

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUIS FELIPE ALMEIDA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FILMES PRODUZIDOS COM A MISTURA DE  
PEDOT:PSS E  $MoS_2$  BIDIMENSIONAL

CURITIBA

2024

LUIS FELIPE ALMEIDA

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FILMES PRODUZIDOS COM A MISTURA DE  
PEDOT:PSS E  $MoS_2$  BIDIMENSIONAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre.

Orientadora: Profa<sup>o</sup> Camilla Karla Brites Queiroz  
Martins de Oliveira

Coorientadora: Dra. Maiara de Jesus Bassi

CURITIBA

2024

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Almeida, Luis Felipe

Estudo das propriedades de filmes produzidos com a mistura de PEDOT:PSS e MoS<sub>2</sub> bidimensional / Luis Felipe Almeida. – Curitiba, 2024.  
1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais.

Orientador: Camilla Karla Brites Queiroz Martins de Oliveira  
Coorientador: Maiara de Jesus Bassi

1. Nanocompósitos (Materiais). 2. Dissulfeto de molibdênio. 3. Óxido de estanho. 4. Microscopia eletrônica de varredura. 5. Microscopia eletrônica de transmissão. 6. PEDOT:PSS. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. III. Oliveira, Camilla Karla Brites Queiroz Martins de. IV. Bassi, Maiara de Jesus. V. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR DE TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E  
CIÊNCIA DOS MATERIAIS - 40001016033P9

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **LUIS FELIPE ALMEIDA** intitulada: **ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE FILMES PRODUZIDOS COM MISTURA DE PEDOT:PSS E MoS<sub>2</sub> BIDIMENSIONAL**, sob orientação da Profa. Dra. CAMILLA KARLA BRITES QUEIROZ MARTINS DE OLIVEIRA, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 14 de Agosto de 2024.

Assinatura Eletrônica

19/08/2024 11:31:36.0

CAMILLA KARLA BRITES QUEIROZ MARTINS DE OLIVEIRA  
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

19/08/2024 11:06:00.0

EMILSON RIBEIRO VIANA JUNIOR  
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO  
PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

20/08/2024 08:40:39.0

LUCIMARA STOLZ ROMAN  
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

19/08/2024 11:23:50.0

MAIARA DE JESUS BASSI  
Coorientador(a) (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ -  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA )

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-990 - Tel: (41) 3361-3308 - E-mail: pipe@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 391080

**Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://siga.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 391080**

## **AGRADECIMENTOS**

À professora Camilla Karla Brites Queiroz Martins De Oliveira pela orientação, dedicação e suporte durante minha formação.

À Dr. Maiara de Jesus Bassi por aceitar ser minha co-orientadora, por todas as conversas e dicas durante meu mestrado.

Aos meus pais e ao meu irmão por todo amor, carinho e apoio durante toda minha vida. Sem o incentivo de vocês não teria conseguido chegar onde estou hoje, muito obrigado por me criarem.

À minha namorada Clara pelo amor, carinho e apoio emocional durante quase minha formação inteira como pessoa. Esses anos do seu lado como seu melhor amigo foram os melhores da minha vida.

Ao meu amigo Renan, que me acompanha desde o primeiro semestre de física, sempre juntos nas disciplinas até mesmo durante o mestrado.

Aos colegas do DiNE, em especial ao Marcos, pela parceria, conversas e ajuda com as medidas de baixa temperatura.

À todos os amigos que fiz no clube de Vôlei UFPR por todas as partidas jogadas e memórias criadas praticando esse esporte tão lindo.

À professoras Lucimara Stolz Roman por aceitar fazer parte da minha banca de qualificação, da defesa e também pelo acolhimento dentro do laboratório DiNE.

À professora Marcela Mohallem Oliveira por aceitar fazer parte da minha banca da qualificação. Ao professor José Pedro Mansueto Serbena por aceitar ser suplente da minha qualificação.

Ao professor Emilson Ribeira Viana Junior por aceitar fazer parte da minha banca de defesa.

À todos os membros do Grupo de Química e Materiais (GQM), pela disponibilidade dos equipamentos e por todos os auxílios necessários.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) pelas imagens de MEV e MET.

À CAPES pelo suporte financeiro

## RESUMO

Nanocompósitos são formados por um ou mais materiais diferentes com o intuito de melhorar algumas de suas propriedades, sejam elas mecânicas, morfológicas ou elétricas. Neste trabalho, um nanocompósito formado a partir de duas soluções aquosas comerciais diferentes, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) e dissulfeto de molibdênio bidimensional (2D-MoS<sub>2</sub>), foi investigado por meio de técnicas de caracterização morfológica, óptica e elétrica. Foram criadas várias amostras de nanocompósito variando a concentração em volume dos materiais. Os nanocompósitos preparados em solução aquosa foram depositados em substratos de FTO(óxido de estanho dopado com flúor) e vidro, formando filmes finos. As amostras obtidas foram então analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Através de espectroscopia UV-vis resultados de transmitância foram obtidos, mostrando um aumento da transmitância do nanocompósito se comparado com o PEDOT:PSS puro. Medidas de condutividade elétrica foram realizadas, apresentando um aumento de até duas ordens de grandeza na condutividade em comparação com o PEDOT:PSS puro. Através de medidas de condutividade em baixa temperatura e utilizando do modelo teórico de Mott-VRH, foi verificado o meio de condução elétrica dos filmes, sendo o PEDOT o principal responsável pelo transporte de carga, mesmo estando em menor quantidade em massa no nanocompósito.

**Palavras-chaves:** Nanocompósito, PEDOT:PSS, MoS<sub>2</sub>, caracterização.

## ABSTRACT

Nanocomposites are formed by one or more different materials with the aim of improving some of their properties, whether mechanical, morphological, or electrical. In this work, a nanocomposite made from two different commercial aqueous solutions, Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) and two-dimensional molybdenum disulfide (2D-MoS<sub>2</sub>), was investigated through morphological, optical, and electrical characterization techniques. Several nanocomposite samples were created by varying the volume concentration of the materials. The nanocomposites prepared in aqueous solution were deposited onto FTO (fluorine-doped tin oxide) and glass substrates, forming thin films. The samples were then analyzed using scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Transmittance results were obtained through UV-vis spectroscopy, showing an increase in transmittance for the nanocomposite compared to pure PEDOT:PSS. Electrical conductivity measurements were carried out, showing an increase of up to two orders of magnitude in conductivity compared to pure PEDOT:PSS. Through low-temperature conductivity measurements and the use of the theoretical Mott-VRH model, the electrical conduction mechanism of the films was verified, with PEDOT being the main contributor to charge transport, even though it was present in smaller mass quantities in the nanocomposite.

**Key-words:** Nanocomposites, PEDOT:PSS, MoS<sub>2</sub>, characterization.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Esquema mostra a) nanopartículas, b) nanofios, c) nanofilmes, imagem de (FOGELSTRÖM, 2010) . . . . .	14
FIGURA 2 – Gráfico retirado da plataforma de periódico scopus mostrando a quantidade de trabalhos acadêmicos envolvendo nanocompósitos no tempo. A palavra chave utilizada para a obtenção desse gráfico foi nanocomposites. . . . .	15
FIGURA 3 – Gráfico retirado da plataforma de periódico scopus mostrando a quantidade de trabalhos acadêmicos envolvendo os metais de transição dicalcogenados no tempo. O crescimento significativo das pesquisas iniciou-se em 2005, impulsionado pela descoberta da técnica de esfoliação por fita adesiva. A palavra chave utilizada para a obtenção desse gráfico foi TMDs. . . . .	17
FIGURA 4 – Tabela periódica. Os semicondutores elementais estão na família IV, predominantemente o Silício e o Germânio. Outros materiais que podem ser considerados semicondutores são os TMDs, que podem ser expressados pela fórmula $MX_2$ , onde M é um metal de transição e X=Se, S e Te (WEI et al., 2018), imagem de (TABELA PERIÓDICA COMPLETA E ATUALIZADA 2024 - TODA MATÉRIA. . . , s.d.) . . . . .	19
FIGURA 5 – Esquema dos tipos de dopagem. A) Rede cristalina do silício. B) Rede do silício dopado com fósforo, tendo um elétron livre na rede proveniente do fósforo. C) Rede do silício dopado com boro, apresentando uma vacância, chamada de buraco, devido à falta de um elétron do átomo de boro. . . . .	20
FIGURA 6 – Minério natural molibdenita, imagem de (FERNANDO ALMEIDA BRAGA, 2013) . . . . .	22
FIGURA 7 – Figura da estrutura do $MoS_2$ , mostrando os átomos de molibdênio (em azul) sanduichados entre as duas camadas de enxofre (em amarelo) (a) Visão da estrutura das três coordenadas, (b) estrutura vista pelo eixo z, (c) vista pelo eixo y, (d) vista pela eixo x, imagem adaptada de (MOLYBDENUM DISULFIDE (MOS2): THEORY & APPLICATIONS. . . , 2021). . . . .	22

FIGURA 8 – Figura mostra a ligação entre dois átomos de carbono. Tendo a sobreposição dos orbitais $sp^2$ fazendo assim a ligação $\sigma$ e os orbitais perpendiculares $p_z$ fazem a ligação mais fraca $\pi$ , imagem de (NEVES, 2020). . . . .	23
FIGURA 9 – Figura mostra os níveis de energia dos orbitais de uma ligação entre dois átomos de carbono. Mostrando o HOMO $\pi$ e o LUMO $\pi^*$ sendo o <i>band gap</i> a diferença de energia entre esses orbitais, imagem de (BASSI, M., 2021). . . . .	24
FIGURA 10 – Estrutura química do PEDOT:PSS, os colchetes representam a repetição da cadeia polimérica, imagem de (NEVES, 2020). . . . .	25
FIGURA 11 – Esquema do funcionamento do processo de <i>hopping</i> em 0K. Ef é a energia do nível de Fermi, R é a provável distância de <i>hopping</i> e W é energia de ativação, imagem adaptada de (MOTT, 1987) . . . . .	27
FIGURA 12 – Esquema do processo de corrosão do FTO. a) O FTO está intacto em cima da lâmina de vidro. b ) Ácido clorídrico (HCl) com água destilada e zinco como catalisador é pingado na parte desejada, que é deixada exposta enquanto o resto é protegido com uma fita. c) O FTO está corroído e o substrato está pronto para a deposição. . . . .	30
FIGURA 13 – Esquema do processo de corrosão do FTO para a medida de quatro pontas. a) O FTO esta intacto em cima da lâmina de vidro. b) Ácido clorídrico (HCl) com água destilada e zinco como catalisador é pingado na parte desejada, que é deixada exposta enquanto o resto é protegido com uma fita. c) O FTO esta corroído e o substrato esta pronto para a deposição. . . . .	31
FIGURA 14 – Esquema do processo de deposição por <i>drop casting</i> . a) 100 $\mu l$ da solução desejada são gotejado sobre o substrato, b) secagem do filme formado sobre o substrato, c) secagem completa e filme fino obtido. . . . .	31
FIGURA 15 – Esquema do processo de deposição por <i>spin coating</i> . Primeiro é usada a pipeta para coletar 100 $\mu l$ da solução de dentro do <i>vial</i> e então feita a deposição em cima do substrato que esta em cima de uma plataforma giratória. A plataforma começa a girar, obtendo no final um filme fino em cima do subtrato. Isso é feito para todas as misturas. . . . .	32
FIGURA 16 – Esquema do funcionamento do espectrofotômetro UV-vis, figura de (BASSI, M. d. J., 2017). . . . .	35

FIGURA 17 – Esquema da interação do laser e a molécula formando os diversos tipo de espalhamentos. Onde temos o Espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes (espalhamento inelástico), bem como o espalhamento de Rayleigh (espalhamento elástico). FONTE: o autor (2024). . . . .	35
FIGURA 18 – Equipamento utilizado para as medidas de espectroscopia Raman, figura de (CENTRO. . . , s.d.). . . . .	36
FIGURA 19 – a) Esquema de um material condutor de dimensões $w$ , $l$ e $t$ . Figura de (GIROTTO; SANTOS, 2002) b) Esquema experimental para o método de duas pontas. A leitura de $V$ e $i$ são utilizados para o calculo da condutividade como mostra a Eq. 4.5, de (GIROTTO; SANTOS, 2002) . . . . .	37
FIGURA 20 – Esquema da técnica de van der Pauw em uma amostra quadrada, Imagem obtida de (VAN-DER-PAUW. . . , s.d.) . . . . .	38
FIGURA 21 – Foto mostra os equipamentos necessários para a medida elétrica em baixa temperatura. Da esquerda para direita: tubo metálico onde foi colocado a amostra, bomba de vácuo, Dewar de nitrogênio.	38
FIGURA 22 – Esquema de mediada da espessura pelo perfilômetro: a) ponta do perfilômetro anda pela superfície do filme e a fenda, b) mede-se a diferença de altura entre R e M para determinar a profundidade e a espessura do filme. Imagem obtida de (BASSI, M. d. J., 2017)	39
FIGURA 23 – Figura mostra fotos dos filmes produzidos por <i>spin coating</i> utilizando o vidro como substrato. Da esquerda para a direita temos as amostras PEDOT:PSS puro, MoS <sub>2</sub> puro e 40%. . . . .	40
FIGURA 24 – Imagens ópticas dos filmes produzidos por <i>Drop casting</i> usando vidro como substrato onde a) MoS <sub>2</sub> b) PEDOT:PSS c) 5% d) 20% e) 30% f) 40%. . . . .	40
FIGURA 25 – Imagens de MEV da amostra MoS <sub>2</sub> puro. a) Partícula de MoS <sub>2</sub> com uma magnificação de 4,5kx, b) Partícula de MoS <sub>2</sub> com uma magnificação de 13kx. . . . .	41
FIGURA 26 – a) Imagem obtida por MEV da amostra 20% com os locais onde foram obtidos os espectros pontuais de EDS, b) o espectro pontual do local 10, c) o espectro pontual do local 9. . . . .	42
FIGURA 27 – a) Imagem obtida por MEV da amostra 40% com os locais onde foram obtidos os espectros pontuais de EDS, b) o espectro pontual do local 15, c) o espectro pontual do local 18. . . . .	43
FIGURA 28 – Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando a camada de ouro por cima do substrato. a) Amostra 20%, b) amostra 40%. . . . .	43

FIGURA 29 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras puras. a) PEDOT:PSS, B) MoS <sub>2</sub> . . . . .	44
FIGURA 30 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de várias amostras diferentes com uma magnificação de 1,2 mil vezes. a) 20%, b) 25%, c) 35%, d) 40%. As setas roxas indicam as nanofolhas de MoS <sub>2</sub> e as setas vermelhas indicam o filme de PEDOT:PSS.	44
FIGURA 31 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de várias amostras diferentes com uma magnificação de 20 mil vezes. a) 20%, b) 25%, c) 35%, d) 40%. As setas roxas indicam as nanofolhas de MoS <sub>2</sub> e as setas vermelhas indicam o filme de PEDOT:PSS.	45
FIGURA 32 – Resultados de espectroscopia Ramam das amostras. a) Espectroscopia da amostra MoS <sub>2</sub> puro, b) Espectroscopia da amostra PEDOT:PSS puro. . . . .	46
FIGURA 33 – Resultados de espectroscopia Ramam das amostras: MoS <sub>2</sub> , PEDOT:PSS, 20%, 30%, 35%, 40%, 45%. . . . .	46
FIGURA 34 – Gráfico I×V de todas as amostras. . . . .	47
FIGURA 35 – Gráfico da condutividade ( $S/cm$ ) X Concentração de PEDOT:PSS em MoS <sub>2</sub> (%). . . . .	48
FIGURA 36 – Gráfico da resistência de folha ( $\Omega$ ) das amostras representadas através das porcentagens de PEDOT:PSS em MoS <sub>2</sub> . . . . .	49
FIGURA 37 – Gráfico do valor de transmitância (%) pelo comprimento de onda (nm). Amostras são o PEDOT:PSS, MoS <sub>2</sub> , 5%, 15% e 40%. Insert mostra gráfico de barras da transmitância no comprimento de onda 550. . . . .	50
FIGURA 38 – Figura mostra como acessar a ferramenta do ambiente de programação dentro do <i>Origin Pro</i> . . . . .	51
FIGURA 39 – Curvas de $\ln(\sigma)$ em função de $(1/T)^{1/4}$ obtida pelos ajustes dos dados do experimento. . . . .	52

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Valores e proporções de MoS <sub>2</sub> e PEDOT:PSS nas amostras. . . .	29
TABELA 2 – Tabela com os valores de $\sigma_0(\Omega\text{cm})^{-1}$ , $T_0(K)$ e $W(eV)$ das amostras 5%, 20% e 40%. . . . .	53

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>14</b>
1.1	NANOCOMPÓSITOS	14
1.2	CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA DA PESQUISA EM MATERIAIS BIDIMENSIONAIS	15
1.3	MOTIVAÇÃO	17
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b>	<b>18</b>
2.1	GERAL	18
2.2	ESPECÍFICOS	18
<b>3</b>	<b>CONCEITUALIZAÇÃO</b>	<b>19</b>
3.1	MATERIAIS SEMICONDUTORES	19
3.1.1	Dicalcogenetos de metais de transição	21
3.1.1.1	Dissulfeto de Molibdênio	21
3.2	POLÍMEROS CONDUTORES	23
3.2.1	PEDOT:PSS	24
3.3	NANOCOMPÓSITOS	26
3.4	MODELO DE MOTT-VRH	27
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>	<b>29</b>
4.1	MATERIAIS	29
4.2	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	29
4.3	PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	30
4.4	TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO	31
4.4.1	<i>Drop casting</i>	31
4.4.2	<i>Spin coating</i>	32
4.5	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	33
4.5.1	Microscopia eletrônica de varredura	33
4.5.2	Microscopia eletrônica de transmissão	34
4.5.3	Ultravioleta-Visível (UV-vis)	34
4.5.4	Espectroscopia Raman	34
4.5.5	Condutividade duas pontas	36
4.5.6	Medida de Resistência de Folha: van der Pauw	37
4.5.7	Medida elétrica em baixa temperatura	38
4.5.8	Perfilometria	39

<b>5</b>	<b>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b>	<b>40</b>
5.1	MICROSCOPIA ÓPTICA	40
5.2	TÉCNICAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA	41
5.2.1	MEV	41
5.2.2	MET	43
5.3	RAMAN	45
5.4	CONDUTIVIDADE DUAS PONTAS	46
5.5	RESISTÊNCIA DE FOLHA	48
5.6	UV-VIS	49
5.7	ANÁLISE DAS MEDIDAS DE BAIXA TEMPERATURA	49
5.7.1	Modelo de Mott-VRH Aplicado às Medidas a Baixa Temperatura	52
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>54</b>
<b>7</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>55</b>
<b>8</b>	<b>FRUTOS DO TRABALHO</b>	<b>56</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>57</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 NANOCOMPÓSITOS

Um material compósito é a junção de dois ou mais materiais com o objetivo final de obter um material com melhores propriedades para um destino específico. O aço é um exemplo de um compósito, formado principalmente de ferro e carbono, com a finalidade de aumentar a dureza do material. Ele é um bom exemplo de como proporções diferentes dos materiais compósitos podem alterar o produto final. Há vários tipos diferentes de aço, como Ferrita, Austenita, Cementita e entre outros (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2020). Dependendo do objetivo final, são utilizadas proporções diferentes dos materiais para a formação de um compósito.

Nanocompósitos seguem a mesma lógica da definição de um material compósito, com a única diferença de que os materiais que formam esse compósito têm pelo menos uma fase na escala nanométrica, além da mudança em alguma das propriedades em relação aos materiais individuais. Mas por que utilizar materiais na escala nanométrica para fazer um compósito? Nanocompósitos têm algumas vantagens: melhores propriedades mecânicas (alta ductibilidade sem perda em força e resistência a riscos) e propriedades ópticas (emissão de luz depende do tamanho da partícula) (OMANOVIĆ-MIKLIČANIN et al., 2020).

Existem três diferentes tipos de nanocompósitos, eles podem ser categorizados dependendo da quantidade de dimensões na escala nanométrica. Um diagrama esquemático dessa explicação pode ser visto na FIGURA 1. Quando as três dimensões estão na faixa nanométrica a nanopartícula se chama de isodimensional. Partículas com duas dimensões na escala nanométrica tem o formato de tubos ou fitas, exemplos famosos são nanotubos de carbono e nanofitas de dióxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ). E o terceiro tipo são quando apenas uma dimensão está na faixa nanométrica, tomando assim uma forma de folhas.

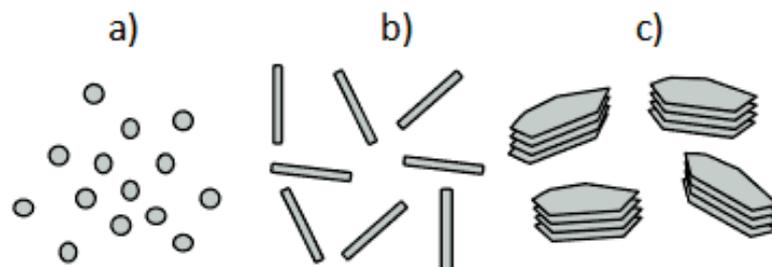


FIGURA 1 – Esquema mostra a) nanopartículas, b) nanofios, c) nanofilmes, imagem de (FOGELSTRÖM, 2010)

O gráfico da FIGURA 2 mostra como a quantidade de artigos relacionada aos nanocompósitos cresceu nas últimas duas décadas. Chegando até a 15 mil estudos por anos nas datas mais recentes.

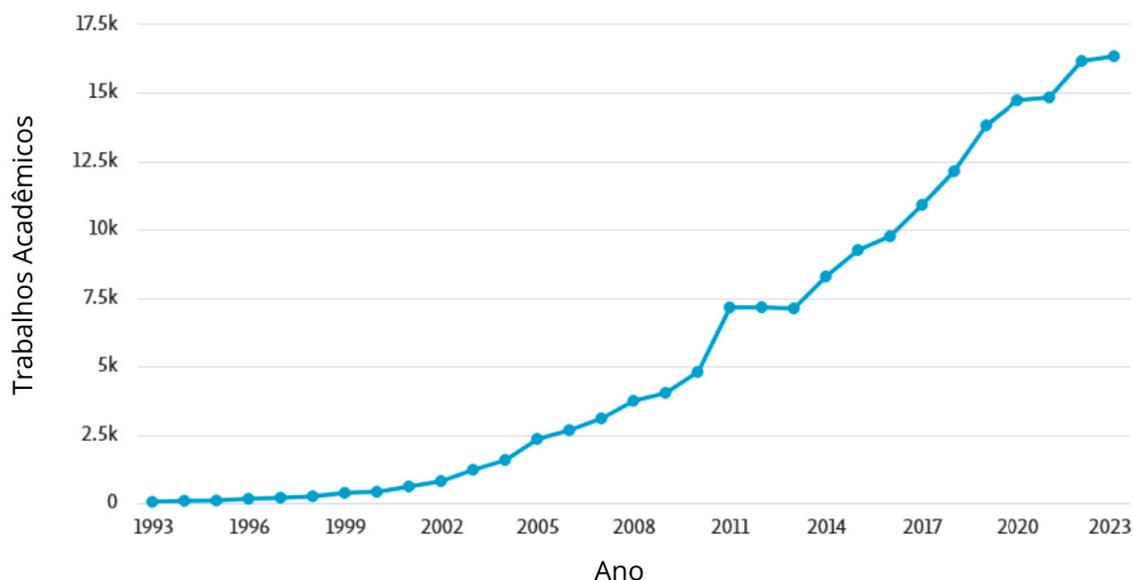


FIGURA 2 – Gráfico retirado da plataforma de periódico scopus mostrando a quantidade de trabalhos acadêmicos envolvendo nanocompósitos no tempo. A palavra chave utilizada para a obtenção desse gráfico foi nanocomposites.

Um tipo específico de nanocompósitos são os baseados em uma matriz polimérica que é exatamente o que essa dissertação propõe estudar. Alguns dos tipos de nanocompósitos poliméricos são: nanocompósitos polímeros/cerâmica, polímero/polímero, polímero/inorgânico. O tipo que este trabalho pretende estudar é um nanocompósito polímero/inorgânico. Esse tipo de material consiste em aglomerados de metais que são dispersos em uma matriz polimérica. Propriedades elétricas e ópticas são o destaque desses nanocompósitos, tendo aplicações em sensores de gás (YAN et al., 2020), pigmentos que absorvem radiação UV (LI, S. et al., 2010), células solares (LEVENTIS et al., 2010) e entre outros.

## 1.2 CONTEXTUALIZAÇÃO HISTÓRICA DA PESQUISA EM MATERIAIS BIDIMENSIONAIS

Por anos cientistas se perguntavam sobre a existência de materiais bidimensionais que poderiam ser encontrados na natureza. Até o ano de 2004 quando o grafeno foi finalmente produzido. Um material bidimensional com a espessura de um átomo, que foi obtido através da técnica de esfoliação por fita adesiva (GEIM; NOVOSELOV, 2007; LIN, 2014). Futuros trabalhos revelaram propriedades físicas distintas deste simples material. A dispersão linear do grafeno faz com que seus elétrons atuem como férmions de Dirac sem massa (NOVOSELOV; GEIM et al., 2005). Outras propriedades incluem

o efeito Hall quântico (ZHANG; TAN et al., 2005), transporte balístico com mobilidade ultra rápida (DU, X. et al., 2008), e força mecânica extrema (FRANK et al., 2007). Todas essas propriedades atraíram a comunidade científica, trazendo uma grande evolução na pesquisa desse material para a aplicação em como circuito integrado que opera como um misturador de radio frequência (LIN et al., 2011), detecções ópticas e comunicação (XIA et al., 2009; MUELLER; XIA; AVOURIS, 2010), conversão de energia e armazenamento (LIU; YU et al., 2010; WANG; ZHI; MÜLLEN, 2008), sensores químicos e biológicos (KANG et al., 2010; ALVES et al., 2023).

Apesar da mobilidade muito alta do grafeno, a falta de uma energia de banda proibida (*band gap*) traz uma dificuldade no quesito de aplicação em eletrônicos lógicos, especialmente em aplicações de baixa energia. Para superar esse problema foram realizados estudos com o grafeno de duas camadas (ZHANG; TANG et al., 2009) e nano fitas de grafeno (LI, X. et al., 2008), os quais pequenos *band gaps* podem ser formados favorecendo a utilização do grafeno em transistores. No entanto, o nenhum desses métodos é bom o suficiente para fornecer um transistor eficiente mesmo tendo a vantagem de uma mobilidade muito grande. Uma família de materiais 2D vem ganhando atenção da comunidade científica como substituto de materiais em forma de monocamada ou poucas camadas são os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs, do inglês *transition metal dichalcogenides*) (MAK et al., 2010; RADISAVLJEVIC et al., 2011). Esses materiais de mono camadas são semicondutores com um *band gap* perto do infravermelho e luz visível. Os TMDs são melhores candidatos para eletrônicos lógicos (DU, Y. et al., 2013) e dispositivos optoeletrônicos (KAUL, 2014; KANG et al., 2010).

Nos últimos anos os estudos sobre TMDs têm crescido quase que exponencialmente, a FIGURA 3 mostra o crescimento de artigos publicados sobre TMDs. Após a obtenção de finas folhas de Dissulfeto de Molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) através do método da fita adesiva, no trabalho de Novoselov, Jiang et al. (2005), a comunidade começou a sintetizar TMD através de deposição física à vapor (do inglês *physical vapor deposition*, PVD) (WU et al., 2013) e deposição química na fase vapor (do inglês *chemical vapor deposition*, CVD) (LEE et al., 2012).

Existem cerca de 40 tipos de TMDs estáveis conhecidos (WEI et al., 2018), com destaque para o Dissulfeto de Molibdênio, um dos mais pesquisados atualmente. Novos conceitos e materiais 2D surgem diariamente, gerando entusiasmo na física do estado sólido. A diversidade de materiais 2D está em investigação, prometendo um universo de novas aplicações.

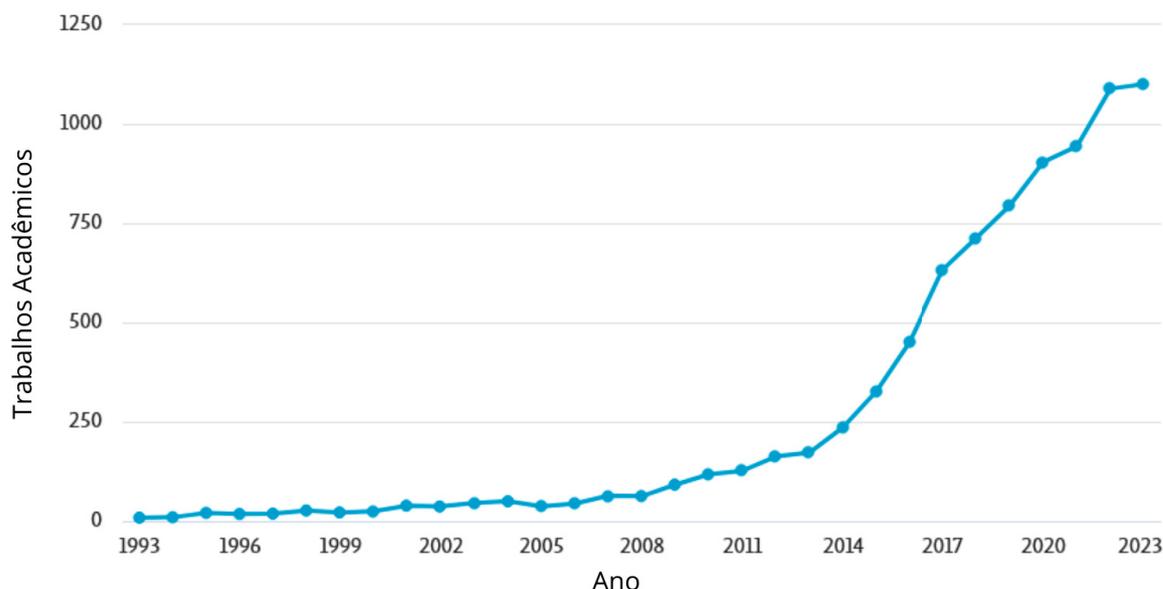


FIGURA 3 – Gráfico retirado da plataforma de periódico scopus mostrando a quantidade de trabalhos acadêmicos envolvendo os metais de transição dicalcogenados no tempo. O crescimento significativo das pesquisas iniciou-se em 2005, impulsionado pela descoberta da técnica de esfoliação por fita adesiva. A palavra chave utilizada para a obtenção desse gráfico foi TMDs.

### 1.3 MOTIVAÇÃO

A principal motivação dessa trabalho é a caracterização do nanocompósito de PEDOT:PSS e Dissulfeto de Molibdênio, em suas versões comerciais; com a perspectiva de, futuramente, usar esse nanocompósito em um dispositivo, seja em uma célula solar orgânica (OPVs) ou como camada ativa de um sensor de gás. Esse trabalho mostra o potencial das propriedades elétricas do nanocompósito. Além da caracterização morfológica, óptica e elétrica, tentamos explicar como o transporte de carga ocorre através do modelo de Mott-VRH em baixas temperaturas.

## 2 OBJETIVO

### 2.1 GERAL

Estudar as propriedades elétricas, ópticas e morfológicas do nanocompósito formado pela mistura de 2D-MoS<sub>2</sub> e PEDOT:PSS.

### 2.2 ESPECÍFICOS

- Preparar o nanocompósito a partir de dois materiais comerciais, 2D-MoS<sub>2</sub> e PEDOT:PSS, em diferentes proporções.
- Obter uma caracterização óptica através de Espectroscopia UV-Vis.
- Caracterização elétrica através de medidas de condutividade pelo método de duas pontas, medidas de resistência de folhas pelo método de van der Pauw e medidas de condutividade em baixa temperatura.
- Caracterização morfológica através de técnicas como: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

### 3 CONCEITUALIZAÇÃO

#### 3.1 MATERIAIS SEMICONDUTORES

Materiais semicondutores são aqueles que possuem valores de condutividade elétrica que estão entre os metais (com condutividades mais altas) e os isolantes (com condutividades mais baixas). Existem duas classificações de semicondutores: os elementais, que se encontram no grupo IV, e os compostos semicondutores (NEAMEN, 2012). Na FIGURA 4 pode se ver a tabela periódica, onde pode se encontrar os semicondutores. Para o caso deste trabalho, os semicondutores compostos são os mais relevantes.

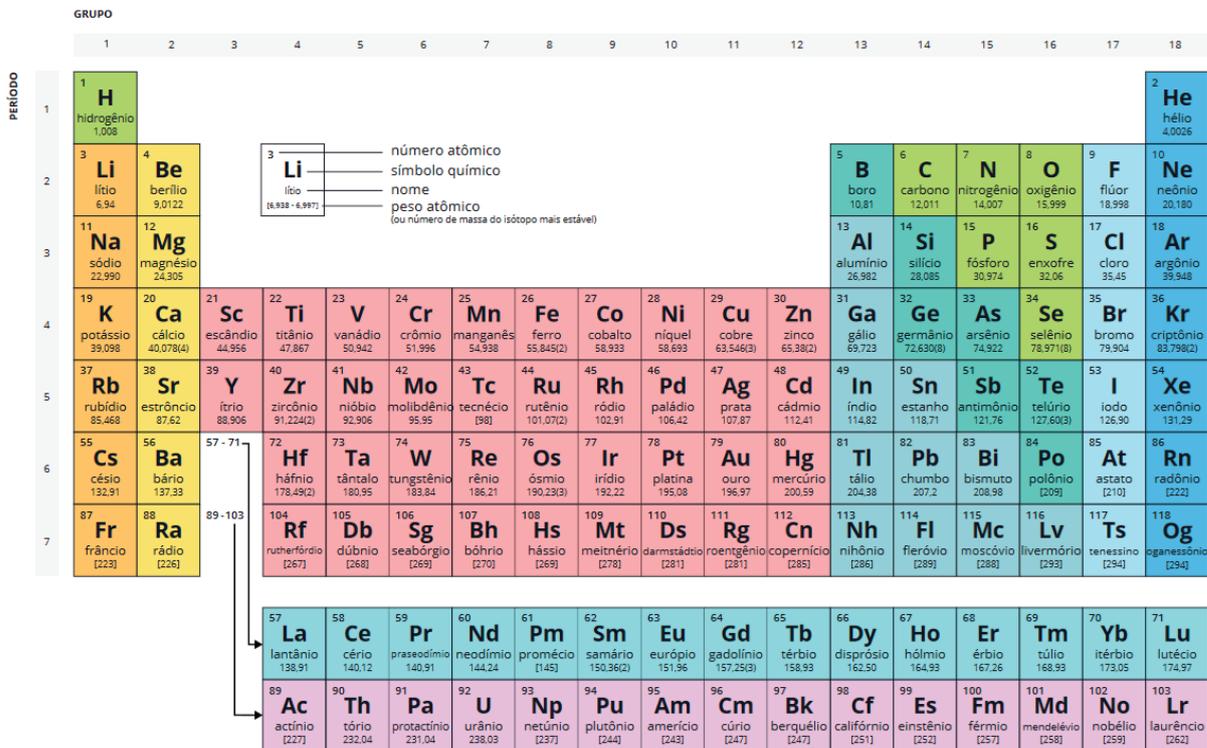


FIGURA 4 – Tabela periódica. Os semicondutores elementais estão na família IV, predominantemente o Silício e o Germânio. Outros materiais que podem ser considerados semicondutores são os TMDs, que podem ser expressados pela fórmula  $MX_2$ , onde M é um metal de transição e X=Se, S e Te (WEI et al., 2018), imagem de (TABELA PERIÓDICA COMPLETA E ATUALIZADA 2024 - TODA MATÉRIA. . . , s.d.)

O *band gap* (banda de energia proibida) é a diferença de energia entre o nível mais baixo da banda de condução e o nível mais alto da banda de valência. O nível mais baixo da banda de condução é chamado de base da banda de condução, enquanto o nível mais alto da banda de valência é chamado de topo da banda de valência. A 0 K, todos os elétrons se encontram na banda de valência. Quando a temperatura aumenta,

os elétrons se excitam e passam para a banda de condução, tornando-se mais móveis. Portanto, todos os semicondutores a 0 K são considerados isolantes (KITTEL, 2005). Na maioria das vezes, os materiais semicondutores têm características de isolantes em temperatura ambiente. Um exemplo disso é o material semicondutor elementar silício, que só começa a mostrar características de condutor em temperaturas muito elevadas, em torno de 550 °C (FAN; PLASCENCIA; UTIGARD, 2008).

Outro método para aumentar a condutividade dos semicondutores é através da dopagem. A dopagem é um processo de introdução de impurezas na rede do material semicondutor. Existem dois tipos principais de dopagem: dopagem tipo-N (onde 'N' significa negativo) e tipo-P (onde 'P' significa positivo). Dopagens tipo-N introduzem materiais com elétrons extras para obter elétrons livres dentro da rede do semicondutor. Um exemplo de dopagem tipo-N é a adição de fósforo a uma rede de silício. Dopagens tipo-P são o oposto, introduzindo materiais com elétrons a menos que o material semicondutor, resultando em uma vacância de elétrons e permitindo que os elétrons do material semicondutor se movam livremente pelo material. Um exemplo de dopagem tipo-P é a adição de boro a uma rede de silício (SINGH; AGNIHOTRI, 0209). A FIGURA 5 é um esquema do processo de dopagem de uma rede de silício.

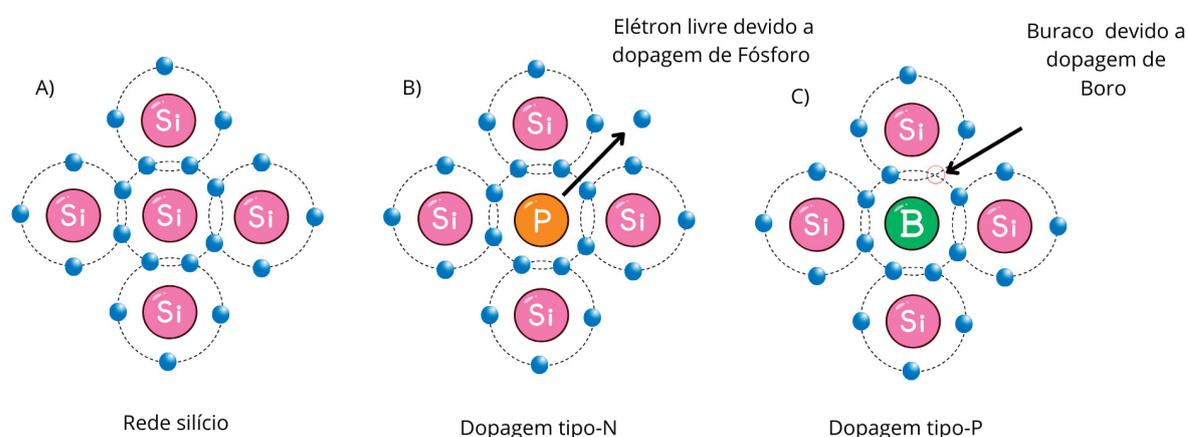


FIGURA 5 – Esquema dos tipos de dopagem. A) Rede cristalina do silício. B) Rede do silício dopado com fósforo, tendo um elétron livre na rede proveniente do fósforo. C) Rede do silício dopado com boro, apresentando uma vacância, chamada de buraco, devido à falta de um elétron do átomo de boro.

Buracos e elétrons são as partículas responsáveis pelo transporte de carga dentro dos semicondutores. Os buracos são partículas positivamente carregadas, enquanto os elétrons são carregados negativamente. Ambos têm a mesma magnitude de carga, mas com polaridades opostas (SEMICONDUCTORS - TYPES. . . , s.d.). Outra

classificação dos semicondutores é baseada no *band gap*, que varia de 0 a cerca de 3 elétrons volts (eV). Materiais com um *band gap* de 0 eV são considerados metais ou semimetais, enquanto materiais com um *band gap* superior a 3 eV são considerados isolantes (YU; CARDONA, 2010). Materiais semicondutores são amplamente utilizados em dispositivos como LEDs (diodos emissores de luz), transistores, células solares inorgânicas, células solares orgânicas, entre outros (KITTEL, 2005).

Um tipo específico de materiais semicondutores são os Dicalcogenetos de metais de transição (TMDs).

### 3.1.1 Dicalcogenetos de metais de transição

Dicalcogenetos de metais de transição, ou TMDs (*Transition Metal Dichalcogenides*), são um grupo de materiais representados pela fórmula  $MX_2$ , onde M representa um metal de transição e X= Enxofre (S), Selênio (Se) e Telúrio (Te). Existem mais de quarenta tipos diferentes de TMDs, e todos esses materiais têm algumas características em comum: eles têm uma estrutura de camadas empilhadas em *bulk*, como X-M-X, e suas ligações entre camadas são do tipo forças de van der Waals (WEI et al., 2018). Devido à sua estrutura em *bulk* e ligações fracas, os TMDs podem ser exfoliados para criar um material 2D.

Materiais 2D foram amplamente estudados e mostram uma versatilidade de propriedades ópticas, eletrônicas e mecânicas muito grande (YANG; CHEN et al., 2013; NAJMAEI et al., 2013; LI, M.-Y. et al., 2015). Devido a essas propriedades, vários tipos diferentes de dispositivos já utilizaram TMDs 2D. No trabalho feito por (KAUL, 2014), são mostradas algumas dessas aplicações, como a utilização em transistores de efeito de campo, fototransistores, LEDs, células solares, entre outros.

Para o caso deste estudo, um tipo específico de TMD foi estudado, o Dissulfeto de Molibdênio.

#### 3.1.1.1 Dissulfeto de Molibdênio

Dissulfeto de Molibdênio, ou  $MoS_2$ , é um dicalcogeneto de metal de transição que pode ser esfoliado em um material 2D.  $MoS_2$  é encontrado na natureza através do minério natural molibdenita (WYPYCH, 2014), pode visto na FIGURA 6.

Como era de se esperar o  $MoS_2$  segue o padrão de estrutura de um TMD. A FIGURA 7 mostra a estrutura do  $MoS_2$  de vários ângulos. As ligações entre camadas são do tipo ligações fracas do tipo força de van der Waals; graças a isso, sua principal utilização em indústrias é como lubrificante seco (VAZIRISERESHK et al., 2019).

O  $MoS_2$  pode estar na forma 2D, se for esfoliado (RIDOLFI, 2017). Outros tipos de estruturas já foram formadas com o  $MoS_2$ , como nanotubos mostrado no trabalho



FIGURA 6 – Minério natural molibdenita, imagem de (FERNANDO ALMEIDA BRAGA, 2013)

de (REMSKAR et al., 2001), ou como nanoesferas mostrado no trabalho de (CHEN et al., 2017). O  $\text{MoS}_2$  apresenta um gap indireto no material 3D (variando entre 1,0 e 1,3 eV) para um gap direto na monocamada (da ordem de 1,9 eV) (KAUL, 2014).

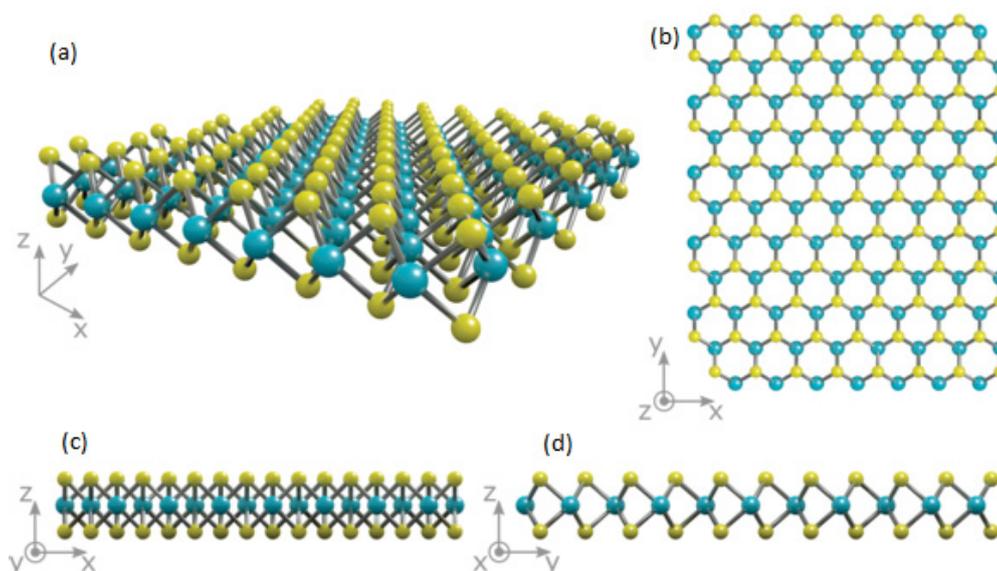


FIGURA 7 – Figura da estrutura do  $\text{MoS}_2$ , mostrando os átomos de molibdênio (em azul) sanduichados entre as duas camadas de enxofre (em amarelo) (a) Visão da estrutura das três coordenadas, (b) estrutura vista pelo eixo z, (c) vista pelo eixo y, (d) vista pela eixo x, imagem adaptada de (MOLYBDENUM DISULFIDE ( $\text{MoS}_2$ ): THEORY & APPLICATIONS. . . , 2021).

Vários estudos já foram feitos utilizando o  $\text{MoS}_2$ -2D como parte de dispositivos. No estudo de Ramasamy et al. (2019) foi utilizado do compósito  $\text{MoS}_2$ /PEDOT:PSS como camada transportadora de buracos em uma célula solar orgânica, demonstrando um aumento de 15% em valores de densidade de carga ( $J_{SC}$ ) em relação a aplicação do PEDOT:PSS puro. Também há aplicações em células solares de peroviskita obtendo resultados satisfatórios (PAWAR et al., 2018). Em trabalhos de Liu e Liu (2018), mostra-se o potencial desse material em diversas aplicações, sendo usado em biossensores devido a sua sensibilidade de biomoléculas, através de mudanças nas propriedades ópticas no material.

### 3.2 POLÍMEROS CONDUTORES

Define-se polímero como um grupo de pequenas estruturas iguais, chamadas de meros, alinhadas e conectadas formando assim uma estrutura muito maior, chegando assim ao nome polímero (do grego, poli - "muitos"+ meros - "parte") (MILES; BRISTON, 1965). Polímeros foram considerados isolantes desde a sua concepção, até que em 1963 McNeill et al. conseguiram uma condutividade de  $1S/cm$  chegando em uma condutividade equivalente de semicondutor, com uma dopagem do polímero polipirrol (MCNEILL et al., 1963). Depois dessa descoberta, o próximo grande passo na área dos polímeros foi no estudo de Heeger, MacDiarmid e Shirakawa (os quais foram laureados com o Prêmio Nobel de Química do ano 2000) pelo descobrimento e desenvolvimento de polímeros condutores (THE NOBEL PRIZE IN CHEMISTRY 2000 - NOBELPRIZE. . . , s.d.). Hoje, a condutividade de polímeros pode chegar a um valor de até  $10^3 S/cm$ , permitindo uma gama gigante de aplicações. Alguns exemplos seriam: células solares orgânicas, diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), transistores, entre outros (ZHAN et al., 2017).

O que permite a formação de polímeros é a capacidade de hibridização do átomo de carbono. No seu estado fundamental, a configuração do carbono é  $1s^2 2s^2 2p^2$ , sendo a camada de valência formada por quatro elétrons, dois do orbital 2s e dois do orbital 2p. Assim, o carbono poderia fazer apenas três ligações covalentes. Porém, observamos o carbono fazendo quatro ligações por toda a natureza (RUSSEL, 1994). Para explicar essa situação, a teoria de hibridização do átomo de carbono é utilizada.

Para que o carbono consiga fazer quatro ligações químicas, ele precisaria de quatro elétrons desemparelhados. O processo de hibridização é quando o elétron da camada 2s é excitado para a camada 2p, obtendo assim os quatro elétrons necessários para as ligações. O processo de hibridização leva a três principais estados:  $sp^3$ ,  $sp^2$  e  $sp$ , sendo o primeiro o mais comum.

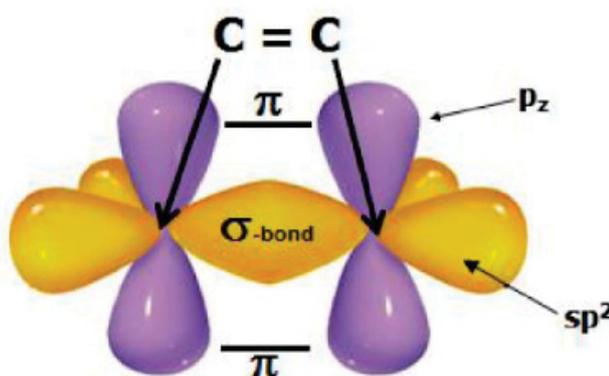


FIGURA 8 – Figura mostra a ligação entre dois átomos de carbono. Tendo a sobreposição dos orbitais  $sp^2$  fazendo assim a ligação  $\sigma$  e os orbitais perpendiculares  $p_z$  fazem a ligação mais fraca  $\pi$ , imagem de (NEVES, 2020).

Polímeros conjugados são formados pelo estado de hibridização  $sp^2$ , tendo três ligações  $\sigma$  e um último orbital  $p_z$  que fica perpendicular às ligações do plano  $sp^2$ . A FIGURA 8, mostra a ligação  $\sigma$  entre os dois átomos de carbono. Perpendicular a essa ligação, os orbitais  $p_z$  que também fazem uma ligação, porém do tipo  $\pi$ .

A ligação  $\sigma$  causa uma sobreposição das funções de onda, podendo elas ser construtivas (orbital molecular ligante  $\sigma$ ) ou destrutivas (orbital molecular antiligante  $\sigma^*$ ). O orbital molecular ligante  $\sigma$  está preenchido por dois elétrons, já o antiligante  $\sigma^*$  está vazio. Na ligação  $p_z$ , também ocorre uma sobreposição de ondas, porém, ela sendo menos intensa causa um deslocamento menor das energias moleculares ligante  $\pi$  e antiligante  $\pi^*$ . A FIGURA 9, mostra os níveis de energia de todos os orbitais.

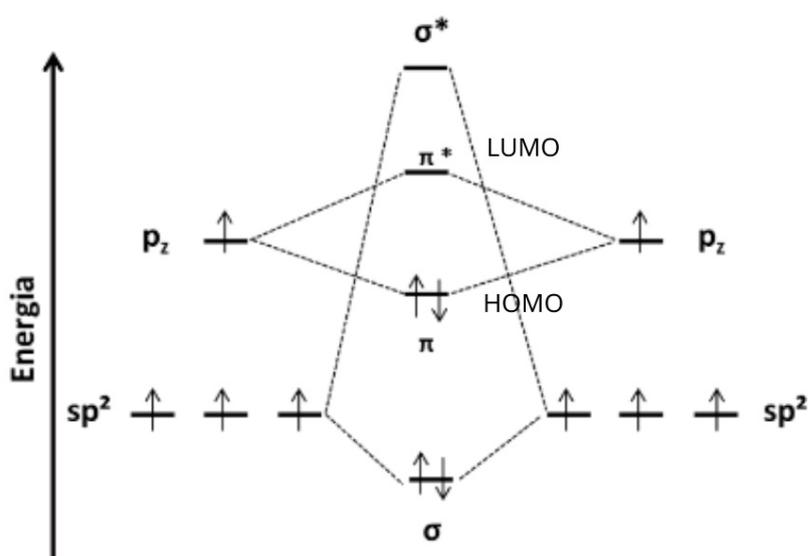


FIGURA 9 – Figura mostra os níveis de energia dos orbitais de uma ligação entre dois átomos de carbono. Mostrando o HOMO  $\pi$  e o LUMO  $\pi^*$  sendo o *band gap* a diferença de energia entre esses orbitais, imagem de (BASSI, M., 2021).

Quando consideramos a estrutura de um polímero inteiro, ocorre uma situação parecida com materiais semicondutores. Denomina-se HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) o orbital molecular ocupado de mais alta energia, que corresponde ao orbital ligante  $\pi$  que seria o equivalente à banda de valência. LUMO (*Lowest Uncupied Molecular Level*) é o orbital molecular desocupado de mais baixa energia, que corresponde ao orbital antiligante  $\pi^*$ , que seria o equivalente à banda de condução. Exatamente a diferença entre o HOMO e o LUMO é a banda de energia proibida (*band gap*) (YAMAMOTO, 2014). A maior parte dos polímeros conjugados tem um *band gap* entre 1 a 3 eV (NEVES, 2020).

### 3.2.1 PEDOT:PSS

O poli(3,4-etilenodioxitiofeno) (PEDOT) é um polímero condutor muito utilizado em dispositivos elétricos devido às suas propriedades condutoras semitransparentes.

Porém, pelas suas características químicas, é preciso adicionar contra-íons para obter uma dispersão mais estável. Por isso, o Poliestireno sulfonado (PSS) é adicionado, formando assim o complexo PEDOT:PSS. PEDOT tem características de condutor já PSS de isolante. Aplicações do PEDOT:PSS podem ser atribuídas a células solares orgânicas, sensores de gás e OLEDs (*organic light emitting diodes*). A estrutura química do PEDOT:PSS pode ser visto na FIGURA 10.

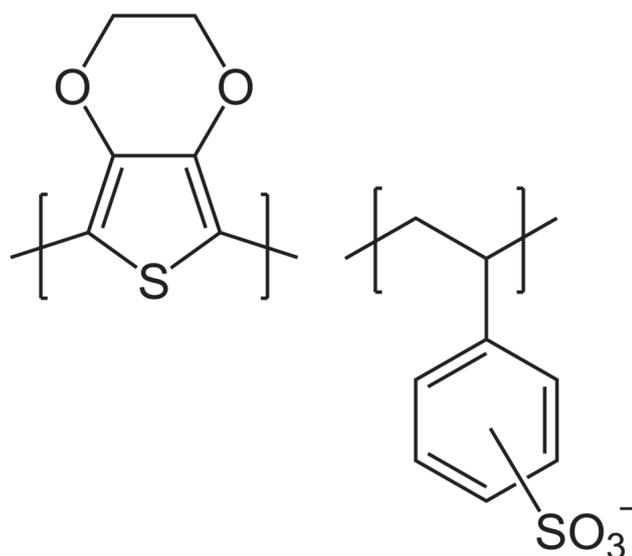


FIGURA 10 – Estrutura química do PEDOT:PSS, os colchetes representam a repetição da cadeia polimérica, imagem de (NEVES, 2020).

No trabalho de Eom et al. (2009) estuda-se a aplicação do PEDOT:PSS em camada transportadora de buracos em células solares orgânicas obtendo uma eficiência de 3,16%. Mais trabalhos usam o PEDOT:PSS em células solares (TAIT et al., 2013; WEICKERT et al., 2010; CHO et al., 2011) mostrando a capacidade desse polímero em áreas relacionadas a células solares. No estudo de Seekaew et al. (2014) e Alves et al. (2023) foi estudado a aplicação do PEDOT:PSS como camada ativa de sensores de gás amônia e metanol respectivamente. Yang, Deng e Fu (2020) mostra uma aplicação diferente em dispositivos termoelétricos fazendo um *review* desse tipo específico de dispositivo, fazendo um compilados de diversos estudos do PEDOT:PSS e seus compósitos.

Em suma, os TMDs, como o Dissulfeto de Molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ), e polímeros condutores, como o PEDOT:PSS, apresentam propriedades únicas que podem ser combinadas para desenvolver dispositivos com desempenho aprimorado em uma variedade de aplicações, desde células solares orgânicas até dispositivos optoeletrônicos.

### 3.3 NANOCOMPÓSITOS

Aplicações para nanocompósitos vem crescendo em uma velocidade muito alta. É estimado que a produção de nanocompósitos ultrapasse 600.000 toneladas. Sendo as principais áreas de aplicação são: sistema de entrega de remédios, revestimento anticorrosão, gels de proteção UV, lubrificantes, materiais anti-riscos, filmes e fibras com uma resistência alta. Melhorias nas propriedades mecânicas apresentam grande interesse das indústrias automotivas (DEEN, 2019). Porém aplicações de filmes finos de nanocompósitos na área de dispositivos eletrônicos já foram estudadas como aplicações em: LEDs e OLEDs, células solares, biossensores e entre outros (SAMPAIO et al., 2022).

No trabalho desenvolvido por Lakra et al. (2022) realizou-se a fabricação e caracterização eletroquímica de óxido de cobalto/nanofolhas de grafeno depositadas em substratos de aço inoxidável, como eletrodo para aplicação em supercondutores. O supercapacitor conseguiu uma densidade de potência na faixa de 0,3 a 0,8 kW/kg, com densidade de energia de 2,4 a 9,8 Wh/kg. Mostrou boa estabilidade eletroquímica com uma perda de apenas 5% na capacitância após 1000 ciclos. Para os autores, o desempenho do dispositivo pode ser melhorado otimizando a concentração apropriada de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e grafeno no nanocompósito. O melhor desempenho foi atribuído ao efeito sinérgico do grafeno e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  no compósito.

Existem quatro tipos de nanocompósitos, sendo eles: baseados em óxidos metálicos, em carbono, em metais nobres e em polímeros. Os nanocompósitos baseados em polímeros são compósitos formados por uma matriz polimérica e um material preenchedor. Esse preenchedor pode ser uma cerâmica, nanotubos ou até nanopartículas. O nanocompósito que queremos estudar é a mistura do PEDOT:PSS (polímero) com o 2D- $\text{MoS}_2$  (nanofolhas).

Estes materiais já são utilizados em diversas aplicações. Em Song et al. (2014), foi feito um compósito de  $\text{MoS}_2$ /PEDOT:PSS para aplicação em células solares sensibilizadas por corante, obtendo uma eficiência de 5,7%. Dai et al. (2017) é outro exemplo de aplicação do compósito em células solares, porém desta vez em células de perovskita, obtendo uma eficiência máxima de 12,47%. Outros tipos de aplicações podem ser vistos no trabalho de Sajedi-Moghaddam, Saievar-Iranizad e Pumera (2017), onde foi feita aplicação do compósito  $\text{MoS}_2$ /PEDOT:PSS como eletrodo de supercapacitores, obtendo uma capacitância de  $405\text{Fg}^{-1}$  a  $0,8\text{Ag}^{-1}$  conservando 90% da capacitância após 1000 ciclos. Outro estudo que utiliza do compósito  $\text{MoS}_2$ /PEDOT:PSS em supercapacitores é o trabalho de Santos Klem, Leonardo Nogueira e Alves (2021), onde a utilização do compósito foi também em eletrodos, porém utilizando o método de deposição *spray-coating*. Obtendo uma capacitância de  $131,1\text{F g}^{-1}$  a  $1\text{mVs}^{-1}$  tendo uma estabilidade de ciclos de 92% após 1000 ciclos.

Sorrentino et al. (2021) mostra a aplicação do compósito  $\text{MoS}_2/\text{PEDOT:PSS}$  em um LED. Utiliza-se o  $\text{MoS}_2$  como aditivo ao PEDOT:PSS para aprimorar a performance do dispositivo prolongando a vida útil do mesmo em até 1000 horas de uso. Uma outra aplicação desse compósito é em transistores, isso é apresentado no trabalho de Hong et al. (2021), obtendo uma memória flash flexível de alta performance. Mostrando um durabilidade de mais de 1000 ciclos e um tempo de retenção de 2000s.

No presente estudo, o material nanocompósito será formado de duas soluções aquosas, uma de PEDOT:PSS e outra de 2D- $\text{MoS}_2$ , obtidas comercialmente da empresa Sigma Aldrich. Serão utilizadas diferentes proporções em volume dos materiais no compósito. Uma característica importante deste trabalho é a utilização da água como solvente, tendo assim uma preocupação com o meio ambiente, já que não foi utilizado nenhum solvente que apresente perigo de contaminação ao meio ambiente.

### 3.4 MODELO DE MOTT-VRH

Considerando um sistema localizado com estados de energia perto do nível de Fermi, os elétrons na banda de valência podem transitar de seu estado de repouso até um nível de Fermi, que fica no meio da banda de energia proibida. Esse processo se chama de *hopping*, vem do inglês saltitar, esse termo é utilizado para simplificar o termo *phonon-assisted quantum mechanical tunneling*, ou tunelamento quântico assistido por fônons. Os fônons são o quantum de vibração em um retículo cristalino. Este processo depende de fônons para o seu funcionamento, portanto há uma relação do *hopping* com a temperatura. Tendo em vista que quanto maior a temperatura maior a quantidade de vibrações da rede, portanto uma maior quantidade de fônons existe. A FIGURA 11 mostra um esquema do funcionamento do *hopping*

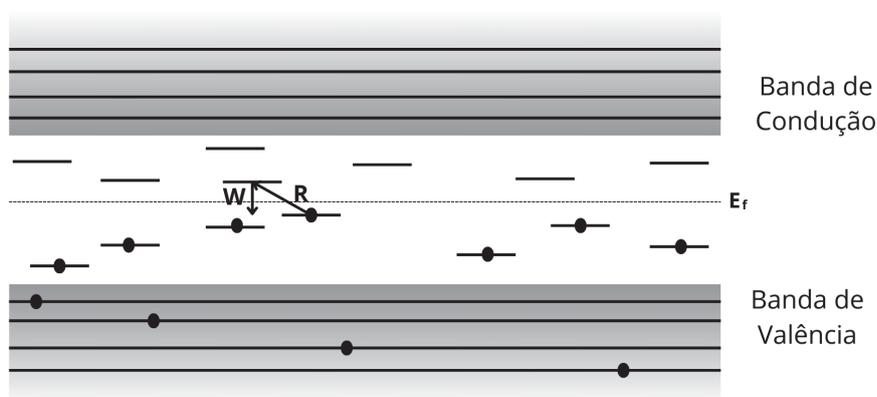


FIGURA 11 – Esquema do funcionamento do processo de *hopping* em 0K.  $E_f$  é a energia do nível de Fermi,  $R$  é a provável distância de *hopping* e  $W$  é energia de ativação, imagem adaptada de (MOTT, 1987)

Em temperaturas mais baixas a quantidade de fônons na rede vai ficando mais escassa, diminuindo assim a distância média de *hopping* de forma proporcional à temperatura. Em 1968 Nevill Mott (SHKLOVSKII; EFROS, 1984) mostrou que à temperaturas baixas o suficiente, a condução de *hopping* resulta de estados de energia que são concentrados em bandas de energia estreitas perto do nível de Fermi. Ele mostrou que a condutividade depende da temperatura de acordo com a Eq. 3.1. Essa demonstração é referente ao processo chamado de *variable range hopping*, do inglês tunelamento com intervalo variável.

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-T_0}{T}\right)^{\frac{1}{1+D}} \quad (3.1)$$

onde  $D$  depende da dimensão em que o processo de *hopping* ocorre.  $\sigma_0$  é a condutividade característica do material e  $T_0$  é a temperatura característica do material. Para materiais com dimensão de condução  $D = 3$  segue Eq. 3.2.

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.2)$$

onde  $\sigma_0$  está relacionado com a distância média de *hopping* ( $R$ ), a densidade eletrônica de estados no nível de Fermi ( $N(\epsilon_f)$ ) e a frequência de fônons da rede  $\nu_{ph}$  através da Eq. 3.3 (MILLEN; WEGNER; ROTH, 1995).

$$\sigma_0 = e^2 N(\epsilon_f) R^2 \nu_{ph} \quad (3.3)$$

onde  $e$  é a carga eletrônica. Tendo a constante  $T_0$  a energia de ativação de *hopping* pode ser obtida através da Eq. 3.4.

$$W = \frac{1}{4} K_B T \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} = \frac{3}{4\pi R^3 N(\epsilon_f)} \quad (3.4)$$

onde  $K_B$  é a constante de Boltzmann.

O modelo de Mott-VRH foi utilizado para verificar o meio de transporte de cargas do nanocompósito, bem como obter todas as constantes características dos filmes e comparação das mesmas.

## 4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 4.1 MATERIAIS

Tanto o PEDOT:PSS quanto o MoS<sub>2</sub> utilizados nesse trabalho são materiais comerciais da Sigma-Aldrich. O PEDOT:PSS tem a composição: PEDOT 0,5 wt.% e PSS 0,8 wt.%. O MoS<sub>2</sub> tem a composição: 1mg/ml. Os dois materiais utilizam água como solvente. Como substratos para deposições foram utilizados: vidro tanto para as medidas de transmitância quanto para as imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), óxido de estanho dopado com flúor (FTO) utilizado para a caracterização elétrica e grades específica para obtenção das imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

### 4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para obter as amostras do compósito é feito um procedimento que consiste em misturar os dois materiais, PEDOT:PSS e MoS<sub>2</sub>, em um *vail* em diferentes proporções. As porcentagens obtidas são em volume de PEDOT:PSS em MoS<sub>2</sub>, ou seja, na amostra 40% por exemplo 400 $\mu$ l de MoS<sub>2</sub> e 160 $\mu$ l de PEDOT:PSS. As diferentes porcentagens, com suas respectivas quantidades de materiais, podem ser vistos na TABELA 1.

TABELA 1 – Valores e proporções de MoS<sub>2</sub> e PEDOT:PSS nas amostras.

Porcentagem	V MoS <sub>2</sub> ( $\mu$ l)	V PEDOT:PSS ( $\mu$ l)	V final ( $\mu$ l)
MoS <sub>2</sub> puro (0%)	400	0	400
3 %	400	12	412
5 %	400	20	420
10%	400	40	440
15%	400	60	460
20%	400	80	480
25%	400	100	500
30%	400	120	520
35%	400	140	540
40%	400	160	560
45%	400	180	580
50%	400	200	600
PEDOT:PSS Puro (100%)	0	400	400

Obtendo as diferentes proporções do compósitos todas as amostras são submetidas a um ultrassom de banho por 30 min e então agitação magnética por 24h. O procedimento de ultra sonificação das amostras é muito importante para a formação do nanocompósito.

### 4.3 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Antes de fazer a deposição das amostras precisamos primeiro fazer a preparação dos substratos.

Foi utilizada uma lâmina de vidro para microscópio em um tamanho de 2,5cm  $\times$  1cm que foi limpa em um banho de água destilada, álcool isopropílico, álcool etílico e água destilada novamente; todos esses banhos são submetidos ao ultrassom durante 5 min cada.

Para a lâmina de vidro com a camada de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) por cima, fazemos primeiro a corrosão de uma parte do FTO. Isso é feito para minimizar a resistência de contato na hora da caracterização elétrica dos filmes. Para isso primeiro cortamos as lâminas no tamanho de 2,5cm  $\times$  1cm e então foi utilizada uma mistura de ácido clorídrico (HCl) com água destilada e zinco como catalisador para uma corrosão de 1cm  $\times$  1mm, deixando assim apenas vidro nessa parte. Um esquema do procedimento de corrosão pode ser visto na FIGURA 12. Após é feito uma limpeza com um procedimento chamado de TL-1, que é um banho de cinco partes de água destilada, uma parte peróxido de hidrogênio e uma parte de hidróxido de amônia, por 1 hora a 100 °C. Ainda assim, é feito o mesmo processo de limpeza realizado nas lâminas de vidro. A solução será depositada exatamente nessa corrosão para assim conseguirmos fazer a caracterização elétrica dos filmes.

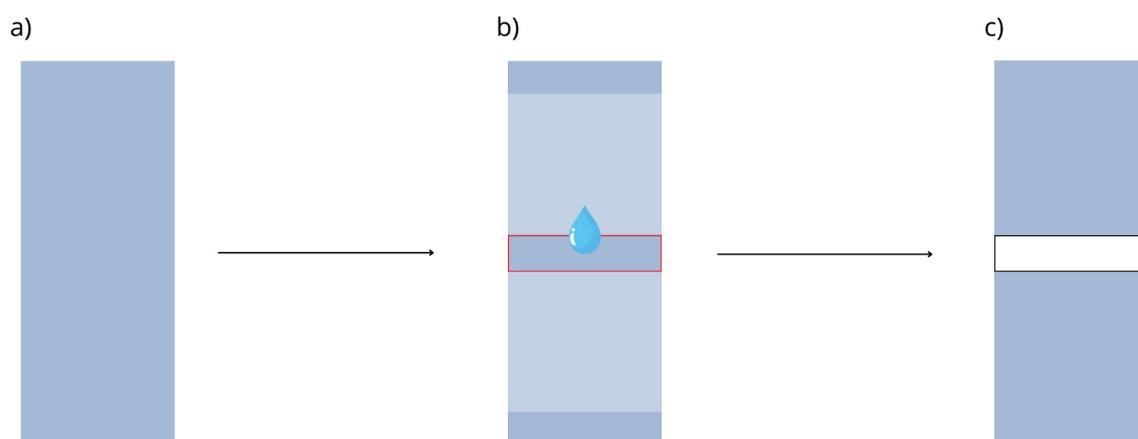


FIGURA 12 – Esquema do processo de corrosão do FTO. a) O FTO está intacto em cima da lâmina de vidro. b) Ácido clorídrico (HCl) com água destilada e zinco como catalisador é pingado na parte desejada, que é deixada exposta enquanto o resto é protegido com uma fita. c) O FTO está corroído e o substrato está pronto para a deposição.

Para a medida de resistência de folha por van der Pauw também foi utilizado o FTO, porém o formato da parte corroída foi diferente. Cortando o FTO em um tamanho de 1,5cm  $\times$  1,5 cm e utilizando a mistura de HCL com água destilada e zinco como catalisador, foi feita a corrosão em forma de cruz deixando o FTO nos cantos do

quadrado com um tamanho de  $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ . O esquema de do procedimento pode ser visto na FIGURA 13.

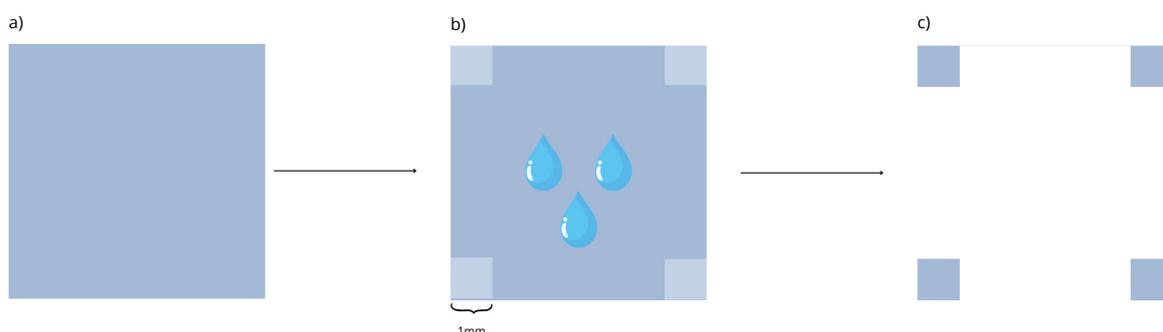


FIGURA 13 – Esquema do processo de corrosão do FTO para a medida de quatro pontas. a) O FTO esta intacto em cima da lâmina de vidro. b) Ácido clorídrico (HCl) com água destilada e zinco como catalisador é pingado na parte desejada, que é deixada exposta enquanto o resto é protegido com uma fita. c) O FTO esta corroído e o substrato esta pronto para a deposição.

O último substrato utilizado foi a grade condutora utilizada para caracterização morfológica com a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão. Porém esse substrato não precisa de preparação, já que ele foi comprado comercialmente pronto para deposição.

#### 4.4 TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO

##### 4.4.1 *Drop casting*

*Drop casting* é provavelmente o método mais conhecido de deposição que há. Ele consiste em fazer o gotejamento da solução em cima do substrato e então deixar o filme fino secar em temperatura ambiente. Esquema da técnica pode ser visto na FIGURA 14.

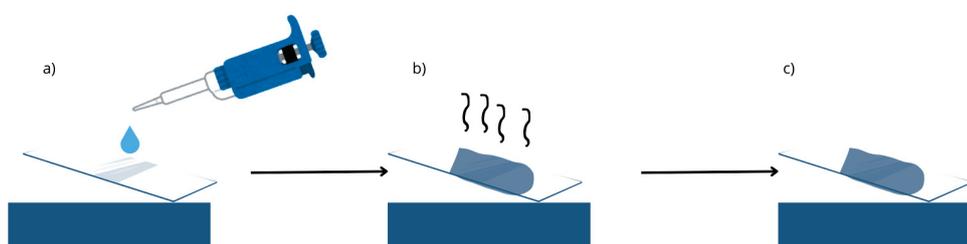


FIGURA 14 – Esquema do processo de deposição por *drop casting*. a)  $100\ \mu\text{l}$  da solução desejada são gotejados sobre o substrato, b) secagem do filme formado sobre o substrato, c) secagem completa e filme fino obtido.

Esse tipo de deposição foi utilizado nas medidas de resistência de folha e para a obtenção das imagens de Microscopia Elétrica de Transmissão (MET). Para o MET foi usado  $5\ \mu\text{l}$  de solução para a deposição em cima das grades condutoras.

#### 4.4.2 Spin coating

Outra técnica de deposição utilizada foi o *Spin coating*. Ele consiste em fazer o gotejamento da solução em cima do substrato que por sua vez está sobre uma plataforma. Esta plataforma então começa a rodar, criando assim uma força centrípeta sobre a solução espalhando-a uniformemente sobre o substrato. No fim do processo foi obtido um filme fino. Foi feita a centrifugação em duas etapas: a primeira a 1000 rpm por 60 segundos, e a segunda a 3000 rpm por 80 segundos. A FIGURA 15 mostra um esquema de como a técnica funciona.

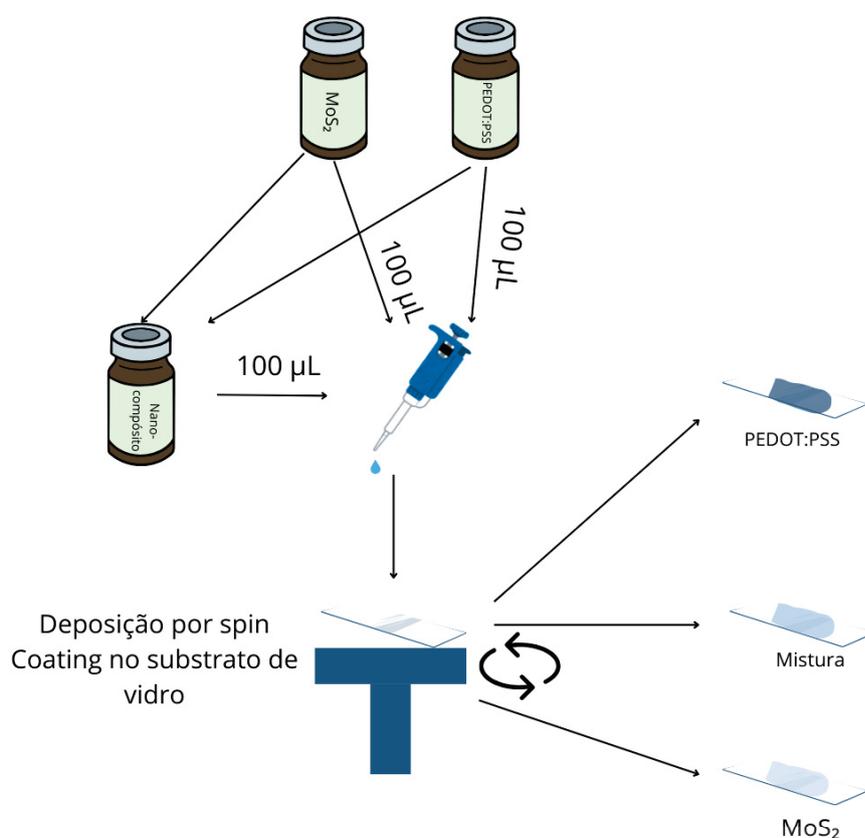


FIGURA 15 – Esquema do processo de deposição por *spin coating*. Primeiro é usada a pipeta para coletar 100  $\mu\text{l}$  da solução de dentro do *vial* e então feita a deposição em cima do substrato que está em cima de uma plataforma giratória. A plataforma começa a girar, obtendo no final um filme fino em cima do substrato. Isso é feito para todas as misturas.

Após a deposição é feito um tratamento térmico de 100 °C das amostras por 20 min. Todas as amostras foram depositadas por *spin coating* usando 100  $\mu\text{l}$  de solução, com exceção da preparadas para o MET.

## 4.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 4.5.1 Microscopia eletrônica de varredura

Essa técnica foi utilizada para fazer a análise da morfologia dos filmes obtidos. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que cria imagens que revelam informações na escala microscópica sobre o tamanho, formato, composição, cristalografia e outras propriedades físicas e químicas da amostra. O princípio básico do MEV funciona com a criação de um feixe de elétrons primário (PE) focado, esse feixe é emitido através de uma fonte que é um filamento aquecido (podendo ser feito de tungstênio, Hexaboreto de lantânio ( $LaB_6$ ) ou de emissão de campo (FEG). A energia de feixe de elétrons é chamada de  $E_0$ , geralmente ela varia de  $E_0 = 0,1$  até  $30KeV$  (GOLDSTEIN et al., 2017). Após a emissão do feixe, ele passa a lente magnéticas que sucessivamente vai diminuindo o tamanho do diâmetro do feixe e focando ele em partes específicas da amostra. Em cada uma dessas partes da amostra gera dois tipos diferentes de interações: a) geração de elétrons retroespalhados (RE), os quais são feixes de elétrons que aparecem da amostra com uma grande parte da energia incidente intacta após sofrerem espalhamento e deflexão com os campos elétricos dos átomos da amostra; b) geração de elétrons secundários (SE), os quais são elétrons que escaparam da camada superficial da amostra após o feixe primário atingir a amostra. Em cada uma desses locais atingidos é medido a energia desses elétrons usando um ou mais detectores. Para cada um desses detectores a energia do elétron é medido nos locais atingindo pelo feixe primário e então é digitalizado e gravado em uma memória de computador, após se é determinado o nível de cinza correspondente ao local específico, esse nível de cinza é designado a um pixel em uma tela. Esse procedimento é feito para cada pixel na tela do computador.

Todo esse processo funciona dentro de uma câmara de alto vácuo ( $< 10^{-4}$  Pa) para minimizar elétrons espalhados indesejáveis e interações dos RE e SE sofreriam com os átomos e moléculas do gás que estaria na câmara. Amostras não condutoras devem ser revestidas por uma camada de um material condutor, geralmente ouro ou platina, que fornecem aterramento elétrico. Na interação do feixe primário com a amostra ocorre a produção de dois tipos de raios-x: a) raios-x característicos que a sua energia específica fornece a informação de qual elemento a amostra é composta, com exceção de H e He que não emitem raios-x; b) raios-x contínuos, que ocorrem em todas as energias e formam um fundo para os raios-x característicos. Esses espectros de raios-x podem ser usados para identificar e quantizar os elementos presentes na amostra. O nome dessa técnica é Espectroscopia por Dispersão em Energia (Energy Dispersion Spectroscopy — EDS) que foi realizadas durante as sessões de MEV.

O equipamento utilizado para essa técnica de caracterização foi o Microscópio

Eletrônico de Varredura TESCAN VEGA3 LMU com modulo EDS (Oxford), resolução de 3nm e magnificação de 300 kx localizado no centro de microscopia eletrônica (CME) da UFPR (CENTRO... , s.d.).

#### 4.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão

Como na técnica de MEV a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) consiste em utilizar a interação dos elétrons com a amostra para obter imagens de resolução nanométrica. O MET também utiliza de um feixe de elétrons, sendo produzido através de um filamento, podendo ele ser feito de tungstênio, Hexaboreto de lantânio ( $LaB_6$ ) ou de emissão de campo (FEG). Este feixe de elétrons então passa por lentes eletromagnéticas, duas condensadoras, duas objetivas, lente intermediária e lente projetora. Essas lentes têm a função de focalizar o feixe eletrônico para então passar pela amostra. A amostra é depositada em uma grade condutora, assim o quanto do feixe é transmitido é usado para a formação da imagem.

As imagens dos materiais compósitos foram obtidas no microscópio JEOL modelo JEM 1200EX-II operando a 120 kV no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. A resolução desse microscópio é de até 0,5 nm e a magnificação de até 600 kX.

#### 4.5.3 Ultravioleta-Visível (UV-vis)

A técnica utilizada para a caracterização óptica de nossas amostras foi a transmitância Ultravioleta-Visível (UV-vis). O instrumento utilizado foi um espectrofotômetro que mede a quantidade de luz que é transmitido pela amostra.

Ele funciona incidindo luz, em um certo comprimento de onda na amostra e medindo o quanto é transmitido. A luz passa por um filtro e um monocromador, para obter o comprimento de onda desejado. Sabendo o quanto de luz é transmitido e quanto foi incidido o equipamento retorna uma quantidade em percentual de luz transmitida para um determinado comprimento de onda. Esquema do funcionamento do equipamento pode ser visto na FIGURA 16.

O equipamento utilizado para essa técnica de caracterização foi o V-2450 da marca SHIMADZU localizado no laboratório GQM (Grupo de Química de Materiais).

#### 4.5.4 Espectroscopia Raman

O espalhamento da luz para medidas de espectroscopia foi descoberto e descrito pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman em 1928. O fenômeno foi observado quando Raman incidiu um feixe monocromático de luz visível sobre uma amostra e notou que, além do espalhamento com o mesmo comprimento de onda do

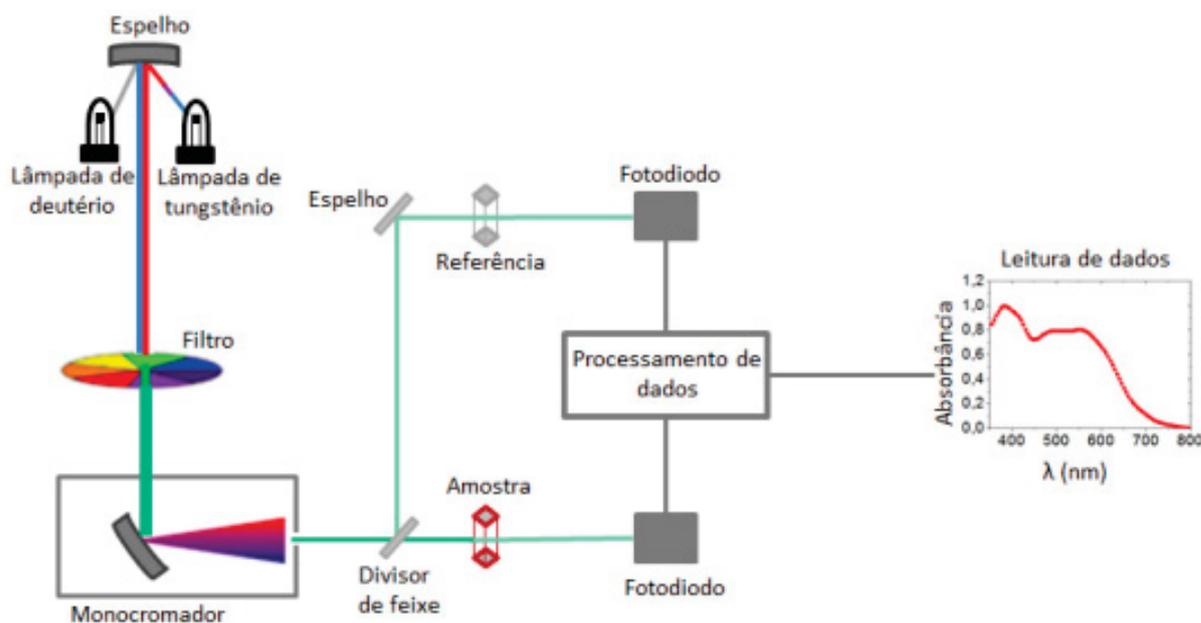


FIGURA 16 – Esquema do funcionamento do espectrofotômetro UV-vis, figura de (BASSI, M. d. J., 2017).

feixe incidente (espalhamento elástico), uma pequena parcela da luz espalhada apresentava comprimentos de onda diferentes do feixe incidente (espalhamento inelástico) (PAIVA, 2019). O esquema desses espalhamentos pode ser visto na FIGURA 17.

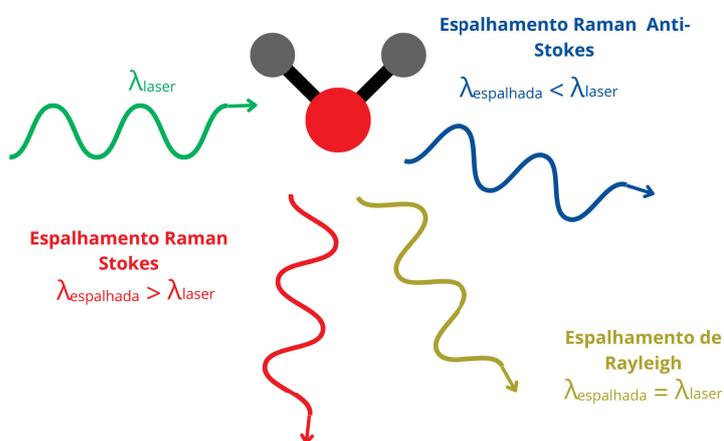


FIGURA 17 – Esquema da interação do laser e a molécula formando os diversos tipos de espalhamentos. Onde temos o Espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes (espalhamento inelástico), bem como o espalhamento de Rayleigh (espalhamento elástico). FONTE: o autor (2024).

A Espectroscopia Raman é uma técnica que pode ser usada para identificar substâncias desconhecidas. Ela nos traz informações sobre a estrutura química e dos modos de vibrações da rede do material analisado. As informações são obtidas através do espalhamento sofrido pela radiação eletromagnética após a interação da mesma com o material (FERRARO, 2003; ESPECTROSCOPIA... , s.d.).

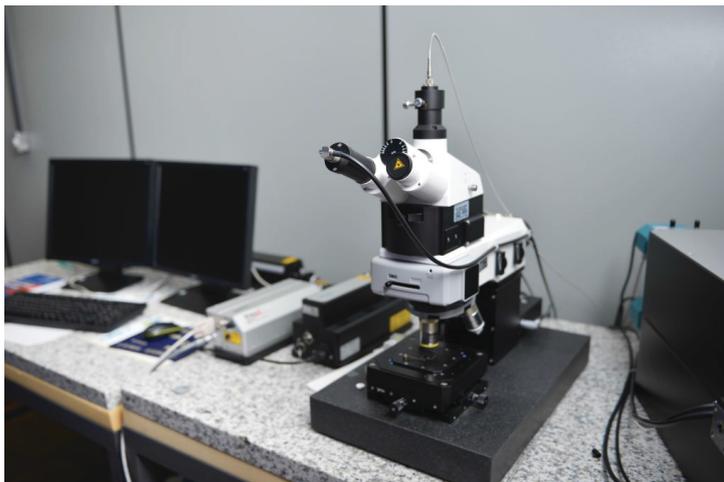


FIGURA 18 – Equipamento utilizado para as medidas de espectroscopia Raman, figura de (CENTRO... , s.d.).

O equipamento utilizado para essa técnica de caracterização foi o Microscópio Raman Confocal Witec alpha 300R localizado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR. Com uma resolução lateral de 200 nm. Utilizando o laser verde com um comprimento de onda de 532 nm, e dois espectrofotômetros com resolução de  $0,02 \text{ cm}^{-1}$ . O substrato utilizado foi vidro com a deposição por *spin coating*.

#### 4.5.5 Condutividade duas pontas

A resistência  $R$  de um material isotrópico pode ser medido simplesmente aplicando uma diferença de potencial elétrico  $\Delta V$  entre dois pontos A e B, de acordo com a figura FIGURA 19a) e medindo a corrente elétrica  $i$  que flui entre eles. Desta forma a resistência do material será dada pela Eq. 4.1:

$$R = \frac{\Delta V}{i}. \quad (4.1)$$

Porém, para melhor qualificar um material interessante saber sua condutividade específica que pode ser calculada facilmente com a equação:

$$\vec{E} = \rho \vec{J}, \quad (4.2)$$

onde  $\vec{E}$  é o campo elétrico,  $\vec{J}$  é a densidade de corrente, que é definido como  $J = di/dA$  ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) sendo  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) a área da seção transversal do condutor como mostrado na FIGURA 19 e  $\rho$  ( $\Omega \text{ cm}$ ) é a resistividade elétrica do material.

A condutividade  $\sigma$  ( $\text{S cm}^{-1}$ ) é simplesmente o inverso da resistividade, então,

$$\sigma = \frac{1}{\rho}. \quad (4.3)$$

e a resistência de um condutor homogêneo é dada por:

$$R = \frac{\rho l}{A}, \quad (4.4)$$

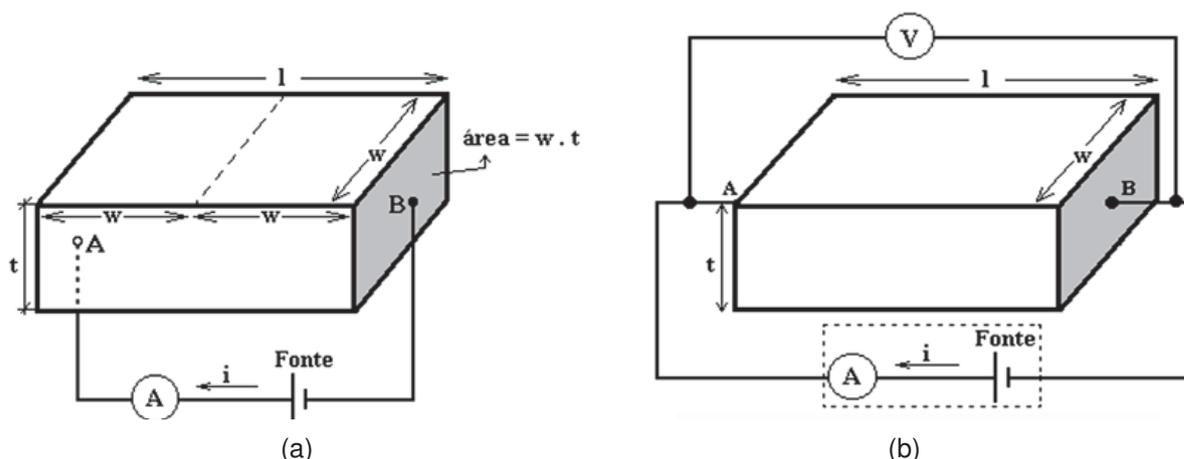


FIGURA 19 – a) Esquema de um material condutor de dimensões  $w$ ,  $l$  e  $t$ . Figura de (GIROTTI; SANTOS, 2002) b) Esquema experimental para o método de duas pontas. A leitura de  $V$  e  $i$  são utilizados para o cálculo da condutividade como mostra a Eq. 4.5, de (GIROTTI; SANTOS, 2002)

Partindo da definição de densidade de corrente elétrica, campo elétrico, condutividade e da resistência de um condutor homogêneo, podemos reescrever a Eq. 4.2 como:

$$\sigma = \frac{il}{AV}. \quad (4.5)$$

Para medir a resistência elétrica do dispositivo e assim a condutividade do mesmo foi utilizado o método de duas pontas. Conhecendo as dimensões do material que se deseja medir, pode se fazer uma medida direta da resistência medindo-se a diferença de potencial e a corrente elétrica que flui pela amostra. O equipamento utilizado para fazer as medições com o método das duas pontas foi o analisador de parâmetros B1500A da marca Agilent Technologies localizado no DiNE (O Grupo de Dispositivos Nanoestruturados)

#### 4.5.6 Medida de Resistência de Folha: van der Pauw

A principal técnica de medida de condutividade é a Medida de Resistência de Folha: van der Pauw. Geralmente utilizada para filmes finos e de espessuras uniformes. A medida independe do tamanho da amostra por isso pode ser usada para comparar propriedades elétricas de dispositivos de tamanhos diferentes. Essa técnica obedece a mesma Eq. 4.4, mudando os termos para a nomenclatura da FIGURA 20

$$R = \frac{\rho l}{bt} \quad (4.6)$$

se  $b = l$ , no caso de um quadrado

$$R = \frac{\rho}{t} = R_f \quad (4.7)$$

onde  $R_f$  é a resistência de folhas. Onde a unidade de  $R_f$  é  $\Omega \square^{-1}$  onde o  $\square$  representa o termo cancelado de  $m/m$  quando fazemos  $b = l$ .

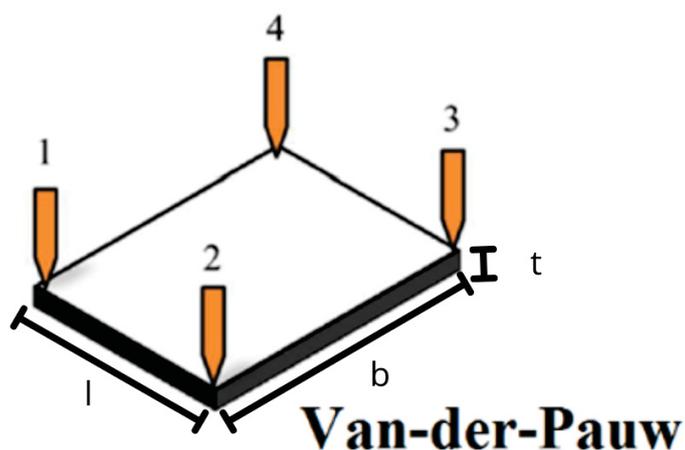


FIGURA 20 – Esquema da técnica de van der Pauw em uma amostra quadrada, Imagem obtida de (VAN-DER-PAUW..., s.d.)

#### 4.5.7 Medida elétrica em baixa temperatura

Foi utilizados para as medidas de baixa temperatura o analisador de parâmetros de Semicondutores da Keysight, modelo B1500A. As amostras foram submetidas a uma temperatura de  $-160\text{ °C}$  e então aplicada uma diferença de potencial elétrico e medida a corrente que passa pela amostra. Esse procedimento é repetido a cada  $10\text{ °C}$  até a temperatura ambiente.

Para o procedimento foram utilizados os seguintes equipamentos: um tubo de metal que funciona como um criostato já com as conexões apropriadas para a uma medida de duas pontas, uma bomba de vácuo, um Dewar de nitrogênio líquido e um multímetro para determinação da temperatura. Os equipamento necessários para as medidas de baixa temperatura podem ser visto na FIGURA 21



FIGURA 21 – Foto mostra os equipamentos necessários para a medida elétrica em baixa temperatura. Da esquerda para direita: tubo metálico onde foi colocado a amostra, bomba de vácuo, Dewar de nitrogênio.

O tubo já com a amostra dentro é selado com parafusos e então submetido ao vácuo através de uma bomba de vácuo da marca Edwards modelo speedvac-2. O vácuo é feito para evitar a criação de uma camada de gelo sobre a amostra.

#### 4.5.8 Perfilometria

Para realizar as caracterizações elétricas nos dispositivos precisamos das suas dimensões. Neste trabalho conseguimos controlar a altura e a espessura a partir de como é feito a corrosão do FTO. Porém para espessura é mais difícil ter esse controle já que ele depende da inconsistência humana na hora da deposição do material, por isso foi utilizado do perfilômetro para medir a espessura específica de cada uma das amostras.

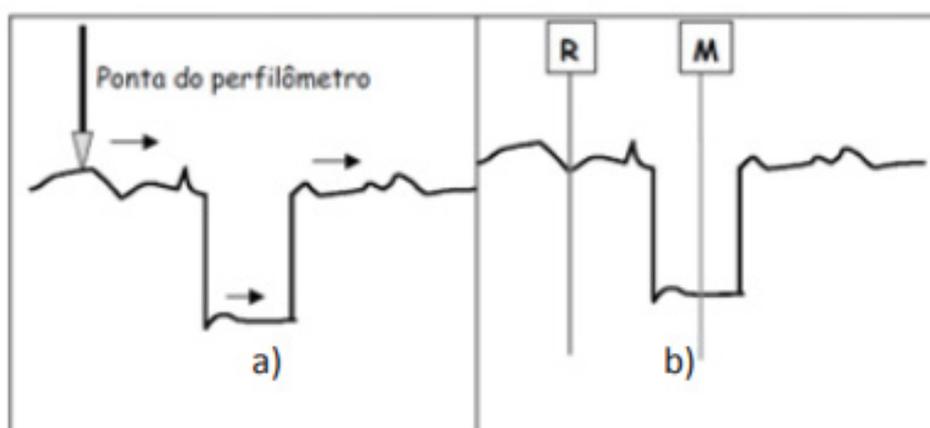


FIGURA 22 – Esquema de mediada da espessura pelo perfilômetro: a) ponta do perfilômetro anda pela superfície do filme e a fenda, b) mede-se a diferença de altura entre R e M para determinar a profundidade e a espessura do filme. Imagem obtida de (BASSI, M. d. J., 2017)

O perfilômetro é constituído de uma ponta de diamante que encosta com a superfície do filme e traça o perfil deste em uma direção (BASSI, M. d. J., 2017). Para medir a espessura é feito um risco no filme utilizando um palito de dente ou lâmina de vidro, assim passamos a ponta do perfilômetro em direção ao risco. Mede-se a diferença de altura entre um ponto de referência R na superfície do filme e o fundo do vale M, como mostrado na FIGURA 22. As medidas de espessura foram realizadas utilizando um perfilômetro da marca Veeco modelo Dektak, localizado no Laboratório Grupo de Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos (GOOD).

## 5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 5.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

Todas as amostras medidas nesse trabalho estão descritas na TABELA 1, podendo ser elas utilizando a deposição por *drop casting* ou *spin coating*.

Na FIGURA 23 temos fotos dos filmes produzidos a partir da técnica de deposição *spin coating*. A transparência se dá principalmente pela coloração própria das soluções utilizadas bem como da técnica de deposição utilizada, tendo em vista que o filme produzido é fino, tendo uma espessura de aproximadamente 100nm de acordo com as medidas de perfilometria.

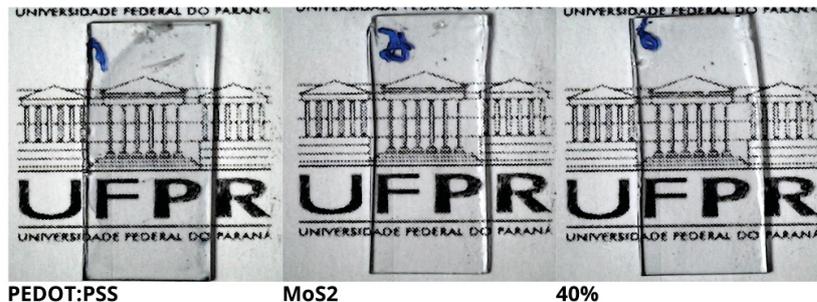


FIGURA 23 – Figura mostra fotos dos filmes produzidos por *spin coating* utilizando o vidro como substrato. Da esquerda para a direita temos as amostras PEDOT:PSS puro, MoS<sub>2</sub> puro e 40%.

Utilizando do mesmo microscópio porém aproximando a lente das amostras conseguimos imagens como as das FIGURA 24 (filmes produzidos por *Drop casting*). Sendo a partir dessas imagens vemos um filme contínuo em cima do substrato de vidro de todas as amostras.

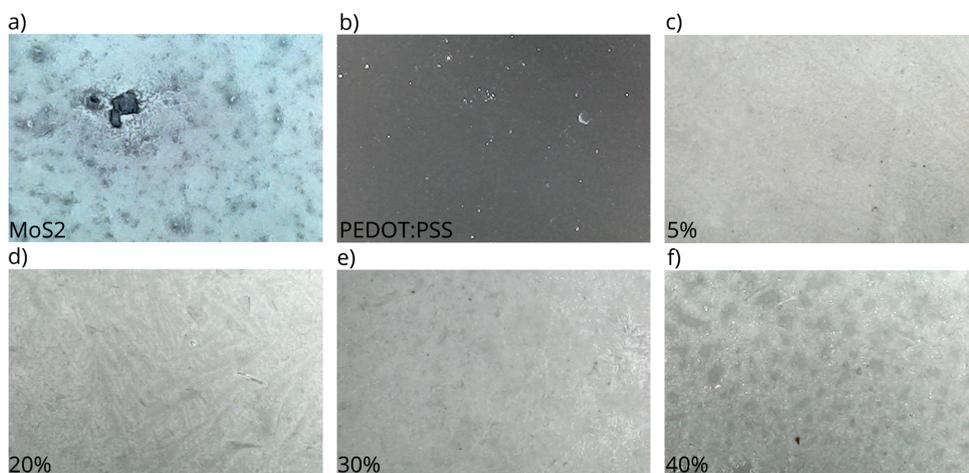


FIGURA 24 – Imagens ópticas dos filmes produzidos por *Drop casting* usando vidro como substrato onde a) MoS<sub>2</sub> b) PEDOT:PSS c) 5% d) 20% e) 30% f) 40%.

Tanto na FIGURA 24 a) quanto na FIGURA 24 b) temos as amostras com as substâncias puras depositado por *drop casting*. No caso do MoS<sub>2</sub> podemos ver alguns pontos de aglomeração de material, já no PEDOT:PSS puro temos um filme mais homogêneo. Nas misturas é mais difícil diferenciar diferenças na morfologia com baixa magnificação do microscópio utilizado.

## 5.2 TÉCNICAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA

### 5.2.1 MEV

Imagens obtidas da partícula pura de MoS<sub>2</sub> puro e não sonificado pela técnica de MEV estão dispostas na FIGURA 25. Uma distribuição heterogênea das folhas de MoS<sub>2</sub> foi observada, trazendo assim aglomerados de MoS<sub>2</sub> pelo substrato. O tamanho dessa estrutura é de aproximadamente 20 $\mu$ m. Para ter uma melhor dispersão e também uma esfoliação desse MoS<sub>2</sub> em *bulk*, a solução dos nanocompósitos foi submetida a sonificação de banho por 30 min. Os resultados desse procedimento serão vistos nas seções a seguir.

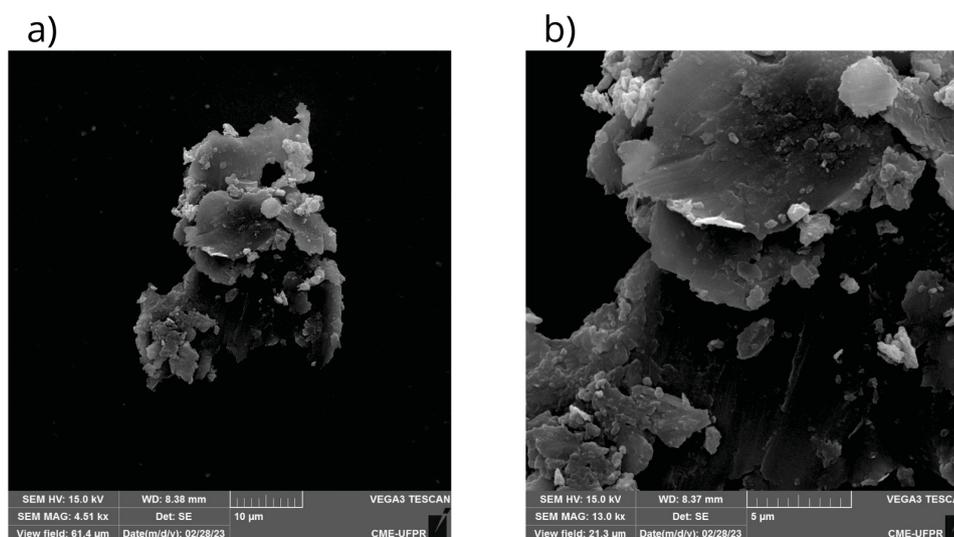


FIGURA 25 – Imagens de MEV da amostra MoS<sub>2</sub> puro. a) Partícula de MoS<sub>2</sub> com uma magnificação de 4,5kx, b) Partícula de MoS<sub>2</sub> com uma magnificação de 13kx.

A obtenção de imagens de MEV da amostra de MoS<sub>2</sub> pura esfoliada ainda não foi possível. A FIGURA 26 mostra imagens de MEV da amostra 20% bem como os seus respectivos espectros de EDS pontual. Para obter um melhor espectro de EDS, não se pôde utilizar a camada de ouro por cima do amostra, porém isso resulta em uma imagem de pior resolução. Essa amostra foi submetida a sonificação de 30 min antes de sua deposição, tendo assim uma estrutura de MoS<sub>2</sub> muito menor se comparada com a da FIGURA 25.

Os espectros de EDS FIGURA 26 a) foram obtidos exatamente nos pontos 9 e 10 marcados na FIGURA 26 b) e c), podendo ser vistos à direita da imagem de MEV.

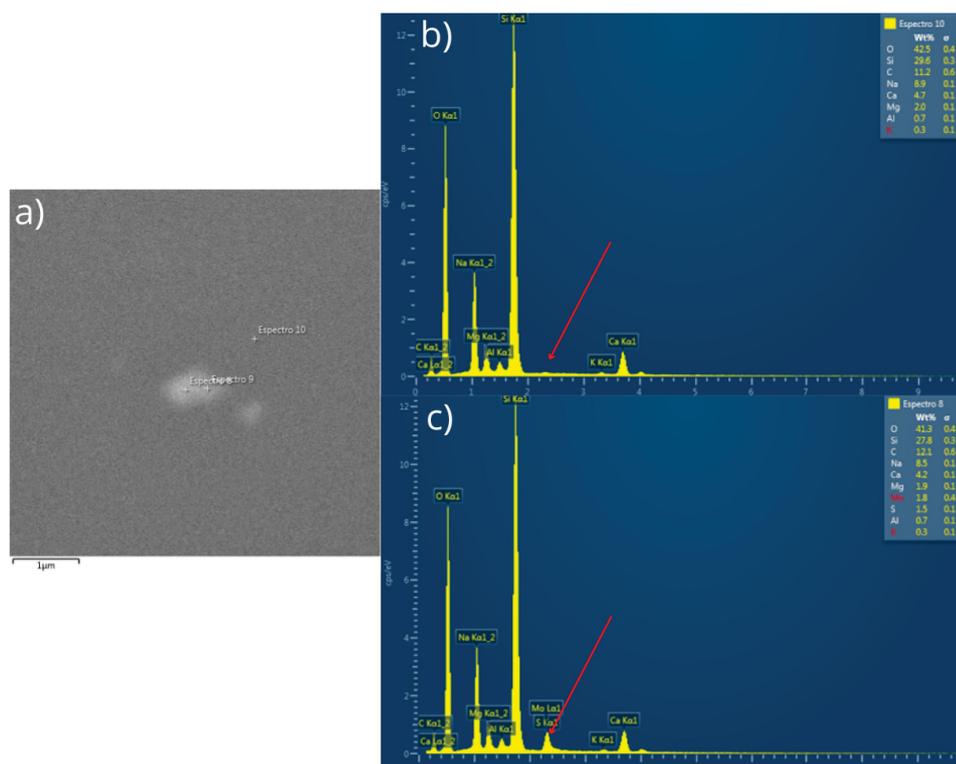


FIGURA 26 – a) Imagem obtida por MEV da amostra 20% com os locais onde foram obtidos os espectros pontuais de EDS, b) o espectro pontual do local 10, c) o espectro pontual do local 9.

No espectro 9 FIGURA 26c), o pico de molibdênio e o de enxofre são detectados. Já no espectro 10 FIGURA 26b), ocorre a ausência desses picos. A detecção do filme de PEDOT:PSS por meio de EDS é muito difícil devido aos seus componentes químicos, majoritariamente formados por carbono, com um pouco de enxofre e oxigênio. No entanto, como será visto na amostra seguinte, quando há uma maior concentração do polímero, conseguimos ver um pico de baixa intensidade de enxofre fora da partícula de MoS<sub>2</sub>.

A FIGURA 27 a) mostra imagens de MEV da amostra 40% bem como os seus respectivos espectros de EDS pontual FIGURA 27 b) e c). Nessa amostra, o mesmo padrão de partícula como visto na amostra da FIGURA 26, tanto em morfologia da FIGURA 26 a) quanto em espectro de EDS dentro da partícula FIGURA 26 b), mostrado pelo espectro 15 FIGURA 27 a). Entretanto, fora da partícula, um pequeno pico de enxofre se sobressai, devido à composição do PEDOT:PSS que tem enxofre e a sua maior concentração na amostra 40%.

Na FIGURA 28 pode se ver imagens de MEV utilizando a camada de ouro por cima para tentar obter uma imagem de melhor resolução. Porém a utilização dessa técnica prejudicou a visualização dos filmes em questão, devido ao filme de PEDOT:PSS que cobre as nanoestruturas de MoS<sub>2</sub>. Para conseguirmos visualizar a junção do filme de PEDOT:PSS e as nanoestruturas de MoS<sub>2</sub> foi utilizada a técnica

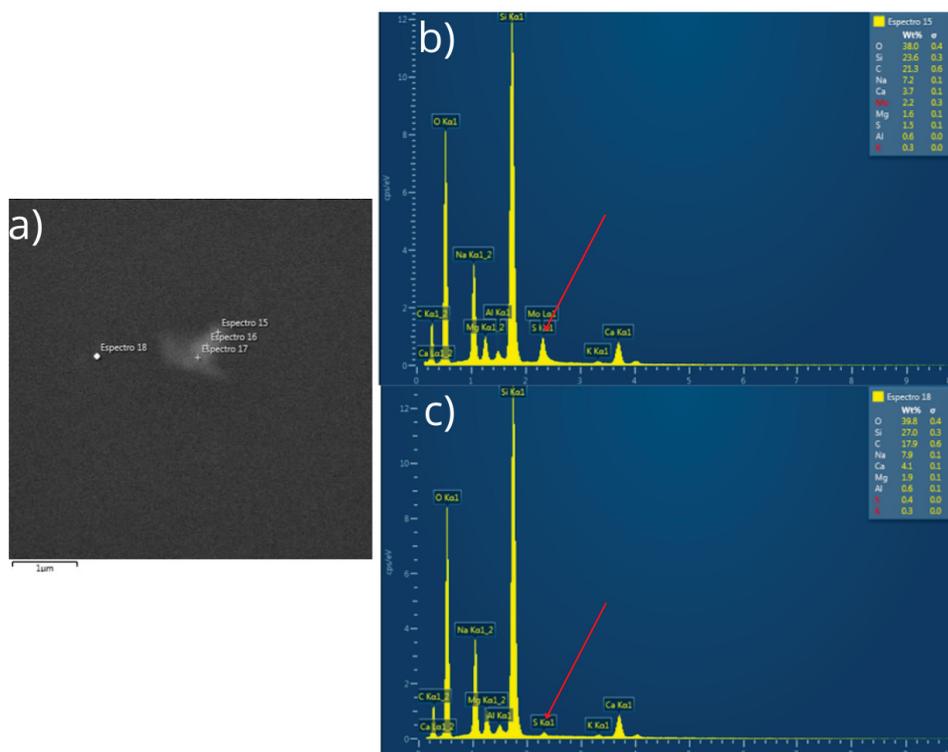


FIGURA 27 – a) Imagem obtida por MEV da amostra 40% com os locais onde foram obtidos os espectros pontuais de EDS, b) o espectro pontual do local 15, c) o espectro pontual do local 18.

de MET.

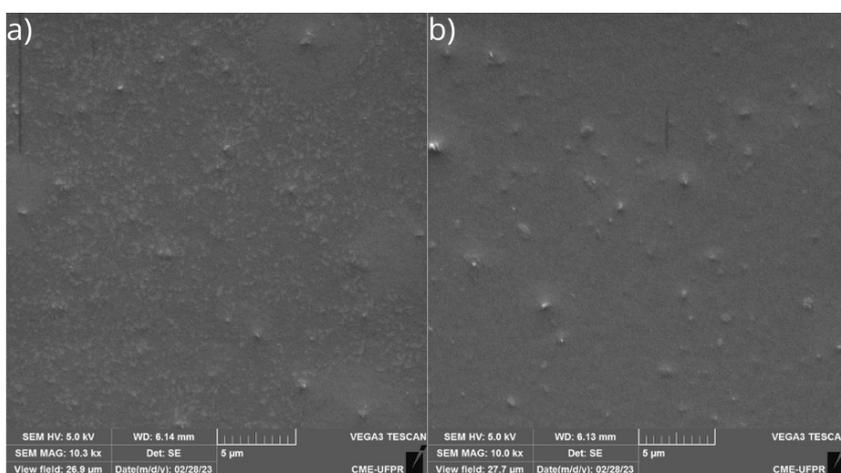


FIGURA 28 – Imagens obtidas por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando a camada de ouro por cima do substrato. a) Amostra 20%, b) amostra 40%.

## 5.2.2 MET

Para a técnica de MET, foi utilizada uma grade condutora específica para a análise de MET feita a deposição com  $5\mu\text{l}$  de solução por *drop casting*. Primeira amostra que temos são as puras, onde a FIGURA 29 a) remete ao PEDOT:PSS, podemos ver o filme produzido do polímero tendo uma morfologia mais contínua e não mostrando

nanoestruturas como é o caso do  $\text{MoS}_2$ . Já a FIGURA 29 b) se refere ao  $\text{MoS}_2$ , onde podemos ver nanofolhas do material. As duas figuras tem uma magnificação de 20 mil vezes

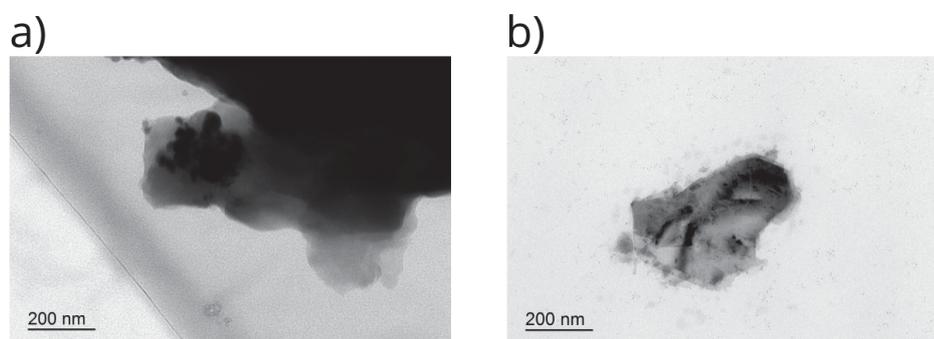


FIGURA 29 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras puras. a) PEDOT:PSS, B)  $\text{MoS}_2$ .

Na FIGURA 30, temos imagens de MET de várias amostras diferentes com uma magnificação de 1,2 mil vezes. A morfologia geral dos nanocompósitos não muda de acordo com a variação de concentração dos materiais constituintes. O filme de PEDOT:PSS engloba as folhas de  $\text{MoS}_2$ . Esse resultado, juntamente com a detecção de enxofre fora da partícula mostrado na FIGURA 27, nos mostra que o filme de PEDOT:PSS formado pelo substrato é homogêneo.

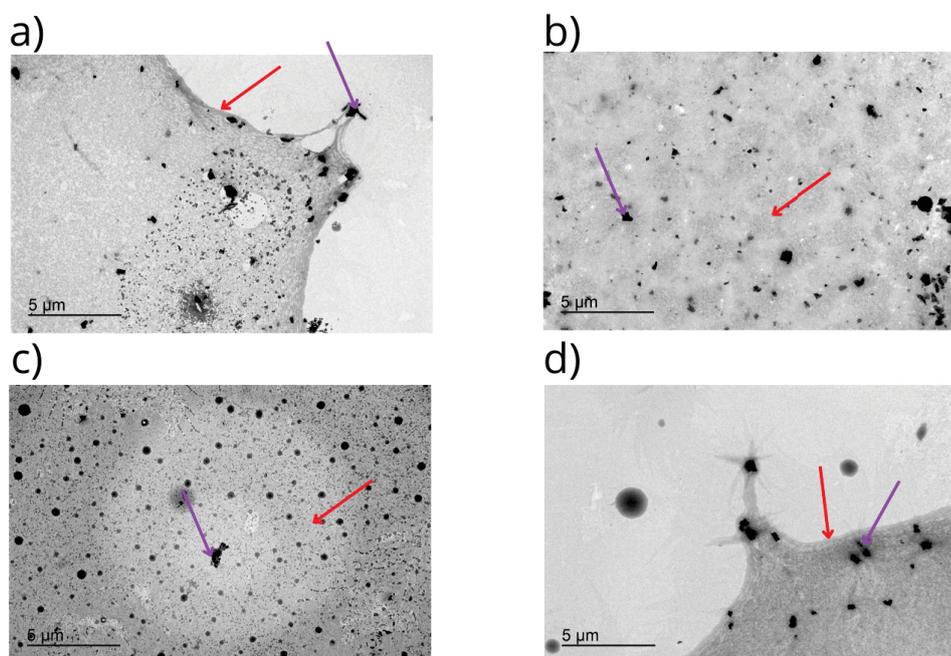


FIGURA 30 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de várias amostras diferentes com uma magnificação de 1,2 mil vezes. a) 20%, b) 25%, c) 35%, d) 40%. As setas roxas indicam as nanofolhas de  $\text{MoS}_2$  e as setas vermelhas indicam o filme de PEDOT:PSS.

Na FIGURA 31, temos imagens de MET de várias amostras diferentes com uma magnificação de 20 mil vezes. Essas imagens são as mesmas da FIGURA 30

com uma magnificação maior. Pode se ver claramente a estrutura de folhas 2D de  $\text{MoS}_2$ , com uma estrutura muito menor (por volta de 200 nm) se compararmos com a estrutura obtida pelas imagens de MEV da FIGURA 25. Isso se deve à sonificação da amostra, obtendo assim a esfoliação que desejávamos. Nossos resultados mostram que a esfoliação das folhas de  $\text{MoS}_2$  é fundamental para a melhora da condutividade dos filmes obtidos.

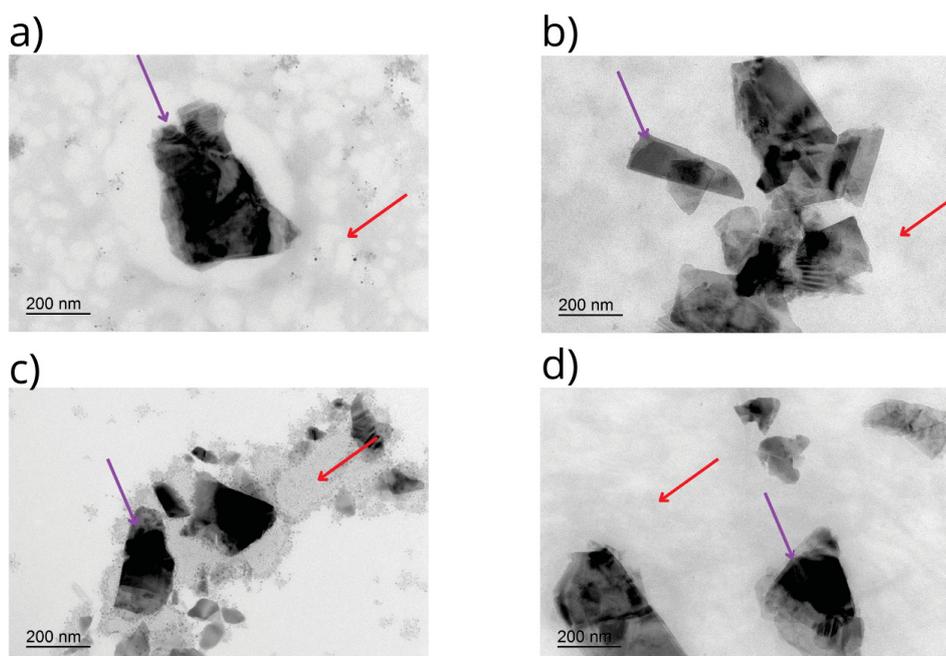


FIGURA 31 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão de várias amostras diferentes com uma magnificação de 20 mil vezes. a) 20%, b) 25%, c) 35%, d) 40%. As setas roxas indicam as nanofolhas de  $\text{MoS}_2$  e as setas vermelhas indicam o filme de PEDOT:PSS.

Vale lembrar que a sonificação altera somente a morfologia das partículas de  $\text{MoS}_2$ , o PEDOT:PSS não é alterado nesse processo.

### 5.3 RAMAN

A FIGURA 32 mostra os espectros Raman para filmes finos de  $\text{MoS}_2$  e PEDOT:PSS, apresentando os picos característicos de cada material depositado em vidro. O espectro Raman do filme fino de  $\text{MoS}_2$  mostra os dois picos característicos da camada de  $\text{MoS}_2$ ,  $E_{2g}$  a aproximadamente  $385\text{cm}^{-1}$ , e o modo fora do plano,  $A_{1g}$  a aproximadamente  $408\text{cm}^{-1}$  (SORRENTINO et al., 2021), e o espectro Raman mostrando os modos vibracionais do PEDOT (PEDOT (C=C) a  $1455,7\text{cm}^{-1}$ ; PEDOT (C-C) a  $1365,3\text{cm}^{-1}$  e  $1265,6\text{cm}^{-1}$ ), e os modos vibracionais do PSS ( $993,6\text{cm}^{-1}$ ;  $1136\text{cm}^{-1}$ ;  $1541\text{cm}^{-1}$ ;  $1573,2\text{cm}^{-1}$ ) (CHANG et al., 2014).

A FIGURA 33 temos a espectroscopia de uma maior quantidade de amostras. Podemos ver uma mudança nos espectros, onde ocorre um aumento na intensidade

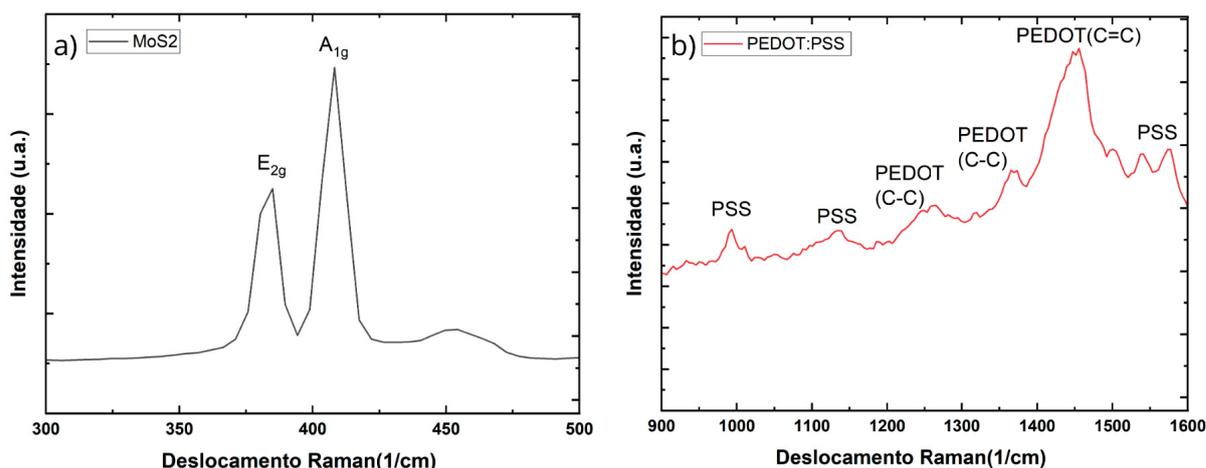


FIGURA 32 – Resultados de espectroscopia Ramam das amostras. a) Espectroscopia da amostra MoS<sub>2</sub> puro, b) Espectroscopia da amostra PEDOT:PSS puro.

dos picos relacionados aos materiais puros. Porém novas medidas são necessárias juntamente com uma análise mais cuidadosa.

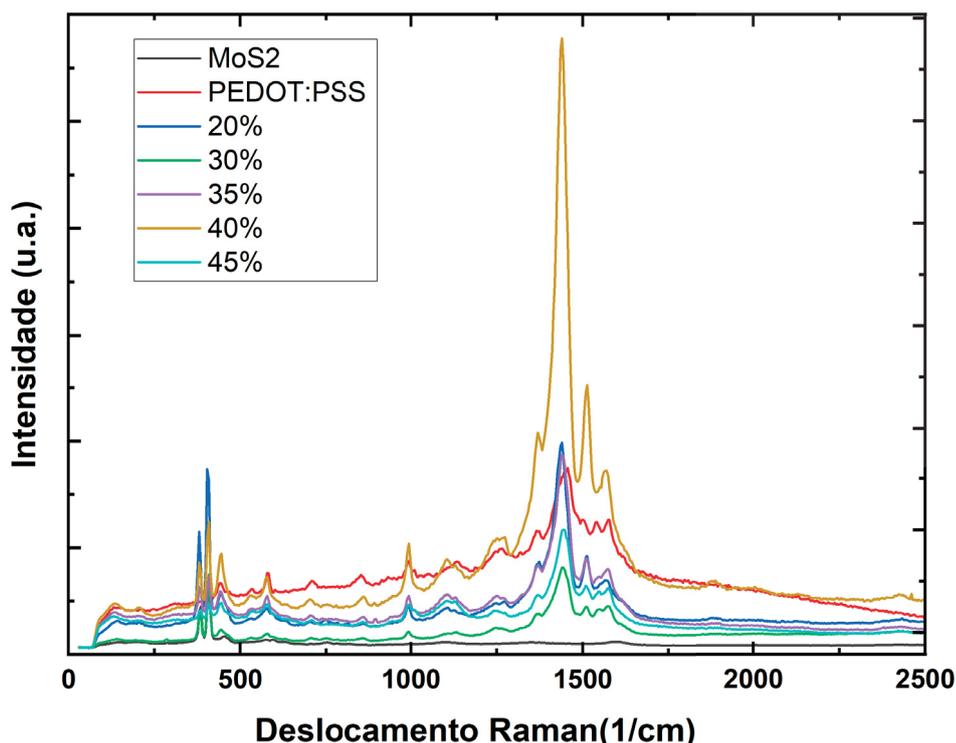


FIGURA 33 – Resultados de espectroscopia Ramam das amostras: MoS<sub>2</sub>, PEDOT:PSS, 20%, 30%, 35%, 40%, 45%.

#### 5.4 CONDUTIVIDADE DUAS PONTAS

Uma das motivações para esse trabalho foi o aumento da condutividade do PEDOT:PSS, devido a isso medidas de condutividade foram realizadas para verificar se as amostras do nanocompósito tem um melhor desempenho que o PEDOT:PSS puro, bem como qual das amostras tem uma maior condutividade. Para essa técnica foram

utilizadas  $100\mu l$  de solução das amostras depositadas por *spin coating* em substratos de FTO corroídos como descrito na seção 4.3.

A FIGURA 34 apresenta os dados obtidos através dos métodos de duas pontas, onde diversas retas representam as amostras em um gráfico de corrente versus tensão. Com base na primeira Lei de Ohm, conforme ilustrado na Eq. 4.1, observa-se que, à medida que o coeficiente angular aumenta, a resistência da amostra diminui. Portanto, podemos concluir que todas as amostras apresentaram um desempenho superior em comparação ao PEDOT:PSS puro.

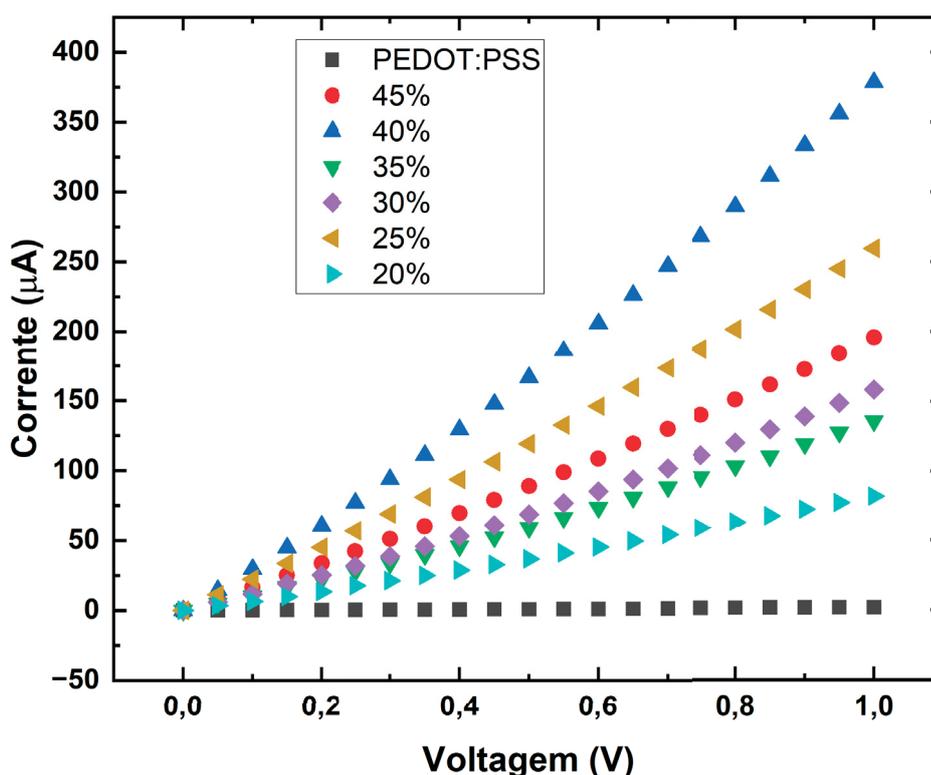


FIGURA 34 – Gráfico I x V de todas as amostras.

Mesmo com esse resultado não podemos ainda assumir que isso é intrínseco à amostra. Para termos uma melhor comparação entre as amostras precisamos das dimensões geométricas e, utilizando a Eq. 4.5, podemos determinar a condutividade elétrica. Com isso a partir dos resultados obtidos, através da técnica de duas pontas juntamente com as dimensões dos filmes depositados, temos na FIGURA 35 os valores de condutividade elétrica.

Todas as amostras tiveram um desempenho melhor se comparado ao PEDOT:PSS puro, o que corrobora com os resultados prévios. O valor da condutividade do filme feito a partir da versão comercial de PEDOT:PSS é  $\sigma = 0,012 S/cm$ . Já a maior condutividade obtida foi para amostra 40% que teve uma condutividade de  $\sigma = 5 S/cm$ , tendo assim uma melhora de duas ordens de grandeza em relação ao PEDOT:PSS comercial.

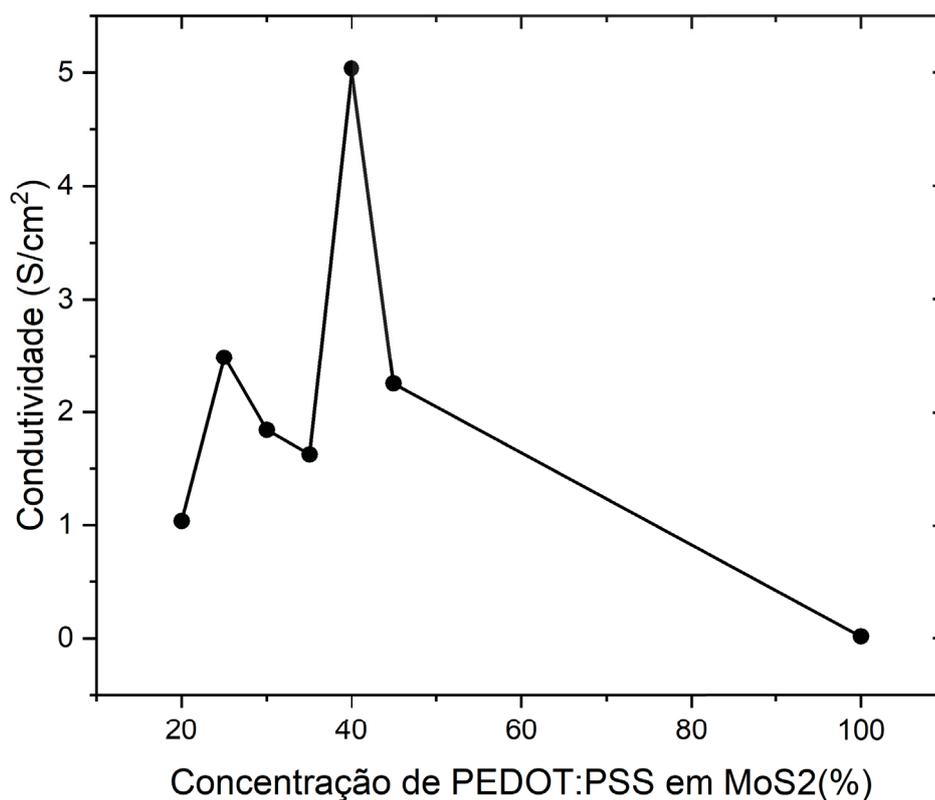


FIGURA 35 – Gráfico da condutividade ( $S/cm$ ) X Concentração de PEDOT:PSS em MoS<sub>2</sub> (%).

## 5.5 RESISTÊNCIA DE FOLHA

Para a obtenção da resistência de folha foi utilizado o método de van der Pauw descrito na subseção 4.5.6, utilizando de filmes formados através de *drop casting* em FTO corroídos como descrito no seção 4.3. Foi obtido assim um filme das amostras em um formato quadrado. Resultados da resistência de folha pode ser vistos no gráfico disposto na FIGURA 36.

Através do método de van der pauw foi obtido um resultado mais seguro na não dependência do tamanho da amostra depositada. Porém a utilização do método de deposição *drop casting* nos traz um menor controle da espessura do filme criado, trazendo algumas diferenças de resultados com o método de duas pontas (que foi feito a deposição por *spin coating*).

Ao medir a resistência de folha pelo método de van der pauw, a amostra 35% apresentou o menor valor de resistividade. Em contraste, utilizando o método de duas pontas, a menor resistividade foi observada na amostra 40%. Atribuímos essa diferença nos resultados à espessura dos filmes depositados por *drop casting*.

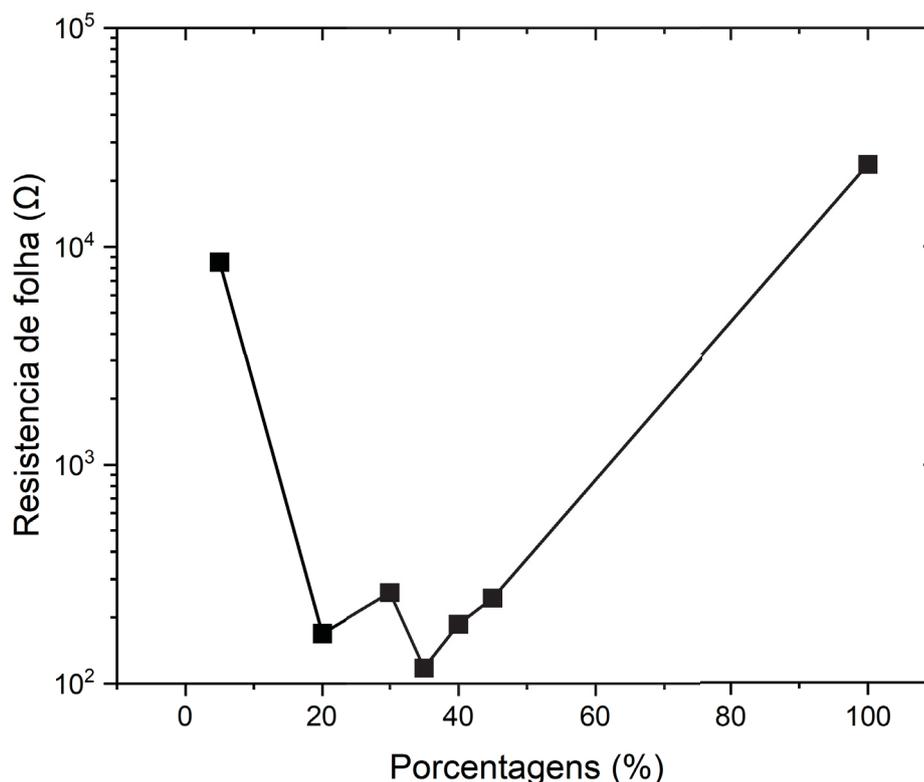


FIGURA 36 – Gráfico da resistência de folha ( $\Omega$ ) das amostras representadas através das porcentagens de PEDOT:PSS em  $\text{MoS}_2$ .

## 5.6 UV-VIS

Uma das mais comuns aplicações do PEDOT:PSS é a aplicação em células solares orgânicas como uma camada injetora de buracos e eletrodo transparente em dispositivos orgânicos (SHI et al., 2015; KIM et al., 2011). Vendo que a transmitância do PEDOT:PSS é muito valorizada para utilização em dispositivos elétricos avaliamos também a transmitância de nosso nanocompósitos.

A figura FIGURA 37 mostra os resultados da medida de transmitância de algumas das amostras. As curvas nos mostram uma maior transmitância na amostra do  $\text{MoS}_2$  e uma menor no PEDOT:PSS. E conforme a concentração de PEDOT:PSS aumenta a transmitância vai diminuindo isso se dá pela coloração mais azul escura do PEDOT:PSS já o  $\text{MoS}_2$  é mais transparente.

## 5.7 ANÁLISE DAS MEDIDAS DE BAIXA TEMPERATURA

Os resultados obtidos através das mediadas de baixa temperatura vem na forma de vários gráficos de Voltagem  $\times$  Corrente das medidas a cada 10 °C, onde é preciso calcular os coeficientes angular de todos esses gráficos. Para essa análise de dados foi utilizado o software de análise de dados *Origin Pro*. Mesmo com a ajuda do software de análise de dados obter todos os dados necessários iria demorar muito,

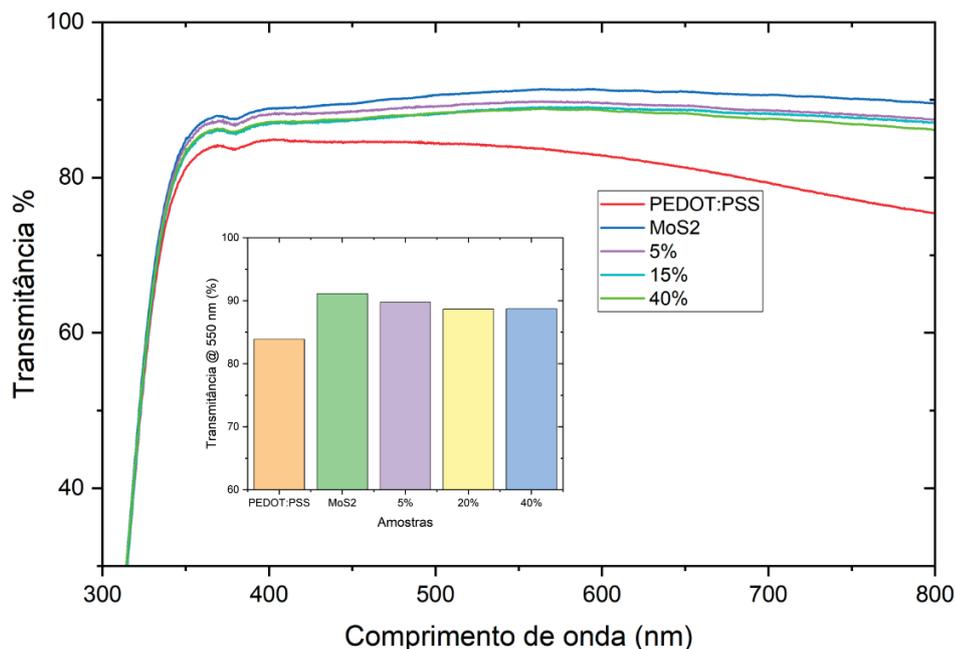


FIGURA 37 – Gráfico do valor de transmitância (%) pelo comprimento de onda (nm). Amostras são o PEDOT:PSS, MoS<sub>2</sub>, 5%, 15% e 40%. Insert mostra gráfico de barras da transmitância no comprimento de onda 550.

para facilitar o processo de análise dos resultados foi utilizado um código escrito na linguagem de programação *Python*. Dentro do *Origin Pro* existe uma ferramenta que funciona como um ambiente de programação, o modo de como acessar esse ambiente esta esquematizado na FIGURA 38.

O código funciona com uma biblioteca própria para a utilização da programação em *python* dentro do origin, chamada de *originpro*. Com essa biblioteca é possível utilizar de qualquer dado que esta em uma planilha dentro do origin e assim fazer uma análise mais personalizável, e também como é o caso desse trabalho, mais rápida.

O código começa armazenando a planilha que desejamos trabalhar, e a partir de um *loop* busca todos os valores de correntes de cada uma das medidas feitas na amostra e salvando em uma lista. Com esses dados juntamente com a voltagem, que é a mesma para todas as medidas (de 0 a 1V com um passo de 0,05 V) e foi salvado em uma variável no começo, o código chama a função que calcula os coeficientes angular de todas as mediadas realizadas e as salvando em uma lista. E por final envia os valores dos coeficientes angular para uma coluna na planilha.

O código utilizado junto com a documentação pode ser visto em Código 5.1.

```

1 import originpro as op #Importa a biblioteca originpro
2 import statistics as st #Importa a biblioteca statistics
3
4 wks = op.find_sheet() #Armazena a planilha atual
5 Volt = wks.to_list(0) #Armazena a coluna com os valores da voltagem
6 n = wks.shape[1] #Numero de colunas total

```

```

7 R = [] #Lista vazia
8
9 for i in range(0, n): #Corre pelas colunas
10     Comment = wks.get_label(i, 'C') #Comentario da coluna atual
11     if Comment == 'I1': #Se for uma coluna de corrente
12         Current = wks.to_list(i) #Lista de valores de corrente
13         Ca = st.linear_regression(Volt, Current) #Calculo do
coeficiente angular
14         R.append(1/Ca.slope) #Armazena os valores da resistencia
em R
15
16 wks.from_list('Resistencia', R) #Envia os valores para a coluna com
o Long name "Resistencia"
    
```

Código 5.1 – O código utilizado junto com a documentação. FONTE: o autor (2024).

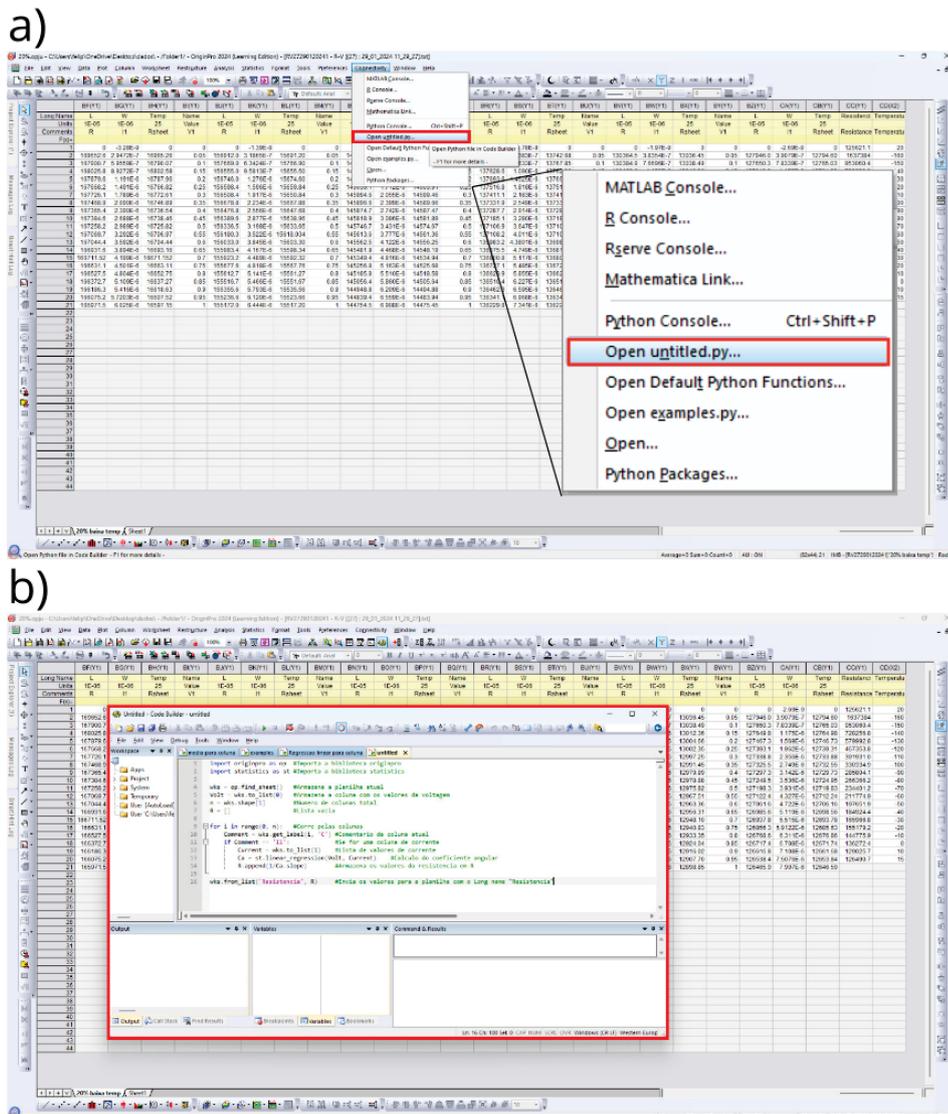


FIGURA 38 – Figura mostra como acessar a ferramenta do ambiente de programação dentro do Origin Pro

### 5.7.1 Modelo de Mott-VRH Aplicado às Medidas a Baixa Temperatura

Com a finalidade de analisar o comportamento elétrico em baixa temperatura e os responsáveis pela condução de carga elétrica foi realizado o experimento baseado no modelo de Mott-VRH. Este experimento consiste em monitorar a curva  $I \times V$  de varias temperaturas diferente.

Com isso foi visto a variância na condutividade do filme enquanto a temperatura vai esfriando. Tendo resultados de condutividade indo de -160 °C até 15 °C Foi obtido do gráfico mostrado na FIGURA 39. Esse gráfico é obtido através da Eq. 3.1, utilizando o ajuste da curva com  $D = 3$  obtendo assim a Eq. 3.2 e linearizando ele obtendo assim a Eq. 5.1.

$$\ln(\sigma(T)) = \ln(\sigma_0) - \frac{T_0}{T} \quad (5.1)$$

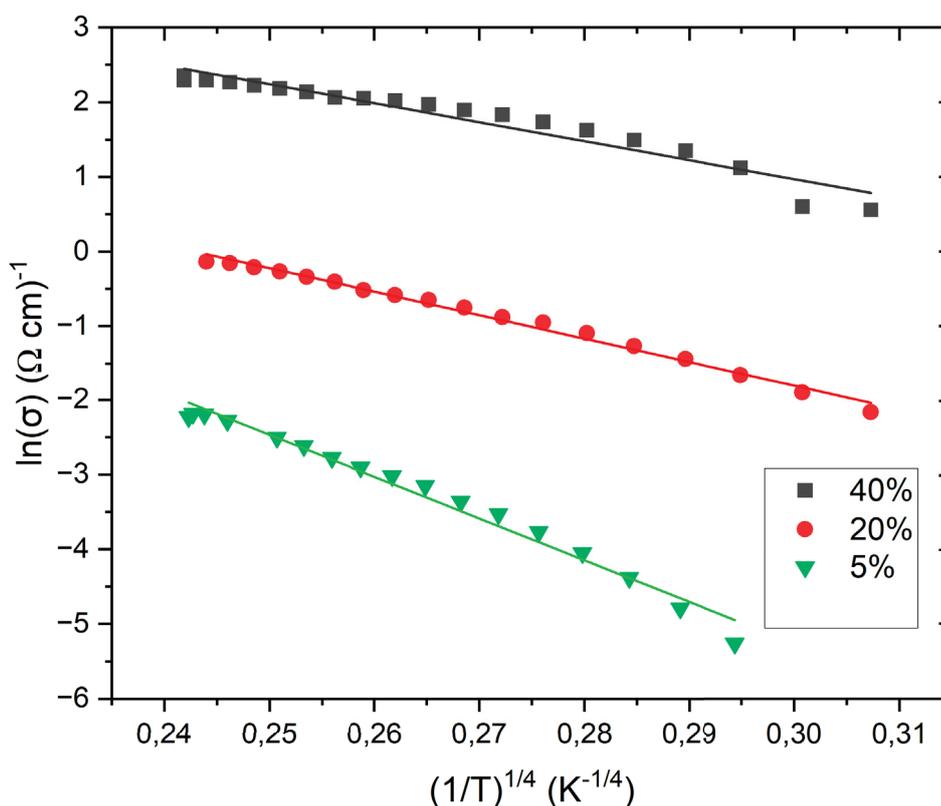


FIGURA 39 – Curvas de  $\ln(\sigma)$  em função de  $(1/T)^{1/4}$  obtida pelos ajustes dos dados do experimento.

A partir dessas retas foi obtido a temperatura característica ( $T_0$ ) e também a condutividade específica ( $\sigma_0$ ). O  $\sigma_0$  está associado a condutividade elétrica do material em temperaturas muito altas, e o  $T_0$  é associado a composição do material em si (MILLEN; WEGNER; ROTH, 1995; MOTT, 1987).

A partir da Eq. 5.1 o coeficiente angular condiz a  $T_0$  e o coeficiente linear ao  $\sigma_0$ . Para a realização dos cálculos da energia de ativação  $W$  foi considerada a temperatura

representativa  $T = 293,15$  K. Na TABELA 2 mostra os valores das constantes utilizando o modelo Mott-VRH.

Porcentagens	$\sigma_0(\Omega cm)^{-1}$	$T_0(K)$	$W(meV)$
<b>5%</b>	$9,92 \times 10^4$	$9,76 \times 10^6$	85
<b>20%</b>	$2,10 \times 10^3$	$9,83 \times 10^5$	48
<b>40%</b>	$5,44 \times 10^3$	$4,19 \times 10^5$	39

TABELA 2 – Tabela com os valores de  $\sigma_0(\Omega cm)^{-1}$ ,  $T_0(K)$  e  $W(eV)$  das amostras 5%, 20% e 40%.

Esses resultados nos ajudam muito em dizer em como o transporte de carga nesse nanocompósito ocorre. Outros valores de  $D$  foram utilizados porém o que teve uma melhor ajuste da reta foi o caso de  $D = 3$  isso nos traz a informação que o principal responsável pelo transporte de carga é PEDOT:PSS. Isso se dá devido a dimensão de transporte de carga do  $MoS_2$ , de acordo com a literatura a dimensão para o ajuste do  $MoS_2$  é  $D = 2$  (XUE et al., 2019), mesmo que exista uma maior quantidade de  $MoS_2$  em nossas amostras o melhor ajuste obtido foi em  $D = 3$ . Assim o  $MoS_2$  age apenas como um organizador das cadeia poliméricas do PEDOT:PSS trazendo um maior potencial para a sua condutividade. O motivo do valor do  $W$  da amostra 40% é menor está ligado com o aumento da condutividade elétrica, mostrando que a energia de ativação de *hopping* é menor. Tendo assim uma melhor mobilidade dos portadores de carga.

Além desta abordagem teórica, colaborações com outros pesquisadores foram feitas com pesquisadores colaboradores. No trabalho de Neves et al. (2024) mostra o mesmo procedimento de como foi feito essa análise. Onde é utilizado de uma simulação que faz uma avaliação de condutividade elétrica de uma material compósito, no caso desse trabalho foi feito essa simulação de um compósito PEDOT:PSS/Óxido de grafeno (GO), os resultados mostram uma concordância experimento-teoria.

## 6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram investigadas as propriedades elétricas, ópticas e morfológicas do nanocompósito formado pela mistura do PEDOT:PSS e dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ). Esse nanocompósito passou por várias técnicas de caracterização. Incluiu-se a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). As medidas envolveram transmitância por UV-vis, condutividade de duas pontas e resistência de folha de van der Pauw. Também foram feitas medidas elétricas em baixa temperatura.

Resultados morfológicos mostram que para uma dispersão mais homogênea e esfoliação do material comercial  $\text{MoS}_2$  é necessário uma sonificação de banho. Utilizando o nanocompósito criado através da mistura do PEDOT:PSS (em solução aquosa) e o  $\text{MoS}_2$  (também em solução aquosa). Resultados indicam que a morfologia geral do filme não muda dependendo das porcentagens utilizadas, onde todos os filmes criados mostram um filme fino de PEDOT:PSS com folhas de  $\text{MoS}_2$  dispersas (com um tamanho médio de 200 nm).

Resultados elétricos nos mostram um aumento na condutividade do nanocompósito, se comparado ao PEDOT:PSS puro, de pelo menos uma ordem de grandeza, chegando até duas ordens de grandeza na amostra otimizada. Resultados de resistência de folha mostram um perfil de aumento de condutividade parecido, tendo uma diminuição de duas ordens de grandeza de algumas amostras.

Através das medidas de condutividade em baixa temperatura, utilizando o modelo de Mott-VRH foi verificado que a condução ocorre em 3D. Mostrando que através desse regime o principal responsável pela condução elétrica possa ser o PEDOT, mesmo estando em menor quantidade.

Esse resultados demonstram o potencial desse nanocompósito, que é de fácil acesso comercialmente e facilmente produzido. A aplicação desse nanocompósito pode ser utilizado em um dispositivo elétrico, como células solares orgânicas ou sensor de gás, tendo em vista que a aplicação de materiais parecidos já foram utilizados.

## 7 TRABALHOS FUTUROS

- Simulação teórica por meio de Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *Density Functional Theory*, DFT), para um melhor entendimento do funcionamento do nanocompósito.
- Fazer a lavagem do PSS por meio do tratamento com etilenoglicol.
- Obtenção de imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM), para um melhor entendimento da morfologia do nanocompósito.
- Aplicação do nanocompósito em algum dispositivo, como por exemplo em uma célula solar ou sensor de gás.

## 8 FRUTOS DO TRABALHO

Os resultados desse trabalho forma apresentados em conferencias internacionais:

Duas apresentações de posters em congressos internacionais

- XX B-MRS (2022) em Foz do iguaçu com o trabalho intitulado *Improved conductivity of PEDOT:PSS by mixing 2D-MoS<sub>2</sub> for application as transparent electrode of photovoltaic devices.*
- XXI B-MRS (2023) em Maceió com o trabalho intitulado *Study of properties of MoS<sub>2</sub> and PEDOT:PSS composites in different concentrations.*

Além de um artigo que esta em fase de submissão.

## REFERÊNCIAS

- ALVES, Leila S.M. et al. Influence of Nanostructuring Sensors Based on Graphene Oxide and PEDOT:PSS for Methanol Detection. **IEEE Sensors Journal**, Institute of Electrical e Electronics Engineers Inc., v. 23, n. 3, p. 1845–1853, fev. 2023. ISSN 15581748. DOI: 10.1109/JSEN.2022.3228954. Citado nas pp. 16, 25.
- BASSI, Maiara. **Propriedades Optoeletrônicas de Materiais Orgânicos Aplicadas Em Célula Solar e Biossensor**. 2021. Tese (Doutorado) – UFPR. Citado na p. 24.
- BASSI, Maiara de Jesus. **Estudo do efeito do tratamento térmico e aditivo na camada ativa de células solares orgânicas na estrutura de heterojunção em volume**. [S.l.], 2017. Citado nas pp. 35, 39.
- CALLISTER JR, William D; RETHWISCH, David G. **Callister's materials science and engineering**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2020. ISBN 1119453917. Citado na p. 14.
- CENTRO de Microscopia Eletrônica. [S.l.: s.n.]. Acessado em julho, 2024. Disponível em: <<https://cme.ufpr.br/equipamentos/>>. Citado nas pp. 34, 36.
- CHANG, Sheng Hsiung et al. Unraveling the enhanced electrical conductivity of PEDOT: PSS thin films for ITO-free organic photovoltaics. **IEEE Photonics Journal**, IEEE, v. 6, n. 4, p. 1–7, 2014. Citado na p. 45.
- CHEN, Ming et al. Smart combination of three-dimensional-flower-like MoS<sub>2</sub> nanospheres/interconnected carbon nanotubes for application in supercapacitor with enhanced electrochemical performance. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 696, p. 900–906, mar. 2017. ISSN 0925-8388. DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2016.12.077. Citado na p. 22.
- CHO, Chung Ki et al. Mechanical flexibility of transparent PEDOT:PSS electrodes prepared by gravure printing for flexible organic solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, North-Holland, v. 95, n. 12, p. 3269–3275, dez. 2011. ISSN 0927-0248. DOI: 10.1016/J.SOLMAT.2011.07.009. Citado na p. 25.
- DAI, Ruina et al. Metal–Organic-Compound-Modified MoS<sub>2</sub> with Enhanced Solubility for High-Performance Perovskite Solar Cells. **ChemSusChem**, v. 10, n. 14, 2017. ISSN 1864564X. DOI: 10.1002/cssc.201700603. Citado na p. 26.
- DEEN, Sajad. Nano-Composites and their Applications: A review. **Characterization and Application of Nanomaterials**, v. 2, fev. 2019. DOI: 10.24294/can.v2i1.875. Citado na p. 26.

DU, Xu et al. Approaching ballistic transport in suspended graphene. **Nature nanotechnology**, Nat Nanotechnol, v. 3, n. 8, p. 491–495, 2008. ISSN 1748-3395. DOI: 10.1038/NNANO.2008.199. Disponível em:

<<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18685637/>>. Citado na p. 16.

DU, Yuchen et al. Molecular doping of multilayer mos2 field-effect transistors: Reduction in sheet and contact resistances. **IEEE Electron Device Letters**, v. 34, n. 10, p. 1328–1330, 2013. ISSN 07413106. DOI: 10.1109/LED.2013.2277311. Citado na p. 16.

EOM, Seung Hun et al. Polymer solar cells based on inkjet-printed PEDOT:PSS layer. **Organic Electronics**, North-Holland, v. 10, n. 3, p. 536–542, mai. 2009. ISSN 1566-1199. DOI: 10.1016/J.ORGEL.2009.01.015. Citado na p. 25.

ESPECTROSCOPIA Raman. [S.l.: s.n.]. Acessado em julho, 2024. Disponível em: <<https://portal.if.usp.br/arqueometria/pt-br/node/347>>. Citado na p. 35.

FAN, S.; PLASCENCIA, G.; UTIGARD, T. High Temperature Electric Conductivity of Pure Silicon. **Canadian Metallurgical Quarterly**, Taylor & Francis, v. 47, n. 4, p. 509–512, 2008. ISSN 00084433. DOI: 10.1179/CMQ.2008.47.4.509. Citado na p. 20.

FERNANDO ALMEIDA BRAGA, Paulo. **Caracterização e Beneficiamento da Molibdenita da Região de Campo Formoso-ba**. [S.l.], 2013. Citado na p. 22.

FERRARO, John R. **Introductory raman spectroscopy**. [S.l.]: Elsevier, 2003. Citado na p. 35.

FOGELSTRÖM, Linda. **Polymer Nanocomposites in Thin Film Applications**. 2010. Tese (Doutorado). Citado na p. 14.

FRANK, I. W. et al. Mechanical properties of suspended graphene sheets. **Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, AVS Science e Technology Society, v. 25, n. 6, p. 2558–2561, nov. 2007. ISSN 1071-1023. DOI: 10.1116/1.2789446. Disponível em: <<https://experts.illinois.edu/en/publications/mechanical-properties-of-suspended-graphene-sheets>>. Citado na p. 16.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials 2007 6:3**, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 183–191, mar. 2007. ISSN 1476-4660. DOI: 10.1038/nmat1849. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/nmat1849>>. Citado na p. 15.

GIROTTI, Emerson M; SANTOS, Ivair A. MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA DC EM SÓLIDOS: COMO EFETUÁ-LAS CORRETAMENTE. **Quim. Nova**, v. 25, n. 4, p. 639–647, 2002. Citado na p. 37.

- GOLDSTEIN, Joseph I. et al. Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**, Springer New York, p. 1–550, jan. 2017. DOI: 10.1007/978-1-4939-6676-9. Citado na p. 33.
- HONG, Seongin et al. Multifunctional molybdenum disulfide flash memory using a PEDOT: PSS floating gate. **NPG Asia Materials**, Nature Publishing Group UK London, v. 13, n. 1, p. 38, 2021. Citado na p. 27.
- KANG, Xinhuang et al. A graphene-based electrochemical sensor for sensitive detection of paracetamol. **Talanta**, Elsevier, v. 81, n. 3, p. 754–759, mai. 2010. ISSN 0039-9140. DOI: 10.1016/J.TALANTA.2010.01.009. Disponível em: <<https://collaborate.princeton.edu/en/publications/a-graphene-based-electrochemical-sensor-for-sensitive-detection-o>>. Citado na p. 16.
- KAUL, Anupama B. Two-dimensional layered materials: Structure, properties, and prospects for device applications. **Journal of Materials Research**, Springer, v. 29, n. 3, p. 348–361, fev. 2014. ISSN 08842914. DOI: 10.1557/JMR.2014.6/METRICS. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1557/jmr.2014.6>>. Citado nas pp. 16, 21, 22.
- KIM, Yong Hyun et al. Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, John Wiley & Sons, Ltd, v. 21, n. 6, p. 1076–1081, mar. 2011. ISSN 1616-3028. DOI: 10.1002/ADFM.201002290. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adfm.201002290>> <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.201002290>> <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201002290>>. Citado na p. 49.
- KITTEL, Charles. **Introduction to Solid State Physics Charles Kittel**. [S.l.: s.n.], 2005. ISBN 97804668600. Citado nas pp. 20, 21.
- LAKRA, Rajan et al. Facile synthesis of cobalt oxide and graphene nanosheets nanocomposite for aqueous supercapacitor application. **Carbon Trends**, Elsevier, v. 7, p. 100144, abr. 2022. ISSN 2667-0569. DOI: 10.1016/J.CARTRE.2021.100144. Citado na p. 26.
- LEE, Yi Hsien et al. Synthesis of Large-Area MoS<sub>2</sub> Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition. **Advanced Materials**, John Wiley & Sons, Ltd, v. 24, n. 17, p. 2320–2325, mai. 2012. ISSN 1521-4095. DOI: 10.1002/ADMA.201104798. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.201104798>> <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201104798>> <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201104798>>. Citado na p. 16.

LEVENTIS, Henry C et al. Nanostructured hybrid polymer- inorganic solar cell active layers formed by controllable in situ growth of semiconducting sulfide networks. **Nano Letters**, ACS Publications, v. 10, n. 4, p. 1253–1258, 2010. ISSN 1530-6984. Citado na p. 15.

LI, Ming-Yang et al. Epitaxial growth of a monolayer WSe<sub>2</sub>-MoS<sub>2</sub> lateral pn junction with an atomically sharp interface. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 349, n. 6247, p. 524–528, 2015. ISSN 0036-8075. Citado na p. 21.

LI, Shanguhua et al. Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications. **Nano Reviews**, Taylor & Francis, v. 1, n. 1, p. 5214, jan. 2010. ISSN null. DOI: 10.3402/nano.v1i0.5214. Disponível em: <<https://doi.org/10.3402/nano.v1i0.5214>>. Citado na p. 15.

LI, Xiaolin et al. Chemically derived, ultrasoft graphene nanoribbon semiconductors. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 319, n. 5867, p. 1229–1232, fev. 2008. ISSN 00368075. DOI: 10.1126/SCIENCE.1150878/SUPPL{\\_}FILE/LI.SOM.PDF. Disponível em: <<https://www.science.org/doi/10.1126/science.1150878>>. Citado na p. 16.

LIN, Yu Ming et al. Wafer-scale graphene integrated circuit. **Science (New York, N.Y.)**, Science, v. 332, n. 6035, p. 1294–1297, jun. 2011. ISSN 1095-9203. DOI: 10.1126/SCIENCE.1204428. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/21659599/>>. Citado na p. 16.

LIN, Yuxuan. **Optical properties of two-dimensional transition metal dichalcogenides**. 2014. Tese (Doutorado) – MIT. Citado na p. 15.

LIU, Chenguang; YU, Zhenning et al. Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density. **Nano Letters**, American Chemical Society, v. 10, n. 12, p. 4863–4868, dez. 2010. ISSN 15306984. DOI: 10.1021/NL102661Q/SUPPL{\\_}FILE/NL102661Q{\\_}SI{\\_}001.PDF. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl102661q>>. Citado na p. 16.

LIU, Teng; LIU, Zhuang. 2D MoS<sub>2</sub> nanostructures for biomedical applications. **Advanced healthcare materials**, Wiley Online Library, v. 7, n. 8, p. 1701158, 2018. ISSN 2192-2640. Citado na p. 22.

MAK, Kin Fai et al. Atomically thin MoS<sub>2</sub>: A new direct-gap semiconductor. **Physical Review Letters**, American Physical Society, v. 105, n. 13, p. 136805, set. 2010. ISSN 00319007. DOI: 10.1103/PHYSREVLETT.105.136805/FIGURES/4/MEDIUM. Disponível em: <<https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.105.136805>>. Citado na p. 16.

MCNEILL, R. et al. Electronic Conduction in Polymers. I. The Chemical Structure of Polypyrrole. **Australian Journal of Chemistry**, CSIRO PUBLISHING, v. 16, n. 6, p. 1056–1075, 1963. ISSN 1445-0038. DOI: 10.1071/CH9631056. Disponível em: <<https://www.publish.csiro.au/ch/ch9631056>>. Citado na p. 23.

MILLEN, K; WEGNER, / G; ROTH, S. **One-dimensional metals. Physics and materials science**. [S.l.: s.n.], 1995. ISBN 3-527-26875-8. Disponível em: <[http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig\\_q=RN:27010397](http://inis.iaea.org/Search/search.aspx?orig_q=RN:27010397)>. Citado nas pp. 28, 52.

MILES, Derek Cyril; BRISTON, John Herbert. **Polymer technology**. [S.l.]: Temple Press Books London, 1965. ISBN 0820602558. Citado na p. 23.

MOLYBDENUM DISULFIDE (MOS<sub>2</sub>): THEORY & APPLICATIONS. [S.l.: s.n.], 2021. Disponível em: <<https://www.ossila.com/pages/molybdenum-disulfide-mos2>>. Citado na p. 22.

MOTT, Nevill. **Conduction in Non-Crystalline Materials**. [S.l.]: Clarendon Press, Oxford, 1987. Citado nas pp. 27, 52.

MUELLER, Thomas; XIA, Fengnian; AVOURIS, Phaedon. Graphene photodetectors for high-speed optical communications. **Nature Photonics**, v. 4, n. 5, p. 297–301, set. 2010. DOI: 10.1038/nphoton.2010.40. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/1009.4465%20http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2010.40>>. Citado na p. 16.

NAJMAEI, Sina et al. Vapour phase growth and grain boundary structure of molybdenum disulphide atomic layers. **Nature Materials**, v. 12, n. 8, p. 754–759, 2013. ISSN 1476-4660. DOI: 10.1038/nmat3673. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nmat3673>>. Citado na p. 21.

NEAMEN, Donald A. **Semiconductor Physics and Devices Basic Principles Fourth Edition**. [S.l.: s.n.], 2012. ISBN 9780073529585. Disponível em: <[www.mhhe.com](http://www.mhhe.com)>. Citado na p. 19.

NEVES, Matheus. **Melhoria da Condutividade e Transmitância de Eletrodos de Pedot:pss Usando Óxido de Grafeno e Solvente Polar**. [S.l.], 2020. Citado nas pp. 23–25.

NEVES, Matheus FF das et al. Mechanisms of methanol detection in graphene oxide and conductive polymer active layers for gas sensing devices. **Frontiers in Carbon**, Frontiers Media SA, v. 3, p. 1352122, 2024. Citado na p. 53.

NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. **Nature** 2005 438:7065, Nature Publishing Group, v. 438, n. 7065, p. 197–200, nov. 2005. ISSN 1476-4687. DOI: 10.1038/nature04233. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/nature04233>>. Citado na p. 15.

NOVOSELOV, K. S.; JIANG, D. et al. Two-dimensional atomic crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 102, n. 30, p. 10451–10453, 2005. DOI:

10.1073/pnas.0502848102. eprint:

<https://www.pnas.org/doi/pdf/10.1073/pnas.0502848102>. Disponível em:

<<https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.0502848102>>. Citado na p. 16.

OMANOVIĆ-MIKLIČANIN, Enisa et al. Nanocomposites: a brief review. **Health and Technology**, Springer, v. 10, n. 1, p. 51–59, jan. 2020. ISSN 21907196. DOI:

10.1007/S12553-019-00380-X/METRICS. Disponível em:

<<https://link.springer.com/article/10.1007/s12553-019-00380-x>>. Citado na p. 14.

PAIVA, Eduardo Maia. Aplicação das espectroscopias raman e terahertz no estudo de polimorfismo em fármacos e construção de um espectrofotômetro raman. Universidade Federal de Pernambuco, 2019. Citado na p. 35.

PAWAR, Sachin A. et al. Heterojunction solar cell based on n-MoS<sub>2</sub>/p-InP. **Optical Materials**, North-Holland, v. 86, p. 576–581, dez. 2018. ISSN 0925-3467. DOI:

10.1016/J.OPTMAT.2018.10.052. Citado na p. 22.

RADISAVLJEVIC, B. et al. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors. **Nature Nanotechnology** **2011 6:3**, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 147–150, jan. 2011. ISSN 1748-3395. DOI:

10.1038/nnano.2010.279. Disponível em:

<<https://www.nature.com/articles/nnano.2010.279>>. Citado na p. 16.

RAMASAMY, Madeshwaran Sekkarapatti et al. Solution-processed PEDOT: PSS/MoS<sub>2</sub> nanocomposites as efficient hole-transporting layers for organic solar cells. **Nanomaterials**, MDPI, v. 9, n. 9, p. 1328, 2019. Citado na p. 22.

REMSKAR, M. et al. Self-Assembly of Subnanometer-Diameter Single-Wall MoS<sub>2</sub> Nanotubes. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 292, n. 5516, p. 479–481, abr. 2001. ISSN 00368075. DOI: 10.1126/SCIENCE.1059011.

Disponível em: <<https://www.science.org/doi/10.1126/science.1059011>>. Citado na p. 22.

RIDOLFI, Emilia. Electronic structure, transport and optical properties of MoS<sub>2</sub> monolayers and nanoribbons. Niterói, 2017. Citado na p. 21.

RUSSEL, John B. **Química geral**. [S.l.: s.n.], 1994. Citado na p. 23.

SAJEDI-MOGHADDAM, Ali; SAIEVAR-IRANIZAD, Esmail; PUMERA, Martin.

Two-dimensional transition metal dichalcogenide/conducting polymer composites: synthesis and applications. **Nanoscale**, The Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 24,

p. 8052–8065, jun. 2017. ISSN 2040-3372. DOI: 10.1039/C7NR02022H. Disponível em:

<<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/nr/c7nr02022h>>.

[//pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/nr/c7nr02022h](https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/nr/c7nr02022h)>. Citado na p. 26.

SAMPAIO, Wesley et al. Nanocomposites Thin Films: Manufacturing and Applications. In: [s.l.: s.n.], mai. 2022. ISBN 978-1-80355-618-5. DOI: 10.5772/intechopen.103961. Citado na p. 26.

SANTOS KLEM, Maykel dos; LEONARDO NOGUEIRA, Gabriel; ALVES, Neri. High-performance symmetric supercapacitor based on molybdenum disulfide/poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)-poly (styrenesulfonate) composite electrodes deposited by spray-coating. **International Journal of Energy Research**, Wiley Online Library, v. 45, n. 6, p. 9021–9038, 2021. Citado na p. 26.

SEEKAEW, Yotsarayuth et al. Low-cost and flexible printed graphene–PEDOT:PSS gas sensor for ammonia detection. **Organic Electronics**, North-Holland, v. 15, n. 11, p. 2971–2981, nov. 2014. ISSN 1566-1199. DOI: 10.1016/J.ORGEL.2014.08.044. Citado na p. 25.

SEMICONDUCTORS - TYPES, EXAMPLES, PROPERTIES, APPLICATION AND USES. [S.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://byjus.com/jee/semiconductors/>>. Citado na p. 20.

SHI, Hui et al. Effective Approaches to Improve the Electrical Conductivity of PEDOT:PSS: A Review. **Advanced Electronic Materials**, John Wiley & Sons, Ltd, v. 1, n. 4, p. 1500017, abr. 2015. ISSN 2199-160X. DOI: 10.1002/AELM.201500017. Disponível em:

<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aelm.201500017>><https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aelm.201500017>><https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aelm.201500017>>. Citado na p. 49.

SHKLOVSKII, Boris I.; EFROS, Alex L. **Variable-Range Hopping Conduction**. [S.l.]: Springer, Berlin, Heidelberg, 1984. P. 202–227. ISBN 978-3-662-02403-4. DOI: 10.1007/978-3-662-02403-4\_{\\_}9. Disponível em: <[https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-02403-4\\_9](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-662-02403-4_9)>. Citado na p. 28.

SINGH, Yaduvir; AGNIHOTRI, Swarajya. **Semiconductor devices**. [S.l.: s.n.], 209. P. 219. ISBN 9789380026121. Disponível em: <<https://search.worldcat.org/title/903074610>>. Citado na p. 20.

SONG, Dandan et al. Facile fabrication of MoS<sub>2</sub>/PEDOT–PSS composites as low-cost and efficient counter electrodes for dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Elsevier, v. 279, p. 47–51, abr. 2014. ISSN 1010-6030. DOI: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2014.01.009. Citado na p. 26.

SORRENTINO, Roberto et al. Hybrid MoS<sub>2</sub>/PEDOT: PSS transporting layers for interface engineering of nanoplatelet-based light-emitting diodes. **Dalton Transactions**, Royal Society of Chemistry, v. 50, n. 26, p. 9208–9214, 2021. Citado nas pp. 27, 45.

TABELA PERIÓDICA COMPLETA E ATUALIZADA 2024 - TODA MATÉRIA. [S.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.todamateria.com.br/tabela-periodica/>>. Citado na p. 19.

TAIT, Jeffrey G. et al. Spray coated high-conductivity PEDOT:PSS transparent electrodes for stretchable and mechanically-robust organic solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, North-Holland, v. 110, p. 98–106, mar. 2013. ISSN 0927-0248. DOI: 10.1016/J.SOLMAT.2012.09.005. Citado na p. 25.

THE NOBEL PRIZE IN CHEMISTRY 2000 - NOBELPRIZE.ORG. [S.l.: s.n.]. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary/>>. Citado na p. 23.

VAN-DER-PAUW measurement. [S.l.: s.n.]. Acessado em julho, 2024. Disponível em: <<https://www.linseis.com/en/methods/van-der-pauw-measurement/>>. Citado na p. 38.

VAZIRISERESHK, Mohammad R et al. Solid lubrication with MoS<sub>2</sub>: a review. **Lubricants**, MDPI, v. 7, n. 7, p. 57, 2019. ISSN 2075-4442. Citado na p. 21.

WANG, Xuan; ZHI, Linjie; MÜLLEN, Klaus. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. **Nano letters**, Nano Lett, v. 8, n. 1, p. 323–327, jan. 2008. ISSN 1530-6984. DOI: 10.1021/NL072838R. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18069877/>>. Citado na p. 16.

WEI, Zhongming et al. Various Structures of 2D Transition-Metal Dichalcogenides and Their Applications. **Small Methods**, John Wiley & Sons, Ltd, v. 2, n. 11, p. 1800094, nov. 2018. ISSN 2366-9608. DOI: 10.1002/SMTD.201800094. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/smtd.201800094%20https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/smtd.201800094%20https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/smtd.201800094>>. Citado nas pp. 16, 19, 21.

WEICKERT, Jonas et al. Spray-deposited PEDOT:PSS for inverted organic solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, North-Holland, v. 94, n. 12, p. 2371–2374, dez. 2010. ISSN 0927-0248. DOI: 10.1016/J.SOLMAT.2010.08.018. Citado na p. 25.

WU, Sanfeng et al. Vapor-solid growth of high optical quality MoS<sub>2</sub> monolayers with near-unity valley polarization. **ACS nano**, ACS Nano, v. 7, n. 3, p. 2768–2772, mar. 2013. ISSN 1936-086X. DOI: 10.1021/NN4002038. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/23427810/>>. Citado na p. 16.

WYPYCH, Fernando. **Dissulfeto de molibdênio, um material multifuncional e surpreendente: Doze anos depois**. v. 37. [S.l.: s.n.], 2014. DOI:

10.5935/0100-4042.20140150. Citado na p. 21.

XIA, Fengnian et al. Ultrafast graphene photodetector. **Nature nanotechnology**, Nat Nanotechnol, v. 4, n. 12, p. 839–843, 2009. ISSN 1748-3395. DOI:

10.1038/NNANO.2009.292. Disponível em:

<<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/19893532/>>. Citado na p. 16.

XUE, Jianhong et al. Mott variable-range hopping transport in a MoS<sub>2</sub> nanoflake. **RSC advances**, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 31, p. 17885–17890, 2019. Citado na p. 53.

YAMAMOTO, Natasha. **Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume**. 2014. Tese (Doutorado) – UFPR. Citado na p. 24.

YAN, Yan et al. Conducting polymer-inorganic nanocomposite-based gas sensors: a review. **Science and Technology of Advanced Materials**, Taylor & Francis, v. 21, n. 1, p. 768–786, jan. 2020. ISSN 1468-6996. DOI: 10.1080/14686996.2020.1820845.

Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/14686996.2020.1820845>>. Citado na p. 15.

YANG, Wei; CHEN, Guorui et al. Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride. **Nature Materials**, v. 12, n. 9, p. 792–797, 2013. ISSN 1476-4660. DOI: 10.1038/nmat3695. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1038/nmat3695>>. Citado na p. 21.

YANG, Yan; DENG, Hua; FU, Qiang. Recent progress on PEDOT:PSS based polymer blends and composites for flexible electronics and thermoelectric devices. **Materials Chemistry Frontiers**, The Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 11, p. 3130–3152, out. 2020. ISSN 2052-1537. DOI: 10.1039/D0QM00308E. Disponível em:

<<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/qm/d0qm00308e>&20https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/qm/d0qm00308e>. Citado na p. 25.

YU, Peter Y; CARDONA, Manuel. **Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties, 4th Edition**. [S.l.: s.n.], 2010. Citado na p. 21.

ZHAN, Chuanxing et al. Conductive polymer nanocomposites: a critical review of modern advanced devices. **Journal of Materials Chemistry C**, The Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 7, p. 1569–1585, fev. 2017. ISSN 2050-7534. DOI:

10.1039/C6TC04269D. Disponível em:

<<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/tc/c6tc04269d>&20https:

[//pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/tc/c6tc04269d](https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/tc/c6tc04269d)>. Citado na p. 23.

ZHANG, Yuanbo; TAN, Yan Wen et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. **Nature**, Nature, v. 438, n. 7065, p. 201–204, nov. 2005. ISSN 1476-4687. DOI: 10.1038/NATURE04235. Disponível em: <<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16281031/>>. Citado na p. 16.

ZHANG, Yuanbo; TANG, Tsung Ta et al. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. **Nature 2009 459:7248**, Nature Publishing Group, v. 459, n. 7248, p. 820–823, jun. 2009. ISSN 1476-4687. DOI: 10.1038/nature08105. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/nature08105>>. Citado na p. 16.