

CRESCIMENTO DE GRAFENO CVD E SUA FUNCIONALIZAÇÃO COM MOLECULAS ORGANICAS

João Pedro de Oliveira Ceccon (IC) e Dunieskys Roberto González Larrudé (Orientador)

Apoio: PIBIC Mackenzie

RESUMO

Neste projeto, foi pesquisado a funcionalização não covalente com moléculas orgânicas e/ou nanopartículas para modular, modificar ou aperfeiçoar as propriedades de nanoestruturas, que neste projeto utilizamos o grafeno, nanoestrutura organizada bidimensionalmente (2D), para fazer a funcionalização. Foram escolhidas as MOs acridinas 3,6-Diaminoacridina, amarelo e laranja de acridina, a porfirina 5,10,15,20-Tetra (4-piridil) e a ftalocianina 29H,31H-ftalocianina; por possuírem cadeia π -conjugada estendida, grande estabilidade térmica, alta absorção molar na região UV-Vis-IV, caráter doador/aceitador de elétrons e apresentam átomos de N em suas estruturas. Após fazer o crescimento do grafeno em forno CVD e transferir para o substratos de quartzo, foi feita a evaporação das moléculas orgânicas – Laranja de Acridina (AO) e Ftalocianina base livre (Pc4), utilizando um sistema de Deposição química em fase de vapor (CVD) modificado para tal propósito e em alto vácuo (7×10^{-6} Torr) usando uma bomba turbo molecular, garantindo assim a homogeneidade dos filmes das moléculas orgânicas depositados sobre a monocamada de grafeno e sobre substratos de quartzo. Logo empregamos técnicas ópticas, espectroscópicas e microscopia de força atômica na caracterização dos filmes obtidos. A heteroestrutura grafeno/Pc4/AO é inédita e com potencial para ser aplicada em conversão de energia (célula fotovoltaica), eletrônica orgânica (sensores) e optoeletrônica (*switch* ótico e polarizadores).

Palavras chave: Grafeno, Funcionalização, MOS.

ABSTRACT

In this project, non-covalent functionalization with organic molecules and / or nanoparticles was researched to modulate, modify or improve the properties of nanostructures. Acridine 3,6-Diaminoacridine, acridine yellow and orange MOs, porphyrin 5,10,15,20-Tetra (4-pyridyl) and phthalocyanine 29H, 31H-phthalocyanine; because they have extended π -conjugated chain, high thermal stability, high molar absorption in the UV-Vis-IV region, electron donor / acceptor character and present N atoms in their structures. After growing the graphene in a CVD oven and transferring it to the quartz substrates, the organic molecules - Acridine Orange (AO) and Phthalocyanine free base (Pc4) were evaporated using a chemical vapor deposition system (Modified for this purpose and in high vacuum (7×10^{-6} Torr) using a turbo molecular pump, thus ensuring the homogeneity of the films of the organic molecules deposited on the graphene monolayer and on quartz substrates. We then employed optical, spectroscopic and atomic force microscopy techniques to characterize the obtained films. The graphene / Pc4 / AO heterostructure is unprecedented and potentially applicable to energy conversion (photovoltaic cell), organic electronics (sensors) and optoelectronics (optical switches and polarizers).

Keywords: Graphene, Functionalization, MOS.

1. INTRODUÇÃO

O grafeno, principal material utilizado nesta pesquisa, é uma nanoestrutura organizada bidimensionalmente (2D), no qual foi feito o processo de funcionalização de nanopartículas, podendo ser do tipo covalente ou não covalente. A funcionalização não covalente melhora a dispersão, aumenta a biocompatibilidade e a capacidade de ligação com íons ou biomoléculas, cujo reflexo é a melhora significativa da performance de sensores. Para este projeto, foi selecionado o grafeno como material 2D e ftalocianinas (Pc), pois possuem diversas características interessantes para funcionalização, como: cadeia π -conjugada estendida, grande estabilidade térmica, alta absorção molar na região UV-Vis-IV ($\sim 10^4$ - 10^5 $M^{-1}cm^{-1}$), que são encontradas na forma base livre ou metaladas (ausência ou presença de átomo central, ex: Fe, Zn, Cu, Mg, Si, etc.), caráter doador/aceitador de elétrons e apresentam átomos de N em suas estruturas.

A funcionalização com outros materiais como moléculas orgânicas para criar as chamadas heteroestrutura de van der Waals (vdWHs) de dimensões mistas com uma variedade de novas funcionalidades é fundamental para aplicações na área de transistores de efeito de campo (FET), fotodetectores, dispositivos fotovoltaicos e biossensores (SCHWALKE, U. et al., 2012), (SCHWIERZ, 2010). Assim, o grafeno tem gerado grande interesse como suporte para heteroestruturas do tipo orgânico para alinhar a orientação de moléculas na sua superfície, pois quando comparado a substratos quimicamente reativos como o SiO₂, a safira e a mica, a superfície do grafeno tem a vantagem de possuir sensibilidade superficial ultra alta, ser atômica e plana e estar livre de ligações pendentes, resultando em uma interface nítida para interagir exclusivamente através de forças fracas de vdW com a sobrecapa, evitando assim a necessidade de compatibilidade entre os parâmetros de rede na formação de arquiteturas ordenadas. Do ponto de vista fundamental, as propriedades destas vdWHs são diferentes daquelas de seus componentes isolados, já que as interações de vdW do interlayer, embora de natureza fraca, afetam drasticamente suas propriedades óticas. A este respeito, a utilização do grafeno e moléculas orgânicas empilhadas em vdWHs representa uma estratégia valiosa para fabricar novos materiais artificiais com propriedades destinadas à fins específicos. Assim, as moléculas oferecem uma oportunidade única para ampliar o horizonte das vdWHs baseadas no grafeno, pois um número ilimitado de moléculas pode ser sintetizado para sintonizar as propriedades da heteroestrutura. Estas moléculas podem ser consideradas como blocos de construção tipo ponto quase 0D, para formar camadas 2D contínuas sobre o grafeno, com espessuras variando de uma monocamada até várias dezenas de nanômetros.

O estudo em materiais nanoestruturados 2D vai muito além do grafeno, e os metais de transição dicalcogenado, como o MoS₂, atualmente vem ganhando importância. Uma maneira

de modular, modificar, ou aperfeiçoar as propriedades físico-químicas, espectroscópicas e tecnológicas dessas nanoestruturas 2D é funcionalizá-las com moléculas orgânicas e/ou nanopartículas. Por causa de sua elevada área superficial, versatilidade, e excelentes propriedades eletrônicas, os nanomateriais 2D terão papel fundamental em aplicações nas áreas de energia, fotônica, compósitos e de bio/sensores.

Neste projeto tivemos por objetivo a obtenção da heteroestrutura (material 2D (grafeno)/MO), para possíveis aplicações na área de energia e sensores, para isso foram selecionadas moléculas orgânicas que favorecem as reações pseudo-faradâicas, sendo feitos estudos experimentais sobre as interações de: Funcionalização do grafeno com derivados de acridina (Laranja de Acridina); Funcionalização do grafeno com a ftalocianina Pc4 e a Laranja de Acridina e a Funcionalização do grafeno com as MO laranja de acridina e ftalocianina simultaneamente.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

A funcionalização pode ser do tipo covalente ou não covalente. Se por um lado a funcionalização covalente provoca defeitos na monocamada que compromete as propriedades eletrônicas da mesma – um exemplo disso é a alteração da rede sp^2 na nanoestrutura de grafeno – por outro a funcionalização não covalente mantém a estrutura da monocamada intacta, preservando suas propriedades eletrônicas. Interações supramoleculares entre as nanoestruturas e as moléculas orgânicas e/ou nanopartículas provocariam alterações estruturais mínimas na monocamada, logo, muitas das propriedades originais dos nanomateriais 2D seriam mantidas. Dentro das funcionalizações não covalentes podemos citar o enovelamento com polímeros, interações π - π , complexos doadores-aceitadores de elétrons, ligação de hidrogênio e forças de van der Waals.

A funcionalização não covalente do grafeno com moléculas orgânicas baseia-se, principalmente, nas forças de van der Waals ou em interações π - π . Geralmente, as forças de van der Waals prevalecem na funcionalização com moléculas orgânicas de elevado carácter hidrofóbico, enquanto interações p-p são comuns na funcionalização com moléculas orgânicas de cadeia π -conjugada curta ou estendida. Em todos os casos, a funcionalização não covalente melhora a dispersão, aumenta a biocompatibilidade e a capacidade de ligação com íons ou biomoléculas, cujo reflexo é a melhora significativa da performance de sensores.

O foco na funcionalização de nanomateriais 2D através de interações π - π e/ou de ligações de H resulta da facilidade de se obter tais funcionalizações em temperatura ambiente,

tornando os estudos mais simples, por exemplo, ao monitorar essas interações através de espectros de absorção UV-Vis-IV.

Porfirinas e ftalocianinas possuem diversas características interessantes para funcionalização, como: cadeia p-conjugada estendida, grande estabilidade térmica, alta absorção molar na região UV-Vis-IV ($\epsilon \sim 10^4\text{-}10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Particularmente se escolheu a ftalocianina base livre, que é um composto de origem sintética, cujas propriedades, como condução elétrica e espectro de absorção e emissão óptica (exibem fluorescência), por exemplo, se devem em grande parte ao seu hétero-macrociclo aromático composto por oito átomos de carbono e oito átomos de nitrogênio (subcategorizados em quatro nitrogênios aza e quatro nitrogênios pirrole, seguindo a nomenclatura da química orgânica).

3. METODOLOGIA

O grafeno utilizado neste trabalho foi obtido por deposição química na fase vapor (CVD), que é um processo de crescimento que começa regularmente com o aquecimento do substrato até a temperatura de trabalho. Seguido de um tratamento térmico inicial geralmente em atmosfera de hidrogênio com o objetivo de remover óxidos nativos e diminuir a rugosidade da superfície do substrato. Quando o gás precursor é liberado, as altas temperaturas provocam a decomposição da molécula e, em seguida, os átomos de carbono são absorvidos na superfície do metal, geralmente de cobre, devido a baixa solubilidade do carbono nele, formando assim a estrutura do grafeno. Foi utilizado metano como precursor de carbono e o sistema resfriado a uma taxa inicial de aproximadamente 300 graus por minuto. Posteriormente, o grafeno foi transferido para substratos de quartzo, através de um processo conhecido como transferência seca, no qual, como o nome indica, o grafeno é transferido sem a presença de uma solução química em contato com o filme. Neste processo são usadas camadas de polímeros como suporte estabilizador entre o substrato metálico e a superfície do grafeno, sendo que a transferência do grafeno para a camada polimérica é auxiliada com o uso de aquecimento, o que contribui na manutenção da integridade da camada de grafeno transferida. No caso das amostras aqui discutidas, foi utilizado um filme comercial transparente e flexível de polidimetilsiloxano (PDMS). Finalmente, as moléculas de ftalocianina e laranja de acridinas foram depositadas por deposição física de vapores (PVD). No caso, foi utilizada a evaporação térmica para levar as moléculas de ftalocianina base livre até sua fase de vapor e serem, durante o processo, depositadas no substrato de quartzo e no grafeno previamente transferido. O processo foi feito num vácuo de 7×10^{-6} Torr e as temperatura de vaporização das moléculas de Pc4 (400 °C) e AO (240 °C). Na figura 1 podem se ver imagens das moléculas de AO (amarelo) e Pc4 (azul) depositadas nas paredes dos

tubos de quartzo e sobre o filme de grafeno, substrato de quartzo e formando a heteroestrutura AO/Pc4.

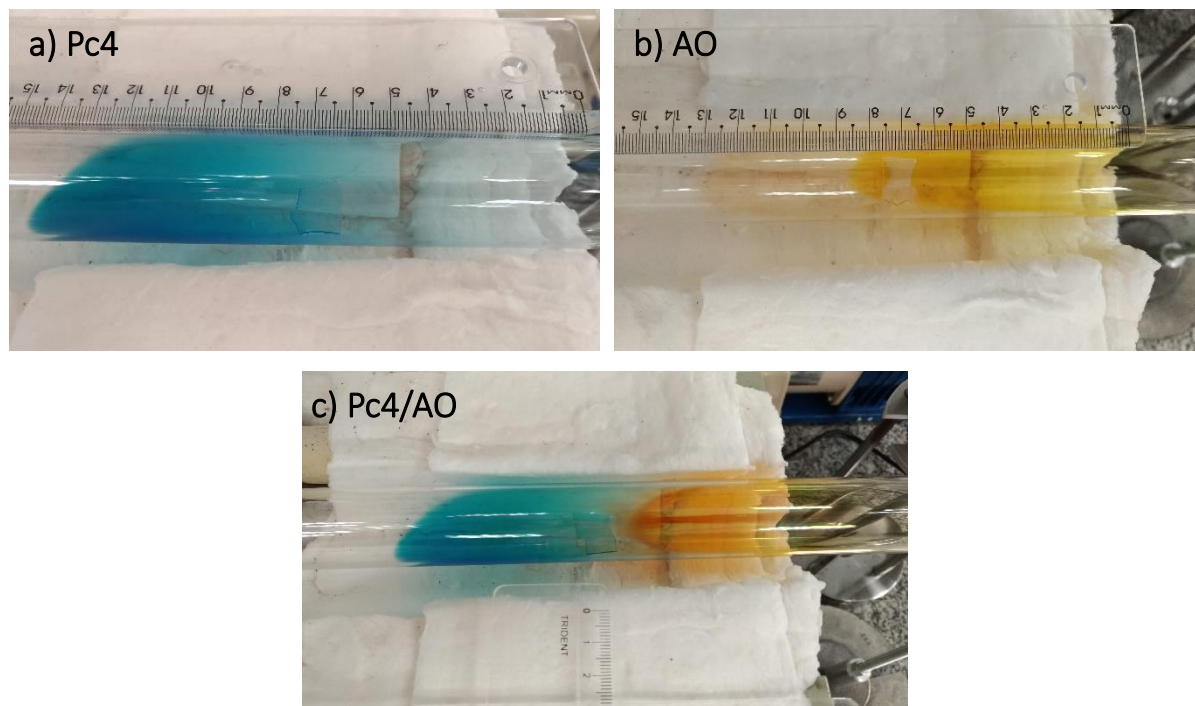


Figura 2 Fotografias dos crescimentos dos filmes de a) ftalocianina base livre (Pc4), b) Laranja de Acridina (AO), e c) heteroestrutura Pc4/AO após a sublimação das MOs em alto vácuo (7×10^{-6} Torr).

As imagens ópticas para todos os filmes crescidos na ausência de grafeno apresentam aspecto homogêneo (Figura 2a, b, c). Já nos filmes de moléculas orgânicas crescidos sobre grafeno, há homogeneidade apenas no filme Grafeno/AO (Figura d). Os filmes Grafeno/Pc4 e Grafeno/Pc4/AO (Figura e, f) mostram sítios de nucleação (regiões rosas brilhantes) da camada de Pc4.

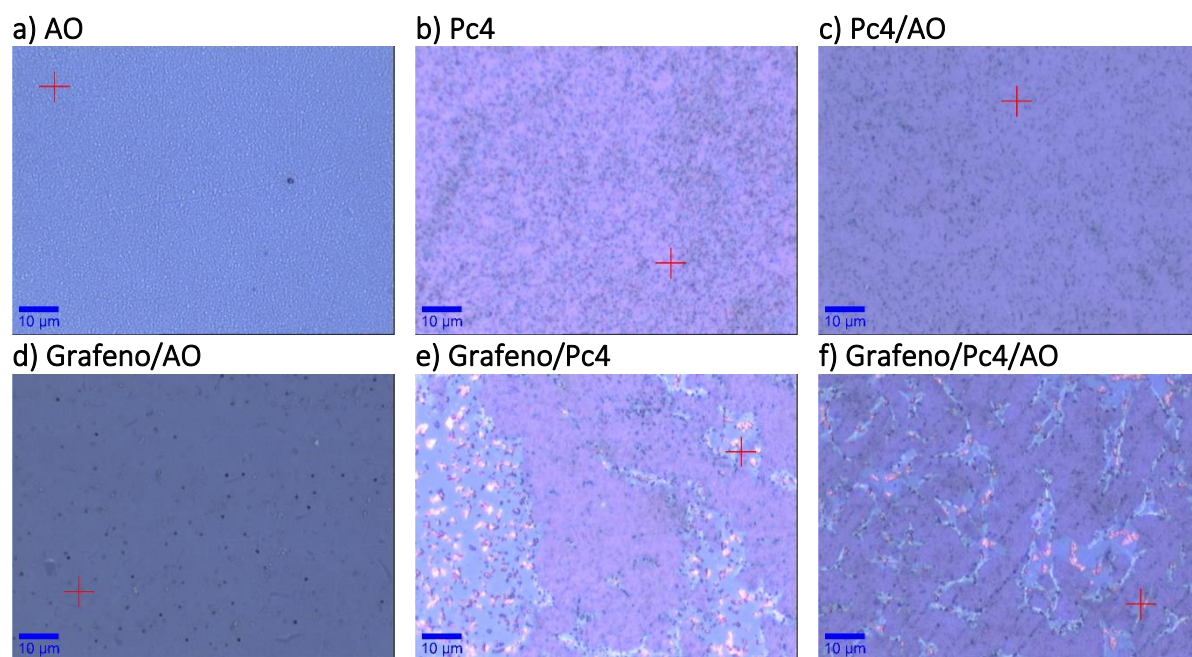


Figura 2 Imagens de microscopia óptica 50x dos filmes crescidos em alto vácuo (6×10^{-6} Torr) na ausência (a, b, c) e na presença de grafeno (d, e, f).

A homogeneidade do filme crescido foi comprovada através de imagens de microscopia de força atômica (AFM). A morfologia preferencial de crescimento do filme AO é a de aglomerados nanoesféricos, tanto na ausência quanto na presença de grafeno (Figura a, d). Já para o filme Pc4, na ausência de grafeno a forma preferencial é a de nanoagulhas (Figura b, superior), enquanto na presença de grafeno prevalece a forma aglomerada nanoesférica (Figura 3b, inferior). Todas as larguras à meia altura da distribuição de alturas dos filmes depositados sofreram um aumento significativo na presença do grafeno (Figura 4f, g, h).

Ao construir a heteroestrutura Pc4/AO, na ausência e na presença de grafeno, o primeiro filme depositado foi o da Pc4, uma vez que $T_{Pc4} > T_{AO}$. Logo, caso o primeiro filme depositado fosse o de AO, ao iniciarmos a sublimação da Pc4 o filme AO seria ressublimado em outra região que não a do substrato-alvo.

Semelhante ao filme AO na ausência de grafeno, a morfologia do filme Pc4/AO sem grafeno também apresentou aglomerados nanoesféricos (Figura c) com orientação sobre as nanoagulhas de Pc4. Por outro lado, o filme Grafeno/Pc4/AO apresentou características morfológicas de ambos os filmes (Figura e), Grafeno/AO e Grafeno/Pc4, com os aglomerados nanoesféricos recobrimo as nanoagulhas de forma mais ordenada. A heteroestrutura Grafeno/Pc4/AO é uma heteroestrutura inédita e com potencial para ser aplicada em conversão de energia (célula fotovoltaica), eletrônica orgânica (sensores) e optoeletrônica (*switch* óptico e polarizadores), para citar algumas das aplicações. Recentemente, foi divulgada a heteroestrutura hBN/Pc4, demonstrando o interesse crescente nesse tipo de heteroestrutura híbrida.

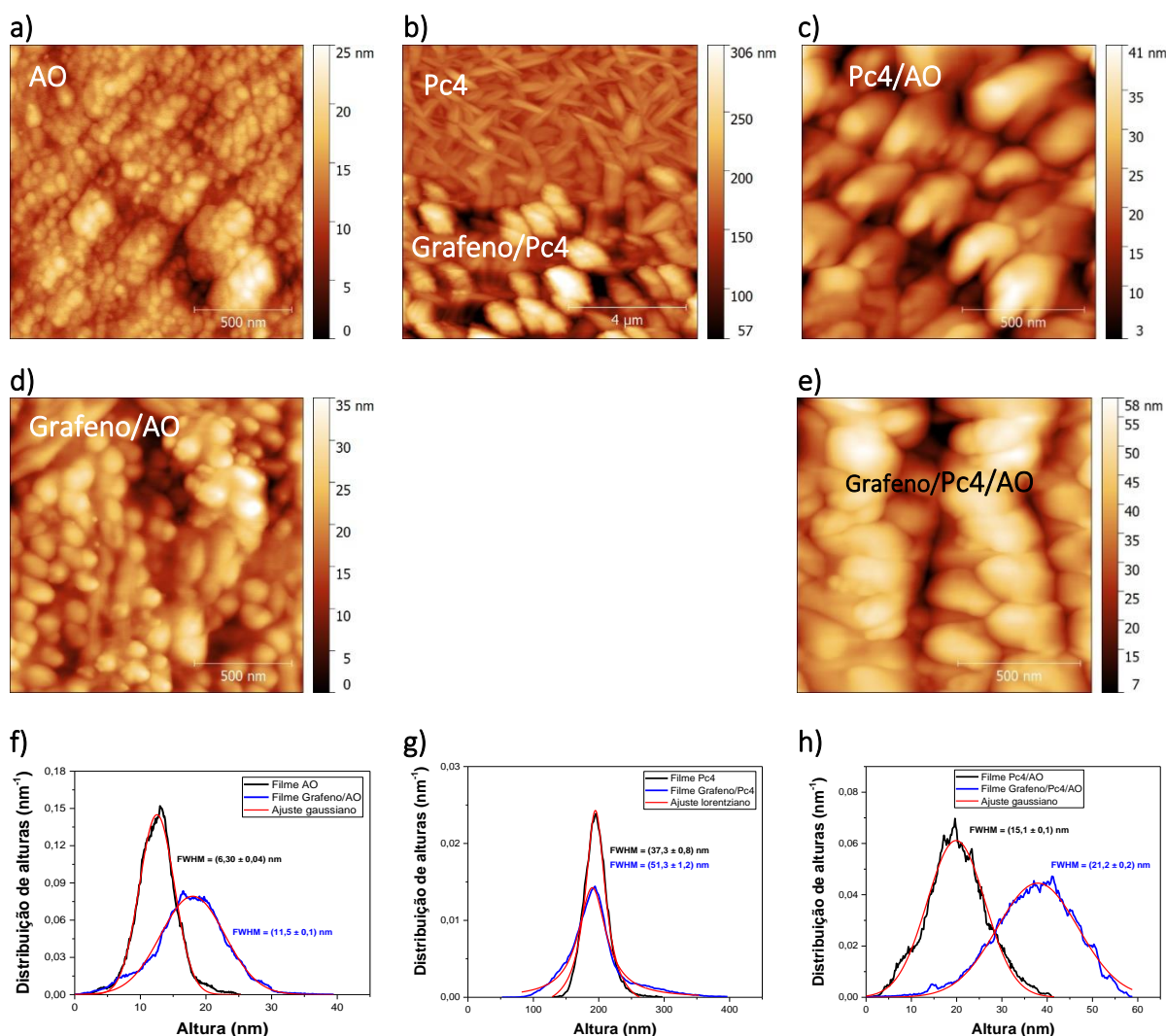


Figura 3 Imagens de microscopia de força atômica, no modo altura, dos filmes AO (a, d), Pc4 (b) e Pc4/AO (c, e) crescidos em alto vácuo (6×10^{-6} Torr) na ausência e na presença de grafeno. Distribuição de alturas dos filmes crescidos com as respectivas larguras à meia altura (FWHM) para filme AO (f), Pc4 (g) e Pc4/AO (h), na ausência e presença de grafeno.

As informações oriundas das imagens de microscopia óptica e de força atômica podem indicar que o grafeno orienta fortemente o crescimento da camada de Pc4 e não orienta ou orienta fracamente o crescimento da camada de AO. Pode-se especular que a estrutura do filme é influenciada tanto pelas características da molécula sublimada (geometria planar, efeito estérico, cadeia π conjugada estendida) quanto pela estrutura hexagonal e rede sp² do grafeno. Isso nos leva a supor que o objetivo principal deste projeto pode ter sido atingido. Contudo, experimentos complementares como espectroscopias Raman e de absorção óptica, devem suportar essa hipótese.

Na Figura 4 é apresentado o espectro de grafeno transferido para substratos de quartzo mostrando as suas bandas características, D (~ 1350 cm⁻¹), G (~ 1590 cm⁻¹) e 2D (~ 2700 cm⁻¹).

Figura 4. Espectro Raman do grafeno crescido por CVD e transferido para acima de um substrato de quartzo mostrando suas bandas características D, G e 2D.

Os espectros Raman apresentados na Figura 5, mostram que as bandas características da AO e da Pc4 estão presentes na Pc4/AO obtida, e não há deslocamento de tais bandas.

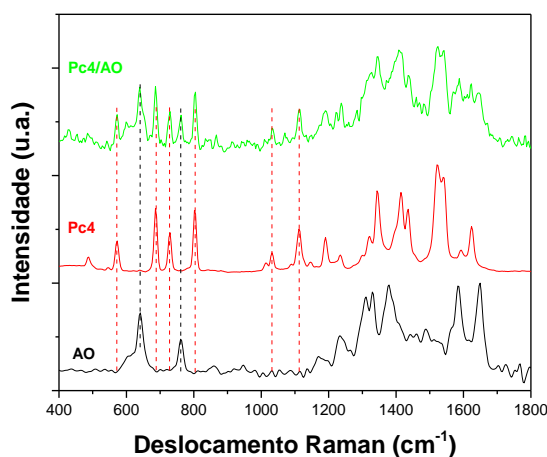


Figura 5. Espectros Raman com intensidades normalizadas obtidos na ausência de grafeno com $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$ e potência de 1 mW para os filmes crescidos AO (linha sólida preta), Pc4 (linha sólida vermelha) e Pc4/AO (linha sólida verde). Observe que as bandas características de cada molécula (AO e Pc4) estão presentes na Pc4/AO obtida, e não há deslocamento de tais bandas.

Ao mesmo tempo foram feitos mapas Raman das moléculas de Pc4 quando depositadas sobre quartzo e quando depositadas sobre grafeno para analisar a homogeneidade do filme crescido como pode ser visto na Figura 6.

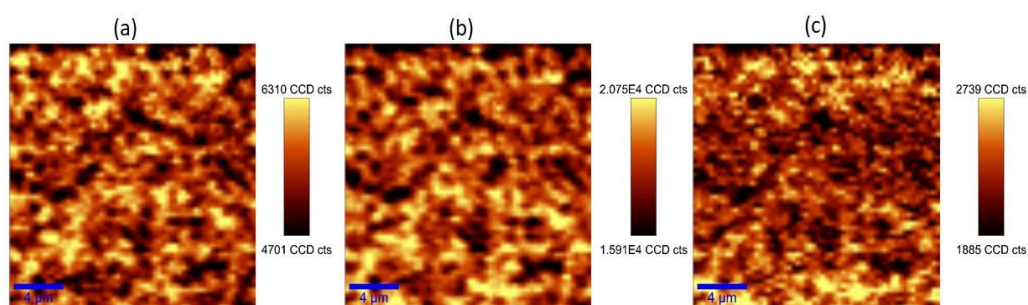


Figura 6. Mapa Raman de diferentes conjuntos de bandas da molécula de Pc4 pura depositada sobre quartzo mostrando a homogeneidade dos filmes produzidos. (a) Bandas no intervalo de 455 cm⁻¹ a 512 cm⁻¹. (b) Bandas no intervalo de 650 cm⁻¹ a 748 cm⁻¹. (c) No intervalo de 755 cm⁻¹ a 815 cm⁻¹.

Para comparação também foram feitos os mapas Raman da molécula de Pc4 quando depositada sobre grafeno, como pode ser visto na Figura 7.

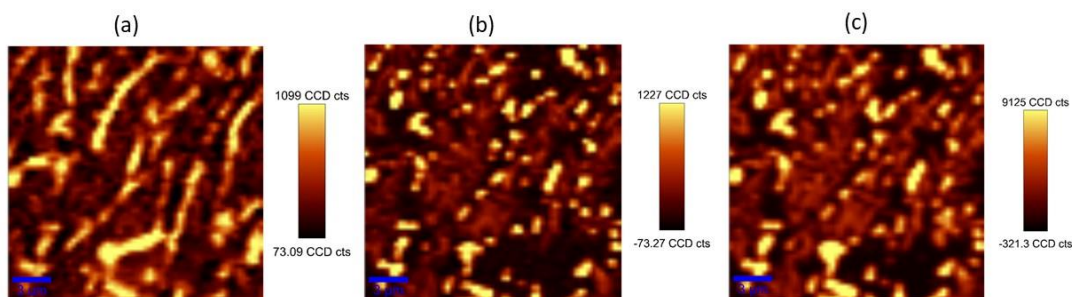


Figura 7. Mapa Raman de diferentes conjuntos de bandas da molécula de Pc4 depositada sobre quartzo mostrando a homogeneidade dos filmes produzidos. (a) Bandas no intervalo de 455 cm^{-1} a 512 cm^{-1} . (b) Bandas no intervalo de 650 cm^{-1} a 748 cm^{-1} . (c) No intervalo de 755 cm^{-1} a 815 cm^{-1} .

Onde se pode ver que o padrão de crescimento de deposição da molécula de Pc4 sobre grafeno é irregular, pois ao parecer existe uma orientação preferencial de crescimento, não observando-se um filme homogêneo como no caso da Figura 6 quando o crescimento é sobre substrato de quartzo. Ao mesmo tempo os *insets* da Figura 7 mostram que não houve deslocamento dessas bandas características das moléculas de AO e Pc4 na presença do grafeno.

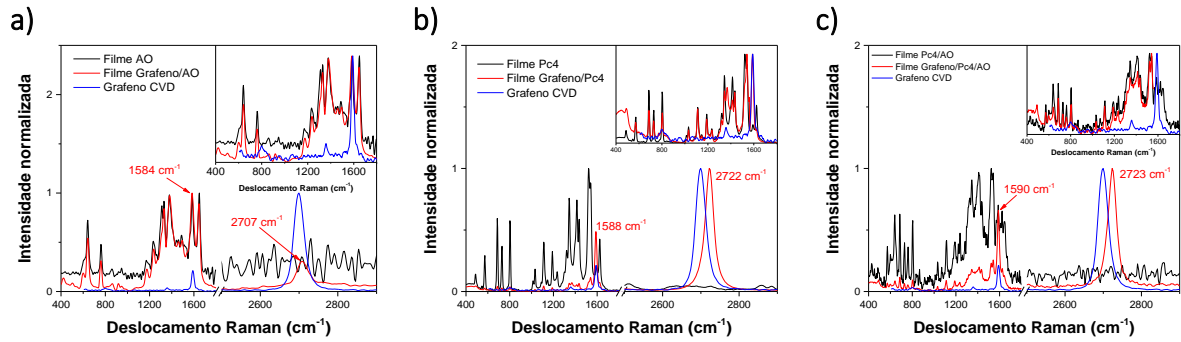


Figura 7. Espectros Raman obtidos na ausência e na presença de grafeno com $\lambda_{ex} = 488$ nm e potência de 1mW para os filmes crescidos AO (a), Pc4 (b) e Pc4/AO (c). Os *insets* das intensidades normalizadas apresentam a comparação entre as bandas características de cada molécula na ausência (linha sólida preta) e na presença (linha sólida vermelha) de grafeno. Espectro Raman para a monocamada de grafeno CVD obtido $\lambda_{ex} = 488$ nm as bandas G e 2D, respectivamente, 1592 cm^{-1} e 2670 cm^{-1} .

A interação π - π entre o aceitador de elétrons (Pc4 ou AO) e o grafeno ficou caracterizada pela transferência de carga com o deslocamento da banda 2D nos espectros Raman dos filmes depositados. A banda 2D do grafeno deslocou-se para o azul em todos os filmes, isto é, deslocamento para frequências mais altas. Logo, $\Delta_{2D} = 7$ cm^{-1} para o filme Grafeno/AO e $\Delta_{2D} = 22-23$ cm^{-1} para os filmes Grafeno/Pc4 e Grafeno/Pc4/AO. Como referência utilizamos $I_{2D} = 2697 \pm 1$ cm^{-1} para $\lambda_{ex} = 488$ nm.

Finalmente, para caracterizar as ligações químicas dos filmes crescidos neste trabalho utilizamos a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). O espectro de XPS *survey* da Figura 8 identifica todos os elementos presente em cada amostra. Os filmes Pc4/AO e Grafeno/Pc4/AO apresentaram os elementos presentes em cada MO. As moléculas de AO e Pc4 possuem em suas estruturas moleculares os elementos H, C e N. Os elementos O e Si decorrem do óxido de silício presente no substrato (quartzo), enquanto os elementos Zn e Cl são oriundos do contra-íon $\frac{1}{2}$ $ZnCl_2$ presente na molécula de AO.

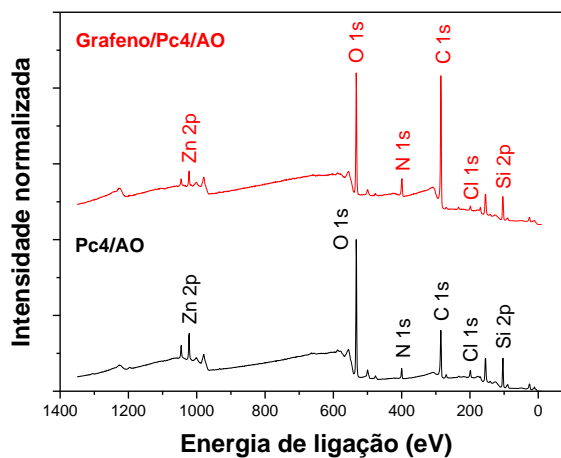


Figura 8. Espectro de XPS *survey* do filme Pc4/AO na ausência (linha preta) e na presença (linha vermelha) de grafeno. As moléculas de AO e Pc4 possuem em suas estruturas moleculares os elementos H, C e N. Os elementos O e Si decorrem do óxido de silício presente no substrato (quartzo), enquanto os elementos Zn e Cl são oriundos do contra-íon $\frac{1}{2}$ $ZnCl_2$ presente na molécula de AO.

Uma vez identificados os elementos presentes na amostra, foram obtidos os espectros de alta resolução para cada elemento de interesse.

Os espectros de XPS de C1s apresentaram três componentes as quais podem ser atribuídas aos átomos de carbono benzênico nos anéis fenil (Figura 9 **Erro! Fonte de referência não encontrada.** a, c – região vermelha), os átomos de carbono pirrólico no anel porfirínico associados aos carbonos benzênicos (Figura 9 a, c – região azul), e os átomos de carbono pirrólico associados as transições *shake-up* (Figura 9 a, c – região verde). Há duas componentes comuns aos espectros N1s para os filmes Pc4/AO e Grafeno/Pc4/AO. O pico em ~400 eV pode ser atribuído a átomos de nitrogênio pirrólico ligados ao hidrogênio no anel central (Figura 9 b, d – região vermelha) e o pico em ~402,3 eV a átomos de nitrogênio pirrólico em transições *shake-up* (Figura 9 b, d – região verde). Entretanto, no filme Grafeno/Pc4/AO surge um novo pico em 398,5 eV o qual pode ser atribuído a átomos de nitrogênio imínico (Figura 9 b abaixo – região azul). Não houve diferenças significativas nas energias de ligação dos níveis centrais C1s e N1s comuns aos filmes Pc4/AO e Grafeno/Pc4/AO.

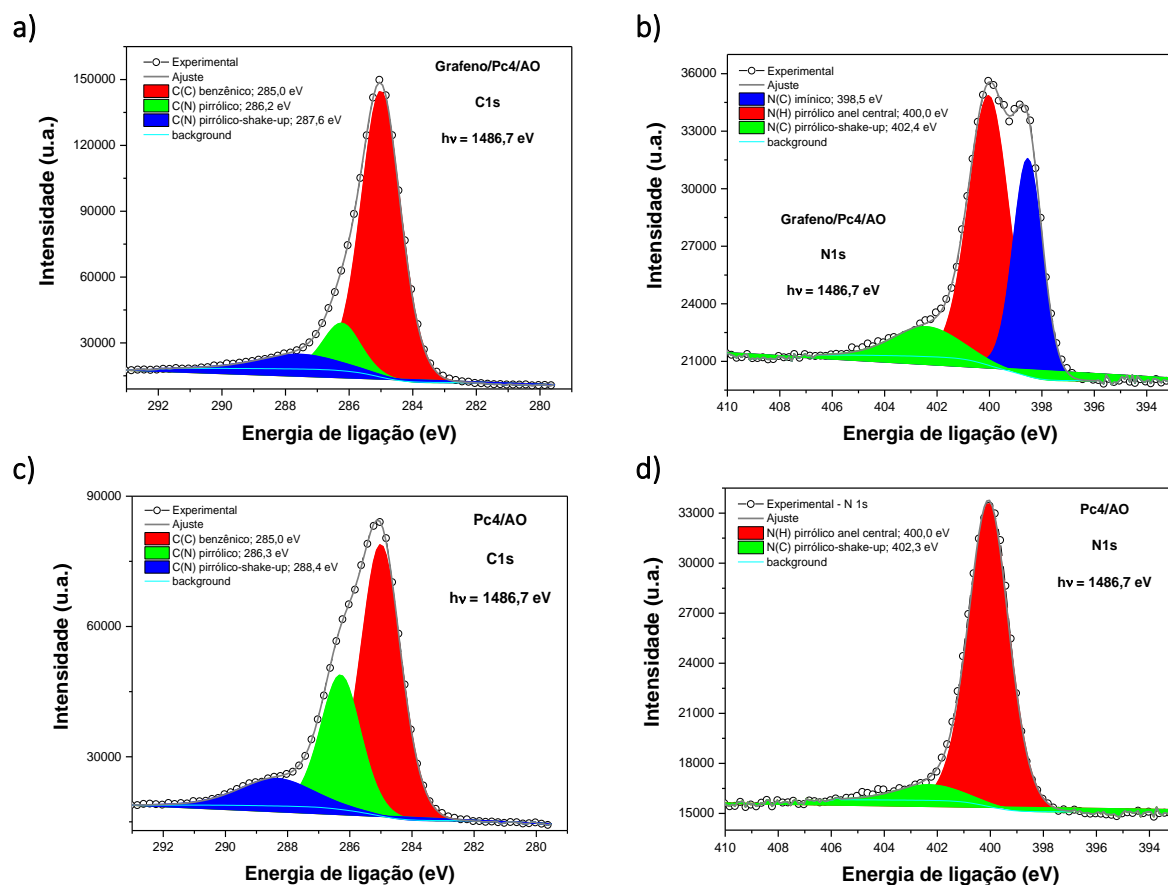


Figura 9. Espectros de XPS de alta resolução para C1s (a, c) e N1s (b, d) dos filmes Pc4/AO na ausência e na presença de grafeno.

A presença de ligação de átomos de nitrogênio imínico no filme Grafeno/Pc4/AO pode ter sido favorecida pela interação da rede sp^2 do grafeno com Pc4/AO. A formação de iminas é favorecida quando existe conjugação π na ligação carbono-nitrogênio – as MOs deste

projeto apresentam tais conjugações – com algum substituinte, em geral grupos arila (radical orgânico derivado de um anel aromático, benzil, por exemplo).

Os resultados preliminares de XPS evidenciaram que surge uma nova ligação de átomos de nitrogênio imínico, resultado da interação do filme Pc4/AO com a rede sp² do grafeno.

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

Foi observado um aumento da intensidade de absorção do filme Grafeno/Pc4/AO em comparação ao filme Pc4/AO (Figura 10 linhas verdes). Os espectros de emissão de fotoluminescência na presença de grafeno (Figura 10) também apresentaram deslocamento para o azul com $\Delta_{\text{ex}488\text{nm}} = 7 \text{ nm}$ e $\Delta_{\text{ex}633\text{nm}} = 4 \text{ nm}$. É interessante notar que a diferença no deslocamento para o azul excitando em $\lambda_{\text{ex}} = 488 \text{ nm}$ ($\text{Abs}_{\text{AO}} \gg \text{Abs}_{\text{Pc4}}$) foi menor na Heteroestrutura ($\Delta = 7 \text{ nm}$) do que na AO ($\Delta = 39 \text{ nm}$). Ao excitarmos a Heteroestrutura em $\lambda_{\text{ex}} = 633 \text{ nm}$ ($\text{Abs}_{\text{AO}} \ll \text{Abs}_{\text{Pc4}}$) a diferença no deslocamento para o azul foi praticamente o mesmo, $\Delta \sim 4\text{nm-5nm}$.

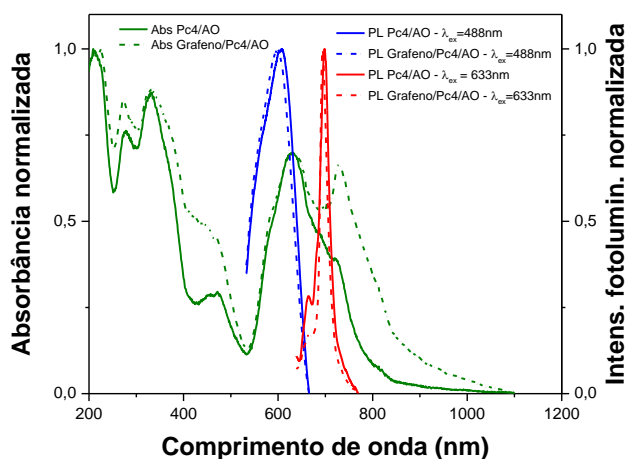


Figura 10. Espectros de absorção óptica (Abs) e emissão de fotoluminescência (PL) dos filmes Pc4/AO crescidos na ausência (linha sólida) e na presença de grafeno (linha traço-ponto-traço).

A ausência de deslocamentos no espectro de absorção óptica e os pequenos deslocamentos para o azul nos espectros de fotoluminescência no filme Grafeno/Pc4/AO construído neste trabalho, indicam fortemente que não houve mudança significativa na estrutura eletrônica das moléculas de AO e Pc4 ao serem sublimadas sobre grafeno. Além disso, a presença do grafeno aumentou significativamente a intensidade de absorção da heteroestrutura construída. Esses resultados demonstram o potencial de aplicação do sistema Grafeno/Pc4/AO para conversão de energia, por exemplo. Isso porque a absorção de fótons, nesse caso, ocorre $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1000 \text{ nm}$, com a coleta de fótons mais energéticos (região UV), por toda a região Visível e parte do infravermelho-próximo. A porcentagem dos fótons no espectro de radiação solar ao nível do mar é: 6,6% ultravioleta (300-400 nm), 44,7% visível (400-700 nm) e 48,7% infravermelho-próximo (700-2500 nm).

O deslocamento do nível de Fermi ocorre quando elétrons são injetados para ou ejetados do grafeno, respectivamente, dopagem do tipo-n ou tipo-p. Os heteroátomos (N, O, S, P, B) presentes em moléculas orgânicas têm maior eletronegatividade (eletronegatividade, χ , é a propriedade de um átomo de atrair a densidade eletrônica para si) do que o carbono. Neste trabalho utilizamos moléculas com átomos de nitrogênio ($\chi_N = 3,04$ e $\chi_C = 2,55$), o que indica que a densidade de carga do grafeno é deslocada para a camada de Pc4 ou AO depositada sobre ele, levando à dopagem do tipo-p. Tais resultados suportam a ideia de que a funcionalização não covalente ou interação supramolecular entre o grafeno e a Pc4 ou AO foi bem-sucedida.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os objetivos foram atingidos e pudemos concluir que a funcionalização não covalente da monocamada de grafeno por moléculas orgânicas através de deposição física de vapor foi efetiva. Sabendo que a área superficial do grafeno é várias ordens de grandeza maior que as moléculas escolhidas (Pc4 e AO), há múltiplas interações entre o grafeno e as moléculas orgânicas. Geralmente, as interações por forças de van der Waals são favorecidas entre o grafeno e moléculas orgânicas ou polímeros com alto caráter hidrofóbico, enquanto as interações π - π são comuns entre o grafeno e moléculas com sistema π conjugado curto ou estendido.

As interações π - π têm dois requisitos predominantes. A primeira é a existência de sistemas π , e a segunda tem a ver com a geometria das moléculas escolhidas. É necessário que exista uma sobreposição entre esses dois requisitos para haver uma interação considerável, e geralmente isso é fortemente favorecido pela geometria planar dos dois componentes, grafeno e molécula orgânica. Essas duas condições estão presentes nos sistemas estudados: Grafeno/AO, Grafeno/Pc4 e Grafeno/Pc4/AO.

A interação π - π é uma das interações mais importantes para a automontagem supramolecular. Portanto, ao controlar as interações não covalentes (π - π e C—H \cdots π), poderíamos projetar novas heteroestruturas híbrida.

6. REFERÊNCIAS

V. Georgakilas, J.N. Tiwari, K.C. Kemp, J.A. Perman, A.B. Bourlinos, K.S. Kim, R. Zboril, Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications, *Chem. Rev.* 116 (2016) 5464–5519. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00620.

S.H. Yu, Y. Lee, S.K. Jang, J. Kang, J. Jeon, C. Lee, J.Y. Lee, H. Kim, E. Hwang, S. Lee, J.H.

Cho, Dye-sensitized MoS₂ photodetector with enhanced spectral photoresponse, *ACS Nano*. 8 (2014) 8285–8291. doi:10.1021/nn502715h.

J. Geng, H.T. Jung, Porphyrin functionalized graphene sheets in aqueous suspensions: From the preparation of graphene sheets to highly conductive graphene films, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 8227–8234. doi:10.1021/jp1008779.

P. Atkin, T. Daeneke, Y. Wang, B.J. Carey, K.J. Berean, R.M. Clark, J.Z. Ou, A. Trinchi, I.S. Cole, K. Kalantar-Zadeh, 2D WS₂/carbon dot hybrids with enhanced photocatalytic activity, *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 13563–13571. doi:10.1039/c6ta06415a.

X. Xu, R. Ray, Y. Gu, H.J. Ploehn, L. Gearheart, K. Raker, W. A. Scrivens, Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments., *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 12736–12737. doi:10.1021/ja040082h.

A. Cayuela, M.L. Soriano, C. Carrillo-Carrión, M. Valcárcel, Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: The need for consistency., *Chem. Commun.* (2015) 1311–1326. doi:10.1039/C5CC07754K.

S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang, B. Yang, The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective, *Nano Res.* 8 (2015) 355–381. doi:10.1007/s12274-014-0644-3.

Y. Song, S. Zhu, B. Yang, Bioimaging based on fluorescent carbon dots., *RSC Adv.* 4 (2014) 27184–27200. doi:10.1039/c3ra47994c.

A. Cayuela, M.L. Soriano, M.C. Carrión, M. Valcárcel, Functionalized carbon dots as sensors for gold nanoparticles in spiked samples: Formation of nanohybrids, *Anal. Chim. Acta.* 820 (2014) 133–138. doi:10.1016/j.aca.2014.02.010.

Z. Cheng, F. Wang, T.A. Shifa, K. Liu, Y. Huang, Q. Liu, C. Jiang, J. He, Carbon dots decorated vertical SnS₂nanosheets for efficient photocatalytic oxygen evolution, *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016). doi:10.1063/1.4960527.

J. Bin Wu, M.L. Lin, X. Cong, H.N. Liu, P.H. Tan, Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 1822–1873. doi:10.1039/c6cs00915h.

A.A. Zanfolim, D. Volpati, C.A. Olivati, A.E. Job, C.J.L. Constantino, Structural and electric-optical properties of zinc phthalocyanine evaporated thin films: Temperature and thickness effects, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 12290–12299. doi:10.1021/jp1008913.

S.R. Horton, M. Pan, C. Han, J. Bernholc, B.G. Sumpter, Q. Li, M. Fuentes-Cabrera, W. Lu, P. Maksymovych, Supramolecular Self-Assembly of π -Conjugated Hydrocarbons via 2D

Cooperative CH/ π Interaction, ACS Nano. 6 (2011) 566–572. doi:10.1021/nn203952e.

Contatos: jp.01@hotmail.com (Aluno)
dunieskys.larrude@mackenzie.br (Orientador)

Agradecimentos ao CNPq, Mackgraphe/Mackenzie.