

## Projeto para Bolsa de Iniciação Científica PIBIC/CNPEM

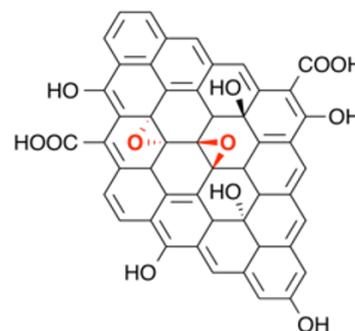
**Título:** Dispositivos Elétricos de Derivados de Grafeno: Funcionalização e Controle de Interfaces

**Pesquisador Responsável:** Dr. Rafael Furlan de Oliveira

**Unidade do CNPEM:** Laboratório Nacional de Nanotecnologia – LNNano

### Introdução

Materiais bidimensionais lamelares (2DMs) estão atualmente no centro dos esforços em pesquisa no mundo, seja para estudos fundamentais de suas propriedades únicas até o desenvolvimento de novas aplicações tecnológicas [1]. Para que se possa desfrutar de suas propriedades distintas, 2DMs precisam ser exfoliados. A exfoliação consiste na ruptura das forças de van der Waals que mantêm lamelas individuais destes materiais empilhadas umas sobre as outras em cristais macroscópicos. Diversos métodos têm sido utilizados para separar 2DMs em folhas individuais ou um conjunto pequeno de camadas [2,3,4]. Em particular, a exfoliação em fase líquida de cristais bidimensionais é tecnologicamente bastante vantajosa, pois permite o processamento de suspensões ou “tintas” que podem ser depositadas por métodos de impressão, permitindo o desenvolvimento de tecnologias e produtos em larga escala [3,4]. Dentre os diversos 2DMs existentes, o óxido de grafeno (GO, Fig. 1) é um material bastante atrativo, pois sua produção – a partir da oxidação do grafite – é simples, de alto rendimento, de baixo custo, e compatível com solventes não tóxicos [5]. O GO consiste em uma folha de átomos de carbono (com hibridização  $sp^2$  e  $sp^3$ ) em arranjo hexagonal e com abundância de grupos oxigenados em sua superfície, como epóxidos e hidroxilas localizados em seu plano basal, e grupos carbonila e carboxílicos (além de hidroxilas) na periferia da folha (Fig. 1)[5]. Essa abundância de grupos oxigenados, de átomos de carbono do tipo  $sp^3$ , e ainda de imperfeições na estrutura da folha, faz com que o GO possua reduzida delocalização eletrônica e, portanto, um comportamento eletricamente isolante (resistência de folha,  $R_s > 10^{12} \Omega/square$ ) [5]. Isso faz com que o GO encontre aplicabilidade limitada em dispositivos eletrônicos. Toda via, a condutividade do GO pode ser significativamente aumentada por meio da sua redução por métodos térmicos, químicos, eletroquímicos, entre outros, para a produção do óxido de grafeno reduzido (rGO) [5]. O rGO é um 2DM muito versátil, pois combina algumas das características atrativas de seu precursor (viz. GO), como baixo custo e processabilidade em água, com elevada (e ajustável) condutividade elétrica,  $\sigma > 10^4 S/cm$  (ou ainda  $R_s < 10^3 \Omega/square$ ) [5]. Uma característica em comum entre GO e rGO é a presença de grupos oxigenados em sua estrutura, incapazes de serem completamente eliminados no processo de redução. Estes grupos se tornam importantes aliados na funcionalização destes materiais com moléculas e polímeros, conferindo novas propriedades a 2DMs e permitindo o desenvolvimento de novas aplicações [6,7]. A funcionalização de GO e rGO pode impactar significativamente as características elétricas dos mais variados tipos dispositivos (transistores, capacitores, diodos, etc.), influenciando por exemplo, a injeção de portadores nos contatos elétricos, a presença e densidade de armadilhas na interface com dielétricos, etc. Neste projeto, avaliaremos como as características elétricas de dispositivos baseados em GO e rGO podem ser ajustadas por meio da funcionalização destes materiais e de suas interfaces com moléculas e polímeros contendo grupos doadores e aceitadores de elétrons. Fabricaremos dispositivos de efeito



**Fig. 1:** Óxido de grafeno (GO)

de campo, como transistores de filmes finos e *varactors*, que possam ser empregados como futuros transdutores em aplicações sensoriais e biossensoriais.

### Estado da Arte

A funcionalização de GO e rGO é um tópico bastante consolidado [6,7]. Diversas estratégias a (viz. covalentes e não covalentes, em solução ou em superfície) estão reportadas na literatura e se utilizam das mais variadas moléculas e polímeros visando diferentes aplicações, por exemplo, em membranas para filtragem de água, sistema de entrega de fármacos, etc. [7]. Para aplicações em dispositivos, as aplicações se concentram sobretudo em sensores e biossensores, onde a funcionalização é empregada para conferir a estes seletividade para com uma dada espécie analítica. Frequentemente, a funcionalização de dispositivos baseados em GO e rGO se dá por meio da ancoragem de receptores químicos ou biomoléculas sobre sua superfície, onde permanecem acessíveis para interagirem com o analito-alvo em solução [8]. Muitas vezes, entretanto, nos deparamos com a falta de informações sobre como cada uma das interfaces do dispositivo governa (ou é afetada) pela funcionalização, ou ainda como o desempenho destes dispositivos pode ser ajustado para se alcançar melhores desempenhos. Os dispositivos aqui propostos (viz. transistores e *varactors*) são plataformas poderosas e versáteis para sensoriamento em solução, pois são sensíveis a pequenas perturbações elétricas ao seu entorno, como por exemplo, a adsorção de espécies químicas em cada uma das suas interfaces [9-12]. Estas pequenas perturbações são traduzidas em mudanças das suas características elétricas, que em última análise podem ser utilizadas como resposta do sensor à presença do analito [9-12]. Transistores têm sido crescentemente utilizados como transdutores para a detecção das mais variadas espécies químicas e bioquímicas [9,10], enquanto *varactors* ainda apresentam poucas aplicações [11,12] e, portanto, representam uma janela de oportunidade para o desenvolvimento de novos sensores. Aqui, com o objetivo de desenvolver novos e mais sensíveis sensores, propomos o estudo inicial de suas interfaces através da funcionalização moléculas e/ou polímeros contendo grupos doadores e aceitadores de elétrons. Buscaremos entender como estas mudanças afetam as características elétricas dos dispositivos por meio da sua caracterização elétrica DC e AC (Fig. 2). A partir do entendimento do papel destas interfaces, demonstraremos como transistores e *varactors* baseados em GO/rGO podem ser utilizados como sensores químicos e biossensores para a detecção de espécies em solução.

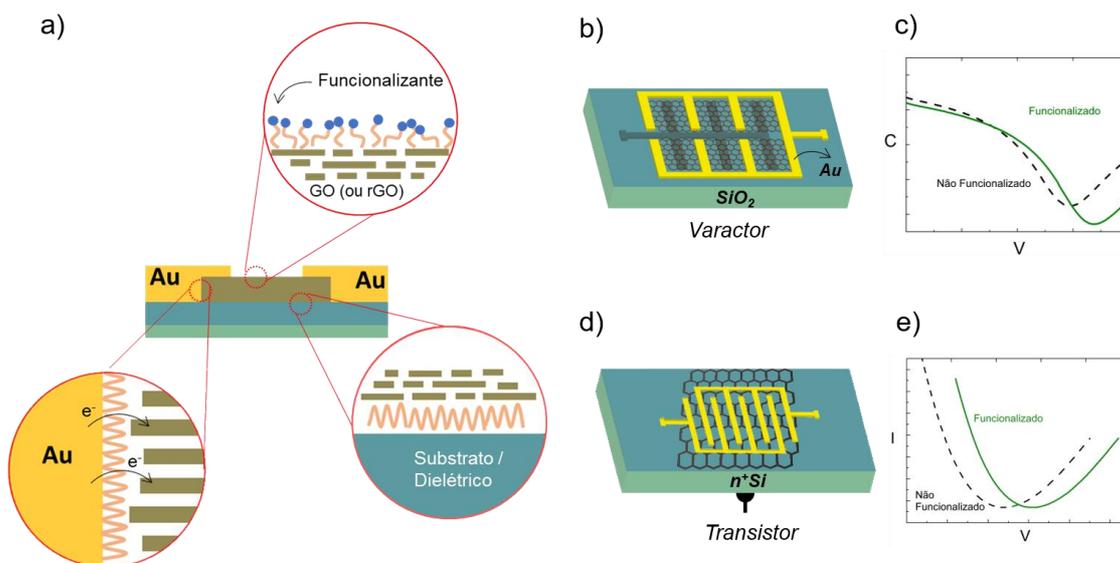
### Objetivos

Fabricar dispositivos de efeito de campo baseados em GO e/ou rGO, e avaliar como a funcionalização do material e de suas interfaces afeta as características elétricas destes dispositivos, em última análise para o desenvolvimento de (bio)sensores.

### Metodologia

Serão fabricados filmes ultrafinos (< 5 nm) de GO a partir de solução aquosa por *self-assembly*, que serão posteriormente reduzidos por métodos eletroquímicos, térmicos, e/ou químicos para obtenção de rGO. Filmes de GO serão depositados via adsorção eletrostática sobre superfícies metálicas (Au) e dielétricas (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) funcionalizadas com diferentes polications e/ou monocamadas automontadas (*self-assembled monolayers*, SAMs) funcionais. As propriedades elétricas de filmes de GO e rGO serão avaliadas por medidas elétricas DC e AC, como curvas de corrente-tensão (I-V) e espectroscopia de impedância elétrica. Estes filmes serão incorporados em plataformas do tipo transistor e *varactor*, cujas figuras de mérito – extraídas de curvas I-V e C-V – serão avaliadas em função da funcionalização do material e suas interfaces (Fig. 2). Cada uma das interfaces do dispositivo controla diferentemente sua

operação, como injeção e transporte de cargas, e conseqüentemente as características elétricas destes dispositivos. Determinaremos, por exemplo, como a densidade de carga dos portadores, sua mobilidade eletrônica, ou densidade de armadilhas, variam quando o GO (ou rGO) é modificado com um agente funcionalizante como uma SAM ou polímero contendo determinado grupo funcional doador ou aceitador de elétrons (ex.  $\text{NH}_2$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ , etc.). Visamos não apenas entender as relações de funcionalização-propriedades nestes dispositivos, mas fomentar o desenvolvimento de plataformas (viz. transdutores) para sensoriamento químico e biossensoriamento, onde estratégias de funcionalização são chave para conferir a estes dispositivos seletividade a um dado analito.



**Fig. 2:** a) Representação esquemática da funcionalização de GO (e/ou rGO) e suas interfaces em dispositivos elétricos. (b, c) arquitetura de um *varactor* e sua curva genérica de capacitância (C) – tensão (V) antes e após funcionalização. (d, e) arquitetura de um transistor e sua curva genérica de corrente (I) – tensão (V) antes e após funcionalização. Em ambos os casos genéricos (c, e) a funcionalização ilustrada causa um deslocamento do ponto de Dirac.

### Referências Bibliográficas

- [1] Backes, C., *2D Materials*, 7, 022001 (2020).
- [2] Huang, Y., et al., *Nature Communications*, 11, 2453 (2020).
- [3] Witomska, S. et al, *Advanced Functional Materials*, 22, 1901126 (2019).
- [4] Huo, C. et al., *Science Bulletin*, 60, 1994-2008 (2015).
- [5] Pei, S. and Cheng, H-M., *Carbon*, 50, 3210-3228 (2012).
- [6] Che, D., et al, *Chemical Reviews*, 112, 6027-6053 (2012).
- [7] Georgakilas, V., et al, *Chemical Reviews*, 112, 6156-6214 (2012).
- [8] Liu, J., et al., *Analytical Chimica Acta*, 859, 1-19 (2015).
- [9] Furlan de Oliveira, R., et al. *Advanced Funcional Materials*, 29, 1905375 (2019).
- [10] Mao, S., et al., *Chemical Society Reviews*, 46, 6872-6904 (2017).
- [11] Ebrish, M., et al., *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6, 10296-10303 (2014).
- [12] Zhang, Y., et al., *ACS Applied Materials & interfaces*, 9, 38863-38869 (2017).