos, a produção de monocamadas de grafeno é proporcionalmente muito baixa [29]. Isso faz com que o grafeno produzido por essa técnica seja restrito a aplicações que não demandam exclusivamente de monocamadas.

Por outro lado, um método de produção de grafeno que tem se provado bastante atrativo desde a última década é a técnica de deposição química na fase de vapor (*Chemical Vapour Deposition* - CVD). A técnica de crescimento por CVD tem sido altamente difundida por ser uma alternativa que torna viável o crescimento de monocamadas de grafeno de alta qualidade em grandes áreas, além de possibilitar a transferência desses filmes de grafeno para diversos tipos de substratos [30, 31]. Por essas razões, dentre todas as formas de produção de grafeno em larga escala, o crescimento por CVD é a mais promissora e adequada para implementação industrial.

No processo de deposição por CVD, uma fina folha metálica é colocada no interior de um tubo de quartzo que, por sua vez, é colocado dentro de uma câmara de crescimento aquecida a temperaturas da ordem de 1000°C. Quando um gás hidrocarboneto é inserido dentro do tubo

de quartzo, a superfície metálica aquecida atua como um catalisador que promove a quebra das ligações atômicas no hidrocarboneto precursor, levando a formação do filme de grafeno sobre essa superfície [30]. Metais de transição como o níquel, cobalto, platina, irídio e rutênio, por exemplo, são corriqueiramente utilizados para esse fim [31–35]. Contudo, o cobre é o metal mais utilizado em crescimentos por CVD devido ao seu baixo custo, fácil corrosão e baixa solubilidade de carbono, o que torna a síntese do grafeno limitada à superfície do metal [30]. Em outras palavras, à medida que o filme de grafeno se forma sobre a superfície do cobre, ele mesmo suprime a continuação desse processo, resultando na formação de uma monocamada contínua de grafeno. Além disso, a fácil corrosão do cobre torna o processo de transferência para outros substratos bastante simples e prático de ser executado.

As folhas de cobre são naturalmente recobertas por uma fina camada de óxido nativo, ilustrada na Figura 1.6 (a), que reduz a atividade catalítica do metal. Para remover essa camada de óxido, a folha de cobre é aquecida em atmosfera de gás inerte a uma temperatura da ordem de 1000°C. O recozimento da folha de cobre é essencial antes de dar início à deposição do grafeno porque esse processo também resulta no aumento do tamanho dos grãos de cobre [36]. Dessa forma, a morfologia da superfície do metal é reorganizada e isso promove crescimentos de filmes de grafeno mais homogêneos e uniformes [37]. A Figura 1.6 (b) ilustra a folha de cobre após o processo de recozimento, responsável pela remoção da camada de óxido nativo, e as linhas contínuas vermelhas nessa imagem representam os contornos dos grãos de cobre.

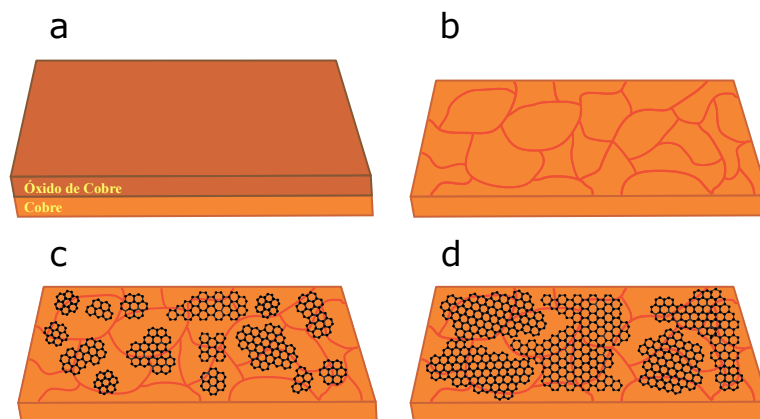


Figura 1.6: Esquema ilustrativo das etapas envolvidas no processo de crescimento do grafeno por CVD sobre folhas de cobre. A imagem (a) ilustra a folha de cobre coberta por uma camada de óxido nativo, que é removida por um processo de recozimento da folha de cobre, que também resulta no aumento de tamanho dos grãos do metal e na melhora da sua morfologia. As linhas contínuas vermelhas na imagem (b) representam os contornos desses grãos. A imagem (c) ilustra a formação dos centros de nucleação dos átomos de carbono, que crescem de maneira independente um do outro, como está ilustrado na imagem (d), culminando na cobertura total da folha de cobre pelo filme de grafeno.

O processo de crescimento de grafeno sobre cobre por CVD ocorre conforme as seguintes etapas. Na primeira delas, o hidrocarboneto precursor é adsorvido na superfície metálica aquecida, provocando a quebra das ligações atômicas da molécula. A Figura 1.6 (c) ilustra a etapa posterior no processo de crescimento do grafeno, na qual ocorre a formação dos centros de nucleação. Nessas regiões, há o acúmulo organizado de átomos de carbono que se difundem sobre a superfície metálica. Ou seja, cada novo átomo de carbono adsorvido na superfície do cobre se difunde para um desses centros de nucleação e se adere a ele, de modo que cada um desses domínios cresce separadamente um do outro, seguindo orientações cristalográficas distintas [36]. Essa situação é esquematizada na Figura 1.6 (d). Finalmente, os domínios cristalinos do grafeno coalescem, cobrindo completamente a superfície metálica, dando fim ao processo de crescimento do filme de grafeno sobre o cobre.

A formação do filme de grafeno sobre a folha de cobre é dada pela junção de vários domínios cristalinos independentes. Portanto, os filmes de grafeno crescidos por CVD são policristalinos, ou seja, são compostos por vários domínios cristalinos distintos que formam conjuntamente uma única monocamada contínua e homogênea de grafeno. Por conta disso, o grafeno crescido por CVD não possui propriedades eletrônicas tão notáveis quanto as do grafeno obtido por esfoliação micromecânica, já que o grafeno esfoliado é monocristalino. Isso está relacionado ao fato de que as fronteiras entre os vários domínios cristalinos que compõem o grafeno crescido por CVD representam uma importante fonte de espalhamento eletrônico no grafeno [38, 39]. Além disso, o processo de transferência do grafeno do cobre para o substrato de interesse pode danificar irreversivelmente o filme, acarretando na degradação das propriedades eletrônicas do material.

Contudo, filmes de grafeno uniformes, contínuos e de boa qualidade são atualmente crescidos em escala métrica sobre folhas de cobre. Inclusive, a aplicação desses filmes em painéis sensíveis ao toque já foi demonstrada [37]. Isso mostra que a técnica de crescimento de grafeno por CVD é limitada basicamente pelo tamanho da folha de cobre e também pelo tamanho da câmara de crescimento. Entretanto, alguns problemas quanto à técnica de crescimento de grafeno por CVD ainda precisam ser resolvidos de modo a possibilitar a ampla utilização do material no setor industrial. Dentre essas dificuldades, pode-se destacar o controle do tamanho e da orientação do domínio cristalino, assim como o desenvolvimento de um processo de transferência de substrato eficiente e que danifique minimamente o filme de grafeno [40]. Todavia, dado o alto potencial de aplicação industrial do grafeno crescido por CVD, muito esforço tem sido empregado de

modo aprimorar a técnica e, conseqüentemente, a qualidade dos filmes produzidos. Hoje, a técnica é capaz de produzir domínios monocristalinos de grafeno na ordem de centímetros, cuja qualidade eletrônica se assemelha à do grafeno esfoliado mecanicamente [36].

1.5 Grafeno: Aplicações e Motivação

A primeira amostra de grafeno foi produzida em 2004. No entanto, as propriedades eletrônicas desse material vêm sendo estudadas durante os últimos setenta anos, já que a estrutura planar do grafeno é o ponto de partida para a formação de outros compostos mais complexos, como o grafite, o fulereno e o nanotubo de carbono, por exemplo [7, 41–43]. Além disso, desde a produção da primeira amostra de grafeno, as possibilidades de aplicações desse material têm aumentado consideravelmente ao longo dos últimos anos. Por exemplo, uma busca na base de dados *Web of Science* com as palavras “*graphene biosensor*” produz aproximadamente 5300 resultados. Isso mostra que essa é uma área ativa e crescente de pesquisa, uma vez que a mesma busca realizada em fevereiro de 2014 gerou cerca de 230 resultados.

A riqueza das propriedades ópticas e eletrônicas do grafeno atraem para o material grande interesse na aplicação em nanotecnologia. O transporte balístico no grafeno e sua alta mobilidade em temperatura ambiente fazem desse material ideal para aplicações em transistores de alta frequência e em dispositivos de armazenamento de energia elétrica, por exemplo [44–48]. Devido à sua alta flexibilidade, alta rigidez mecânica e por ser transparente à luz visível, o grafeno é um material altamente promissor na composição de lasers ultrarrápidos, células solares, dispositivos sensíveis ao toque e dispositivos emissores de luz [49–55].

Além disso, as propriedades de transporte elétrico do grafeno são altamente sensíveis a modificações ou interações que ocorrem em sua superfície. Isso não está apenas associado ao fato do grafeno ser um material bidimensional, ou seja, com razão área/volume muito grande, mas também ao fato de que os portadores de carga responsáveis pela condução elétrica no material são facilmente acessados. Desse modo, a resistividade do grafeno é muito sensível à adsorção de moléculas externas em sua superfície, o que torna o material um excelente candidato para a aplicação em sensores de modo geral. Isso é demonstrado de maneira mais evidente em trabalhos experimentais nos quais o grafeno é utilizado, por exemplo, como sensor de gás, sensor de pH e também como biossensor [56–64].

No entanto, a extrema sensibilidade do grafeno implica em baixa especificidade, o que

dificulta a aplicação do material como sensor. No caso de biossensores baseados em grafeno, por exemplo, esse problema pode ser contornado tornando sua superfície específica por meio da imobilização de elementos sensitivos específicos para um determinado agente biológico alvo. Os elementos sensitivos mais comuns utilizados em biossensores baseados em grafeno são enzimas, anticorpos e aptâmeros [65–67]. A fim efetuar a imobilização desses elementos sensitivos, a superfície do grafeno deve ser funcionalizada com moléculas que permitem o ancoramento desses compostos. Preferencialmente, essa funcionalização deve possuir caráter não-covalente para que as principais propriedades de transporte elétrico do grafeno sejam preservadas. A tionina, $C_{12}H_{10}N_3S$, cuja estrutura está apresentada na Figura 1.7, é uma das moléculas utilizadas para tal fim. Inclusive, já foram reportados biossensores eletroquímicos baseados em nanotubos de carbono e em óxido de grafeno que fazem uso dessa molécula para modificar a superfície desses materiais [68–73].

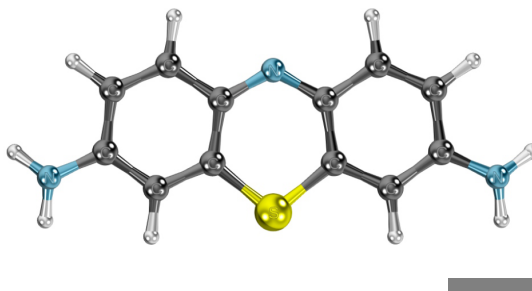


Figura 1.7: Estrutura molecular da tionina. Os átomos de enxofre, nitrogênio, carbono e hidrogênio estão respectivamente representados pelas esferas amarela, azul, grafite e prateada. Nessa imagem, a barra de escala cinza representa 2 Å. Essa figura foi cedida gentilmente pelo Professor Matheus Matos, do Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto.

A estratégia de se modificar a superfície do grafeno com o intuito de realizar o ancoramento de elementos sensitivos tem sido largamente empregada ao longo dos últimos anos. Apesar disso, a literatura ainda carece de estudos detalhados de como essas moléculas se depositam e se organizam sobre a superfície do grafeno, mesmo que tais estudos sejam de extrema importância para o desenvolvimento de dispositivos biossensores. Por exemplo, a otimização da cobertura superficial do grafeno com moléculas que realizam o ancoramento de elementos sensitivos pode, por sua vez, levar a otimização da atividade sensitiva de um biossensor baseado em grafeno. No caso específico da tionina, na literatura há apenas um trabalho reportado que estuda a deposição dessas moléculas sobre a superfície do grafeno [74]. Nesse trabalho, são apresentadas imagens topográficas da superfície do óxido de grafeno funcionalizada com tionina, mas essas

imagens não trazem nenhuma clareza acerca da conformação e da cobertura dessas moléculas sobre a superfície do material.

Devido à necessidade de trabalhos aprofundados na questão da funcionalização do grafeno com tionina, esta tese apresenta um estudo extensivo e detalhado da deposição e conformação dessas moléculas sobre a superfície do grafeno. Isso, por sua vez, pode contribuir para futuras aplicações do sistema híbrido grafeno-tionina. Para a realização de tal estudo, foram utilizadas amostras de grafeno mecanicamente esfoliado e amostras de grafeno crescido por CVD. As amostras de grafeno esfoliado foram empregadas em investigações da organização molecular da tionina sobre o grafeno. Por sua vez, os efeitos dessa molécula nas propriedades eletrônicas do material foram estudados por medidas de transporte elétrico, realizadas em dispositivos de grafeno crescido por CVD.

Sistemas Moleculares Autoconstruídos

A aplicação do grafeno em nanotecnologia geralmente requer a modificação de sua superfície de modo a adequá-la para a finalidade desejada. A tionina é um exemplo de composto molecular que pode ser utilizado para realizar tal modificação e que, além disso, possui a capacidade de formar sistemas autoconstruídos sobre a superfície do grafeno. Uma vez que a associação do grafeno com sistemas moleculares autoconstruídos é bastante promissora em aplicações tecnológicas, este capítulo apresenta princípios básicos da formação desses sistemas sobre substratos sólidos de maneira geral.

2.1 Sistemas Moleculares Autoconstruídos

Sistemas moleculares autoconstruídos são formados por meio da adsorção e organização espontâneas de moléculas orgânicas sobre a superfície de um substrato sólido, através de interações intermoleculares e interações molécula-substrato [75, 76]. Uma variedade de substratos com diferentes propriedades químicas como, por exemplo, óxidos metálicos, mica, grafite e quartzo são habitualmente utilizados no estudo dos mais diversos tipos de sistemas moleculares autoconstruídos [75]. Recentemente, o grafeno tem ganhado destaque no âmbito do estudo da formação de sistemas moleculares autoconstruídos, visto que a associação do material com sistemas moleculares pode trazer grandes impactos em nanotecnologia [77–79].

O interesse no estudo de sistemas moleculares autoconstruídos se deve ao fato de que esses sistemas possuem inúmeras possibilidades de aplicações tecnológicas [76]. Devido a sua estrutura densa e estável, alguns sistemas moleculares autoconstruídos possuem a capacidade de retardar processos de oxidação, o que faz deles ideais para aplicações em prevenção de corrosão de superfícies metálicas, por exemplo. Além disso, a biocompatibilidade de várias moléculas que podem compor diferentes sistemas moleculares autoconstruídos os torna altamente promissores em atividades biosensitivas [80]. Por fim, sistemas moleculares autoconstruídos são dotados

de potenciais aplicações na fabricação de dispositivos ópticos, dado que alguns desses sistemas moleculares possuem alto padrão de ordenamento [75].

Moléculas anfifílicas, isto é, moléculas que apresentam uma região hidrofílica (solúvel em água) e uma região hidrofóbica (solúvel em solventes orgânicos), constituem os casos mais simples de sistemas moleculares autoconstruídos [81]. Esses compostos geralmente são lineares e constituídos por uma “cabeça” com propriedades hidrofílicas, uma cadeia alquílica (C_nH_{2n+1}) com características hidrofóbicas e por um grupo terminal, como mostra a Figura 2.1.

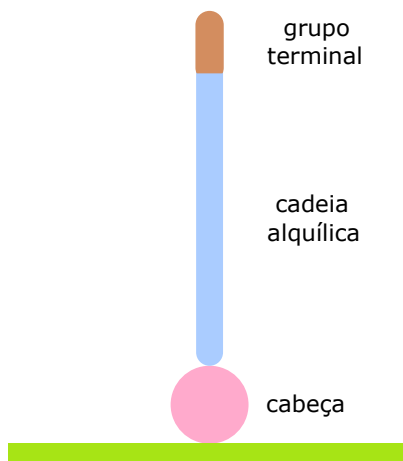


Figura 2.1: Representação esquemática de uma molécula anfifílica composta por uma “cabeça” (círculo laranja), uma cadeia alquílica (região em azul) e por um grupo terminal (região em roxo). Nesse caso, a imobilização da molécula sobre o substrato (representado em verde) se dá por meio de uma interação química entre este e a “cabeça” molecular.

A imobilização de moléculas anfifílicas ocorre diferentemente em substratos hidrofílicos e em substratos hidrofóbicos. Dado o seu caráter hidrofílico, a “cabeça” molecular interage quimicamente com a superfície de substratos hidrofílicos, como a mica, por exemplo, o que promove a imobilização da molécula [81]. A interação química da “cabeça” da molécula com o substrato pode se dar por meio de ligações covalentes, iônicas ou de hidrogênio. Por outro lado, a imobilização de moléculas anfifílicas em substratos hidrofóbicos, como o grafite, por exemplo, ocorre por meio de interações de van der Waals entre a cadeia alquílica da molécula e a superfície do substrato. Nesse caso, o mecanismo envolvido na interação molécula-substrato é dominado por processos físicos. Porém, independentemente do mecanismo envolvido na imobilização da molécula na superfície do substrato, seja ele químico ou físico, a interação molécula-substrato é a interação energeticamente mais relevante na formação e na estabilização de sistemas moleculares autoconstruídos [80].

Uma vez que as moléculas estão imobilizadas sobre a superfície do substrato, interações

intermoleculares desempenham um papel determinante no ordenamento e no empacotamento molecular de sistemas autoconstruídos [75]. Interações de van der Waals constituem as principais formas de interação entre cadeias alquílicas de moléculas anfifílicas adjacentes [80]. Embora as interações de van der Waals entre as cadeias alquílicas sejam menos intensas do que as interações molécula-substrato, elas são responsáveis pela formação e organização da estrutura altamente empacotada de sistemas autoconstruídos compostos por moléculas anfifílicas [81]. No entanto, caso haja um grupo hidrofílico na cadeia molecular, interações eletrostáticas de longo alcance podem se tornar energeticamente mais significativas do que interações de van der Waals na formação e estabilização de sistemas moleculares autoconstruídos [80].

A terceira parte da estrutura molecular de uma molécula anfifílica é o grupo terminal que, no caso de uma cadeia alquílica simples, é composto por um grupo metil (CH_3) [80]. Entretanto, o grupo terminal pode ser composto por outro grupo funcional, caso seja desejável que a superfície do substrato funcionalizado com os sistemas moleculares autoconstruídos possua propriedades específicas, conferidas a esse grupo funcional [81]. Além disso, os grupos terminais são de suma importância na formação de sistemas autoconstruídos com mais de uma camada porque é por meio deles que ocorre o ancoramento de outras moléculas [80]. Em outras palavras, para que haja a formação de uma segunda camada molecular, a “cabeça” da molécula a qual se deseja ancorar deve ter afinidade química com o grupo terminal da molécula imobilizada sobre o substrato. Inclusive, essa estratégia é amplamente adotada na fabricação de dispositivos biossensores baseados em grafeno, por exemplo [63, 65, 66].

A estrutura e organização de sistemas moleculares autoconstruídos é altamente dependente do substrato sobre o qual esses sistemas estão depositados [75]. Por exemplo, interações entre a “cabeça” molecular (grupo hidrofílico) de moléculas anfifílicas e a superfície de substratos hidrofílicos, como mica e óxidos metálicos, por exemplo, dominam o processo de autoconstrução molecular. Nesse caso, as moléculas se depositam perpendicularmente em relação ao substrato, como está esquematizado na Figura 2.1. Já no caso de substratos hidrofóbicos, como grafite e grafeno, por exemplo, o processo de autoconstrução molecular é determinado por interações de van der Waals entre a cadeia alquílica (parte hidrofóbica) de moléculas anfifílicas e o substrato [81]. Nesse cenário, a longa cadeia alquílica da molécula se deposita paralelamente à superfície do substrato hidrofóbico, diferentemente do caso apresentado na Figura 2.1, de modo a minimizar a energia total de interação.

O conhecimento da orientação de sistemas moleculares autoconstruídos em relação à super-

fície do substrato é de suma importância visando aplicações tecnológicas [80]. Por exemplo, um dos pontos cruciais no desenvolvimento de dispositivos biossensores é a manutenção da atividade biológica de uma dada molécula adsorvida na superfície do dispositivo. Ao se ancorar na superfície do dispositivo, a molécula tende a se reorganizar de modo a minimizar a energia total da interação molécula-substrato. Isso significa que no caso de uma superfície hidrofóbica, por exemplo, tal molécula se rearranjará de maneira que ela se ligue a essa superfície por meio de sua parte hidrofóbica. Essa reorganização pode resultar em uma completa perda da bioatividade da molécula no caso em que a parte da molécula que se liga à superfície do substrato seja exatamente a parte responsável pela detecção do composto químico ou biológico alvo.

2.2 Modelo de Autoconstrução Baseado em Frustração Geométrica

Recentemente, Lenz e Witten propuseram um modelo de autoconstrução baseado em frustração geométrica, o qual também se aplica a processos de autoconstrução molecular [82]. Essencialmente, frustração geométrica se refere à competição entre interações moleculares atrativas e interações desfavoráveis entre essas moléculas, tornando impossível a formação de uma estrutura molecular uniforme livre de deformações geométricas [83]. Nesse contexto, forças eletrostáticas repulsivas e atrações de domínios desnaturados em moléculas de proteínas são exemplos de interações desfavoráveis. Entretanto, antes de dar início à descrição do modelo de autoconstrução proposto por Lenz e Witten, é necessário introduzir alguns conceitos fundamentais para o entendimento desse processo.

A primeira etapa do processo de formação de sistemas moleculares autoconstruídos consiste na deposição e adsorção física de moléculas sobre a superfície do substrato, o que coexiste concomitantemente com a dessorção de moléculas fracamente ligadas a essa superfície. Normalmente, a adsorção física é regida por fracas interações de van der Waals, o que garante uma certa mobilidade às moléculas adsorvidas sobre a superfície do substrato [84]. A capacidade de locomoção da molécula sobre a superfície do substrato é um fator primordial quanto à organização dos sistemas moleculares autoconstruídos. Em linhas gerais, quanto maior for a liberdade de locomoção da molécula, maior tende a ser a organização molecular final [75]. Nesse cenário, a Figura 2.2 ilustra a deposição, dessorção e mobilidade de certa molécula (círculo roxo) sobre a superfície de um substrato arbitrário (retângulo verde).

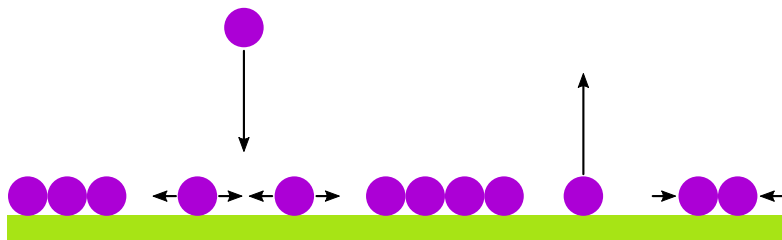


Figura 2.2: Processo de crescimento de filmes moleculares por autoconstrução. A primeira etapa no processo de formação de sistemas moleculares autoconstruídos consiste na adsorção das moléculas sobre a superfície do substrato, que coexiste com processos de desorção molecular. Posteriormente, uma dada molécula adsorvida sobre a superfície do substrato possui certa liberdade de locomoção e ela se difunde sobre essa superfície até que ela encontre e se ligue a outra molécula, dando origem a um centro de nucleação, ou até que ela encontre um centro de nucleação pré-existente, dando origem a ilhas de crescimento que aumentam de tamanho à medida que outras moléculas se agregam a elas.

À medida que uma dada molécula se difunde sobre a superfície do substrato, ela pode eventualmente encontrar uma outra e se ligar irreversivelmente a essa molécula por meio de interações intermoleculares. Isso dá origem a um centro de nucleação, que é fixo sobre o substrato [76]. Ou seja, as duas moléculas que se aderem mutuamente cessam a sua difusão e esse centro de nucleação é imobilizado sobre o substrato em um processo de adsorção química [80,85]. Esse evento é denominado “nucleação”. Todavia, uma molécula que se difunde sobre a superfície do substrato pode também encontrar e se aderir a um centro de nucleação pré-existente. Dessa forma, essa molécula torna-se igualmente imóvel, o que dá origem a uma ilha de crescimento que aumenta de tamanho à medida que mais moléculas se aderem lateralmente a ela [76,86]. Por sua vez, esse fenômeno é conhecido como “agregação”. Os processos de nucleação e agregação também estão ilustrados na Figura 2.2.

A cinética de crescimento de sistemas moleculares autoconstruídos pode ser descrita em função de dois parâmetros principais: a densidade de centros de nucleação, N , e a densidade de monômeros, N_1 [86]. Por monômero, entende-se todo átomo ou molécula individual adsorvido sobre a superfície do substrato [87]. A Figura 2.3 apresenta um panorama geral do comportamento dinâmico de N e N_1 em função da cobertura superficial parcial, θ . Esse comportamento pode ser dividido em quatro etapas distintas: regime de nucleação em baixa cobertura (L), regime de cobertura intermediária (I), regime de agregação (A) e, finalmente, regime de coalescência (C) [86].

O regime de nucleação (L) é caracterizado por uma baixa cobertura superficial, uma vez que o processo de crescimento de filmes moleculares autoconstruídos ainda está em seu estágio inicial. Nesse regime, a densidade de monômeros, N_1 , é muito maior do que a densidade de

centros de nucleação, N , que possuem tamanho médio muito pequeno. Portanto, a probabilidade de que monômeros que se difundem sobre a superfície do substrato deem origem a novos centros de nucleação é maior do que a probabilidade de que esses monômeros se liguem a centros de nucleação pré-existentes [86]. Dessa forma, no regime de nucleação a densidade de centros de nucleação cresce de forma significativa ao longo do tempo sem, contudo, haver um considerável aumento no tamanho desses centros [86, 87].

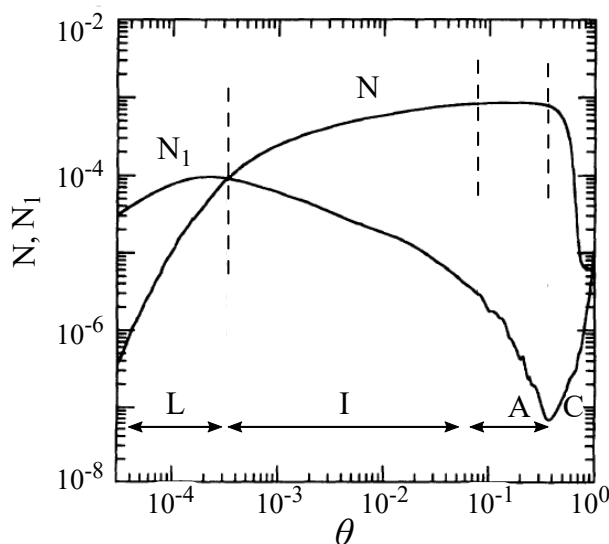


Figura 2.3: Densidade de centros de nucleação, N , e densidade de monômeros, N_1 , em função da cobertura superficial parcial, θ . O comportamento dinâmico de N e N_1 pode ser dividido nos seguintes regimes: nucleação em baixa cobertura (L), cobertura intermediária (I), agregação (A) e, finalmente, coalescência (C). Figura adaptada da referência [86].

Durante o regime de nucleação, moléculas se depositam continuamente sobre a superfície do substrato, o que leva a um aumento da cobertura superficial. Por esse motivo, no regime de cobertura intermediária (I) a densidade de monômeros diminui acentuadamente, ao passo que a densidade de centros de nucleação continua a aumentar gradativamente, como consequência da crescente nucleação de monômeros individuais [86]. Esse processo se desenrola até que a densidade de centros de nucleação se torna suficientemente grande e atinge um valor limite, como pode ser visto na Figura 2.3, dando início ao regime de agregação (A) [87].

O regime de agregação é caracterizado pela alta densidade de centros de nucleação, que crescem em tamanho e se tornam ilhas de crescimento que possuem extensões e morfologias diversos [86]. Isso se dá porque nesse regime, a probabilidade de um monômero que se deposita e se difunde sobre a superfície do substrato se aderir a um centro de nucleação pré-existente, dando assim origem às ilhas de crescimento, é maior do que a probabilidade desse monômero

se aderir a um outro, criando um novo centro de nucleação. Portanto, a densidade de centros de nucleação e, conseqüentemente, a densidade de ilhas de crescimento permanecem aproximadamente constantes no regime de agregação, como está indicado na Figura 2.3, já que nesse regime não há uma considerável formação de novos centros de nucleação [87].

À medida que mais monômeros se aderem lateralmente às ilhas de crescimento ao longo do regime de agregação, essas aumentam progressivamente de tamanho até o ponto em que elas coalescem [76,87]. Isso culmina na diminuição abrupta da densidade de ilhas de crescimento (ou de centros de nucleação) à medida que a cobertura superficial aumenta e um filme contínuo se forma sobre a superfície do substrato, como indica a Figura 2.3 [86]. Portanto, o regime de coalescência (C), no qual as ilhas de crescimento se aglutinam e formam um filme uniforme, é a última etapa envolvida no processo de formação de sistemas moleculares autoconstruídos.

O modelo de autoconstrução descrito acima não considera a influência de frustrações geométricas na morfologia do filme molecular autoconstruído. Porém, esses eventos são determinantes na organização final da estrutura molecular. Um modelo de autoconstrução baseado em frustração geométrica pode ser descrito fazendo um paralelo com a montagem de um “quebra-cabeça”. Nesse modelo, as moléculas, elementos básicos do processo de autoconstrução, são representadas por peças de “quebra-cabeça” que se encaixam de maneira complementar umas às outras. Portanto, os agrupamentos moleculares na fase de agregação correspondem a pequenos aglomerados de peças. Além disso, especificamente nesse caso, frustrações geométricas equivalem a deformações geométricas dessas peças.

Na inexistência de frustração geométrica, a adição sequencial de peças a um aglomerado pré-existente leva a um processo de autoconstrução que se dá de maneira ilimitada em todas as direções do plano de crescimento do filme molecular, como ilustra a Figura 2.4. Do ponto de vista energético, os agrupamentos moleculares na fase de agregação são estabilizados por interações atrativas não-covalentes entre moléculas vizinhas. Portanto, a energia desses sistemas é minimizada à medida que mais moléculas são agregadas a esses agrupamentos, o que resulta em uma única morfologia: o filme molecular contínuo, uniforme e densamente empacotado [83].

Em contrapartida, Lenz e Witten mostraram que a autoconstrução de elementos geometricamente frustrados quebra esse paradigma, resultando em um rico conjunto de morfologias [82]. No caso em que as peças de “quebra-cabeça” possuem deformações geométricas, essas perdem o encaixe natural entre si, tornando-se assim incompatíveis. No entanto, a configuração energeticamente mais favorável ao sistema continua sendo aquela na qual o número de peças agrupadas

é maximizado. Nessa conjuntura, para agrupar elementos geometricamente incompatíveis, é necessário deformá-los ainda mais, de modo que esses elementos tornem a se encaixar entre si. Evidentemente, há um custo energético associado a essa deformação adicional. Portanto, a estabilidade das estruturas autoconstruídas é determinada pela diferença líquida entre o ganho energético relacionado à coesão do número máximo de elementos geometricamente frustrados menos o custo energético associado à deformação elástica adicional desses elementos, a qual é necessária para agrupá-los [83].

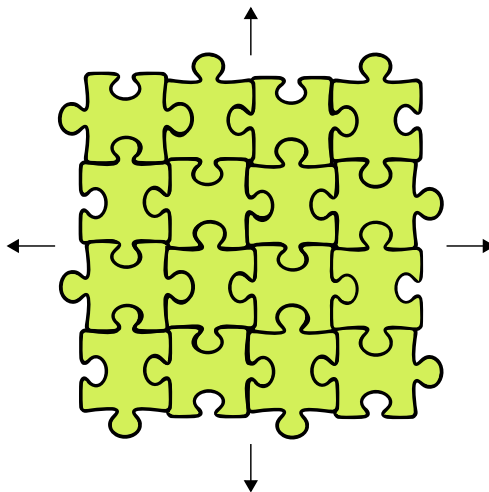


Figura 2.4: Ilustração do modelo de autoconstrução para elementos geometricamente não-frustrados. Nesse modelo, os monômeros, representados pelas peças de “quebra-cabeça”, agrupam-se de modo que a adição sequencial desses elementos resulta em um processo de autoconstrução ilimitado, que culmina em um filme molecular contínuo e uniforme sobre toda a extensão do substrato.

Nesse contexto, Lenz e Witten observaram três cenários distintos, nos quais o ganho de energia devido ao agrupamento de elementos geometricamente frustrados supera o gasto energético necessário para deformar elasticamente esses elementos. Cada um desses cenários corresponde a um processo de autoconstrução específico que, por sua vez, resulta em uma morfologia particular. Mais precisamente, Lenz e Witten constataram que dependendo da rigidez mecânica dos elementos geometricamente frustrados, esses podem se agrupar de maneira estável na forma de estruturas ramificadas, filamentosas ou densamente empacotadas [82]. Esses três arranjos específicos estão esquematizados na Figura 2.5.

No primeiro cenário citado acima, a formação de estruturas ramificadas é favorecida no caso em que as peças de “quebra-cabeça” possuem alta rigidez mecânica [83]. Nesse caso, o custo energético para deformá-las elasticamente é alto. Portanto, o processo de autoconstrução envolvendo esses elementos rígidos é energeticamente viável somente quando o gasto de energia

necessário para deformar elasticamente essas peças é menor do que o ganho energético devido à coesão desses elementos. Isso ocorre quando as peças de “quebra-cabeça” sofrem deformações geométricas mínimas, o que reduz consideravelmente esse gasto. Todavia, deformações geométricas ínfimas limitam as possibilidades de encaixe entre as peças, uma vez que apenas um grupo restrito de elementos antes geometricamente incompatíveis, tornam-se complementares após serem levemente deformados. Conseqüentemente, o padrão de ordenamento que resulta desse processo de autoconstrução corresponde a estrutura ramificada ilustrada na Figura 2.5, a qual é composta inteiramente por elementos com baixo grau de deformação geométrica [82].

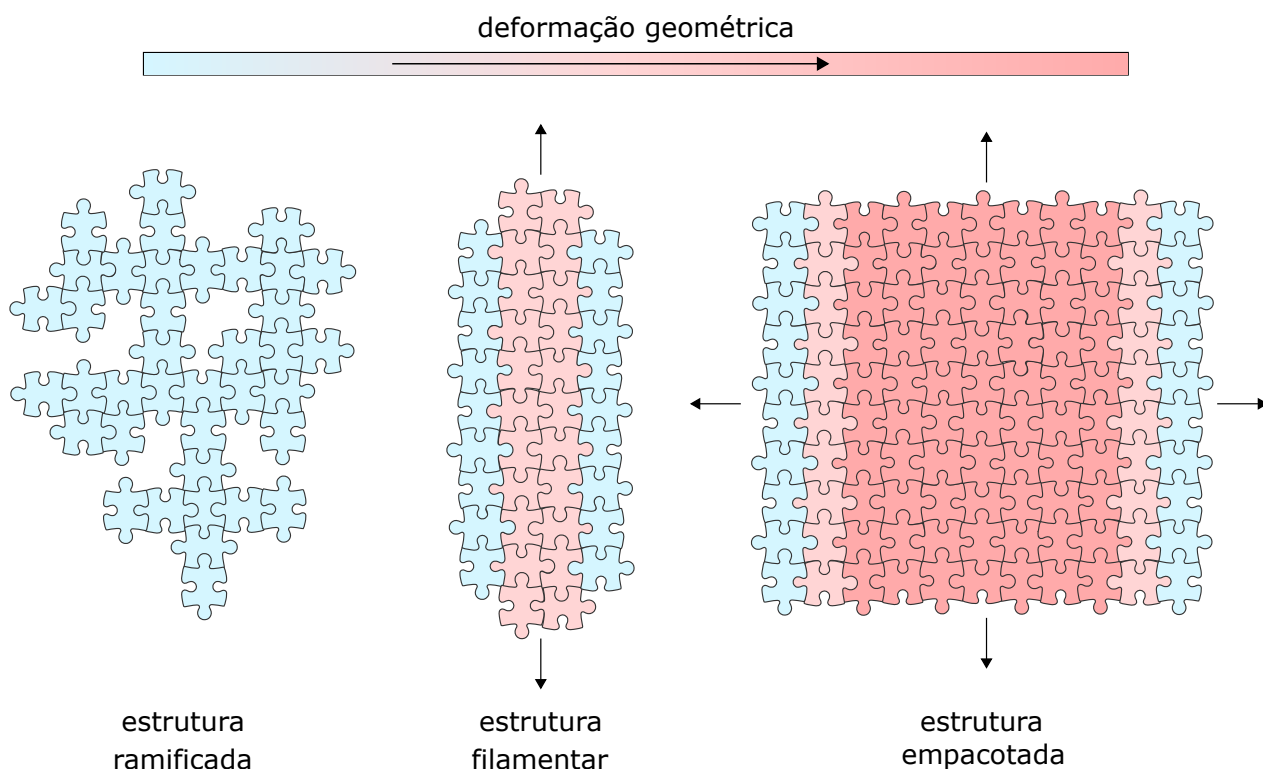


Figura 2.5: Ilustrações esquemáticas das morfologias previstas pelo modelo de autoconstrução baseado em frustração geométrica, proposto por Lenz e Witten [82]. Nessa imagem, o gradiente de cor do azul para o rosa indica deformações geométricas crescentes sofridas pelas peças de “quebra-cabeça”. Peças rígidas sofrem deformações elásticas mínimas. Portanto, o agrupamento dessas peças resulta em uma estrutura ramificada. Por outro lado, o arranjo de elementos altamente maleáveis culmina em uma estrutura densamente empacotada, composta por peças com alto grau de deformação geométrica. No limiar desses dois casos ocorre a formação de estruturas filamentosas. Essa morfologia em particular é favorecida quando o custo energético para deformar as peças é comparável com o ganho coesivo.

No extremo oposto, o agrupamento de peças altamente maleáveis culmina na formação da estrutura densamente empacotada esquematizada na Figura 2.5. Nesse cenário, à medida que peças incompatíveis se agrupam, essas sofrem as deformações geométricas necessárias para se tornarem perfeitamente complementares. Em geral, essas deformações são substanciais [82].

Entretanto, como esses elementos são bastante elásticos, o custo energético para deformá-los geometricamente é irrisório frente ao ganho de energia relacionado à coesão de um conjunto grande de peças [83]. Portanto, esse processo de autoconstrução resulta em uma estrutura altamente empacotada que cresce sem restrições sobre um plano, de maneira similar à autoconstrução de elementos geometricamente não-frustrados.

Por último, Lenz e Witten observaram ainda que caso os elementos geometricamente frustrados possuam valores intermediários de rigidez mecânica, esses se arranjam preferencialmente na forma de estruturas filamentosas [82]. Esse processo de autoconstrução se distingue dos outros dois apresentados anteriormente no sentido de que nesse, o custo energético para deformar coletivamente um agregado de peças é comensurável com o ganho coesivo [83]. Além disso, a adição de um elemento nas extremidades laterais da estrutura filamentar esquematizada na Figura 2.5 deforma geometricamente um conjunto maior de peças em comparação com a adição desse elemento na parte superior ou inferior dessa estrutura. Isso implica que o custo energético associado a essa adição é maior no primeiro caso do que no último. Portanto, a adição nas pontas da estrutura pré-existente é privilegiada. Sendo assim, esse processo de autoconstrução resulta em domínios de largura finita, que crescem de maneira *quasi*-1D em largas escalas de comprimento [82].

Trazendo para o contexto da autoconstrução molecular, a competição entre interações atrativas e desfavoráveis entre as moléculas determina a morfologia da estrutura molecular autoconstruída. Na fase de agregação, as moléculas se organizam de modo a minimizar os efeitos das interações desfavoráveis. Caso essas interações sejam pouco relevantes, as moléculas formam estruturas não-periódicas que se ramificam sobre a superfície do substrato. Por outro lado, no regime de intensas interações desfavoráveis, o empacotamento das moléculas tende a minimizar a energia total do sistema, resultando em um filme contínuo e uniforme. No limiar desses dois cenários, as intensidades das interações moleculares atrativas e desfavoráveis são comparáveis. Nessa condição específica, o modelo de autoconstrução proposto por Lenz e Witten prevê a formação de fibras, que correspondem a estruturas *quasi*-unidimensionais que mantêm essa regularidade em largas escalas de comprimento [82].

Metodologia Teórica e Técnicas de Caracterização Experimental

Com o intuito de verificar os efeitos da funcionalização do grafeno com tionina, técnicas experimentais e teóricas foram empregadas nesta tese. Mais especificamente, foram realizadas medidas de transporte elétrico, espectroscopia Raman, microscopia de força atômica e cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Portanto, este capítulo traz os aspectos básicos dessas ferramentas de caracterização que permitem averiguar, por exemplo, a natureza (covalente ou não-covalente) da interação da tionina com o grafeno, dopagem e também a organização e estrutura de sistemas moleculares autoconstruídos de tionina sobre o grafeno.

3.1 Cálculos por Teoria do Funcional da Densidade

A determinação das propriedades físicas e químicas dos mais diversos tipos de materiais é um constante objeto de estudo, uma vez que esse viabiliza o desenvolvimento e aplicações de incontáveis dispositivos ópticos, eletrônicos e magnéticos, por exemplo. Nesse contexto, métodos de primeiros princípios (*ab initio*) são amplamente utilizados na tentativa de se obter descrições cada vez mais precisas das propriedades estruturais e eletrônicas de átomos, moléculas e sólidos [88].

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*) é uma teoria de primeiros princípios que tem como base a densidade eletrônica, $n(\mathbf{r})$, do sistema. Diferentemente dos métodos que são baseados em funções de onda, como, por exemplo, os modelos de Hartree e Hartree-Fock, toda informação referente ao sistema físico, segundo o formalismo da DFT, está relacionada à sua densidade eletrônica [88]. Assim, a teoria usa como variável básica uma função de apenas três variáveis, que são as coordenadas espaciais x , y , z , o que representa um ganho em relação à função de onda, uma função de $3N$ variáveis. Por ser um método de

primeiros princípios de custo computacional relativamente mais baixo, a Teoria do Funcional da Densidade tem sido largamente utilizada para abordar, com alta precisão, uma vasta gama de problemas. Por exemplo, a DFT é corriqueiramente aplicada para cálculos de potenciais de ionização, para a determinação da estrutura de biomoléculas e de redes cristalinas, e também para estudos da transição de fase em sólidos [89–92].

Uma vez que a Teoria do Funcional da Densidade tem como variável básica a densidade eletrônica, todas as propriedades físicas e químicas do sistema podem ser obtidas e escritas em termos dela. Em outras palavras, o Hamiltoniano de um sistema contendo N elétrons é unicamente determinado pela densidade eletrônica de seu estado fundamental. Isso implica que todos os autoestados desse Hamiltoniano e, conseqüentemente, o valor esperado de qualquer observável, como a energia, também o são [93].

Na construção do funcional de energia, $E[n]$, utiliza-se um sistema fictício de partículas não-interagentes que se movem de maneira independente em um potencial efetivo, $v_{ef}(\mathbf{r})$. Nesse novo sistema, os elétrons interagentes “reais” são substituídos por elétrons não-interagentes “fictícios” que possuem a mesma densidade do sistema “real” [9]. Portanto, o estado fundamental do sistema eletrônico “real” pode ser obtido minimizando a energia total, $E[n]$, em função da densidade eletrônica, $n(\mathbf{r})$, por meio de um princípio variacional ($\delta E[n]/\delta n = 0$), o qual conduz às equações de Kohn-Sham [93, 94]:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}). \quad (3.1)$$

Na equação (3.1), a soma $v_{ext}(\mathbf{r}) + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) = v_{ef}(\mathbf{r})$ determina o potencial efetivo, $v_{ef}(\mathbf{r})$, no qual os elétrons não-interagentes se deslocam. Além disso, as autofunções, $\psi_i(\mathbf{r})$, são utilizadas na construção da densidade eletrônica, $n(\mathbf{r})$, da seguinte maneira [88]:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i n_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (3.2)$$

onde n_i representa a ocupação do i -ésimo estado.

O primeiro operador entre colchetes na equação (3.1) representa a energia cinética do sistema de elétrons não-interagentes e os outros três termos entre colchetes compõem o potencial efetivo, $v_{ef}(\mathbf{r})$ [88]. O primeiro desses três termos, $v_{ext}(\mathbf{r})$, representa o potencial externo ao qual os elétrons interagentes estão sujeitos. Esse potencial externo pode ser, por exemplo, o potencial da rede cristalina de um sólido. O segundo termo, $v_H(\mathbf{r})$, é o potencial de Hartree, que representa

interações eletrostáticas clássicas entre um elétron e a nuvem eletrônica. Por fim, o terceiro termo, $v_{xc}(\mathbf{r})$, representa o potencial de troca e de correlação eletrônica. O potencial de troca e de correlação contém toda a dificuldade no trato do sistema de elétrons interagentes porque nele estão contidas a energia de interação elétron-elétron que vai além do potencial de Hartree e também parte da energia cinética dos elétrons interagentes [9]. Portanto, se o potencial de troca e de correlação for conhecido, soluções autoconsistentes das equações de Kohn-Sham (3.1) determinam de forma exata a densidade eletrônica e, conseqüentemente, a energia do estado fundamental do sistema de elétrons interagentes [88, 94].

No entanto, o potencial de troca e de correlação eletrônica, $v_{xc}(\mathbf{r})$, não possui uma forma funcional conhecida. Por esse motivo, são feitas aproximações para esse funcional com o intuito de se obter descrições mais precisas do sistema de elétrons interagentes [88]. Dentre essas aproximações, destacam-se a aproximação de densidade local (LDA - *Local Density Approximation*) e a aproximação do gradiente generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*).

A aproximação LDA assume que o funcional de energia de troca e de correlação depende apenas do valor local da densidade eletrônica, $n(\mathbf{r})$. Isso significa que a energia de troca e de correlação em cada ponto de um gás de elétrons não-homogêneo é assumida como sendo igual à energia de troca e de correlação de um gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade eletrônica local [88]. Pode-se ir além da aproximação LDA incluindo no funcional em questão a dependência com o gradiente de $n(\mathbf{r})$. Isso leva à aproximação do gradiente generalizado. Isto é, nessa aproximação, o funcional de troca e de correlação não depende apenas da densidade eletrônica em um único ponto, mas depende também da variação da densidade em uma região próxima a esse ponto [88].

Outra aproximação muito utilizada na Teoria do Funcional da Densidade no formalismo de Kohn-Sham é a aproximação do pseudopotencial. Essa aproximação permite que sejam levados em conta apenas os elétrons de valência dos átomos que compõem o sistema de estudo, visto que os elétrons de caroço, por estarem fortemente ligados aos núcleos atômicos, não participam das ligações químicas desse sistema [9]. Portanto, as equações de Kohn-Sham (3.1) são resolvidas considerando um potencial efetivo, criado pelos núcleos atômicos e pelos elétrons de caroço, ao qual os elétrons de valência estão sujeitos [88]. Esse potencial efetivo é denominado pseudopotencial, cuja utilização reduz consideravelmente o custo computacional dos cálculos *via* DFT.

As aproximações LDA e GGA tem resultado em descrições acuradas concernente aos princi-

tais tipos de ligações químicas (ligações covalentes, iônicas, metálicas e pontes de hidrogênio). Contudo, há casos em que essas aproximações falham, por exemplo, no caso de interações de van der Waals. Essa falha é atribuída à natureza não-local das interações de van der Waals, ao passo que as aproximações LDA e GGA possuem caráter local. Entretanto, a aproximação vdW-DF ou DRSSL leva em consideração interações não-locais de van der Waals e têm se mostrado bastante adequadas para descrever interações fracas, bem como ligações covalentes [95]. Atualmente, esse formalismo tem sido corriqueiramente aplicado no estudo da adsorção de moléculas sobre a superfície de materiais grafiticos, por exemplo [96].

Essa metodologia foi implementada nessa tese para estudos da funcionalização do grafeno com moléculas de tionina pelo Professor Matheus Matos e pelo Professor Mario Mazzoni, pertencentes aos Departamentos de Física da Universidade Federal de Ouro Preto e da Universidade Federal de Minas Gerais, respectivamente. Para tal, cálculos por primeiros princípios foram implementados no método SIESTA [97], fazendo uso do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade que utiliza a aproximação do pseudopotencial [94]. Além disso, foi empregada a parametrização vdW-DRSSL para o funcional de troca e de correlação, a qual leva em conta interações de van der Waals de forma autoconsistente [98–100]. Pseudopotenciais de norma conservada de Troullier-Martins [101], na forma fatorizada de Kleinman-Bylander, foram escolhidos [102] e os autoestados de Kohn-Sham foram expandidos em uma base dupla- ζ de alcance finito, aumentadas por orbitais de polarização. Finalmente, todas as geometrias foram otimizadas até que a força máxima em cada átomo fosse menor do que $10 \text{ meV}/\text{\AA}$.

3.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização de alta resolução espectral que é parte integral da pesquisa envolvendo o grafeno. Essa técnica é poderosa porque, de maneira prática e não-destrutiva, ela é capaz de fornecer informações cruciais sobre a estrutura eletrônica e cristalina das amostras de grafeno em estudo. Em particular, o número de camadas de grafeno, a presença de defeitos estruturais e de impurezas químicas, tensões mecânicas, dopagem e o ancoramento de grupos funcionais na superfície do grafeno são exemplos de informações que podem ser obtidas por meio de espectroscopia Raman [5, 103].

Resumidamente, a técnica de espectroscopia Raman consiste basicamente em incidir um feixe de laser em uma amostra, coletar e analisar a luz espalhada inelasticamente por ela. No

caso do grafeno, o feixe de laser incidente excita estados eletrônicos na amostra e os elétrons excitados são espalhados inelasticamente por fônons, ou seja, por modos normais de vibração da rede do grafeno, por impurezas químicas ou ainda por defeitos estruturais [5]. Ao retornarem para o estado fundamental, os elétrons espalhados emitem luz, cujo comprimento de onda difere do comprimento de onda do laser incidente. Desse modo, a análise da luz espalhada revela o tipo de espalhamento sofrido pelos elétrons excitados e, conseqüentemente, revela também características estruturais e eletrônicas da amostra sob inspeção. Essas informações são obtidas com base na análise das bandas D, G e G', que são as principais bandas do espectro Raman do grafeno, exemplificado na Figura 3.1.

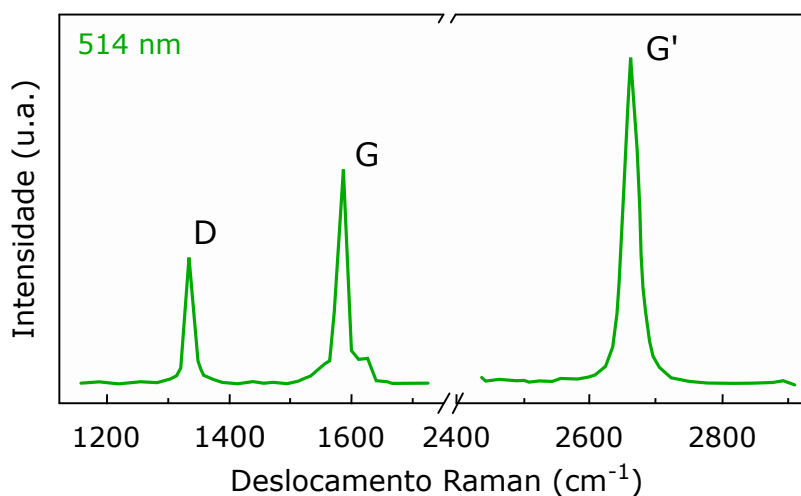


Figura 3.1: Espectro Raman típico de uma monocamada de grafeno que contém defeitos estruturais. Nesse espectro é possível observar as bandas D, G e G' do grafeno. Figura adaptada da referência [104].

A banda G, centrada em $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$, é comum a todos os materiais de carbono com hibridização sp^2 e está relacionada ao modo de estiramento da ligação C–C no plano [5]. Essa banda é oriunda de um processo de espalhamento intravale de primeira ordem, o qual envolve um fônon no centro da primeira zona de Brillouin (ponto Γ) [104]. No caso específico do grafeno, a posição, a forma e a intensidade da banda G não variam consideravelmente de acordo com o número de camadas [105]. Desse modo, uma análise apenas da banda G do grafeno não é capaz de indicar o número de camadas da amostra, como está ilustrado na Figura 3.2 (a). Em contrapartida, alterações da posição e da largura da banda G podem ser utilizadas para medir transferências de carga para o grafeno [106], uma vez que essa banda é sensível a dopagem no material [5].

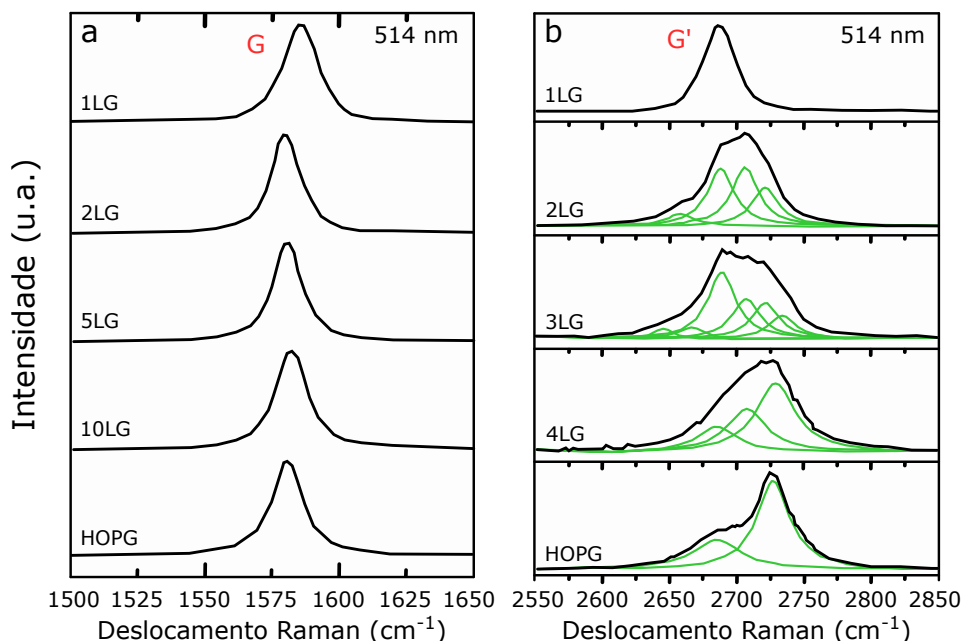


Figura 3.2: (a) Banda G de amostras de grafeno compostas por uma (1LG), duas (2LG), cinco (5LG) e dez camadas (10LG), e banda G do grafite pirolítico (HOPG). Essa imagem foi adaptada da referência [107]. (b) Banda G' de amostras de grafeno compostas por uma (1LG), duas (2LG), três (3LG) e quatro camadas (4LG), e banda G' do grafite pirolítico (HOPG). Essa imagem foi adaptada da referência [104].

A banda G', localizada em $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$, também é característica de materiais de carbono com hibridização sp^2 e serve como meio para identificar o número de camadas em amostras de grafeno [5]. A banda G' é proveniente de um processo de espalhamento intervale de segunda ordem, no qual dois fônons nas proximidades do ponto K ou K' estão envolvidos [105]. Por se tratar de um processo de espalhamento entre vales, a banda G' é sensível ao número de camadas de grafeno. Isso se dá porque o mecanismo que a origina está intimamente relacionado à estrutura eletrônica do material que, por sua vez, é dependente do número de camadas [103].

A Figura 3.2 (b) mostra como o número de camadas em amostras de grafeno pode ser identificado a partir do número de lorentzianas utilizadas para ajustar à banda G'. De acordo com a Figura 3.2 (b), a banda G' de uma monocamada de grafeno (1LG) é ajustada por apenas uma lorentziana, enquanto a banda G' de uma bicamada de grafeno (2LG) é ajustada por quatro picos. Tricamadas de grafeno (3LG) demandam seis lorentzianas para ajustar à sua banda G', ao passo que uma amostra de grafeno com quatro camadas (4LG) necessita de três lorentzianas para o ajuste [104]. Para cinco camadas ou mais, o que não está apresentado na Figura 3.2 (b), a forma da banda G' do grafeno é praticamente indistinguível da forma da banda G' do grafite pirolítico (HOPG), à qual apenas duas lorentzianas são utilizadas para o ajuste [105].

Uma vez que o mecanismo que dá origem à banda G' depende da estrutura eletrônica do grafeno, essa banda é sensível a dopagem no material. Alterações da posição, da largura e da intensidade da banda G' podem ser utilizadas para quantificar transferências de carga para o grafeno, assim como o tipo de portador (elétron ou buraco) envolvido nesse processo de dopagem [106].

Por fim, defeitos estruturais quebram a simetria cristalina do grafeno o que, consequentemente, ativa certos modos vibracionais que não estão presentes em amostras de grafeno livres desses defeitos [5]. A banda D, centrada em $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$, é uma banda que necessita de defeitos estruturais para ser ativada e é originada a partir de um processo de espalhamento de segunda ordem que envolve um fônon próximo ao ponto K ou K' e um defeito [105]. Portanto, como a banda D está associada à presença de defeitos estruturais na rede do grafeno, ela serve como indicativo da qualidade de sua estrutura cristalina [103].

As medidas de espectroscopia Raman realizadas nessa tese foram feitas no Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais da Universidade Federal de Minas Gerais (LCPNano-UFGM). Tais medidas foram realizadas usando a linha de laser de 532 nm do equipamento *WITec alpha300*, com potência ajustada em 1,4 mW.

3.3 Microscopia de Força Atômica

3.3.1 Introdução à Técnica

A técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*) pertence ao conjunto de técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda (SPM - *Scanning Probe Microscopy*), que são amplamente empregadas na visualização da superfície dos mais diversos tipos de materiais [108]. Em particular, a técnica de AFM faz uso de uma sonda mecânica que interage localmente com a superfície da amostra sob inspeção, revelando sua morfologia e propriedades estruturais intrínsecas, tais como dureza e elasticidade [81].

O princípio de funcionamento de um microscópio de AFM, assim como seus componentes mais básicos, estão ilustrados na Figura 3.3. Primeiramente, a sonda mecânica é montada sobre a extremidade livre de uma alavanca, cujo comprimento varia de 100 a 200 μm em geral. Com o objetivo de se posicionar a sonda sobre uma determinada região da amostra, o microscópio ainda conta com um mecanismo de aproximação, não exibido na Figura 3.3, que permite a colocação da sonda nas proximidades da região de interesse. Então, a sonda é colocada em contato ou

muito próxima da superfície da amostra que se quer investigar. Uma vez que a ponta da sonda é extremamente fina, com aproximadamente 10 nm de diâmetro, a aproximação entre a sonda e a amostra dá origem uma interação altamente localizada entre as partes. Quanto mais localizada for essa interação, maior será a resolução do microscópio [109].

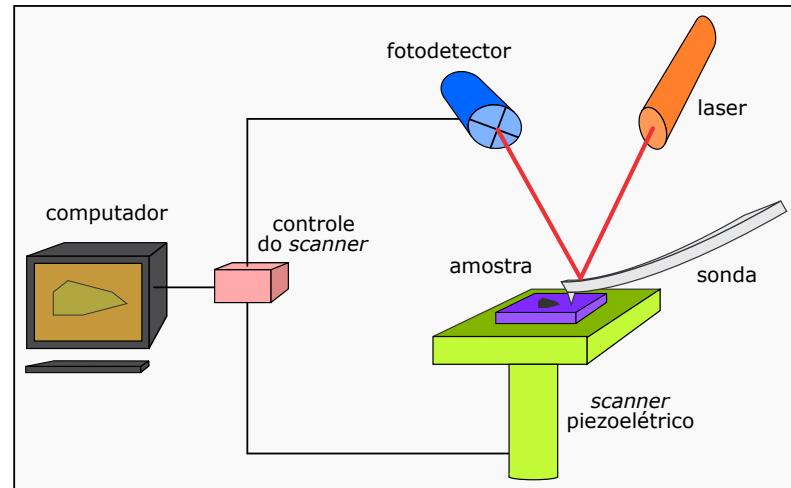


Figura 3.3: Desenho esquemático dos principais componentes de um microscópio de AFM. A sonda varre a amostra e essa varredura é executada pelo *scanner* piezoelétrico, que provê a movimentação relativa entre esses componentes. Um feixe de laser é incidido na sonda e refletido em um fotodetector. A intensidade do sinal captado pelo fotodetector serve como meio para medir a magnitude da interação sonda-amostra de interesse. Esse sinal captado é então repassado ao sistema de controle do *scanner* piezoelétrico, que ajusta a posição desse componente nas três direções espaciais. O computador, por sua vez, serve como interface entre esse sistema de medidas e o usuário, permitindo assim o controle do microscópio.

À medida que a sonda se aproxima da amostra, interações sonda-amostra causam a deflexão da alavanca, uma vez que essa se comporta essencialmente como uma mola, e essa deflexão é utilizada como meio de mensurar a magnitude dessas interações. Para tal, um feixe de laser é incidido sobre a extremidade da alavanca na qual se encontra a sonda, sendo refletido em um fotodetector de quatro quadrantes, como está esquematizado na Figura 3.3. Na ausência de deflexões, o feixe de laser é refletido na região central do fotodetector, mas deflexões verticais e/ou torções laterais da alavanca alteram a posição de incidência do feixe refletido. Isso implica que o valor do sinal de intensidade luminosa medido pelo fotodetector em cada quadrante é alterado a todo instante em que a alavanca é defletida ou torcida. Portanto, antes de se iniciar a varredura, determina-se um valor de referência que deve ser permanentemente observado pelo fotodetector. Esse valor de referência é fornecido ao *software* de controle do microscópio e, desse modo, a força da interação sonda-amostra é mantida fixa ao longo de toda a varredura [109].

A movimentação relativa entre a sonda e a amostra, tanto lateral quanto vertical, é realizada

pelo *scanner* piezoelétrico, também ilustrado na Figura 3.3. Esse *scanner* tem a propriedade de se deformar mecanicamente em resposta a uma diferença de potencial elétrico aplicada sobre ele e isso permite uma movimentação controlada e precisa dessa estrutura nas três direções espaciais. Ao longo da varredura, variações topográficas da amostra resultam em variações da força de interação sonda-amostra, que são detectadas por meio de deflexões sofridas pela alavanca. Conseqüentemente, a intensidade luminosa medida pelo fotodetector difere do valor de referência ajustado de antemão. Essa informação é então passada a um sistema de realimentação (controle do *scanner*) que controla a separação vertical entre a sonda e a amostra através do *scanner* piezoelétrico, até que o valor de referência seja reestabelecido [109]. Desse modo, durante a varredura o computador ajusta a posição vertical do *scanner*, com o intuito de manter constante o valor de intensidade luminosa previamente ajustado. Portanto, a variação de altura do *scanner* corresponde exatamente à variação de altura na superfície da amostra, gerando assim um perfil topográfico [109]. Finalmente, uma sucessão de perfis topográficos arranjados lado a lado formam a imagem tridimensional da superfície da amostra.

A interação entre a sonda e a amostra pode ser tratada como a interação entre uma esfera de raio R e uma superfície plana, separadas uma da outra por uma distância z . Nesse modelo, a esfera representa a ponta da sonda, enquanto a superfície plana representa a amostra. Essa interação é adequadamente descrita por um potencial derivado do potencial de Lennard-Jones, dado por [110]:

$$U(z) = R \left(\frac{c_1}{z^7} - \frac{c_2}{z} \right). \quad (3.3)$$

Na equação (3.3), c_1 e c_2 são constantes e o primeiro termo entre parênteses está associado ao potencial repulsivo de curto alcance entre a sonda e a amostra, relacionado ao Princípio de Exclusão de Pauli. Por outro lado, o segundo termo entre parênteses está relacionado ao potencial atrativo de longo alcance entre as partes, associado às interações de van der Waals entre a sonda e a amostra no regime de longa distância [111].

A força de interação sonda-amostra, $F(z)$, é dada por $F(z) = -\partial U(z)/\partial z$ e a Figura 3.4 ilustra a variação dessa força em função da separação, z , entre as partes. Essencialmente, para longas distâncias de separação a sonda e a amostra não interagem entre si, o que resulta em uma força de interação praticamente nula. À medida que a sonda e a amostra se aproximam, forças atrativas de van der Waals de longo alcance regem a interação sonda-amostra e a intensidade dessas forças aumenta com a contínua aproximação entre as partes. No momento em que a

distância de separação entre a sonda e a amostra se torna da ordem de separações interatômicas, as forças de interação sonda-amostra se tornam preponderantemente repulsivas [111]. Isso é resultado da forte repulsão entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência dos átomos mais externos da sonda e da amostra. Nesse caso, diz-se que a sonda está em contato físico com a superfície da amostra [109].

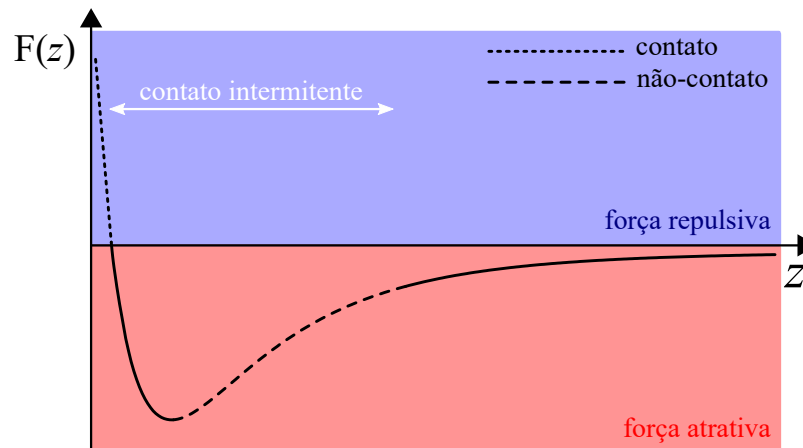


Figura 3.4: Curva esquemática mostrando o comportamento da força de interação entre a sonda e a amostra, $F(z)$, em função da separação vertical, z , entre as partes. A figura também mostra a relação dessa força de interação com os principais modos de operação do AFM: *modo contato*, *modo não-contato* e *modo contato intermitente*. O *modo contato* opera no regime de forças repulsivas, o *modo não-contato* opera no regime de forças atrativas e o *modo contato intermitente* opera no regime em que a força de interação sonda-amostra ora é atrativa ora é repulsiva.

Os modos de operação mais básicos da técnica de AFM são definidos conforme o caráter (atrativo ou repulsivo) da interação sonda-amostra. O *modo contato*, identificado pela linha pontilhada na Figura 3.4, opera no regime de forças repulsivas. Embora não seja o mais comum, o *modo contato* também pode ser operado no regime de forças atrativas. O *modo não-contato*, identificado pela linha tracejada na Figura 3.4, atua no regime de forças atrativas. Já o *modo contato intermitente*, indicado pela linha sólida de cor branca na Figura 3.4, opera no regime em que a interação sonda-amostra ora é repulsiva ora é atrativa [109]. As principais características desses modos de operação estão apresentadas nas subseções a seguir.

3.3.2 Modo Contato

Um dos modos de operação mais básicos da técnica de AFM é o *modo contato*, no qual a sonda é mantida em contato físico direto com a superfície da amostra durante a varredura [81]. Devido à grande proximidade entre a sonda e a amostra nesse caso, o *modo contato* geralmente

opera no regime de intensas forças repulsivas, que são resultado da forte repulsão entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência dos átomos mais externos de ambas as partes [109]. Visto que a distância de separação entre a sonda e a amostra no *modo contato* é da ordem de separações interatômicas, a interação sonda-amostra é altamente localizada nesse caso. Por conta disso, imagens topográficas da superfície da amostra podem ser obtidas com altíssima resolução (resolução atômica) nesse modo de operação. No entanto, caso a superfície da amostra seja delicada, o atrito contínuo com a sonda pode danificá-la e, conseqüentemente, provocar distorções nas imagens obtidas [109].

Ao colocar a sonda em contato físico com a superfície da amostra, as forças repulsivas entre as partes causam certa deflexão na alavanca, uma vez que essa se comporta basicamente como uma mola [111]. Por conta disso, a deflexão sofrida pela alavanca ao interagir com a superfície da amostra é uma medida direta da intensidade da força de interação sonda-amostra. Por esse motivo, no *modo contato* o sistema de realimentação mantém constante o valor da força repulsiva entre a sonda e a amostra, o que é feito mantendo fixo o valor da deflexão da alavanca [81]. Além disso, no *modo contato* são utilizadas preferencialmente alavancas de constante elástica baixa, geralmente inferior a 1 N/m. Dessa maneira, mesmo pequenas variações na intensidade da força de repulsão entre a sonda e a amostra são capazes de produzir variações no valor da deflexão da alavanca, perceptíveis ao sistema de realimentação [111].

O primeiro passo na obtenção de imagens topográficas no *modo contato* consiste em configurar um valor de deflexão da alavanca, que será utilizado como referência pelo sistema de realimentação. Para isso, a alavanca é colocada em contato com a superfície da amostra e a distância de separação entre a sonda e a amostra é ajustada de modo que a força repulsiva entre as partes produza uma certa deflexão desejada na alavanca. Posteriormente, o feixe de laser que incide na ponta da alavanca é refletido em um espelho, cuja posição é ajustada de modo que este o reflita no centro do fotodetector, como está ilustrado na Figura 3.5 (a). A partir disso, a deflexão da alavanca é monitorada pelo sistema de realimentação por meio da observação da posição de incidência do feixe refletido no fotodetector.

Durante a varredura no *modo contato*, a força de repulsão entre a sonda e a amostra varia conforme a rugosidade da superfície investigada, o que resulta em variações da deflexão da alavanca. Em decorrência disso, a informação topográfica da superfície em estudo é obtida através do monitoramento dessa deflexão. Quando a sonda atinge uma parte mais alta da superfície da amostra, como está esquematizado na Figura 3.5 (b), há uma intensificação da

força de repulsão entre a sonda e a amostra e, por conta disso, a deflexão da alavanca se torna mais pronunciada. Em vista disso, o espelho reflete o feixe de laser majoritariamente na metade superior do fotodetector, como está ilustrado na Figura 3.5 (b). Portanto, o sistema de realimentação abaixa o *scanner* piezoelétrico, afastando a sonda da amostra, com o intuito de restaurar a deflexão da alavanca previamente estabelecida [111].

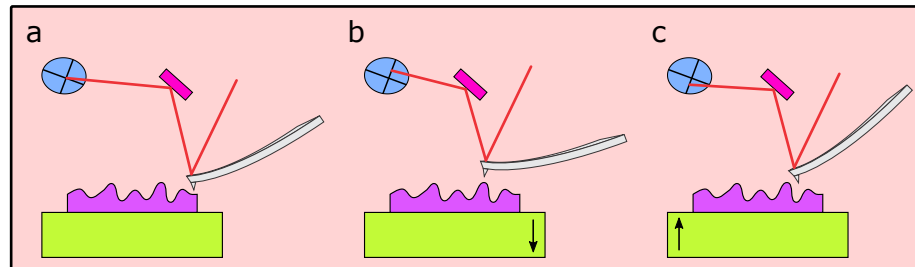


Figura 3.5: Ilustração esquemática do procedimento de varredura no *modo contato*. Em (a) é definido o valor de referência para a deflexão da alavanca. Isso é feito ao refletir no centro do fotodetector, para uma dada deflexão da alavanca, o feixe de laser que é incidido sobre a extremidade da alavanca na qual se encontra a sonda. Quando a sonda passa por uma região mais alta (mais baixa) da superfície da amostra, o feixe de laser é refletido na metade superior (inferior) do fotodetector. Portanto, o *scanner* piezoelétrico afasta (aproxima) a sonda da amostra com o intuito de restaurar o valor de referência para a deflexão da alavanca, previamente estabelecido em (a). Essas duas situações estão respectivamente ilustradas nas imagens (b) e (c).

Por outro lado, quando a sonda passa por uma região mais baixa da superfície da amostra, situação ilustrada na Figura 3.5 (c), a força de repulsão entre a sonda e a amostra diminui e, conseqüentemente, a deflexão da alavanca torna-se menos acentuada. Por conta disso, o feixe de laser será refletido pelo espelho predominantemente na metade inferior do fotodetector, conforme está apresentado na Figura 3.5 (c). Logo, o sistema de realimentação corrige a posição vertical do *scanner* piezoelétrico, aproximando a sonda da amostra, de modo a reestabelecer o valor de referência para a deflexão da alavanca [111].

Em ambos os casos, os deslocamentos verticais do *scanner* piezoelétrico necessários para manter constante a deflexão da alavanca correspondem exatamente ao perfil topográfico da superfície da amostra [81]. Sendo assim, os perfis topográficos das linhas de varredura, quando montados conjuntamente, formam o mapa de topografia da amostra sob inspeção.

3.3.3 Modo Não-Contato

Outro modo de operação básico da técnica de AFM é o *modo não-contato*, no qual a sonda é colocada para oscilar a uma certa distância acima da amostra, evitando dessa forma

o contato físico direto com sua superfície [109]. Tipicamente, a distância entre a sonda e a amostra no *modo não-contato* é da ordem de poucas dezenas de nanômetros. Devido à essa considerável distância entre as partes, a sonda prova apenas regiões de forças atrativas e de baixa intensidade, o que resulta em uma interação sonda-amostra pouco intensa. Embora a interação sonda-amostra seja baixa (pouco localizada) nesse modo de operação, atualmente são obtidas imagens topográficas em altíssima resolução no *modo não-contato*, quando este é operado em ultra-alto vácuo e em baixa temperatura, por exemplo [112]. Além disso, a ausência de contato físico entre a sonda e a amostra no *modo não-contato* minimiza desgastes sofridos pela amostra, o que torna esse modo de operação ideal para o trato de amostras frágeis, tais como filmes finos orgânicos e amostras biológicas, por exemplo [81].

3.3.4 Modo Contato Intermitente

A técnica de AFM ainda possui outro modo básico de operação, *modo contato intermitente* ou *tapping*, no qual a sonda oscila acima da superfície da amostra, tocando-a periodicamente durante um curto intervalo de tempo [109]. No *modo contato intermitente*, a interação sonda-amostra possui caráter repulsivo quando a sonda está em contato ou muito próxima da superfície da amostra, e possui caráter atrativo quando as partes estão afastadas uma da outra [81]. Além disso, no *modo contato intermitente* a movimentação relativa entre a sonda e a amostra é feita com a alavanca ao ar livre. Desse modo, o contato físico entre a sonda e a superfície da amostra possibilita a construção de imagens topográficas com alta resolução, mas como esse contato não é permanente durante a varredura, forças de atrito capazes de danificar a amostra são grandemente reduzidas nesse modo de operação [109]. Portanto, o *modo contato intermitente* pode ser visto como um modo de operação que reúne os principais benefícios dos *modos contato* e *não-contato* (alta resolução e minimização de desgastes). Por conta disso, o *modo contato intermitente* tem sido o modo de operação mais utilizado ultimamente.

Sobre a superfície da amostra, normalmente se forma uma camada de contaminação, composta principalmente por água, à qual a sonda é fortemente aderida. Essa adesão não é observada nos *modos contato* e *não-contato* porque, no primeiro, a sonda é mantida em contato permanente com a superfície da amostra e, no segundo, a sonda oscila acima da camada de contaminação. No entanto, forças adesivas exercidas pela camada de contaminação são relevantes no *modo contato intermitente* porque elas podem manter a sonda presa à superfície da amostra quando as partes são afastadas uma da outra após o contato físico. Em vista disso,

duas medidas são adotadas no *modo contato intermitente* para que a sonda possa se desprender da camada de contaminação após cada contato com a superfície da amostra.

A primeira delas é implementada ao colocar a alavanca para oscilar com uma frequência igual ou próxima da sua frequência de ressonância. Desse modo, a amplitude de oscilação e, conseqüentemente, a energia da alavanca são grandes o suficiente para vencer a camada de contaminação [113]. A segunda medida consiste na utilização de alavancas mais duras, com constante elástica da ordem de dezenas de N/m [81]. Portanto, quando a sonda é mantida presa à camada de contaminação após o contato com a superfície da amostra, a deflexão sofrida pela alavanca ao ser puxada para cima produz uma força elástica capaz de superar as forças de adesão que a mantém presa [113]. A Figura 3.6 (a) ilustra essa última situação descrita.

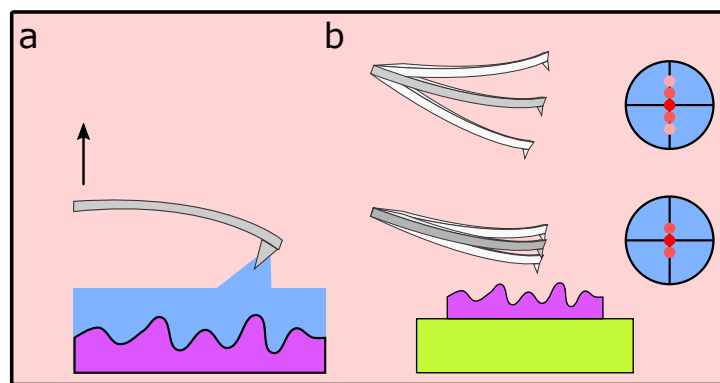


Figura 3.6: (a) Desenho esquemático da sonda presa à camada de contaminação, composta por um menisco de água, ao ser puxada para cima após o contato físico com a superfície da amostra. A deflexão sofrida pela alavanca produz uma força elástica que é capaz de superar as forças de adesão que a mantém presa, fazendo com que a sonda se desprenda da camada de contaminação. (b) Ilustração da influência da distância de separação sonda-amostra na amplitude de oscilação da alavanca no *modo contato intermitente*. À medida que a sonda se aproxima da superfície da amostra, forças repulsivas entre as partes causam a diminuição da amplitude de oscilação da alavanca. Isso, por sua vez, implica na queda do valor quadrático médio da amplitude de oscilação da posição de incidência do feixe de laser no fotodetector.

Como dito anteriormente, no *modo contato intermitente* a força de interação sonda-amostra varia conforme a sonda passa por regiões de forças atrativas e repulsivas. Portanto, a força de interação sonda-amostra não é um parâmetro adequado para ser mantido constante pelo sistema de realimentação, como é feito no *modo contato* [81]. Por conta disso, no *modo contato intermitente* o sistema de realimentação monitora e mantém fixo um valor de referência para a amplitude de oscilação da alavanca. Analogamente ao *modo não-contato*, isso também é feito através do monitoramento do valor quadrático médio da amplitude de oscilação da posição de incidência do feixe de laser no fotodetector [109].

À medida que a sonda se aproxima da amostra para tocar a sua superfície, forças repulsivas entre as partes levam à redução da amplitude de oscilação da alavanca, como está esquematizado na Figura 3.6 (b). Além disso, variações topográficas na superfície da amostra causam mudanças na amplitude de oscilação da alavanca durante a varredura. Basicamente, se a sonda interage com uma região mais alta da superfície da amostra, as forças repulsivas entre as partes se intensificam, o que leva à uma redução da amplitude de oscilação da alavanca. Em contrapartida, se a sonda interage com uma região mais baixa da superfície da amostra, as forças repulsivas entre elas se tornam menos intensas, acarretando assim em um aumento da amplitude de oscilação da alavanca [81].

Essas modificações na amplitude de oscilação da alavanca são percebidas pelo fotodetector e repassadas ao sistema de realimentação. Este, em resposta, ajusta a posição vertical do *scanner* piezoelétrico de modo a restaurar o valor de referência da amplitude de oscilação da alavanca previamente configurado [111]. Os movimentos verticais do *scanner* necessários para manter constante a amplitude de oscilação da alavanca se relacionam diretamente com a topografia da amostra, que é traçada linha a linha ao longo da varredura e apresentada como imagem [81].

3.3.5 Modo *Peak Force Tapping*

O *modo peak force tapping* é um modo de operação da técnica de AFM capaz de traçar em escala atômica mapas topográficos da superfície da amostra sob inspeção, enquanto mapeia simultaneamente propriedades dessa amostra como adesão, deformação e elasticidade, por exemplo [113]. Além disso, o *modo peak force tapping* representa o avanço mais significativo na técnica de AFM, desde a introdução do *modo contato intermitente*. Isso se deve ao fato de que esse modo de operação combina de maneira prática os principais atributos do *modo contato intermitente* e do *modo contato*, que são a eliminação de forças de atrito durante a varredura e o controle preciso da força de interação sonda-amostra.

De maneira similar ao *modo contato intermitente*, no *modo peak force tapping* a sonda também oscila sobre a superfície da amostra, tocando-a intermitentemente. Entretanto, no *modo peak force tapping* o sistema de realimentação não utiliza a amplitude de oscilação da alavanca como parâmetro de controle na formação de imagens topográficas, como é feito no *modo contato intermitente*. Em vez disso, no *modo peak force tapping* o sistema de realimentação utiliza picos de força da interação sonda-amostra como mecanismo de controle da posição vertical do *scanner* piezoelétrico [113]. Desse modo, durante a varredura, a separação entre a

sonda e a amostra é ajustada pelo *scanner* piezoelétrico de modo que o valor máximo da força de interação entre as partes não seja ultrapassado. Portanto, os ajustes necessários na posição vertical do *scanner* para que o pico de força não seja excedido durante o contato intermitente correspondem exatamente à topografia da amostra.

A Figura 3.7 apresenta a variação temporal da força de interação sonda-amostra, $F(z)$, durante um ciclo de contato intermitente. A linha tracejada branca exibida na Figura 3.7 indica o movimento vertical de aproximação e de separação da sonda em relação à amostra, após um breve contato físico entre as partes. Inicialmente, a sonda está suficientemente afastada da amostra, de modo que a força de interação entre as partes é inexistente, como está indicado pelo ponto **a**. No entanto, à medida que a sonda é aproximada da superfície da amostra de **a** até **b**, forças atrativas de van der Waals de longo alcance se tornam sucessivamente mais intensas, até que elas promovem o contato físico entre as partes. Após o contato físico, forças eletrostáticas repulsivas de curto alcance se tornam preponderantes e, portanto, passam a dominar a interação sonda-amostra.

Posteriormente, a partir do ponto **b** a sonda é continuamente apertada contra a superfície da amostra até o ponto **c**, que é estabelecido previamente pelo usuário e no qual a separação entre as partes atinge o seu valor mínimo, como está indicado pela linha tracejada branca. Portanto, à medida que a sonda é apertada contra a superfície da amostra, a força de repulsão entre as partes aumenta gradativamente, até que ela atinge o seu valor máximo no ponto em que o contato físico entre a sonda e a amostra é máximo. O pico de força, mostrado pelo ponto **c** na curva de aproximação, indica a força máxima que a sonda exerce sobre a superfície da amostra durante a varredura [113].

A partir do momento em que a separação entre a sonda e a amostra é mínima, o que ocorre no ponto **c** mostrado na Figura 3.7, inicia-se então a separação entre as partes, como está indicado pela linha tracejada branca. À medida que a sonda é afastada da superfície da amostra, as forças repulsivas de curto alcance entre as partes tornam-se cada vez menos predominantes. Por conta disso, no decorrer do processo de separação, a sonda passa a estar sujeita a forças resultantes atrativas, cuja intensidade é máxima no ponto **d**.

Como pode ser visto na Figura 3.7, as forças atrativas que atuam sobre a sonda possuem intensidade menor no ponto **b** (aproximação) do que no ponto **d** (separação). Isso pode ser explicado com base no fato de que, ao ser separada da amostra, a sonda é mantida presa à sua superfície por forças de adesão que são oriundas da camada de contaminação que se forma

sobre a superfície da amostra [113]. Em outras palavras, a força de atração sonda-amostra é maior no processo de separação porque, nesse caso, as forças de adesão são somadas às forças atrativas de van der Waals, que estão presentes tanto na aproximação quanto na separação.

Portanto, no processo de separação, o contato físico da sonda com a amostra é desfeito apenas no momento em que a força elástica da alavanca supera a força de adesão, o que ocorre no ponto **d** [81]. Após o rompimento do contato físico entre a sonda e a amostra, as partes são continuamente afastadas uma da outra. No ponto **e**, a sonda está totalmente afastada da superfície da amostra, o que implica em força de interação nula entre as partes, dando assim fim ao ciclo de contato intermitente.

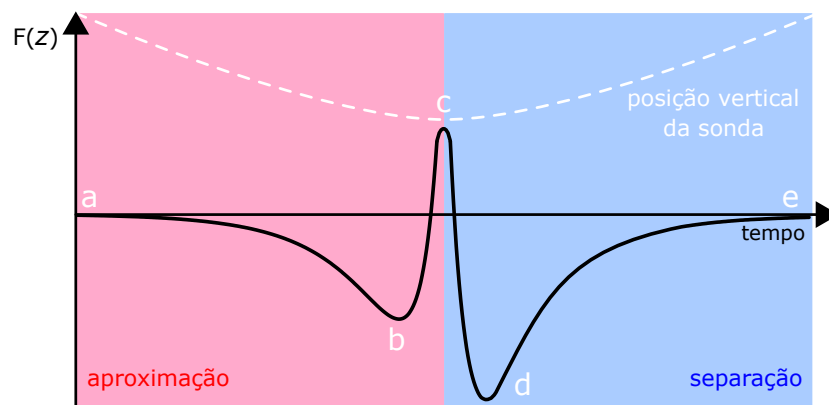


Figura 3.7: Ilustração esquemática da evolução temporal da força de interação sonda-amostra, $F(z)$, no modo *peak force tapping*. A linha tracejada branca indica a posição vertical da sonda em relação à superfície da amostra. Do ponto **a** ao **c**, a sonda é aproximada da amostra, ao passo que o afastamento das partes é realizado do ponto **c** ao **e**. Ao longo do processo de aproximação, a sonda experimenta forças atrativas de van der Waals até o ponto **b**, a partir do qual forças repulsivas de curto alcance passam a dominar a interação sonda-amostra. Essas forças repulsivas crescem até o ponto **c**, onde elas atingem o seu pico. A partir desse ponto elas se tornam menos intensas, dando lugar a forças resultantes atrativas, que são compostas por forças de van der Waals e por forças de adesão, provenientes da camada de contaminação. A força de atração entre a sonda e a amostra alcança o seu valor máximo no ponto **d**, a partir do qual essa força se torna menos intensa, até se tornar inexistente no ponto (**e**) em que a separação sonda-amostra é máxima.

O controle preciso do pico de força no modo *peak force tapping* torna esse modo de operação não-destrutivo tanto para a sonda quanto para a amostra. Além disso, esse poderoso controle da força de interação sonda-amostra permite a obtenção de imagens topográficas com resolução sem precedentes utilizando forças muito baixas (~ 10 pN). Isso, por sua vez, viabiliza estudos de uma variedade de amostras não acessadas até então, como, por exemplo, amostras biológicas macias [113]. Uma vez que o modo *peak force tapping* preserva a integridade de amostras frágeis, esse modo de operação foi utilizado nesse trabalho para estudos da organiza-

ção e da conformação de moléculas de tionina sobre a superfície do grafeno. Para tal, foram feitas imagens de topografia da superfície de amostras de grafeno funcionalizadas com tionina, usando o equipamento Nanoscope IV MultiMode SPM, da Veeco Instruments, pertencente ao laboratório de Nanoscopia da UFMG.

3.4 Medidas de Transporte Elétrico em Dispositivos de Grafeno

Transístores de efeito de campo são dispositivos eletrônicos cujas propriedades elétricas, como a densidade de portadores de carga, por exemplo, são controladas a partir da aplicação de um campo elétrico externo [23]. Dentre os vários tipos de transístores de efeito de campo que existem atualmente, o MOSFET (*metal-oxide-semiconductor field effect transistor*) é o mais comum de todos eles, sendo constituído basicamente por um substrato metálico coberto por uma camada de óxido, sobre a qual se encontra um material semiconductor. Portanto, por meio da aplicação de uma diferença de potencial elétrico entre o substrato metálico e o material semiconductor, denominada tensão de *gate*, é possível modular as propriedades eletrônicas desse dispositivo. Transístores de efeito de campo baseados em grafeno (GFET - *graphene field effect transistor*) são bastante similares ao MOSFET, tanto em arranjo quanto em operação, e nesse caso específico o grafeno desempenha o papel do material semiconductor.

A arquitetura dos transístores de efeito de campo baseados em grafeno utilizados nesse trabalho está esquematizada na Figura 3.8 (a). A estrutura desses dispositivos é composta pelo substrato de silício (Si) altamente dopado, que atua como um contato metálico e sobre o qual é crescida uma camada de dióxido de silício (SiO_2), e pelo filme de grafeno depositado sobre essa camada de óxido. A Figura 3.8 (b) ilustra a padronização do dispositivo de grafeno adotada nesse trabalho. Como a espessura da camada de dióxido de silício (300 nm) é muito menor do que as dimensões do dispositivo de grafeno, que são da ordem de centenas de μm , logo, o arranjo desses dispositivos equivale a um capacitor de placas paralelas. Nesse caso, o silício e o grafeno desempenham o papel das placas paralelas, enquanto o dióxido de silício atua como um material dielétrico entre elas. Portanto, a aplicação de uma tensão de *gate*, V_G , entre o substrato de silício e o grafeno resulta em um campo elétrico que atravessa a camada de óxido. Esse campo elétrico, por sua vez, modula a densidade de portadores de carga no grafeno, analogamente ao funcionamento de um capacitor.

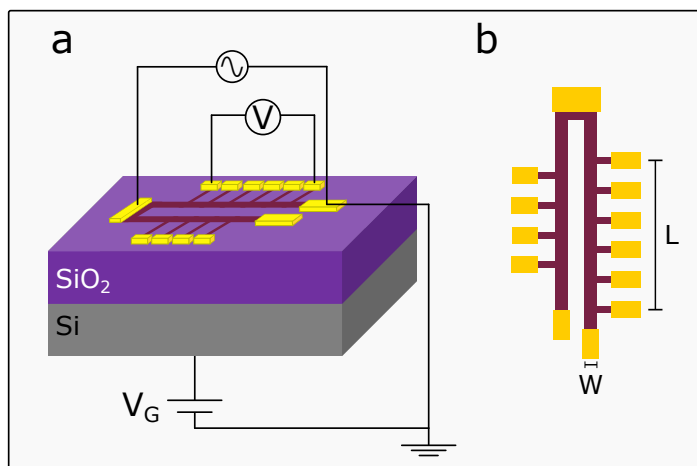


Figura 3.8: Desenho esquemático do sistema para medidas de transporte elétrico em transistores de efeito de campo baseados em grafeno. (a) O transistor de efeito de campo baseado em grafeno é composto por um substrato de silício (Si) altamente dopado, sobre o qual é crescida uma camada de dióxido de silício (SiO_2), e também por um filme de grafeno, cuja padronização está ilustrada na imagem (b). Ao longo do canal de condução do dispositivo de grafeno, que possui largura W , aplica-se uma corrente elétrica alternada, enquanto é medida a diferença de potencial elétrico entre dois contatos subsequentes, separados por uma distância L . Durante esse processo, aplica-se uma tensão de *gate*, V_G , entre o silício e o grafeno, o que permite o controle da densidade de portadores de carga no dispositivo. Tanto em (a) quanto em (b), os objetos retangulares amarelos representam os contatos metálicos de Cr/Au.

A montagem experimental apresentada na Figura 3.8 permite medições da resistividade, ρ , ou da condutividade, σ , do grafeno em função da tensão de *gate*, V_G . Para isso, por meio de uma fonte de corrente alternada, aplica-se uma corrente elétrica constante, I , ao longo do canal de condução do dispositivo de grafeno, que possui largura W , enquanto é medida a queda de tensão, V , entre dois contatos subsequentes, separados por uma distância L . Desse modo, a resistência, R , do grafeno compreendido pela distância L é dada por $R = V/I$ e, portanto, sua resistividade pode ser obtida por $\rho = RW/L$. Simultaneamente, variando-se a tensão de *gate*, é possível modular a densidade de portadores de carga no grafeno o que, conseqüentemente, permite um controle de sua resistividade, ou condutividade, que é dada por $\sigma = 1/\rho$.

Nesse trabalho, a corrente alternada foi ajustada com um valor eficaz de 100 nA e frequência de 13,333 Hz, sendo essa aplicada por uma fonte Voltage Controlled Current Source CS580. A medida da queda de tensão entre dois contatos subsequentes ao longo do dispositivo de grafeno é feita por um amplificador *lock-in* SR860 500 kHz DSP Lock-In Amplifier. Por fim, a tensão de *gate* é aplicada por uma fonte de tensão contínua Keysight B2902A, a qual possui um limitador interno de corrente que protege o dispositivo contra um eventual excesso de corrente através da camada de SiO_2 .

Como dito anteriormente, os transístores de efeito de campo baseados em grafeno adotados nesse trabalho funcionam basicamente como um capacitor de placas paralelas, entre as quais há uma fina camada de um material dielétrico (SiO_2). A densidade de carga, Q , armazenada nas placas de um capacitor é dada por $Q = CV$, onde C é a capacitância por unidade de área do sistema e V é a diferença de potencial aplicada entre as placas. Nesse caso, $C = \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{ox}}/t$, sendo ε_0 a permissividade elétrica do vácuo, ε_{ox} a constante dielétrica do SiO_2 e t a distância entre as placas do capacitor, que é dada pela espessura da camada de óxido. Portanto, a densidade de carga, n , injetada no grafeno intrínseco, ou seja, sem dopagem externa, relaciona-se com a tensão de gate, V_G , aplicada entre este e o substrato de silício por meio de [23]:

$$n = \alpha V_G, \quad (3.4)$$

onde $\alpha = \varepsilon_0 \varepsilon_{\text{ox}}/te = 7,2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{V}^{-1}$, sendo e a carga eletrônica [114].

A partir de um modelo de transporte difusivo, a condutividade, σ , do grafeno pode ser descrita como $\sigma = \mu n e$ [4], sendo μ a mobilidade do dispositivo, n a densidade de portadores de carga no grafeno e e a carga eletrônica. Como a densidade de portadores de carga no grafeno é dada por $n = \alpha V_G$, logo, sua condutividade pode ser escrita como [23]:

$$\sigma = \mu e \alpha |V_G| = \rho^{-1}. \quad (3.5)$$

A equação (3.5) mostra que a condutividade, σ , do grafeno cresce linearmente com a tensão de *gate*, V_G , para ambas polaridades ($V_G > 0$ e $V_G < 0$). Analogamente, a resistividade, ρ , do material decresce à medida que $|V_G|$ aumenta [114]. Isso pode ser entendido pelo fato de que, quando se aplica uma tensão de *gate* positiva (substrato de silício positivo em relação ao grafeno), ocorre a transferência de elétrons do silício para o grafeno. Desse modo, o transporte elétrico no grafeno é realizado por elétrons, cuja densidade aumenta à medida que V_G também aumenta. Equivalentemente, quando se aplica uma tensão de *gate* negativa, ocorre a transferência de elétrons do grafeno para o silício. Assim, o transporte elétrico é realizado por buracos, cuja concentração também aumenta à medida que são aplicadas tensões de *gate* cada vez mais negativas. Em suma, sempre que $|V_G|$ cresce a partir de $V_G = 0\text{V}$, a densidade de portadores de carga no grafeno também cresce, sejam eles elétrons ou buracos. Isso resulta no aumento de sua condutividade e, evidentemente, na diminuição de sua resistividade.

O comportamento típico da resistividade e da condutividade do grafeno em resposta à

tensão de *gate* aplicada está ilustrado na Figura 3.9. Nessa imagem, as curvas preta e verde representam, respectivamente, a resistividade, ρ , e a condutividade, σ , do grafeno em função da tensão de *gate*, V_G . As áreas em vermelho e em azul exibidas na Figura 3.9 representam, nessa ordem, a densidade de elétrons e de buracos no grafeno, dada por $n = \alpha V_G$. Uma vez que a densidade de elétrons (buracos) aumenta à medida que tensões de *gate* cada vez mais positivas (negativas) são aplicadas, a coloração da área em vermelho (azul) se torna mais intensa à medida que os valores de tensão crescem (diminuem) a partir de $V_G = 0V$. Portanto, a região branca localizada entre as áreas em azul e em vermelho está associada à baixa concentrações de portadores de carga, já que $n \approx 0$ para valores de tensão próximos de zero.

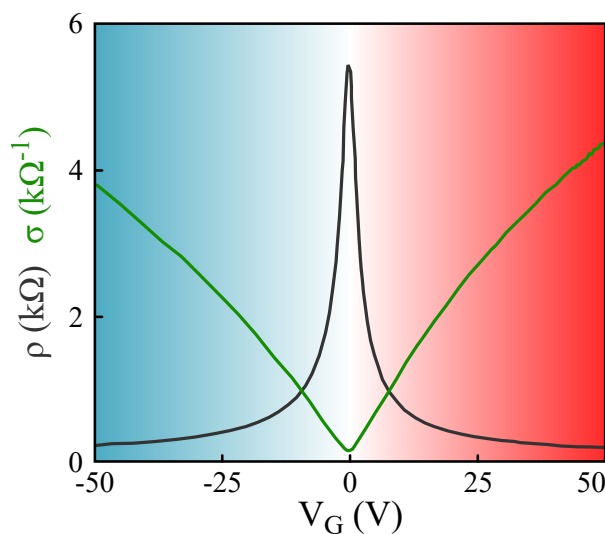


Figura 3.9: Condutividade, σ , e resistividade, ρ , do grafeno, respectivamente representadas pelas curvas verde e preta. As áreas em azul e em vermelho indicam, respectivamente, a dependência da densidade de buracos e de elétrons com a tensão de *gate*, V_G , aplicada. Quanto mais intensa é a cor dessas áreas, maior é a concentração de seus respectivos portadores de carga. Figura adaptada da referência [115].

O mínimo de condutividade ou, analogamente, o pico de resistividade do grafeno ocorre no ponto de Dirac, também conhecido como ponto de neutralidade de cargas. Do ponto de vista teórico, a concentração de portadores de carga no grafeno é zero no ponto de Dirac, visto que a densidade de estados do grafeno é nula exatamente nesse ponto. Isso implica que a condutividade do grafeno deveria ser igualmente nula no ponto de Dirac ou, equivalentemente, que sua resistividade deveria ser infinita nesse ponto.

No entanto, é verificado experimentalmente que o grafeno sempre apresenta uma condutividade mínima maior do que zero no ponto de neutralidade. Essa observação está normalmente associada ao fato de que excitações térmicas de portadores de carga, corrugações do substrato de

SiO₂ e impurezas carregadas aprisionadas em sua superfície são capazes de modificar localmente o potencial eletrostático no grafeno [12, 116, 117]. Isso resulta em variações locais do potencial químico que, por sua vez, culminam na formação de poços de elétrons e de buracos que são responsáveis por uma condutividade mínima no grafeno, mesmo no ponto de neutralidade de cargas [118].

Na ausência de dopagem, o pico de resistividade do grafeno é observado em $V_G = 0V$, como no caso apresentado na Figura 3.9. No entanto, ao longo do processamento dos dispositivos e por estar exposto ao ambiente, o grafeno pode perder ou receber elétrons, o que resulta em deslocamentos do ponto de neutralidade, V_{PN} , em relação a $V_G = 0V$. Nesse caso, a densidade de carga, n , injetada no grafeno por efeito de campo pode ser reescrita como $n = \alpha (V_G - V_{PN})$, sendo $(V_G - V_{PN})$ a tensão de *gate* efetiva aplicada entre o grafeno e o substrato de silício. Conseqüentemente, a condutividade, σ , do grafeno será dada por $\sigma = \mu e \alpha |V_G - V_{PN}|$. Em vista disso, no grafeno com certa dopagem, o transporte elétrico será realizado por buracos quando $(V_G - V_{PN} < 0)$, mas no caso de $(V_G - V_{PN} > 0)$, o transporte se dará por meio de elétrons.

Ainda com base na relação $n = \alpha (V_G - V_{PN})$, o produto $(-\alpha V_{PN})$ indica a quantidade e o tipo de portador de carga (elétrons ou buracos) em excesso no grafeno na ausência de um campo elétrico externo. Por exemplo, no caso de $V_{PN} > 0V$, a densidade de portadores de carga no grafeno será nula para $V_G > 0V$. Isso evidencia uma dopagem inicial tipo-*p* no grafeno (buracos em excesso), já que nesse caso é necessário injetar elétrons no grafeno para atingir o ponto de neutralidade ($n = 0$). Por outro lado, uma dopagem inicial tipo-*n* (elétrons em excesso) é verificada no grafeno quando $V_{PN} < 0V$ porque, nessa circunstância, é necessário aplicar tensões de *gate* negativas para alcançar o ponto de neutralidade. Isso significa que se deve remover elétrons do grafeno até que se tenha $n = 0$. Em resumo, o pico de resistividade do grafeno estará deslocado à direita de $V_G = 0V$ no caso de dopagem tipo-*p*, ao passo que, no caso de dopagem tipo-*n*, o pico de resistividade se encontra à esquerda de $V_G = 0V$ [23].

A partir da curva de condutividade em função da tensão de *gate* aplicada também é possível estimar a mobilidade dos portadores de carga (elétrons ou buracos) em dispositivos de grafeno. Como a condutividade do grafeno e a tensão de *gate* se relacionam por meio de $\sigma = \mu e \alpha |V_G - V_{PN}|$, logo, a mobilidade, μ , é dada por:

$$\mu = \frac{1}{e\alpha} \left(\frac{d\sigma}{dV_G} \right). \quad (3.6)$$

Desse modo, a mobilidade de buracos, μ_h , é obtida quando a derivada acima é feita na região linear da curva de σ *versus* V_G à esquerda do ponto de neutralidade, enquanto a mobilidade de elétrons, μ_e , é determinada quando essa derivada é feita à direita desse ponto.

Por fim, a mobilidade de portadores de carga em dispositivos de grafeno é um parâmetro significativo porque ela está intimamente relacionada com a qualidade desses dispositivos. Em linhas gerais, resíduos químicos, defeitos estruturais e moléculas adsorvidas na superfície do grafeno são fatores que degradam a qualidade dos dispositivos e, conseqüentemente, limitam a mobilidade de seus portadores de carga [119–121].

Produção das Amostras de Grafeno

Neste capítulo, os procedimentos envolvidos na produção das amostras e dispositivos de grafeno empregados nessa tese para estudos da funcionalização do grafeno com tionina são descritos em detalhes. Inicialmente, são apresentados os critérios adotados para a escolha de amostras de grafeno mecanicamente esfoliado adequadas para investigações da organização molecular da tionina sobre o grafeno. Em seguida, são descritas as etapas de fabricação dos dispositivos de grafeno CVD, que envolvem basicamente a transferência de substrato do grafeno e a produção dos dispositivos por fotolitografia. Por fim, o protocolo de funcionalização do grafeno com tionina utilizado nesse trabalho é apresentado no final deste capítulo.

4.1 Produção de Amostras de Grafeno por Esfoliação Micromecânica

As amostras de grafeno esfoliado utilizadas nesse trabalho foram obtidas por esfoliação micromecânica do grafite natural, adquirido comercialmente da Nacional de Grafite, segundo os procedimentos descritos na subseção 1.2.1 dessa tese. Após o processo de esfoliação, os flocos de grafeno de uma ou mais camadas foram depositados sobre a superfície de substratos de Si/SiO₂, previamente limpos por um plasma de O₂ de baixa pressão, e cuja espessura da camada de dióxido de silício mede 300 nm. Essa espessura da camada de SiO₂ permite a identificação de monocamadas, bicamadas e multicamadas de grafeno por microscopia óptica [122], uma vez que o contraste entre os flocos e o substrato varia de acordo com o número de camadas [123].

A formação e organização de sistemas moleculares autoconstruídos de tionina sobre o grafeno foram estudadas nessa tese por Microscopia de Força Atômica (AFM), fazendo uso de amostras de grafeno mecanicamente esfoliado. A utilização de amostras de grafeno esfoliado é essencial nesse tipo de estudo porque, geralmente, a superfície dessas amostras é limpa e livre

de defeitos estruturais, o que é necessário para a observação de estruturas autoconstruídas de maneira geral. Por conta disso, após a identificação visual de monocamadas de grafeno por microscopia óptica, as amostras foram analisadas por AFM, sendo selecionadas para investigações da funcionalização do grafeno com tionina apenas aquelas que possuíam a superfície suficientemente limpa.

O quadrado pontilhado branco exibido na Figura 4.1 destaca a imagem de microscopia óptica de uma típica amostra de grafeno esfoliado utilizada nesse trabalho. À direita dessa imagem, é apresentada a imagem topográfica desse floco, feita por AFM. Por essa imagem de topografia, pode-se perceber que o floco de grafeno em destaque possui alto grau de limpeza superficial. Nesse trabalho, apenas flocos de grafeno com grau de limpeza superficial similar a esse foram utilizados nos estudos da funcionalização do grafeno com tionina. Por fim, a imagem inserida na Figura 4.1 apresenta o espectro Raman dessa amostra representativa de grafeno. Como, nesse caso, a banda G' é ajustada por apenas uma lorentziana e devido à ausência da banda D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$), esse espectro atesta que as amostras utilizadas nessa tese são compostas por monocamadas de grafeno livres de defeitos estruturais [104, 105].

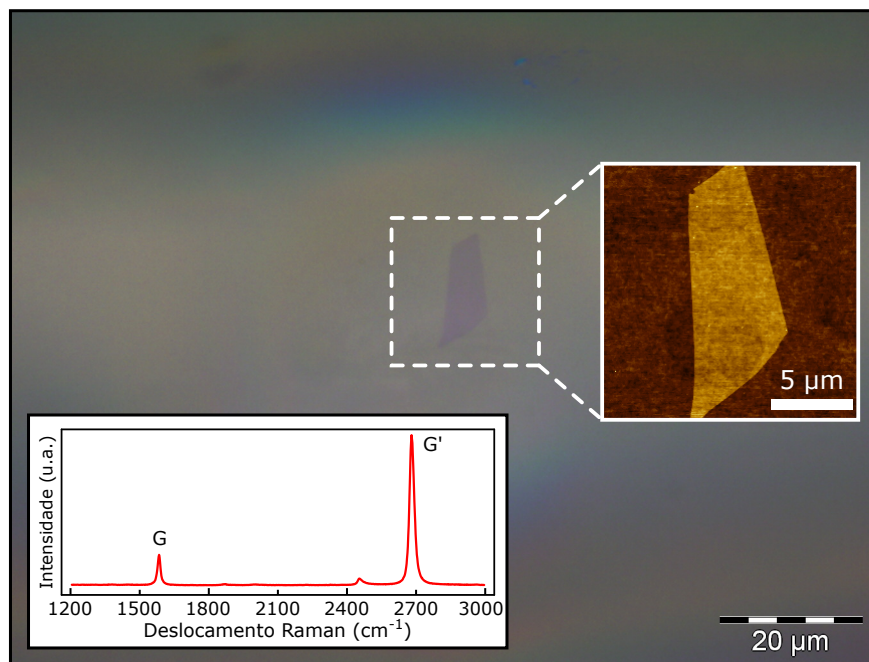


Figura 4.1: O quadrado pontilhado branco traz em destaque uma imagem de microscopia óptica de uma amostra representativa de grafeno esfoliado utilizada em estudos da funcionalização do grafeno com tionina. À direita dessa imagem, está apresentada a imagem topográfica desse floco de grafeno, obtida por AFM, indicando o grau de limpeza superficial das amostras utilizadas nesse trabalho. Nessa figura também está inserido o espectro Raman do floco em destaque, evidenciando que as amostras utilizadas nesse trabalho são compostas por monocamadas de grafeno livres de defeitos estruturais.

Além disso, ligações covalentes com moléculas orgânicas alteram a hibridização sp^2 dos átomos de carbono no grafeno para a configuração sp^3 . Isso, por sua vez, resulta no surgimento de uma banda D bastante pronunciada, sendo essa consideravelmente mais intensa do que as bandas G e G' [124]. Em vista disso, medidas de espectroscopia Raman também foram realizadas nessa tese com objetivo de trazer clareza sobre a natureza, covalente ou não-covalente, da interação grafeno-tionina. Para tal, nesse estudo também foram utilizadas amostras de grafeno esfoliado, uma vez que essas amostras não apresentam banda D previamente à funcionalização com tionina, o que serve como referência.

4.2 Transferência de Substrato do Grafeno CVD

O grafeno crescido por CVD (*Chemical Vapour Deposition*) utilizado nesse trabalho foi adquirido comercialmente da Graphene Platform e também da Graphene Supermarket. Da Graphene Platform foram comprados filmes de grafeno já transferidos para substratos de Si/SiO₂, os quais já estão prontos para o processamento de dispositivos devido à essa condição. Em contrapartida, da Graphene Supermarket foram adquiridos filmes de grafeno sobre folhas de cobre, os quais precisam ser transferidos para substratos de Si/SiO₂ antes da etapa de fabricação dos dispositivos eletrônicos. Nesse caso, foram utilizados substratos de silício altamente dopado tipo-*p*, coberto por uma camada de dióxido de silício com 300 nm de espessura, adquiridos comercialmente da University Wafers.

Os filmes de grafeno adquiridos da Graphene Supermarket foram transferidos do cobre para substratos de Si/SiO₂ de acordo com o processo esquematizado na Figura 4.2. Durante o crescimento por CVD, o grafeno é depositado sobre os dois lados da folha de cobre. Portanto, a primeira etapa do processo de transferência de substrato consiste na remoção do filme de grafeno crescido sobre um dos lados da folha de cobre. Para isso, uma fina camada de *poly(methyl methacrylate)* (PMMA) é depositada sobre o grafeno de um dos lados da folha de cobre, ao passo que o filme de grafeno do lado desprotegido é removido por um plasma de O₂ de baixa pressão. Nesse caso, foi utilizado o PMMA 950 C4, da MicroChem, cuja deposição por *spin coating* resultou em um filme com espessura da ordem de 500 nm. Além de proteger o grafeno do lado coberto durante a exposição ao plasma de oxigênio, essa camada de PMMA também possui a finalidade de dar sustentação mecânica ao filme de grafeno após a remoção do substrato de cobre.

Para realizar a remoção do substrato de cobre abaixo do grafeno coberto por PMMA, o conjunto cobre/grafeno/PMMA é deixado por 24 horas em uma solução aquosa de persulfato de amônio (0,1 M), como está ilustrado na primeira imagem da Figura 4.2. Após a remoção completa do cobre, a membrana de grafeno/PMMA é lavada em múltiplos banhos de água deionizada (DI), como está ilustrado na segunda imagem da Figura 4.2, a fim de limpar resíduos de persulfato de amônio remanescentes sob o grafeno. Em particular, essa etapa de limpeza é extremamente crítica porque ao longo desse processo, o filme de grafeno pode sofrer danos mecânicos significativos, dada a sua fragilidade. Sequencialmente, um substrato de Si/SiO₂, previamente limpo por um plasma de O₂ de baixa pressão, é utilizado para “pescar” a fina membrana de grafeno/PMMA. Então, o substrato é secado com um sopro de N₂ gasoso, de modo a evitar que água fique aprisionada na interface entre o grafeno e a superfície do SiO₂.

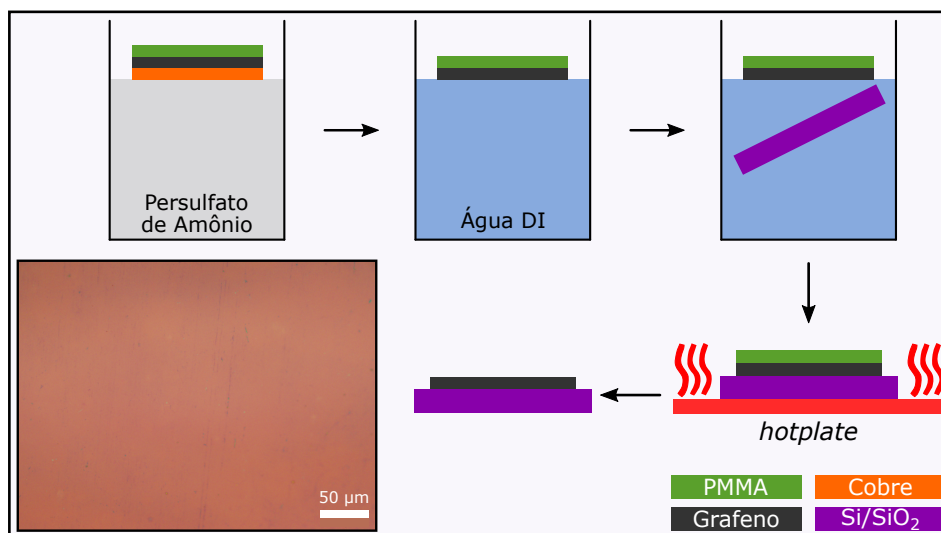


Figura 4.2: Ilustração do processo de transferência do grafeno desde o cobre para substratos de Si/SiO₂. Após a corrosão do filme de grafeno crescido sobre um dos lados da folha de cobre, o conjunto cobre/grafeno/PMMA é colocado em uma solução aquosa de persulfato de amônio, que promove a remoção do substrato de cobre. Após a remoção do cobre, a membrana de grafeno/PMMA é lavada em múltiplos banhos de água DI (deionizada) e, então, ela é “pescada” por um substrato de Si/SiO₂, sobre o qual o grafeno ficará depositado. Em seguida, o substrato é aquecido em um *hotplate* com o intuito de promover um melhor assentamento do filme de grafeno sobre a superfície do SiO₂. Por fim, o filme de PMMA é removido em um banho de acetona e a imagem exibida no canto inferior esquerdo da figura exemplifica um filme de grafeno transferido para um substrato de Si/SiO₂ por esse método ilustrado.

A etapa de secagem com N₂ gasoso citada anteriormente é de suma importância porque a água que eventualmente fica aprisionada entre o grafeno e o substrato acarreta em uma má adesão do material à superfície do SiO₂. Por conta disso, as regiões do filme de grafeno mal aderidas à superfície do substrato são removidas juntamente com o PMMA durante a

remoção dessa película. Consequentemente, o filme de grafeno fica cheio de falhas, o que o torna impróprio para o processamento de dispositivos. Além disso, também vale ressaltar que o tratamento por plasma de oxigênio, ao qual o substrato é submetido durante sua limpeza, é importante porque ele torna a superfície do SiO₂ hidrofílica. Desse modo, enquanto a membrana de grafeno/PMMA é “pescada” pelo substrato de Si/SiO₂, a água se espalha de maneira mais homogênea sobre a superfície do SiO₂, o que promove uma transferência mais uniforme do filme de grafeno para a superfície desse substrato [125].

Devido à alta temperatura ($\sim 1000^\circ\text{C}$) envolvida no crescimento do filme de grafeno por CVD, a superfície da folha de cobre passa por um processo de reconstrução e, como consequência disso, ela se torna rugosa [125]. Portanto, o filme de grafeno adquire a mesma morfologia rugosa da folha de cobre ao ser crescido sobre sua superfície e a mantém até mesmo depois de ser transferido para o substrato de Si/SiO₂. Nessas condições, o filme de grafeno não se adere completamente ao substrato. Nas regiões onde ele não faz contato direto com a superfície do SiO₂, a morfologia do filme de grafeno é comprometida porque parte dele removido juntamente com o PMMA [126]. Para contornar esse problema, logo após a transferência de substrato a amostra contendo o grafeno coberto por PMMA é aquecida por aproximadamente 30 minutos em um *hotplate*, cuja temperatura é mantida em 180°C , como está ilustrado na Figura 4.2. Em razão disso, o PMMA se torna mais flexível, o que permite uma melhor acomodação do filme de grafeno sobre a superfície do substrato que, por sua vez, resulta em uma maior área de contato entre as partes [127].

Em sequência à etapa de tratamento térmico, a amostra é deixada por 24 horas em um banho de acetona para remover o filme de PMMA. Após esse período, a amostra é lavada sequencialmente em álcool isopropílico e em água DI. A imagem apresentada no canto inferior esquerdo da Figura 4.2 traz como exemplo uma determinada área de um filme de grafeno adquirido da Graphene Supermarket, sobre folha de cobre, e transferido para o substrato de Si/SiO₂ segundo o procedimento descrito acima. Essa imagem mostra uma extensa região uniforme, limpa e sem falhas morfológicas do filme de grafeno, na qual os dispositivos são processados.

4.3 Fabricação dos Dispositivos de Grafeno CVD por Fotolitografia

Os dispositivos de grafeno CVD produzidos nesse trabalho foram processados por fotolitografia baseada em escrita direta a laser, utilizando o equipamento Microtech Laserwriter LW405 [128]. Basicamente, esse equipamento utiliza um feixe de laser com comprimento de onda de 405 nm para criar um padrão desejado sobre a superfície de uma amostra. Para isso, a amostra é coberta por um polímero sensível à luz ultravioleta, denominado fotorresiste, e através da exposição seletiva de determinadas regiões desse polímero ao feixe de laser, o padrão estabelecido previamente é reproduzido na superfície da amostra.

A Figura 4.3 ilustra esquematicamente o processo de fabricação dos dispositivos de grafeno CVD adotado nesse trabalho. Inicialmente, o filme de grafeno é coberto pelo fotorresiste S1805, da MicroChem, que então é espalhado sobre a superfície da amostra por *spin coating*. Esse processo de *spin coating* é feito durante 60 segundos e a uma velocidade de 8000 rotações por minuto (rpm), o que resulta em um filme de fotorresiste com espessura da ordem de 400 nm. Em seguida, a amostra é deixada por 60 segundos em um *hotplate*, cuja temperatura é mantida fixa em 115°C, para realizar a cura do fotorresiste, que tem por objetivo eliminar o excesso de solvente do polímero.

A imagem apresentada na Figura 4.3 (a) esquematiza a amostra coberta pelo fotorresiste, logo após o procedimento de cura descrito acima. O filme de grafeno não está exibido nessa imagem, visto que ele está depositado sobre a superfície do substrato de Si/SiO₂ e está coberto pela camada de fotorresiste. Em seguida, a padronização dos dispositivos em regiões do filme de grafeno previamente escolhidas é feita por fotolitografia. A camada de fotorresiste que protege essas regiões é sensibilizada pela exposição ao feixe de laser, como está indicado na Figura 4.3 (b) pela mudança de coloração dessa camada de fotorresiste. As regiões sensibilizadas são então removidas pelo revelador MF-26A, da Microposit. Posteriormente, o grafeno exposto é removido por um plasma de O₂ de baixa pressão, restando intactamente apenas o grafeno protegido pela camada fotorresiste não exposta ao feixe de laser durante a padronização. Após essa etapa de corrosão por plasma, a camada de fotorresiste não sensibilizada é removida com Remover PG, da MicroChem, e a Figura 4.3 (c) ilustra o dispositivo de grafeno padronizado, imediatamente após a remoção do polímero.

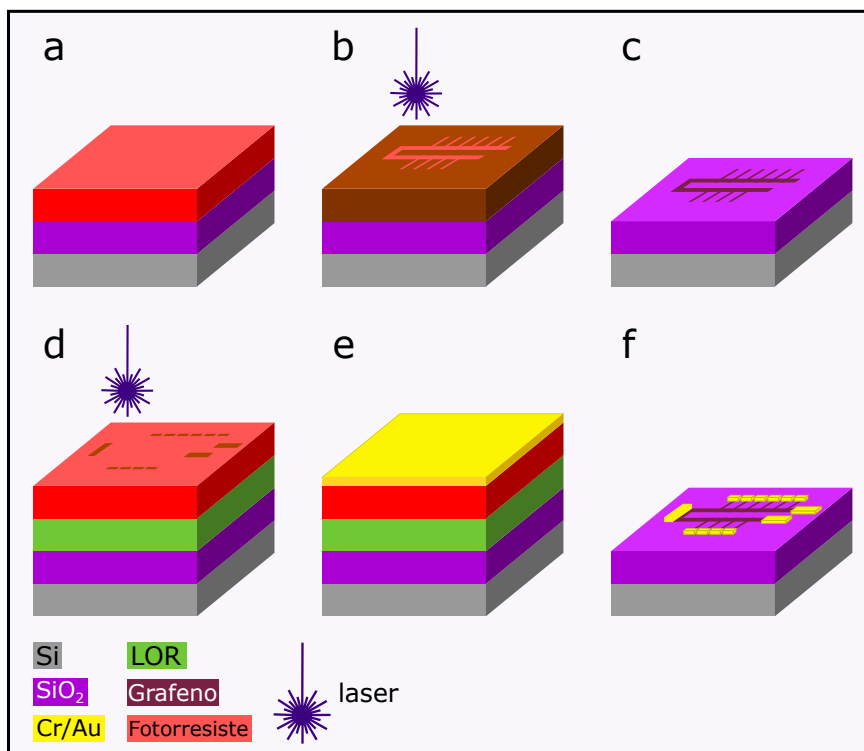


Figura 4.3: Ilustração esquemática das etapas envolvidas no processamento dos dispositivos de grafeno. A imagem (a) ilustra a amostra logo após o processo de cura do fotorresiste e em (b) está esquematizado o processo de padronização do dispositivo de grafeno, feito por fotolitografia. Por sua vez, a imagem (c) ilustra a amostra logo após as etapas de revelação das regiões sensibilizadas pelo laser, remoção do grafeno exposto e do fotorresiste não sensibilizado. Em (d) está ilustrado o processo de fotolitografia que faz a padronização dos contatos metálicos e a imagem (e) esquematiza a etapa de metalização da amostra, na qual cromo e ouro são sequencialmente evaporados termicamente sobre a amostra. Por fim, a imagem (f) ilustra esquematicamente o dispositivo de grafeno logo após a etapa de *lift-off*.

Após a etapa de padronização do dispositivo, um segundo processo de fotolitografia é realizado para definir os contatos metálicos sobre o grafeno. Para tal, a amostra é coberta por LOR 5B, um resiste não-fotossensível da MicroChem, que também é espalhado sobre ela por *spin coating*. Nesse procedimento, a camada de LOR é espalhada e uniformizada sobre a superfície da amostra a uma velocidade de 3000 rpm, durante 45 segundos, resultando assim em uma camada com aproximadamente 500 nm de espessura. Em sequência, realiza-se a etapa de cura do LOR, na qual a amostra é mantida durante 5 minutos em um *hotplate* à 180°C. Logo em seguida, a amostra é coberta por uma camada de fotorresiste S1805, seguindo o mesmo protocolo descrito anteriormente. A Figura 4.3 (d) esquematiza o processo de padronização dos contatos elétricos e nessa imagem, as áreas em marrom presentes na camada de fotorresiste indicam as regiões do polímero sensibilizadas pelo feixe de laser, que são posteriormente removidas pelo revelador MF-26A.

Como mencionado anteriormente, o LOR é um resiste não-fotossensível, ou seja, ele não é sensibilizado pelo feixe de laser no processo de fotolitografia. No entanto, o LOR é solúvel em reveladores padrões utilizados nesse tipo de processo, como o MF-26A, por exemplo. Por conta disso, durante o processo de revelação, o fotorresiste revelado deixa exposta a camada de LOR logo abaixo dele que, por sua vez, é removida ao entrar em contato com o MF-26A. Além disso, a taxa de corrosão lateral do LOR é maior do que a taxa de corrosão lateral do fotorresiste, diante à exposição ao revelador. Portanto, durante o processo de revelação, a ação do LOR se dá criando reentrâncias abaixo da camada de fotorresiste, o que facilita a remoção da camada metálica posteriormente depositada sobre a superfície da amostra.

A metalização da amostra se dá logo após a etapa de padronização dos contatos elétricos. Para isso, uma camada de 5 nm de cromo é evaporada termicamente sobre sua superfície e, em seguida, é feita a evaporação de uma camada de ouro com 100 nm de espessura. Nesse caso, a fina camada de cromo é utilizada apenas para promover a adesão do ouro ao substrato e a Figura 4.3 (e) ilustra esquematicamente a amostra após essa etapa de metalização. Por fim, a última etapa do processo de fabricação dos dispositivos consiste na remoção da camada metálica não aderida ao grafeno ou ao substrato. Para isso, a amostra é colocada em um banho de Remover PG a fim de remover as camadas de LOR e de fotorresiste remanescentes. Com isso, a camada metálica depositada sobre esses polímeros é juntamente removida com eles, em um processo conhecido como *lift-off*. A Figura 4.3 (f) esquematiza a amostra após o processo de *lift-off* e, por sua vez, a Figura 4.4 exemplifica uma amostra produzida nesse trabalho, a qual contém dois dispositivos de grafeno.

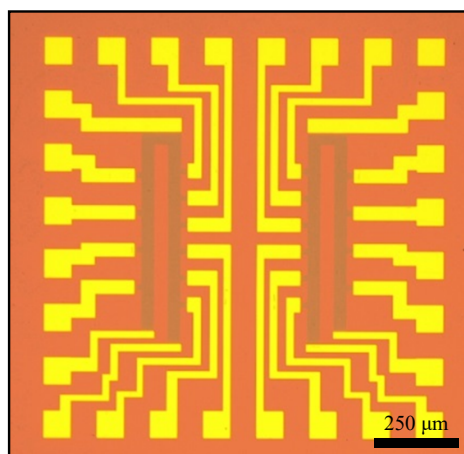


Figura 4.4: Exemplo de uma amostra produzida nesse trabalho, na qual foram processados dois dispositivos de grafeno, seguindo os procedimentos descritos nessa seção. Para a fabricação dessa amostra, foi utilizado um filme de grafeno adquirido comercialmente da Graphene Platform.

Vale ressaltar que a amostra apresentada na Figura 4.4 foi produzida na *École Polytechnique Fédérale de Lausanne*, localizada na Suíça, dentro do contexto do projeto *MedicOnChip*. Nesse caso, os dispositivos foram processados em larga escala a partir de filmes de grafeno adquiridos comercialmente da Graphene Platform, os quais foram comprados já transferidos para substratos de Si/SiO₂ [129]. Esse procedimento foi adotado com o intuito de validar a associação da tionina com dispositivos de grafeno produzidos em massa.

4.4 Funcionalização do Grafeno com Tionina

O protocolo de funcionalização adotado nesse trabalho está esquematizado na Figura 4.5 e foi estabelecido da seguinte maneira. Inicialmente, foi preparada uma solução de cloreto de tionina, adquirida comercialmente da Santa Cruz Biotechnology, para a qual água deionizada (DI) é utilizada como solvente. Então, essa solução inicial é dividida em outros recipientes menores, nos quais as amostras são funcionalizadas por imersão. O processo de funcionalização foi executado a uma temperatura de $(25,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, mantida constante por banho-maria. Após esse processo, as amostras foram sequencialmente lavadas em água DI e secadas por um sopro de N₂ gasoso. É importante destacar que a água DI utilizada para a limpeza das amostras também era mantida a $(25,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ para garantir que tanto a funcionalização quanto a limpeza das amostras fossem realizadas a uma mesma temperatura. Esse protocolo foi executado sistematicamente de tal forma para assegurar que todas as amostras fossem funcionalizadas sob condições idênticas.

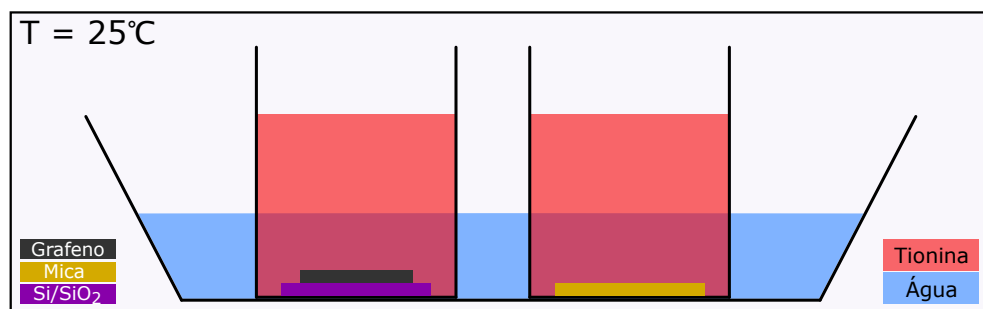


Figura 4.5: Ilustração esquemática do processo de funcionalização do grafeno e da mica com tionina. Esse processo foi realizado em banho-maria com o intuito de manter por volta de 25°C a temperatura da solução de funcionalização.

Em um primeiro momento, duas amostras de grafeno mecanicamente esfoliado foram funcionalizadas em uma solução de cloreto de tionina com concentração de 1 mM. Uma amostra foi funcionalizada por 10 segundos, ao passo que a outra foi funcionalizada por 30 segundos. Con-

tudo, observou-se que para essa concentração as amostras adquiriam um alto grau de cobertura superficial, mesmo para tempos curtos de funcionalização. Isso, por sua vez, impede um estudo mais detalhado da evolução temporal da cobertura e da conformação das moléculas de tionina sobre o grafeno. Entretanto, sabe-se que a cinética de crescimento de sistemas moleculares autoconstruídos é mais lenta quanto menor for a concentração da solução de funcionalização [80]. Em vista disso, optou-se então por utilizar soluções de tionina com concentração de 10 μM , ou seja, 100 vezes mais diluídas em relação à primeira.

Portanto, seguindo o protocolo de funcionalização descrito acima, as amostras de grafeno esfoliado usadas nas medidas de AFM foram funcionalizadas por 2, 5, 10, 20, 30, 60, 70, 80, 90, 100, 120 e 180 minutos. Para estudos *via* espectroscopia Raman, outras cinco amostras de grafeno esfoliado foram utilizadas, as quais foram funcionalizadas por 10, 30, 90, 120 e 180 minutos. Além disso, dispositivos de grafeno CVD foram utilizados nesse trabalho para estudos dos efeitos da tionina nas propriedades de transporte elétrico do grafeno. Para isso, os dispositivos foram funcionalizados por 2, 10, 30, 60, 80, 90, 100, 120 e 180 minutos.

Por fim, é sabido que a orientação (paralela ou perpendicular) de moléculas orgânicas depende fortemente da natureza (hidrofílica ou hidrofóbica) do substrato no qual elas estão depositadas [130]. Além disso, sabe-se também que o grafeno é um substrato hidrofóbico, enquanto a mica é um substrato hidrofílico. Portanto, nesse trabalho também foram realizados experimentos adicionais de deposição de tionina sobre mica, adquirida comercialmente da SPI Supplies, para comparar a influência da natureza do substrato na conformação das moléculas de tionina. Para tal, os substratos de mica foram funcionalizados por 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120 e 180 minutos.

Estruturas Autoconstruídas de Tionina sobre Grafeno: Formação, Organização e Efeito de Dopagem

A formação de sistemas autoconstruídos de tionina sobre grafeno possui idiosincrasias interessantes que serão abordadas neste capítulo. Medidas de microscopia de força atômica mostram que, com a solução de funcionalização adequada e com o tempo apropriado de deposição, as moléculas de tionina formam estruturas altamente organizadas que seguem as orientações cristalográficas do grafeno. Entretanto, essa rica fenomenologia não é observada quando mica é utilizada como substrato para a deposição molecular. Em relação às propriedades eletrônicas do grafeno, cálculos por DFT preveem uma transferência de carga entre as partes, a qual é confirmada por medidas de transporte elétrico, e sugerem que a interação grafeno-tionina se dá por ligações de hidrogênio. Essa última hipótese é verificada experimentalmente por espectroscopia Raman, que revela a natureza não-covalente da interação entre os compostos. Por fim, a adsorção da tionina sobre o grafeno afeta a mobilidade dos portadores de carga do material, segundo um comportamento que se mostra altamente dependente da cobertura molecular.

5.1 Observações Preliminares da Adsorção de Tionina sobre o Grafeno

A primeira tentativa de se observar a deposição de moléculas de tionina sobre a superfície do grafeno foi realizada em uma amostra de grafeno mecanicamente esfoliado, cuja imagem de topografia está exibida na Figura 5.1 (a). Para tal, essa amostra foi funcionalizada com tionina por 10 segundos em uma solução com concentração de 1 mM e a Figura 5.1 (b) mostra

a superfície do grafeno após a funcionalização. Essa imagem revela que já na primeira tentativa de funcionalização, ocorreu a formação de sistemas autoconstruídos de tionina sobre o grafeno, cuja cobertura superficial é aproximadamente uniforme sobre toda a extensão do floco.

Em sequência, a Figura 5.1 (c) apresenta a imagem de topografia da região do floco de grafeno delimitada pelo quadrado branco apresentado na Figura 5.1 (b). Nessa imagem, as regiões mais escuras correspondem ao substrato de grafeno, enquanto as regiões mais claras correspondem às estruturas compostas por moléculas de tionina. Usando o *Gwyddion*, um *software* para processamento de imagens, foi criada uma máscara (verde) para marcar na imagem apresentada na Figura 5.1 (c) as áreas da superfície do grafeno cobertas com tionina. Essas regiões estão destacadas em verde na Figura 5.1 (d). Portanto, a cobertura superficial com tionina, dada pela razão entre a área total destacada em verde ($0,88 \mu\text{m}^2$) e a área de grafeno apresentada nessa imagem ($2,56 \mu\text{m}^2$), é da ordem de 34%.

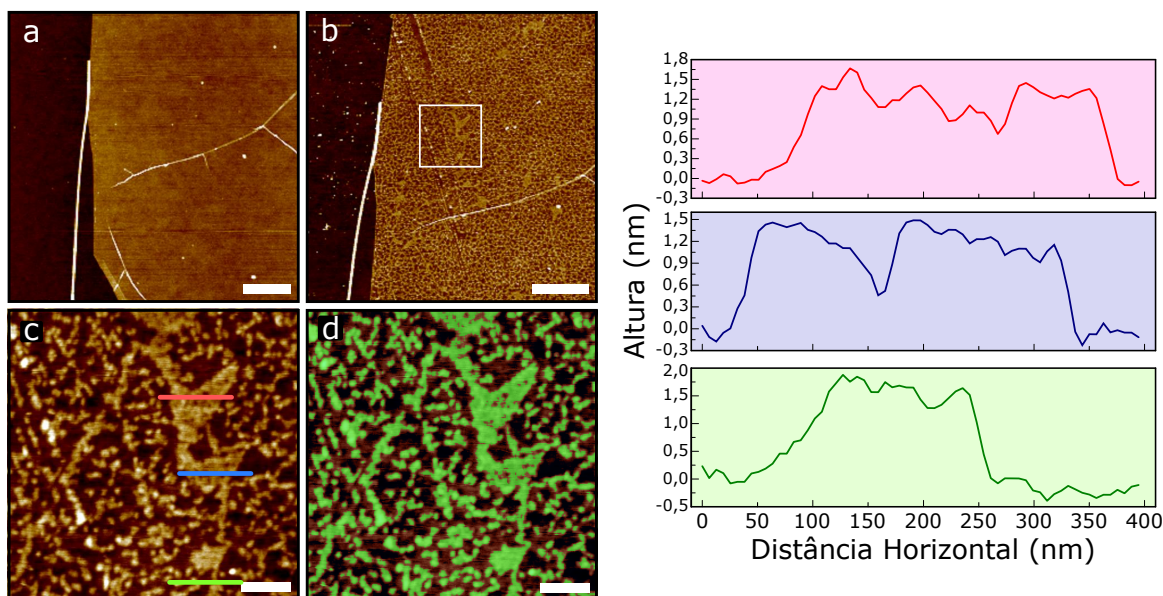


Figura 5.1: Imagens de topografia, obtidas *via* AFM operado no *modo peak force tapping*, da superfície de uma amostra de grafeno mecanicamente esfoliado, funcionalizado com tionina por 10 segundos. A imagem (a) mostra a superfície do grafeno antes da funcionalização com tionina, enquanto a imagem (b) mostra a superfície do grafeno após esse processo. A imagem (c) traz em destaque a região da superfície do grafeno delimitada pelo quadrado branco exibido na imagem (b). Por sua vez, as regiões realçadas em verde exibidas na imagem (d) apresentam a máscara utilizada para estimar a cobertura superficial do grafeno com tionina. Por fim, os perfis de altura traçados em vermelho, azul e verde, exibidos à direita na figura, mostram, respectivamente, a altura da tionina em relação ao grafeno ao longo das linhas vermelha, azul e verde. Nas imagens (a) e (b), as barras de escala brancas representam $1 \mu\text{m}$, ao passo que nas imagens (c) e (d), as barras de escala brancas representam 200 nm .

A Figura 5.1 apresenta ainda, à direita, os perfis de altura das três linhas sólidas exibidas na Figura 5.1 (c). Os perfis traçados em vermelho, azul e verde trazem respectivamente como

exemplo, a altura da tionina em relação ao grafeno ao longo das linhas vermelha, azul e verde. Nesse caso, a altura da superfície do grafeno foi definida como 0 nm. Portanto, de acordo com os perfis de altura apresentados, é razoável estimar que a altura da camada de tionina em relação ao grafeno é da ordem de $(1,5 \pm 0,3)$ nm já que, considerando os três casos, os valores de altura medidos variam majoritariamente nessa faixa.

Com o intuito de verificar a progressão da cobertura superficial do grafeno com tionina, uma segunda amostra de grafeno esfoliado foi funcionalizada por 30 segundos, também em uma solução com concentração de 1 mM. A Figura 5.2 (a) exibe a imagem de topografia de certa parte desse floco de grafeno antes da funcionalização com tionina e a Figura 5.2 (b) mostra essa mesma região do floco após a funcionalização. Vale ressaltar que, tanto na imagem (a) quanto na imagem (b) da Figura 5.2, a região mais escura, à direita nessas imagens, corresponde ao substrato de SiO_2 . Portanto, a Figura 5.2 (b) mostra que um filme molecular de tionina bastante uniforme, cobrindo praticamente toda a superfície do grafeno, foi formado mesmo para um tempo relativamente curto de funcionalização.

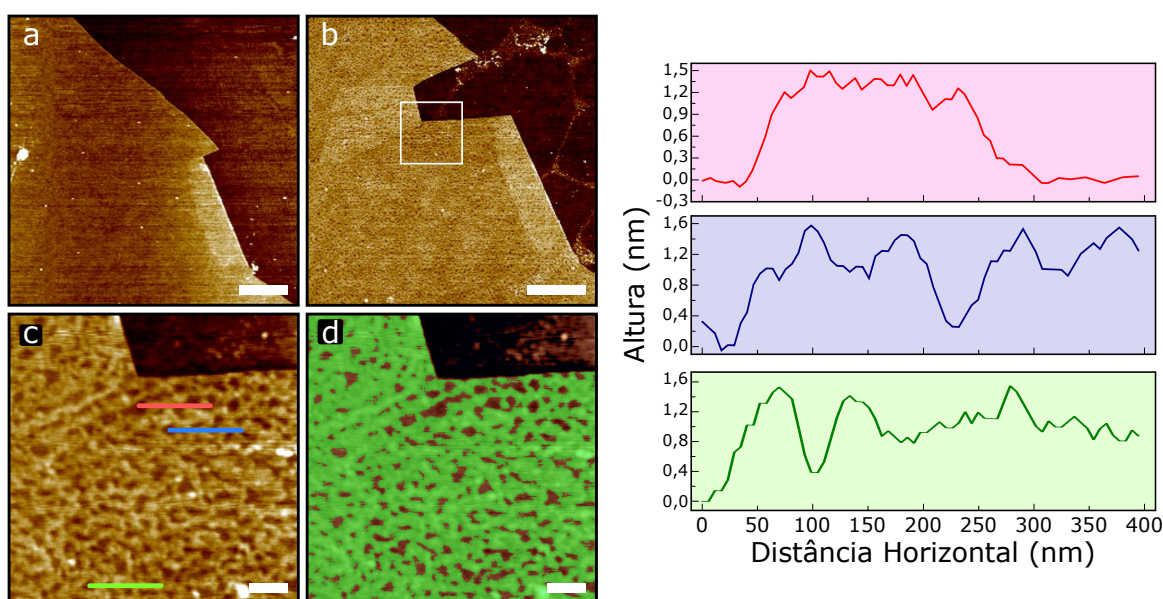


Figura 5.2: Imagens de topografia, obtidas *via* AFM operado no *modo peak force tapping*, da superfície de uma amostra de grafeno mecanicamente esfoliado, funcionalizado com tionina por 30 segundos. A imagem (a) mostra a superfície do grafeno antes da funcionalização com tionina, enquanto a imagem (b) mostra a superfície do grafeno após essa etapa. A imagem (c) destaca a região da superfície do grafeno restringida pelo quadrado branco exibido na imagem (b). As regiões realçadas em verde exibidas na imagem (d) mostram a máscara utilizada para medir a cobertura superficial do grafeno com tionina. Por fim, os perfis de altura traçados em vermelho, azul e verde, exibidos à direita na figura, mostram, respectivamente, a altura da tionina em relação ao grafeno ao longo das linhas vermelha, azul e verde. Nas imagens (a) e (b), as barras de escala brancas representam $2 \mu\text{m}$, ao passo que nas imagens (c) e (d), as barras de escala brancas representam 200 nm.

A formação do filme molecular composto por moléculas de tionina fica mais evidente na Figura 5.2 (c), que apresenta a imagem de topografia da região do floco de grafeno limitada pelo quadrado branco exibido na Figura 5.2 (b). Por meio dessa imagem, nota-se que com apenas 30 segundos de funcionalização, as moléculas de tionina formaram uma estrutura autoconstruída altamente empacotada sobre a superfície do grafeno. A cobertura superficial do grafeno com tionina é obtida repetindo o mesmo procedimento utilizado anteriormente. A máscara utilizada para tal está apresentada na Figura 5.2 (d) e sua área mede aproximadamente $1,63 \mu\text{m}^2$. Portanto, como a área de grafeno apresentada nessa imagem mede em torno de $1,97 \mu\text{m}^2$, isso implica em uma cobertura superficial com tionina da ordem de 83%.

Por último, à direita na Figura 5.2 estão apresentados os perfis de altura das três linhas sólidas apresentadas na Figura 5.2 (c). Outra vez, os perfis traçados em vermelho, azul e verde mostram, como exemplo, a altura da tionina em relação ao grafeno ao longo das linhas vermelha, azul e verde, respectivamente. Portanto, de acordo com esses três perfis de altura apresentados, a altura média da tionina em relação ao grafeno, definido novamente como 0 nm, é da ordem de $(1,3 \pm 0,3)$ nm nesse caso.

Em resumo, os resultados apresentados até aqui mostram que para 10 segundos de funcionalização, a cobertura superficial do grafeno com tionina é da ordem de 34% e a altura média da camada molecular varia na faixa de $(1,5 \pm 0,3)$ nm. Já para 30 segundos de funcionalização, a cobertura superficial é de aproximadamente 83%, enquanto a altura média da camada de tionina em relação ao grafeno é da ordem de $(1,3 \pm 0,3)$ nm. Primeiramente, esses resultados mostram que um tempo maior de funcionalização resulta em uma maior cobertura superficial com tionina. Além disso, a altura média da camada de tionina nesses dois casos é consideravelmente próxima do comprimento da molécula (1,2 nm). Portanto, esse é um forte indicativo de que para a concentração de 1 mM, as moléculas de tionina se depositam perpendicularmente em relação à superfície do grafeno, havendo apenas a formação de monocamadas nos dois casos.

Para verificar os efeitos da funcionalização do grafeno com tionina, medidas complementares de espectroscopia Raman foram realizadas nas duas amostras utilizadas nas medidas de AFM. As Figuras 5.3 (a)-(b) mostram, respectivamente, os resultados obtidos para as amostras funcionalizadas por 10 e por 30 segundos. Em ambos os casos, o espectro Raman do grafeno antes da funcionalização com tionina está apresentado em vermelho, enquanto o espectro do grafeno após a funcionalização está exibido em azul. A Figura 5.3 comprova que as amostras utilizadas nos testes preliminares de funcionalização com tionina são de fato compostas por

monocamadas de grafeno livres de defeitos estruturais. Isso é justificado pelo fato de que a banda G' do grafeno é ajustável por apenas uma função lorentziana e também pela ausência da banda D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) nos espectros [103, 104]. Vale ainda ressaltar que os quatro espectros Raman apresentados na Figura 5.3 estão normalizados pela banda G do grafeno, isto é, essa banda possui a mesma intensidade em todos eles.

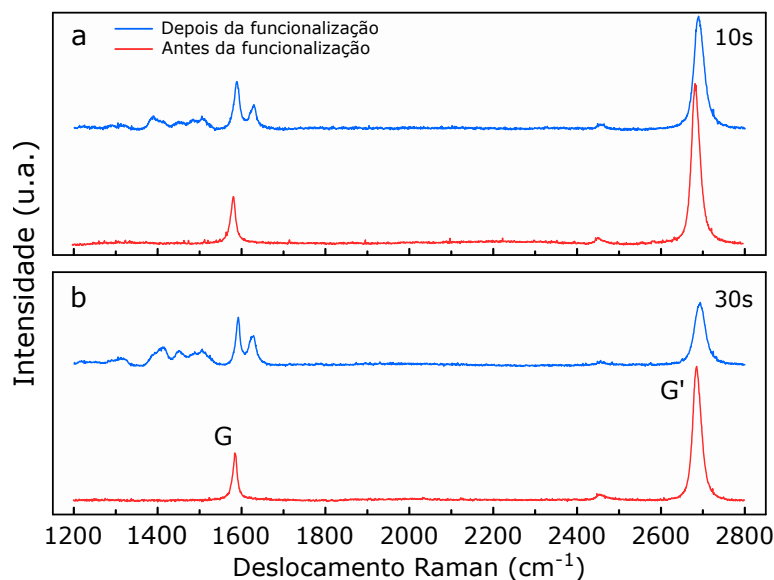


Figura 5.3: Espectros Raman das duas amostras de grafeno utilizadas nas medidas de AFM, antes (espectros em vermelho) e depois (espectros em azul) da funcionalização com tionina. As imagens (a) e (b) exibem, respectivamente, os espectros Raman das amostras funcionalizadas por 10 e por 30 segundos, os quais estão todos normalizados pela banda G do grafeno.

Os espectros Raman apresentados nas duas imagens da Figura 5.3 fornecem duas informações importantes acerca da interação grafeno-tionina. A primeira delas é em relação a uma transferência de carga da molécula para o grafeno e a segunda é concernente à natureza, covalente ou não-covalente, dessa interação. A razão entre as intensidades das bandas G' e G do grafeno, $I(G')/I(G)$, depende da concentração de portadores de carga no material. Portanto, essa razão pode ser utilizada como meio para medir dopagem no grafeno. No geral, $I(G')/I(G)$ diminui à medida que carga é injetada no grafeno. No entanto, essa diminuição não faz distinção do tipo de portador, elétron ou buraco, envolvido nesse processo [106]. Contudo, por meio de medidas de transporte elétrico, é sabido que a tionina promove um efeito de dopagem tipo- n no grafeno [131]. Portanto, nas análises de dopagem feitas nessa seção *via* espectroscopia Raman, é assumido que os portadores de carga em questão são elétrons transferidos da tionina para o grafeno. Já a natureza da interação grafeno-tionina é revelada por meio da banda D do grafeno. Ligações covalentes com moléculas orgânicas levam os átomos de carbono no grafeno

da hibridização sp^2 para a configuração sp^3 que, por sua vez, resulta no surgimento de uma banda D bastante pronunciada [124].

Diante disso, as Figuras 5.3 (a)-(b) mostram que a interação grafeno-tionina é não-covalente, uma vez que, nos dois casos apresentados, a deposição molecular não introduz banda D no grafeno. Em relação à dopagem, a Figura 5.3 mostra que a amostra de grafeno funcionalizada por 10 segundos foi dopada pela tionina menos acentuadamente do que a amostra funcionalizada por 30 segundos. Isso é evidenciado pelo fato de que a diminuição da razão $I(G')/I(G)$ após a funcionalização é menor no primeiro caso do que no segundo. Vale lembrar que todos os espectros exibidos na Figura 5.3 estão normalizados pela banda G do grafeno, o que permite essa análise qualitativa.

Quantitativamente, a razão $I(G')/I(G)$ do espectro exibido em vermelho na Figura 5.3 (a) é da ordem de 3,37, ao passo que esse valor sofre uma queda de aproximadamente 30%, diminuindo para 2,35, após os 10 segundos de funcionalização. Já para a amostra de grafeno funcionalizada por 30 segundos, a razão $I(G')/I(G)$ sofre uma queda da ordem de 53% após a funcionalização. Nesse caso, $I(G')/I(G)$ valia aproximadamente 2,79 inicialmente e, após a funcionalização, esse valor é reduzido para 1,31. Essa observação concorda com o fato de que um processo mais longo de funcionalização implica em uma maior cobertura superficial com tionina que, por sua vez, resulta em uma maior transferência eletrônica para o grafeno.

A Tabela 5.1 resume os principais resultados obtidos nas medidas de AFM e de espectroscopia Raman, feitas nesse estudo preliminar da deposição de tionina sobre o grafeno. Essa tabela correlaciona com o tempo de funcionalização o grau de cobertura superficial com tionina, a altura média das moléculas em relação ao grafeno e também a queda percentual da razão entre as intensidades das bandas G' e G do grafeno, $\Delta I(G')/I(G)$, após a funcionalização.

Tabela 5.1: Cobertura superficial, altura média da tionina em relação ao grafeno e queda percentual da razão entre as intensidades das bandas G' e G do grafeno após a funcionalização com tionina, para as amostras funcionalizadas por 10 e por 30 segundos, respectivamente.

Tempo de Funcionalização (s)	Cobertura Superficial (%)	Altura Média da Tionina (nm)	$\Delta I(G')/I(G)$ (%)
10	34	$1,5 \pm 0,3$	30
30	83	$1,3 \pm 0,3$	53

Por fim, a Figura 5.4 destaca a região do espectro Raman do grafeno funcionalizado com tionina, na qual são observados os picos típicos da molécula ($1200 - 1700 \text{ cm}^{-1}$) [132]. Nas

Figuras 5.4 (a)-(b) estão exibidos, respectivamente, os espectros das amostras funcionalizadas por 10 e por 30 segundos, os quais estão normalizados pela banda G do grafeno. Nessas imagens, pode-se observar que a intensidade dos picos correspondentes à tionina é ligeiramente maior na amostra de grafeno funcionalizada por mais tempo (30 segundos). Isso é coerente com o fato de que a cobertura superficial com tionina é maior nessa amostra do que na amostra funcionalizada por 10 segundos. No entanto, uma análise mais minuciosa dos picos associados à tionina é deixada para a seção 5.4. Nessa seção, é realizada uma correlação dos picos observados na faixa de $1100 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ com as ligações químicas presentes na estrutura da molécula. Além disso, na seção 5.4 também é mostrado que esses picos se tornam mais intensos à medida que a cobertura superficial com tionina aumenta, até o ponto em que ocorre a saturação da cobertura molecular.

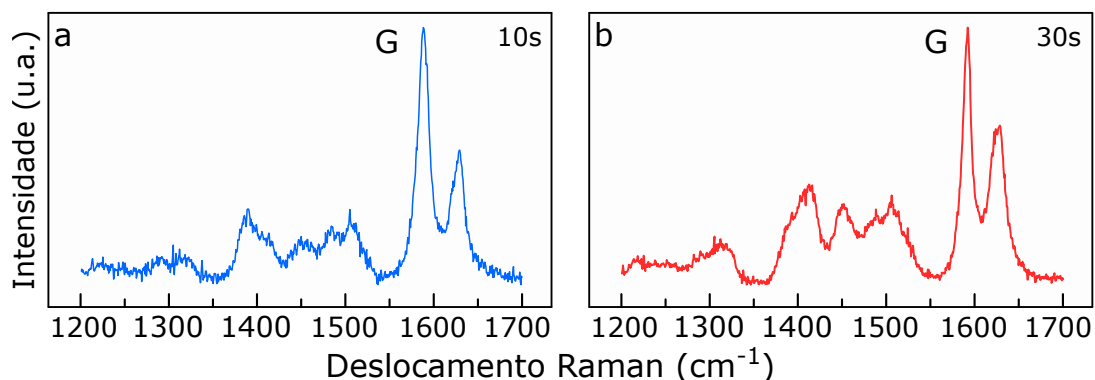


Figura 5.4: Destaque da região do espectro Raman do grafeno funcionalizado com tionina, na qual os picos associados à molécula são observados. As imagens (a) e (b) apresentam, respectivamente, os espectros Raman das amostras funcionalizadas por 10 e por 30 segundos, os quais estão normalizados pela banda G do grafeno.

5.2 Formação e Organização de Sistemas Autoconstruídos de Tionina sobre o Grafeno

No estudo preliminar da deposição de tionina sobre o grafeno, apresentado na seção anterior, foi constatado que soluções de funcionalização com concentração da ordem de 1 mM implicam em alta cobertura superficial, mesmo para tempos curtos de funcionalização (30 segundos). Isso, por sua vez, dificulta um acompanhamento gradativo da cobertura superficial do grafeno com tionina. Na formação de sistemas moleculares autoconstruídos, a concentração da solução de funcionalização está intimamente relacionada com a taxa de adsorção molecular, sendo essa

taxa menor para soluções menos concentradas [80]. Em outras palavras, a formação de sistemas moleculares autoconstruídos ocorre mais lentamente para soluções mais diluídas. Diante disso, no estudo apresentado nessa seção, as funcionalizações foram realizadas utilizando uma solução $100\times$ mais diluída, com concentração de $10\ \mu\text{M}$. Isso garante um processo mais lento de cobertura do grafeno com tionina, podendo esse ser observado de maneira progressiva.

A evolução completa do processo de autoconstrução de tionina sobre o grafeno está ilustrada na Figura 5.5. As imagens de topografia apresentadas de (a) até (l) correspondem a 12 amostras distintas de grafeno, cada uma associada a um tempo de funcionalização específico, que varia de 2 a 180 minutos. As alturas do substrato de SiO_2 e dos flocos de grafeno (G), assim como as alturas correspondentes ao comprimento (1) e ao dobro do comprimento (2) da molécula de tionina, estão indicados na escala de altura, localizada na parte inferior da Figura 5.5.

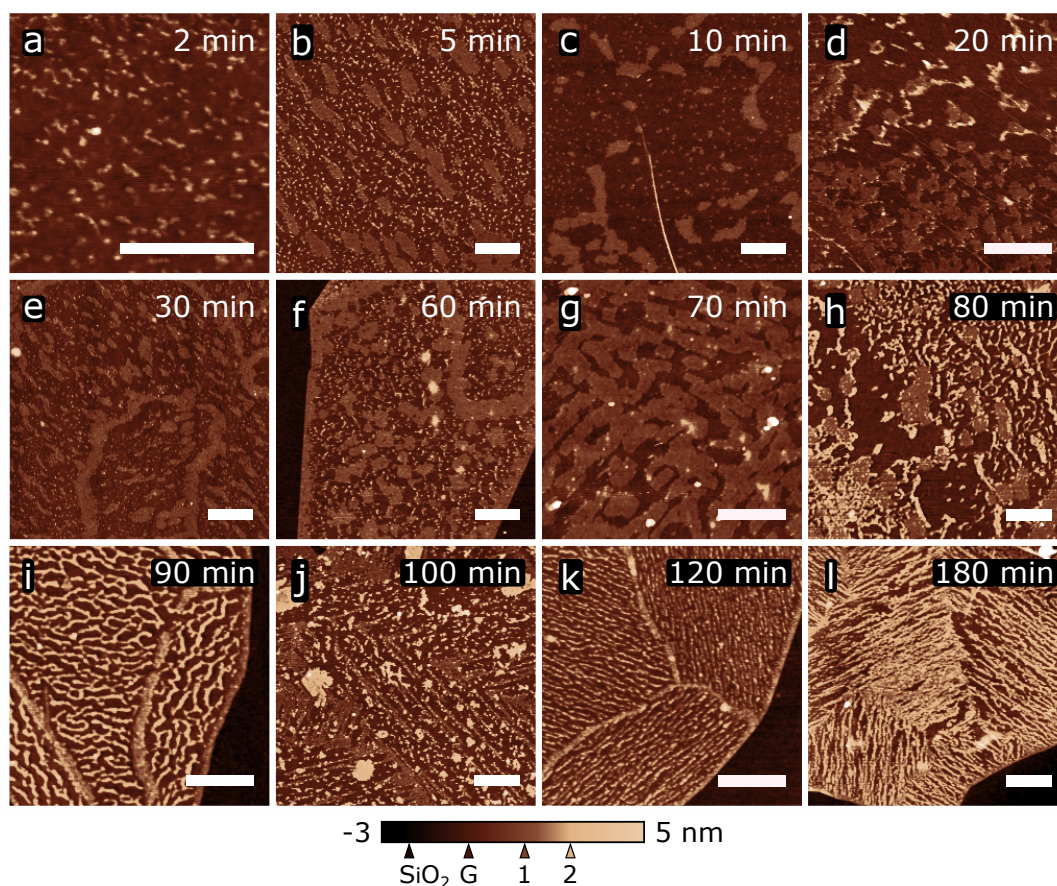


Figura 5.5: Imagens de topografia, obtidas *via* AFM operado no *modo peak force tapping*, de amostras de grafeno funcionalizadas com tionina ($10\ \mu\text{M}$). As imagens (a)-(l) apresentam, respectivamente, as imagens de topografia das amostras funcionalizadas por 2, 5, 10, 20, 30, 60, 70, 80, 90, 100, 120 e 180 minutos. Na escala de cor apresentada na parte inferior da figura, estão mostradas a altura do substrato de SiO_2 , a altura dos flocos de grafeno (G), e também as alturas de monocamadas (1) e de bicamadas (2) de tionina. Em todas as imagens, as barras de escala brancas representam 500 nm.

O processo de autoconstrução observado nas imagens (a)-(l) se desenvolve da seguinte forma. Inicialmente, ocorre o crescimento de centros de nucleação, os quais servem como ponto de partida para a formação do sistema molecular autoconstruído [87]. A Figura 5.5 (a) mostra que após 2 minutos de funcionalização, esses centros de nucleação são aparentes sobre a superfície do grafeno [86]. À medida que o processo de autoconstrução evolui, moléculas de tionina são aderidas aos centros de nucleação pré-existentes que, em vista disso, tornam-se maiores e se arranjam na forma de ilhas [76]. Essa etapa se desenrola até 70 minutos de funcionalização e está ilustrada nas imagens (b)-(g) da Figura 5.5.

A Figura 5.5 (h) destaca um ponto crucial do processo de autoconstrução da tionina. Essa imagem mostra que após 80 minutos de funcionalização, é observada uma transição para uma fenomenologia completamente distinta, na qual estruturas lineares autoconstruídas coexistem com os aglomerados em forma de ilha. No entanto, as imagens (i)-(l) da Figura 5.5 mostram que a conformação em estruturas lineares é consolidada para tempos de funcionalização superiores a 90 minutos, sendo esse o único tipo de organização molecular observado nessas imagens. Surpreendentemente, à medida que a amostra é funcionalizada por mais tempo, os filamentos de tionina tornam-se cada vez mais alinhados com direções altamente específicas.

Para determinar de maneira precisa a altura da tionina em relação ao grafeno nas conformações de ilhas e de filamentos, foram obtidas distribuições de altura para as imagens exibidas na Figura 5.5 usando o *Gwyddion*. As imagens (a)-(c) da Figura 5.6 mostram, respectivamente, distribuições normalizadas de altura representativas para cada regime observado: ilhas, transição e filamentos. Nessas três imagens, o pico azul representa a altura dos flocos de grafeno, convenientemente escolhida como 0 nm. Portanto, a posição dos outros picos está associada à espessura das estruturas autoconstruídas de tionina, organizadas em ilhas ou em filamentos, em relação à superfície do grafeno.

A Figura 5.6 (a) mostra que a distribuição de altura da tionina na conformação de ilhas está centrada em 1,1 nm, sendo essa altura consistente com o comprimento da molécula (1,2 nm). No regime transiente, ilustrado na Figura 5.6 (b), são observados dois picos para a altura da tionina, um centrado em 1,6 nm e o outro em 3,0 nm. A Figura 5.5 (h) mostra que no regime de transição, as duas formas de conformação da molécula, ilhas e filamentos, possuem alturas diferentes, sendo a altura da última estrutura maior do que a da primeira. Portanto, o pico rosa (1,6 nm) exibido na Figura 5.6 (b) está associado às ilhas de tionina, ao passo que o pico verde (3,0 nm) diz respeito às estruturas filamentosas. Por fim, a Figura 5.6 (c) mostra que

a espessura das estruturas filamentosas de tionina é da ordem de 2,4 nm, o que corresponde efetivamente ao dobro do comprimento da molécula. Portanto, esses resultados sugerem que as ilhas são compostas por monocamadas de tionina que se depositam perpendicularmente à superfície do grafeno, enquanto os arranjos filamentosos são formados estruturas cujo diâmetro corresponde à espessura de uma bicamada.

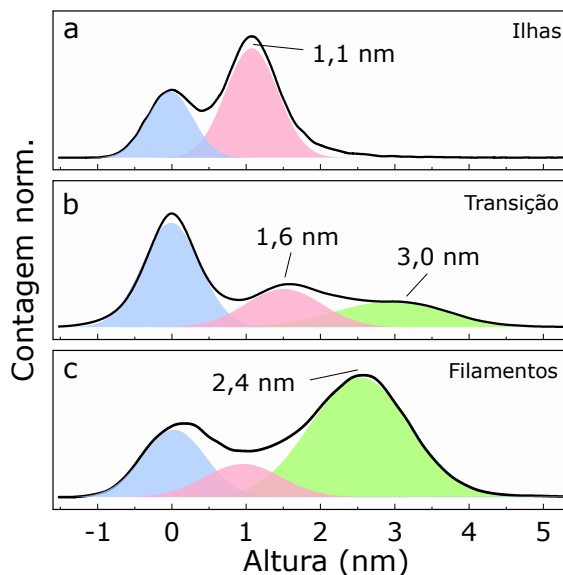


Figura 5.6: Distribuições normalizadas e representativas da altura da tionina sobre o grafeno. A imagem (a) apresenta a distribuição de altura típica para monocamadas de tionina arranjadas na forma de ilhas. A imagem (b) ilustra a distribuição de altura observada no regime de transição de ilhas para filamentos e a imagem (c) mostra a distribuição de altura padrão para bicamadas de tionina, organizadas na conformação filamentar. Nas três imagens, o pico azul representa a altura dos flocos de grafeno, ajustada em 0 nm por conveniência.

O panorama geral do processo de autoconstrução da tionina é consistente com o modelo de autoconstrução para elementos geometricamente frustrados, proposto por Lenz e Witten [82,83]. Nesse modelo, a competição entre frustração geométrica, que podem ser interações desfavoráveis entre moléculas, por exemplo, e interações moleculares atrativas governa a fase de agregação no processo de autoconstrução. Para regimes de baixa frustração, o processo de autoconstrução resulta em estruturas bidimensionais não-periódicas que se ramificam sobre a superfície do substrato. Por outro lado, no regime de alta frustração, o processo de autoconstrução resulta em estruturas densamente empacotadas, formando assim um filme molecular altamente contínuo e uniforme. Há ainda um regime intermediário, o qual é caracterizado pela formação de estruturas *quasi*-unidimensionais que se arranjam na forma de filamentos e que mantém essa regularidade em largas escalas de comprimento.

Diante disso, a autoconstrução da tionina sobre o grafeno segue uma tendência similar, na qual as ilhas podem ser associadas às estruturas bidimensionais não-periódicas, enquanto os filamentos correspondem às estruturas *quasi*-unidimensionais regulares. Nesse caso, a carga positiva da molécula provavelmente atua como um vínculo geométrico que desempenha um papel proeminente na transição de ilhas compostas por monocamadas moleculares para filamentos compostos por bicamadas. Inicialmente, a formação de ilhas de tionina é favorecida no regime de baixa cobertura superficial, uma vez que nessa situação a repulsão eletrostática entre as moléculas é baixa, o que implica em baixa frustração geométrica.

Contudo, no decorrer do processo de autoconstrução, moléculas de tionina são agregadas lateralmente às ilhas pré-existentes [76, 87], o que resulta em uma intensificação da repulsão eletrostática entre as moléculas que compõem essas ilhas. Isso culmina em um ponto crítico, no qual as ilhas de tionina se rearranjam de modo a minimizar o custo energético associado à essa adição molecular. Portanto, nesse ponto crítico, a adição lateral favorece a formação de estruturas moleculares mais finas, levando assim à organização filamentar composta por bicamadas de tionina. Além disso, a Figura 5.5 (1) mostra que essas estruturas filamentosas possuem a regularidade em larga escala de comprimento prevista por Lenz e Witten [82].

O modelo de autoconstrução proposto por Lenz e Witten também descreve adequadamente a formação do filme molecular autoconstruído de tionina para a concentração de 1 mM. Essa concentração 100× maior resulta em uma taxa de deposição molecular mais elevada sobre a superfície do grafeno [85, 86]. Em decorrência disso, a densidade de moléculas de tionina depositadas sobre o grafeno será maior, o que implica em uma repulsão eletrostática mais intensa entre essas moléculas. Por sua vez, isso caracteriza um regime de alta frustração geométrica, associado à formação de estruturas autoconstruídas densamente empacotadas [82]. Essa previsão concorda com o fato de que para a concentração de 1 mM, foi observada apenas uma extensa estrutura altamente compacta e uniforme de tionina sobre a superfície do grafeno, como mostra a Figura 5.2 (b). Mesmo no estágio intermediário de crescimento do filme molecular, não foi observada a conformação de ilhas ou de filamentos de tionina, como mostra a Figura 5.1 (b). Isso indica que a autoconstrução de tionina sobre o grafeno, para essa concentração específica, é conduzida essencialmente pelo regime de alta frustração geométrica.

O alinhamento dos filamentos de tionina em direções específicas sobre a superfície do grafeno é outro fato interessante observado nesse processo de autoconstrução. Para analisar a evolução desse alinhamento, utilizando o *software NanoScope Analysis*, foram medidos ângulos entre

vários filamentos de tionina, desde a transição para essa conformação até a sua consolidação completa. Desse modo, para cada imagem das Figuras 5.5 (h)-(l) foi plotado um histograma normalizado de ângulos entre vários filamentos de tionina, que estão exibidos respectivamente nas Figuras 5.7 (a)-(e). Os procedimentos utilizados para as medições dos ângulos entre os filamentos e para a obtenção dos histogramas estão descritos detalhadamente no Apêndice A.

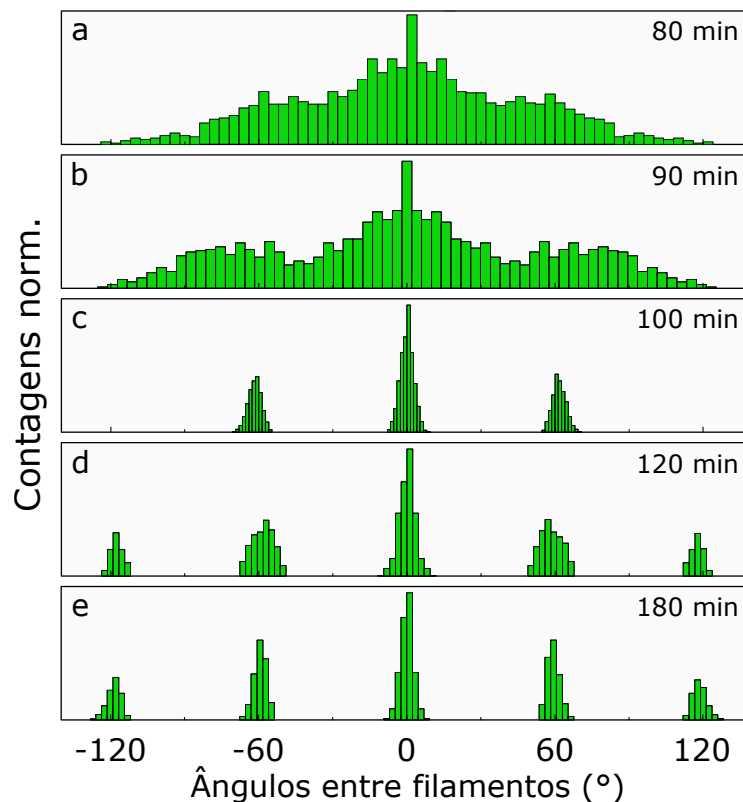


Figura 5.7: Distribuições normalizadas dos ângulos entre os filamentos autoconstruídos de tionina. As imagens (a), (b), (c), (d) e (e) correspondem, respectivamente, às amostras de grafeno funcionalizadas por 80, 90, 100, 120 e 180 minutos.

Os histogramas normalizados exibidos nas Figuras 5.7 (a)-(e) mostram claramente que a transição observada nas imagens de topografia, e quantificada nas distribuições de altura, é acompanhada por um alinhamento dos filamentos de tionina em direções altamente específicas. A Figura 5.7 (a) mostra que na transição de ilhas para filamentos, o que ocorre para 80 minutos de funcionalização, não há alinhamento entre os filamentos de tionina, uma vez que os ângulos entre eles estão distribuídos continuamente em uma faixa muito ampla. No entanto, essa configuração evolui à medida que o tempo de funcionalização aumenta gradativamente de 90 para 180 minutos. Inicialmente, dois picos protuberantes são observados para certos ângulos na Figura 5.7 (b). Essa evolução culmina em uma discretização completa das distribuições de

ângulos, as quais passam a exibir picos bem definidos localizados em múltiplos inteiros de $\pm 60^\circ$, como está ilustrado nas Figuras 5.7 (c)-(e). A localização desses picos indica que no regime de frustração geométrica intermediária, os filamentos moleculares de tionina seguem a simetria da orientação cristalográfica da superfície do grafeno. Mais uma vez, esse fato evidencia o ordenamento de longo alcance sugerido pelo modelo de Lenz e Witten para esse regime de frustração geométrica específico.

5.3 Efeito de Dopagem Tipo-N da Tionina no Grafeno

Uma questão importante acerca do processo de autoconstrução da tionina está relacionada em como essas estruturas autoconstruídas afetam as propriedades eletrônicas do grafeno. Na seção anterior foi mostrada a evolução temporal da conformação das moléculas de tionina sobre o grafeno. Por sua vez, essa seção é dedicada ao estudo da influência da deposição dessas moléculas nas principais propriedades de transporte elétrico do grafeno, como dopagem e mobilidade dos portadores de carga, por exemplo. Para isso, foram realizadas medidas da condutividade de dispositivos de grafeno CVD em função da tensão de *gate* aplicada, antes e depois da funcionalização com tionina. O processo de funcionalização foi executado utilizando uma solução com concentração de $10 \mu\text{M}$ e os dispositivos de grafeno foram funcionalizados por tempos distintos. O objetivo desse estudo consiste, basicamente, em correlacionar a quantidade de carga transferida para o grafeno e a variação da mobilidade dos dispositivos com a cobertura superficial com moléculas de tionina.

As Figuras 5.8 (a)-(i) mostram as curvas de condutividade, σ , em função da tensão de *gate*, V_G , para os dispositivos de grafeno CVD funcionalizados por 2, 10, 30, 60, 80, 90, 100, 120 e 180 minutos, respectivamente. Em cada imagem da Figura 5.8, a curva vermelha corresponde à condutividade do grafeno antes da funcionalização com tionina, enquanto a curva azul diz respeito à condutividade do grafeno pós-funcionalização. Vale ressaltar que as curvas de condutividade apresentadas nas imagens (a) e (d) da Figura 5.8 estão respectivamente multiplicadas por 10 e por 4,5. Isso foi feito para que as imagens (a)-(c) e (d)-(f) da Figura 5.8 pudessem ser apresentadas em uma mesma escala de condutividade.

Os resultados apresentados na Figura 5.8 mostram que para todos os tempos de funcionalização, a tionina promoveu um efeito de dopagem tipo-*n* no grafeno. Isso é constatado pelo fato de que em todos os casos, o ponto de neutralidade do grafeno (V_{PN}) se desloca para a

esquerda após a funcionalização, o que indica uma transferência de elétrons da tionina para o grafeno. Além disso, como $n = \alpha(V_G - V_{PN})$, sendo $\alpha = 7,2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}\text{V}^{-1}$, o deslocamento do ponto de neutralidade (ΔV_{PN}) após a funcionalização determina a densidade de elétrons (Δn) transferida para o grafeno nesse processo, sendo essa quantidade dada por $\Delta n = \alpha \Delta V_{PN}$ [114]. Portanto, a Tabela 5.2 relaciona, para cada tempo de funcionalização, o deslocamento do ponto de neutralidade do grafeno (ΔV_{PN}) e a densidade de elétrons transferida para o material (Δn) após a funcionalização com tionina. Ao deslocamento do ponto de neutralidade é atribuída uma variação de $\pm 1\text{V}$ que, por sua vez, resulta em uma incerteza de $\pm(0,07 \times 10^{12}) \text{ cm}^{-2}$ na transferência eletrônica da tionina para o grafeno.

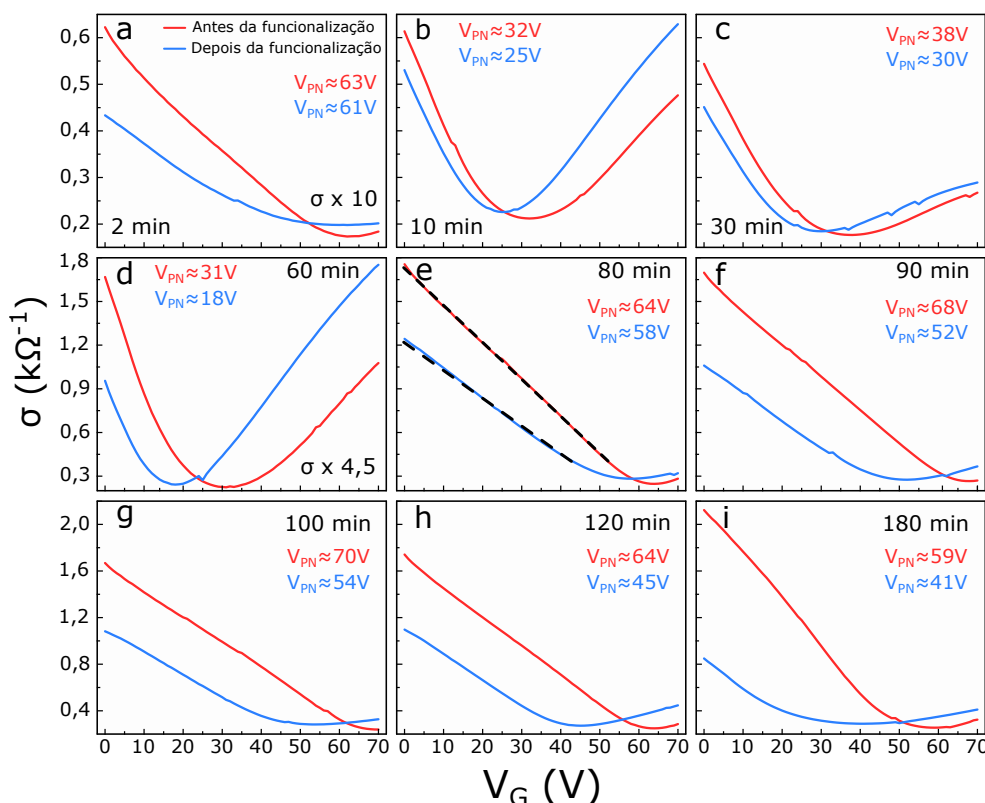


Figura 5.8: Curvas da condutividade, σ , dos dispositivos de grafeno CVD em função da tensão de *gate* aplicada, V_G , antes (curvas vermelhas) e depois (curvas azuis) da funcionalização com tionina. As imagens (a)-(i) apresentam, respectivamente, as curvas de condutividade dos dispositivos de grafeno funcionalizados por 2, 10, 30, 60, 80, 90, 100, 120 e 180 minutos. As curvas de condutividade apresentadas nas imagens (a) e (d) estão multiplicadas, respectivamente, por um fator de 10 e de 4,5.

O efeito de dopagem tipo- n observado pode ser entendido com base no fato de que a tionina possui um centro doador de elétrons localizado no átomo de enxofre. Desse modo, a molécula atua como um componente catiônico em compostos iônicos, nos quais o acetato (CH_3CO_2^-) e o cloreto (Cl^-) normalmente desempenham o papel do contra-íon. Portanto, uma situação

similar ocorre na associação grafeno-tionina. Nesse caso, o grafeno recebe elétrons da molécula, desempenhando dessa maneira o papel da espécie aniônica nessa associação.

Tabela 5.2: Deslocamento para a esquerda (ΔV_{PN}) do ponto de neutralidade do grafeno e densidade de elétrons (Δn) transferida para o grafeno para cada tempo de funcionalização.

Tempo de Funcionalização (min)	ΔV_{PN} (V) ($\pm 1V$)	Δn ($\times 10^{12}$ cm $^{-2}$) ($\pm 0,07$ cm $^{-2}$)
2	2	0,14
10	7	0,50
30	8	0,58
60	13	0,94
80	6	0,43
90	16	1,15
100	16	1,15
120	19	1,37
180	18	1,30

Os dados apresentados na Figura 5.8 também permitem uma estimativa da mobilidade dos portadores de carga (elétrons e buracos) dos dispositivos de grafeno. Essa estimativa é feita a partir da inclinação da parte linear da curva de $\sigma \times V_G$, já que a condutividade se relaciona linearmente com a tensão de gate por $\sigma = \mu e \alpha |V_G - V_{PN}|$. Portanto, a mobilidade dos portadores de carga é dada por $\mu = (1/e\alpha)(d\sigma/dV_G)$. Nesse caso, a mobilidade de buracos, μ_h , é dada pela inclinação da curva de $\sigma \times V_G$ à esquerda do ponto de neutralidade, ao passo que a mobilidade de elétrons, μ_e , é determinada pela inclinação da curva à direita desse ponto. Uma vez que nem todas as curvas de condutividade apresentadas na Figura 5.8 possuem dados suficientes para se analisar a mobilidade de elétrons, nesse estudo será considerada apenas a mobilidade de buracos.

Portanto, para se obter a mobilidade dos dispositivos de grafeno antes e depois da funcionalização com tionina, foi realizado o procedimento ilustrado na Figura 5.8 (e). Nessa imagem, as duas linhas tracejadas exemplificam duas retas ajustadas à parte linear das curvas de condutividade do grafeno, cujas inclinações fornecem os valores da mobilidade de buracos antes e depois da funcionalização. A Tabela 5.3 mostra, para cada tempo de funcionalização, a mobilidade do dispositivo de grafeno antes (μ_i) e depois (μ_f) da funcionalização com tionina, assim como a variação percentual da mobilidade após o processo de funcionalização, dada por $\Delta\mu = (\mu_f - \mu_i)/\mu_i$. As incertezas de μ_i e de μ_f são fornecidas pelo próprio ajuste linear, ao passo que a incerteza de $\Delta\mu$ é dada por $(\Delta\mu_{\max} - \Delta\mu_{\min})/2\sqrt{3}$.

Tabela 5.3: Mobilidade de buracos antes (μ_i) e depois (μ_f) da funcionalização com tionina, assim como a variação percentual da mobilidade ($\Delta\mu$) dos dispositivos de grafeno após a funcionalização.

Tempo de Funcionalização (min)	μ_i (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	μ_f (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	$\Delta\mu$ (%)
2	39,9 ± 0,3	31,8 ± 0,4	-20 ± 1
10	1843 ± 39	1815 ± 44	-2 ± 1
30	1418 ± 18	1305 ± 54	-8 ± 3
60	1937 ± 49	1730 ± 60	-11 ± 3
80	2199 ± 5	1706 ± 42	-22 ± 1
90	1969 ± 14	1613 ± 34	-18 ± 1
100	1904 ± 17	1534 ± 37	-19 ± 2
120	2171 ± 15	1739 ± 53	-20 ± 2
180	3598 ± 57	2808 ± 47	-22 ± 2

Os resultados apresentados na Tabela 5.3 mostram que para todos os casos apresentados na Figura 5.8, a mobilidade dos dispositivos de grafeno diminui após a funcionalização com tionina. Isso é consistente com o fato de que, devido à carga positiva da tionina, as moléculas depositadas sobre a superfície do grafeno se comportam como impurezas carregadas que, por sua vez, atuam como centros espalhadores de carga [133]. Portanto, o transporte elétrico nos dispositivos de grafeno é limitado pela presença desses centros espalhadores, que são responsáveis pela diminuição da mobilidade dos portadores [134].

A cobertura superficial com moléculas de tionina é obtida outra vez utilizando o *Gwyddion*. As imagens de topografia das amostras de grafeno esfoliado funcionalizadas por 2, 10, 30, 60, 80, 90, 100, 120 e 180 minutos, exibidas na Figura 5.5, foram marcadas com uma máscara para destacar as áreas da superfície dessas amostras que estão cobertas por moléculas de tionina. As Figuras 5.9 (a)-(i) mostram, respectivamente para cada um desses tempos de funcionalização, a máscara verde utilizada para tal fim.

Portanto, para cada imagem da Figura 5.9, a cobertura superficial com tionina é dada pela razão entre a área total destacada em verde e a área de grafeno. Para cada tempo de funcionalização, esse procedimento foi realizado utilizando três máscaras distintas, não apresentadas no texto, de modo a se obter um valor médio para a cobertura superficial. A Tabela 5.4 apresenta, para cada tempo específico de funcionalização, os valores percentuais da cobertura superficial com tionina obtidos nos três casos. A cobertura superficial total e a incerteza associada à essa grandeza são dadas, respectivamente, pela média e pelo desvio padrão dos valores de cobertura superficial obtidos nessas três medidas.

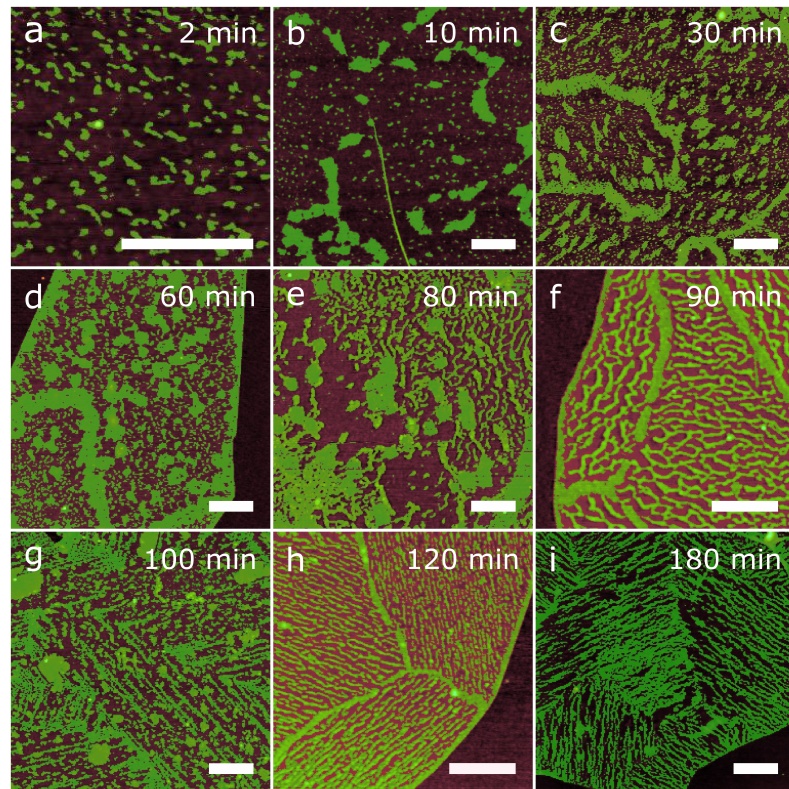


Figura 5.9: Processamento de imagens utilizado para determinar a cobertura superficial do grafeno com tionina. As imagens (a)-(i) apresentam, respectivamente, as imagens de topografia das amostras de grafeno esfoliado funcionalizadas por 2, 10, 30, 60, 80, 90, 100, 120 e 180 minutos. Em cada imagem, as barras de escala brancas representam 500 nm e as regiões destacadas em verde mostram as áreas da superfície do grafeno que estão cobertas por moléculas de tionina.

Tabela 5.4: Valores percentuais da cobertura superficial com tionina, obtidos utilizando três máscaras distintas para cada tempo específico de funcionalização, cuja média desses valores resulta na cobertura superficial total.

Tempo de Funcionalização (min)	Medida 1 (%)	Medida 2 (%)	Medida 3 (%)	Cobertura Superficial (%)
2	15	14	12	14 ± 2
10	22	25	21	23 ± 2
30	40	42	45	42 ± 2
60	48	49	49	49 ± 1
80	57	51	50	53 ± 4
90	52	54	56	54 ± 2
100	56	54	52	54 ± 2
120	50	52	53	52 ± 1
180	56	53	55	55 ± 1

Finalmente, a quantidade de elétrons transferida para o grafeno e a redução percentual da mobilidade dos dispositivos se relacionam com a cobertura superficial com tionina como mostra a Figura 5.10. As imagens (a)-(c) da Figura 5.10 exibem, respectivamente, a densidade de elétrons, Δn , transferida para o grafeno, a cobertura superficial com tionina e a variação percentual da mobilidade dos dispositivos de grafeno, $\Delta\mu$, em função do tempo de funcionalização.

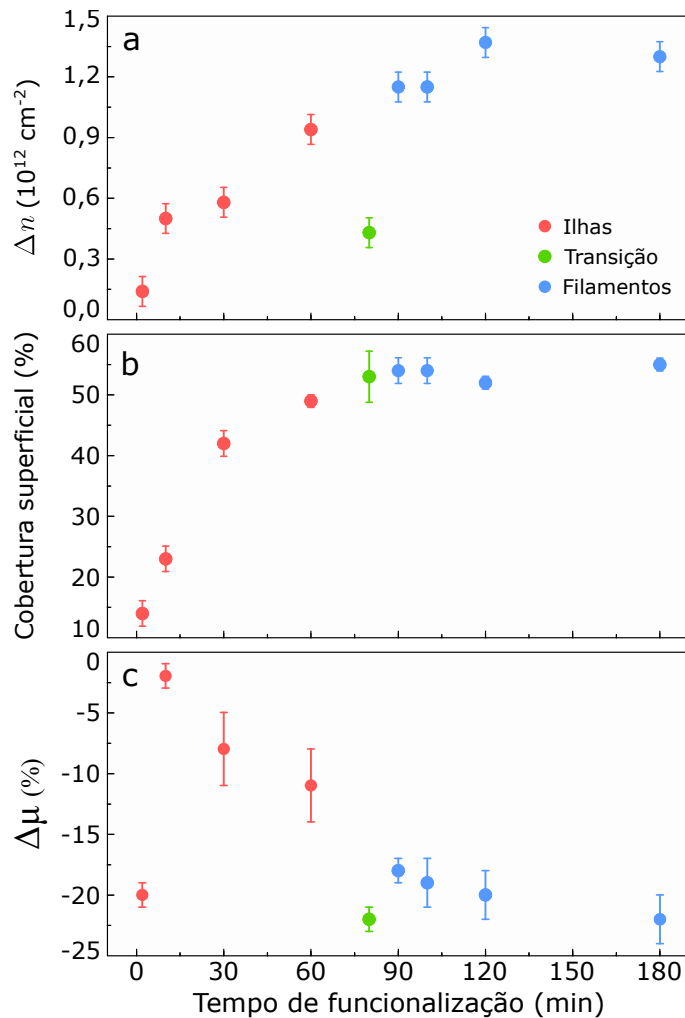


Figura 5.10: Correlação entre transferência eletrônica (a), cobertura superficial (b) e variação percentual da mobilidade dos dispositivos de grafeno (c) em função do tempo de funcionalização.

A transferência eletrônica da tionina para o grafeno possui um atributo interessante, que é a saturação desse processo em função do tempo de funcionalização. Esse comportamento está fortemente correlacionado com a cobertura superficial, como mostra a Figura 5.10 (b). Em outras palavras, a saturação da cobertura superficial com moléculas de tionina resulta na saturação da transferência de carga entre as partes. De 2 até 180 minutos minutos de funcionalização, a cobertura superficial com tionina cresce de $\sim 14\%$ até $\sim 55\%$. Portanto,

mesmo que a cobertura superficial tenha saturado em um valor baixo nesse caso específico, sendo esse valor um pouco maior do que metade da superfície de grafeno disponível, é possível vislumbrar níveis de dopagem ainda maiores. Provavelmente, isso pode ser alcançado por meio de um aumento da cobertura superficial com tionina, o que já foi mostrado na seção 5.1 ser bastante plausível para uma solução de tionina mais concentrada.

Em relação à mobilidade dos dispositivos de grafeno, uma situação semelhante é observada. Nesse caso, há uma saturação da queda percentual da mobilidade dos dispositivos em função do tempo de funcionalização, o que indica que esse processo também está intimamente correlacionado com a cobertura superficial. Como discutido anteriormente, as moléculas de tionina depositadas na superfície do grafeno atuam como impurezas carregadas que limitam a mobilidade dos portadores de carga. Além disso, a mobilidade dos dispositivos é inversamente proporcional à densidade de impurezas carregadas, ou seja, $\mu \propto 1/n_{\text{imp}}$ [117]. Isso significa que à medida que a cobertura superficial com tionina aumenta, a densidade de impurezas carregadas adsorvidas na superfície do grafeno também cresce, o que resulta em uma redução gradativa da mobilidade dos portadores. No momento em que ocorre a saturação da cobertura superficial, a redução da mobilidade dos portadores também se estabiliza, como mostra a Figura 5.10 (c).

De maneira complementar aos estudos experimentais, cálculos por DFT foram realizados para determinar se a orientação perpendicular das moléculas de tionina é consistente com o perfil de altura observado, e também para avaliar os efeitos dessas moléculas nas propriedades eletrônicas do grafeno. Tais cálculos por DFT foram realizados, em colaboração, pelos Professores Matheus Matos e Mario Mazzoni.

A Figura 5.11 (a) mostra o resultado da relaxação geométrica completa de um par de moléculas de tionina sobre a superfície do grafeno. Nessa imagem, as esferas verdes, amarelas, azuis, cinzas e vermelhas representam, respectivamente, átomos de carbono, enxofre, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio. A existência de vapor de água em condições ambientes torna muito provável a presença de moléculas de água à volta do sistema. Em particular, a conexão entre as terminações NH_2 das duas moléculas de tionina é possivelmente realizada *via* ligações de hidrogênio, como está apresentado na Figura 5.11 (a). As distâncias $\text{O}(\text{H}_2\text{O})\text{--H}(\text{NH}_2)$ (d_1) e $\text{H}(\text{H}_2\text{O})\text{--N}(\text{NH}_2)$ (d_2) medem ambas 1,9 Å, o que é consistente com a ideia de que o ancoramento da bicamada molecular é mediado por uma ligação de hidrogênio. Nessa configuração, a altura total do sistema é de 2,8 nm, o que concorda razoavelmente com o resultado experimental observado (2,4 nm).

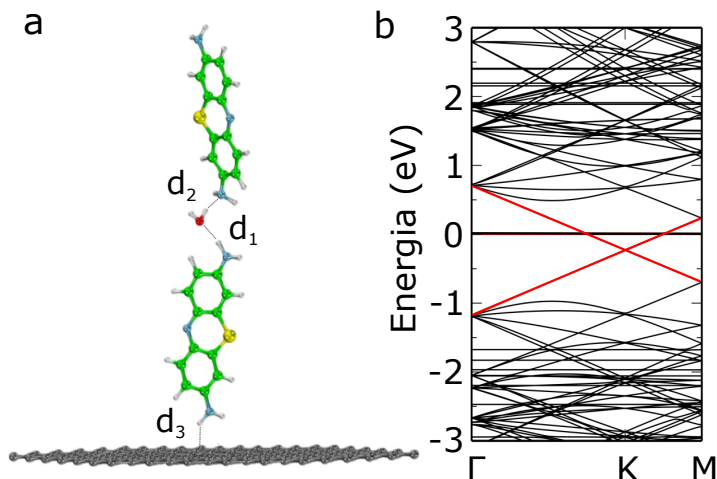


Figura 5.11: (a) Esquematização de uma bicamada de tionina perpendicular à superfície do grafeno, na presença de vapor de água. As esferas verdes, amarelas, azuis, cinzas e vermelhas representam, nessa ordem, átomos de carbono, enxofre, nitrogênio, hidrogênio e oxigênio. Nessa imagem, d_1 mostra a distância entre os átomos $O(H_2O)-H(NH_2)$, d_2 indica a distância entre os átomos $H(H_2O)-N(NH_2)$, e d_3 mostra a distância entre os átomos $H(NH_2)-C_{\text{grafeno}}$. (b) Estrutura de bandas do sistema híbrido ilustrado na imagem (a). Figura gentilmente cedida pelos Professores Matheus Matos e Mario Mazzoni.

Além disso, os cálculos por DFT sugerem outra característica muito importante em relação à interação grafeno-tionina: a molécula da parte inferior da bicamada interage com o grafeno dopado *via* ligações de hidrogênio. Os cálculos mostram que a distância $H(NH_2)-C_{\text{grafeno}}$ (d_3) é da ordem de $2,4 \text{ \AA}$, o que representa uma distância menor do que no caso em que a molécula se deposita paralelamente à superfície do grafeno ($3,4 \text{ \AA}$), mediante interações de van der Waals [135]. Inclusive, essa configuração perpendicular resulta em uma energia de ligação por unidade de área maior quando mais moléculas são empacotadas juntas, do que a orientação paralela. Isso decorre do fato de que uma mesma unidade de área de grafeno comporta mais moléculas depositadas na orientação perpendicular do que na configuração paralela.

De fato, essa conjuntura é observada ao comparar a energia de ligação por unidade de área da molécula de tionina depositada sobre o grafeno em ambas as configurações, paralela e perpendicular. Para uma única molécula, as energias de ligação por unidade de área nas duas orientações são degeneradas, diferindo uma da outra em menos de 1 meV \AA^{-2} . No entanto, ao considerar uma bicamada de tionina depositada paralelamente à superfície do grafeno e duas bicamadas perpendiculares, uma afastada da outra por uma distância de $3,35 \text{ \AA}$, o último arranjo é mais estável do que o primeiro por mais de $12,5 \text{ meV \AA}^{-2}$. Isso confirma a hipótese de que, nesse caso específico, a orientação perpendicular é energeticamente mais favorável do que a orientação paralela.

Em relação às propriedades eletrônicas do grafeno, a Figura 5.11 (b) mostra a estrutura de bandas do sistema híbrido exibido na imagem (a), o qual é composto por uma bicamada de tionina depositada perpendicularmente sobre a superfície do grafeno. A Figura 5.11 (b) confirma o fato verificado experimentalmente de que há uma transferência eletrônica da tionina para o grafeno. Nessa imagem, o ponto de Dirac está deslocado para baixo por 0,25 eV, o que indica que o nível de Fermi está localizado na banda de condução do grafeno. Ou seja, na configuração exibida na Figura 5.11 (a), o grafeno possui um excesso de elétrons da ordem de $3,79 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, o que caracteriza o efeito de dopagem tipo-*n* observado nas medidas de transporte elétrico.

Em comparação com os resultados experimentais, as Figuras 5.10 (a) e (b) mostram que o efeito de dopagem tipo-*n* mais intenso observado nas medidas de transporte elétrico é próximo de $1,37 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Essa transferência eletrônica da tionina para o grafeno ocorreu para uma cobertura molecular de $\sim 55\%$. Todavia, a Figura 6.2, exibida na seção “Perspectivas” dessa tese, evidencia que níveis de dopagem maiores, da ordem de $3,17$ a $3,89 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, são obtidos ao fazer uso de soluções de funcionalização com concentração de 1 mM. Essa observação está de acordo com o fato de que essa solução mais concentrada resulta em uma cobertura superficial mais elevada ($\sim 83\%$). Conseqüentemente, essa cobertura superficial maior culmina em uma transferência eletrônica para o grafeno mais acentuada, sendo essa próxima do valor previsto pelos cálculos por DFT ($3,79 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$).

5.4 Espectroscopia Raman no Grafeno Funcionalizado com Tionina

Hutchinson *et al.* estudaram a espectroscopia Raman da tionina depositada sobre ouro e reportaram o aparecimento de algumas bandas, as quais foram atribuídas à essa molécula [132]. Bandas similares às reportadas por Hutchinson *et al.* também foram observadas nas medidas preliminares de espectroscopia Raman, apresentadas na seção 5.1, realizadas em duas amostras de grafeno, que foram funcionalizadas por tempos distintos. Os resultados mostram que a intensidade das bandas referentes à tionina é ligeiramente maior na amostra funcionalizada por mais tempo. Esse comportamento é um indício de que as bandas associadas à molécula se tornam mais aparentes à medida que a cobertura molecular aumenta. Em vista disso, essa seção apresenta um estudo realizado por espectroscopia Raman em amostras de grafeno com

diferentes graus de adsorção de tionina, com o intuito de avaliar dois pontos, principalmente. O primeiro deles é a evolução gradativa da intensidade das bandas associadas à tionina em função da cobertura molecular, e o segundo diz respeito à natureza covalente ou não-covalente da interação grafeno-tionina. Para tal, nesse estudo foram utilizadas amostras de grafeno mecanicamente esfoliado, funcionalizadas em uma solução com concentração de $10 \mu\text{M}$.

A Figura 5.12 mostra os espectros Raman de seis amostras distintas de grafeno, cada uma funcionalizada com tionina por um tempo específico. Os espectros exibidos em preto, vermelho, azul, verde, roxo e laranja estão respectivamente associados às amostras funcionalizadas por 0 (não-funcionalizada), 10, 30, 90, 120 e 180 minutos. No intervalo de 1100 a 1800 cm^{-1} , os espectros Raman das amostras funcionalizadas possuem picos cujas posições são bastantes similares às posições dos picos reportados por Hutchinson *et al.* [132]. Além disso, esses espectros estão normalizados pela banda G do grafeno, ou seja, essa banda possui a mesma intensidade em todos eles. Portanto, a Figura 5.12 mostra que a intensidade dos picos exibidos na faixa de 1100 a 1800 cm^{-1} aumenta com o tempo de funcionalização, em outras palavras, aumenta com o grau de cobertura molecular. Então, a partir disso pode-se concluir que as bandas observadas nesse intervalo correspondem às bandas típicas da molécula de tionina, reportadas por Hutchinson *et al.*

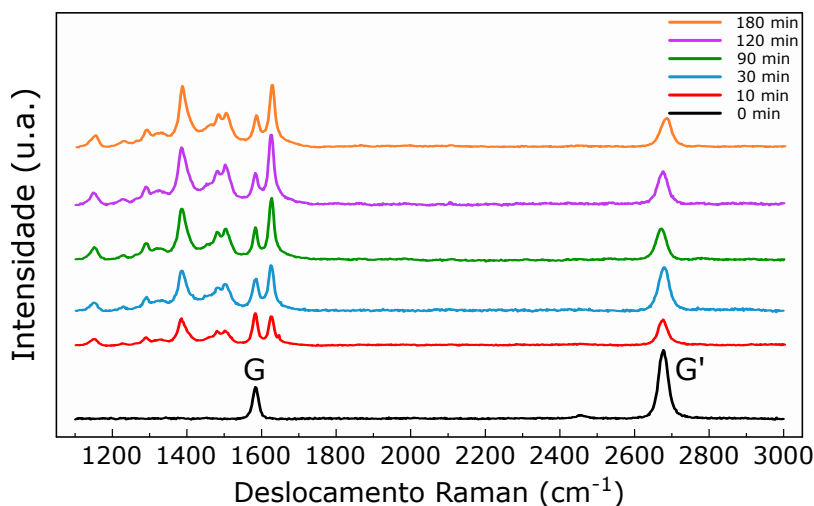


Figura 5.12: Espectros Raman de seis amostras distintas de grafeno esfoliado, as quais foram funcionalizadas com tionina por tempos diferentes. Os espectros exibidos em preto, vermelho, azul, verde, roxo e laranja estão associados, respectivamente, às amostras funcionalizadas por 0 (não-funcionalizada), 10, 30, 90, 120 e 180 minutos. Todos os espectros estão normalizados pela banda G do grafeno.

No trabalho em que foram reportados os picos associados à tionina, Hutchinson *et al.* também atribuem alguns desses picos a ligações químicas específicas presentes na molécula. Por

exemplo, a ligação dupla entre átomos de carbono ($C=C$) na tionina dá origem a um pico localizado em $\sim 1618\text{ cm}^{-1}$, enquanto o grupo funcional NH_2 da molécula está associado à uma banda localizada em $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ [132]. Então, as Figuras 5.13 (a)-(d) destacam, respectivamente, a região dos espectros Raman das amostras de grafeno funcionalizadas por 10, 30, 90 e 180 minutos, nas quais os picos associados à tionina são observados. Isso é feito com o intuito de avaliar a correspondência de alguns desses picos com ligações químicas presentes na molécula. Os espectros exibidos nas Figuras 5.13 (a)-(d) estão normalizados pela banda G do grafeno, representada pelo pico verde nessas imagens. Além disso, a estrutura molecular da tionina está inserida na Figura 5.13 (a).

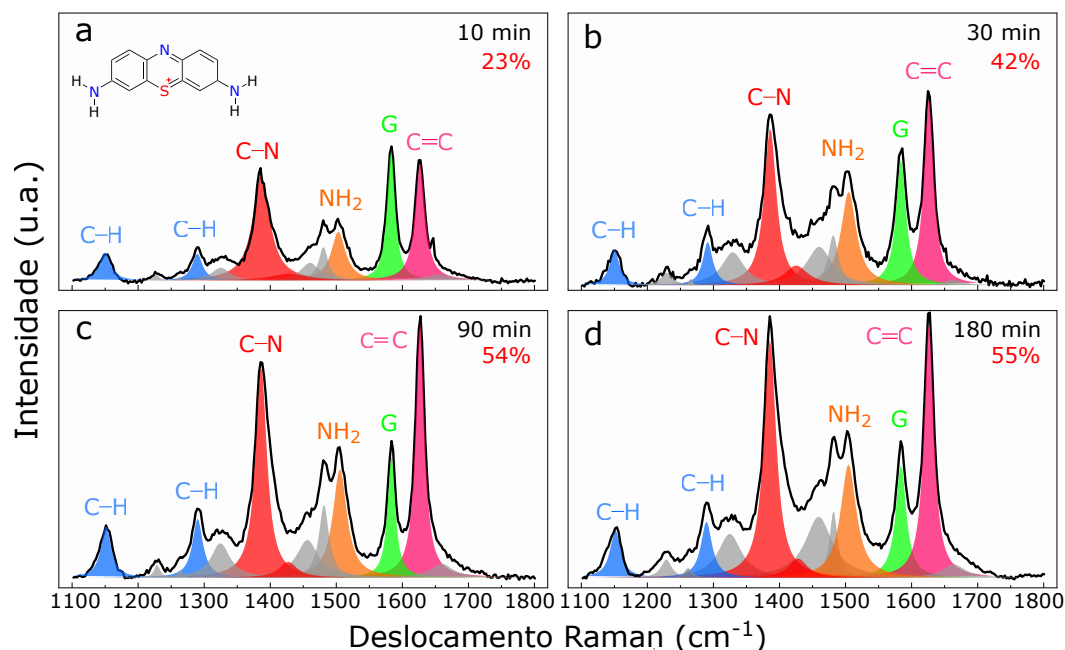


Figura 5.13: Espectros Raman de amostras de grafeno funcionalizadas com tionina, exibidos no intervalo de 1100 a 1800 cm^{-1} . As imagens (a)-(d) correspondem, respectivamente, às amostras funcionalizadas por 10, 30, 90 e 180 minutos. Nessas imagens, os picos azuis correspondem às ligações $C-H$ presentes na tionina, os picos vermelhos correspondem às ligações $C-N$, os picos laranjas estão associados aos grupos funcionais NH_2 e os picos rosas são atribuídos às ligações $C=C$. Por sua vez, os picos verdes representam a banda G do grafeno. A estrutura molecular da tionina está inserida na imagem (a) para promover a visualização das ligações químicas citadas acima.

De acordo com Hutchinson *et al.*, os picos exibidos em azul, vermelho, laranja e rosa nas Figuras 5.13 (a)-(d) correspondem, respectivamente, às ligações $C-H$, $C-N$, NH_2 e $C=C$ presentes na tionina. Por outro lado, os picos exibidos em cinza nessas imagens não foram atribuídos pelos autores a nenhuma ligação química específica presente na molécula [132]. Vale ressaltar que os picos mostrados na Figura 5.13 também foram observados nos espectros Raman de nanotubos de carbono funcionalizados com tionina [136]. A Tabela 5.5 compara as posições

dos picos da tionina depositada sobre ouro, reportados por Hutchinson *et al.*, com as posições dos picos da tionina mostrados nas Figuras 5.13 (a)-(d). Além disso, a Tabela 5.5 também mostra a correspondência de algumas bandas típicas da tionina com ligações químicas específicas presentes na molécula. Em particular, para os quatro tempos de funcionalização salientados, as posições das bandas da tionina depositada sobre o grafeno estão em plena concordância com os resultados reportados por Hutchinson *et al.* [132].

Tabela 5.5: Posições das bandas da tionina sobre ouro, reportadas por Hutchinson *et al.* [132], e posições das bandas da tionina sobre o grafeno, para diferentes tempos de funcionalização (10, 30, 90 e 180 minutos). Hutchinson *et al.* realizaram as medidas de Raman utilizando uma linha de laser de 647 nm, enquanto as medidas de Raman apresentadas nessa seção foram realizadas fazendo uso de uma linha de laser de 532 nm.

Assinatura	Tionina sobre	Tionina sobre Grafeno (cm^{-1})			
	Ouro (cm^{-1})	10 min	30 min	90 min	180 min
—	—	1656	1663	1660	1664
C=C	1618	1627	1626	1627	1626
—	1587	—	—	—	—
Banda G	—	1583	1584	1583	1584
NH ₂	1500	1503	1505	1505	1504
—	1480	1481	1482	1481	1482
—	—	1460	1460	1456	1459
C-N	1428	1428	1426	1427	1428
C-N	1388	1386	1386	1386	1386
—	1315	1325	1329	1325	1325
C-H	1289	1290	1292	1290	1290
—	—	1263	1266	1263	1262
—	1224	1228	1230	1229	1229
C-H	1150	1150	1150	1151	1152

Outro ponto interessante revelado pela Figura 5.13 é a evolução da intensidade das bandas referentes à tionina com o grau de cobertura molecular. As imagens (a)-(c) da Figura 5.13 mostram de maneira qualitativa que as bandas típicas da tionina se tornam mais intensas à medida que a cobertura molecular cresce de 23% para 54%. No entanto, a partir do momento em que o grau de cobertura superficial com tionina atinge o seu valor limite ($\sim 54\%$), o que se dá por volta de 90 minutos de funcionalização, o aumento gradativo da intensidade das bandas da tionina é interrompido. Isso significa que mesmo para tempos maiores de funcionalização, como mostra a Figura 5.13 (d), não é observado um aumento expressivo da intensidade das bandas típicas da tionina a partir do ponto de saturação. Portanto, de maneira similar à

transferência eletrônica e à queda percentual da mobilidade dos dispositivos, a evolução da intensidade das bandas referentes à tionina segue a mesma tendência de saturação com o tempo de funcionalização.

A espectroscopia Raman no grafeno possui um aspecto importante, o qual está relacionado com a existência da banda D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) do grafeno. Essa banda é induzida por desordem e pode ser utilizada para inferir a natureza covalente ou não-covalente da interação do grafeno com a tionina [105]. Ligações covalentes com moléculas orgânicas levam os átomos de carbono do grafeno da hibridização sp^2 para a configuração sp^3 . Isso, por sua vez, resulta no surgimento de uma banda D bastante pronunciada, sendo essa consideravelmente mais intensa das que as bandas G e G' nesse caso [124]. Todavia, a Tabela 5.5 mostra que, com exceção da banda G do grafeno, todas as outras bandas observadas nas Figuras 5.13 (a)-(d) possuem uma correspondência com as bandas da tionina reportadas por Hutchinson *et al.* [132]. Portanto, isso significa que as bandas observadas próximas a 1325 cm^{-1} e 1386 cm^{-1} não constituem a banda D do grafeno. Fisicamente, isso mostra que a funcionalização com tionina não introduz defeitos na rede do grafeno, o que confirma a hipótese da interação não-covalente, mediada por ligações de hidrogênio entre as partes.

5.5 Influência do Substrato na Formação de Sistemas Autoconstruídos de Tionina: Deposição sobre Mica

Os resultados apresentados nesse capítulo mostram que um dos atributos da autoconstrução da tionina sobre o grafeno é a orientação perpendicular das moléculas em relação ao substrato. No entanto, quão dependente é essa configuração da escolha do substrato utilizado? Fontes e Neves, por exemplo, mostraram que a orientação de estruturas autoconstruídas compostas por bicamadas de ácidos fosfônicos é altamente dependente da natureza (hidrofílica ou hidrofóbica) do substrato em questão. Nesse estudo, os autores mostram que os ácidos fosfônicos se depositam paralelamente à superfície do grafite (hidrofóbico) e perpendicularmente à superfície da mica (hidrofílico) [130]. Nesse contexto, algo similar pode ocorrer na autoconstrução da tionina. Em vista disso, essa seção apresenta os resultados de experimentos adicionais, nos quais a mica é utilizada como substrato hidrofílico para a autoconstrução da tionina. O objetivo desse estudo consiste em avaliar a influência da natureza do substrato na conformação das moléculas de tionina.

De maneira análoga ao estudo da autoconstrução da tionina sobre o grafeno, as amostras de mica também foram funcionalizadas em uma solução com concentração de $10 \mu\text{M}$. Inicialmente, uma amostra de mica foi funcionalizada por 30 minutos para averiguar se as moléculas de tionina se depositam sobre esse substrato. As Figuras 5.14 (a)-(b) mostram, respectivamente, as imagens de topografia de uma amostra de mica não-funcionalizada (0 min) e da amostra funcionalizada com tionina por 30 minutos. Comparando essas duas imagens, sobre a superfície da amostra funcionalizada por 30 minutos observa-se a formação de estruturas filamentosas compostas por moléculas de tionina, as quais não são observadas sobre a superfície da amostra não-funcionalizada. Inclusive, a Figura 5.14 (d) mostra que aplicando uma força de 20 nN, é possível deslocar as moléculas de tionina adsorvidas sobre a superfície da mica utilizando a ponta da alavanca. Por sua vez, a Figura 5.14 (c) mostra que essa mesma força de 20 nN não é capaz de riscar a superfície da amostra. Portanto, isso confirma que as moléculas de tionina de fato se depositam sobre a superfície da mica, o que viabiliza o uso desse material como substrato para a autoconstrução da tionina.

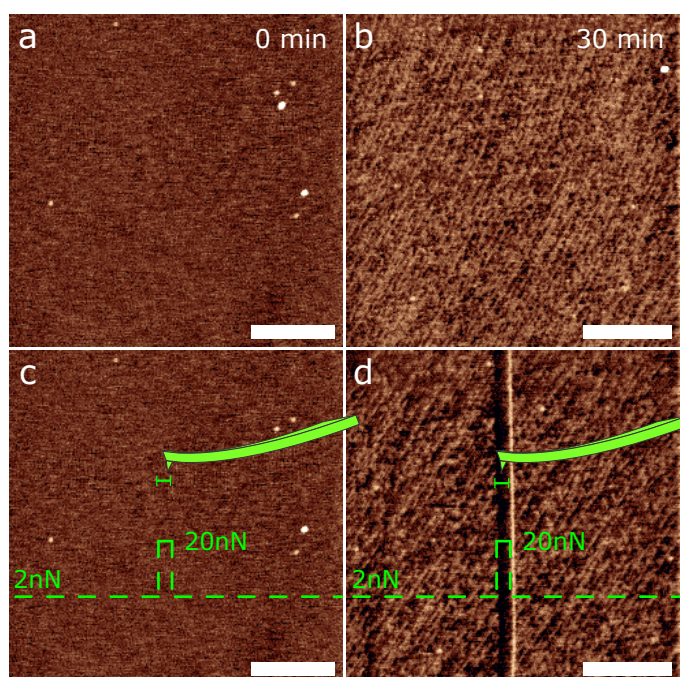


Figura 5.14: Imagens de topografia, obtidas *via* AFM operado no *modo peak force tapping*, de duas amostras distintas de mica. A imagem (a) mostra a superfície da amostra não-funcionalizada (0 min) e a imagem (b) mostra a superfície da amostra funcionalizada com tionina por 30 minutos. Essas duas imagens de topografia foram obtidas utilizando uma força de 2 nN. Nas imagens (c) e (d) estão exibidas, respectivamente, as áreas apresentadas em (a) e (b), no caso em que a força de interação sonda-amostra é aumentada em $10\times$, sendo intensificada de 2 para 20 nN, no instante em que a sonda varre a região central dessas áreas. As barras de escala branca representam 500 nm.

Dando sequência ao estudo da autoconstrução da tionina sobre mica, as Figuras 5.15 (a)-(i) mostram imagens topográficas de amostras distintas de mica, cada uma funcionalizada com tionina por um tempo específico, que varia de 2 a 180 minutos. De acordo com a Figura 5.15, a deposição da tionina sobre mica resulta basicamente em duas maneiras distintas de conformação. As moléculas de tionina podem se autoconstruir na forma de estruturas filamentosas, identificadas nas imagens (d)-(f), por exemplo, ou então elas podem se dispor na forma de filmes moleculares, observados principalmente nas imagens (g)-(i) da Figura 5.15. Todavia, a conformação filamentar da tionina sobre mica difere do caso do grafeno em um aspecto fundamental. Em uma dada amostra de mica, os filamentos autoconstruídos de tionina não formam ângulos de 60° entre si. Por outro lado, eles se alinham em uma única direção específica ao longo de todo o substrato. Nesse caso, a orientação particular dos filamentos de tionina pode estar correlacionada com a direção do fluxo de nitrogênio utilizado para secar as amostras.

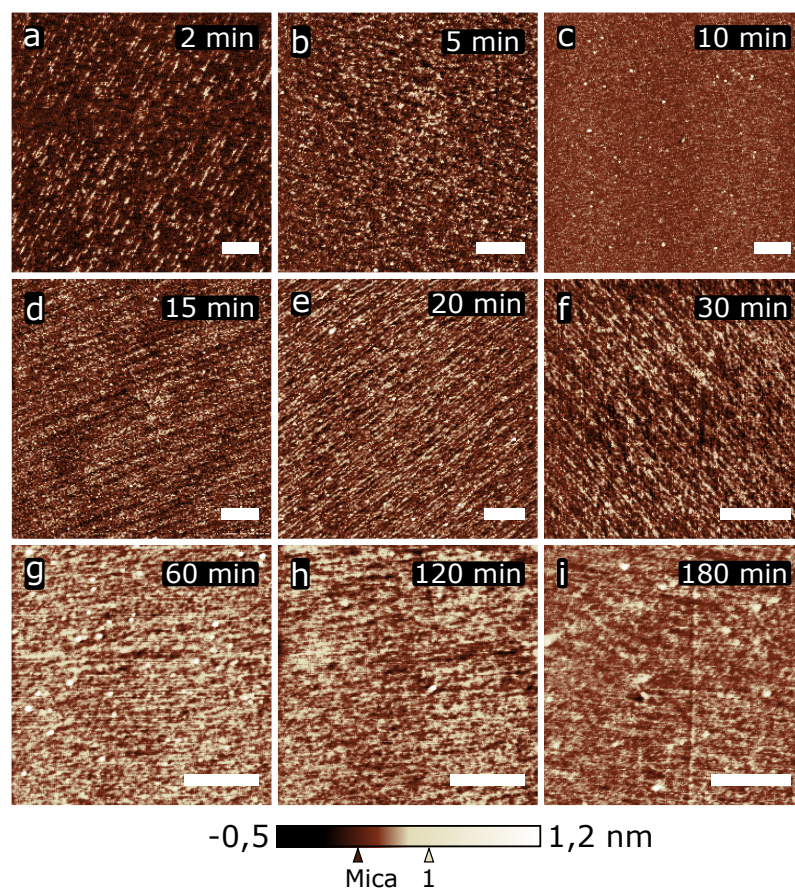


Figura 5.15: Imagens de topografia, obtidas *via* AFM operado no *modo peak force tapping*, de amostras de mica funcionalizadas com tionina ($10 \mu\text{M}$). As imagens (a)-(i) mostram, respectivamente, as imagens de topografia das amostras funcionalizadas por 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120 e 180 minutos. A escala de cor localizada na parte inferior da figura mostra a altura do substrato de mica e a altura das estruturas autoconstruídas de tionina (1). As barras de escala brancas representam 500 nm.

Por fim, a orientação perpendicular ou paralela da tionina em relação à mica é revelada pela altura da molécula em relação a esse substrato. Para determinar a altura da tionina em relação à mica, distribuições normalizadas de altura associadas às Figuras 5.15 (a)-(i), as quais estão respectivamente exibidas nas imagens (a)-(i) da Figura 5.16, foram obtidas utilizando o *Gwyddion*. Vale ressaltar que para a obtenção das distribuições de altura, a superfície da mica foi definida como o zero de altura nesse caso. Portanto, a posição do único pico observado em cada imagem da Figura 5.16 mostra, para cada tempo de funcionalização, a espessura das estruturas autoconstruídas de tionina em relação à superfície da mica.

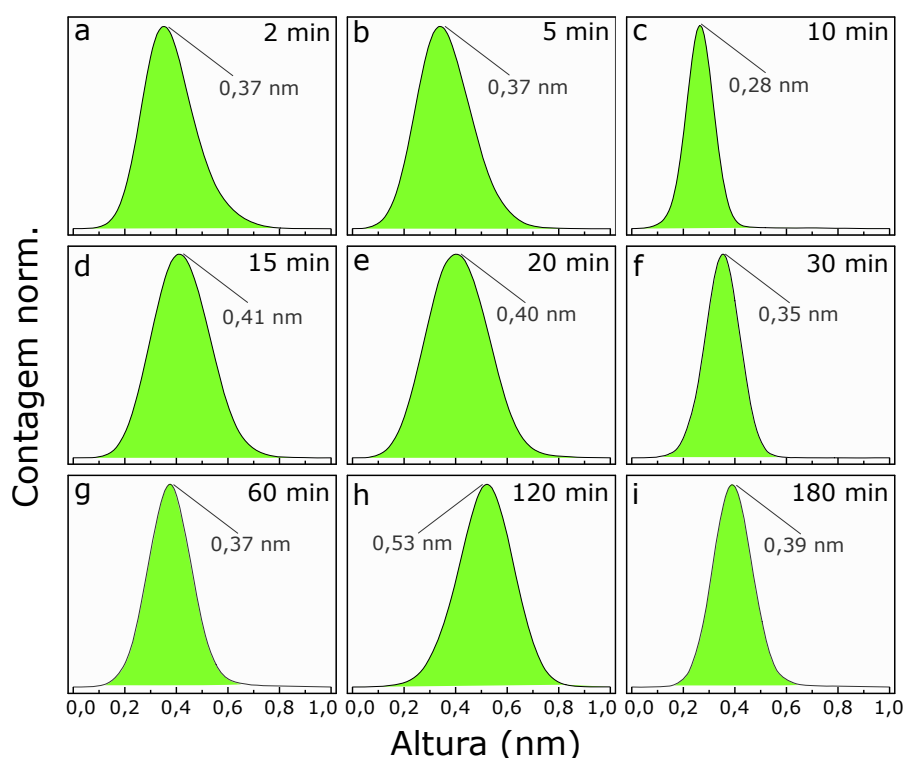


Figura 5.16: Distribuições normalizadas de altura da tionina sobre a mica. As imagens (a)-(i) mostram, respectivamente, a distribuição de altura associada à amostra funcionalizada por 2, 5, 10, 15, 20, 30, 60, 120 e 180 minutos. Nesse caso, a superfície da mica foi definida como o zero de altura.

Os resultados apresentados na Figura 5.16 revelam outra característica peculiar da autoconstrução da tionina sobre mica. De maneira geral, a espessura das estruturas autoconstruídas de tionina em relação à mica não varia significativamente com o tipo de conformação: filme ou filamentos. Isso difere da autoconstrução da tionina sobre grafeno, na qual a espessura das estruturas filamentosas é aproximadamente duas vezes maior do que a espessura das estruturas organizadas na conformação de ilhas. Além disso, a média dos valores mais prováveis de altura observados nas Figuras 5.16 (a)-(i) é da ordem de $(0,39 \pm 0,07)$ nm, cuja incerteza é

dada pelo desvio padrão desses valores. Isso mostra que a altura média da tionina em relação à mica é consideravelmente inferior à altura das monocamadas de tionina depositadas sobre grafeno, cujo valor é cerca de 1,2 nm. Portanto, isso indica que independentemente do tempo de funcionalização, a autoconstrução da tionina sobre mica privilegia a formação de estruturas compostas por moléculas depositadas paralelamente à superfície desse substrato.

Como mencionado anteriormente, a dependência da orientação molecular com a polaridade do substrato foi previamente reportada por Fontes e Neves [130]. Nesse caso, ácidos fosfônicos com longas cadeias alquílicas se depositam paralelamente à superfície de substratos hidrofóbicos (grafite) e perpendicularmente em relação à substratos hidrofílicos (mica). No entanto, a autoconstrução da tionina sobre mica apresenta a tendência oposta, uma vez que a tionina é uma molécula positivamente carregada. Nesse contexto, intensas interações coulombianas entre a carga positiva da molécula e a superfície negativamente carregada mantém a tionina próxima à superfície da mica, o que resulta na configuração paralela observada. Por outro lado, a ausência desse mecanismo no grafeno permite a tionina se depositar perpendicularmente a esse substrato, seguindo as direções cristalográficas do grafeno. Nesse caso, a autoconstrução da tionina sobre o grafeno revela um comportamento que reflete não apenas a interação molécula-substrato, mas também a interação molécula-molécula nas estruturas autoconstruídas formadas.

Conclusões Gerais e Perspectivas

Após a apresentação e discussão dos principais resultados obtidos nesse trabalho, nesse capítulo são apresentadas as conclusões gerais dessa tese, seguidas por uma breve discussão acerca das perspectivas futuras desse projeto. Em relação a esse último quesito, é demonstrado de maneira prática que as moléculas de tionina podem ser utilizadas para imobilizar outras biomoléculas sobre a superfície do grafeno, o que pode gerar ao sistema híbrido grafeno-tionina aplicações em nanotecnologia.

6.1 Conclusões Gerais

Nessa tese, foi apresentado um estudo sistemático e minucioso acerca da deposição da tionina sobre o grafeno. Para a realização de tal estudo, um conjunto de ferramentas teóricas e experimentais foi implementado, trazendo à tona uma rica fenomenologia envolvida na associação grafeno-tionina.

Por meio de medidas de microscopia de força atômica, foi observado que as moléculas de tionina se depositam perpendicularmente em relação à superfície do grafeno, culminando na formação de estruturas autoconstruídas bem organizadas. A organização dessas estruturas mostrou-se altamente dependente da concentração da solução de funcionalização e também do tempo de deposição molecular. Para soluções concentradas, monocamadas de tionina formaram um filme molecular uniforme e densamente empacotado, o qual cobre praticamente toda a extensão da superfície do grafeno. No caso de soluções diluídas e para tempos de funcionalização adequados, as moléculas de tionina formaram estruturas filamentosas altamente organizadas que seguem as orientações cristalográficas do grafeno. Essas particularidades da autoconstrução da tionina sobre o grafeno são consistentes com o modelo de autoconstrução para elementos geometricamente frustrados proposto por Lenz e Witten, e revelam a influência da interação molécula-molécula na organização das estruturas autoconstruídas de tionina sobre o grafeno.

A estabilidade energética das bicamadas de tionina foi confirmada teoricamente por cálculos realizados por teoria do funcional da densidade (DFT), os quais sugeriram também que a interação grafeno-tionina é mediada por ligações de hidrogênio. Essa última hipótese foi verificada experimentalmente por espectroscopia Raman, que confirmou a natureza não-covalente dessa interação. Em relação às propriedades eletrônicas do grafeno, medidas de transporte elétrico revelaram dois aspectos interessantes a respeito da associação grafeno-tionina.

O primeiro deles está relacionado a uma transferência eletrônica da tionina para o grafeno, a qual foi validada teoricamente por cálculos de DFT. O segundo aspecto diz respeito à diminuição da mobilidade dos portadores de carga do grafeno, provocada pela adsorção da tionina sobre sua superfície. Nesse caso, as moléculas de tionina atuam como centros espalhadores de carga que limitam o transporte elétrico no grafeno, o que culmina na redução da mobilidade dos dispositivos. Além disso, esses dois aspectos apresentaram uma forte correlação com a cobertura superficial com moléculas de tionina. Em linhas gerais, a saturação do processo de cobertura molecular levou à saturação tanto da densidade de elétrons transferida para o grafeno quanto da redução da mobilidade de seus portadores de carga.

Adicionalmente, as moléculas de tionina também se mostraram capazes de se autoconstruir sobre a superfície da mica. No entanto, de maneira oposta ao caso do grafeno, a autoconstrução da tionina sobre mica resultou em estruturas cuja espessura independente do tempo de deposição molecular. Além disso, a espessura dessas estruturas dá a entender que as moléculas de tionina se depositam paralelamente em relação à superfície da mica. Nesse caso, interações coulombianas entre a carga positiva da tionina e o substrato negativamente carregado mantém as moléculas próximas à superfície da mica, resultando na configuração paralela observada.

Por fim, as idiosincrasias da autoconstrução da tionina sobre o grafeno foram observadas de forma inédita nesse trabalho. Dessa forma, os resultados principais dessa tese estão publicados no artigo *Langmuir*, 2018, 34 (23), pp 6903–6911 [137]. De forma geral, a associação do grafeno com sistemas moleculares autoconstruídos é bastante promissora em aplicações tecnológicas. Nesse contexto, o tipo de empacotamento e a orientação relativa ao substrato das moléculas que compõem sistemas moleculares autoconstruídos afetam diretamente a química superficial desses sistemas. Por conta disso, o conhecimento dessas propriedades é essencial para qualquer aplicação tecnológica envolvendo autoconstrução molecular. Portanto, esse trabalho pretende contribuir efetivamente para futuras aplicações do sistema híbrido grafeno-tionina, principalmente no desenvolvimento de dispositivos biossensores.

6.2 Perspectivas

A aplicação do grafeno como biossensor geralmente demanda a modificação de sua superfície, de modo a torná-la específica a um determinado composto alvo. A estratégia mais comum para realizar tais modificações consiste em imobilizar elementos sensitivos na superfície do grafeno, os quais são responsáveis pela detecção direta e específica do composto alvo. Nesse contexto, a tionina tem sido corriqueiramente associada à nanotubos de carbono e ao óxido de grafeno para efetuar a imobilização de elementos sensitivos na superfície desses materiais [138–141]. No entanto, a associação da tionina com o grafeno crescido por CVD não tem sido explorada a fim de ancorar elementos sensitivos sobre este. Portanto, essa seção apresenta perspectivas de trabalhos futuros, ao demonstrar de maneira preliminar que o sistema híbrido grafeno-tionina estudado nessa tese é capaz de imobilizar elementos sensitivos sobre a superfície do grafeno crescido por CVD. Para isso, foi escolhido o aptâmero SA20 amino, o qual é ancorado à tionina por meio da terminação NH_2 da molécula [142].

A deposição do SA20 amino sobre a superfície do grafeno funcionalizada com moléculas de tionina está mostrada na Figura 6.1. A amostra de grafeno esfoliado utilizada nesse estudo preliminar está exibida na imagem (a) da Figura 6.1. A probabilidade de cometer a imobilização do SA20 amino na superfície do grafeno é maior quanto maior for a cobertura superficial com moléculas de tionina. Em vista disso, essa amostra de grafeno foi funcionalizada com tionina utilizando uma solução com concentração de 1 mM, de modo a garantir uma maior cobertura molecular. Em seguida, essa amostra foi funcionalizada com uma solução contendo os aptâmeros SA20 amino, com concentração de 1 μM . A Figura 6.1 (b) mostra a imagem de topografia do floco de grafeno após a funcionalização com SA20 amino. Nessa imagem, as regiões mais escuras sobre a superfície do grafeno representam as estruturas autoconstruídas de tionina, ao passo que as regiões mais claras sobre as estruturas de tionina correspondem ao SA20 amino ancorado na molécula.

A cobertura superficial com aptâmeros SA20 amino é estimada por meio da máscara verde exibida na Figura 6.1 (c). A área total desse floco de grafeno é de aproximadamente 14,60 μm^2 . Como a área da máscara é da ordem de 5,56 μm^2 , disso segue que cerca de 38% da superfície do grafeno está coberta com aptâmeros. Além disso, a Figura 6.1 também mostra os perfis de altura das três linhas sólidas exibidas na Figura 6.1 (b). Os perfis traçados em vermelho, azul e verde mostram, respectivamente, a altura do SA20 amino em relação à tionina ao longo

das linhas vermelha, azul e verde. Vale ressaltar que a altura das estruturas de tionina foi convenientemente escolhida como 0 nm. Portanto, esses perfis de altura mostram que a altura do SA20 amino em relação à tionina varia na faixa de 4 a 8 nm, aproximadamente.

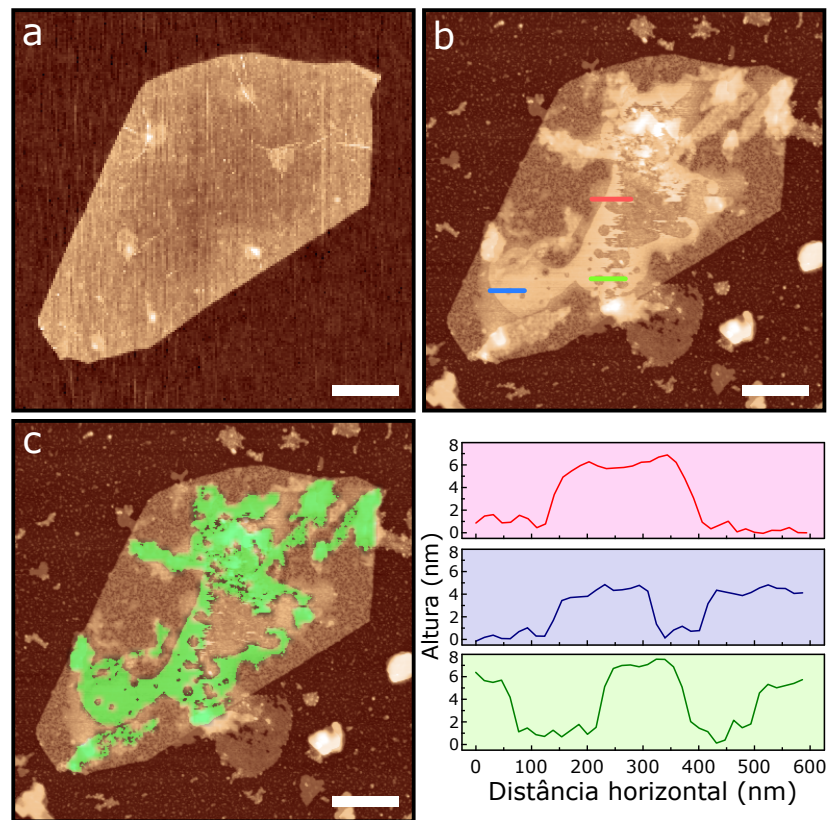


Figura 6.1: Imagens de topografia, obtidas *via* AFM operado no *modo peak force tapping*, da superfície de uma amostra de grafeno mecanicamente esfoliado, funcionalizada sequencialmente com tionina e SA20 amino. A imagem (a) mostra a superfície do grafeno antes do processo de funcionalização, enquanto a imagem (b) mostra a superfície do grafeno coberta com tionina e com o aptâmero. A máscara utilizada para estimar a cobertura superficial com SA20 amino está exibida na imagem (c). Por fim, os perfis de altura traçados em vermelho, azul e verde mostram, respectivamente, a altura do aptâmero em relação às estruturas de tionina ao longo das linhas vermelha, azul e verde, exibidas na imagem (b). As barras de escala brancas representam 1 μm .

A imobilização do SA20 amino na superfície do grafeno também foi investigada por medidas de transporte elétrico. Nesse caso, foi adotado o mesmo protocolo de funcionalização empregado nas medidas de AFM. As Figuras 6.2 (a)-(d) mostram curvas de resistência, R , em função da tensão de *gate* aplicada, V_G , para quatro dispositivos distintos de grafeno CVD. Nessas imagens, as curvas de resistência pretas correspondem ao grafeno não-funcionalizado, as curvas vermelhas correspondem ao grafeno funcionalizado com tionina (1 mM) e, por fim, as curvas azuis representam as curvas de resistência do grafeno após a subsequente funcionalização com o SA20 amino (1 μM).

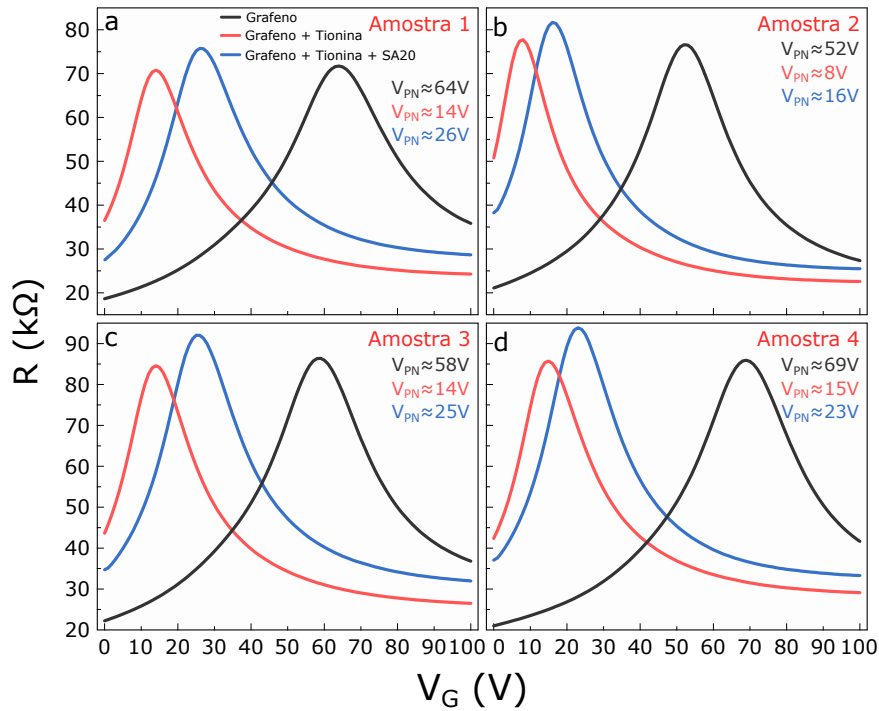


Figura 6.2: Curvas de resistência, R , de quatro dispositivos distintos de grafeno CVD em função da tensão de *gate*, V_G , aplicada. Nas imagens (a)-(d), as curvas de resistência pretas correspondem ao grafeno não-funcionalizado, as curvas vermelhas estão associadas à resistência do grafeno após a funcionalização com tionina (1 mM), ao passo que as curvas azuis representam as curvas de resistência do grafeno após a subsequente funcionalização com o SA20 amino (1 μ M).

Os resultados preliminares apresentados na Figura 6.2 possuem um aspecto interessante, que vale ser destacado. Nos quatro casos apresentados na Figura 6.2, observou-se um efeito de dopagem tipo- n , após a funcionalização com tionina, mais intenso do que o observado no caso em que o grafeno foi funcionalizado com a solução mais diluída, como apresentado no capítulo 5 dessa tese. De acordo com a Figura 6.2, para a concentração de 1 mM, o ponto de neutralidade, V_{PN} , do grafeno deslocou-se na faixa de 44 a 54V para a esquerda após a funcionalização com tionina. Em contrapartida, os resultados apresentados no capítulo 5 mostram que, para a concentração de 10 μ M, o deslocamento máximo observado para o ponto de neutralidade do grafeno foi da ordem de 19V. Essa constatação é condizente com o fato de que a solução mais concentrada implica em uma maior cobertura superficial com tionina que, por sua vez, resulta em uma maior transferência eletrônica para o grafeno.

As Figuras 6.2 (a)-(d) mostram ainda que a conjugação tionina-SA20 pode ser detectada *via* medidas de transporte elétrico. Nos quatro casos apresentados na Figura 6.2, a imobilização dos aptâmeros na superfície funcionalizada do grafeno resultou em um efeito de dopagem tipo- p no material. Isso é constatado pelo fato de que a curva de resistência do grafeno se desloca

para a direita após a etapa de funcionalização com o SA20 amino. De acordo com as imagens (a)-(d) da Figura 6.2, esse deslocamento para a direita se dá na faixa de 8 a 12V. Esse resultado é particularmente importante porque ele mostra que o ancoramento do SA20 amino, realizado pela tionina, é perceptível por uma técnica de caracterização prática de ser implementada.

Portanto, uma vez que o sistema híbrido grafeno-tionina estudado nessa tese se mostrou capaz de imobilizar o aptâmero SA20 amino na superfície do grafeno CVD, esse estudo preliminar mostra que esse sistema possui potencial para aplicações em dispositivos biossensores. Isso gera várias perspectivas de trabalhos futuros. Uma possibilidade é investigar a otimização da imobilização do SA20 amino na superfície do grafeno, tendo em vista estudos de detecção do composto para o qual esse aptâmero é específico, a bactéria *Staphylococcus aureus*. Outra perspectiva seria examinar a imobilização de outros elementos sensíveis na superfície do grafeno, que possam ser igualmente ancorados pela tionina, almejando também o desenvolvimento de dispositivos biossensores baseados em grafeno CVD.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. K. Geim and P. Kim. Carbon wonderland. *Scientific American*, 289, 2008.
- [2] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81(1), 2009.
- [3] R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London: Imperial College Press, 1998.
- [4] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. New York: Thomson Learning, 1976.
- [5] A. Jorio, M. S. Dresselhaus, R. Saito, and G. Dresselhaus. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGa, 2011.
- [6] A. H. Castro Neto. Les Houches Notes on Graphene. *arXiv: 1004.3682v1*, 2010.
- [7] P. R. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9), 1947.
- [8] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Hoboken: Wiley, 2004 (8ª Edição).
- [9] M. L. Cohen and S. G. Louie. *Fundamentals of Condensed Matter Physics*. Cambridge: Cambridge University Press, 2016.
- [10] M. Orlita and M. Potemski. Dirac electronic states in graphene systems: optical spectroscopy studies. *Semiconductor Science and Technology*, 25(6), 2010.
- [11] J. Shim, C. H. Lui, T. Y. Ko, Y.-J. Yu, P. Kim, T. F. Heinz, and S. Ryu. Water-Gated Charge Doping of Graphene Induced by Mica Substrates. *Nano Letters*, 12(2), 2012.
- [12] R. H. Miwa, T. M. Schmidt, W. L. Scopel, and A. Fazzio. Doping of graphene adsorbed on the a-SiO₂ surface. *Applied Physics Letters*, 99(16), 2011.

-
- [13] A. Pirkle, J. Chan, A. Venugopal, D. Hinojos, C. W. Magnuson, S. McDonnell, L. Colombo, E. M. Vogel, R. S. Ruoff, and R. M. Wallace. The effect of chemical residues on the physical and electrical properties of chemical vapor deposited graphene transferred to SiO₂. *Applied Physics Letters*, 99(12), 2011.
- [14] T. O. Wehling, A. I. Lichtenstein, and M. I. Katsnelson. First-principles studies of water adsorption on graphene: The role of the substrate. *Applied Physics Letters*, 93(20), 2008.
- [15] S. Ryu, L. Liu, S. Berciaud, Y.-J. Yu, H. Liu, P. Kim, G. W. Flynn, and L. E. Brus. Atmospheric Oxygen Binding and Hole Doping in Deformed Graphene on a SiO₂ Substrate. *Nano Letters*, 10(12), 2010.
- [16] G. Giovannetti, P. A. Khomyakov, G. Brocks, V. M. Karpan, J. van den Brink, and P. J. Kelly. Doping Graphene with Metal Contacts. *Physical Review Letters*, 101(2), 2008.
- [17] I. Gierz, C. Riedl, U. Starke, C. R. Ast, and K. Kern. Atomic Hole Doping of Graphene. *Nano Letters*, 8(12), 2008.
- [18] S. Y. Jeong, S. H. Kim, J. T. Han, H. J. Jeong, S. Y. Jeong, and G.-W. Lee. Highly Concentrated and Conductive Reduced Graphene Oxide Nanosheets by Monovalent Cation- π Interaction: Toward Printed Electronics. *Advanced Functional Materials*, 22(5), 2012.
- [19] X. Wang, X. Li, L. Zhang, Y. Yoon, P. K. Weber, H. Wang, J. Guo, and H. Dai. N-Doping of Graphene Through Electrothermal Reactions with Ammonia. *Science*, 324(5928), 2009.
- [20] T. O. Wehling, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, E. E. Vdovin, M. I. Katsnelson, A. K. Geim, and A. I. Lichtenstein. Molecular Doping of Graphene. *Nano Letters*, 8(1), 2008.
- [21] X. Zhou, S. He, K. A. Brown, J. Mendez-Arroyo, F. Boey, and C. A. Mirkin. Locally Altering the Electronic Properties of Graphene by Nanoscopically Doping It with Rhodamine 6G. *Nano Letters*, 13(4), 2013.
- [22] M. J. Deka and D. Chowdhury. Tuning Electrical Properties of Graphene with Different π -Stacking Organic Molecules. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(7), 2016.
- [23] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696), 2004.
-

-
- [24] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, and A. K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(30), 2005.
- [25] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312(5777), 2006.
- [26] C. Virojanadara, M. Syväjärvi, R. Yakimova, L. I. Johansson, A. A. Zakharov, and T. Balasubramanian. Homogeneous large-area graphene layer growth on 6H-SiC(0001). *Physical Review B*, 78(24), 2008.
- [27] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y. K. Gun'Ko, J. J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A. C. Ferrari, and J. N. Coleman. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotechnology*, 3, 2008.
- [28] P. Blake, P. D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, L. A. Ponomarenko, S. V. Morozov, H. F. Gleeson, E. W. Hill, A. K. Geim, and K. S. Novoselov. Graphene-based liquid crystal device. *Nano Letters*, 8(6), 2008.
- [29] M. Lotya, Y. Hernandez, P. J. King, R. J. Smith, V. Nicolosi, L. S. Karlsson, F. M. Blighe, S. De, Z. Whang, I. T. McGovern, G. S. Duesberg, and J. N. Coleman. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 131(10), 2009.
- [30] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324(5932), 2009.
- [31] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano Letters*, 9(1), 2009.
- [32] J. Vaari, J. Lahtinen, and P. Hautojärvi. The adsorption and decomposition of acetylene on clean and K-covered Co(0001). *Catalysis Letters*, 44(1), 1997.
-

-
- [33] D. E. Starr, E. M. Pazhetnov, A. I. Stadnichenko, A. I. Boronin, and S. K. Shaikhutdinov. Carbon films grown on Pt(1 1 1) as supports for model gold catalysts. *Surface Science*, 600(13), 2006.
- [34] J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse, and T. Michely. Structural coherency of graphene on Ir(111). *Nano Letters*, 8(2), 2008.
- [35] S. Marchini, S. Günther, and J. Wintterlin. Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru(0001). *Physical Review B*, 76(7), 2007.
- [36] Y. Hao, M. S. Bharathi, L. Wang, Y. Liu, H. Chen, S. Nie, X. Wang, H. Chou, C. Tan, B. Fallahazad, H. Ramanarayan, C. W. Magnuson, E. Tutuc, B. I. Yakobson, K. F. McCarty, Y-W. Zhang, P. Kim, J. Hone, L. Colombo, and R. S. Ruoff. The role of surface oxygen in the growth of large single-crystal graphene on copper. *Science*, 342(6159), 2013.
- [37] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. I. Song, Y-J. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J-H. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nature Nanotechnology*, 5, 2010.
- [38] H. S. Song, S. L. Li, H. Miyazaki, S. Sato, K. Hayashi, A. Yamada, N. Yokoyama, and K. Tsukagoshi. Origin of the relatively low transport mobility of graphene grown through chemical vapor deposition. *Scientific Reports*, 2(337), 2012.
- [39] Q. Yu, L. A. Jauregui, W. Wu, R. Colby, J. Tian, Z. Su, H. Cao, Z. Liu, D. Pandey, D. Wei, T. F. Chung, P. Peng, N. P. Guisinger, E. A. Stach, J. Bao, S-S. Pei, and Y. P. Chen. Control and characterization of individual grains and grain boundaries in graphene grown by chemical vapour deposition. *Nature Materials*, 10, 2011.
- [40] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, M. G. Schwab, and K. Kim. A roadmap for graphene. *Nature*, 490, 2012.
- [41] J. W. McClure. Diamagnetism of graphite. *Physical Review*, 104(3), 1956.
- [42] J. C. Slonczewski and P. R. Weiss. Band structure of graphite. *Physical Review*, 109(2), 1958.
- [43] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6, 2007.
-

- [44] Y. M. Lin, C. Dimitrakopoulos, K. A. Jenkins, D. B. Farmer, H. Y. Chiu, A. Grill, and P. Avouris. 100-GHz transistors from wafer-scale epitaxial graphene. *Science*, 327(5966), 2010.
- [45] Y. M. Lin, K. A. Jenkins, A. V. Garcia, J. P. Small, D. B. Farmer, and P. Avouris. Operation of graphene transistors at gigahertz frequencies. *Nano Letters*, 9(1), 2009.
- [46] Y. Wu, K. A. Jenkins, A. V. Garcia, D. B. Farmer, Y. Zhu, A. A. Bol, C. Dimitrakopoulos, W. Zhu, F. Xia, P. Avouris, and Y. M. Lin. State-of-the-art graphene high-frequency electronics. *Nano Letters*, 12(6), 2012.
- [47] M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff. Graphene-based ultracapacitors. *Nano Letters*, 8(10), 2008.
- [48] L. Dai. Functionalization of graphene for efficient energy conversion and storage. *Accounts of Chemical Research*, 46(1), 2013.
- [49] Z. Sun, T. Hasan, F. Torrisi, D. Popa, G. Privitera, F. Wang, F. Bonaccorso, D. M. Basko, and A. C. Ferrari. Graphene mode-locked ultrafast laser. *ACS Nano*, 4(2), 2010.
- [50] L. Britnell, R. M. Ribeiro, A. Eckmann, R. Jalil, B. D. Belle, A. Mishchenko, Y. J. Kim, R. V. Gorbachev, T. Georgiou, S. V. Morozov, A. N. Grigorenko, A. K. Geim, C. Casiraghi, A. H. Castro Neto, and K. S. Novoselov. Strong light-matter interactions in heterostructures of atomically thin films. *Science*, 340(6138), 2013.
- [51] X. Wang, L. Zhi, and K. Müllen. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, 8(1), 2008.
- [52] J. Wang, M. Liang, Y. Fang, T. Qiu, J. Zhang, and L. Zhi. Rod-coating: Towards large-area fabrication of uniform reduced graphene oxide films for flexible touch screens. *Advanced Materials*, 24(21), 2012.
- [53] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J-H. Ahn, P. Kim, J-Y. Choi, and B. H. Hong. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457, 2009.

-
- [54] J. Wu, M. Agrawal, H. A. Becerril, Z. Bao, Z. Liu, Y. Chen, and P. Peumans. Organic light-emitting diodes on solution-processed graphene transparent electrodes. *ACS Nano*, 4(1), 2010.
- [55] T. H. Han, Y. Lee, M. R. Choi, S. H. Woo, B. H. Hong, J. H. Ahn, and T. W. Lee. Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode. *Nature Photonics*, 6, 2012.
- [56] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 6, 2007.
- [57] W. Li, X. Geng, Y. Guo, J. Rong, Y. Gong, L. Wu, X. Zhang, P. Li, J. Xu, G. Cheng, M. Sun, and L. Liu. Reduced graphene oxide electrically contacted graphene sensor for highly sensitive Nitric Oxide detection. *ACS Nano*, 5(9), 2011.
- [58] G. S. Kulkarni, K. Reddy, Z. Zhong, and X. Fan. Graphene nanoelectronic heterodyne sensor for rapid and sensitive vapour detection. *Nature Communications*, 5, 2014.
- [59] Pedro Rodrigues de Almeida III. *Desenvolvimento de um sensor de pH com base em grafeno*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.
- [60] I-Y. Sohn, D-J. Kim, J-H. Jung, O. J. Yoon, T. N. Thanh, T. T. Quang, and N-E. Lee. pH sensing characteristics and biosensing application of solution-gated reduced graphene oxide field-effect transistors. *Biosensors and Bioelectronics*, 45, 2013.
- [61] Y. Ohno, K. Maehashi, Y. Yamashiro, and K. Matsumoto. Electrolyte-gated graphene field-effect transistors for detecting pH and protein adsorption. *Nano Letters*, 9(9), 2009.
- [62] Y. Liu, D. Yu, C. Zeng, Z. Miao, and L. Dai. Biocompatible graphene oxide-based glucose biosensors. *Langmuir*, 26(9), 2010.
- [63] Y. H. Kwak, D. S. Choi, Y. N. Kim, H. Kim, D. H. Yoon, S-S. Ahn, J-W. Yang, W. S. Yang, and S. Seo. Flexible glucose sensor using CVD-grown graphene-based field effect transistor. *Biosensors and Bioelectronics*, 37(1), 2012.

-
- [64] B. Cai, S. Wang, L. Huang, Y. Ning, Z. Zhang, and G-J. Zhang. Ultrasensitive label-free detection of PNA–DNA hybridization by reduced graphene oxide field-effect transistor biosensor. *ACS Nano*, 8(3), 2014.
- [65] J. S. Y. Chia, M. T. T. Tand, P. S. Khiew, J. K. Chin, and C. W. Siong. A bio-electrochemical sensing platform for glucose based on irreversible, non-covalent pi–pi functionalization of graphene produced via a novel, green synthesis method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 210, 2015.
- [66] D-J. Kim, I. Y. Sohn, J-H. Jung, O. J. Yoon, N-E. Lee, and J-S. Park. Reduced graphene oxide field-effect transistor for label-free femtomolar protein detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 41, 2013.
- [67] Y. Ohno, K. Maehashi, and K. Matsumoto. Label-free biosensors based on aptamer-modified graphene field-effect transistors. *Journal of the American Chemical Society*, 132(51), 2010.
- [68] D. R. S. Jeykumari, S. Ramaprabhu, and S. S. Nayaranan. A thionine functionalized multi-walled carbon nanotube modified electrode for the determination of hydrogen peroxide. *Carbon*, 45(6), 2007.
- [69] S. Shahrokhian and E. Asadian. Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid, acetaminophen and isoniazid using thionine immobilized multi-walled carbon nanotube modified carbon paste electrode. *Electrochimica Acta*, 55(3), 2010.
- [70] Z. Wang, M. Li, Y. Zhang, J. Yuan, Y. Shen, L. Niu, and A. Ivaska. Thionine-interlinked multi-walled carbon nanotube/gold nanoparticle composites. *Carbon*, 45(10), 2007.
- [71] L. Zhu, L. Luo, and Z. Wang. DNA electrochemical biosensor based on thionine-graphene nanocomposite. *Biosensors and Bioelectronics*, 35(1), 2012.
- [72] L. Guo, Q. Zhang, Y. Huang, Q. Han, Y. Wang, and Y. Fu. The application of thionine–graphene nanocomposite in chiral sensing for tryptophan enantiomers. *Bioelectrochemistry*, 94, 2013.
- [73] J. Han, J. Ma, and Z. Ma. One-step synthesis of graphene oxide–thionine–Au nanocomposites and its application for electrochemical immunosensing. *Biosensors and Bioelectronics*, 47, 2013.
-

-
- [74] C. Chen, W. Zhai, D. Lu, H. Zhang, and W. Zheng. A facile method to prepare stable noncovalent functionalized graphene solution by using thionine. *Materials Research Bulletin*, 46(4), 2011.
- [75] A. Ulman. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chemical Reviews*, 96(4), 1996.
- [76] I. Doudevski, W. A. Hayes, and D. K. Schwartz. Submonolayer Island Nucleation and Growth Kinetics during Self-Assembled Monolayer Formation. *Physical Review Letters*, 81(22), 1998.
- [77] M. C. Prado, R. Nascimento, L. G. Moura, M. J. S. Matos, M. S. C. Mazzoni, L. G. Cançado, H. Chacham, and B. R. A. Neves. Two-dimensional molecular crystals of phosphonic acids on graphene. *ACS Nano*, 5(1), 2011.
- [78] B. Lee, Y. Chen, F. Duerr, D. Mastrogiovanni, E. Garfunkel, E. Y. Andrei, and V. Podzorov. Modification of electronic properties of graphene with self-assembled monolayers. *Nano Letters*, 10(7), 2010.
- [79] Q. H. Wang and M. C. Hersam. Room-temperature molecular-resolution characterization of self-assembled organic monolayers on epitaxial graphene. *Nature Chemistry*, 1, 2009.
- [80] A. Ulman. *An Introduction to Ultrathin Organic Films: from Langmuir–Blodgett to Self-Assembly*. San Diego: Academic Press, 1991.
- [81] Mariana de Castro Prado. *Utilização de Ácidos Fosfônicos para Decoração e Crescimento de Nanoestruturas*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.
- [82] M. Lenz and T. A. Witten. Geometrical frustration yields fibre formation in self-assembly. *Nature Physics*, 13, 2017.
- [83] G. M. Grason. Self-assembly: Misfits unite. *Nature Physics*, 13, 2017.
- [84] J. T. Woodward and D. K. Schwartz. Dewetting Modes of Surfactant Solution as a Function of the Spreading Coefficient. *Langmuir*, 13(26), 1997.
- [85] M. C. Bartelt and J. W. Evans. Scaling analysis of diffusion-mediated island growth in surface adsorption processes. *Physical Review B*, 46(19), 1992.
-

-
- [86] J. G. Amar, F. Family, and P-M. Lam. Dynamic scaling of the island-size distribution and percolation in a model of submonolayer molecular-beam epitaxy. *Physical Review B*, 50(12), 1994.
- [87] I. Doudevski and D. K. Schwartz. Dynamic scaling of the submonolayer island size distribution during self-assembled monolayer growth. *Physical Review B*, 60(1), 1999.
- [88] N. Argaman and G. Makov. Density Functional Theory: An Introduction. *American Journal of Physics*, 68(69), 2000.
- [89] R. O. Jones and O. Gunnarsson. The density functional formalism, its applications and prospects. *Reviews of Modern Physics*, 61(689), 1989.
- [90] M. D. Segall, M. C. Payne, S. W. Ellis, G. T. Tucker, and R. N. Boyes. First principles calculation of the activity of cytochrome P450. *Physical Review E*, 57(4), 1998.
- [91] M. J. Rutter and V. Heine. Phonon free energy and devil's staircases in the origin of pilytypes. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(9), 1997.
- [92] W-S. Zeng, V. Heine, and O. Jepsen. The structure of barium in the hexagonal close-packed phase under high pressure. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9(17), 1997.
- [93] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, 136(3B), 1964.
- [94] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, 140(4A), 1965.
- [95] K. Berland, V. R. Cooper, K. Lee, , E. Schröder, T. Thonhauser, P. Hyldgaard, and B. I. Lundqvist. van der waals forces in density functional theory: a review of the vdW-DF method. *Reports on Progress in Physics*, 78(6), 2015.
- [96] D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, S. D. Chakarova-Käck, V. R. Cooper, M. Dion, P. Hyldgaard, A. Kelkkanen, J. Kleis, L. Kong, S. Li, P. G. Moses, E. Murray, A. Puzder, H. Rydberg, E. Schröder, and T. Thonhauser. A density functional for sparse matter. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(8), 2009.

-
- [97] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal. The SIESTA Method for *ab initio* Order-N Materials Simulation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(21), 2002.
- [98] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist. van der Waals Density Functional for General Geometries. *Physical Review Letters*, 92(24), 2004.
- [99] T. Thonhauser, V. R. Cooper, S. Li, A. Puzder, P. Hyldgaard, and D. C. Langreth. van der Waals Density Functional: Self-Consistent Potential and the Nature of the van der Waals Bond. *Physical Review B*, 76(12), 2007.
- [100] G. Román-Pérez and J. M. Soler. Efficient Implementation of a van der Waals Density Functional: Application to Double-Wall Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 103(9), 2009.
- [101] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations. *Physical Review B*, 43(3), 1991.
- [102] L. Kleinman and D. M. Bylander. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20), 1982.
- [103] A. C. Ferrari and D. M. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8, 2013.
- [104] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5-6), 2009.
- [105] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, 97(18), 2006.
- [106] A. Das, S. Pisana, B. Chakraborty, S. Piscanec, S. K. Saha, U. V. Waghmare, K. S. Novoselov, H. R. Krishnamurthy, A. K. Geim, A. C. Ferrari, and A. K. Sood. Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor. *Nature Nanotechnology*, 3, 2008.
- [107] A. C. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1-2), 2007.
-

-
- [108] R. Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [109] B. R. A. Neves, J. M. C. Vilela, and M. S. Andrade. Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução. *Solid State Communications*, 44(290), 1998.
- [110] S. Rützel, S. I. Lee, and A. Raman. Nonlinear dynamics of atomic-force-microscope probes driven in Lennard-Jones potentials. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 459(2036), 2003.
- [111] V. L. Mironov. *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*. Nizhniy Novgorod: Intitute of Physics of Microstructures, The Russian Academy of Sciences, 2004.
- [112] C. Chiutu, A. M. Sweetman, A. J. Lakin, A. Stannard, S. Jarvis, L. Kantorovich, J. L. Dunn, and P. Moriarty. Precise Orientation of a Single C₆₀ Molecule on the Tip of a Scanning Probe Microscope. *Physical Review Letters*, 108(26), 2012.
- [113] Stefan B. Kaemmer. *Introduction to Bruker's ScanAsyst and PeakForce Tapping AFM Technology*. Manual de operação, 2011.
- [114] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438, 2005.
- [115] S. V. Morozov, K. S. Novoselov, M. I. Katsnelson, F. Schedin, D. C. Elias, J. A. Jaszczak, and A. K. Geim. Giant Intrinsic Carrier Mobilities in Graphene and Its Bilayer. *Physical Review Letters*, 100(1), 2008.
- [116] X. Du, I. Skachko, A. Barker, and E. Y. Andrei. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature Nanotechnology*, 3, 2008.
- [117] S. Adam, E. H. Hwang, V. M. Galitski, and S. Das Sarma. A self-consistent theory for graphene transport. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104(47), 2007.
- [118] J. Martin, N. Akerman, G. Ulbricht, T. Lohmann, J. H. Smet, K. von Klitzing, and A. Yacoby. Observation of electron-hole puddles in graphene using scanning single-electron transistor. *Nature Physics*, 4, 2008.
-

-
- [119] Z. Cheng, Q. Zhou, C. Wang, Q. Li, C. Wang, and Y. Fang. Toward Intrinsic Graphene Surfaces: A Systematic Study on Thermal Annealing and Wet-Chemical Treatment of SiO₂-Supported Graphene Devices. *Nano Letters*, 11(2), 2011.
- [120] E. N. D. Araujo, J. C. Brant, B. S. Archanjo, G. Medeiros-Ribeiro, F. Plentz, and E. S. Alves. Patterning graphene with a helium ion microscope: Observation of metal-insulator transition induced by disorder. *Physical Review B*, 91(24), 2015.
- [121] I. Silvestre, E. A. de Morais, A. O. Melo, L. C. Campos, A-M. B. Concalves, A. R. Cardore, A. S. Ferlauto, H. Chacham, M. S. C. Mazzoni, and R. G. Lacerda. Asymmetric Effect of Oxygen Adsorption on Electron and Hole Mobilities in Bilayer Graphene: Long- and Short-Range Scattering Mechanisms. *Nano Letters*, 7(8), 2013.
- [122] P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim. Making graphene visible. *Applied Physics Letters*, 91(6), 2007.
- [123] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, and A. K. Geim. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 320(5881), 2008.
- [124] S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, H. Zhang, K. Shepperd, J. Hicks, M. Sprinkle, C. Berger, C. N. Lau, W. A. deHeer, E. H. Conrad, and R. C. Haddon. Spectroscopy of Covalently Functionalized Graphene. *Nano Letters*, 10(10), 2010.
- [125] X. Liang, B. A. Sperling, I. Calizo, G. Cheng, C. A. Hacker, Q. Zhang, Y. Obeng, K. Yan, H. Peng, Q. Li, X. Zhu, H. Yuan, A. R. H. Walker, Z. Liu, L m Peng, and C. A. Richter. Toward Clean and Crackless Transfer of Graphene. *ACS Nano*, 5(11), 2011.
- [126] J. W. Suk, A. Kitt, C. W. Magnuson, Y. Hao, S. Ahmed, J. An, A. K. Swan, B. B. Goldberg, and R. S. Ruoff. Transfer of CVD-Grown Monolayer Graphene onto Arbitrary Substrates. *ACS Nano*, 5(9), 2011.
- [127] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R. D. Piner, L. Colombo, and R. S. Ruoff. Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes. *Nano Letters*, 9(12), 2009.

-
- [128] J. A. Leon, E. S. Alves, D. C. Elias, J. C. Brant, T. C. Barbosa, L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. M. Ribeiro, and F. Plentz. Rapid fabrication of bilayer graphene devices using direct laser writing photolithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 29(2), 2011.
- [129] Eduardo Nery Duarte de Araujo, Thiago Alonso Stephan Lacerda de Sousa, Luciano de Moura Guimarães, and Flavio Plentz. Effects of post-lithography cleaning on the yield and performance of CVD graphene-based devices. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 10, 2019.
- [130] G. N. Fontes and B. R. A. Neves. Effects of Substrate Polarity and Chain Length on Conformational and Thermal Properties of Phosphonic Acid Self-Assembled Bilayers. *Langmuir*, 21(24), 2005.
- [131] Thiago Alonso Stephan Lacerda de Sousa. *Transístores de efeito de campo baseados em grafeno crescido por CVD como uma plataforma para biossensores*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.
- [132] K. Hutchinson, R. E. Hester, W. J. Albery, and A. R. Hillman. Raman Spectroscopic Studies of a Thionine-modified Electrode. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 80(8), 1984.
- [133] J.-H. Chen, C. Jang, S. Adam, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, and M. Ishigami. Charged-impurity scattering in graphene. *Nature Physics*, 4, 2008.
- [134] E. H. Hwang, S. Adam, and D. Das Sarma. Transport in chemically doped graphene in the presence of adsorbed molecules. *Physical Review B*, 76(19), 2007.
- [135] C. A. Hunter and J. K. M. Sanders. The Nature of π - π Interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 112(14), 1990.
- [136] Q. Li, J. Zhang, H. Yan, M. He, and Z. Liu. Thionine-mediated chemistry of carbon nanotubes. *Carbon*, 42(2), 2004.
- [137] T. A. S. L. Sousa, T. F. D. Fernandes, M. J. S. Matos, E. N. D. Araujo, M. S. C. Mazzoni, B. R. A. Neves, and F. Plentz. Thionine Self-Assembled Structures on Graphene: Formation, Organization and Doping. *Langmuir*, 34(23), 2018.
-

- [138] S. Shahrokhian and H. R. Z. Mehrjardi. Application of thionine-nafion supported on multi-walled carbon nanotube for preparation of a modified electrode in simultaneous voltammetric detection of dopamine and ascorbic acid. *Electrochimica Acta*, 52(22), 2007.
- [139] Q. Wei, K. Mao, D. Wu, Y. Dai, J. Yang, B. Du, and M. Yang and H. Li. A novel label-free electrochemical immunosensor based on graphene and thionine nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 149(1), 2010.
- [140] Q. Wei, X. Xin, B. Du, D. Wu, Y. Han, Y. Zhao, Y. Cai, R. Li, M. Yang, and H. Li. Electrochemical immunosensor for norethisterone based on signal amplification strategy of graphene sheets and multienzyme functionalized mesoporous silica nanoparticles. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(2), 2010.
- [141] S. Yu, Q. Wei, B. Du, D. Wu, H. Li, L. Yan, H. Ma, and Y. Zhang. Label-free immunosensor for the detection of kanamycin using Ag@Fe₃O₄ nanoparticles and thionine mixed graphene sheet. *Biosensors and Bioelectronics*, 48, 2013.
- [142] R. Hernández, C. Vallés, A. M. Benito, W. K. Maser, F. X. Rius, and J. Riu. Graphene-based potentiometric biosensor for the immediate detection of living bacteria. *Biosensors and Bioelectronics*, 54, 2014.

Apêndice A - Medições dos Ângulos

Entre os Filamentos de Tionina

Os histogramas de ângulos entre filamentos de tionina, apresentados nas imagens (a)-(e) Figura 5.7, foram obtidos do seguinte modo: assim como mostra a Figura 7.1, nas imagens de topografia referentes às amostras de grafeno funcionalizadas por 80, 90, 100, 120 e 180 minutos, exibidas respectivamente na Figura 5.5 (h)-(l), foi definida uma linha horizontal que serve como referência. Essa linha de referência está ilustrada pela linha tracejada verde, apresentada na parte inferior da Figura 7.1, a partir da qual os ângulos dos filamentos de tionina foram medidos no sentido anti-horário. Na Figura 7.1, as três linhas tracejadas brancas mostram, como exemplo, os ângulos de três filamentos distintos de tionina em relação à linha de referência verde, para a amostra funcionalizada por 120 minutos.

Portanto, em cada imagem apresentada na Figura 5.5 (h)-(l) foram medidos os ângulos de 42 filamentos distintos de tionina, cuja combinação entre eles resulta em 861 pares de filamentos. As Tabelas 7.1 – 7.5 apresentam, respectivamente, os valores dos ângulos medidos para as amostras funcionalizadas por 80, 90, 100, 120 e 180 minutos. Então, para cada tempo específico de funcionalização, foram medidos os ângulos entre os 861 pares de filamentos de tionina, o que é feito fazendo $\theta_1 - \theta_2, \dots, \theta_1 - \theta_{42}, \theta_2 - \theta_3, \dots, \theta_2 - \theta_{42}, \dots, \theta_{41} - \theta_{42}$, e foram contadas as frequências de cada um desses ângulos. Desse modo, foi plotado um histograma normalizado dos ângulos entre os 861 pares de filamentos de tionina para as amostras funcionalizadas por 80, 90, 100, 120 e 180 minutos, que estão exibidos na Figura 5.7 (a)-(e).

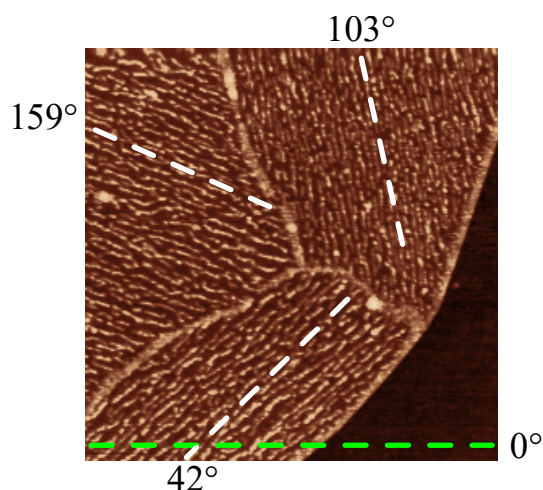


Figura 7.1: Imagem de topografia da amostra de grafeno funcionalizada com tionina por 120 minutos. A linha tracejada verde, exibida na parte inferior da imagem, é definida como uma linha de referência, a partir da qual os ângulos entre os filamentos de tionina são medidos no sentido anti-horário. Por sua vez, as três linhas tracejadas brancas trazem como exemplo ângulos de três filamentos distintos de tionina.

Tabela 7.1: Ângulos dos filamentos de tionina em relação à linha de referência tracejada para a amostra funcionalizada por 80 minutos.

80 Minutos de Funcionalização											
1	61,9°	8	69,3°	15	121,9°	22	136,2°	29	66,4°	36	25,2°
2	62,9°	9	120,7°	16	116,2°	23	126,3°	30	136,4°	37	53,4°
3	59,9°	10	119,3°	17	123,7°	24	14,0°	31	47,6°	38	54,9°
4	76,4°	11	41,2°	18	74,9°	25	42,7°	32	59,8°	39	78,3°
5	23,6°	12	91,6°	19	64,1°	26	49,0°	33	74,6°	40	60,8°
6	79,0°	13	38,0°	20	83,5°	27	56,3°	34	132,9°	41	124,2°
7	88,3°	14	93,4°	21	70,2°	28	64,3°	35	105,8°	42	67,5°

Tabela 7.2: Ângulos dos filamentos de tionina em relação à linha de referência tracejada para a amostra funcionalizada por 90 minutos.

90 Minutos de Funcionalização											
1	54,5°	8	57,5°	15	42,6°	22	161,6°	29	153,9°	36	165,0°
2	59,0°	9	38,9°	16	31,2°	23	132,3°	30	153,1°	37	142,4°
3	37,8°	10	34,3°	17	26,3°	24	125,8°	31	150,3°	38	138,4°
4	46,5°	11	38,0°	18	5,6°	25	130,9°	32	166,6°	39	141,3°
5	36,4°	12	23,3°	19	22,2°	26	145,8°	33	155,3°	40	166,0°
6	45,0°	13	30,7°	20	10,3°	27	138,9°	34	156,5°	41	160,8°
7	54,5°	14	25,4°	21	126,7°	28	156,4°	35	154,5°	42	27,4°

Tabela 7.3: Ângulos dos filamentos de tionina em relação à linha de referência tracejada para a amostra funcionalizada por 100 minutos.

100 Minutos de Funcionalização											
1	11,2°	8	13,4°	15	11,7°	22	15,8°	29	132,6°	36	131,5°
2	14,6°	9	13,7°	16	12,9°	23	17,6°	30	136,5°	37	134,5°
3	16,3°	10	12,5°	17	15,0°	24	15,7°	31	132,8°	38	131,0°
4	14,1°	11	12,6°	18	15,1°	25	17,8°	32	135,6°	39	133,9°
5	13,7°	12	13,9°	19	17,1°	26	132,1°	33	133,5°	40	129,3°
6	13,7°	13	13,2°	20	15,1°	27	131,9°	34	134,5°	41	132,8°
7	13,9°	14	12,4°	21	19,2°	28	131,6°	35	130,2°	42	131,1°

Tabela 7.4: Ângulos dos filamentos de tionina em relação à linha de referência tracejada para a amostra funcionalizada por 120 minutos.

120 Minutos de Funcionalização											
1	159,6°	8	159,9°	15	160,2°	22	102,1°	29	104,4°	36	38,4°
2	157,3°	9	158,2°	16	103,3°	23	96,2°	30	104,3°	37	39,3°
3	158,6°	10	158,2°	17	99,3°	24	103,5°	31	40,1°	38	43,1°
4	157,4°	11	155,4°	18	96,8°	25	104,6°	32	38,6°	39	42,6°
5	155,5°	12	156,6°	19	105,6°	26	100,4°	33	42,3°	40	41,6°
6	156,0°	13	159,6°	20	99,9°	27	99,9°	34	39,7°	41	40,2°
7	156,1°	14	160,7°	21	105,2°	28	101,7°	35	38,7°	42	44,1°

Tabela 7.5: Ângulos dos filamentos de tionina em relação à linha de referência tracejada para a amostra funcionalizada por 180 minutos.

180 Minutos de Funcionalização											
1	150,3°	8	149,5°	15	147,8°	22	29,7°	29	30,6°	36	32,1°
2	150,7°	9	154,3°	16	150,9°	23	31,3°	30	32,6°	37	28,3°
3	146,3°	10	148,0°	17	148,7°	24	31,8°	31	26,9°	38	32,0°
4	147,8°	11	149,2°	18	153,4°	25	32,8°	32	28,4°	39	30,3°
5	147,4°	12	147,2°	19	150,3°	26	29,1°	33	33,1°	40	87,4°
6	146,9°	13	148,5°	20	150,6°	27	30,2°	34	27,9°	41	90,0°
7	148,0°	14	149,3°	21	29,9°	28	30,6°	35	32,9°	42	91,8°