

OBTENÇÃO DE HETEROESTRUTURAS HÍBRIDAS ORGÂNICAS E INORGÂNICAS BASEADA EM GRAFENO E MOLÉCULAS ORGÂNICAS

Jonas Braga Barreto – jo_b_b@hotmail.com

Marjorie Cristina Ronzani – ma.maj@hotmail.com

Renata Maria Sodré - re_natasodre@hotmail.com

Prof. Dr. Dunieskys Roberto Gonzalez Larrude (Orientador) – dunieskys.larrude@mackenzie.br

RESUMO

Neste artigo de revisão, sintetizamos o progresso recente no crescimento de nanoestruturas no grafeno. E em sua realização, pudemos observar que as características deste, o tornam um material favorável para integração em futuras aplicações eletrônicas. Além de que em sua superfície, atômica e plana e sem ligações pendentes, possibilita sua montagem de moléculas orgânicas e inorgânicas para formar uma vasta quantidade de arquiteturas ordenadas e heteroestruturas viáveis baseadas em grafeno. Salienta-se ainda a automontagem de moléculas orgânicas e camadas inorgânicas e bidimensionais (2D) para a composição de alguns tipos de heteroestruturas. Para formar estruturas altamente ordenadas, as interações de Van der Waals entre as moléculas montadas e o grafeno são essenciais. Tais interações também são favoráveis para entendermos o empilhamento que contorna os requisitos de parâmetros de rede necessários na formação de heteroestruturas pelo método epitaxial tradicional. Por fim, discutiremos rapidamente suas aplicações representativas de heteroestruturas baseadas em grafeno, eletrônica e também em optoeletrônica.

Palavras-chave: Grafeno, moléculas orgânicas, heteroestrutura.

OBTAINING ORGANIC AND INORGANIC HYBRID STRUCTURES BASED ON GRAPHENE AND ORGANIC MOLECULES

ABSTRACT

In this review article, we summarize the recent progress in the growth of nanostructures in graphene. And in its realization, we can see that its characteristics make it a favorable material for integration in future electronic applications. Besides that, on its surface, atomically flat and without pendant connections, it allows its assembly of organic and inorganic molecules to form a vast amount of orderly architectures and viable graphene-based heterostructures. Also worth mentioning is the self-assembly of organic molecules and inorganic and two-dimensional (2D) layers for the composition of some types of heterostructures. To form highly ordered structures, Van der Waals interactions between assembled molecules and graphene are essential.

Such interactions are also favorable for understanding the stacking that bypasses the network parameter requirements in traditional epitaxial growth. Finally, we will briefly discuss its representative applications of heterostructures based on graphene, electronics and also optoelectronics.

Keywords: Graphene, organic molecules, heterostructure.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico, em boa parte sucedeu-se da física do estado sólido e conservou-se na fabricação de heteroestruturas semicondutoras. Tais estruturas, hoje em dia são instrumentos de investigação de dois terços de todos os grupos de pesquisa atuantes em física de semicondutores. Este fator se dá de modo como novas propriedades revelam-se por se tratar de uma modificação na estrutura eletrônica das interfaces de diferentes materiais quando os mesmos são colocados em contato. (SEGUNDO, 2015).

O aprimoramento da tecnologia de elaboração de heteroestruturas nos trouxe muitas mudanças em nosso dia-a-dia. Há diversos aparelhos eletrônicos que se utilizam desta tecnologia e são bastante utilizados em atividades humanas, como por exemplo: sistemas de telecomunicação que utilizam lasers, diodos de emissores de luz (LEDs) e transistores, inclusive os sistemas de televisão por satélite, entre outros. Entre os avanços científicos mais atuais citamos os supercondutores baseados em compostos com ferro, os nanotubos de carbono, o fulereno, o grafeno, os isolantes topológicos e os polímeros condutores. (GEIM; GRIGORIEVA, 2013). Percebendo este processo, busca-se cada vez mais conceitos e métodos que contribuam para a fabricação de heteroestruturas utilizando-se novos materiais. Diferentes estruturas surgem sempre que há a combinação de novos materiais e aplicações inovadoras vislumbram-se possíveis, uma vez que podem-se compor a combinação de materiais artificiais que possuam propriedades únicas.

É possível identificar diversas áreas, nas quais uma abordagem como a descrita acima beneficiará, tais como: materiais nano-compósitos ultra-fortes, dispositivos eletro-mecânicos e materiais para células solares e biossensores. A partir deste contexto, desde a descoberta experimental do grafeno e outros cristais bidimensionais (2D), como nitreto de boro hexagonal (hBN) e o dissulfeto de molibdênio (MoS_2), abriu-se um novo campo de pesquisas experimentais na física da matéria condensada. Concomitantemente a este estudo vem ganhando força outro campo de pesquisa que apresenta estudos na área de heteroestruturas e dispositivos feitos a partir de diferentes cristais 2D. (GEIM; GRIGORIEVA, 2013).

Dentro do meio científico tem-se buscado cada vez mais aprimorar estruturas com diversas propriedades, sendo que as heteroestruturas baseadas em materiais 2D tem se demonstrado de uma alta relevância por possibilitar o empilhamento de outros materiais como semi-condutores com metais e semi-condutores com semi-condutores, e sem termos a preocupação convencional da

incompatibilidade de parâmetros de rede entre os materiais, obtendo-se assim uma abordagem flexível e fácil para projetar propriedades físicas desejadas. E com isso um material de grande destaque é o grafeno, que desde que foi isolado pela primeira vez em 2004 (NOVOSELOV, K. et al., 2004) com suas propriedades específicas, possibilita uma variedade de novas pesquisas inovadoras nessa área, juntamente com moléculas orgânicas. A relevância de heteroestruturas constituídas por folhas de grafeno e substratos metálicos deriva-se, principalmente, da viabilidade de sintetizar monocamadas, bicamadas ou poucas camadas de grafeno, ou seja, obtêm-se um material com a estrutura eletrônica afetada pelo substrato, mudando então suas características (VOLOSHINA; DEDKOV, 2012).

A funcionalização do grafeno com outros materiais como moléculas orgânicas para criação das heteroestruturas de van der Waals de dimensões mistas com uma variabilidade de novas funções, é uma condição indispensável para aplicabilidade na área de dispositivos fotovoltaicos, transistores de efeito de campo, biossensores e fotodetectores (WESSELY, F. et al., 2012), (SCHIWIERZ, F., 2010). Dessa forma, o grafeno tem concebido total interesse como alicerce para heteroestruturas do tipo orgânico/inorgânico para orientar a disposição das moléculas na sua superfície. Partindo do fundamento de que as propriedades destas heteroestruturas de van der Waals não são iguais às de seus componentes isolados, por conta das interações entre as camadas, pois mesmo sendo de natureza fraca, interferem definitivamente em suas propriedades óticas. (GOBBI, M. et al., 2018).

As propriedades eletrônicas de materiais de moléculas orgânicas pequenas dependem muito da orientação molecular. As propriedades de superfície do substrato a ser utilizado para a deposição de semicondutores orgânicos têm um impacto significativo na orientação molecular e na morfologia do filme e, conseqüentemente, no desempenho de um dispositivo semicondutor (OYEDELE, A. et al., 2018). No que concerne a utilização do grafeno e moléculas orgânicas empilhadas na sua superfície para formar as heteroestruturas de van der Waals retrata-se um artifício valioso para fabricação de novos materiais artificiais com propriedades atribuídas para este fim. Para tanto, observamos que as moléculas contribuem para uma oportunidade singular de expandir o campo das heteroestruturas de van der Waals baseadas no grafeno, devido a um número ilimitado de moléculas, as mesmas podem ser sintetizadas para sintonizar as propriedades da heteroestrutura.

A proposta deste trabalho, consiste na revisão da literatura com a busca de artigos semelhantes ao tema de heteroestruturas formadas a partir de materiais bidimensionais e moléculas orgânicas constituídas com a finalidade de analisar suas propriedades estruturais, morfológicas e de organização molecular na procura de potenciais aplicações no campo das células solares e biossensores, correlacionando-os sempre que possível.

2 METODOLOGIA

A obtenção do grafeno possui diversas técnicas, entre as *top-down*, se destaca a realizada por meio de esfoliação mecânica que consiste no uso de fitas adesivas para remoção de poucas camadas ou uma única camada de grafeno a partir do grafite. Entre as *bottom up* se destaca a obtenção do grafeno pelo método conhecido como CVD (Chemical Vapor Deposition) que consiste na decomposição térmica dos precursores de carbono (como o metano) na superfície de um metal em condições de temperatura e pressão controladas. O cobre é o metal escolhido preferencialmente devido à baixa solubilidade dos átomos de carbono no cobre o que impede a segregação do carbono no interior do substrato e faz com que o crescimento do filme de grafeno seja também autolimitado. (SEGUNDO,2015). As técnicas de obtenção do grafeno são importantes para obter diversos tipos de materiais, como as heteroestruturas, que possibilitam características e propriedades diferentes, por consequência aumentando a aplicação desse material.

Para ter diversos tipos de heteroestruturas é necessário a combinação de diversos tipos de semicondutores, moléculas orgânicas e inorgânicas isso vai depender das características desejadas, e este projeto tem como objetivo demonstrar a obtenção de heteroestruturas híbridas, a partir do grafeno e de moléculas orgânicas, como a ftalocianinas, para tal são apresentadas as técnicas necessárias para obtenção desse tipo de estrutura.

Sendo uma das técnicas para obtenção da heteroestruturas híbrida é a de *dip-coating* que é uma forma simples e antiga de depositar sobre um substrato, especialmente pequenas placas e cilindros, um filme fino e uniforme de um líquido a partir da retirada precisa e controlada do substrato de uma solução, para que após a sua solidificação seja formado um revestimento. A obtenção do filme normalmente é feita usando um equipamento conhecido como *Dip Coater*. Neste método a espessura do filme é definida pela competição entre a força viscosa, a força capilar (tensão superficial) e a gravidade. Quanto mais rápido o substrato é retirado, mais espessa a película é depositada. Isso pode ser controlado usando solutos voláteis e combinando uma secagem rápida o suficiente com a velocidade de remoção do substrato da solução. (SCRIVEN, 2010)

A outra técnica é o *spin-coating* que é uma forma desenvolvida mais recentemente de obter em substratos fragmentados, especialmente pequenos discos planos, um filme líquido uniforme e fino. O fluxo da solução é uma drenagem radial instável, na qual as forças centrífugas e viscosas competem de tal forma que o líquido comum (newtoniano) de viscosidade constante tende a um filme uniforme que se torna cada vez mais fino e mais lento. (SCRIVEN, 2010)

Então “o processo de *spin-coating* diferencia-se do processo *dip-coating* no fato da deposição do filme ser realizado por espalhamento centrifugal do solvente sobre o substrato” (MELO, 2001).

3 REVISÃO DA LITERATURA

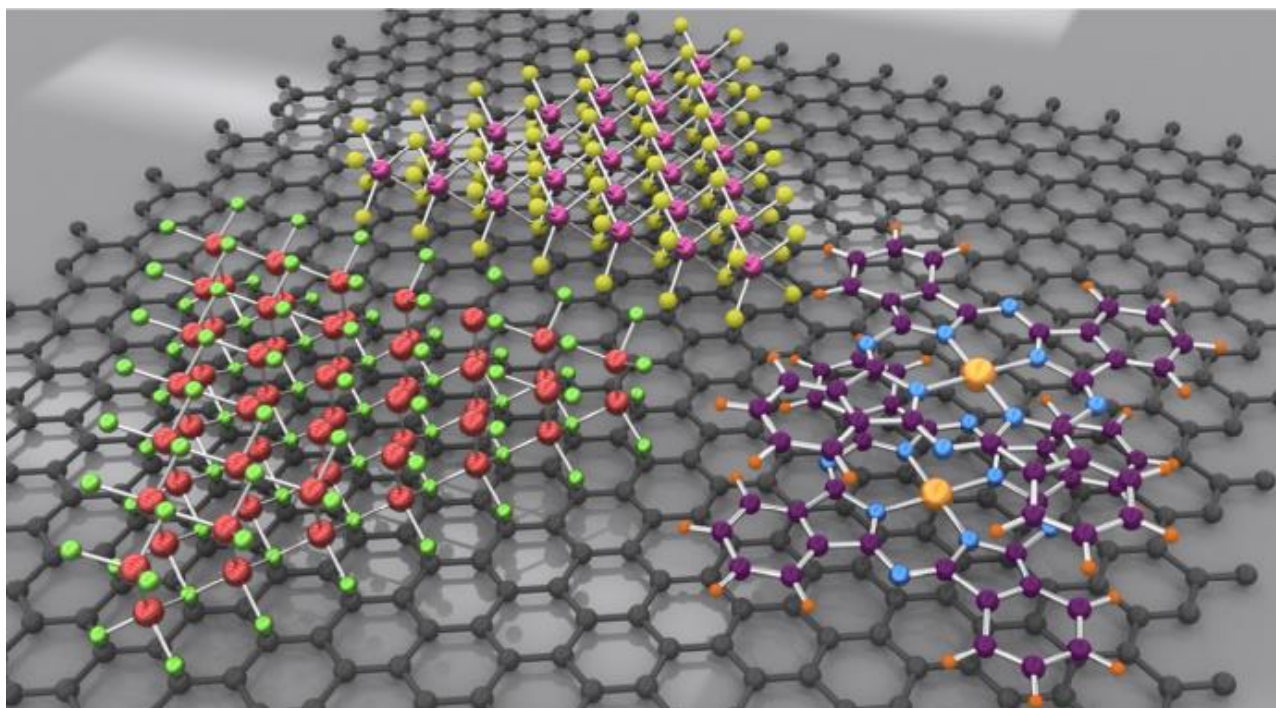
A síntese de novos materiais com desempenho e propriedades otimizadas constitui uma área em constante evolução na ciência e tecnologia de materiais. Um avanço significativo nesta área é a combinação de materiais orgânicos e inorgânicos, pois, constitui uma proposta interessante que possibilita o desenvolvimento de materiais com novas propriedades. Os materiais híbridos orgânico/inorgânicos combinam as propriedades dos sólidos inorgânicos e orgânicos possibilitando sua aplicação em diferentes áreas da ciência e da tecnologia. Nos últimos anos, vários grupos de pesquisa têm concentrado seus esforços em estudar as aplicações de materiais híbridos constituídos de semicondutores orgânicos/inorgânicos em dispositivos optoeletrônicos na área da eletrônica flexível (D. CHI, 2014; M.F. AYGULLER, 2015). Por exemplo, moléculas orgânicas como a Porfirina e a Ftalocianina, que são importantes substâncias no campo das células solares e biosensores. Um campo de pesquisa que vem crescendo notavelmente.

Cada vez mais há o interesse no desenvolvimento de novas formas de captação de energia, por inevitavelmente possuir uma probabilidade de utilização acentuada à medida que as fontes de energia convencionais se tornam escassas e dispendiosas.

O grafeno é um material bidimensional formado por uma monocamada de grafite, com estrutura hexagonal e propriedades únicas como alta condutividade térmica e eletrônica, grande resistência mecânica, e área superficial elevada (LI, X., 2016), mas por possuir baixo nível de absorção da luz e tempos curtos de vida dos éxcitons formados na monocamada, há a necessidade de funcionalizá-las com moléculas orgânicas e/ou nanopartículas absorvedoras de luz. Isto viabilizaria o uso de monocamadas de grafeno em aplicações em optoeletrônica, pois seria uma maneira de modular, modificar, ou aperfeiçoar suas propriedades físico-químicas, espectroscópicas e tecnológicas ao ser funcionalizado com moléculas orgânicas não covalentemente. A revisão realizada deve permitir uma visão do que se tem produzido sobre o tema pesquisado, seus achados e evolução.

Os nanomateriais podem ser concebidos como tridimensional (3D), como também em morfologias quase-2D, unidimensional (1D) e estrutura zero-dimensional (0D). As nanoestruturas quase 1-D incluem nanotubos, nanofitas, além de polímeros com alta relações perspectivamente de uma dimensão. Nanomateriais independentemente de qualquer superfície, e livre de ligações pendentes, poderão interagir com outras estruturas por meio de Forças de Van der Waals (vdW). Materiais 2D podem ser integrados em heteroestruturas de vdW para criar materiais de mistos também com uma variedade de novas funcionalidades. (D. JARIWALA, T.J. MARKS, M.C. HERSAM, 2017)

Figura 1: Ilustração de moléculas orgânicas prototípicas (CuPc- Ftalocianina) e materiais 2D inorgânicos depositados sobre grafeno para formar uma heteroestrutura de vdW.



Fonte: (OYEDELE, A.D. et al., 2018)

As ftalocianinas metaladas (MPcs) são moléculas semicondutoras orgânicas que consistem em estruturas orgânicas planares contendo metal atômico como: Cu, Sn, Zn. MPcs e que podem ter a capacidade de acoplar átomos metálicos no seu interior com diferentes raios atômicos. (LIAO, M., SCHEINER, S., 2001)

O CoPc sobrepõe-se automaticamente em grafeno na temperatura ambiente, formando estruturas ordenadas, quase quadradas. Há um equilíbrio entre as forças de interação entre as moléculas de MPc e as de grafeno subjacente que dá origem a camadas moleculares que são planas e interagindo com o grafeno subjacente. Camadas de MPc são empilhadas em relação á primeira camada, até alguns nanômetros de espessura. (MARCHINI, S. et. al., 2007)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O grafeno tem gerado interesse como um modelo para se obter heteroestruturas do tipo orgânico/inorgânico para alinhar a orientação molecular e empilhamento. Em comparação com substratos mais quimicamente reativos, como SiO₂, safira e mica, a superfície do grafeno é atômica e plana e carece de ligações pendentes, resultando em uma interface nitidamente fina para interagir com uma camada apenas por forças vdW, evitando assim a necessidade de rigidez nas especificações estritas dos parâmetros de rede dos materiais. Utilizando a Epitaxia por feixe molecular (do inglês *MBE*), heteroestruturas com moléculas orgânicas e materiais 2D inorgânicos

podem se formar em uma variedade de orientações, mas são frequentemente encontradas em orientações preferenciais que minimizam a energia resultante das interações atomísticas entre os átomos em cada camada. Para materiais orgânicos, a orientação das moléculas é frequentemente importante na determinação da direção do transporte de carga, que pode ser otimizada para ser principalmente horizontal ou vertical em relação ao substrato, como em aplicações de transistor ou célula solar, respectivamente.

Para materiais 2D inorgânicos, o grafeno oferece uma superfície atômica lisa para crescer em grandes áreas, camadas epitaxiais de vdW monocristalinas para formar heteroestruturas híbridas com fotorresponsividade e fotodetecção aprimoradas.

Como as propriedades eletrônicas de materiais de moléculas orgânicas pequenas dependem muito da orientação molecular, em aplicações fotovoltaicas orgânicas, é desejável que as moléculas planas tenham uma orientação do tipo de *face-on* em relação ao substrato, como mostrado anteriormente na Figura 1, a fim de aumentar o transporte de carga para fora do plano. No entanto, o transporte de carga em Transistores de Efeito de Campo Orgânico (OFETs) é otimizado quando a orientação molecular das moléculas é do tipo *edge-on* em relação ao substrato, como livros em uma prateleira. É um desafio obter filmes bem ordenados e lisos com orientação controlada em substratos convencionais, como os metálicos e os óxidos. Trabalhos recentes e simulações de dinâmica molecular (MD) revelam que a montagem de moléculas orgânicas em uma estrutura ordenada é conduzida por interações molécula-molécula, tal como ligações covalentes, ligações de hidrogênio, interações de van der Waals (isto é, a interação vdW em sistemas não polares e interações vdW e Coulomb em sistemas polares), e interações molécula-substrato, enquanto o substrato governa a orientação da molécula, e sua influência no processo de montagem é indireta e mediada. (ZHAO, Y., et al 2015). As fracas interações intermoleculares em filmes finos orgânicos facilitam essas interações molécula-substrato para mediar a orientação molecular e empacotamento, levando a altos graus de ordem e diversidade estrutural. A qualidade das primeiras camadas de moléculas é criticamente importante porque o processo de transporte de carga está confinado às primeiras duas ou três monocamadas em um canal de Transistores de Efeito de Campo Orgânico. (XIAO, K., et al, 2003) Portanto, as propriedades de superfície do substrato utilizado para a deposição de semicondutores orgânicos têm um impacto significativo na orientação molecular e na morfologia do filme e, conseqüentemente, no desempenho do dispositivo semicondutor.

O grafeno provou ser uma plataforma atômica confiável para permitir a formação de interfaces bem definidas com materiais orgânicos, reduzindo assim a densidade de defeitos interfaciais que atuam como armadilhas de carga ou centros de espalhamento em dispositivos eletrônicos orgânicos de alto desempenho. Devido à sua força, flexibilidade, transparência e condutividade, o grafeno é ideal para eletrodos condutores transparentes em Células Fotovoltaicas

Orgânicas (OPVs) e OLEDs. Além disso, o grafeno tem demonstrado seu uso como uma camada interfacial seletiva para a extração de elétrons ou buracos de OPVs. Trabalhos recentes também mostraram que a Epitaxia por feixe molecular também se podem crescer grandes domínios de semicondutores orgânicos altamente cristalinos em grafeno com melhor desempenho do dispositivo (LEE, W.H., et al, 2011). Nas seções a seguir, revisamos a montagem de moléculas orgânicas no grafeno para formar heteroestruturas do tipo moléculas orgânicas/grafeno.

As ftalocianinas metaladas (MPcs) representam uma classe particularmente atraente de moléculas semicondutoras orgânicas, uma vez que consistem em estruturas orgânicas planas contendo centros metálicos atômicos, como Cu, Sn, Zn, etc, como mostrado na Figura 2a. (LIAO, M.-S; SCHEINER, S., 2001). Esta morfologia planar e tendência de montagem por empilhamento π - π tornou as moléculas MPc sistemas de modelo ideais para demonstrar que o grafeno pode servir como um modelo para a função de filmes orgânicos ultra-planos de alta qualidade com uma orientação bem definida. Além disso, as MPcs têm a capacidade de acoplar centros de metal com diferentes funcionalidades a locais específicos na rede de grafeno. Compreender e controlar a cristalização dessas moléculas no grafeno é importante para criar a funcionalização que se deseja. A seguir, discutimos como os processos de montagem das MPcs variam dependendo do tipo de grafeno empregado, ou seja, grafeno epitaxial e não epitaxial.

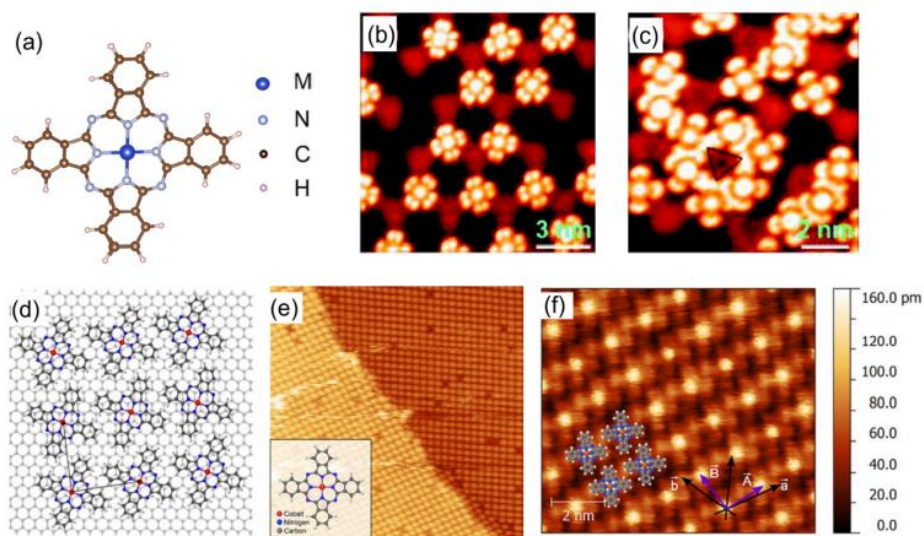
Grafeno em Ni (111), Ru (0001) ou Ir (111) representam extremos opostos da interação grafeno-metal: uma forte interação com uma forte modificação da estrutura de banda do grafeno independente é observada em Ni ou Ru, enquanto uma fraca interação com um cone de Dirac quase imperturbável está presente se o grafeno é crescido sobre Ir . (MACLEOD, J. M.; ROSEI, F., 2013) O processo de montagem das moléculas de Ftalocianina é sensível à interação entre o grafeno epitaxial e os metais suportados. O grafeno epitaxial é o grafeno crescido por uma técnica chama de *MBE* diretamente sobre os substratos desejados (é uma técnica bem cara) e os metais suportados são grafenos crescidos sobre substratos metálicos e depois transferidos para os substratos desejados. (OYEDELE, A. D. et al, 2018)

Quando o grafeno interage fortemente com seu substrato, como no caso do grafeno crescido sobre substratos de Ru (0001), a difusão e a adsorção das moléculas de MPc são restritas espacialmente pelas ondulações na morfologia de sua superfície que resultam da incompatibilidade entre seus parâmetros de rede. Isso leva a um padrão Moiré entre as redes de grafeno e metal representadas por uma rede de Kagome, onde se constata que as moléculas de MPc residem apenas nos sítios Cúbico de Face Centrada (CFC) e nos sítios Hexagonais Compactados (HC) da célula unitária Moiré, como mostrado na Figura 2C. Portanto, o panorama de adsorção não homogênea da super rede de Moiré entre o grafeno e os metais oferece uma oportunidade única para orientar a organização molecular. Outro exemplo de montagem molecular da molécula de Ftalocianina

influenciada por substratos de forte interação é no caso do grafeno crescido sobre substratos de Ni. De acordo com Zhang se observou que as moléculas de FePc interagem com o substrato de Ni através do grafeno pela emergência de um estado de interface com uma energia de ligação de 0,3 eV e a extinção do estado híbrido Gr-Ni π -d no ponto K da zona de Brillouin. (ZHANG, H., et al, 2009, 2011)

Por outro lado, para o empilhamento de MPc no grafeno epitaxial que interage fracamente com metais como o Ir (111), são obtidas orientações semelhantes às obtidas no grafite. Por exemplo, o grafeno em Ir (111) também exibe um padrão Moiré, mas com corrugação significativamente menor do que para Ru (0001), verifica-se na Figura 3D e F. A CoPc se auto-monta no grafeno/Ir (111) a temperatura ambiente, formando domínios grandes e bem ordenados com uma rede quase quadrada. Em contraste com estudos anteriores de grafeno/Ru de interação forte (0001) com estruturas Moiré mais fortemente onduladas, o padrão Moiré de grafeno/Ir (111) não afeta a estrutura de adsorção, e sua simetria hexagonal não é traduzida para a camada CoPc. (HÄMÄLÄINEN, S. K. et al., 2012) A adsorção de camadas de MPc (M $\frac{1}{4}$ Fe, Co, Cu) montadas em grafeno/Ir (111) foi estudada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) programada por temperatura e por espectroscopia de fotoabsorção de raios-X (NEXAFS). Onde foi mostrado o equilíbrio entre as forças de interação entre as moléculas de MPc e o grafeno subjacente, dando origem a camadas moleculares que são planas e interagem fracamente com o grafeno subjacente. Conforme deduzido pela caracterização NEXAFS, outras camadas de MPc são empilhadas da forma *face-on* em relação à primeira camada, até alguns nanômetros de espessura. Além disso, as multicamadas FePc, CoPc e CuPc têm temperaturas de dessorção comparáveis, e compatíveis com interações molécula-molécula dominadas por forças de vdW entre os macrociclos π -conjugados.

Figura 2: Montagem da molécula orgânica no grafeno epitaxial



(a) Estrutura molecular de ftalocianinas metaladas (MPc) em que M $\frac{1}{4}$ Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn. (b) Imagem por STM de moléculas de FePc na superfície de grafeno (c) Moléculas começam a ocupar os locais hcp enquanto os principais locais ainda permanecem ocupados (d) Ilustração da estrutura de CoPc na superfície do grafeno e) Imagem por STM da superfície após a deposição de uma monocamada de CoPc. (f) Imagem por STM sobreposta pelo suporte principal da molécula. Fonte: (OYEDELE, A. D. et al., 2018)

Os avanços atuais no crescimento e transferência de grafeno CVD oferecem enormes oportunidades para a montagem molecular para formar heteroestruturas do tipo moléculas orgânicas/grafeno. Embora o crescimento por CVD sobre Cu possa fornecer um filme de grafeno de camada única uniforme e em grande área, o grafeno crescido geralmente tem uma estrutura multigrãos (policristalina) com fronteiras de grão que podem afetar as estruturas montadas das moléculas adsorvidas.

Moléculas de CuPc bem alinhadas na forma de filme fino são muito importantes para otimizar o transporte de carga em dispositivos eletrônicos, mas é difícil controlar a orientação molecular no silício, por exemplo, quando a evaporação térmica é utilizada. (XIAO, K. et al., 2003) No entanto, nanofios de CuPc, com π - π empilhadas ao longo da direção do fio como resultado do forte acoplamento intermolecular entre as moléculas empacotadas em sistemas 1D, sintetizados em silício utilizando o método de crescimento de Transporte Físico de Vapor (do inglês PVT). Embora os nanofios exibirem uma mobilidade mais de 20 vezes maior do que a deposição de vapor em um filme fino, é difícil crescer matrizes de alta densidade de nanofios monocristalinos orientados verticalmente sobre substratos típicos. (XIAO, K. et al., 2009) O grafeno, por outro lado, permitiu a Zhang et al. demonstrar que pode ser usado para crescer nanofios de CuPc orientados verticalmente via epitaxia das forças de vdW através de um método de crescimento de transporte físico de vapor. Os autores observaram uma transição clara de um modo de crescimento 2D para 3D, que foi ilustrado e explicado em termos do papel crucial dos fatores intrínsecos (competição entre interações intermoleculares e interações substrato-moléculas) e extrínsecos (deposição rápida e transporte balístico de massa). (ZHANG, Y. et al., 2014) Além disso, a superioridade estrutural dos nanofios orientados verticalmente sobre um sistema de filme fino de bicamada convencional foi evidenciada por uma melhoria de 32% na eficiência de fotoconversão (PCE). Este aumento de eficiência é largamente atribuído à área interfacial aprimorada produzida pelos nanofios verticais, criando mais locais disponíveis para dissociação dos éxcitons. Dois outros estudos recentes realizaram arranjos de nanofios orgânicos verticais em grafeno, e ilustraram ainda a vantagem de ter alta qualidade, contato interfacial próximo e transporte direcional em aplicações de células solares e dispositivos condutores verticais, respectivamente. (YOON, S. M. et al., 2012) (ZHENG, J. Y. et al., 2016)

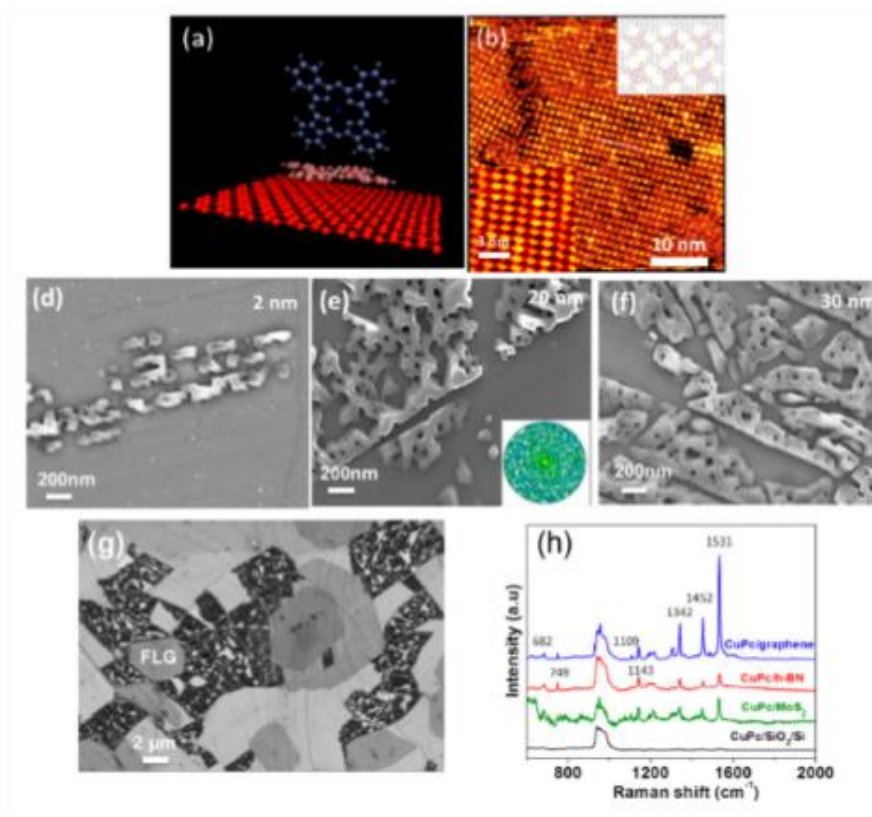
Em contraste com o trabalho envolvendo o crescimento de nanofios CuPc verticalmente orientados em grafeno, Xiao et al. recentemente evaporaram CuPc para formar um filme fino crescido

diretamente no grafeno CVD para controlar o crescimento e a orientação das moléculas de CuPc ao longo do comprimento das escalas mesoscópicas requeridas em dispositivos eletrônicos orgânicos, como se mostra na Figura 3A e G. Tanto o grafeno CVD obtido em Cu quanto para o grafeno transferido para o silício demonstram orientação e empacotamento de moléculas de CuPc com uma orientação do tipo *face-on* na forma de filmes finos. Mais especificamente, o espalhamento de raios-X e as medições de figuras polares mostram que as moléculas de CuPc no grafeno exibem inicialmente uma orientação do tipo *face-on* na temperatura ambiente, mas após a nucleação em ilhas e coalescência pelo crescimento da borda em um filme contínuo, as moléculas começam a inclinar-se até uma orientação do tipo *edge-on*. O crescimento em temperaturas mais altas, no entanto, foi capaz de superar essa mudança de orientação e uma orientação molecular do tipo *face-on* foi totalmente mantida. Como mostrado na Figura 3B, as moléculas de CuPc, neste caso, preferem residir ao longo das rugas e limites de grão do grafeno no estágio inicial de crescimento e, em seguida, formar uma grande faixa 2D como cristais alinhados ao longo da rede de grafeno com uma superestrutura ordenada que mantém a orientação do tipo *face-on* durante todo o processo de crescimento. Essa ordem é mantida por forças intermoleculares de vdW e as interações molécula-substrato é associada a uma pequena quantidade de transferência de carga do grafeno para as moléculas de CuPc. Além disso, as moléculas de CuPc em alta temperatura mostraram crescer preferencialmente em grafeno de camada única em comparação com grafeno de poucas camadas, devido à transferência de carga e às interações dipolo interfaciais induzidas, pode-se ver na Figura 3G. O grafeno CVD transferido permite o crescimento de superestruturas moleculares cristalinas e bem alinhadas para aumentar a carga e o transporte de elétrons em nanoestruturas orgânicas de heterojunção para aplicações fotovoltaicas. (XIAO, K. et al., 2013)

É bem conhecido que a orientação molecular é um tópico importante, mas desafiador, em estudos tradicionais de espectroscopia Raman amplificada por superfície (SERS). No entanto, como discutido acima, a engenharia da orientação molecular no grafeno é conveniente e, portanto, o grafeno pode servir como um substrato SERS eficaz para moléculas de CuPc alinhadas. Além disso, uma vez que é fácil combinar grafeno com substratos metálicos tradicionais, pode-se tirar proveito de substratos metálicos e de materiais 2D para SERS. O mecanismo de aumento ilustrado por Ling et al., em que os autores descobriram que a forte interação de transferência de carga entre grafeno e moléculas de CuPc alinhadas pode induzir um aumento na probabilidade de transição eletrônica e, conseqüentemente, um aumento significativo do sinal Raman, verifica-se na Figura 3H. (LING, X. et al., 2012, 2014) Conseqüentemente, as superfícies de grafeno representam uma descoberta chave no SERS e provaram ser parte de uma técnica de aprimoramento de sinal atraente que produz sinais aprimorados de Raman limpos, uniformes e repetíveis.

A transferência de grafeno CVD utilizando o PMMA (polimetilmetacrilato) geralmente deixa resíduos de polímeros em sua superfície ou nos contornos de grão, e a influência desses resíduos na montagem de moléculas orgânicas no grafeno é crucial para dispositivos eletrônicos. Shi et al. investigaram a montagem de moléculas de CuPc e pentaceno em grafeno contaminado com PMMA e descobriram que o tamanho do grão e a morfologia dos filmes eram governados pela densidade dos resíduos de PMMA. No entanto, a orientação molecular de CuPc e pentaceno no grafeno respondeu de forma diferente à densidade dos resíduos de PMMA. (SHI, C. et al., 2010) A orientação das moléculas de CuPc no grafeno não foi afetada por resíduos de PMMA e, isto é, as moléculas sempre tiveram uma orientação do tipo *face-on* no grafeno, independentemente da temperatura de recozimento do grafeno antes da deposição da CuPc. No entanto, a orientação do filme de pentaceno foi sensível aos resíduos de PMMA e, isto é, o pentaceno adotou uma orientação do tipo *edge-on* no grafeno transferido, enquanto que mudou para o modo de orientação do tipo *face-on* quando os resíduos de PMMA foram essencialmente removidos. Esta discrepância indica uma interação molécula-substrato relativamente mais forte no caso do CuPc-grafeno do que no caso do pentaceno-grafeno. (SHI, B.-Y. et al., 2017)

Figura 3 – Montagem de moléculas orgânicas em transferência de Grafeno CVD



(a) Esquema da molécula de CuPc no grafeno com orientações do tipo *face-on* e *edge-on*. (b) Imagem por STM de moléculas de CuPc de orientação tipo *face-on* no grafeno. A inserção do canto inferior esquerdo é uma imagem STM de alta resolução, enquanto o canto superior direito mostra um esquema da sua orientação.

(d-f) Imagens por SEM de filmes de CuPc depositados a 130°C com diferentes espessuras em grafeno (2 nm, 20 nm e 30 nm, respectivamente). Inserção: representação gráfica por raios-X indicando uma orientação do tipo *face-on*. (g) Imagens por SEM da CuPc em grafeno mostrando um crescimento seletivo em grafeno de camada única (SLG) (h) Aumento Raman da molécula de CuPc no substrato de grafeno em comparação com outros substratos (h-BN, MoS₂ e SiO₂/Si) Fonte: (OYEDELE, A.D. et al., 2018)

Além de servir como uma plataforma para o crescimento de moléculas orgânicas bem alinhadas, o grafeno também é um bom modelo para a montagem de materiais 2D inorgânicos para formar heteroestruturas de van der Waals do tipo inorgânico/inorgânico. A propriedade semimetálica do grafeno limita suas aplicações em dispositivos optoeletrônicos porque falta um *bandgap* de energia, resultando em uma baixa relação liga/desliga de corrente que é importante para aplicações de lógica/chaveamento de transistores. Recentemente, os calcogenetos de metal de transição (TMCs) 2D surgiram como materiais 2D complementares para o grafeno em aplicações optoeletrônicas. Por exemplo, TMC semicondutores 2D exibem alta mobilidade de portadores de carga, altas relações de corrente liga-desliga, e excelentes propriedades mecânicas que são adequadas para futuros dispositivos eletrônicos de baixa potência, dispositivos eletrônicos flexíveis e aplicações lógicas. Embora os semicondutores 2D TMC tenham demonstrado propriedades notáveis, uma oportunidade única reside em combiná-los com o grafeno para formar heteroestruturas de vdW 2D baseadas em grafeno, que não apenas retêm as propriedades dos materiais constituintes individuais, mas manifesta funcionalidades inteiramente novas. (NOVOSELOV, K. S. et al., 2016) (AJAYAN, P. et al., 2016) Por exemplo, os contornos de grão devido a domínios distribuídos aleatoriamente em materiais 2D, que são normalmente formados em SiO₂ durante a síntese por CVD, são prejudiciais às propriedades elétricas, levando a baixas mobilidades dos portadores de carga e, portanto, tempos de resposta lentos (geralmente em ms) em dispositivos fotossensíveis. (HU, P. et al., 2012) O grafeno fornece um modelo excelente para o crescimento de materiais 2D de grandes áreas por meio da epitaxia de vdW e, conseqüentemente, quando integrado ao grafeno, as propriedades de fotorresposta dos TMCs podem ser melhoradas significativamente porque o grafeno oferece fotorresposta ultrarrápida devido à sua extremamente alta mobilidade de portadores de carga. Além disso, as interfaces atômicas bem definidas em heteroestruturas TMC/grafeno também eliminam a presença de armadilhas de carga, melhorando assim as propriedades de transporte do material 2D e a operação do dispositivo associado. Além disso, trabalhos recentes indicam que o grafeno pode melhorar a eficiência de dopagem de TMCs 2D. (ZHANG, K. et al., 2015)

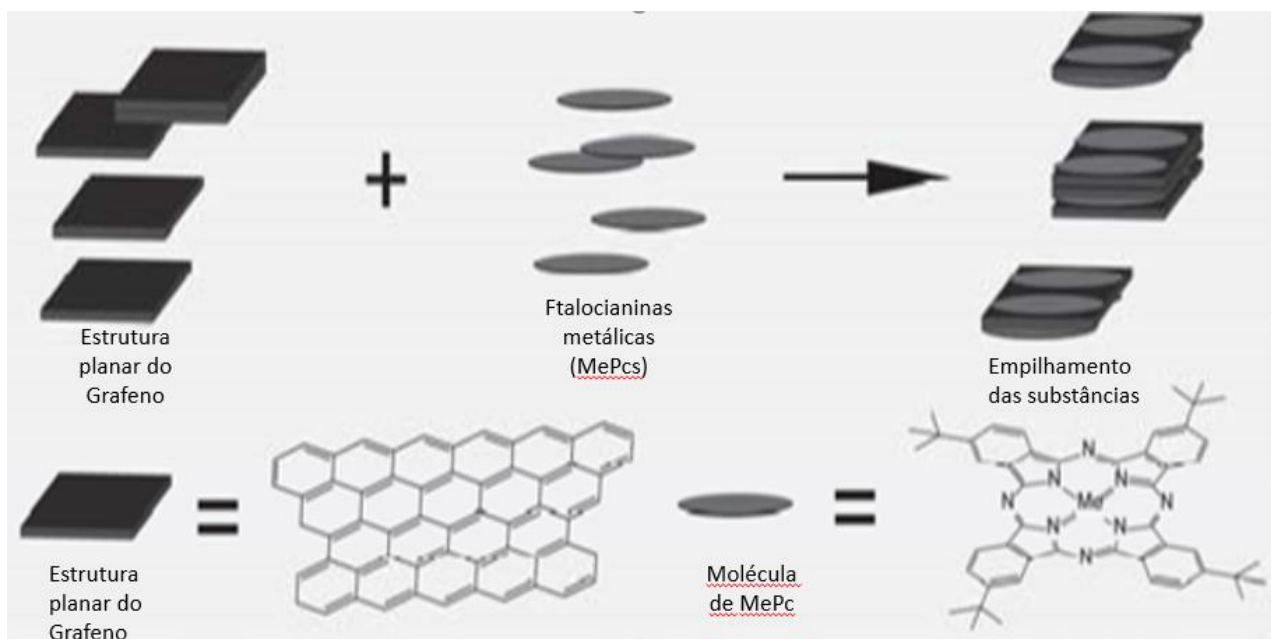
O campo ativo de pesquisa de heteroestruturas 2D orgânico-inorgânicas é multidisciplinar e visa o desenvolvimento de aplicações funcionais baseadas nas vantagens dos materiais orgânicos e inorgânicos. Com as considerações acima, apresentamos esta revisão, enfocando principalmente as amplas aplicações funcionais de heteroestruturas orgânicoinorgânicas com base nos avanços recentes

dos principais especialistas neste campo incipiente, e incluindo os seguintes quatro aspectos-chave de aplicações funcionais: dispositivo eletrônico, optoeletrônico, dispositivos fotovoltaicos e de memória e dispositivos neuromórficos. (PEI, K., ZHAI, T., 2020)

Os MPCs são ótimos materiais em aplicações como sensores, pois possuem propriedades como: equilíbrio térmico, alto teor químico, facilidade de alteração introduzindo grupos laterais, além de alta absorção de luz no espectro visível. Propriedades que os tornam estimulantes para análises biomédicas, por exibirem alterações detectáveis, quando expostos a elementos bioquimicamente relevantes, como vapores de álcool e aldeídos em geral. Quando suas moléculas estão sob fase gasosa, podem interagir com a camada sensora por coordenação com o sistema π de elétrons e o metal central, gerando modificações verificáveis das suas propriedades físicas. É possível também a formação de filmes condutores que podem ser utilizados para medir alterações elétricas no decorrer de exposições do analito. (MENSING, J. et al., 2011). Um exemplo da formação das heteroestruturas híbridas pode ser visto na Figura 4.

Figura 4 - Ilustração da formação do grafeno/MPC para formar uma heteroestrutura híbrida.

O empilhamento é possível, pois os dois materiais são essencialmente bidimensionais.



Fonte: MENSIN et al. (2011)

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste artigo, apresentamos uma revisão de pesquisas recentes sobre nanomateriais com base em pequenas moléculas orgânicas funcionais. A natureza atômica plana e quimicamente inerte do grafeno foi mostrada para fornecer excelentes superfícies para o crescimento e/ou montagem de

moléculas orgânicas e inorgânicas para formar heteroestruturas de vdW altamente ordenadas. A natureza e qualidade do substrato no qual o grafeno é crescido é importante para determinar a estrutura e as propriedades da heteroestrutura de grafeno resultante. Portanto, grafeno crescido epitaxialmente em substratos planos e sem-isolantes como o SiC são desejáveis porque eliminam a necessidade de transferir grafeno, o que pode levar à contaminação, defeitos e impurezas. A capacidade de utilizar substratos subjacentes para variar a força de adsorção de moléculas por meio de elétrons com densidades diferentes de estados interfaciais mostrou permitir a montagem molecular preferencial e alinhamento de moléculas no grafeno. Isso é importante para futuras aplicações. Por exemplo, o grafeno tende a orientar as moléculas de CuPc na orientação do tipo *face-on* que é favorável para o transporte de carga fora do plano necessário para células solares orgânicas. Da mesma forma, os modelos de grafeno permitem o crescimento e o alinhamento dos sistemas de estruturas orgânicas covalentes (COFs) para otimizar suas propriedades elétricas. Além disso, o grafeno é um excelente modelo para a montagem de TMCs 2D inorgânicos que tendem a se automontar em orientações energeticamente preferidas sem deformação significativa de seus parâmetros de rede. O crescimento de TMCs de grande área, monocristalinos, livre de tensão, com forte transferência de carga e orientação de cristal preferencial é interessante para aplicações em eletrônica comercial.

Devido à inércia química de sua superfície, o grafeno também permite um grau extra de liberdade para alterar a funcionalidade eletrônica dos TMCs por meio de dopantes externos. No geral, o grafeno é um excelente modelo para o crescimento e/ou formação de heteroestruturas 2D orgânicas e inorgânicas, com uma ampla gama de futuras aplicações eletrônicas em dispositivos fotovoltaicos orgânicos, transistores de efeito de campo, fotodetectores, biosensores, entre outros. Ademais, as heterojunções híbridas podem oferecer novas funcionalidades às nanoestruturas. É altamente viável que alcancemos as propriedades ou funcionalidades desejadas das heterojunções por meio da interface seletiva de uma ampla variedade de materiais orgânicos e inorgânicos funcionais. Além disso, as moléculas orgânicas podem ser customizadas para introduzir manipulações macroscópicas nas propriedades de materiais inorgânicos, proporcionando a heteroestrutura propriedades para essa finalidade. Portanto, as heteroestruturas baseadas em materiais orgânicos/inorgânicos 2D podem fornecer plataformas versáteis para a exploração de novos fenômenos físicos na nanoescala ou para lidar com aplicações em dispositivos emergentes com funcionalidades sob demanda.

REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15287**: informação e documentação: projeto de pesquisa: apresentação. 1. ed. Rio de Janeiro: ABNT, dez. 2005.
- D. CHI, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 104, 193903, (2014)
- AJAYAN, Pulickel; KIM, Philip; BANERJEE, Kaustav. Two-dimensional van der Waals materials. **Physics Today**, [S.L.], v. 69, n. 9, p. 38-44, set. 2016. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/pt.3.3297>.
- ALENCAR, Eduardo; SANTANA, Delano. **Processo de obtenção do grafeno, suas aplicações e sua importância para o Brasil**. Disponível em: https://oswaldocruz.br/revista_academica/content/pdf/Edicao_16_ALENCAR_Eduardo.pdf. Acesso em: 22 maio 2020.
- ANASORI, Babak; LUKATSKAYA, Maria R.; GOGOTSI, Yury. 2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage. **Nature Reviews Materials**, [s.l.], v. 2, n. 2, 17 jan. 2017. Springer Science and Business Media LLC.
- BARCELOS, Ingrid David. **Estudo de propriedades estruturais e óticas de heteroestruturas formadas por materiais bidimensionais**. 2015. 146 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Ufmg, Belo Horizonte, 2015. Disponível em: https://www.researchgate.net/profile/Ingrid_Barcelos/publication/294718930_Estudo_de_propriedades_estruturais_e_oticas_de_heteroestruturas_formadas_por_materiais_bidimensionais/links/56c3263608ae8a6fab59ef50/Estudo-de-propriedades-estruturais-e-oticas-de-heteroestruturas-formadas-por-materiais-bidimensionais.pdf. Acesso em: 29 maio 2020
- BUENO, Romero T. et al., **Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos**. Quím. Nova, São Paulo, v. 42, n. 6, p. 661-675, 2019. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422019004600661&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 01/05/2020
- CECCON, João Pedro de Oliveira. **Crescimento de grafeno CVD e sua funcionalização com moléculas orgânica**. 2011. 16 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química Bacharelado, Mackenzie, São Paulo, 2011. Disponível em: <http://eventoscopq.mackenzie.br/index.php/jornada/xvjornada/paper/viewFile/1681/961>. Acesso em: 30 maio 2020.
- COCCA, Leandro Henrique Zucolotto. **Efeitos Fotofísicos em Moléculas de Porfirina e Ftalocianina: Uma relação entre geometrias substituintes**. 2017. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

COSTA JÚNIOR, Antônio Eufrázio da. **NANO-HÍBRIDOS BASEADOS EM COMPLEXOS DE FTALOCIANINA DERIVADOS DO CARDANOL, ÓXIDO DE GRAFENO E MAGNETITA**. 2017. 93 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

D. JARIWALA, T.J. MARKS, M.C. HERSAM, **Mixed-dimensional van der Waals heterostructures**, *Nat. Mater.* 16 (2017) 170e181.

GEIM, A. K.; GRIGORIEVA, I. V. Van der Waals heterostructures. **Nature**, v. 499, n.7459, p. 419–425, 2013.

GOBBI, Marco; ORGIU, Emanuele; SAMORÌ, Paolo. When 2D Materials Meet Molecules: opportunities and challenges of hybrid organic/inorganic van der waals heterostructures. **Advanced Materials**, [s.l.], v. 30, n. 18, p. 1706103, 14 fev. 2018. Wiley.

HÄMÄLÄINEN, Sampsa K.; STEPANOVA, Mariia; DROST, Robert; LILJEROTH, Peter; LAHTINEN, Jouko; SAINIO, Jani. Self-Assembly of Cobalt-Phthalocyanine Molecules on Epitaxial Graphene on Ir(111). **The Journal Of Physical Chemistry C**, [S.L.], v. 116, n. 38, p. 20433-20437, 17 set. 2012. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp306439h>.

HU, Pingan; WEN, Zhenzhong; WANG, Lifeng; TAN, Pingheng; XIAO, Kai. Synthesis of Few-Layer GaSe Nanosheets for High Performance Photodetectors. **Acs Nano**, [S.L.], v. 6, n. 7, p. 5988-5994, 7 jun. 2012. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/nn300889c>.

IWASE, M., Suzuki, A., Akiyama, T. and Oku, T. (2014) **Fabrication and Characterization of Phthalocyanine-Based Organic Solar Cells**. **Materials Sciences and Applications**, 5, 278-284. doi: 10.4236/msa.2014.55033.

LIAO, Meng-Sheng; SCHEINER, Steve. Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg. **The Journal Of Chemical Physics**, [S.L.], v. 114, n. 22, p. 9780-9791, 8 jun. 2001. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1367374>.

LING, XI; FANG, Wenjing; LEE, Yi-Hsien; ARAUJO, Paulo T.; ZHANG, Xu; RODRIGUEZ-NIEVA, Joaquin F.; LIN, Yuxuan; ZHANG, Jin; KONG, Jing; DRESSSELHAUS, Mildred S.. Raman Enhancement Effect on Two-Dimensional Layered Materials: graphene, h-bn and mos2. **Nano Letters**, [S.L.], v. 14, n. 6, p. 3033-3040, 29 abr. 2014. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/nl404610c>.

LING, XI; WU, Juanxia; XU, Weigao; ZHANG, Jin. Probing the Effect of Molecular Orientation on the Intensity of Chemical Enhancement Using Graphene-Enhanced Raman Spectroscopy. **Small**, [S.L.], v. 8, n. 9, p. 1365-1372, 23 fev. 2012. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/sml.201102223>.

MACLEOD, J. M.; ROSEI, F. Molecular Self-Assembly on Graphene. **Small**, [S.L.], v. 10, n. 6, p. 1038-1049, 24 out. 2013. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/sml.201301982>.

MAHATO, Ajay Kumar, Vivek Raghuwanshi, Deepak Bhartia, Ishan Varun, Narottam Prasad, Mahesh Saran Royb, Shree Prakash Tiwari, **TIPS-pentacene/Copper (II) phthalocyanine bi-layer photo sensitive organic field-effect transistors**, *Synthetic Metals* 248 (2019) 110–119.

MARCHINI, S. GUNTHER, J. WINTTERLIN, **Scanning tunneling microscopy of graphene on Ru (0001)**, *Phys. Rev. B* 76 (7) (2007), 075429

MELO, Luciana de Oliveira. **Preparação e caracterização de filmes finos de sol gel Nb2O5 dopados de Li+ visando possível aplicação em arquitetura**. 2001. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001. Cap. 1. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/88/88131/tde-03052010-165956/publico/LucianadeOliveiraMeloM.pdf>. Acesso em: 25 maio 2020.

M. F. AYGULLER, et al., *J. Phys. Chem. C*, 119, 12047, (2015)

NOVOSELOV, K. & GEIM, A. & MOROZOV, S. & JIANG, DA & ZHANG, YANSHUI & DUBONOS, S. & GRIGORIEVA, IRINA & FIRSOV, A., (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Nat. Mater.** 6.

NOVOSELOV, K. S.; MISHCHENKO, A.; CARVALHO, A.; CASTRO NETO, A. H.. 2D materials and van der Waals heterostructures. **Science**, [S.L.], v. 353, n. 6298, p. 39-94, 28 jul. 2016. American Association for the Advancement of Science (AAAS). <http://dx.doi.org/10.1126/science.aac9439>.

OYEDELE, Akinola D.; ROULEAU, Christopher M.; GEOHEGAN, David B.; XIAO, Kai. The growth and assembly of organic molecules and inorganic 2D materials on graphene for van der Waals heterostructures. **Carbon**, [S.L.], v. 131, p. 246-257, maio 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.020>.

PEI, Ke; ZHA, Tianyou. Emerging 2D Organic-Inorganic Heterojunctions. **Cell Reports Physical Science**, Wuhan, v. 1, n. 8, p. 1-43, 26 ago. 2020.

SCHWIERZ, Frank. Graphene transistors. **Nature Nanotechnology**, [s.l.], v. 5, n. 7, p. 487-496, 30 maio 2010. Springer Science and Business Media LLC.

SCRIVEN, L. E. Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating. **Mrs Proceedings**, [s.l.], v. 1, n. 1, p. 1-1, dez. 2010. Cambridge University Press (CUP). <http://dx.doi.org/10.1557/proc-121-717>. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/269594645_Physics_and_Applications_of_DIP_Coating_and_Spin_Coating. Acesso em: 25 maio 2020.

SEGUNDO, J. E. D.vieira; VILAR, E. O., Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Remap**, Campina Grande, v. 2, n. 11, p. 54-57, nov. 2015. Disponível em: <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/REMAP/article/view/493>. Acesso em: 11 abr. 2020.

SHI, Bi-Yun; DOU, Wei-Dong. Study of copper-phthalocyanine and pentacene film growth on transferred graphene: the influence of polymer residues. **Thin Solid Films**, [S.L.], v. 636, p. 723-729, ago. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2017.07.028>.

SHI, Chen; WEI, Chen; HAN, Huang; XINGYU, Gao; DONGCHEN, Qi; YUZHAN, Wang; WEE, Andrew T. S., Template-Directed Molecular Assembly on Silicon Carbide Nanomesh: comparison between cupc and pentacene. **ACS Nano**, [S.L.], v. 4, n. 2, p. 849-854, 5 jan. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/nn901476m>.

VOLOSHINA, Elena; DEDKOV, Yuriy. Graphene on metallic surfaces: problems and perspectives. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s.l.], v. 14, n. 39, p. 13502, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC).

WESSELY, Pia Juliane; WESSELY, Frank; BIRINCI, Emrah; SCHWALKE, Udo; RIEDINGER, Bernadette. Transfer-free fabrication of graphene transistors. **Journal Of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology And Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena**, [s.l.], v. 30, n. 3, p. 03-114, maio 2012. American Vacuum Society.

XIAO, Kai; DENG, Wan; KEUM, Jong K.; YOON, Mina; VLASSIOUK, Ivan V.; CLARK, Kendal W.; LI, An-Ping; KRAVCHENKO, Ivan I.; GU, Gong; PAYZANT, Edward A.. Surface-Induced Orientation Control of CuPc Molecules for the Epitaxial Growth of Highly Ordered Organic Crystals on Graphene. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.L.], v. 135, n. 9, p. 3680-3687, 20 fev. 2013. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja3125096>.

XIAO, Kai; LI, Rongjin; TAO, Jing; PAYZANT, Edward A.; IVANOV, Ilia N.; PURETZKY, Alex A.; HU, Wenping; GEOHEGAN, David B.. Metastable Copper-Phthalocyanine Single-Crystal Nanowires and Their Use in Fabricating High-Performance Field-Effect Transistors. **Advanced Functional Materials**, [S.L.], v. 19, n. 23, p. 3776-3780, 9 dez. 2009. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200900363>.

XIAO, K.; LIU, Y.; YU, G.; ZHU, D., Influence of the substrate temperature during deposition on film characteristics of copper phthalocyanine and field-effect transistor properties. **Applied Physics A**, [S.L.], v. 77, n. 3-4, p. 367-370, ago. 2003. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-003-2169-6>.

YOON, Seok Min; LOU, Sylvia J.; LOSER, Stephen; SMITH, Jeremy; CHEN, Lin X.; FACCHETTI, Antonio; MARKS, Tobin. Fluorinated Copper Phthalocyanine Nanowires for Enhancing Interfacial Electron Transport in Organic Solar Cells. **Nano Letters**, [S.L.], v. 12, n. 12, p. 6315-6321, 3 dez. 2012. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/nl303419n>.

ZHANG, Kehao; FENG, Simin; WANG, Junjie; AZCATL, Angelica; LU, Ning; ADDOU, Rafik; WANG, Nan; ZHOU, Chanjing; LERACH, Jordan; BOJAN, Vincent. Manganese Doping of

Monolayer MoS₂: the substrate is critical. **Nano Letters**, [S.L.], v. 15, n. 10, p. 6586-6591, 11 set. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02315>.

ZHENG, Jian-Yao; XU, Hongjun; WANG, Jing Jing; WINTERS, Sinéad; MOTTA, Carlo; KARADEMIR, Ertuğrul; ZHU, Weigang; VARRLA, Eswaraiah; DUESBERG, Georg S.; SANVITO, Stefano. Vertical Single-Crystalline Organic Nanowires on Graphene: solution-phase epitaxy and optical microcavities. **Nano Letters**, [S.L.], v. 16, n. 8, p. 4754-4762, 20 jul. 2016. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00526>.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao nosso orientador Prof. Dr. Dunieskys Roberto Gonzalez Larrude Dunieskys e aos nosso pais pelo apoio e orientação nessa longa jornada.