



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

NEUSMAR JUNIOR ARTICO CORDEIRO

**CRESCIMENTO DIRETO DE
NANOESTRUTURAS DE MoS₂ EM
SUBSTRATOS DE PAPEL UTILIZANDO A
SÍNTESE HIDROTERMAL POR MICRO-
ONDAS: AJUSTE DE PROPRIEDADES E
PRODUÇÃO DE SENSORES DE BAIXO
CUSTO**

Londrina
2021

NEUSMAR JUNIOR ARTICO CORDEIRO

**CRESCIMENTO DIRETO DE
NANOESTRUTURAS DE MoS₂ EM
SUBSTRATOS DE PAPEL UTILIZANDO A
SÍNTESE HIDROTERMAL POR MICRO-
ONDAS: AJUSTE DE PROPRIEDADES E
PRODUÇÃO DE SENSORES DE BAIXO
CUSTO**

Tese de Doutorado apresentada ao curso de
Pós-graduação em Física da Universidade
Estadual de Londrina, como requisito parcial à
obtenção do título de Doutor em Física.

Londrina
2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Junior Artico Cordeiro, Neusmar.

CRESCIMENTO DIRETO DE NANOESTRUTURAS DE MoS₂ EM SUBSTRATOS DE PAPEL UTILIZANDO A SÍNTESE HIDROTERMAL POR MICROONDAS: AJUSTE DE PROPRIEDADES E PRODUÇÃO DE SENSORES DE BAIXO CUSTO / Neusmar Junior Artico Cordeiro. - Londrina, 2021.

103 f. : il.

Orientador: Sidney Alves Lourenço.

Coorientador: Edson Laureto.

Coorientador: Rodrigo Ferrão Paiva Martins.

Tese (Doutorado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2021.

Inclui bibliografia.

1. MoS₂ - Tese. 2. Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas - Tese. 3. Fotosensores de baixo custo - Tese. 4. Nanomateriais - Tese. I. Alves Lourenço, Sidney. II. Laureto, Edson. III. Ferrão Paiva Martins, Rodrigo. IV. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. V. Título.

NEUSMAR JUNIOR ARTICO CORDEIRO

**CRESCIMENTO DIRETO DE NANOESTRUTURAS DE MoS₂ EM
SUBSTRATOS DE PAPEL UTILIZANDO A SÍNTESE
HIDROTERMAL POR MICRO-ONDAS: AJUSTE DE
PROPRIEDADES E PRODUÇÃO DE SENsoRES DE BAIXO CUSTO**

Tese de Doutorado apresentada ao curso de Pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Profa. Dra. Daniela da Silva Nunes Gomes
Universidade Nova de Lisboa

Prof. Dr. Carlos Eduardo Cava
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Marco Aurélio Toledo da Silva
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Alexandre Urbano
Universidade Estadual de Londrina

Londrina, 23 de julho de 2021

AGRADECIMENTOS

À minha família, que esteve pronta a fazer sacrifícios para o meu bem, me mostrando o caminho a ser seguido e estando ao meu lado, me dando forças para concluir cada desafio dessa caminhada acadêmica e científica que durou mais de uma década.

Ao meu primeiro orientador, Prof. Dr. José Leonil Duarte, que foi quem me introduziu nas pesquisas, me auxiliou nos primeiros desafios e esteve ao meu lado até o início do doutorado.

À meu orientador Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço, que neste período de trabalho sempre esteve disposto à ouvir minhas ideias, dividir o seu conhecimento e participar de cada etapa dessa pesquisa. Um modelo de pesquisador, professor e pessoa a ser seguido.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Edson Laureto, com quem convivo desde o início da minha caminhada na Universidade Estadual de Londrina. Professor, tutor, banca de mestrado e co-orientador foram as situações nas quais já nos encontramos, mas mais do que isso, sempre foi um amigo e companheiro de trabalho como poucos. Uma pessoa ímpar, com uma família linda, com quem aprendi muito.

Ao meu orientador em Portugal, Prof. Dr. Rodrigo Ferrão Paiva Martins, que aceitou me receber em seu grupo e dividir todo seu conhecimento. Graças ao senhor, vivi as melhores experiências acadêmicas e científicas da minha vida.

Ao Prof. Dr. Neri Alves, juntamente com toda sua equipe: Gabriel, Maíza, Maykel, Rogério e os demais. Pessoas incríveis que conheci, convivi e aprendi muito. Devo grande parte dessa minha caminhada à todos vocês.

Aos colegas de curso, que sempre caminharam ao meu lado, que sempre estiveram dispostos à dividir risadas, apoio, compreensão e problemas. Gostaria de agradecer principalmente à Aline Renata Novais Rodrigues, Guilherme Augusto Lisboa Nogueira e Renan Alves de Oliveira, os quais espero sempre levar como amigos.

Aos colegas do Laboratório de Óptica e Optoeletrônica, em especial aos meus amigos Felipe Barbosa Soares (juntamente à Amanda), Flavio Franchello e Ricardo Vignoto Fernandes.

Aos colegas do Laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturas, em especial à Beatriz Garcia e ao Filipe Bernardino, que sempre estiveram presentes para me socorrer em momentos difíceis.

Aos colegas do CENIMAT e CEMOP, por estarem dispostos à me acolher, me ajudar, me ensinar e fazer sentir-me em casa. Um agradecimento especial à Carolina Marques, que sempre arrumava um tempo para conversas científicas (ou não) durante o dia, à Cristina Gaspar,

que foi como uma mãe em solo Português, à Adriana Costa, com quem sempre pude contar em momentos alegres e tristes, ao Helder Alves, o *agroboy* português mais humilde e simpático que conheci, e à Inês Cunha e Tomás Freire, levarei vocês dois como irmãos para o resto da minha vida. À todos estes, obrigado por tudo *malta*, sinto saudades vossas.

Aos professores e técnicos do CENIMAT/CEMOP que estiveram presentes durante minha estadia. Em especial ao Prof. Pedro Barquinha e ao Prof. Luís Pereira, que supervisionaram meu trabalho e me ensinaram tanto, a Alexandra Gonçalves e Sónia Pereira, que tiveram grande paciência e confiança em mim, e à Profa. Dra. Daniela Gomes, uma pessoa que me apoiou, me deu forças e acreditou em mim todos os dias.

À Renata Mayumi Kariya, alguém com quem dividi tantos momentos nos últimos tempos. Uma pessoa doce, amorosa, carinhosa, cuidadosa e companheira. Todos meu melhores momento são com você, te amo.

À Maria Tsuyako Kariya, que me aceitou em sua casa, me confiou o seu bem mais precioso e acreditou em mim. Uma guerreira, mulher amada, sentimos sua falta.

À família Kariya por ter me aceitado de portas abertas. Principalmente à Kuni, Eidi, Murilo e Isa, por sempre abrirem as portas de sua casa para mim.

À CAPES e ao CNPQ, pelo suporte financeiro e apoio técnico concedido.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À Títi, nossa guerreira que amava tanto a vida.

CORDEIRO, Neusmar Junior Artico. **Crescimento direto de nanoestruturas de MoS₂ em substratos de papel utilizando a síntese hidrotermal por micro-ondas: ajuste de propriedades e produção de sensores de baixo custo.** 2021. 102 f. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Física) – Universidade Estadual de Londrina.

RESUMO

Os recentes avanços obtidos na produção e desenvolvimento de dicalcogenetos de metal de transição bi-dimensionais (2D TMDs) permitem a aplicação destes materiais, que possuem uma estrutura similar ao grafeno, em uma vasta quantidade de dispositivos, compondo promissoras tecnologias para aplicações optoeletrônicas. Neste trabalho, nanoestruturas de dissulfeto de molibdênio (MoS₂) foram crescidas diretamente em substratos de papel através da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. Técnicas de caracterização morfológica, estrutural e óptica – como microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia Raman – foram utilizadas para analisar as amostras sintetizadas. A variação dos parâmetros de síntese, como o tempo e a temperatura, permitiram a manipulação destas nanoestruturas durante o processo de crescimento, com a produção das fases metálica (1T) e semicondutora (2H). Utilizando este método de síntese, nanoestruturas bi-dimensionais de MoS₂ foram diretamente crescidas sobre substratos de papel. Os resultados de fotocondutividade mostraram que os fotodetectores interdigitais de MoS₂, sintetizados à 200 °C durante 120 minutos, podem apresentar Resposta de 290 mA/W com Detectividade de 1,8 x 10⁹ Jones e 37 % de eficiência quântica externa. As nanoestruturas de MoS₂ foram utilizadas como camada ativa na produção de fotodetectores de infra-vermelho próximo de baixo-custo, onde as melhorias e adaptações desse método de síntese permitem futuras aplicações diversas, como sensores de luz e umidade descartáveis, tecnologia de sensores em embalagens, RFIDs, dentre outras.

Palavras-chave: MoS₂; Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas; Fotosensores de baixo custo.

CORDEIRO, Neusmar Junior Artico. **Direct growth of MoS₂ nanostructures on paper substrates using microwave hydrothermal synthesis: tuning of properties and production of low-cost sensors.** 2021. 102 p. PhD Thesis (Physics Postgraduate Programme) – Universidade Estadual de Londrina.

ABSTRACT

Recent advances in the production and development of two-dimensional transition metal dichalcogenides (2D TMDs) allow applications of these materials, with a structure similar to that of graphene, in a series of devices as promising technologies for optoelectronic applications. In this work, molybdenum disulfide (MoS₂) nanostructures were grown directly on paper substrates through a microwave-assisted hydrothermal synthesis. The synthesized samples were subjected to morphological, structural, and optical analysis, using techniques such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Raman spectroscopy. The variation of synthesis parameters, as temperature and synthesis time, allowed the manipulation of these nanostructures during the growth process, with alteration of the metallic (1T) and semiconductor (2H) phases. By using this synthesis method, two-dimensional MoS₂ nanostructures were directly grown on paper substrates. The photoconductivity results showed that the interdigital MoS₂ photodetectors, synthesized at 200 °C for 120 min, can show a Responsivity of 290 mA/W with a Detectivity of 1.8×10^9 Jones and 37% of external quantum efficiency. The MoS₂ nanostructures were used as the active layer, to produce low-cost near-infrared photodetectors, where improvements and adaptations of this synthesis method allow for diverse future applications, such as disposable light and humidity sensors, sensor technology in packaging, RFIDs, among others.

Keywords: MoS₂; Microwave-assisted hydrothermal synthesis; Low-cost photosensors.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Estrutura hexagonal do grafeno em sua formação lamelar, com ligações químicas covalentes entre os átomos de carbono e ligações de van der Waals entre cada camada do material..... | 21 |
| Figura 2 – a) Tabela periódica com destaque para os metais de transição dos grupos IV, V e VI e os calcogênios, materiais componentes da estrutura dos TMDs e b) possíveis estruturas dos materiais componentes dos TMDs. | 22 |
| Figura 3 – Estrutura de bandas para amostras com (a) MoS ₂ bulk, (b) tricamada de MoS ₂ , (c) bicamada de MoS ₂ e (d) monocamada de MoS ₂ , destacando a transição do <i>gap</i> indireto para o <i>gap</i> direto com a diminuição do número de camadas empilhadas, fenômeno típico dos materiais componentes da família dos TMDs. (SPLENDIANI, 2010)..... | 23 |
| Figura 4 – Distribuição de alguns materiais componentes da família dos TMDs em função do valor de <i>bandgap</i> ao longo do espectro eletromagnético..... | 24 |
| Figura 5 – a) Estrutura lamelar do MoS ₂ com distância entre as camadas de 0,62 nm e b) geometrias das respectivas fases do MoS ₂ | 26 |
| Figura 6 – Conversão da fase 2H para a fase 1T com a utilização de tratamento térmico ou micro-ondas e conversão da fase 1T para a fase 2H com técnicas de intercalação de íons/moléculas..... | 26 |
| Figura 7 – Algumas das possíveis aplicações de nanoestruturas de MoS ₂ | 28 |
| Figura 8 – Esquema da síntese hidrotermal convencional, com a utilização de um reator de teflon dentro de uma autoclave de aço inox, aquecido por fonte de calor externa..... | 30 |
| Figura 9 – Esquema da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, com a utilização de um reator dentro de um equipamento com emissor de radiação micro-ondas para aquecimento.. | 30 |
| Figura 10 – Estrutura eletrônica de bandas com exemplos de a) transição eletrônica de <i>gap</i> direto, entre níveis da banda de valência e banda de condução na posição K da zona de Brillouin, e b) transição eletrônica de <i>gap</i> indireto, entre regiões da banda de valência e da banda de condução em diferentes posições da zona de Brillouin..... | 32 |
| Figura 11 – Diagrama da estrutura de fotodetectores do tipo fotodiodo..... | 33 |
| Figura 12 – Diagrama da estrutura de fotodetectores do tipo fotocondutor | 34 |
| Figura 13 – Estrutura e funcionamento de fotodetectores do tipo fototransistor | 34 |
| Figura 14 – Espectro eletromagnético das radiações segundo o comprimento de onda. | 35 |
| Figura 15 – Classificação dos fotodetectores infravermelho..... | 37 |

| | |
|---|----|
| Figura 16 – Padrão interdigital utilizado para produção dos fotodetectores de infravermelho | 44 |
| Figura 17 – Sistema SEM-FIB Cross-Beam Auriga, localizado no Laboratório de Nanofabricação, no CENIMAT..... | 45 |
| Figura 18 – Sistema X’Pert PRO MPD, localizado nas instalações do CENIMAT. | 46 |
| Figura 19 – Sistema micro-Raman inVia Reflex, localizado nas instalações do CENIMAT.. | 47 |
| Figura 20 – Foto a) papel antes da síntese e b) papel após a síntese com as nanoestruturas de MoS ₂ crescidas em sua superfície. | 49 |
| Figura 21 – Imagem de MEV a) da superfície e b) da secção transversal do substrato de papel puro..... | 50 |
| Figura 22 – Imagens de MEV das nanoestruturas de MoS ₂ crescidas diretamente sobre papel com temperatura de síntese de 190 °C e tempo de síntese de: (a) 30 minutos, (b) 45 minutos, (c) 60 minutos e (d) 120 minutos..... | 50 |
| Figura 23 – Imagens de MEV das nanoestruturas de MoS ₂ crescidas diretamente sobre papel com temperatura de síntese de 200 °C e tempo de síntese de: (a) 15 minutos, (b) 30 minutos, (c) 45 minutos, (d) 60 minutos e (e) 120 minutos. | 51 |
| Figura 24 – Imagens de MEV das nanoestruturas de MoS ₂ crescidas diretamente sobre papel com temperatura de síntese de 220 °C e tempo de síntese de: (a) 05 minutos, (b) 15 minutos, (c) 30 minutos, (d) 45 minutos, (e) 60 minutos e (f) 120 minutos. | 52 |
| Figura 25 – Difratogramas das nanoestruturas de MoS ₂ crescidas em substratos de papel com diferentes tempos e temperaturas de síntese. Para efeito de comparação também são apresentados os difratogramas do papel vegetal e do padrão do cartão JCPDS n° 37-1492 do 2H-MoS ₂ . Os picos identificados com círculos são referentes ao papel vegetal e o símbolo “#” é utilizado para identificar os picos em 9,3° e 18,6°..... | 53 |
| Figura 26 – Difratogramas das nanoestruturas de MoS ₂ crescidas em substratos de papel com diferentes tempos e temperaturas de síntese. Para efeito de comparação também são apresentados os difratogramas do papel vegetal e do padrão do cartão JCPDS n° 37-1492 do 2H-MoS ₂ . Os picos identificados com círculos são referentes ao papel vegetal e o símbolo “#” é utilizado para identificar os picos em 9,3° e 18,6°..... | 55 |
| Figura 27 – Difratogramas (linhas pretas) do papel vegetal e das nanoestruturas de MoS ₂ crescidas sobre papel vegetal, produzidas a 220 °C com tempos de síntese de 05, 15 e 30 minutos). As linhas verdes representam as gaussianas individuais utilizadas para o ajuste e as linhas vermelhas representam as curvas de ajuste..... | 56 |

| | |
|--|----|
| Figura 28 – Espectro Raman das amostras sintetizadas a 220 °C com tempos de síntese de (a) 05 e (b) 120 minutos. As linhas tracejadas destacam os picos referentes aos modos vibracionais J_1 , J_2 , J_3 , E_{2g}^1 e A_{1g} | 58 |
| Figura 29 – Mapeamento micro-Raman das amostras sintetizadas a 220 °C com tempos de síntese de (a) 05 minutos e (b) 120 minutos. Os mapeamentos destacadas em azul e verde representam as fases 1T e 2H, respectivamente, do MoS ₂ | 59 |
| Figura 30 – Foto do fotodetector produzido a partir das amostras de MoS ₂ crescidas diretamente sobre superfície do papel pela técnica hidrotermal assistida por micro-ondas. Os contatos interdigitais foram depositados pela técnica de serigrafia utilizando uma tinta à base de nanopartículas de prata..... | 60 |
| Figura 31 – Caracterização dos fotosensores de infra-vermelho produzidos a partir de amostras de MoS ₂ sintetizadas com diferentes tempos e temperaturas, sendo: a) i x V das amostras sintetizadas à 190 °C, b) i x V das amostras sintetizadas à 200 °C, c) i x V das amostras sintetizadas à 220 °C, d) cronoamperometria das amostras sintetizadas à 190 °C, e) cronoamperometria das amostras sintetizadas à 200 °C e f) cronoamperometria das amostras sintetizadas à 220 °C. As medidas de cronoamperometria foram realizadas com tensão de polarização de 4 V, com ciclos de iluminação de 40 s com potência da radiação incidente de 20 mW | 61 |
| Figura 32 – Gráficos de a) Resposta, a) EQE (<i>inset</i>) e b) Detectividade Específica em função do tempo de síntese para as amostras sintetizadas com temperaturas de 190 °C (triângulos vermelhos), 200 °C (círculos amarelos) e 220 °C (quadrados azuis). Para a análise de R foi utilizado 20 mW de potência da radiação incidente..... | 64 |
| Figura 33 – Espectro de absorção das AgNPs, componentes da tinta de prata utilizada na deposição dos eletrodos interdigitais, suspensas em solução de álcool isopropil. Em destaque com linhas tracejadas está a posição no espectro eletromagnético referente ao comprimento de onda do laser utilizado como fonte de radiação para as caracterizações dos fotosensores..... | 66 |
| Figura 34 – a) Relação entre a fotocorrente gerada e a potência da radiação incidente no fotosensor produzido a partir da amostra de MoS ₂ sintetizada à 200 °C durante 120 min, e ajuste utilizado para a análise desta relação (<i>inset</i>). Para esta análise foi utilizada uma tensão de polarização de 4 V. b) Relação entre os valores de Resposta, Detectividade Específica e EQE (<i>inset</i>) com a potência da radiação incidente no fotosensor produzido a partir da amostra de MoS ₂ sintetizada à 200 °C durante 120 min..... | 68 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Classificação das subdivisões da radiação infravermelho segundo a ABNT | 36 |
| Tabela 2 - Classificação das subdivisões da radiação infravermelho comumente utilizada em trabalhos apresentados na literatura..... | 36 |
| Tabela 3 - Temperaturas e tempos de síntese utilizados para o crescimento direto de nanoestruturas de MoS ₂ sobre substratos de papel a partir da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. | 49 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------------------|--|
| 2D | Bi-dimensional |
| A | Ampére |
| ALD | Deposição de Camada Atômica, do inglês <i>Atomic Layer Deposition</i> |
| BC | <i>Banda de Condução</i> |
| BV | <i>Banda de Valéncia</i> |
| cm | Centímetros |
| CVD | Deposição de Química em fase Vapor, do inglês <i>Chemical Vapor Deposition</i> |
| D* | Detectividade Específica |
| DRX | Difração de Raios X |
| EQE | Eficiência Quântica Externa, do inglês <i>External Quantum Efficiency</i> |
| G | Ganho ou Fotoganho |
| MEV | Microscopia Eletrônica de Varredura |
| min | Minuto |
| mW | MiliWatt |
| MoS ₂ | Dissulfeto de Molibdênio |
| nm | Nanometro |
| R | Resposta |
| TMD | Dicalcogenetos de Metais de Transição, do inglês <i>Transition Metal Dichalcogenides</i> |
| unid. arb. | Unidade Arbitrária |
| V | Volt |
| vdW | van der Walls |
| W | Watt |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 – INTRODUÇÃO | 16 |
| 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... | 20 |
| 2.1 – A REVOLUÇÃO DO GRAFENO | 20 |
| 2.2 – DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO..... | 22 |
| 2.3 – DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO (MoS₂)..... | 25 |
| 2.3.1 – Métodos de Síntese do MoS₂..... | 28 |
| 2.3.1.1 – Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas | 29 |
| 2.4 – FOTODETECTORES | 31 |
| 2.4.1 – Fotodiodos, Fototransistores e Fotocondutores | 32 |
| 2.4.2 – Fotodetectores de Infravermelho | 32 |
| 2.4.3 – Parâmetros e Figuras de Mérito de Fotodetectores | 37 |
| 2.4.1.1 – Fotocorrente | 38 |
| 2.4.1.2 – Corrente de Escuro..... | 38 |
| 2.4.1.3 – Ruído..... | 38 |
| 2.4.1.4 – Resposta..... | 39 |
| 2.4.1.5 – Detectividade Específica..... | 39 |
| 2.5 – ELETRÔNICA NO PAPEL..... | 40 |
| 2.5.1 – Propriedades Elétricas do Papel | 41 |
| 3 – MATERIAIS E MÉTODOS | 43 |
| 3.1 – PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS | 43 |
| 3.1.1 – Crescimento Direto de Nanoestruturas de MoS₂ Sobre Substrato de Papel..... | 43 |
| 3.1.2 – Produção dos Fotodetectores | 44 |
| 3.2 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO | 45 |
| 3.2.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura | 45 |
| 3.2.2 – Difração de Raios X..... | 45 |
| 3.2.3 – Espectroscopia Raman e micro-Raman | 46 |
| 3.2.4 – Caracterizações Elétricas | 47 |
| 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES | 48 |
| 4.1 –NANOESTRUTURAS DE MoS₂ SOBRE SUBSTRATO DE PAPEL | 48 |
| 4.1.1 – Caracterização por MEV | 49 |
| 4.1.2 – Caracterização por DRX | 55 |
| 4.1.3 – Caracterização por Raman e micro-Raman | 58 |
| 4.1.4 – Caracterizações dos Fotodetectores | 60 |
| 5 – CONCLUSÕES..... | 70 |

| | |
|---|-----------|
| 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 74 |
| APÊNDICE I..... | 92 |
| APÊNDICE II | 93 |

1 – INTRODUÇÃO

Com os avanços obtidos na área da nanotecnologia, principalmente àqueles relacionados à síntese e desenvolvimento de materiais nanoestruturados, a aplicação de nanomateriais tem sido uma das tecnologias mais exploradas durante os últimos anos. Um grande marco nesta área foi alcançado em 2004, com a exfoliação de uma única camada de grafite, o grafeno (NOVOSELOV, 2004).

Material de estrutura bidimensional (2D) que forma o grafite através da superposição de camadas fracamente ligadas, o grafeno foi amplamente explorado desde a sua descoberta, recebendo maior destaque na aplicação em dispositivos eletrônicos. Chamando atenção por seus altos valores de mobilidade, condutividade e flexibilidade mecânica, permitindo a aplicação em diferentes substratos, inclusive àqueles flexíveis, e oferecendo baixo custo de produção (SECOR, 2015), sua descoberta rendeu o prêmio Nobel da Física, em 2010, para Novoselov e Geim. Contudo, a ausência de um *band gap* intrínseco na estrutura do grafeno – mesmo com a possibilidade de criação de um *gap* por modificações químicas (LI, 2008) – limitou sua aplicação em certos dispositivos (CASTELLANOS-GOMEZ, 2012).

O surgimento deste problema, somado com os bons resultados obtidos a partir da aplicação do grafeno e o aumento no interesse em sistemas de materiais bi-dimensionais, culminaram em um grande interesse nas pesquisas de materiais nanoestruturados 2D, em uma área conhecida como “*beyond graphene*”. Com os avanços obtidos na área da nanotecnologia e a evolução das técnicas e metodologias de produção de nanoestruturas, diferentes materiais bi-dimensionais, com as mais diversas características estruturais e de condução, surgiram e foram explorados pela comunidade científica. Dentre todas estas novas nanoestruturas lamelares, a que surgiu como a mais forte candidata à complementar os importantes avanços obtidos pelo grafeno foi o dissulfeto de molibdênio (MoS₂). Sua forma natural *bulk*, o mineral molibdenita, é formado pelo empilhamento de lamelas de MoS₂, fracamente ligadas por forças de van der Waals, constituídas por duas camadas de átomos de molibdênio (Mo) intercaladas por uma camada de átomos de enxofre (S), em um arranjo trigonal prismático, fortemente ligadas por ligações covalentes. Com interessantes propriedades mecânicas e elétricas, como a transição de um *gap* indireto em seu estado *bulk* para um *gap* direto nas nanoestruturas bi-dimensionais do material, o MoS₂ ainda pode apresentar características semicondutoras, a partir de sua fase estável 2H, ou metálicas, a partir de sua fase instável 1T, mostrando-se um promissor candidato à diferentes aplicações em dispositivos.

Nanoestruturas de MoS₂ podem ser obtidas por métodos *top-down*, graças à fraca interação de van der Walls entre as lamelas do sólido extendido, como técnicas de exfoliação (LIU, 2014; VARRLA, 2015), ou por métodos de síntese *bottom-up*, como deposição de vapor químico (LIU, 2015) e métodos hidrotermais (FIRMIANO, 2012; FENG, 2013; SOLOMON, 2020). O método de síntese hidrotermal vem ganhando destaque junto à comunidade científica graças aos benefícios que oferece, como reduzidos tempos de síntese, menor consumo energético e maior homogeneização do aquecimento, além de todos àqueles já presentes no método convencional, como utilização de baixas temperaturas, utilização de água como solvente e ser ambientalmente correto. Além disso, o método hidrotermal permite o crescimento direto do material em diferentes substratos, possibilitando a obtenção de diferentes nanoestruturas (SAHATIYA, 2018) e sendo uma alternativa à métodos custosos de deposição e transferência de filmes, como o CVD, ALD, *sputtering*, dentre outros.

A utilização de um método de síntese simples, versátil e rápido vai de encontro com o interesse e necessidade cada vez maiores do desenvolvimento de sistemas eletrônicos de baixo custo, capazes de responderem às necessidades atuais da comunidade e a aptos à se comunicarem e proporcionarem a informação que os utilizadores buscam. Neste contexto, a utilização de substratos flexíveis, como biopolímeros ou papel (MARTINS, 2011a, 2011b), e técnicas de impressão, tais como serigrafia (GARCIA, 2019) e jato de tinta (SANTOS, 2015), tem chamado cada vez mais atenção da comunidade científica, que busca avanços nesta futura alternativa à eletrônica tradicional. Como resposta às exigências impostas por esse nova geração de dispositivos, a utilização de tecnologias de impressão em substratos flexíveis para produção de dispositivos e circuitos eletrônicos vem mostrando avanços nos últimos anos, com a impressão de dispositivos simples, como células solares (HASHMI, 2017), transistores de filmes finos (GREY, 2017) e dispositivos emissores de luz (ZHOU, 2017), permitindo a produção de circuitos integrados impressos, como telas sensíveis ao toque (EMAMIAN, 2017), displays flexíveis (HONG, 2017), identificadores de radio frequência (RIZMAN, 2017), dentre outros.

Dentre o grande número de dispositivos estudados e de interesse da eletrônica impressa e de substratos flexíveis, os detectores de infravermelho são componentes essenciais em circuitos aplicados em diferentes áreas, tais como sensoriamento remoto, diagnósticos médicos, monitoramento, segurança e sistemas de comunicação. Possuindo princípios de operação térmico, onde as propriedades físicas do material são alteradas devido ao aquecimento gerado pela radiação infravermelha incidente, ou quântico, onde há a interação entre a radiação infravermelha incidente e os portadores de carga do material (conhecidos como fotodetectores),

os princípios de funcionamento destes detectores de infravermelho são bem conhecidos e estabelecidos por teorias físicas. Portanto, os avanços na área destes dispositivos são geralmente relacionados com a otimização e refinamento de materiais e técnicas de produção.

A liga ternária HgCdTe é a mais utilizada na produção de fotodetectores intrínsecos (sem dopagem) de infravermelho de aplicação comercial. O material, apesar de apresentar altos valores de detectividade e faixa de funcionamento sintonizável, exige métodos de síntese custosos e baixa energia de ligação entre seus componentes, limitando suas aplicações e indo na direção contrária na busca de tecnologias de baixo custo e renováveis (RYZHII, 2003). Neste contexto, a produção de um material que possui promissoras propriedades elétricas e mecânicas, como o MoS₂, a partir de um método simples, de baixo custo e ambientalmente correto, como o método hidrotermal assistido por micro-ondas, mostra-se uma possível alternativa na construção de dispositivos que colaborem para o avanço na área da eletrônica sustentável.

Neste trabalho foram produzidas amostras de nanoestruturas de MoS₂ crescidas diretamente sobre substratos de papel vegetal pela técnica hidrotermal assistida por micro-ondas, utilizando diferentes temperaturas e tempos de síntese. A partir das amostras sintetizadas, foram produzidos fotodetectores de infravermelho próximo, utilizando a técnica de serigrafia para deposição de eletrodos interdigitais empregando uma tinta comercial composta por nanopartículas de prata. A síntese e caracterização da amostras, bem como a produção dos dispositivos, foi realizada no CENIMAT (Centro de Investigação de Materiais), localizada na Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, em Caparica-Portugal. A caracterização dos dispositivos foi realizada no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica da Universidade Estadual de Londrina e no Laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturas da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, ambos em Londrina-PR.

No capítulo 2 é apresentada a fundamentação teórica dos pontos mais importantes para o desenvolvimento do trabalho, como: a revolução causada pela descoberta do grafeno, os dícalcogenetos de metais de transição, as propriedades e métodos de síntese do MoS₂, a síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, a física dos fotodetectores, dentre outros.

No capítulo 3 é realizado uma breve descrição do processo de síntese das amostras e dos dispositivos produzidos. Além disso, são descritas as técnicas utilizadas na caracterização das amostras e dispositivos produzidos neste trabalho.

No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização das nanoestruturas de MoS₂ sintetizadas e dos dispositivos fotodetectores produzidos. A partir da análise dos resultados, foi possível obter um melhor entendimento sobre a relação dos

parâmetros de síntese utilizados e a produção das nanoestruturas de MoS₂ em substratos de papel pela técnica hidrotermal assistida por micro-ondas. Além disso, com a caracterização dos dispositivos produzidos, foi possível apontar os melhores parâmetros de síntese, dentre aqueles utilizados neste trabalho, para obtenção de um fotodetector com parâmetros de funcionamento otimizados.

No capítulo 5 é realizada uma recapitulação dos principais resultados e apresentadas as conclusões obtidas neste trabalho.

No capítulo 6 são apresentadas as referenciais utilizadas para a escrita e elaboração do trabalho.

No Apêndice I é apresentado a capa do artigo publicado na revista *Applied Sciences*, intitulado “*Fast and Low-Cost Synthesis of MoS₂ Nanostructures on Paper Substrates for Near-Infrared Photodetectors*”, utilizando os resultados apresentados neste trabalho.

No Apêndice II são apresentados os demais artigos publicados durante o período de doutorado do autor deste trabalho (2017-2021), como colaborador em áreas co-relacionadas, com foco em transferência de energia, física de dispositivos, dispositivos híbridos e nanomateriais.

2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será apresentada a fundamentação teórica utilizada para produção desta dissertação, onde busca-se discutir as principais características do material utilizado para o desenvolvimento do trabalho e dos dispositivos confeccionados utilizando o mesmo. Para isso, será realizada, primeiramente, uma breve discussão sobre os motivos do grande interesse atual em nanoestruturas de MoS₂, onde serão expostas suas principais características e métodos de síntese, seguido de uma abordagem sobre fotodetectores de infravermelho, sendo discutido os tipos, princípios de funcionamento e principais parâmetros para análise.

2.1 – A REVOLUÇÃO DO GRAFENO

No ano de 2004 os físicos russos André Geim e Konstantin Novoselov publicaram um trabalho relatando a descoberta de uma forma alotrópica, cristalina e bidimensional do carbono, trabalho este que lhes rendeu o prêmio Nobel de Física no ano de 2010. A dupla, que relatou que tal descoberta foi acidental, descreveu o elemento como uma monocamada de grafite, com espessura de um átomo, onde os átomos do elemento possuíam hibridização sp², estando fortemente ligados uns aos outros em um padrão hexagonal (NOVOSELOV, 2004). A partir daí, o grafeno se tornou um material de grande interesse da comunidade científica, que previa os grandes avanços que o promissor material causaria em diferentes áreas. O grafeno possui uma estrutura cristalina formada pelo empacotamento de lamelas ao longo de um eixo cristalográfico. Os átomos componentes de cada lamela de grafeno, que configuram uma estrutura hexagonal característica, interagem entre si através de fortes ligações covalentes. Em estruturas compostas por empilhamento de lamelas existe uma fraca interação entre os átomos de lamelas adjacentes, dada por ligações de van der Walls (YANG, 2018). A Fig. 1 ilustra a estrutura morfológica do grafeno.

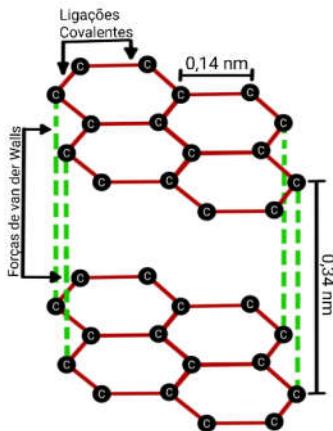


Figura 1 – Estrutura hexagonal do grafeno em sua formação lamelar, com ligações químicas covalentes entre os átomos de carbono e ligações de van der Waals entre cada camada do material.

Em um trabalho dedicado ao estudo do grafeno por Prezhdo e colaboradores, os autores ressaltam a variedade de novas propriedades físicas, químicas e mecânicas que o material apresenta, graças à junção de sua natureza bidimensional e os estados de valência do carbono, como altas condutividades elétricas e térmicas, transparência, flexibilidade, resistência e baixo custo de produção (PREZHDO, 2011; TORRISI, 2018). Apesar dos resultados e avanços alcançados devido à aplicação do grafeno em diferentes áreas, como: biomedicina (ESFANDIARI, 2021; LEBEDEV, 2021), eletrônica (LIANG, 2021; TAO, 2021), energia (KOPUKLU, 2021; TAO, 2021), membranas (NIE, 2021; ZHANG, 2021), sensores (OH, 2021; SALIH, 2021), etc (ZHU, 2010), a ausência de um *gap* de energia na estrutura deste material acaba restringindo sua aplicação em alguns dispositivos, como em fotodetectores por exemplo, devido à sua baixa responsividade intrínseca (SOLDANO, 2010; MOLITOR, 2011). Esta limitação levou à busca de novos materiais que possuíssem estruturas parecidas com a do grafeno, juntamente com propriedades que permitissem sua aplicação das mais diversas formas, nas mais diversas estruturas. Este interesse em similares do grafeno levou ao desenvolvimento e estudo de materiais como o nitreto de boro hexagonal (SONG, 2010), siliceno (VOGT, 2012), borofeno (MANNIX, 2018), fósforo negro (LI, 2014) e os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs, do inglês *Transition Metal Dichalcogenides*) (WANG, 2012), sendo este último amplamente explorado pela comunidade científica nos últimos anos, apresentando características interessantes para diversas aplicações.

2.2 – DICALCOGENETOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

Dividindo semelhanças com o grafeno, como a capacidade de formação de estruturas de monocamadas, produção de filmes finos, transparentes e flexíveis (DAS, 2014; ZHANG, 2015), a classe de materiais bidimensionais dos TMDs se destaca por possuir representantes, a depender de sua estrutura cristalográfica e morfológica, que podem ser caracterizados como metálicos, semi-metálicos, semi-condutores, isolantes e supercondutores, permitindo uma maior extensão de aplicação destes materiais em diferentes estruturas e dispositivos (WANG, 2012; CHOI, 2017).

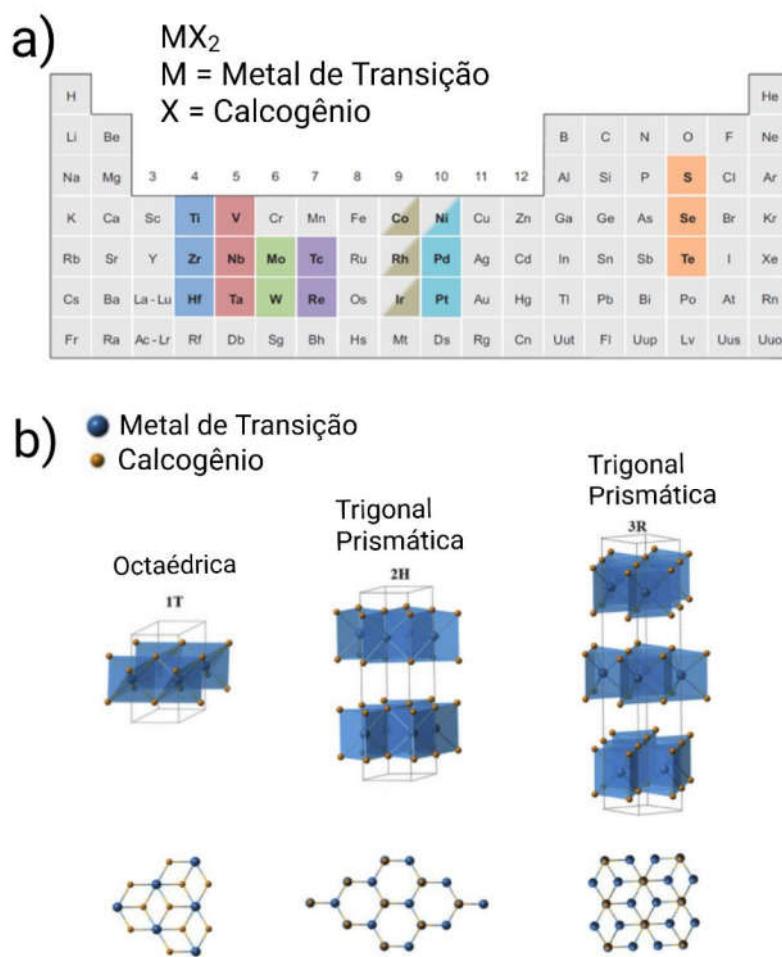


Figura 2 – a) Tabela periódica com destaque para os metais de transição dos grupos IV, V e VI e os calcogênios, materiais componentes da estrutura dos TMDs (JIN, 2018) e b) possíveis estruturas dos materiais componentes dos TMDs (TRAN, 2016).

Com uma fórmula genérica do tipo MX_2 (M um metal de transição dos grupos IV, V ou VI, e X um calcogênio) e uma estrutura cristalina de camadas intercaladas, do tipo X-M-X, fracamente acopladas, os TMDs podem apresentar estruturas trigonais prismáticas (hexagonais), octaédricas (tetragonais) e uma fase distorcida (romboédrica). Cada estrutura calcogênio-metal-calcogênio, organizadas ao longo do eixo-z, é considerada como um monocamada, onde cada monocamada pode ser ligada uma à outra, na forma calcogênio-calcogênio, por fracas interações de var der Walls (vdW), que permitem a exfoliação destes materiais para produção de monocamadas (WANG, 2012; MANZELI, 2017). Na Fig. 2.b são mostradas as diferentes geometrias apresentadas pelos materiais componentes dos TMDs, em seus polimorfismos, sendo conhecidas como fases 1T, 2H e 3R. Nesta nomenclatura, as letras correspondem à geometria da célula unitária (T – trigonal, H – hexagonal e R – romboédrica) enquanto os números indicam o número de camadas na célula unitária.

Uma característica comum dos TMDs é a presença de um *gap* do tipo indireto em seu estado *bulk*, apresentando uma variação dessa energia de *gap* com a variação do número de camadas empilhadas, resultando em um *gap* do tipo direto nas monocamadas destes materiais. Essa mudança na natureza da energia de *gap* ocorre devido à discretização de estados no ponto Γ com a diminuição de camadas (diminuição da interação dos átomos presentes na estrutura), ocasionadas pelo efeito de confinamento quântico. Analisando a estrutura de bandas de um material pertencente à classe dos TMDs, é possível observar a diminuição do potencial referente à transição indireta do material conforme há a diminuição do número de camadas, enquanto o potencial referente à transição direta (ponto K) se mantém aproximadamente constante, apresentando um maior destaque na estrutura monocamada (LI, 2007; MAK, 2010; SPLENDIANI, 2010), como pode ser observado na Fig. 3.

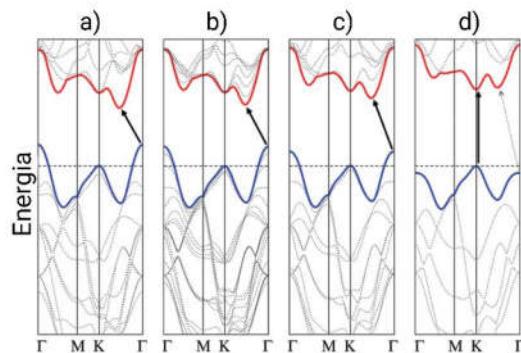


Figura 3 – Estrutura de bandas para amostras com (a) MoS_2 bulk, (b) tricamada de MoS_2 , (c) bicamada de MoS_2 e (d) monocamada de MoS_2 , destacando a transição do *gap* indireto para o *gap* direto com a diminuição do número de camadas empilhadas, fenômeno típico dos materiais componentes da família dos TMDs. (SPLENDIANI, 2010).

Com um grande interesse nessa classe de materiais nos últimos anos, é esperado o respectivo aumento de interesse pelas técnicas de produção utilizadas para obtenção dos TMDs, buscando um produto final cada vez mais uniforme, para obtenção de resultados mais controlados e, principalmente, maior número de estruturas com monocamadas/poucas camadas. Como já é sabido sobre a produção de nanoestruturas, é possível a utilização de métodos *top-down*, como exfoliação mecânica e líquida (AN, 2018; ZHANG, 2020), e *bottom-up*, como deposição de vapor químico (CVD, do inglês *Chemical Vapor Deposition*) (WONG, 2016) e método hidrotermal (CHEN, 2001), para produção dos TMDs. O método de exfoliação mecânica foi amplamente utilizado pela alta taxa de produção de monocamadas dos materiais, porém apresentando dificuldades na escalabilidade da técnica e no controle sistemático na espessura dos cristais obtidos. A técnica de exfoliação líquida apresenta bons métodos para o aumento de escala de utilização, além de permitir aplicações adicionais como métodos de intercalação durante a exfoliação, porém apresentando um baixa pureza do produto final. O método *bottom-up* de CVD ainda é bastante utilizado na produção dos TMDs, devido à sua facilidade de aplicação em grande escala e boa dispersão do tamanho das folhas obtidas, porém ainda apresenta pontos negativos importantes, como a baixa uniformidade do filme produzido, alto custo e complexidade da técnica e dificuldade da obtenção controlada de monocamadas dos materiais. Um dos métodos mais utilizados na literatura para a produção dos TMDs é o método hidrotermal, conhecido pela facilidade e baixo custo da síntese, este método, assim como o CVD, oferece boa dispersão e controle de tamanhos das folhas, além de permitir a produção do material disperso em água (ou solventes, no caso do método solvotermal) ou crescido diretamente em substratos diversos, porém ainda esbarrando na dificuldade de produção de monocamadas do material (HAN, 2015; CHOI, 2017; SINGH, 2018).

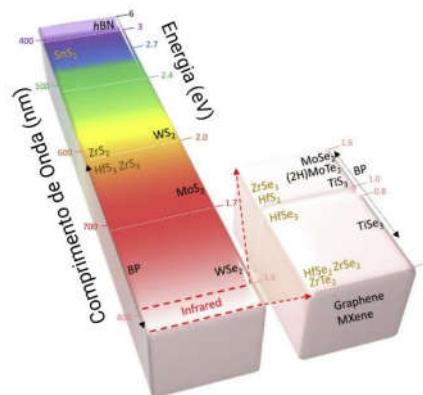


Figura 4 – Distribuição de alguns materiais componentes da família dos TMDs em função do valor de *bandgap* ao longo do espectro eletromagnético.

Com uma vasta biblioteca de materiais, possuindo valores da *bandgap* que cobrem toda a região do visível e infravermelho do espetro eletromagnético, como apresentado na Fig. 4, e a possibilidade da produção de heteroestruturas com propriedades únicas, como alta resistência mecânica, estrutura eletrônica com propriedades físicas sintonizáveis, transparência óptica, alta capacidade como sensores e possibilidade de deposição/produção em substratos flexíveis (CHOI, 2017), a classe dos TMDs tornaram-se atraentes candidatos para diferentes aplicações, como eletrônica (JARIWALA, 2014), fotônica (THAKAR, 2020), sensores (PING, 2017), armazenamento de energia (CHOUDHARY, 2018), dentre outras (CHOI, 2017).

2.3 – DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO (MoS_2)

Sendo um dos componentes da família dos TMDs que mais tem chamado a atenção de pesquisadores de diversas áreas, o dissulfeto de molibdênio (MoS_2) pode ser encontrado na natureza, em sua forma *bulk*, como um mineral denominado molibdenita, sendo abundante em várias partes do mundo (LANSDOWN, 1999). Apesar de relatos da Grécia e Roma antigas mostrarem que as propriedades lubrificantes do MoS_2 são conhecidas há mais de 2000 anos, apenas após o século XIX que o material foi explorado como lubrificante sólido, onde sua estrutura cristalina lamelar foi então estudada e explorada (LANSDOWN, 1999). Pertencente ao grupo dos TMDs, que possuem características similares ao grafeno, o MoS_2 é um material lamelar de estrutura hexagonal com a intercalação de camadas de átomos de molibdênio e enxofre (do tipo S – Mo – S), compostas por átomos de Mo(+4) e S(-2) fortemente ligados por ligações covalentes, com distância entre camadas de aproximadamente 0,62 nm (RASAMANI, 2017). Como característica comum dentre os materiais de estrutura lamelar, que possuem fracas ligações de van der Walls entre átomos de lamelas adjacentes (GUO, 2016), é possível realizar a clivagem destas camadas para obtenção de monocamadas atômicas. Em monocamadas destes materiais ocorre o efeito de confinamento de uma das dimensões, sendo então classificados como materiais bidimensionais (2D) (LI, 2007).

Assim como grande parte dos TMDs, o MoS_2 pode ser encontrado em três diferentes formas, conhecidas como fases 1T, 2H e 3R. As fases 2H e 3R são termodinamicamente estáveis e possuem características semicondutoras, sendo o 2H- MoS_2 a fase mais predominante na natureza, enquanto a fase 1T possui características metálicas, hidrofóbicas e metaestáveis (KUC, 2015; HAN, 2016). Na Fig. 5.a e 5.b são mostradas representações da estrutura lamelar, destacando a distância entre camadas, do MoS_2 -2H e as geometrias apresentadas por cada uma das possíveis fases assumidas pelo material.

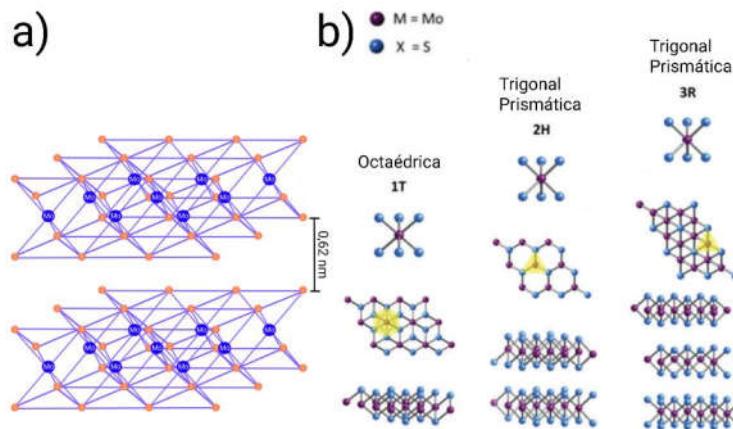


Figura 5 – a) Estrutura lamelar do MoS₂ com distância entre as camadas de 0,62 nm e b) geometrias das respectivas fases do MoS₂ (TOH, 2016).

Em trabalhos presentes na literatura, é comum o uso de temperatura (WYPYCH, 1992) e radiação micro-ondas (XU, 2016) para a conversão da fase 1T para 2H, buscando a produção de nanoestruturas mais estáveis. Como é sabido que a conversão entre as fases 2H e 1T ocorre devido ao deslocamento dos planos atômicos de Mo e S entre si (LIN, 2014), esta conversão também é explorada em trabalhos na literatura, onde são utilizadas técnicas de intercalação iônica para a conversão da fase 2H para 1T, buscando uma alteração na geometria do material (de trigonal prismático da fase 2H para octaédrica da fase 1T) a partir da inserção de íons/moléculas entre as camadas do material (MIAO, 2016; GENG, 2017). Esta conversão entre fases do material busca a obtenção de nanoestruturas de MoS₂ com fase 1T estáveis, permitindo uma maior exploração da fase 1T em dispositivos eletro-ópticos. A Fig. 6 ilustra a utilização do processo de intercalação para a conversão da fase 2H para 1T, bem como a utilização do processo de annealing para a conversão da fase 1T para 2H.

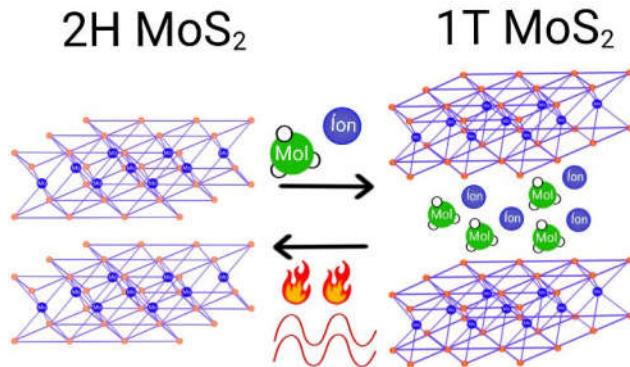


Figura 6 – Conversão da fase 2H para a fase 1T com a utilização de tratamento térmico ou micro-ondas e conversão da fase 1T para a fase 2H com técnicas de intercalação de íons/moléculas.

São relatadas na literatura variações nas características ópticas e eletrônicas do MoS₂ com a variação do número de camadas empilhadas do material. Assim como observado para os materiais componentes da família dos TMDs, o MoS₂ apresenta uma alteração da natureza do *bandgap* de energia com a diminuição do número de camadas do material, onde encontra-se valores de *bandgap* de 1,20 eV (*gap* indireto) e 1,89 eV (*gap* direto) para a estrutura *bulk* e a monocamada de MoS₂, respectivamente (EDA, 2011; MUNKHBAYAR, 2018), devido ao efeito de confinamento que ocorre com a diminuição de camadas empilhadas (NEVILLE, 1976). Esta variação de natureza e valores de *bandgap* nas nanoestruturas de MoS₂ impactam diretamente nas características ópticas do material, como relatado no trabalho de Mak e colaboradores (MAK, 2010), onde é demonstrado a variação de intensidade e perfil do espectro de fotoluminescência (PL) de amostras de MoS₂ com diferentes números de camadas empilhadas sendo é possível observar o aumento de intensidade (maior que 100 vezes) no espectro de PL com a diminuição de seis camadas para a monocamada de MoS₂, além do aumento de intensidade e o completo desaparecimento dos picos referentes às transições direta e indireta, respectivamente. Segundo trabalho publicado por Munkhbayar e colaboradores, também é possível observar uma variação no espectro Raman do MoS₂ com a variação do número de camadas empilhadas. Com a diminuição do número de camadas, ocorre um deslocamento para o vermelho da banda E¹_{2g} (referente à vibração Mo-S no plano basal) e um deslocamento para o azul da banda A_{1g} (referente à vibração Mo-S fora do plano basal) (MUNKHBAYAR, 2018). Ainda sobre o espectro Raman, Geng e colaboradores apresentam em seu trabalho os espectros Raman para as fases 1Te 2H de nanoestruturas de MoS₂, destacando a diferença dos picos característicos presentes nas diferentes fases do material (GENG, 2017).

Possuindo uma alta mobilidade de portadores, forte efeito de confinamento de elétron-buraco, característica de condução tipo-n e alta concentração de portadores ($10^2 - 10^3 \text{ cm}^{-2}$) (EDA, 2011; MUNKHBAYAR, 2018; DAS, 2013; WANG, 2014), além da possibilidade de variação de suas características a partir do controle do número de camadas e da formação das fases 1T e 2H, o MoS₂ tem se mostrado um material potencial para aplicações como reação de produção de hidrogênio (BOLAR, 2021; QIN, 2021), transistores de filmes finos (CAN, 2021; KUMAR, 2021), baterias de íons-lítio (LIU, 2020; ZHAO, 2020) e íon-sódio (DAI, 2021; LUO, 2021), sensores de gás (KUMAR, 2021; LIU, 2021) e fotodetectores (LI, 2021; SELAMNENI, 2021). A Fig. 7 ilustra as possíveis aplicações do MoS₂ em diferentes áreas de interesse tecnológico.

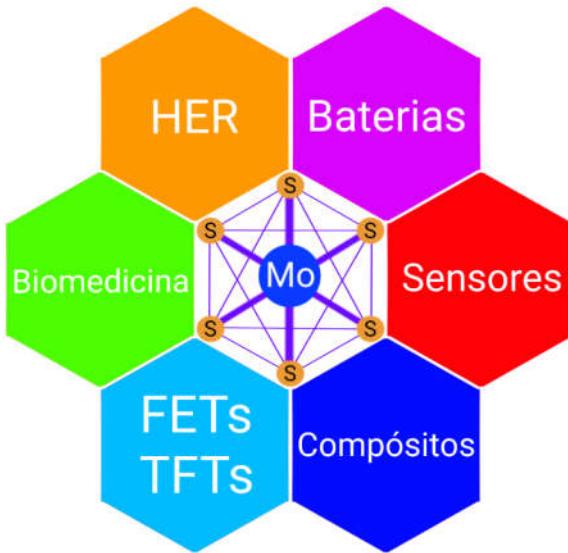


Figura 7 – Algumas das possíveis aplicações de nanoestruturas de MoS_2 .

Algumas características específicas do MoS_2 , como o aumento do valor de PLQY (uma variação de aproximadamente 10^3 no valor da PLQY é observado com a variação de seis camadas empilhadas para uma monocamada) (MAK, 2010), variação de sua natureza e valor de *gap* com a diminuição do número de camadas empilhadas do material e a capacidade de absorção de 5 a 10 % da luz incidente dentro de 1 nm de uma monocamada (BERNARDI, 2013) tem resultado na grande utilização de nanoestruturas de MoS_2 em aplicações e dispositivos optoeletrônicos de alta performance, como fotocatálise (LI, 2018), produção de hidrogênio (WAN, 2018), fototransistores (CHOI, 2012) e fotodetectores (WANG, 2015).

2.3.1 – Métodos de Síntese de MoS_2

Fazendo parte da família dos TMDs, nanoestruturas de MoS_2 podem ser produzidas por diferentes métodos de síntese, tanto por rotas *bottom-up* quanto *top-down*. Na literatura, os métodos de síntese mais utilizados para a produção de nanoestruturas de MoS_2 são exfoliação (mecânica e líquida) (LIU, 2014; VARRLA, 2015), CVD (LIU, 2015) e métodos hidrotermais (PENG, 2001; SOLOMON, 2020).

Cada um dos métodos de síntese ainda permitem recursos que auxiliam a produção das nanoestruturas desejadas, como a utilização de surfactantes (CHU, 2020), controle de parâmetros, produção do material direto no substrato (SAHATIYA, 2018), dentre outros.

Juntamente com os métodos de síntese aplicados, pode-se utilizar técnicas de exfoliação (COLEMAN, 2011; JAWAID, 2016) (como exfoliação por ultrassom através de cubas ou

ponteiras) - para sínteses que resultam em nanoestruturas dispersas em solução - para obtenção de nanoestruturas com poucas ou monocamadas de MoS₂.

2.3.1.1 – Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas

Definido como um método de síntese onde uma reação química homogênea ou heterogênea ocorre em ambiente fechado na presença de água em temperatura acima da temperatura ambiente e com pressão maior que 1 atm (YOSHIMURA, 2008), o método hidrotermal é conhecido por ser ambientalmente correto, devido ao seu baixo consumo de energia, utilização de baixas temperaturas, utilização de água como solvente e, em grande parte das vezes, não gerar resíduos tóxicos.

O método hidrotermal ainda permite recursos durante o processo de síntese, como a utilização de surfactantes/passivantes, produção de heteroestruturas, possibilidade de escalonamento do processo de síntese e permite o crescimento direto das nanoestruturas em diferentes substratos, sendo uma alternativa para a não utilização de métodos de deposição ou custosos e complicados métodos de transferência. Além disso, este método apresenta alta sensibilidade aos parâmetros de síntese (temperatura, tempo e pressão), bem como às características químicas da solução (pH, força iônica, concentrações, etc.), apresentando diferentes resultados de morfologia e rendimento em função destes parâmetros. O método hidrotermal convencional, onde geralmente utiliza-se um reator de teflon dentro de uma autoclave de aço inox com aquecimento externo proveniente de um forno/mufla, é o mais utilizado na literatura para produção de nanoestruturas de MoS₂. Com sínteses de duração entre 20-24 horas, utilizando temperaturas que variam entre 190 °C – 220 °C (SAHATIYA, 2018; LEE, 2016), é reportada a obtenção de nanoestruturas de MoS₂ dispersas em água, com perfil de nano-microflores, ou diferentes nanoestruturas de MoS₂ crescidas diretamente em diferentes substratos, com diferentes perfis para cada substrato. A Fig. 8 ilustra o método de síntese hidrotermal convencional, ilustrando o processo onde uma fonte de calor externa esquenta as paredes da autoclave, que transfere esse calor para a solução (aquecimento de fora para dentro).

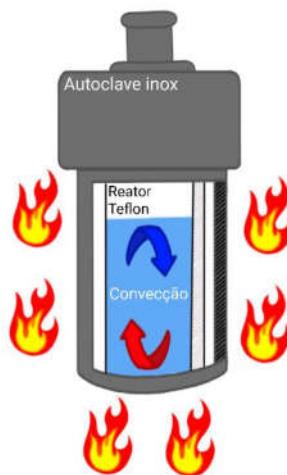


Figura 8 – Esquema da síntese hidrotermal convencional, com a utilização de um reator de teflon dentro de uma autoclave de aço inox, aquecido por fonte de calor externa.

O método hidrotermal assistido por micro-ondas surge como uma alternativa ao método convencional, entregando um consumo de energia ainda menor, devido aos menores tempos de síntese alcançados com a utilização deste método, além de oferecer uma maior homogeneização do aquecimento proveniente da radiação micro-ondas, conhecido como aquecimento molecular (PIMENTEL, 2014; GAO, 2015). A Fig. 9 ilustra o método de síntese hidrotermal assistido por micro-ondas, onde uma fonte micro-ondas transfere energia/calor diretamente para a solução dentro do reator.

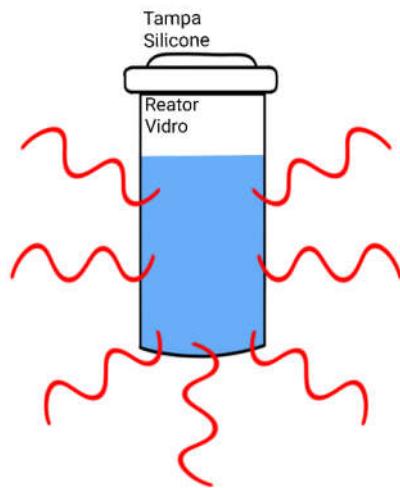


Figura 9 – Esquema da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas, com a utilização de um reator dentro de um equipamento com emissor de radiação micro-ondas para aquecimento.

A ação direta da radiação de micro-ondas na solução de síntese interfere no aquecimento abrupto e estabilização da temperatura, além de poder contribuir na dissociação e formação de compostos na reação de síntese. A alta taxa de aquecimento altera a cinética de síntese, em

relação ao método convencional, contribuindo para a formação de uma maior densidade de núcleos, que irão gerar nanopartículas de menor tamanho (KOMARNENI, 2008).

2.4 – FOTODETECTORES

Com o avanço dos estudos de materiais nos últimos anos, cada vez mais novos materiais, com propriedades diferentes e específicas, tem chamado a atenção de pesquisadores no mundo, que buscam aplicações novas e mais eficientes para cada material estudado. Uma das características importantes na escolha da aplicação de um material na construção de um dispositivo optoeletrônico é qual tipo de transição eletrônica entre níveis de energia (emissão, emissão estimulada e absorção) será explorada.

Dispositivos que sofrem alterações de suas propriedades a partir da interação entre um fóton de radiação incidente e os portadores de carga da estrutura eletrônica do material componente de sua região ativa são chamados de detectores de fotodetectores.

Também conhecidos como detectores de efeito quântico ou detectores fotônicos, os fotodetectores são construídos, em sua maioria, a partir de materiais semicondutores intrínsecos, onde a interação do fóton de radiação incidente com os portadores de carga promovem a transição de portadores de um nível da banda de valência para um nível da banda de condução do material, ou extrínsecos, onde a transição ocorre para/a partir de níveis de energia intermediários gerados pela presença de dopantes no material.

A natureza do *gap* do material semicondutor componente da região ativa do fotodetector, quanto *gap* direto ou indireto, também influencia no funcionamento do dispositivo. Materiais semicondutores de *gap* direto, onde os níveis da banda de condução e da banda de valência apresentam o mesmo valor de vetor de onda, geralmente são mais utilizados na produção de dispositivos fotônicos do que aqueles materiais de *gap* indireto, onde a transição ocorre entre regiões da banda de valência e banda de condução com diferentes valores de vetor de onda, sendo necessária a intermediação de um fônon na rede cristalina do material. Na Fig. 10 é apresentado um exemplo e transições de *gap* direto e indireto em uma estrutura eletrônica de bandas, considerando uma aproximação de bandas parabólicas.

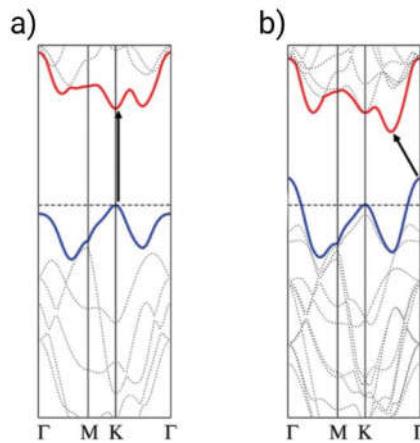


Figura 10 – Estrutura eletrônica de bandas com exemplos de a) transição eletrônica de *gap* direto, entre níveis da banda de valência e banda de condução na posição K da zona de Brillouin, e b) transição eletrônica de *gap* indireto, entre regiões da banda de valência e da banda de condução em diferentes posições da zona de Brillouin.

2.4.1 – Fotodiodos, Fototransistores e Fotocondutores

Com a possibilidade de utilizar materiais com diferentes propriedades de condução e diferentes naturezas de *gap*, a estrutura utilizada na produção destes fotocondutores influenciam em quais tipos de processos que o dispositivo apresentará em seu funcionamento. Os tipos mais comuns de fotocondutores produzidos são os fotodiodos, fototransistores e fotocondutores.

Em fotodetectores do tipo fotodiodo, portadores de carga excitados gerados após a interação do dispositivo com fótons da radiação incidente são transportados para os eletrodos por um campo elétrico interno, produzido por junções do tipo P-N ou do tipo Schottky dentro da estrutura do dispositivo. Neste tipo de fotodetectores, os rápidos tempos de resposta obtidos são determinados pelo tempo de trânsito dos portadores de carga, definidos pela Eq. 1:

$$\tau_{trânsito} = \frac{L^2}{\mu V_{bi}}, \quad (1)$$

onde L é a comprimento do canal, μ é a mobilidade dos portadores e V_{bi} é o potencial interno através da junção. Na literatura é possível encontrar fotodiodos à base de grafeno com mobilidade de portadores na ordem de $10^3 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (MUELLER, 2010; GAN, 2013), resultando portanto em dispositivos com tempos de resposta ultrarrápidos. No entanto, os fotodiodos geralmente apresentam baixos valores de características de funcionamento ligados à eficiência (ganho unitário), com exceção àqueles que utilizam métodos de multiplicação de

portadores gerados por fôtons único – como efeito avalanche – que ainda sofrem pelas altas tensões necessárias para a ativação destes efeitos (LEI, 2015; ATALLA, 2017).

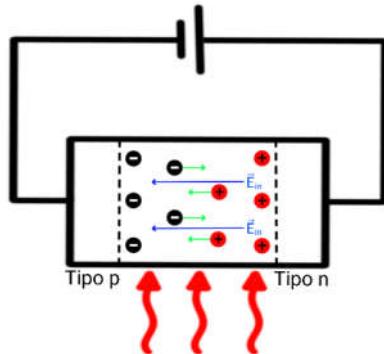


Figura 11 – Diagrama da estrutura de fotodetectores do tipo fotodiodo.

Os fotodetectores do tipo fotocondutores utilizam uma tensão de polarização externa para a criação de uma fotocorrente a partir dos portadores de carga excitados gerados pela interação dos portadores de carga do material com os fôtons da radiação incidente no dispositivo. Estes dispositivos apresentam um interessante mecanismo de ganho, onde portadores de carga percorrem todo o circuito externo antes de sofrer o processo de recombinação, permitindo uma espécie de efeito de multiplicação de portadores gerados por fôtons único, resultando em características de funcionamento muito mais eficientes do que aqueles apresentados por fotodiodos (KONSTANTATOS, 2010; KUFER, 2016). Este mecanismo de ganho, chamado de Ganho Fotocondutivo ou Fotoganho, é descrito pela Eq. 2:

$$G = \frac{\tau_{vida}}{\tau_{trânsito}}, \quad (2)$$

onde τ_{vida} é o tempo de vida do portador no estado excitado e $\tau_{trânsito}$ é o tempo de trânsito do portador de carga no circuito, descrito anteriormente pela Eq. 1. A presença de armadilhas de carga na estrutura destes dispositivos aprisionam um tipo de portador de carga gerado, aumentando o tempo de vida do portador de carga oposto no estado excitado do material, permitindo que este portador recircule o circuito externo até o processo de recombinação. Portanto, a presença de armadilhas aumentam o efeito de Fotoganho em fotocondutores, resultando em altos valores de eficiência, porém estes sistemas apresentam longos tempos de resposta.

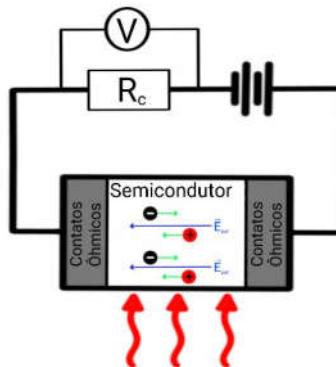


Figura 12 – Diagrama da estrutura de fotodetectores do tipo fotocondutor.

Neste tipo especial de fotocondutores, é adicionado à estrutura do dispositivo um eletrodo adicional (porta), que permanece isolado da camada ativa semicondutora por uma fina camada de material dielétrico. Este tipo de estrutura de fotodetector, conhecido como fototransistor, tem como objetivo diminuir os valores de corrente de fuga, através de uma modulação da densidade de corrente na camada semicondutora através de uma tensão aplicada na porta, enquanto permanece apresentando os resultados de ganho característicos dos dispositivos fotocondutores. Trabalhos da literatura que apresentam este tipo de dispositivo fotodetector, que podem apresentar estruturas mais sofisticadas que os tipos citados anteriormente, costumam apresentar altos valores de eficiência e baixos valores de corrente de fuga (BUSCEMA, 2015; POSPISCHIL, 2016).

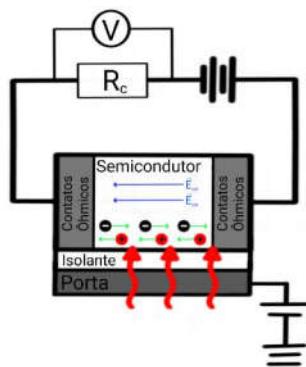


Figura 13 – Estrutura e funcionamento de fotodetectores do tipo fototransistor.

2.4.2 – Fotodetectores de Infravermelho

Em 1800, com o objetivo de medir a distribuição de calor da luz do Sol, William Herschel construiu um experimento para decompor a luz solar, a partir de um prisma, e utilizou termômetros de mercúrio com bulbos negros como detector. A partir dos resultados obtidos, o astrônomo inglês observou um grande aumento de temperatura na região do espectro

eletromagnético além do vermelho (região menos energética), denominando a radiação desta região do espectro como “raios invisíveis” e “calor escuro” (HUDSON, 1969).

Com a descoberta do efeito termoelétrico por Thomas Seebeck em 1821, uma série de avanços foram realizados nos anos seguintes, como a produção do primeiro sensor térmico por contato (termopar) em 1829 por Leopoldo Nobili, e a primeira termopilha em 1833, produzida a partir de termopares em série, por Macedonio Melloni (HUDSON, 1969).

Os períodos de guerra foram períodos de grandes avanços para a evolução de fotodetectores de radiação infravermelha, à princípio por motivos militares, onde pode-se citar o desenvolvimento do primeiro fotodetector sensível à radiação infravermelha durante a I Guerra Mundial, por Theodore Case (HUDSON, 1969), e os avanços gerais em relação à pesquisa e desenvolvimento de materiais semicondutores e circuitos integrados obtidos durante a II Guerra mundial (ROGALSKI, 2003).

Após os avanços alcançados durante os períodos de guerra, inicialmente motivados por aplicações militares mas logo transferidos para as esferas científicas e industriais, busca-se cada vez mais a obtenção de dispositivos que atendam às necessidades atuais, como dispositivos mais eficientes, flexíveis, amigáveis ao meio ambiente, dentre outros (ROGALSKI, 2003; MARTYNIUK, 2014; YADAV, 2021).

Localizada entre as regiões de radiação visível e radiação micro-ondas, a região do infravermelho abrange as radiações com comprimento de onda de 700 a 10000 nm, que podem, segundo a norma ABNT (2006) (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2006), ser subdivididas em cinco diferentes categorias segundo o valor de comprimento de onda, como mostrado na Tabela 1.

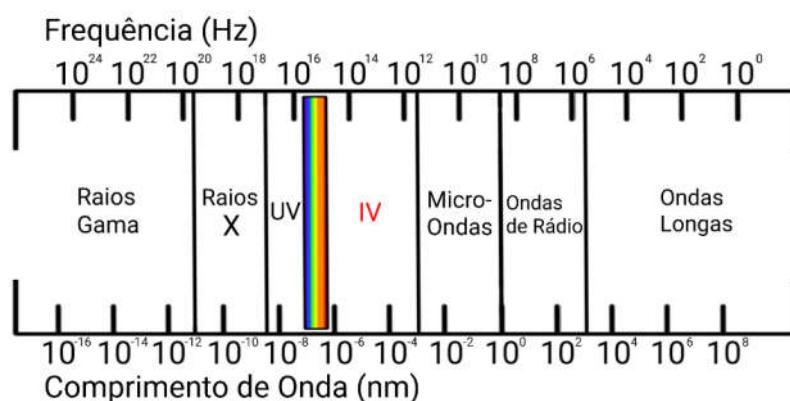


Figura 14 – Espectro eletromagnético das radiações segundo o comprimento de onda.

Tabela 1 – Classificação das subdivisões da radiação infravermelho segundo a ABNT.

| Faixa | Comprimento de onda (nm) |
|------------------------------|--------------------------|
| Infravermelho muito próximo | 780 – 1100 |
| Infravermelho próximo | 1101 – 3000 |
| Infravermelho médio | 3001 – 6000 |
| Infravermelho distante | 6001 – 15000 |
| Infravermelho muito distante | 15001 – 1000000 |

Porém, em trabalhos encontrados na literatura, usa-se uma diferente subdivisão da região de radiação infravermelha (BYRNES, 2008), apresentada na Tabela 2, relacionada com a resposta de detectores de radiação infravermelha. Essa será a subdivisão adotada neste trabalho.

Tabela 2 – Classificação das subdivisões da radiação infravermelho comumente utilizada em trabalhos apresentados na literatura.

| Faixa | Comprimento de onda (nm) |
|------------------------------|--------------------------|
| Infravermelho próximo | 700 – 1100 |
| Infravermelho de onda curta | 1101 – 3000 |
| Infravermelho médio | 3001 – 8000 |
| Infravermelho distante | 8001 – 12000 |
| Infravermelho muito distante | 12001 – 3000000 |

Como dito anteriormente, o processo de absorção é responsável pelo funcionamento de um fotodetector. Dessa forma, o objetivo dos fotodetectores de radiação infravermelha é absorver fótons incidentes de comprimento de onda na região de interesse e gerar algum tipo de resposta para este processo, geralmente um sinal elétrico, que pode ser detectado, amplificado, filtrado e processado a partir de sistemas eletrônicos. Os fotodetectores podem ser ainda divididos em três subcategorias, segundo sua estrutura e sua forma de funcionamento.

É importante notar que além da divisão dos fotodetectores em fotoemissivos, fotocondutivos e fotovoltaicos, estes dois últimos ainda podem ser classificados como intrínsecos ou extrínsecos, dependendo da presença ou não, respectivamente, de impurezas na camada ativa semicondutora destes dispositivos (SCLAR, 1980).

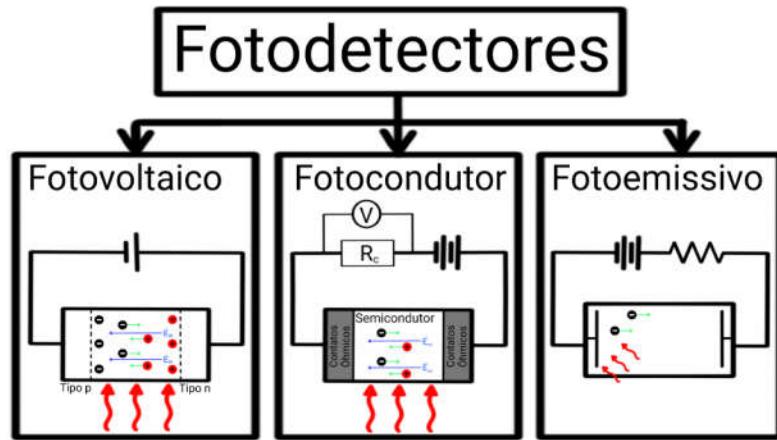


Figura 15 – Classificação dos fotodetectores infravermelhos.

Em detectores fotoemissivos, a radiação infravermelha é absorvida por um photocátodo que libera elétrons em direção ao ânodo, gerando assim uma corrente proporcional ao fluxo de fótons absorvidos pelo material. A limitação da utilização deste dispositivo, que é montado em um tubo com vácuo, é a necessidade de uma alta energia da radiação incidente para obtenção de sinal (ZWICKER, 1980).

Os detectores fotovoltaicos são conhecidos por suas típicas estruturas de junção p-n ou p-i-n, que geram uma resposta de variação de tensão/corrente conforme ocorre o processo de absorção de radiação infravermelha em sua camada ativa, funcionando em conjunto com um sistema de leitura que pode atuar ou não com uma tensão de polarização (REINE, 1981).

Em detectores fotocondutivos, como explicado na seção 2.4.1, utiliza-se camadas ativas semicondutoras que propiciem um aumento na condutividade com a incidência de radiação. Atuando juntamente com um sistema de leitura que fornece uma tensão de polarização, é observado um aumento no sinal de saída proporcional à incidência de radiação no dispositivo, proveniente dos pares elétron-buraco gerados a partir da absorção destes fótons (LONG, 1980).

2.4.3 – Parâmetros e Figuras de Mérito de Fotodetectores

Para um melhor entendimento dos fotodetectores é importante o conhecimento de alguns parâmetros de funcionamento e de análise destes dispositivos, cujos principais utilizados neste trabalho serão apresentados nesta seção.

2.4.3.1 – Fotocorrente

Com a incidência de fótons de comprimentos de onda de interesse no fotodetector, ocorre, a partir do processo de absorção óptica, a promoção de elétrons da banda de valência (estado de menor energia) para a banda de condução (estado de maior energia) do(s) material(ais) componentes da camada ativa do dispositivo. Com a repetição deste processo de absorção/promoção de portadores, ocorre um aumento na concentração de portadores de cargas livres no dispositivo, e, consequentemente, um aumento na condutividade elétrica do sistema. A partir da aplicação de uma voltagem de polarização, surge uma corrente proveniente destes portadores de cargas livres, promovidos no processo de absorção. À essa corrente, damos o nome de Fotocorrente (corrente gerada a partir de portadores promovidos por processo de absorção de fótons com energias específicas) (YOTTER, 2003).

2.4.3.2 – Corrente de Escuro

Sendo um valor de corrente não-nulo que ocorre em fotodetectores na ausência de radiação, e um dos parâmetros responsáveis por limitar o desempenho dos dispositivos, a corrente de escuro tem como uma das principais causas a densidade de portadores termicamente gerados (distribuição de Fermi-Dirac) que, quando expostos à uma tensão de polarização, dão origem à uma corrente proporcional à temperatura do sistema.

Os efeitos de ionização por impacto e tunelamento ainda podem contribuir para o surgimento/aumento da corrente de escuro, em casos de altos valores de tensão de polarização (YOTTER, 2003).

2.4.3.3 – Ruído

Sendo definido, de forma geral, como variações de uma parâmetro em torno da média de seus valores, as fontes básicas de ruídos em dispositivos fotodetectores podem ser causadas pela flutuação do número de fótons que chega ao dispositivo (associado à variações da fonte óptica ou à radiação de fundo) e os ruídos gerados no detector (associado aos seus parâmetros de funcionamento). Dentre os fotodetectores de radiação infravermelha, os ruídos 1/f, ruído Johnson, ruído Shot e ruído GR (geração recombinação) são os que mais contribuem para estas flutuações nos parâmetros de funcionamento.

O ruído 1/f possui valor inversamente proporcional à frequência, por isso seu nome, e está presente em qualquer dispositivo semicondutor. Possuindo origem na interação aleatório entre portadores de carga em semicondutores (GLATZ, 2007), esse tipo de ruído se torna desprezível quando afasta-se das baixas frequências.

Estando presente em elementos resistivos, o ruído Johnson tem sua origem nos efeitos do aquecimento Joule, que ocasiona geração térmica dos portadores de carga (PEREPELITSA, 2006).

A variação do número de fôtons incidentes que chegam na camada ativa do detector obviamente causa uma variação dos parâmetros dos fotodetectores. A esta flutuação, atribui-se o ruído Shot (PEREPELITSA, 2006).

Levando em conta a variação aleatória da densidade de portadores em dispositivos fotocondutores atribui-se o ruído GR, que tem origem nos mecanismos de geração e recombinação de portadores no material semicondutor.

2.4.3.4 – Resposta

Uma das figuras de mérito utilizadas para a análise da eficiência dos fotodetectores, a Resposta (R) é definida como a razão da fotocorrente total gerada e a potência da radiação incidente sobre a área ativa do fotodetector, como demonstrado na Equação (3):

$$R = \frac{(I_{on} - I_{off})}{P} \quad (3)$$

onde I_{on} é a fotocorrente, I_{off} é a corrente de escuro e P é a potência da radiação incidente (YOTTER, 2003).

2.4.3.5 – Detectividade Específica

Fornecendo uma análise quantitativa da qualidade do fotodetector, a Detectividade Específica (D^*), ou Detectividade Normalizada, independe dos fatores externos e geométricos do dispositivo, levando em conta apenas parâmetros de funcionamento normalizados pela corrente de escuro e a área ativa do dispositivo, como mostrado na Equação (4);

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2eI_{off}/A}} \quad (4)$$

onde R é a Resposta, e é o valor da carga elementar, I_{off} é a corrente de escuro e A é a área ativa do dispositivo (YOTTER, 2003). Por ser uma figura de mérito normalizada, a Detectividade Específica pode ser utilizada para comparar detectores do mesmo tipo que apresentam diferentes valores de área ativa.

2.5 – ELETRÔNICA NO PAPEL

Com os avanços relacionados às técnicas de deposição e métodos de produção de dispositivos nos últimos anos, surgiu um grande interesse na construção de dispositivos flexíveis e de baixo custo, onde o Polietileno naftalato (PEN) e o Politereftalato de etileno (PET) foram os substratos mais explorados para esta classificação de eletrônica flexível (GATES, 2009; ZARDETTO, 2011). Os resultados otimistas obtidos com o desenvolvimento da eletrônica flexível levaram à busca de outros tipos de substratos, que oferecessem as mesmas propriedades úteis dos polímeros derivados de petróleo, como características isolantes e boa estabilidade mecânica, mas que também fossem amigáveis com o meio ambiente.

A busca por este novo substrato culminou no biopolímero natural mais abundante na Terra: a celulose – ou mais especificamente, no papel. Estando presente em nosso dia-a-dia nas mais variadas funções, o papel consegue atender à todas aquelas necessidades citadas, com boa estabilidade mecânica e térmica, características isolantes, descartável, reciclável, de baixo custo e amigável com meio ambiente. O papel apresentou-se como sendo um potencial material chave para a chamada “eletrônica verde” (IRIMIA-VLADU, 2014).

A primeira aplicação deste promissor material, ou ao menos o início do conceito, surgiu ainda na década de 60 com o físico Peter Brody, que apresentou um transistor produzido sobre substrato de papel, prevendo aplicações inovadoras para época, que iam desde circuitos impressos em cartões e manuais até sensores biológicos para uso médico (BRODY, 1968; STECKL, 2013). Apesar do interesse despertado por seus promissores resultados e ideias, a utilização do papel caiu no esquecimento devido à uma série de dificuldades encontradas no desenvolvimento da área.

Nos últimos anos, além da busca por um novo material que atendesse as necessidade de desenvolvimento da eletrônica amigável ao ambiente, a evolução de áreas como a nanotecnologia e as técnicas de impressão facilitaram o ressurgimento do interesse pela aplicação do papel na eletrônica. Essa série de avanços em áreas de grande importância foram essenciais para o progresso na utilização do papel como material passivo e ativo em dispositivos, sendo esse último amplamente desenvolvido e explorado por Martins e

colaboradores onde diferentes características do papel, e diferentes derivados da celulose, são exploradas para a produção e funcionamento de dispositivos, indo muito além do papel como substrato (MARTINS, 2011).

Todos os benefícios disponíveis na utilização do papel, e outros derivados da celulose, na eletrônica são atualmente explorados, de forma passiva e ativa, por diversos grupos para produção de diferentes dispositivos e circuitos, como transistores (MARTINS, 2018; LIU, 2021), capacitores e supercapacitores (YAN, 2011), fotovoltaicos (ÁGUAS, 2015; CASTRO-HERMOSA, 2017), diodos emissores de luz (ASADPOORDARVISH, 2015), microfluídica (PINHEIRO, 2021), eletrocrônicos (NUNES, 2020), sensores (PIMENTEL, 2017; CORDEIRO, 2021) dentre outros (MARTINS, 2011).

2.5.1 – Propriedades Elétricas do Papel

Para aplicações do papel, tanto como componente passivo quanto ativo, em dispositivos eletrônicos, é importante a realização de uma análise de suas propriedades elétricas. No estudo sistemático compilado por Borch e colaboradores (BORCH, 2001) os autores comentam sobre a forma como as principais propriedades elétricas do papel, como resistividade volumétrica, resistividade de superfície, constante dielétrica, potencial de carga, taxa de decaimento dentre outras, variam de acordo com a umidade relativa, temperatura, campo elétrico, morfologia e composição do material (BRODIE, 1968; MORGAN, 1998; SIRVIO, 2008; BACKFOLK, 2010). Com essa complexa relação entre as propriedades elétricas do papel e as condições de medição, características físicas e estruturais do material, uma análise comparativa entre resultados publicados na literatura torna-se de baixa confiabilidade. Contudo, pode ser realizada uma análise inicial de como algumas destas propriedades se comportam com a variação de alguns parâmetros importantes.

É sabido, conforme trabalho publicado por Simula e colaborador, que a resistividade volumétrica e de superfície de substratos de papel são, respectivamente 10^{10} - 10^{14} Ω/\square e 10^{11} - 10^{15} Ω/\square , para umidades relativas entre 20-40 % (SIMULA, 1999). No entanto, foi demonstrado por Murphy uma forte relação entre a resistividade e a umidade relativa, onde o autor relata uma diminuição na resistividade volumétrica da ordem de 10^2 - 10^4 Ω/\square com a variação da umidade relativa de 1 para 99 % (MURPHY, 1960). A partir dos resultados obtidos, Murphy propõe que o aumento da umidade possibilita a formação de um caminho de moléculas de água adsorvidas pelo papel, permitindo uma maior movimento dos íons pelo material e, consequentemente, aumentando sua condutividade.

Em um trabalho posterior, Murphy analisa a relação entre a condutividade e a temperatura em substratos de papel, verificando um aumento de mais de cinco ordens de grandeza na condutividade da celulose seca com o aquecimento de 160 °C, em vácuo. Para este comportamento, Murphy utilizou um modelo de dissociação térmica e energias de ativação para explicar o aumento da condutividade (MURPHY, 1960). De maneira complementar, Maldzius e colaboradores também realizaram uma análise sobre a dependência das propriedades elétricas do papel com a variação térmica, encontrando uma dependência exponencial da condutividade, constante dielétrica, tempo de decaimento e potencial de carga com a temperatura (até 50 °C com umidade relativa constante de 50 %) (MALDZIUS, 2010).

O transporte de carga no papel ainda mostra-se como um tópico a ser melhor entendido, apesar de modelos de transporte de cargas por prótons, íons hidrônio e impurezas serem bem aceitos na literatura (SIDARAVICIUS, 2009).

Outros trabalhos relevantes mostram-se essenciais para o melhor entendimento das propriedades elétricas do papel, como o modelo de transporte por *hopping* relatado por Christie e colaboradores (CHRISTIE, 2004, 2009), a análise realizada por Nilsson e colaboradores sobre a concentração de portadores de carga, contribuição de mobilidade e dependência da condutividade com os valores de umidade relativa (NILSSON, 2005), a relação entre o campo elétrico aplicado e as condutividades superficial e volumétrica modelada por Sirvio e colaboradores (SIRVIO, 2008) além dos trabalhos sobre a relação entre os valores de resistividade e as características físicas e estruturais dos substratos de papel (SIRVIO, 2008; BACKFOLK, 2010).

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e procedimentos de síntese das amostras e produção dos fotodetectores de infravermelho. Também serão apresentados as técnicas de caracterização utilizados para a análise das amostras e dispositivos produzidos.

3.1 – PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS

3.1.1 – Crescimento Direto de Nanoestruturas de MoS₂ Sobre Substrato de Papel

Neste trabalho, nanoestruturas de MoS₂ foram sintetizadas a partir da técnica hidrotermal assistida por síntese, onde foi realizado o crescimento do material diretamente sobre o substrato durante a síntese.

Inicialmente, pedaços da papel vegetal (gramatura média de 80 g/m²), de tamanho 2 x 2 cm, passaram por lavagem em cuba ultrassônica, com água deionizada, acetona e álcool isopropílico, tendo cada ciclo 15 minutos de duração.

Após o final da lavagem, os substratos de papel foram secos, utilizando fluxo de nitrogênio, e então mergulhados em solução de semente durante 60 minutos. A solução de semente, que tem como objetivo a sulfurização e criação de pontos de nucleação na superfície do substrato, é composta pela mistura de Molibdato de Sódio Dihidratado (Na₂MoO₄.2H₂O) e Tioureia (CSN₂H₄) (1:4) dissolvidos em água deionizada. Ao final desse tempo, os substratos são secos em uma placa aquecedora a 80 °C por 60 minutos.

Por fim, os substratos de papel, agora com sementes depositadas em sua superfície, são colocados no reator hidrotermal com uma solução de nutrição/crescimento, e então levados ao equipamento para realização da síntese hidrotermal. A solução de crescimento é também composta por Molibdato de Sódio Dihidratado (Na₂MoO₄.2H₂O) e Tioureia (CSN₂H₄) (1:4) dissolvidos em água deionizada, e tem como papel o fornecimento de átomos de molibdênio (Mo) e enxofre (S) para a formação das nanoestruturas.

O processo de síntese do MoS₂ a partir dos precursores utilizados neste trabalho ocorre a partir de três diferentes fases: i) hidrólise do CSN₂H₄ para obtenção do H₂S. ii) redução do Mo(VI) para obtenção do Mo(IV) e iii) formação das nanoestruturas de MoS₂ pelo processo de nucleação. O processo de síntese pode ser descrito pela rota (FENG, 2009; SHIQUAN, 2010):





A síntese hidrotermal assistida por micro-ondas foi realizada utilizando o sintetizador micro-ondas Discover SP, da CEM Corporation, com um reator de vidro com tampa de silicone. Para a realização das sínteses, foi utilizado uma potência de 100 W, uma pressão máxima de 280 psi e três diferentes temperaturas (190 °C, 200 °C e 220 °C), onde foi realizado um estudo para a obtenção do menor tempo de síntese, para cada temperatura selecionada, observando o crescimento das nanoestruturas.

Após o final de cada síntese os substratos, agora com as nanoestruturas crescidas, foram lavados em cuba ultrassônica com etanol por 15 minutos, para retirar as nanoestruturas não fixadas na superfície do papel, e então secos com fluxo de nitrogênio.

3.1.2 – Produção dos Fotodetectores

Para a produção dos fotodetectores, foi utilizada a técnica de serigrafia para deposição de eletrodos interdigitais nas amostras de nanoestruturas de MoS₂ crescidas sobre substratos de papel (produção descrita na seção 3.1). O padrão de eletrodos interdigitais utilizado é mostrado na Fig. 16, onde tem-se uma dimensão total de 10,0 x 6,0 mm, comprimento dos interdigitais de 500 µm e uma área ativa total de 21,5 mm².

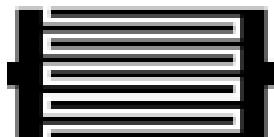


Figura 16 – Padrão interdigital utilizado para produção dos fotodetectores de infravermelho.

Para deposição dos eletrodos, foi utilizada a tinta condutora comercial CRSN2442 Suntronic, da Coats Screen Inks GmbH, composta por nanopartículas de prata dispersas em solvente.

Após a deposição dos eletrodos, as amostras são deixadas dentro da capela durante 20 minutos, para evaporação do solvente. Nenhum aquecimento externo foi utilizado para auxiliar neste processo, para evitar a mudança de fase das nanoestruturas estudadas (WYPYCH, 1992).

3.2 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.2.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura

Para a realização de uma análise sobre a morfologia da superfície das amostras sintetizadas, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Este tipo de análise é de grande importância para o trabalho realizado, onde busca-se a identificação sobre a formação do material - conforme variação dos parâmetros estudados - e identificação das estruturas produzidas, quanto sua forma, direção de crescimento, organização, etc.

Neste trabalho, a caracterização por microscopia eletrônica de varredura foi realizada utilizando um sistema SEM-FIB *Cross-Beam* Auriga, equipado com espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX), da Carl Zeiss, localizado no Laboratório de Nanofabricação, no CENIMAT. O sistema é mostrado na Fig. 17.



Figura 17 – Sistema SEM-FIB *Cross-Beam* Auriga, localizado no Laboratório de Nanofabricação, no CENIMAT.

3.2.2 – Difração de Raios X

Tendo em vista o polimorfismo apresentado por nanoestruturas de MoS₂, uma análise estrutural é necessária para a realização de um estudo sistemático sobre o crescimento direto destas nanoestrutura neste trabalho. Para realização desta análise, foi utilizada a técnica de difratometria de raios X (DRX), onde buscou-se informações sobre a(s) fase(s) obtida na síntese das nanoestruturas de MoS₂ e como esta(s) fase(s) se comporta(m) com a variação dos parâmetros de síntese.

As análises de DRX apresentadas neste trabalho foram realizadas utilizando o difratômetro X’Pert PRO MPD, da PANalytical, equipado com uma fonte de radiação monocromática de Cu K α ($\lambda=1,54098$ Å), utilizando uma simetria de configuração 2 θ , faixa de detecção de 5 – 70° com passos de 0,05° e passos de tempo de 2 s, tensão e corrente de operação de 40 kV e 30 mA, respectivamente, localizado nas instalações do CENIMAT. Uma imagem do equipamento é mostrada na Fig. 18.



Figura 18 – Sistema X’Pert PRO MPD, localizado nas instalações do CENIMAT.

3.2.3 – Espectroscopia Raman e micro-Raman

Buscando uma caracterização estrutural mais completa e com a possibilidade de obtenção de maiores informações, com o objetivo de confirmar a presença de diferentes fases do MoS₂ nas amostras sintetizadas e suas distribuições na superfície dos filmes, foi utilizada a técnica de Raman e micro-Raman.

Para estas caracterizações, foi utilizado o especlômetro micro-Raman inVia Reflex, da Renishaw, equipado com detector CCD resfriado a ar e um laser HeNe (532 nm), com intensidade de 2,5 mW. Para as medidas de varredura única de especlômetro Raman, a integração do especlômetro foi realizada com uma média de três medidas de 1,5 s cada. Para o mapeamento do especlômetro Raman, foram realizadas medidas em uma área de 225 μm^2 , com passos de 1 μm . Todas os dados obtidos foram processados e analisados pelo software Wire 5.0.

Uma imagem do equipamento, que se encontra nas instalações do CENIMAT, é mostrado na Fig. 19.

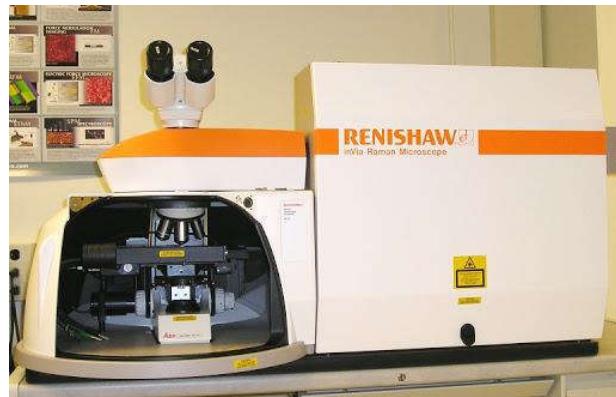


Figura 19 – Sistema micro-Raman inVia Reflex, localizado nas instalações do CENIMAT.

3.2.4 – Caracterizações Elétricas

A caracterização elétrica dos dispositivos fotodetectores de infravermelho foram realizadas com a utilização de um potenciómetro PGSTAT204, da AUTOLAB, em um sistema montado com um laser de diodo (980 nm), um medidor de potência PM100D, da THORLABS, e um conjunto de filtros de densidade. Para a obtenção dos parâmetros e características de funcionamento dos fotodetectores produzidos, foram realizadas medidas de curva característica ($i \times V$) e cronoamperometria.

Para as medidas de corrente x tensão, foram utilizadas uma tensão de polarização de 4 V e uma potência do laser incidente de 20 mW. A caracterização por cronoamperometria foi realizada com uma tensão de polarização de 4 V, uma potência do laser incidente de 20 mW e com duração dos ciclos de escuro/claro de 40 s, sendo estes ciclos realizados de forma manual.

A partir das caracterizações elétricas realizadas, buscou-se informações sobre o funcionamento, eficiência e comportamento dos detectores produzidos, bem como a aplicação destes resultados no cálculo de figuras de mérito importantes, como Resposta (R) e a Detectividade Específica (D^*) destes dispositivos.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os trabalhos desenvolvidos pelos Laboratório de Óptica e Optoeletrônica (LOO), da Universidade Estadual de Londrina, e Laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados (DFMNano), da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, abrangem a confecção e caracterização, óptica e elétrica, de novos materiais nanoestruturados e dispositivos, como dispositivos emissores de luz, dispositivos fotovoltaicos e fotosensores, através da utilização de montagens experimentais e equipamentos pertencentes a estes laboratórios e aos laboratórios multiusuários destas universidades. Alguns dos trabalhos desenvolvidos pelo Centro de Investigação de Materiais (CENIMAT), da Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, envolvem a síntese de nanomateriais e produção de dispositivos, como sensores e transistores, em substratos flexíveis e utilizando técnicas de impressão, sendo um dos grupos pioneiros na utilização do papel como substrato e material ativo em dispositivos.

O objetivo desde trabalho de doutorado é utilizar a estrutura de confecção de nanoestruturas, já existente nos grupos citados, para a síntese e estudo de nanoestruturas de MoS₂, material de grande interesse atual da comunidade científica, produzidas pela técnica hidrotermal assistida por micro-ondas. Além de, a partir do conhecimento e estrutura existentes nas instalações do CENIMAT, empregar tecnologias de produção de amostras em substratos de papel e técnicas de impressão para a produção de dispositivos fotodetectores de infravermelho de baixo custo.

Neste capítulo são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos no desenvolvimento do trabalho, que foi realizado em solos brasileiro e português, graças ao Programa de Doutorado Sanduíche – CAPES.

4.1 – NANOESTRUTURAS DE MoS₂ SOBRE SUBSTRATO DE PAPEL

Utilizando a técnica de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas foram crescidas nanoestruturas de MoS₂ sobre substrato de papel, sendo a rota de síntese descrita na seção 3.1.1. Neste trabalho, foi realizado a análise do efeito da variação dos parâmetros de síntese, temperatura e tempo de síntese, sob as propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e elétricas dos filmes de MoS₂ e dos dispositivos fotodetectores. Como descrito anteriormente, foram utilizadas três temperaturas de síntese: 190 °C, 200 °C e 220 °C. A Tab. 3 mostra os

tempos de síntese utilizados, que resultaram no crescimento das estruturas de MoS₂ sobre os substratos, para cada temperatura utilizada:

Tabela 3 – Temperaturas e tempos de síntese utilizados para o crescimento direto de nanoestruturas de MoS₂ sobre substratos de papel a partir da síntese hidrotermal assistida por micro-ondas.

| Temperatura (°C) | Tempos (min) | | | | | |
|------------------|--------------|----|----|----|----|----|
| 190 | 120 | 60 | 45 | 30 | - | - |
| 200 | 120 | 60 | 45 | 30 | 15 | - |
| 220 | 120 | 60 | 45 | 30 | 15 | 05 |

A Figs. 20.a e 20.b apresentam, respectivamente, uma foto do papel antes e após a síntese, onde é possível observar a mudança de cor, um possível indicativo do crescimento das nanoestruturas de MoS₂ durante a síntese.

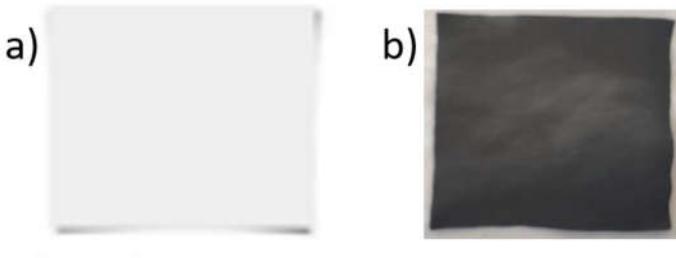


Figura 20 – Foto a) papel antes da síntese e b) papel após a síntese com as nanoestruturas de MoS₂ crescidas em sua superfície.

Após o crescimento das nanoestruturas sobre a superfície do papel, foi realizado a caracterização morfológica e estrutural das amostras, com o objetivo de obter mais informações sobre as estruturas sintetizadas.

4.1.1 – Caracterização por MEV

Primeiramente foi realizada a caracterização morfológica dos filmes de nanoestruturas de MoS₂ crescidas sobre substrato de papel pela técnica de MEV, com o equipamento descrito na seção 3.2.1. Para a realização das medidas, os filmes foram recobertos com uma fina camada condutora de ouro.

Para um melhor entendimento dos resultado obtidos a partir da caracterização por MEV das amostras de MoS₂ crescidas sobre substrato de papel, foi realizada a caracterização no substrato de papel vegetal puro, sem material crescido em sua superfície, onde a imagem é apresentada na Fig. 21.

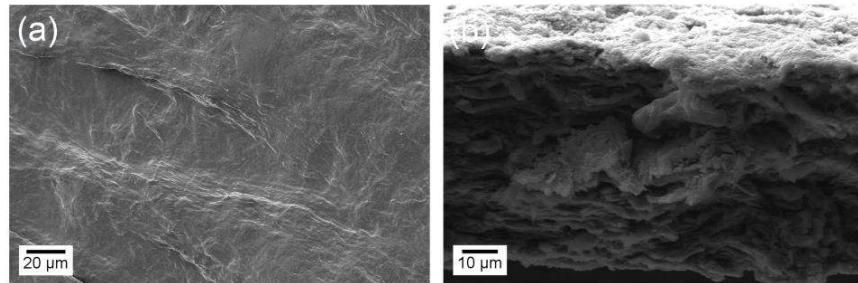


Figura 21 – Imagem de MEV a) da superfície e b) da secção transversal do substrato de papel puro.

A partir das imagens de MEV do substrato de papel vegetal, apresentadas nas Figs. 24.a e 24.b, é possível notar o sutil perfil das fibras em sua superfície e sua estrutura de fibras empilhadas, respectivamente. É importante citar que espera-se a produção de nanoestruturas com dimensões muito menores àquelas apresentadas pelo típico perfil de fibras do papel (~ 1, mm), onde, para o crescimento de filmes finos do material, a características rugosa da superfície do papel, mais perceptível na Fig. 20.b, deverá ser mantida.

Na Fig. 22 são apresentadas as imagens obtidas para o conjunto de amostras sintetizadas à 190 °C.

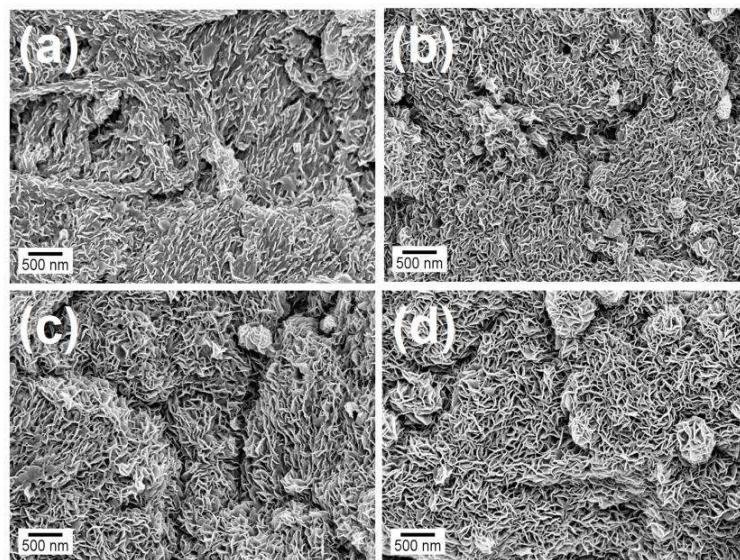


Figura 22 – Imagens de MEV das nanoestruturas de MoS₂ crescidas diretamente sobre papel com temperatura de síntese de 190 °C e tempo de síntese de: (a) 30 minutos, (b) 45 minutos, (c) 60 minutos e (d) 120 minutos.

As imagens de microscopia das amostras sintetizadas à 190 °C, mostradas na Fig. 22, mostram que o início do crescimento das nanoestruturas, para esta temperatura de síntese, ocorre próximo aos 30 minutos (Fig. 22.a), onde nota-se uma possível orientação preferencial de crescimento, que é confirmada para maiores tempos de síntese, onde observa-se nanoestruturas bidimensionais (nanofolhas) verticalmente alinhadas, indo de acordo com resultados apresentados na literatura (SAHATIYA, 2018).

Com o aumento do tempo de síntese é possível notar um maior recobrimento da superfície do papel pelas nanoestruturas de MoS₂, sendo possível ver claramente o perfil das fibras da superfície do papel para a amostra sintetizada em 30 minutos, tempo caracterizado pelo início do crescimento das nanoestruturas, enquanto que para a amostra sintetizada em 120 minutos o perfil das fibras do papel é menos nítido mas ainda presente, indicando que, apesar de haver um maior recobrimento do substrato pelas nanoestruturas, ainda não foi possível produzir uma camada grossa e uniforme de MoS₂.

Além disso, com o aumento do tempo de síntese, nota-se o aparecimento de nanoestruturas esféricas formadas pela aglomeração de nanofolhas, chamadas nanoflores. Estas nanoflores são resultado de um processo de agregação de nanofolhas que se desprendem do substrato durante crescimento (TANG, 2012).

As imagens obtidas para o conjunto de amostras sintetizadas à 200 °C são apresentadas na Fig. 23.

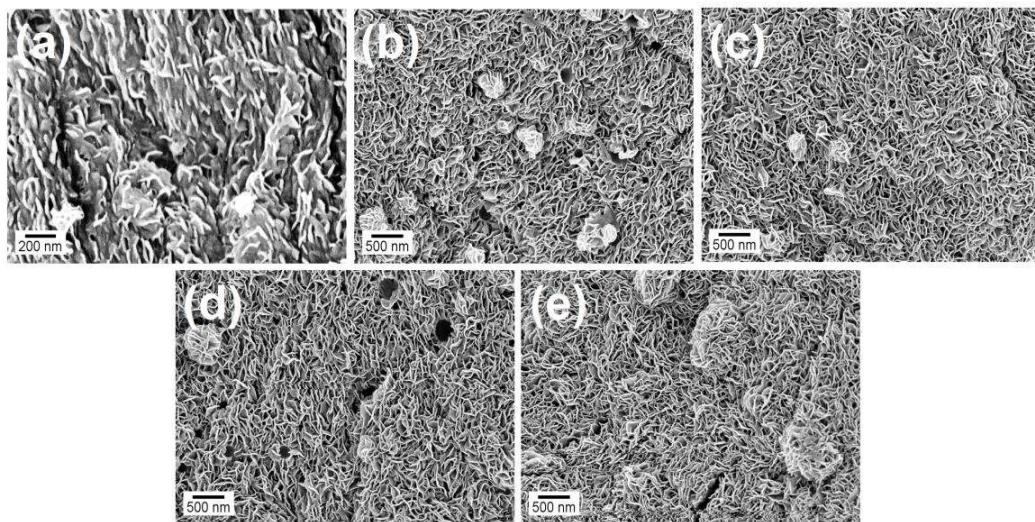


Figura 23 – Imagens de MEV das nanoestruturas de MoS₂ crescidas diretamente sobre papel com temperatura de síntese de 200 °C e tempo de síntese de: (a) 15 minutos, (b) 30 minutos, (c) 45 minutos, (d) 60 minutos e (e) 120 minutos.

Nota-se, a partir das imagens de microscopia das amostras sintetizadas à 200 °C mostradas na Fig. 23, que o aumento na temperatura de síntese, em relação ao conjunto anterior, resulta na diminuição no tempo necessário para o início da formação das nanoestruturas de MoS₂, que para esta conjunto é próximo de 15 minutos (Fig. 23.a). Este resultado é esperado uma vez que, com o aumento da temperatura de síntese, houve o aumento da energia dada ao sistema, acelerando o processo de síntese das nanoestruturas.

De forma similar aos resultados apresentados para o conjunto anterior (Fig. 22), o aumento do tempo de síntese leva a um aumento na quantidade de material sintetizado, levando a uma maior cobertura da superfície do substrato e ao surgimento de nanoflores. Para o conjunto sintetizado à 200 °C nota-se que a síntese realizada com 45 minutos (Fig. 23.c) já apresenta uma superfície uniforme, sem o perfil das fibras do papel, indicando o crescimento de uma camada espessa de MoS₂.

Ao compararmos os resultados obtidos para este conjunto de amostras com os resultados da literatura de amostras de MoS₂ crescidas em papel pelo método hidrotermal convencional, também com temperatura de síntese de 200 °C, nota-se que as amostras produzidas pelo método assistido por micro-ondas apresentam uma superfície mais uniforme do que aquelas sintetizadas pelo método convencional, que apresentam regiões com perfil esférico (nanoflores) resultantes de um grande aumento do número de nanofolhas sintetizadas (SAHATIYA, 2018; GOMATHI, 2017; SAHATIYA, 2018).

Na Fig. 24 são apresentadas as imagens obtidas para o conjunto de amostras sintetizadas à 220 °C.

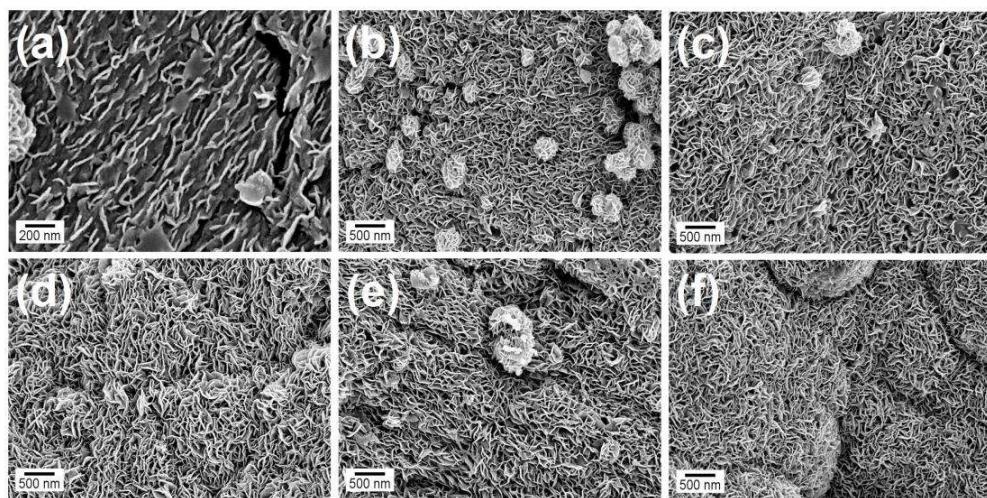


Figura 24 – Imagens de MEV das nanoestruturas de MoS₂ crescidas diretamente sobre papel com temperatura de síntese de 220 °C e tempo de síntese de: (a) 05 minutos, (b) 15 minutos, (c) 30 minutos, (d) 45 minutos, (e) 60 minutos e (f) 120 minutos.

Observando as imagens de microscopia das amostras sintetizadas à 220 °C mostradas na Fig. 24, nota-se que a produção das nanoestruturas de MoS₂ tem seu início após os 05 minutos do início do processo de síntese (Fig. 24.a), sendo novamente um resultado esperado levando em conta o aumento da temperatura de síntese, em relação aos conjuntos anteriores. Além de apresentar resultados similares aos conjuntos anteriores, como o aumento da quantidade de material sintetizado e o surgimento de nanoflores com o aumento do tempo de síntese, nota-se que após 15 minutos de síntese (Fig. 24.b) a amostra já apresenta uma superfície uniforme, indicando uma espessa camada de MoS₂, e um grande número de nanoflores em sua superfície. Por outro lado, para amostras sintetizadas com 45, 60 e 120 minutos (Fig. 24.d-f) nota-se uma superfície não uniforme, onde observa-se um perfil esférico, similar aos resultados presentes na literatura para amostra produzidas pelo método hidrotermal convencional (SAHATIYA, 2018; GOMATHI, 2017; SAHATIYA, 2018), indicando um grande aumento no número estruturas sintetizadas.

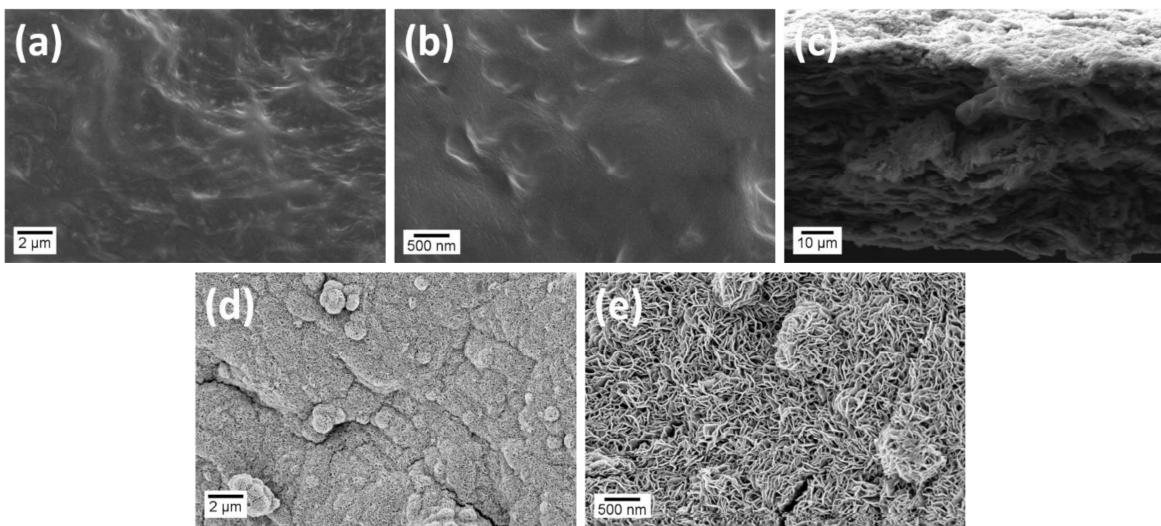


Figura 25 – Imagens de MEV do: (a)-(b) papel puro, (c) secção transversal do papel puro e (d)-(e) nanoestruturas de MoS₂ crescidas em substrato de papel.

Nota-se, a partir das imagens de MEV apresentadas na Fig. 24, o perfil rugoso da superfície do papel, típico de sua composição de fibras (este perfil é melhor notado na Fig. 24.c, onde o aspecto uniforme apresentado nas Figs. 24.a e 24.b podem ter sido ocasionados pelo tratamento de recobrimento para realização do MEV). Com o crescimento das nanoestruturas de MoS₂ na superfície do papel, percebe-se uma alteração de sua superfície, que agora adotará um perfil que depende da quantidade de material crescido: menos material mantém um perfil

próximo ao do papel, mais material: regiões com perfil semi-esférico devido ao crescimento exagerado de nanoestruturas.

É sabido que o crescimento direto de nanoestruturas em substratos necessita de uma energia menor do que a síntese destas nanoestruturas sem a presença de substratos, e também que as características do substrato, como parâmetros de rede, coeficiente de expansão térmica, rugosidade e energia de superfície, influenciam no crescimento e nas características das nanoestruturas crescidas em sua superfície (SAHATIYA, 2018; LOH, 2014). O perfil das nanoestruturas de MoS₂ sintetizadas neste trabalho, nanofolhas verticalmente alinhadas, foi também obtido em trabalhos de crescimento direto de nanoestruturas de MoS₂ em papel de fibra cerâmica e tecidos de carbono (SAHATIYA, 2018), onde trabalhos da literatura indicam que a baixa energia de superfície destes substratos contribuem para uma cinética de crescimento que favoreça o crescimento de nanofolhas verticalmente alinhadas (SUN, 2014).

O mecanismo de crescimento destas nanoestruturas pode ser explicado pela teoria clássica de nucleação, onde a etapa de deposição de sementes nos substratos, além de auxiliar na possível diminuição de incompatibilidade de rede entre substrato e nanoestruturas, cria núcleos de MoS₂ que funcionarão como “ponto de partida” para o crescimento das nanoestruturas, que ocorrerá através do processo de agregação orientada de nanopartículas de MoS₂, formadas a partir da solução de crescimento durante o processo de síntese hidrotérmica (SAHATIYA, 2018; CHENG, 2005).

4.1.2 – Caracterização por DRX

Com o objetivo de analisar as características cristalográficas das nanoestruturas produzidas neste trabalho, bem como observar como estas características evoluem com a variação da temperatura e tempo de síntese, foram realizadas medidas de DRX em todos os conjuntos de amostras. A Fig. 26 apresenta os difratogramas das amostra produzidas com diferentes tempos e temperaturas de síntese, além de mostrar o difratograma do papel vegetal (substrato) e o padrão do cartão JCPDS n° 37-1492 da fase 2H do MoS₂, para efeitos de comparação e análise (SAHATIYA, 2018; ZHOU, 2019).

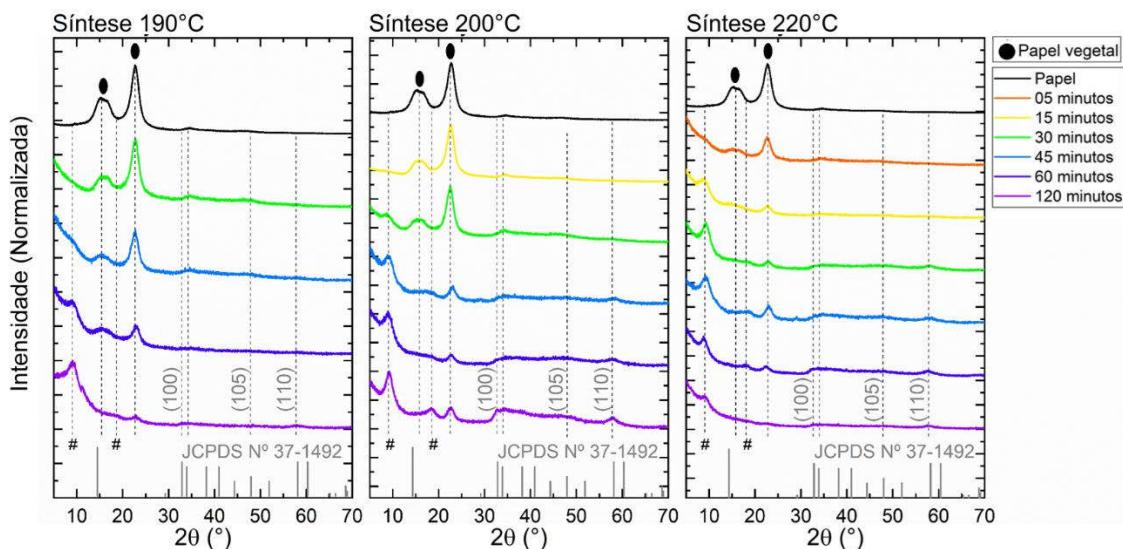


Figura 26 – Difratogramas das nanoestruturas de MoS₂ crescidas em substratos de papel com diferentes tempos e temperaturas de síntese. Para efeito de comparação também são apresentados os difratogramas do papel vegetal e do padrão do cartão JCPDS n° 37-1492 do 2H-MoS₂. Os picos identificados com círculos são referentes ao papel vegetal e o símbolo “#” é utilizado para identificar os picos em 9,3° e 18,6°.

Observando os difratogramas apresentados na Fig. 26 é possível identificar os dois picos característicos do papel vegetal, próximos de 15° e 22° e identificados pelo círculo preto, referentes aos planos cristalinos da celulose (110) e (200), respectivamente, principal componente do papel (COSTA, 2014; MOHAN, 2015). Para a região 20>30° os difratogramas das amostras das nanoestruturas de MoS₂ se ajustam bem ao padrão apresentado pelo cartão JCPDS n° 37-1492, com picos em aproximadamente 32,8°, 49,8° e 57,8° referentes aos planos cristalinos (100), (105) e (110), respectivamente, indicando uma organização cristalina ao longo do plano basal similar ao MoS₂ *bulk*. Nota-se que com o aumento do tempo de síntese há um aumento da intensidade dos picos referentes aos planos cristalinos do MoS₂, para as três

temperaturas de síntese utilizadas, resultado que indica uma maior produção de nanoestruturas com o aumento do tempo de síntese, indo de acordo com as imagens de microscopia apresentadas e discutidas na seção 4.1.1. No difratograma das amostras sintetizadas à 220 °C também nota-se este aumento de intensidade com o aumento do tempo de síntese, porém, para tempos maiores que 30 minutos, é possível observar uma diminuição da intensidade e definição de todo o difratograma. Este comportamento é associado à processos de degradação sofridos pela celulose em temperaturas maiores que 200 °C (MOHAN, 2015), que podem afetar o processo de crescimento das nanoestruturas de MoS₂, levando a uma menor produção ou fixação destas nanoestruturas na superfície do substrato – para estas amostras, notou-se um aumento na fragilidade do substrato após a síntese, adquirindo aspecto quebrável. As amostras sintetizadas à 200 °C não apresentaram problemas quanto a degradação do substrato ou interferência no processo de crescimento das nanoestruturas, mesmo para maiores tempos de síntese, indicando ser a melhor temperatura para produção das amostras.

Como mostrado pelo padrão JCPDS nº 37-1492, a fase 2H do MoS₂ apresenta um pico de alta intensidade próximo à 14,4°, referente ao plano cristalino (002). Porém, como pode ser observado no difratograma do papel vegetal apresentando na Fig. 26, o pico referente ao plano (002) do 2H-MoS₂ se sobrepõem com o pico referente ao plano (110) do papel vegetal/celulose. Para realizar uma análise sobre a presença desta fase cristalina do MoS₂, foi realizado uma deconvolução gaussiana na região da possível sobreposição dos difratogramas do papel vegetal e das nanoestruturas sintetizadas à 220 °C com diferentes tempos de síntese, e os resultados são mostrados na Fig. 27.

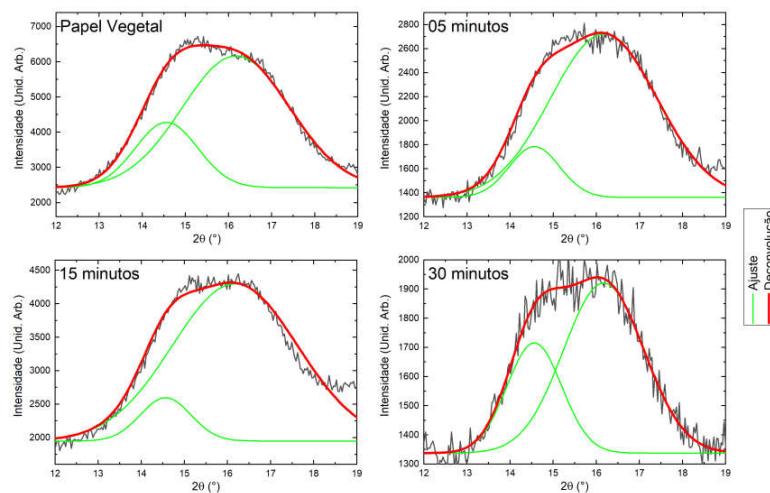


Figura 27 – Difratogramas (linhas pretas) do papel vegetal e das nanoestruturas de MoS₂ crescidas sobre papel vegetal, produzidas a 220 °C com tempos de síntese de 05, 15 e 30 minutos). As linhas verdes representam as gaussianas individuais utilizadas para o ajuste e as linhas vermelhas representam as curvas de ajuste.

Pode-se observar que as amostras com tempos de síntese de 45, 60 e 120 minutos apresentaram baixa intensidade de sinal na região de interesse, impossibilitando um bom ajuste, e assim não são apresentados. Para o papel vegetal, foram encontrados dois picos de difração: um em 14,6° e outro em 16,3°. Estes resultaram em um bom ajuste na região de interesse do difratograma e que estão de acordo com resultados da literatura, sendo ambos relacionados ao plano cristalino (110) da celulose (COSTA, 2014). Nas deconvoluções realizadas nas amostras de nanoestruturas de MoS₂ crescidas em substratos de papel, os picos encontrados se encontram nas mesmas posições daqueles presentes na amostra de papel vegetal, 14,6° e 16,3°, resultando em bons ajustes na região de interesse de todos os difratogramas analisados. Este resultado indica que não há a presença detectável nos difratogramas, do pico referente ao plano cristalino (200) da fase 2H do MoS₂ e, portanto, a região analisada possui apenas picos referentes à planos cristalinos da celulose.

Realizando uma nova comparação entre os difratogramas obtidos para as nanoestruturas de MoS₂ produzidas neste trabalho e o cartão JCPDS 37-1492, nota-se que, além de não apresentarem o pico em 14,4° referente à fase 2H-MoS₂, os difratogramas das amostras apresentam picos localizados em 9,3° e 18,6° que não mostram-se presentes no padrão utilizado para análise. O pico em 14,4°, que não se mostra presente no difratograma das amostras produzidas neste trabalho, é referente ao plano intercamadas do MoS₂, que apresenta uma distância característica de 0,62 nm. Os picos presentes no difratograma em 9,3° e 18,6° correspondem à distância de 0,93 nm e 0,49 nm, respectivamente, segundo a equação de Bragg, e podem ser relacionados à fenômenos de intercalação. Com uma estrutura de camadas fracamente ligadas por forças de van der Walls, nanoestruturas de MoS₂ permitem a intercalação de moléculas/íons entre suas camadas, aumentando assim sua distância intercamada (MIAO, 2016; GENG, 2017).

Na literatura é possível encontrar trabalhos que relatam a intercalação de diferentes moléculas/íons entre camadas de MoS₂, como CTAB (WANG, 2013), carbono mesoporoso (JIANG, 2015) e moléculas de água (GENG, 2017). Em trabalho publicado por Liu e colaboradores (LIU, 2015), os resultados mostraram a presença de íons de amônio (NH₄⁺) entre camadas de MoS₂ quando utilizado uma alta proporção de tioureia em relação ao molibdato de sódio, precursores de enxofre e molibdênio respectivamente. Levando em conta a alta proporção do precursor de enxofre (tioureia) em relação ao precursor de molibdênio (molibdato de sódio di-hidratado) utilizados na rota de síntese das amostras deste trabalho (4:1), acredita-se que as nanoestruturas de MoS₂ crescidas diretamente sobre substratos de papel sintetizadas pela técnica hidrotermal assistida por micro-ondas apresentam NH₄⁺ intercalados entre as

camadas do material, sendo 0,93 nm a distância entre as camadas de MoS₂ – distância maior que os habituais 0,62 nm do material sem intercalação – e 0,46 nm a distância entre a molécula intercalada e a camada de material adjacente (MIAO, 2016; WANG, 2013; JIANG, 2015; SHAO, 2015).

Apesar de técnicas de intercalação serem utilizadas para a conversão da fase 2H para fase 1T (MIAO, 2016; GENG, 2017), e em sua estabilização, e resultados corroborarem com este fenômeno de conversão, Lei e colaboradores (LEI, 2018) apontam a importância de caracterizações complementares para a confirmação da presença da fase metálica nas amostras, conhecida por sua instabilidade, alertando a dificuldade na utilização do fenômeno de intercalação como prova direta da presença da fase 1T.

4.1.3 – Caracterização por Raman e micro-Raman

Buscando uma caracterização complementar para confirmação da fase 1T nas amostras sintetizadas neste trabalho, foram realizadas medidas de Raman para identificação dos picos característicos das fases semicondutora e metálica do MoS₂. Na Fig. 28 são apresentados os espectros Raman das amostras sintetizadas à 220 °C com tempos de síntese de 5 e 120 minutos.

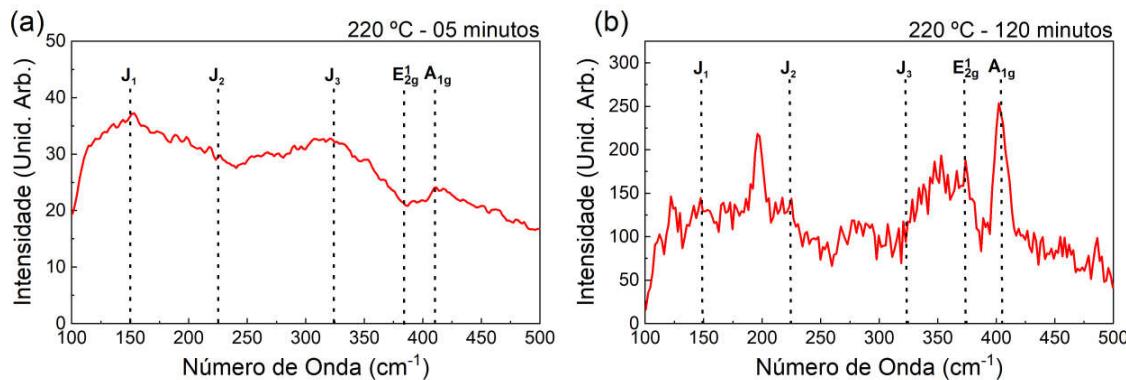


Figura 28 – Espectro Raman das amostras sintetizadas a 220 °C com tempos de síntese de (a) 05 e (b) 120 minutos.

As linhas tracejadas destacam os picos referentes aos modos vibracionais J₁, J₂, J₃, E¹_{2g} e A_{1g}.

Observando os espectros Raman apresentados na Fig. 28, é possível identificar bandas características das fases 1T (modos vibracionais J₁, J₂ e J₃) e 2H (E¹_{2g} e A_{1g}) (GENG, 2017) em ambas amostras, que foram sintetizadas a 220 °C com tempos de 05 e 120 minutos. A presença de ambas fases na amostra produzida com 05 minutos de tempo de síntese indica a formação de MoS₂ metálico e semicondutor já no início do processo. A presença das fases na amostra sintetizada com tempo de 120 minutos demonstra que mesmo com a exposição do material à

temperatura e radiação micro-ondas no ambiente de síntese, ambos conhecidos como facilitadores na conversão da fase metálica para fase semicondutora (WYPYCH, 1992; XU, 2016), a fase 1T ainda está presente na amostra, indicando a possível formação contínua e estável da fase metálica durante o processo.

Após confirmar a presença das fases 1T e 2H nas amostras produzidas neste trabalho, através da análise do espectro Raman das amostras, foi realizada uma análise da distribuição espacial de ambas as fases das amostras, utilizando a técnica de mapeamento por micro-Raman. O mapeamento por micro-Raman realizado nas amostras sintetizadas a 220 °C com tempos de 05 e 120 minutos são apresentados na Fig. 29, onde a identificação das fases durante o mapeamento foi realizada através da busca pela presença de bandas características específicos das fases 1T (modo vibracional J_1) e 2H (modo vibracional $E^{1/2g}$), destacando a distribuição espacial de locais que apresentavam as bandas de interesse em azul e verde, respectivamente.

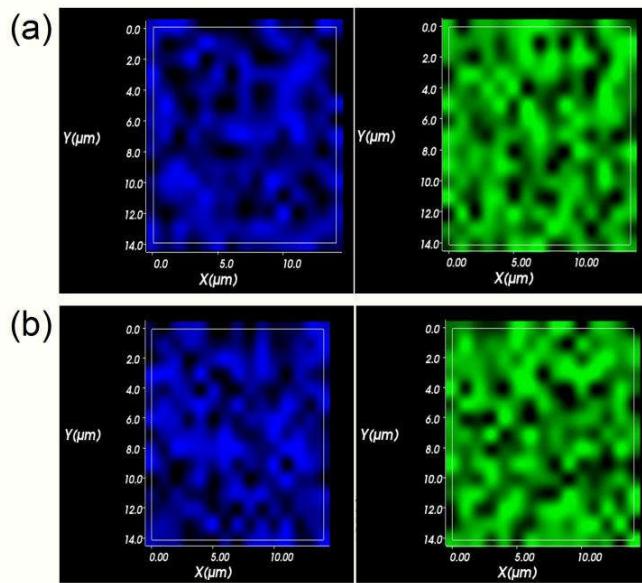


Figura 29 – Mapeamento micro-Raman das amostras sintetizadas a 220 °C com tempos de síntese de (a) 05 minutos e (b) 120 minutos. Os mapeamentos destacadas em azul e verde representam as fases 1T e 2H, respectivamente, do MoS₂.

Assim, é possível novamente confirmar, através dos mapeamentos apresentados na Fig. 29, a presença das fases metálica e semicondutora do MoS₂ nas amostras produzidas neste trabalho, indo de acordo com o espectro Raman apresentado na Fig. 28, porém agora sendo possível observar que ambas as fases não ocupam regiões bem definidas das amostras, estando dispersas em toda área mapeada. Este comportamento está presente em todas as amostras produzidas neste trabalho, e corrobora para a discussão sobre a formação estável da fase 1T durante o processo de síntese, não havendo região de preferência para a fase metálica ou para a

conversão da mesma para fase semicondutora. A presença e grande dispersão de ambas as fases nas amostras de nanoestruturas de MoS₂ podem ser benéficas para certas aplicações, uma vez que a interface metal/semicondutor (1T/2H) pode levar ao aumento de mobilidade de portadores, devido à presença da fase metálica com portadores livres.

4.1.4 – Caracterização dos Fotodetectores

Como descrito na seção 3.1.2, foram produzidos fotodetectores em substratos de papel com camada ativa de nanoestruturas de MoS₂, produzidas por crescimento direto pela técnica hidrotermal assistida por micro-ondas. Uma foto do fotodetector com contatos interdigitais é apresentada na Fig. 30.



Figura 30 – Foto do fotodetector produzido a partir das amostras de MoS₂ crescidas diretamente sobre superfície do papel pela técnica hidrotermal assistida por micro-ondas. Os contatos interdigitais foram depositados pela técnica de serigrafia utilizando uma tinta à base de nanopartículas de prata.

Para caracterizar o desempenho dos fotodetectores sem e com a presença de iluminação – um laser de diodo em 980 nm – foram realizadas medidas de corrente x tensão e cronoamperometria, descritas na seção 3.2.4, nos conjuntos de fotodetectores produzidos com amostras sintetizadas com diferentes tempos e temperaturas. As Figs. 31.a-c apresentam as curvas de corrente x tensão do conjunto de fotodetectores produzidos, respectivamente, com amostras de MoS₂ sintetizadas à 190 °C, 200 °C e 220 °C, enquanto as Figs. 31.d-e apresentam os resultados de amperometria do conjunto de fotodetectores produzidos com amostras de MoS₂ sintetizadas à 190 °C, 200 °C e 220 °C, respectivamente.

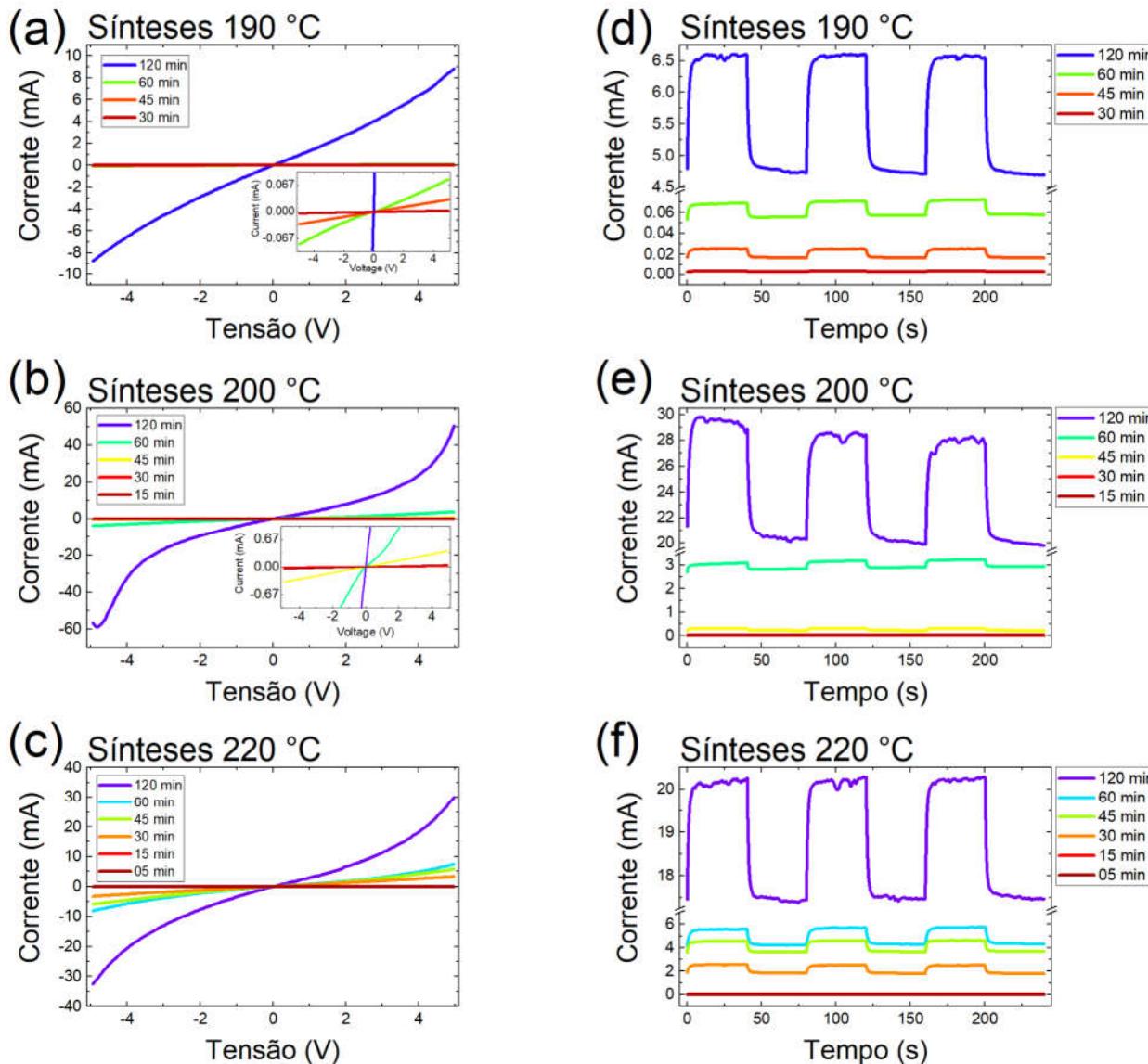


Figura 31 – Caracterização dos fotosensores de infra-vermelho produzidos a partir de amostras de MoS₂ sintetizadas com diferentes tempos e temperaturas, sendo: a) i x V das amostras sintetizadas à 190 °C, b) i x V das amostras sintetizadas à 200 °C, c) i x V das amostras sintetizadas à 220 °C, d) cronoamperometria das amostras sintetizadas à 190 °C, e) cronoamperometria das amostras sintetizadas à 200 °C e f) cronoamperometria das amostras sintetizadas à 220 °C. As medidas de cronoamperometria foram realizadas com tensão de polarização de 4 V, com ciclos de iluminação de 40 s com potência da radiação incidente de 20 mW.

Nota-se, segundo as curvas de corrente x tensão apresentadas nas Figs. 31.a-c, um comportamento linear e simétrico para baixas tensões de polarização, indicando um contato ôhmico entre as nanoestruturas de MoS₂ e as nanopartículas de prata, estas últimas sendo componentes da tinta utilizada na deposição dos contatos interdigitais. Este resultado vai de acordo com os perfis apresentados na literatura para as curvas de corrente x tensão de

fotodetectores com monocamada ativa de MoS₂ sintetizadas pela técnica de CVD (LI, 2016) e fotodetectores com multicamada de MoS₂ e contatos semelhantes àqueles utilizados neste trabalho (SAHATIYA, 2018). Nota-se também um grande aumento de corrente para tensões de polarização maiores que 2 V. Este comportamento, que possui característica não-linear, é menos perceptível no conjunto de amostras sintetizadas à 190 °C (Fig. 31.a) e nas amostras sintetizadas à 200 °C e 220 °C com pequenos tempos de síntese (Figs. 31.b e 31.c, respectivamente), e pode estar associada à menor quantidade de material sintetizado nestas condições. É possível observar nos gráficos de amperometria, apresentados na Fig. 31.d-f, um claro perfil de funcionamento dos fotosensores sem e com a presença de luz, além do aumento das correntes de escuro e fotocorrente com o aumento do tempo de síntese para os três conjuntos de fotodetectores, produzidos com amostras sintetizadas à 190 °C, 200 °C e 220 °C – Figs. 31.d, 31.e e 31.f, respectivamente. O aumento da fotocorrente vai de acordo com os resultados obtidos para as curvas de corrente x tensão (Figs. 31.a-c), enquanto que o aumento da corrente de escuro pode ser associado com a presença da fase metálica nas amostras, que fornece elétrons livres para o sistema.

O baixo valor de *bandgap* das nanoestruturas de MoS₂ podem ter gerado uma barreira Schottky muito pequena nas interfaces MoS₂/AgNPs, resultando no contato Ôhmico indicado nos gráficos de corrente x tensão apresentados na Fig. 31.a-c. Na presença de radiação, portadores são promovidos para a banda de condução das nanoestruturas e então, por ação da tensão de polarização, transportados são injetados até os eletrodos, fenômeno que ocorre sem muitas dificuldades graças ao contato Ôhmico da interface.

O aumento da fotocorrente com comportamento não-linear, observado principalmente nos fotodetectores produzidos com amostras sintetizadas à 200 °C e 220 °C com maiores tempos de síntese, pode ser associado com dois fenômenos distintos: i) a retirada de portadores de carga presos em armadilhas e ii) a redução do tempo de transito dos portadores com o aumento da tensão.

A interface papel/MoS₂ pode servir como grande fonte de estados de armadilhamento de portadores (LI, 2016). Com o aumento da tensão de polarização, estes portadores são novamente injetados na banda de condução das nanoestruturas, aumento assim a concentração de portadores e, consequentemente, a fotocorrente gerada no dispositivo.

Este comportamento não-linear da fotocorrente para altas tensões de polarização sugere uma característica interessante nos dispositivos produzidos neste trabalho: uma natureza fotocondutora. Em dispositivos fotocondutores observa-se um aumento da fotocorrente com o aumento da tensão, conhecido como Fotoganho (G) (HUO, 2018), descrito pela equação:

$$G = \frac{\tau_{tempo\ de\ vida}}{\tau_{transito}}, \quad (7)$$

onde $\tau_{tempo\ de\ vida}$ é o tempo de vida do portador no estado excitado e $\tau_{transito}$ é o tempo que o portador permanece na fotocorrente (tempo para percorrer o circuito elétrico do dispositivo). Quando o tempo de vida é longo o suficiente, o portador de carga pode recircular no sistema elétrico, gerando um ganho no sistema. O aumento do tempo de vida usando estados de armadilhas tem sido utilizados na literatura para aumentar a performance de dispositivos fotocondutores (HUO, 2018). De outro lado, sabe-se que o tempo de trânsito é descrito como:

$$\tau_{transito} = \frac{l^2}{\mu V}, \quad (8)$$

onde l^2 é comprimento do canal, μ é a mobilidade do portador e V a tensão de polarização. Portanto, a presença de estados de armadilha na interface papel/MoS₂ aumenta o tempo de vida dos portadores no estado excitado, enquanto que um aumento da tensão de polarização levaria à uma diminuição do tempo de trânsito dos portadores, resultando no aumento do fotoganho dos dispositivos fotocondutores, indo de acordo com os resultados apresentados na caracterização corrente x tensão apresentados nas Figs. 31.a-c. Para avaliar devidamente os parâmetros de funcionamento dos fotodetectores produzidos neste trabalho foram utilizadas as figuras de mérito Resposta (R), Detectividade Específica (D*) e Eficiência Quântica Externa (EQE), cujas expressões são descritas nas Eq. (9), (10) e (11), respectivamente:

$$R = \frac{(I_{on} - I_{off})}{P}, \quad (9)$$

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2eI_{off}/A}}, \quad (10)$$

$$EQE(\%) = \frac{Rhc}{\lambda e} \times 100, \quad (11)$$

onde I_{on} é a fotocorrente gerada quando o dispositivo é exposto à radiação, I_{off} é a corrente de escuro, P é a potência da luz incidente na área efetiva do dispositivo, e é a carga elementar, A a área efetiva do dispositivo, h a constante de Planck e c a velocidade da luz no vácuo. Nas Fig. 32.a e 32.b são apresentados, respectivamente, os valores de R e D* dos conjuntos de amostras sintetizados à 190 °C, 200 °C e 220 °C, que por sua vez são identificados, respectivamente, por triângulos vermelhos, círculos amarelos e quadrados azuis.

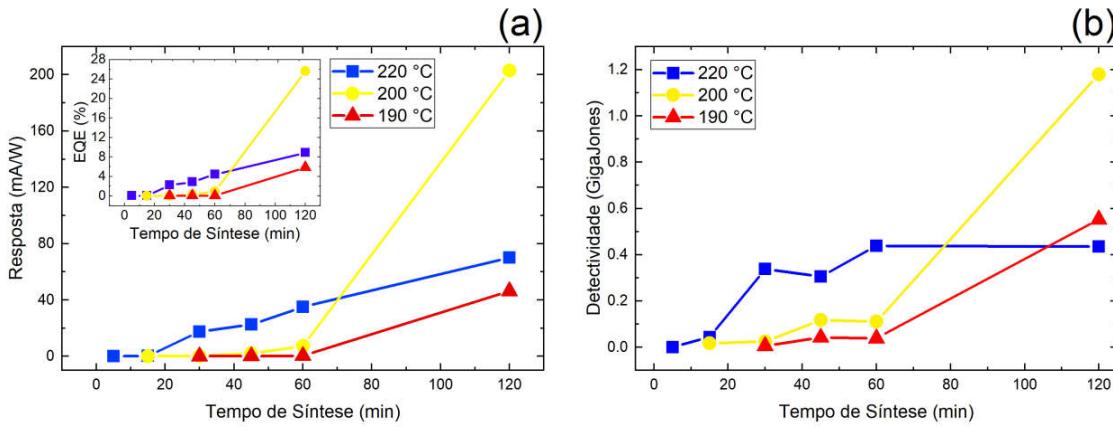


Figura 32 – Gráficos de a) Resposta, a) EQE (inset) e b) Detectividade Específica em função do tempo de síntese para as amostras sintetizadas com temperaturas de 190 °C (triângulos vermelhos), 200 °C (círculos amarelos) e 220 °C (quadrados azuis). Para a análise de R foi utilizado 20 mW de potência da radiação incidente.

É possível observar, a partir dos resultados apresentados nas Figs. 32.a e 32.b, que há um aumento dos valores de R e D* com o aumento do tempo de síntese das amostras utilizadas na produção dos fotosensores, comportamento que é notado nos três conjuntos produzidos com diferentes temperaturas de síntese. O fotosensor produzido a partir da amostra sintetizada à 200 °C com 120 minutos de tempo de síntese foi o dispositivo que apresentou os maiores valores de R (202,9 mA/W) e D* (1,2 GigaJones) entre os parâmetros utilizados neste trabalho, onde nota-se um grande aumento no valor de ambas figuras de mérito entre as amostras sintetizadas com tempos de 60 minutos e 120 minutos, com temperatura de 200 °C. Comparando com resultados da literatura, observa-se que o valor de R obtido para esta amostra é superior àqueles descritos em trabalhos sobre fotodetectores com camada ativa de MoS₂ produzido pelo método hidrotermal convencional, como Nahid Chaudhary e colaboradores que obtiveram um valor de 23,8 μA/W (excitação em 635 nm) (CHAUDHARY, 2018) ou Parikshit Sahatiya e colaboradores que obtiveram um R de 60 μA/W (excitação em 554 nm) (SAHATIYA, 2018). Nota-se que as amostras sintetizadas à 220 °C apresentaram maiores valores de R e D* para de síntese entre 5 minutos e 60 minutos. Para 120 minutos é possível observar que a amostra sintetizada à 200 °C se destaca dentre as demais, apresentando altos valores de R e D*, enquanto a amostra produzida à 220 °C não apresenta grande aumento no valor das figuras de mérito, até mesmo apresentando menor valor de D* do que a amostra sintetizada à 190 °C durante o mesmo período de tempo. O baixo desempenho da amostra produzida à 220 °C durante 120 minutos, pode estar relacionado com o processo de degradação da celulose durante o período de síntese (MOHAN, 2015), como discutido anteriormente na seção 4.1.2.

No *inset* da Fig. 32.a são apresentados os resultados de EQE dos dispositivos produzidos neste trabalho. Assim como nos resultados para R e D*, é possível observar o aumento dos valores de EQE com o aumento de tempo de síntese nos três conjuntos de dispositivos, produzidos com temperaturas de 190 °C, 200 °C e 220 °C. A amostra produzida com 200 °C com tempo de síntese de 120 minutos apresentou o melhor resultado de EQE (25,7 %), indo de acordo com os resultados obtidos para as demais figuras de mérito.

Em trabalhos da literatura que envolvem a síntese de MoS₂ pelo método hidrotermal, é possível encontrar protocolos de síntese que utilizam temperaturas superiores à 200 °C ou então, sendo este um caso comum, utilizando tratamentos térmicos, ambos buscando uma maior fração da fase semicondutora do MoS₂ através da conversão da fase 1T para fase 2H. Neste trabalho, a amostra produzida à 200 °C apresenta uma elevada proporção e distribuição da fase metálica do material quando comparada àquelas semelhantes produzidas pelo método hidrotermal convencional (SAHATIYA, 2018; EDA, 2011), o que acreditamos ter sido essencial para os altos valores de R obtidos. O aumento da interface 1T/2H, bem como a grande dispersão destas fases na superfície da amostra, contribuem com efeito fotocondutor dos dispositivos, aumentando a mobilidade e o número de portadores livres no sistema.

Os fotodetectores a base de MoS₂ produzidos neste trabalho apresentaram elevados valores de tempo de subida e descida durante seu funcionamento – em média $\tau_{subida}=3,7$ s e $\tau_{descida}=4,7$ s – e este resultado pode ser associado aos altos valores de R obtidos, quando comparados à dispositivos semelhantes, por três diferentes fenômenos: i) presença de armadilhas, ii) eletrodos à base de AgNP e iii) presença e distribuição da fase 1T.

No trabalho de Li e colaboradores (LI, 2016) fototransistores de monocamadas de MoS₂ foram produzidos e apresentaram altos valores de R e baixos tempos de resposta, na ordem 0,6 – 9,0 s. Nestes dispositivos, os altos valores de R são atribuídos pela presença de defeitos na estrutura do MoS₂ e na interface MoS₂/SiO₂, que permitem o aprisionamento de portadores (buracos). Assim os elétrons podem recircular mais vezes no sistema, gerando o efeito *photogate*. Nos fotodetectores de MoS₂ sintetizados pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas apresentados neste trabalho, ocorre um processo semelhante, onde a presença de armadilhas na estrutura do MoS₂ e na interface MoS₂/papel aprisionam portadores – gerando longos tempos de resposta – que, após expor o dispositivo à radiação, são injetados na banda de condução do material – auxiliando para maiores valores de R. Apesar da não haver a presença de um *gate* como nos fototransistores do artigo citado, nota-se um efeito de fotogatamento para maiores tensões de funcionamento nos fotosensores deste trabalho, típico em fotocondutores.

Fototransistores com monocamadas de MoS₂ com AgNPs depositadas em sua superfície foram produzidos no trabalho de Jing e colaboradores (JING, 2017), apresentando altos valores de R e longo tempo de resposta de 18,7 s. A melhoria nos parâmetros de funcionamento após a deposição das AgNPs foi atribuída ao efeito plasmônico localizado de superfície apresentado por estas nanopartículas metálicas, que permite a injeção de “elétrons quentes” – elétrons que ganham energia cinética devido à fortes campos dentro de um semicondutor (CONKLIN, 2013) – na banda de condução do MoS₂, aumentando assim a concentração de portadores e, consequentemente, o valor de R. Nos fotodetectores produzidos neste trabalho, à base de nanoestruturas de MoS₂ sintetizadas pela técnica hidrotermal assistida por micro-ondas, foi utilizada uma tinta comercial de AgNPs para deposição dos eletrodos, cujo espectro de absorção é apresentado na Fig. 33.

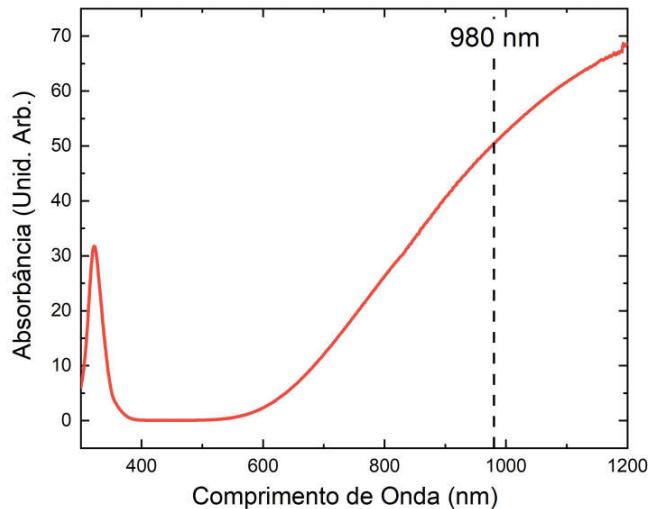


Figura 33 – Espectro de absorção das AgNPs, componentes da tinta de prata utilizada na deposição dos eletrodos interdigitais, suspensas em solução de álcool isopropil. Em destaque com linhas tracejadas está a posição no espectro eletromagnético referente ao comprimento de onda do laser utilizado como fonte de radiação para as caracterizações dos fotosensores.

Nota-se no espectro de absorção das nanopartículas metálicas um alto coeficiente de extinção na região do laser utilizado nas caracterizações elétricas dos dispositivos (980 nm), permitindo a produção de “elétrons quentes”, pelo efeito plasmônico localizado de superfície, e a injeção destes portadores na camada de condução das nanoestruturas de MoS₂, processo que é facilitado devido à pequena barreira Schottky entre o material e os eletrodos, que pode ser convertido para um contato Ôhmico quando o dispositivo é exposto à iluminação de forma semelhante ao efeito observado em dispositivos fotocondutores de perovskita/nanobastões de

ouro descrito na literatura (JING, 2017; WANG, 2018). A injeção destes elétrons quentes na banda de condução do MoS₂ aumenta a concentração de portadores no sistema, aumentando portanto a fotocorrente gerada e, consequentemente, o valor de R (WANG, 2015; HONG, 2015; LIU, 2019).

A relação entre as fases 1T e 2H do MoS₂ com os parâmetros de funcionamento de fotodetectores, mais especificadamente os valores R e tempo de resposta, foi estudada no trabalho de Wang e colaboradores (WANG, 2017), onde foi observado que dispositivos com a fase metálica do MoS₂ predominante apresentavam altos valores de R, porém baixos valores de razão *on/off* e longos tempos de resposta (0,75 s), enquanto que aqueles com a fase semicondutora predominante apresentavam baixos valores de R com curtos tempos de resposta (< 25 ms). Portanto, nos fotodetectores produzidos neste trabalho, a partir de amostras de nanoestruturas de MoS₂ crescidas sobre substratos de papel pela técnica hidrotermal assistida por micro-ondas, os altos valores de R e longos tempos de resposta podem ser atribuídos à presença e distribuição da fase metálica em toda a superfície das amostras, que apresentam uma maior proporção da fase metálica quando comparadas àquelas similares produzidas pelo método hidrotermal convencional.

Acreditamos que a amostra utilizada no dispositivo que apresentou os melhores resultados de funcionamento, produzida à 200 °C com 120 minutos de síntese, possui uma maior proporção de fase 1T do que as amostras sintetizadas com diferentes tempos e temperaturas. A alta proporção da fase 1T, que auxilia na injeção de portadores livres e no aumento da mobilidade, bem como a presença de armadilhas de portadores de carga e a contribuição dos “elétrons quentes” vindos das AgNPs contribuem para que este fotodetector otimizado, bem como todos os outros produzidos neste trabalho, funcionem como dispositivos fotocondutores.

Para uma melhor análise do dispositivo que apresentou os melhores parâmetros de funcionamento, são apresentadas nas Figs. 34.a e 34.b, respectivamente, a relação entre a fotocorrente e a potência de irradiação e a relação entre R e D* e a potência de irradiação.

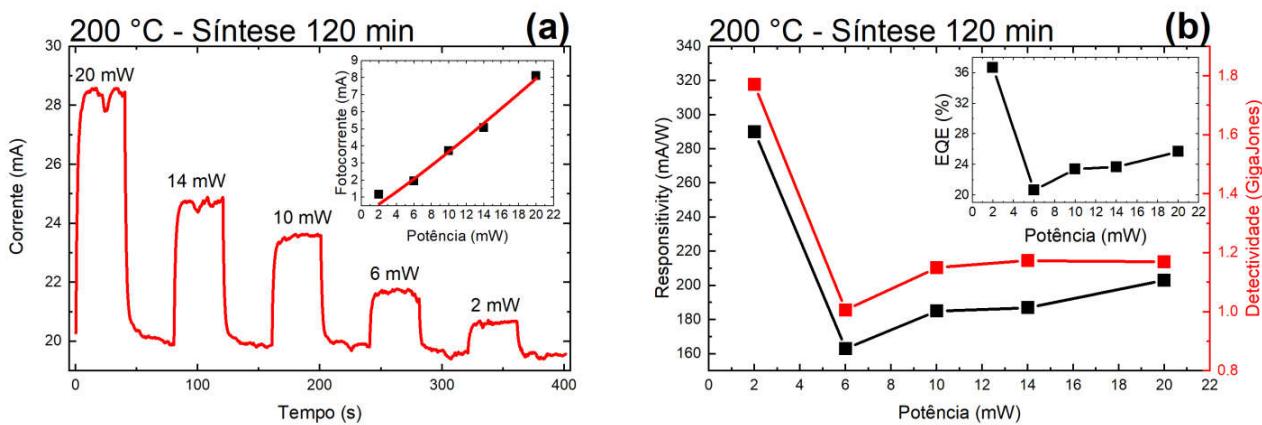


Figura 34 – a) Relação entre a photocorrente gerada e a potência da radiação incidente no fotosensor produzido a partir da amostra de MoS₂ sintetizada à 200 °C durante 120 min, e ajuste utilizado para a análise desta relação (inset). Para esta análise foi utilizada uma tensão de polarização de 4 V. b) Relação entre os valores de Resposta, Detectividade Específica e EQE (inset) com a potência da radiação incidente no fotosensor produzido a partir da amostra de MoS₂ sintetizada à 200 °C durante 120 min.

Como é possível observar na Fig. 34.a, com a diminuição na intensidade da radiação incidente no dispositivo ocorre uma diminuição na photocorrente gerada. Este resultado é esperado e corrobora com o modelo proposto para o funcionamento dos fotosensores, uma vez que com a diminuição na potência da radiação incidente há uma consequente diminuição no número de fôtons que chegam à camada ativa do dispositivo, diminuindo a probabilidade de ocorrer a promoção de portadores da banda de valência para a banda de condução das nanoestruturas, portanto, diminuindo a concentração destes portadores excitados livres para geração da photocorrente. É possível ainda analizar a relação entre a photocorrente gerada e a potência da radiação incidente utilizando um ajuste do tipo $I = AP^\theta$, onde A é uma constante de proporcionalidade e θ é o expoente que determina a relação entre os parâmetros. No ajuste realizado, apresentado no *inset* da Fig. 34.a, é observada uma relação linear entre a photocorrente a potência da radiação ($\theta = 1,1 \pm 0,1$), comportamento similar ao descrito na literatura para o fototransistor com monocamada de MoS₂ (LI, 2016).

Na análise da relação entre os valores de R e D^* com a potência da radiação incidente na camada ativa dos fotodetectores, apresentada na Fig. 34.b, nota-se que os maiores valores das figuras de mérito ($R = 290$ mA/W e $D^* = 1,8 \times 10^9$ Jones) foram obtidas para a potência da radiação igual a 2 mW. É possível observar uma queda brusca nos valores destes parâmetros com o aumento da intensidade da radiação de 2 mW para 6 mW, indicando que para menores potências de radiação incidente é possível obter valores ainda mais altos para R e D^* - este estudo não foi realizado nestas amostras, e deverá ser feito em trabalhos futuros. Esse

comportamento é associado com o aumento da probabilidade de recombinação de portadores com o aumento da intensidade da radiação incidente (fotoexcitação), indo de acordo com discussões e resultados presentes na literatura (LIU, 2019). No *inset* da Fig. 34.b, é apresentado a relação do valor de EQE com a potência da radiação incidente, cujo resultado é similar àqueles apresentados para a análise realizada com os valores de R e D*, com o maior valor do parâmetro (EQE = 37%) para a menor intensidade utilizada neste estudo, 2 mW, e a diminuição dos valores de EQE com o aumento do valor da potência da radiação. Este resultado vai de acordo com a análise realizada em dispositivos de grafeno-MoS₂ apresentados na literatura (YU, 2013).

5 – CONCLUSÕES

Neste trabalho foi proposto a utilização da estrutura e metodologia de síntese de nanoestruturas, produção de dispositivos, caracterização de materiais e tecnologias de impressão e utilização de papel como substrato, existentes nos Laboratório de Óptica e Optoeletrônica da Universidade Estadual de Londrina, Laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados da Universidade Tecnológica Federal do Paraná e no Centro de Investigação de Materiais na Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, para o estudo de nanoestruturas de MoS₂, crescidas diretamente sobre substrato de papel pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, e produção de dispositivos fotodetectores de infravermelho de baixo custo. Este objetivo não só foi alcançado, como foi possível um maior entendimento sobre o fenômeno de crescimento de nanoestruturas de MoS₂ e suas diferentes fases, através da análise dos dados obtidos e comparação com resultados descritos na literatura, e como estas nanoestruturas obtidas pelo método de síntese utilizado levaram a melhorias importantes na estrutura e funcionamento dos dispositivos, quando comparados à trabalhos.

Com a estrutura disponível no Laboratório de Nanofabricação do CENIMAT, foi possível a realização do crescimento direto de nanoestruturas de MoS₂ em substratos de papel pela método hidrotermal assistido por micro-ondas, uma técnica que permitiu, dentre outros benefícios, a síntese destas nanoestruturas com um menor tempo e maior uniformidade do que os métodos convencionais descritos na literatura. Para realizar um estudo sistemático sobre o efeito dos parâmetros de síntese na dinâmica de crescimento do material, que geralmente é produzido pelo método convencional em trabalhos da literatura, foram realizados conjuntos de síntese com diferentes tempos e temperaturas. Ainda dentro da estrutura do CENIMAT, foi possível realizar a caracterização das amostras pelas técnicas de MEV, DRX, Raman e MicroRaman.

A caracterização por MEV das amostra sintetizadas mostrou que o crescimento direto de MoS₂ em substratos de papel resultava em nanoestruturas bidimensionais (nanofolhas) verticalmente alinhadas. O resultado, replicado para diferentes tempos e temperaturas de síntese, vai de acordo com trabalhos da literatura que, ao apresentarem a obtenção de diferentes estruturas do MoS₂ com o crescimento do material em diferentes substratos pelo método convencional, demonstram estruturas semelhantes quando utilizam papel vegetal como substrato.

Além disso, foi observado que com o aumento da temperatura de síntese é possível obter o crescimento das nanoestruturas de MoS₂ em menores tempos. Este resultado intuitivo, uma vez que o aumento da temperatura de síntese leva ao aumento da energia do sistema e a consequente diminuição do tempo de crescimento, nos mostra um dos benefícios da técnica, que permite a cobertura da superfície do substrato com nanoestruturas de MoS₂ com tempos de síntese de 15 minutos, para temperatura de 220 °C, uma diminuição drástica quando comparado às 24 horas de síntese geralmente utilizadas pelo método hidrotermal convencional.

A partir da caracterização por MEV notou-se que foi possível crescer nanoestruturas de MoS₂ em toda a superfície do substrato de papel para todos as temperaturas de síntese utilizadas, sendo que as amostras produzidas à 200 °C apresentaram um crescimento uniforme de nanoestruturas, para maiores tempos de síntese, quando comparadas às demais amostras. As amostras sintetizadas à 220 °C com maiores tempos de síntese apresentaram superfícies com regiões com perfil semi-esférico, parecidos com resultados descritos na literatura para o método hidrotermal convencional, indicando um crescimento excessivo de nanoestruturas que gera a aglomeração e aparecimento de microestruturas (microflores).

Os resultados obtidos a partir da caracterização por DRX mostraram que as nanoestruturas obtidas possuem um organização cristalina ao longo do plano basal similar ao MoS₂ bulk, devido ao bom ajuste dos picos referentes aos planos cristalinos (100), (105) e (110) com o cartão referência do sólido estendido. Além disso, os resultados mostraram que há o aumento da quantidade de material produzido com o aumento do tempo de síntese, através do aumento de intensidade do pico de difração referentes ao MoS₂, indo de acordo com os resultados observados na caracterização por MEV.

Nota-se ainda, a partir dos resultados da caracterização por DRX, uma visível queda na intensidade dos picos de difração, referentes ao MoS₂, nas amostras produzidas à 220 °C com tempos maiores que 30 minutos. Este resultado vai de acordo com trabalhos da literatura que demonstram a existência de processos de degradação na estrutura da celulose para temperaturas acima de 200 °C. É importante salientar que as amostras que apresentaram estas quedas de intensidade adquiriram aspecto ressecado e quebradiço após a síntese das nanoestruturas, provavelmente causados pelos processos de degradação citados.

Um importante resultado, obtido a partir da caracterização por DRX realizada na amostras sintetizadas, é relacionado ao aparente deslocamento do pico de difração referente ao plano cristalino (002) e o surgimento do pico de difração em $2\theta=18,6^\circ$. Estes picos estão relacionados à processos de intercalação de íon/moléculas entre as camadas do MoS₂, e, após levantamento de resultados e protocolos de síntese similares na literatura, podem ser

especificamente associados à presença de NH_4^+ intercalados entre as camadas das nanoestruturas sintetizadas neste trabalho.

As caracterizações das amostras de nanoestruturas por espectroscopia Raman e mapeamento Micro-Raman foram importantes, não apenas para confirmar a presença das fases 1T e 2H do MoS_2 nas amostras sintetizadas – confirmando que a fase 1T é continuamente produzida durante a síntese das amostras – como para demonstrar que ambas fases estão igualmente dispersas, resultando em uma grande área de interface 1T/2H.

Os resultados obtidos a partir da caracterização das amostras de nanoestruturas sintetizadas neste trabalho, como a relação entre os parâmetros de síntese e a o material obtido ou a existência e distribuição das fases metálica e semicondutora do MoS_2 nas amostras, foram essenciais para a escolha da aplicação em dispositivos realizada neste trabalho. A aplicação da técnica de serigrafia para a deposição dos contatos interdigitais, juntamente com o substrato e métodos de síntese utilizados, foram essenciais para a produção de fotodetectores infravermelho que pudessem ser classificados como dispositivos sustentáveis e de baixo custo.

As caracterizações elétricas realizadas nos dispositivos fotodetectores, a partir das técnicas de tensão x corrente e cronoamperometria, mostraram uma melhoria nos parâmetros de funcionamento dos dispositivos com o aumento do tempo de síntese, resultado que se reproduziu para todos os tempos de síntese estudados. Este resultado vai de acordo com o modelo de funcionamento dos dispositivos fotodetectores, uma vez que há o aumento da quantidade de material produzido com o aumento do tempo de síntese. A análise das figuras de mérito mostraram que o dispositivo produzido a partir da amostra sintetizada à 200 °C e 120 minutos foi o que apresentou os melhores parâmetros de funcionamento ($R = 290 \text{ mA/W}$ e $D^* = 1,8 \times 10^9 \text{ Jones}$ e $\text{EQE} = 37\%$). Os dispositivos produzidos a partir das amostras sintetizadas à 220 °C, apesar de apresentarem altos valores de R e D^* quando comparados à resultados de dispositivos similares na literatura, não possuem os melhores parâmetros de funcionamento dentre as amostras estudadas neste trabalho, devido à fágil estrutura adquirida em consequência dos processos de degradação sofridos pelo substrato durante a síntese nesta temperatura. Os altos valores de R e D^* apresentados pelos dispositivos produzidos neste trabalho podem ser associados à presença de efeito fotocondutivo, presente devido à: i) presença de MoS_2 metálico na estrutura da amostra, ii) estados de armadilha na estrutura do MoS_2 e/ou na interface $\text{MoS}_2/\text{papel}$ e iii) injeção de “elétrons quentes” na estrutura eletrônica do material devido ao efeito de ressonância plasmônica de superfície nos eletrodos de nanopartículas de prata.

A análise da relação entre a fotocorrente gerada e a potência da radiação incidente nos dispositivos revelou uma dependência linear entre os parâmetros, resultado que vai de acordo com trabalhos da literatura.

A partir do fotodetector que apresentou os melhores parâmetros de funcionamento, produzido a partir da amostra sintetizada à 200 °C e 120 minutos, foi realizada uma análise da variação das figuras de mérito em função da potência da radiação incidente no dispositivo, resultando em um grande aumento no valor de R para baixas potências de radiação incidente ($R = 290 \text{ mA/W}$ para $P = 2 \text{ mW}$). Este resultado pode ser associado ao aumento na probabilidade de recombinação de portadores de carga com o aumento de portadores de carga fotoexcitados, diminuindo o tempo de vida dos portadores e, consequentemente, o fotoganho dos dispositivos.

Trabalhos, presentes na literatura, buscam avanços no controle e no aumento da interface 1T/2H de nanoestruturas de MoS₂ para a melhoria na performance de dispositivos diversos, como sensores, capacitores, baterias, dispositivos fotocatalíticos, dentre outros. A partir dos resultados obtidos neste trabalho, trabalhos futuros e promissores poderão continuar sendo desenvolvidos no Laboratório de Óptica e Optoeletrônica da Universidade Estadual de Londrina, no Laboratório de Dispositivos Fotônicos e Materiais Nanoestruturados da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, no Centro de Ivestigação de Materiais e com demais colaboradores.

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÁGUAS, Hugo et al. Thin film silicon photovoltaic cells on paper for flexible indoor applications. *Advanced Functional Materials*, v. 25, n. 23, p. 3592-3598, 2015.

AN, Sung-Jin et al. Exfoliation of transition metal dichalcogenides by a high-power femtosecond laser. *Scientific reports*, v. 8, n. 1, p. 1-6, 2018.

ASADPOORDARVISH, Amir et al. Light-emitting paper. *Advanced Functional Materials*, v. 25, n. 21, p. 3238-3245, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15424: ensaios não ATALLA, Mahmoud RM; KOESTER, Steven J. Black phosphorus avalanche photodetector. In: 2017 75th Annual Device Research Conference (DRC). IEEE, 2017. p. 1-2.

BACKFOLK, Kaj et al. Coating: Effect of base paper grammage and electrolyte content on electrical and dielectric properties of coated papers. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, v. 25, n. 3, p. 319-327, 2010.

BERNARDI, Marco; PALUMMO, Maurizia; GROSSMAN, Jeffrey C. Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials. *Nano letters*, v. 13, n. 8, p. 3664-3670, 2013.

BOLAR, Saikat et al. Activation Strategy of MoS₂ as HER Electrocatalyst through Doping-Induced Lattice Strain, Band Gap Engineering, and Active Crystal Plane Design. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 13, n. 1, p. 765-780, 2021.

BORCH, Jens et al. (Ed.). *Handbook of Physical Testing of Paper: Volume 2*. Crc Press, 2001.

BRODIE, I.; DAHLQUIST, J. A.; SHER, A. Measurement of charge transfer in electrographic processes. *Journal of Applied Physics*, v. 39, n. 3, p. 1618-1624, 1968.

BRODY, T. Peter. Paper transistors. *Radio and Electronic Engineer*, v. 36, n. 5, p. 240, 1968.

BUSCEMA, Michele et al. Photocurrent generation with two-dimensional van der Waals semiconductors. *Chemical Society Reviews*, v. 44, n. 11, p. 3691-3718, 2015.

BYRNES, James (Ed.). *Unexploded ordnance detection and mitigation*. Springer Science & Business Media, 2008.

CAN, Thi Thu Thuy; KO, Hak-Lim; CHOI, Woon-Seop. EHD-jet patterned MoS₂ on a high- k dielectric for high mobility in thin film transistor applications. *Nanotechnology*, v. 32, n. 24, p. 245710, 2021.

CASTELLANOS-GOMEZ, Andres et al. Elastic properties of freely suspended MoS₂ nanosheets. *Advanced materials*, v. 24, n. 6, p. 772-775, 2012.

CASTRO-HERMOSA, Sergio et al. Perovskite solar cells on paper and the role of substrates and electrodes on performance. *IEEE Electron Device Letters*, v. 38, n. 9, p. 1278-1281, 2017.

CHAUDHARY, Nahid et al. Hydrothermal synthesis of MoS₂ nanosheets for multiple wavelength optical sensing applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 277, p. 190-198, 2018.

CHEN, Xianhui; FAN, Rong. Low-temperature hydrothermal synthesis of transition metal dichalcogenides. *Chemistry of materials*, v. 13, n. 3, p. 802-805, 2001.

CHENG, Yao et al. Two-step self-assembly of nanodisks into plate-built cylinders through oriented aggregation. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 23, p. 11548-11551, 2005.

CHOI, Wonbong et al. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today*, v. 20, n. 3, p. 116-130, 2017.

CHOI, Woong et al. High-detectivity multilayer MoS₂ phototransistors with spectral response from ultraviolet to infrared. *Advanced materials*, v. 24, n. 43, p. 5832-5836, 2012.

CHOUDHARY, Nitin et al. Two-dimensional transition metal dichalcogenide hybrid materials for energy applications. *Nano Today*, v. 19, p. 16-40, 2018.

CHRISTIE, J. H. et al. The dielectric properties of humid cellulose. *Journal of non-crystalline solids*, v. 341, n. 1-3, p. 115-123, 2004.

CHRISTIE, J. H.; KRENEK, S. H.; WOODHEAD, I. M. The electrical properties of hygroscopic solids. *Biosystems engineering*, v. 102, n. 2, p. 143-152, 2009.

CHU, Suya et al. Relationship between the structure and catalytic performance of MoS₂ with different surfactant-assisted syntheses in the hydrodesulfurization reaction of 4, 6-DMDBT. *RSC Advances*, v. 10, n. 13, p. 7600-7608, 2020.

COLEMAN, Jonathan N. et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science*, v. 331, n. 6017, p. 568-571, 2011.

CONKLIN, David et al. Exploiting plasmon-induced hot electrons in molecular electronic devices. *ACS nano*, v. 7, n. 5, p. 4479-4486, 2013.

CORDEIRO, Neusmar JA et al. Fast and Low-Cost Synthesis of MoS₂ Nanostructures on Paper Substrates for Near-Infrared Photodetectors. *Applied Sciences*, v. 11, n. 3, p. 1234, 2021.

COSTA, M. N. et al. A low cost, safe, disposable, rapid and self-sustainable paper-based platform for diagnostic testing: lab-on-paper. *Nanotechnology*, v. 25, n. 9, p. 094006, 2014.

DAI, Hongmei et al. A Series of Molecule-Intercalated MoS₂ as Anode Materials for Sodium Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021.

DAS, Santanu et al. Synthesis, properties, and applications of 2-D materials: A comprehensive review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, v. 39, n. 4, p. 231-252, 2014.

DAS, Saptarshi et al. High performance multilayer MoS₂ transistors with scandium contacts. *Nano letters*, v. 13, n. 1, p. 100-105, 2013.

EDA, Goki et al. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS₂. *Nano letters*, v. 11, n. 12, p. 5111-5116, 2011.

EMAMIAN, Sepehr et al. Screen printing of flexible piezoelectric based device on polyethylene terephthalate (PET) and paper for touch and force sensing applications. *Sensors and Actuators A: Physical*, v. 263, p. 639-647, 2017.

ESFANDIARI, Meisam et al. Enhancing the sensitivity of a transmissive graphene-based plasmonic biosensor. *Applied Optics*, v. 60, n. 5, p. 1201-1208, 2021.

FENG, Chuanqi et al. Synthesis of molybdenum disulfide (MoS₂) for lithium ion battery applications. *Materials Research Bulletin*, v. 44, n. 9, p. 1811-1815, 2009.

FENG, X. et al. Novel mixed-solvothermal synthesis of MoS₂ nanosheets with controllable morphologies. *Crystal Research and Technology*, v. 48, n. 6, p. 363-368, 2013.

FIRMIANO, Edney GS et al. Graphene oxide as a highly selective substrate to synthesize a layered MoS₂ hybrid electrocatalyst. *Chemical communications*, v. 48, n. 62, p. 7687-7689, 2012.

GAN, Xuetao et al. Chip-integrated ultrafast graphene photodetector with high responsivity. *Nature photonics*, v. 7, n. 11, p. 883-887, 2013.

GAO, Min-Rui; CHAN, Maria KY; SUN, Yugang. Edge-terminated molybdenum disulfide with a 9.4-Å interlayer spacing for electrochemical hydrogen production. *Nature communications*, v. 6, n. 1, p. 1-8, 2015.

GARCIA, Diogo Miguel Esperança et al. Large-Area Paper Batteries with Ag and Zn/Ag Screen-Printed Electrodes. *ACS omega*, v. 4, n. 16, p. 16781-16788, 2019.

GATES, Byron D. Flexible electronics. *Science*, v. 323, n. 5921, p. 1566-1567, 2009.

GENG, Xiumei et al. Two-dimensional water-coupled metallic MoS₂ with nanochannels for ultrafast supercapacitors. *Nano letters*, v. 17, n. 3, p. 1825-1832, 2017.

GLATZ, A.; VINOKUR, V. M.; GALPERIN, Y. M. Statistics of deep energy states in Coulomb glasses. *Physical review letters*, v. 98, n. 19, p. 196401, 2007.

GOMATHI, P. Thanga; SAHATIYA, Parikshit; BADHULIKA, Sushmee. Large-area, flexible broadband photodetector based on ZnS–MoS₂ hybrid on paper substrate. *Advanced Functional Materials*, v. 27, n. 31, p. 1701611, 2017.

GREY, Paul et al. Handwritten oxide electronics on paper. *Advanced Materials Technologies*, v. 2, n. 6, p. 1700009, 2017.

GUO, Yao et al. Distinctive in-plane cleavage behaviors of two-dimensional layered materials. *ACS nano*, v. 10, n. 9, p. 8980-8988, 2016.

HAN, Bing; HU, Yun Hang. MoS₂ as a co-catalyst for photocatalytic hydrogen production from water. *Energy Science & Engineering*, v. 4, n. 5, p. 285-304, 2016.

HAN, Sang A.; BHATIA, Ravi; KIM, Sang-Woo. Synthesis, properties and potential applications of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nano Convergence*, v. 2, n. 1, p. 1-14, 2015.

HASHMI, Syed Ghufran et al. Air processed inkjet infiltrated carbon based printed perovskite solar cells with high stability and reproducibility. *Advanced Materials Technologies*, v. 2, n. 1, p. 1600183, 2017.

HONG, Tu et al. Plasmonic hot electron induced photocurrent response at MoS₂–metal junctions. *Acs Nano*, v. 9, n. 5, p. 5357-5363, 2015.

HONG, Yongtaek et al. 19-3: Invited Paper: Key Enabling Technology for Stretchable LED Display and Electronic System. In: *SID Symposium Digest of Technical Papers*. 2017. p. 253-256.

HUDSON, Richard D. *Infrared system engineering*. New York: Wiley-Interscience, 1969.

HUO, Nengjie; KONSTANTATOS, Gerasimos. Recent progress and future prospects of 2D-based photodetectors. *Advanced Materials*, v. 30, n. 51, p. 1801164, 2018.

IRIMIA-VLADU, Mihai. “Green” electronics: biodegradable and biocompatible materials and devices for sustainable future. *Chemical Society Reviews*, v. 43, n. 2, p. 588-610, 2014.

JARIWALA, Deep et al. Emerging device applications for semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides. *ACS nano*, v. 8, n. 2, p. 1102-1120, 2014.

JAWAID, Ali et al. Mechanism for liquid phase exfoliation of MoS₂. *Chemistry of Materials*, v. 28, n. 1, p. 337-348, 2016.

JIANG, Hao et al. 2D monolayer MoS₂–carbon interoverlapped superstructure: engineering ideal atomic interface for lithium ion storage. *Advanced Materials*, v. 27, n. 24, p. 3687-3695, 2015.

JIN, Huanyu et al. Emerging two-dimensional nanomaterials for electrocatalysis. *Chemical reviews*, v. 118, n. 13, p. 6337-6408, 2018.

JING, Wenkui et al. Ag nanoparticles modified large area monolayer MoS₂ phototransistors with high responsivity. *Optics express*, v. 25, n. 13, p. 14565-14574, 2017.

KOMARNENI, Sridhar; KATSUKI, Hiroaki. Nanophase materials by a novel microwave-hydrothermal process. *Pure and Applied Chemistry*, v. 74, n. 9, p. 1537-1543, 2002.

KONSTANTATOS, Gerasimos; SARGENT, Edward H. Nanostructured materials for photon detection. *Nature nanotechnology*, v. 5, n. 6, p. 391-400, 2010.

KOPUKLU, Buse Bulut et al. High stability graphene oxide aerogel supported ultrafine Fe₃O₄ particles with superior performance as a Li-ion battery anode. *Carbon*, v. 174, p. 158-172, 2021.

KUC, Agnieszka; HEINE, Thomas. The electronic structure calculations of two-dimensional transition-metal dichalcogenides in the presence of external electric and magnetic fields. *Chemical Society Reviews*, v. 44, n. 9, p. 2603-2614, 2015.

KUFER, Dominik; KONSTANTATOS, Gerasimos. Photo-FETs: phototransistors enabled by 2D and 0D nanomaterials. *Acs Photonics*, v. 3, n. 12, p. 2197-2210, 2016.

KUMAR, Rishi Ranjan et al. Ultrasensitive and light-activated NO₂ gas sensor based on networked MoS₂/ZnO nanohybrid with adsorption/desorption kinetics study. *Applied Surface Science*, v. 536, p. 147933, 2021.

KUMAR, Sujit et al. Realization of low-power and high mobility thin film transistors based on MoS₂ layers grown by PLD technique. *Materials Science and Engineering: B*, v. 266, p. 115047, 2021.

LANSDOWN, Anthony Richard. Molybdenum disulphide lubrication. Elsevier, 1999.

LEBEDEV, Alexander A. et al. Graphene on SiC Substrate as Biosensor: Theoretical Background, Preparation, and Characterization. *Materials*, v. 14, n. 3, p. 590, 2021.

LEE, C.M.; Park, G.C.; Lee, S.M.; Choi, J.H.; Jeong, S.H.; Seo, T.Y.; Jung, S.B.; Lim, J.H.; Joo, J. Effects of Precursor Concentration on Morphology of MoS₂ Nanosheets by Hydrothermal Synthesis. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016, 16, 11548–11551.

LEI, Sidong et al. An atomically layered InSe avalanche photodetector. *Nano letters*, v. 15, n. 5, p. 3048-3055, 2015.

LEI, Zhendong et al. Recent development of metallic (1T) phase of molybdenum disulfide for energy conversion and storage. *Advanced Energy Materials*, v. 8, n. 19, p. 1703482, 2018.

LI, Li et al. Flexible and highly responsive photodetectors based on heterostructures of MoS₂ and all-carbon transistors. *Nanotechnology*, 2021.

LI, Likai et al. Black phosphorus field-effect transistors. *Nature nanotechnology*, v. 9, n. 5, p. 372, 2014.

LI, M.; Wang, D.; Li, J.; Pan, Z.; Ma, H.; Jiang, Y.; Tian, Z. Facile hydrothermal synthesis of MoS₂ nano-sheets with controllable structures and enhanced catalytic performance for anthracene hydrogeneration. *RSC Adv.* 2016, 6, 71534–71542.

LI, Tianshu; GALLI, Giulia. Electronic properties of MoS₂ nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 44, p. 16192-16196, 2007.

LI, Xiaolin et al. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors. *science*, v. 319, n. 5867, p. 1229-1232, 2008.

LI, Zizhen; MENG, Xiangchao; ZHANG, Zisheng. Recent development on MoS₂-based photocatalysis: A review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 35, p. 39-55, 2018.

LIANG, Bor-Wei et al. High-Frequency Graphene Base Hot-Electron Transistor. *ACS nano*, 2021.

LIN, Yung-Chang et al. Atomic mechanism of the semiconducting-to-metallic phase transition in single-layered MoS₂. *Nature nanotechnology*, v. 9, n. 5, p. 391-396, 2014.

LIU, Ao et al. The gas sensor utilizing polyaniline/MoS₂ nanosheets/SnO₂ nanotubes for the room temperature detection of ammonia. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 332, p. 129444, 2021.

LIU, Bo et al. Using Silver Nanoparticles-Embedded Silica Metafilms as Substrates to Enhance the Performance of Perovskite Photodetectors. *ACS applied materials & interfaces*, v. 11, n. 35, p. 32301-32309, 2019.

LIU, H. F.; WONG, Swee Liang; CHI, D. Z. CVD growth of MoS₂-based two-dimensional materials. *Chemical Vapor Deposition*, v. 21, n. 10-11-12, p. 241-259, 2015.

LIU, Huixuan; TAN, Rongri. Fabrication of Flexible In-Plane Gate Nanowire Transistor on a Paper Substrate. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, v. 21, n. 9, p. 4857-4860, 2021.

LIU, Na et al. Large-area atomically thin MoS₂ nanosheets prepared using electrochemical exfoliation. *ACS nano*, v. 8, n. 7, p. 6902-6910, 2014.

LIU, Qin et al. Gram-scale aqueous synthesis of stable few-layered 1T-MoS₂: applications for visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution. *Small*, v. 11, n. 41, p. 5556-5564, 2015.

LIU, Xizheng et al. A MoS₂/Carbon hybrid anode for high-performance Li-ion batteries at low temperature. *Nano Energy*, v. 70, p. 104550, 2020.

LOH, Tamie AJ; CHUA, Daniel HC. Growth mechanism of pulsed laser fabricated few-layer MoS₂ on metal substrates. *ACS applied materials & interfaces*, v. 6, n. 18, p. 15966-15971, 2014.

LONG, D. Photovoltaic and photoconductive infrared detectors. In: *Optical and infrared detectors*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1980. p. 101-147.

LUO, Fenqiang et al. In situ simultaneous encapsulation of defective MoS₂ nanolayers and sulfur nanodots into SPAN fibers for high rate sodium-ion batteries. *Chemical Engineering Journal*, v. 404, p. 126430, 2021.

MAK, Kin Fai et al. Atomically thin MoS₂: a new direct-gap semiconductor. *Physical review letters*, v. 105, n. 13, p. 136805, 2010.

MALDZIUS, R. et al. Temperature-dependence of electrical and dielectric properties of papers for electrophotography. *Journal of Applied Physics*, v. 107, n. 11, p. 114904, 2010.

MANNIX, Andrew J. et al. Borophene as a prototype for synthetic 2D materials development. *Nature nanotechnology*, v. 13, n. 6, p. 444-450, 2018.

MANZELI, Sajedeh et al. 2D transition metal dichalcogenides. *Nature Reviews Materials*, v. 2, n. 8, p. 1-15, 2017.

MARTINS, R.; FERREIRA, I.; FORTUNATO, E. E. M. C. Electronics with and on paper. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, v. 5, n. 9, p. 332-335, 2011.

MARTINS, Rodrigo et al. Complementary metal oxide semiconductor technology with and on paper. *Advanced Materials*, v. 23, n. 39, p. 4491-4496, 2011.

MARTINS, Rodrigo et al. Papertronics: Multigate paper transistor for multifunction applications. *Applied Materials Today*, v. 12, p. 402-414, 2018.

MARTYNIUK, P. et al. New concepts in infrared photodetector designs. *Applied Physics Reviews*, v. 1, n. 4, p. 041102, 2014.

MIAO, Hui et al. Hydrothermal synthesis of MoS₂ nanosheets films: Microstructure and formation mechanism research. *Materials Letters*, v. 166, p. 121-124, 2016.

MOHAN, Mood et al. Optimization and hydrolysis of cellulose under subcritical water treatment for the production of total reducing sugars. *RSC advances*, v. 5, n. 125, p. 103265-103275, 2015.

MOLITOR, Françoise et al. Electronic properties of graphene nanostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 23, n. 24, p. 243201, 2011.

MORGAN, V. T. Effects of frequency, temperature, compression, and air pressure on the dielectric properties of a multilayer stack of dry kraft paper. *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation*, v. 5, n. 1, p. 125-131, 1998.

MUELLER, Thomas; XIA, Fengnian; AVOURIS, Phaedon. Graphene photodetectors for high-speed optical communications. *Nature photonics*, v. 4, n. 5, p. 297-301, 2010.

MUNKHBAYAR, G. et al. A study of exfoliated molybdenum disulfide (MoS₂) based on Raman and photoluminescence spectroscopy. In: *Solid State Phenomena*. Trans Tech Publications Ltd, 2018. p. 40-46.

MURPHY, E. J. The dependence of the conductivity of cellulose, silk and wool on their water content. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 16, n. 1-2, p. 115-122, 1960.

NEVILLE, R. A.; EVANS, B. L. The Band Edge Excitons in 2H□ MoS2. *physica status solidi (b)*, v. 73, n. 2, p. 597-606, 1976.

NIE, Lina et al. Graphene-Based Advanced Membrane Applications in Organic Solvent Nanofiltration. *Advanced Functional Materials*, v. 31, n. 6, p. 2006949, 2021.

NILSSON, Martin; STRØMME, Maria. Electrodynamic investigations of conduction processes in humid microcrystalline cellulose tablets. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 12, p. 5450-5455, 2005.

NOVOSELOV, Kostya S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, v. 306, n. 5696, p. 666-669, 2004.

NUNES, Daniela et al. TiO₂ Nanostructured Films for Electrochromic Paper Based-Devices. *Applied Sciences*, v. 10, n. 4, p. 1200, 2020.

OH, Hong Gi et al. Two-Dimensional Disposable Graphene Sensor to Detect Na⁺ Ions. *Nanomaterials*, v. 11, n. 3, p. 787, 2021.

PEREPELITSA, Dennis V. *Johnson noise and shot noise*. Dept. of Physics, MIT, 2006.

PIMENTEL, A. et al. Synthesis of long ZnO nanorods under microwave irradiation or conventional heating. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 26, p. 14629-14639, 2014.

PIMENTEL, Ana et al. Ultra-fast microwave synthesis of ZnO nanorods on cellulose substrates for UV sensor applications. *Materials*, v. 10, n. 11, p. 1308, 2017.

PING, Jianfeng et al. Recent advances in sensing applications of two-dimensional transition metal dichalcogenide nanosheets and their composites. *Advanced Functional Materials*, v. 27, n. 19, p. 1605817, 2017.

PINHEIRO, Tomás et al. Paper Microfluidics and Tailored Gold Nanoparticles for Nonenzymatic, Colorimetric Multiplex Biomarker Detection. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 13, n. 3, p. 3576-3590, 2021.

POSPISCHIL, Andreas; MUELLER, Thomas. Optoelectronic devices based on atomically thin transition metal dichalcogenides. *Applied Sciences*, v. 6, n. 3, p. 78, 2016.

POTTER, R. F.; EISENMAN, W. L. Infrared photodetectors: a review of operational detectors. *Applied Optics*, v. 1, n. 5, p. 567-574, 1962.

PREZHDO, Oleg V. Graphene—The ultimate surface material. *Surface Science*, v. 605, n. 17, p. 1607-1610, 2011.

QIN, Jiayi et al. Activating Edge-Mo of 2H-MoS₂ via Coordination with Pyridinic N-C for pH-Universal Hydrogen Evolution Electrocatalysis. *ACS Catalysis*, v. 11, p. 4486-4497, 2021.

RASAMANI, Kowsalya Devi; ALIMOHAMMADI, Farbod; SUN, Yugang. Interlayer-expanded MoS₂. *Materials Today*, v. 20, n. 2, p. 83-91, 2017.

REINE, M. B.; SOOD, A. K.; TREDWELL, T. J. Photovoltaic infrared detectors. *Semiconductors and semimetals*, v. 18, p. 201-311, 1981.

RIZWAN, Muhammad et al. Flexible and stretchable 3D printed passive UHF RFID tag. *Electronics Letters*, v. 53, n. 15, p. 1054-1056, 2017.

ROGALSKI, Antoni. Infrared detectors: status and trends. *Progress in quantum electronics*, v. 27, n. 2-3, p. 59-210, 2003.

RYZHII, Victor. *Intersubband infrared photodetectors*. World Scientific, 2003.

SAHATIYA, Parikshit; BADHULIKA, Sushmee. Wireless, smart, human motion monitoring using solution processed fabrication of graphene–MoS₂ transistors on paper. *Advanced Electronic Materials*, v. 4, n. 6, p. 1700388, 2018.

SAHATIYA, Parikshit; JONES, S. Solomon; BADHULIKA, Sushmee. Direct, large area growth of few-layered MoS₂ nanostructures on various flexible substrates: growth kinetics and its effect on photodetection studies. *Flexible and Printed Electronics*, v. 3, n. 1, p. 015002, 2018.

SALIH, Ehab; AYESH, Ahmad I. Pt-doped armchair graphene nanoribbon as a promising gas sensor for CO and CO₂: DFT study. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 125, p. 114418, 2021.

SANTOS, Lídia et al. Electrochemical Devices: Structure and Morphologic Influence of WO₃ Nanoparticles on the Electrochromic Performance of Dual-Phase a-WO₃/WO₃ Inkjet Printed Films (Adv. Electron. Mater. 1-2/2015). *Advanced Electronic Materials*, v. 1, n. 1-2, 2015.

SCHUBERT, E. Fred. *Light-Emitting Diodes* (2006). E. Fred Schubert, 2006.

SCLAR, N. Temperature limitations for IR extrinsic and intrinsic photodetectors. *IEEE Transactions on Electron Devices*, v. 27, n. 1, p. 109-118, 1980.

SECOR, Ethan B.; HERSAM, Mark C. Emerging carbon and post-carbon nanomaterial inks for printed electronics. *The journal of physical chemistry letters*, v. 6, n. 4, p. 620-626, 2015.

SELAMNENI, Venkataraao et al. MoS₂/Paper Decorated with Metal Nanoparticles (Au, Pt, and Pd) Based Plasmonic-Enhanced Broadband (Visible-NIR) Flexible Photodetectors. *Advanced Materials Interfaces*, p. 2001988, 2021.

SHAO, Jie et al. From dispersed microspheres to interconnected nanospheres: carbon-sandwiched monolayered MoS₂ as high-performance anode of Li-ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*, v. 7, n. 41, p. 22927-22934, 2015.

SHIQUAN, W. A. N. G. et al. Hydrothermal synthesis of molybdenum disulfide for lithium ion battery applications. *Chinese Journal of chemical engineering*, v. 18, n. 6, p. 910-913, 2010.

SIDARAVICIUS, J. et al. Effect of NaCl and moisture content on electrical and dielectric properties of paper. *Journal of Imaging Science and Technology*, v. 53, n. 2, p. 20501-1-20501-7, 2009.

SIMULA, Sami et al. Measurement of the dielectric properties of paper. *Journal of Imaging Science and Technology*, v. 43, n. 5, p. 472-477, 1999.

SINGH, Arun Kumar et al. 2D layered transition metal dichalcogenides (MoS₂): synthesis, applications and theoretical aspects. *Applied Materials Today*, v. 13, p. 242-270, 2018.

SIRVIÖ, P. et al. Dependence of paper surface and volume resistivity on electric field strength. *Journal of Imaging Science and Technology*, v. 52, n. 3, p. 30501-1-30501-8, 2008.

SOLDANO, Caterina; MAHMOOD, Ather; DUJARDIN, Erik. Production, properties and potential of graphene. *Carbon*, v. 48, n. 8, p. 2127-2150, 2010.

SOLOMON, Getachew et al. Microwave-Assisted vs. Conventional Hydrothermal Synthesis of MoS₂ Nanosheets: Application towards Hydrogen Evolution Reaction. *Crystals*, v. 10, n. 11, p. 1040, 2020.

SONG, Li et al. Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers. *Nano letters*, v. 10, n. 8, p. 3209-3215, 2010.

SPLENDIANI, Andrea et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. *Nano letters*, v. 10, n. 4, p. 1271-1275, 2010.

STECKL, Andrew J. Circuits on cellulose. *Ieee Spectrum*, v. 50, n. 2, p. 48-61, 2013.

SUN, Panling et al. Synthesis of hierarchical MoS₂ and its electrochemical performance as an anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 2, n. 10, p. 3498-3504, 2014.

TANG, Guogang et al. Synthesis and characterization of flowerlike MoS₂ nanostructures through CTAB-assisted hydrothermal process. *Materials Letters*, v. 86, p. 9-12, 2012.

TAO, Ran et al. High-Conductivity-Dispersibility Graphene Made by Catalytic Exfoliation of Graphite for Lithium-Ion Battery. *Advanced Functional Materials*, v. 31, n. 6, p. 2007630, 2021.

TAO, Tian et al. Novel graphene electrochemical transistor with ZrO₂/rGO nanocomposites functionalized gate electrode for ultrasensitive recognition of methyl parathion. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 328, p. 128936, 2021.

THAKAR, Kartikey; LODHA, Saurabh. Optoelectronic and photonic devices based on transition metal dichalcogenides. *Materials Research Express*, v. 7, n. 1, p. 014002, 2020.

THYAGARAJAN, K.; GHATAK, Ajoy K. *Lasers: Theory and applications*. New York, 1981.

TOH, Rou Jun et al. 3R phase of MoS₂ and WS₂ outperforms the corresponding 2H phase for hydrogen evolution. **Chemical Communications**, v. 53, n. 21, p. 3054-3057, 2017.

TORRISI, Felice; CAREY, Tian. Graphene, related two-dimensional crystals and hybrid systems for printed and wearable electronics. *Nano Today*, v. 23, p. 73-96, 2018.

TRAN, Minh Dao; KIM, Ji-Hee; LEE, Young Hee. Tailoring photoluminescence of monolayer transition metal dichalcogenides. *Current Applied Physics*, v. 16, n. 9, p. 1159-1174, 2016.

VARRLA, Eswaraiah et al. Large-scale production of size-controlled MoS₂ nanosheets by shear exfoliation. *Chemistry of Materials*, v. 27, n. 3, p. 1129-1139, 2015.

VOGT, Patrick et al. Silicene: compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon. *Physical review letters*, v. 108, n. 15, p. 155501, 2012.

WAN, Yi et al. Engineering active edge sites of fractal-shaped single-layer MoS₂ catalysts for high-efficiency hydrogen evolution. *Nano Energy*, v. 51, p. 786-792, 2018.

WANG, Huan et al. Perovskite–gold nanorod hybrid photodetector with high responsivity and low driving voltage. *Advanced Optical Materials*, v. 6, n. 13, p. 1701397, 2018.

WANG, Liu et al. MoS₂/Si heterojunction with vertically standing layered structure for ultrafast, high-detectivity, self-driven visible–near infrared photodetectors. *Advanced Functional Materials*, v. 25, n. 19, p. 2910-2919, 2015.

WANG, Qing Hua et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature nanotechnology*, v. 7, n. 11, p. 699-712, 2012.

WANG, Song Yu et al. Optical and electrical properties of MoS₂ and Fe-doped MoS₂. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 53, n. 4S, p. 04EH07, 2014.

WANG, Wenyi et al. Hot electron-based near-infrared photodetection using bilayer MoS₂. *Nano letters*, v. 15, n. 11, p. 7440-7444, 2015.

WANG, Yan et al. Solution-processed MoS₂/organolead trihalide perovskite photodetectors. *Advanced Materials*, v. 29, n. 4, p. 1603995, 2017.

WANG, Zhen et al. CTAB-assisted synthesis of single-layer MoS 2-graphene composites as anode materials of Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 1, n. 6, p. 2202-2210, 2013.

WONG, Swee Liang; LIU, Hongfei; CHI, Dongzhi. Recent progress in chemical vapor deposition growth of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, v. 62, n. 3, p. 9-28, 2016.

WYPYCH, Fernando; SCHÖLLHORN, Robert. 1T-MoS 2, a new metallic modification of molybdenum disulfide. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, n. 19, p. 1386-1388, 1992.

XU, Danyun et al. Microwave-assisted 1T to 2H phase reversion of MoS₂ in solution: a fast route to processable dispersions of 2H-MoS₂ nanosheets and nanocomposites. *Nanotechnology*, v. 27, n. 38, p. 385604, 2016.

YADAV, PV Karthik et al. Recent advances in development of nanostructured photodetectors from ultraviolet to infrared region: A review. *Chemosphere*, p. 130473, 2021.

YAN, Xingbin et al. Fabrication of carbon nanofiber–polyaniline composite flexible paper for supercapacitor. *Nanoscale*, v. 3, n. 1, p. 212-216, 2011.

YANG, Gao et al. Structure of graphene and its disorders: a review. *Science and technology of advanced materials*, v. 19, n. 1, p. 613-648, 2018.

YOSHIMURA, Masahiro; BYRAPPA, K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. *Journal of Materials Science*, v. 43, n. 7, p. 2085-2103, 2008.

YOTTER, Rachel A.; WILSON, Denise Michelle. A review of photodetectors for sensing light-emitting reporters in biological systems. *IEEE Sensors Journal*, v. 3, n. 3, p. 288-303, 2003.

YU, Woo Jong et al. Highly efficient gate-tunable photocurrent generation in vertical heterostructures of layered materials. *Nature nanotechnology*, v. 8, n. 12, p. 952-958, 2013.

ZARDETTO, Valerio et al. Substrates for flexible electronics: A practical investigation on the electrical, film flexibility, optical, temperature, and solvent resistance properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 49, n. 9, p. 638-648, 2011.

ZHANG, Hua. Ultrathin two-dimensional nanomaterials. *ACS nano*, v. 9, n. 10, p. 9451-9469, 2015.

ZHANG, Mengjie et al. Robust, functionalized reduced graphene-based nanofibrous membrane for contaminated water purification. *Chemical Engineering Journal*, v. 404, p. 126347, 2021.

ZHANG, Qingyong et al. Intercalation and exfoliation chemistries of transition metal dichalcogenides. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 8, n. 31, p. 15417-15444, 2020.

ZHAO, Gang et al. Biocarbon based template synthesis of uniform lamellar MoS₂ nanoflowers with excellent energy storage performance in lithium-ion battery and supercapacitors. *Electrochimica Acta*, v. 331, p. 135262, 2020.

ZHOU, Jian et al. 1T-MoS₂ nanosheets confined among TiO₂ nanotube arrays for high performance supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*, v. 366, p. 163-171, 2019.

ZHOU, Lu et al. Inkjet-printed small-molecule organic light-emitting diodes: halogen-free inks, printing optimization, and large-area patterning. *ACS applied materials & interfaces*, v. 9, n. 46, p. 40533-40540, 2017.

ZHU, Yanwu et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, v. 22, n. 35, p. 3906-3924, 2010.

ZWICKER, H. R. Photoemissive detectors. In: *Optical and Infrared Detectors*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1980. p. 149-196.

APÊNDICE I



Article

Fast and Low-Cost Synthesis of MoS₂ Nanostructures on Paper Substrates for Near-Infrared Photodetectors

Neusmar J. A. Cordeiro ^{1,*}, Cristina Gaspar ², Maria J. de Oliveira ², Daniela Nunes ², Pedro Barquinha ², Luís Pereira ², Elvira Fortunato ², Rodrigo Martins ², Edson Laureto ¹ and Sidney A. Lourenço ^{3,*}

- ¹ Laboratório de Óptica e Optoeletrônica, Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina (UEL), CP6001, Londrina, Paraná CEP 86051-970, Brazil; laureto@uel.br
- ² CENIMAT/IN3N, Departamento de Ciéncia dos Materiais, Faculdade de Ciéncias e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa (UNINOVA), 1099-085 Lisboa, Portugal; chg12706@fct.unl.pt (C.G.); mj.oliveira@campus.fct.unl.pt (M.J.d.O.); daniela.gomes@fct.unl.pt (D.N.); pmcb@fct.unl.pt (P.B.); lmnp@fct.unl.pt (L.P.); emf@fct.unl.pt (E.F.); rm@uninova.pt (R.M.)
- ³ Laboratório de Fotónica e Materiais Nanoestruturados, Departamento de Física, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Londrina, Paraná CEP 86036-370, Brazil
- * Correspondence: neusmar.jr@gmail.com (N.J.A.C.); sidneylourenco@utfpr.edu.br (S.A.L.)

Featured Application: This work presents an analysis of time and temperature influence of microwave-assisted hydrothermal synthesis on the direct growth of 2D-MoS₂ nanostructures on cellulose paper substrates, and the production of MoS₂-based low-cost photosensors with high responsivity and detectivity values.



Citation: Cordeiro, N.J.A.; Gaspar, C.; Oliveira, M.J.d.; Nunes, D.; Barquinha, P.; Pereira, L.; Fortunato, E.; Martins, R.; Laureto, E.; Lourenço, S.A. Fast and Low-Cost Synthesis of MoS₂ Nanostructures on Paper Substrates for Near-Infrared Photodetectors. *Appl. Sci.* **2021**, *11*, 1234. <https://doi.org/10.3390/app11031234>

Academic Editor: Samuel B. Adelaja
Received: 30 December 2020
Accepted: 25 January 2021
Published: 29 January 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: Recent advances in the production and development of two-dimensional transition metal dichalcogenides (2D TMDs) allow applications of these materials, with a structure similar to that of graphene, in a series of devices as promising technologies for optoelectronic applications. In this work, molybdenum disulfide (MoS₂) nanostructures were grown directly on paper substrates through a microwave-assisted hydrothermal synthesis. The synthesized samples were subjected to morphological, structural, and optical analysis, using techniques such as scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and Raman. The variation of synthesis parameters, as temperature and synthesis time, allowed the manipulation of these nanostructures during the growth process, with alteration of the metallic (1T) and semiconductor (2H) phases. By using this synthesis method, two-dimensional MoS₂ nanostructures were directly grown on paper substrates. The MoS₂ nanostructures were used as the active layer, to produce low-cost near-infrared photodetectors. The set of results indicates that the interdigital MoS₂ photodetector with the best characteristics (responsivity of 290 mA/W, detectivity of 1.8×10^9 Jones and external quantum efficiency of 37%) was obtained using photoactive MoS₂ nanosheets synthesized at 200 °C for 120 min.

Keywords: MoS₂; microwave-assisted hydrothermal synthesis; low-cost photosensors

1. Introduction

Since its discovery in 2004, graphene has become one of the nanomaterials of great interest in the construction of devices, due to its high electronic conductivity, mechanical flexibility, and low production cost [1]. Despite the good results obtained with graphene [2,3], the absence of energy bandgap restricts its application in some devices, such as photodetectors, mostly due to low intrinsic responsivity. This led to the development of a series of other two-dimensional materials with different characteristics, such as the hexagonal boron nitride [4], silicene [5], borophene [6], black phosphorous [7], and two-dimensional transition metal dichalcogenides (2D TMDs) [8]. The latter have been thoroughly explored in recent years for several applications [8].

Among the 2D TMDs materials, composed of a transition metal (M) and a chalcogen (X) with generalized form MX₂ in which M = Mo, W, Nb, Ta, Hf, Pt, and so on, and

APÊNDICE II



Article

TiO₂ Nanostructured Films for Electrochromic Paper Based-Devices

Daniela Nunes ^{1,*}, Tomas Freire ¹, Andrea Barranger ¹, João Vieira ¹, Mariana Matias ¹, Sonia Pereira ¹, Ana Pimentel ¹, Neusmar J. A. Cordeiro ^{1,2}, Elvira Fortunato ¹ and Rodrigo Martins ^{1,*}

¹ i3N/CENIMAT, Department of Materials Science, Faculty of Sciences and Technology, Universidade NOVA de Lisboa and CEMOP/UNINOVA, 2829-516 Campus de Caparica, Caparica, Portugal;
tm.freire@campus.fct.unl.pt (T.F.); andreabarranger53@gmail.com (A.B.); jpc.vieira@campus.fct.unl.pt (J.V.);
ms.matias@campus.fct.unl.pt (M.M.); sp@uninova.pt (S.P.); acgp@campus.fct.unl.pt (A.P.);
Neusmar.jr@gmail.com (N.J.A.C.); emf@fct.unl.pt (E.F.)

² Physics Department, Londrina State University, Rodovia Celso Garcia Cid, PR 445, km 380, Londrina 86057-970, Brazil

* Correspondence: daniela.gomes@fct.unl.pt (D.N.); rm@uninova.pt (R.M.)

Received: 15 January 2020; Accepted: 7 February 2020; Published: 11 February 2020



Abstract: Electrochromic titanium dioxide (TiO₂) nanostructured films were grown on gold coated papers using a microwave-assisted hydrothermal method at low temperature (80 °C). Uniform nanostructured films fully covered the paper substrate, while maintaining its flexibility. Three acids, i.e., acetic, hydrochloric and nitric acids, were tested during syntheses, which determined the final structure of the produced films, and consequently their electrochromic behavior. The structural characteristics of nanostructured films were correlated with electrochemical response and reflectance modulation when immersed in 1 M LiClO₄-PC (lithium perchlorate with propylene carbonate) electrolyte, nevertheless the material synthesized with nitric acid resulted in highly porous anatase films with enhanced electrochromic performance. The TiO₂ films revealed a notable contrast behavior, reaching for the nitric-based film optical modulations of 57%, 9% and 22% between colored and bleached states, at 250, 550 and 850 nm, respectively in reflectance mode. High cycling stability was also obtained performing up to 1500 cycles without significant loss of the electrochromic behavior for the nitric acid material. The approach developed in this work proves the high stability and durability of such devices, together with the use of paper as substrate that aggregates the environmentally friendly, lightweight, flexibility and recyclability characters of the substrate to the microwave synthesis features, i.e., simplicity, celerity and enhanced efficiency/cost balance.

Keywords: TiO₂ nanostructured films; paper substrates; microwave irradiation; electrochromic stability and durability

1. Introduction

Titanium dioxide (TiO₂) is a versatile material being investigated for applications ranging from photocatalysis [1–5], dye-solar cells [6,7], sensors [8–11] to electrochromic devices (EC) [12–14]. In recent years, the use of TiO₂ integrated on electrochromic devices has been increasing exponentially [15–18], also in association with tungsten oxide (WO₃), which is the most widely studied electrochromic material [19–24].

A material is considered electrochromic when a reversible change on its optical properties (transmittance and reflectance) associated with an electrochemically induced oxidation-reduction reaction occurs under an applied voltage or current [25]. In that case, TiO₂ appears as an appealing



ZnO Nanoparticles, Nanorods, Hexagonal Plates and Nanosheets Produced by Polyol Route and the Effect of Surface Passivation by Acetate Molecules on Optical Properties

EDUARDO F. BARBOSA,¹ JAQUELINE A. COELHO,¹ EDNA R. SPADA,²
 DANIEL R.B. AMORIM,² LIVIA M.C. SOUZA,²
 NEUSMAR J.A. CORDEIRO,³ HENRIQUE DE SANTANA,⁴
 JOSÉ L. DUARTE,³ JOÃO B. FLORIANO,¹ WIDO H. SCHREINER,⁵
 ANDREIA G. MACEDO,⁶ ROBERTO M. FARIA,²
 and PAULA C. RODRIGUES^{1,7}

1.—Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brazil. 2.—Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brazil. 3.—Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR, Brazil. 4.—Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR, Brazil. 5.—Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brazil. 6.—Departamento Acadêmico de Física, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, PR, Brazil. 7.—e-mail: paulac@utfpr.edu.br

We carried out synthesis of shape-controlled ZnO nanoparticles following a polyol route using either ethylene glycol (EG) or polyethylene glycol (PEG) as solvent, which exhibited wurtzite structures as identified by XRD patterns. Transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM) analyses of the synthesized structures showed that the size and the shape are strongly dependent on the reaction medium, resulting in nanospheres, rods, hexagonal plates or sheets, which were characterized by different spectroscopy techniques such as: Raman scattering, x-ray photoelectron spectroscopy (XPS), UV–Vis and photoluminescence (PL). The Raman analysis showed that the resulting surface is passivated with acetate molecules and also monitored the presence of superficial defects, whose spectroscopic patterns (Raman spectroscopy) indicated that the passivation with acetate molecules reduces the number of defects, such as oxygen vacancies. This result was confirmed by XPS analyses that identified chemisorbed oxygen species onto the oxide surface and an oxygen-deficient component in the sample prepared as reference, without a passivation with EG or PEG. Photoluminescence results showed that the passivation, size and shape of the particles influenced the optical features, mainly at the emission at the green region of spectrum that has been related with surface defects. This green emission is favoured at the ZnO sample prepared without passivation and with large amount of defects. Current–voltage characteristic (J – V) of an inverted organic solar cell showed the potential application of these ZnO nanostructures as electron transport material in organic photovoltaic devices.

Key words: Optical properties, organic solar cell, polyol route, ZnO

(Received April 3, 2019; accepted July 9, 2019)

Published online: 17 July 2019



Theoretical and experimental study of PTDPV optical and vibrational properties and its application in white electroluminescent blends

W. Renzi^{a,b,*}, T. dos S. Moraes^a, N.J.A. Cordeiro^a, H. de Santana^c, M.F. da Costa^a, M.A.T. da Silva^d, E. Laureto^a, J.L. Duarte^a

^aDepartment of Physics, State University of Londrina, Londrina, PR, 86057-970, Brazil

^bFederal Institute of Paraná – Campus Pitanga, Pitanga, PR, 85200-000, Brazil

^cDepartment of Chemistry, State University of Londrina, Londrina, PR, 86057-970, Brazil

^dDepartment of Physics, Federal Technological University of Paraná – Campus Londrina, Londrina, PR, 86036-370, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

PTDPV polymer

DFT method

Photoluminescence

Raman and FT-IR

White electroluminescence

ABSTRACT

The polymer Poly[tris(2,5-bis(hexyloxy)-1,4-phenylenevinylene)-alt-(1,3-phenylenevinylene)] (PTDPV) has a broad range of visible emission extending from green to red, and thus may be useful for obtaining a white light emitting blend. Nevertheless, the amount of works found in the literature dealing with the optical emission properties of PTDPV is very small. In this work, we performed a study of the optical properties of this material using photoluminescence and of the vibrational properties using Raman and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) techniques. At the same time, we use the Density Functional Theory (DFT) method to calculate the optical, vibrational and molecular properties of PTDPV. We have obtained the best DFT results using a hybrid functional and a simple basis set (DFT / B3LYP and 6-31 g *), without addition of correction or polarization factors (+). To reach these conclusions, we compared the HOMO and LUMO values obtained via DFT with those found in the literature. Furthermore, the Raman and IR simulations obtained using this basis set were compared with the experimental results of the PTDPV, showing great agreement. From the vibrational modes obtained, it was possible, using the Lin model [1–3], based on the Franck Condon approximations, to reconstruct the photoluminescence spectrum of the PTDPV. Based on these reconstructed spectra, it was possible to establish the contribution of the different vibrational modes to the vibronic emissions of the photoluminescence spectrum. The quality of the reconstruction obtained with the DFT results and that obtained with the experimental ones are very close, showing the possibility of using in this reconstruction the calculated vibrational modes when the experimental ones are not available. To demonstrate the application of this material, PFO:PTDPV blends were prepared, with which white photoluminescence was obtained. OLEDs prepared with these blends, in suitable proportions, emitted white light using low excitation power, demonstrating the feasibility of using PTDPV in OLEDs for lighting, which could be prepared by solution on large areas.

1. Introduction

The increase in the use of displays and new light sources in last decades has increasingly attracted the attention of researchers and industries to the need of developing new light emitting devices that are more appropriate to market consumption needs (price, design, flexibility, efficiency ...). Developing sustainable technologies which operate using low electric power became the focus of much of current researches in the area [4,5]. Related to this, one of the best alternatives, because of its low cost, ease of processing and possibility of deposition on malleable surfaces, even textiles [6,7], is the research into organic

light emitting devices (OLEDs). An important activity in the research on white-emitting OLEDs, that can be applied on large scale and in large areas, is the search for new polymeric materials and blends (polymeric or hybrid) for use as active layer of these devices.

From the discovery of new compounds or blends to their implementation in commercial devices, several additional studies are required on the understanding of the materials properties as a whole. In addition to the experimental work, an alternative that has been gaining prominence in last years is the use of computational methods, such as Density Functional Theory (DFT), which allows the simulation of results of the properties for molecules [8,9], polymers [2,3,10] and blends

Abbreviations: DFT, Density Functional Theory; PL, Photoluminescence; FT-IR, Fourier Transform Infrared Spectroscopy

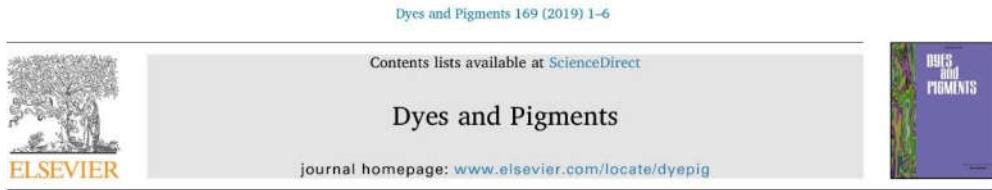
* Corresponding author.

E-mail address: wesley.renzi@ifpr.edu.br (W. Renzi).

<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.03.017>

Received 16 October 2018; Received in revised form 24 February 2019; Accepted 19 March 2019

0379-6779/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.



Optimizing the optical properties of a dye-based luminescent down-shifter to improve the performance of organic photovoltaic devices

Ricardo Vignoto Fernandes, Neusmar Artico Cordeiro Junior, Andres David Pardo Perdomo, José Leonil Duarte, Edson Laureto*

Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, 86051-990, Londrina, PR, Brazil

ABSTRACT

Through luminescence downshifting (LDS) effect, high energy solar radiation is converted to a wavelength region where the response of the photovoltaic devices is better. Additionally, LDS layers deposited on organic materials-based devices could provide a protective feature for the atmospheric agents, like ultraviolet photons, oxygen and moisture, that cause material degradation. This work reports an optimization procedure for the optical properties of a LDS layer composed by the organic dye commercially called Kremer Blue dispersed on poly-methyl methacrylate (PMMA) inert matrix. With optimized values for photoluminescence quantum yield (PLQY) and absorbance parameters, this LDS layer became an efficient, low cost UV filter for solar cells based on poly (3-hexylthiophene):[6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester (P3HT:PC₆₁BM) blend, at the same time that provoked a significant increasing (around 6%) in the device's photocurrent production. Such optimization procedure can be applied to other materials that could be candidates as luminescence down-shifters for the various photovoltaic technologies currently available.

1. Introduction

Photovoltaic energy is one of the most promising ways to meet the growing global energy demand. In addition to traditional silicon-based solar panels, a number of emerging technologies can contribute to the widespread use of sunlight as a source of clean, renewable and sustainable energy [1,2]. Over the last few years, photovoltaic devices with active layer based on organic-inorganic hybrid perovskites have been demonstrating efficiencies comparable to Si devices [3]. However, this technology still needs to mature in order to overcome intrinsic problems related to its stability, which severely limits the lifetime of perovskite-based devices [4-6]. Organic photovoltaic devices (OPVs) are already relatively well studied, with applications in niche markets that cannot be explored by traditional photovoltaic technologies, such as in flexible solar cells [7,8]. However, OPVs still have two drawback aspects: first, their efficiency is relatively low, although great advances have been achieved over the past few years with the development of new materials and structures [9,10]. An additional feature that contributes to increasing the efficiency of the OPVs is the use of luminescent layers that work with the luminescence down-shifting (LDS) effect [11]. The LDS layer, placed on the face of the photovoltaic device where sunlight is incident, absorbs higher energy photons that would not be properly utilized by the device, and emits them at energies closer to the maximum of its external quantum efficiency (EQE). Significant efficiency gains through the use of LDS layers in different photovoltaic

technologies have already been reported [12-15].

The other drawback of OPVs is their photo-induced degradation. The ultraviolet (UV) region of solar radiation enhances the photo degradation of the organic compounds in the active layer [16], making encapsulation of the device indispensable. However, the commercially available UV filters are primarily based on oxides, which generates significant efficiency losses due to the refractive index mismatch [17].

In previous works, we verified that some organic dyes possess both the desirable properties to act as a LDS layer and efficiently absorb UV radiation. Thus, layers of such dyes dispersed in an inert matrix can be used as UV filters and, in addition, can provide an increase in the OPV efficiency [18,19]. In particular, the Kremer Blue (KB) dye presented high robustness against the deleterious effects of solar irradiation. Mixtures (blends) of this dye with other organic dyes provided a considerable increase in the efficiency of OPVs [18]. However, tests performed with the KB as the LDS layer on P3HT:PC₆₁BM cells showed a drop of about 20% in the photo generated current density [19].

In order to combine the very promising properties of UV filter of the KB layer with the optical properties required for an LDS layer, in the present work an optimization process was developed, using the statistical tool of design of experiments (DOE) [20]. Through that, the better values for absorbance and photoluminescence quantum yield (PLQY) of the KB layer led to a significant improvement in its action as LDS layer in photovoltaic devices based on P3HT:PC₆₁BM, while preserving its robustness against the effects of photo degradation. These qualities

* Corresponding author.
E-mail address: laureto@uel.br (E. Laureto).



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*
2019, **21**, 5253

Effect of intermediate phases on the optical properties of PbI_2 -rich $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ organic–inorganic hybrid perovskite

Alonso W. P. Sanches,^a Marco A. T. da Silva,^a Neusmar J. A. Cordeiro,^b Alexandre Urbano,^b and Sidney A. Lourenço^{a*}

Methylammonium lead halide perovskite ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) films, with high PbI_2 concentration, were grown by the two-step spin coating method. The influence of the precursor concentration and annealing time on the optical and structural properties of the perovskite films was analyzed by optical absorption, photoluminescence, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results showed that, in addition to the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ and PbI_2 phases, intermediate phases, such as $(\text{MA})_2(\text{DMF})_2\text{Pb}_3\text{I}_6$, were formed in the films, depending on the time and temperature of annealing, which can tune the optical absorption in the visible spectra. This intermediate phase induced the formation of perovskite nanowires, identified by SEM images, and their growth may be associated with the presence of the DMF solvent remaining in the PbI_2 film.

Received 7th November 2018,
Accepted 7th February 2019

DOI: 10.1039/c8cp06916f

rsc.li/pccp

1. Introduction

The use of organic–inorganic halide perovskites with the general formula ABX_3 ($\text{A} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$, $\text{HC}(\text{NH}_2)^+$; $\text{B} = \text{Pb}^{2+}$, Sn^{2+} ; $\text{X} = \text{I}^-$, Br^- , Cl^-) as light absorbers was first reported in 2009, in a dye-sensitized solar cell (DSSC), with a power conversion efficiency (PCE) of 3.8%.¹ Since then, research about these materials has increased due to their optical and electronic properties, *i.e.*, gap tunability, large absorption coefficient, high carrier mobility and long diffusion length,² and, as a result, a PCE of 22% has already been obtained.^{3,4} The low cost of precursors materials and the solution processability at low temperatures⁵ make perovskites attractive for electro-optical applications, including photovoltaic devices,⁶ light-emitting diodes,⁷ solid-state memory,⁸ and photodetectors.⁹

Despite the great efficiency results of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3) system in solar cells, recent studies have shown that this system presents low stability, which hinders its commercial application.¹⁰ Therefore, studies on the formation process of perovskite and its degradation have been approached, aiming at a better understanding of the phenomena occurring in the interaction between the precursors PbI_2 and $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (MAI),

which can lead to the formation of a variety of structures covering the organic element, lead, iodine and solvents.¹¹

The perovskite formation by the two-step spin coating method occurs by the breakdown of the 2D PbI_2 network as a result of the interdiffusion of MAI, accompanied by the reorientation of the CH_3NH_3^+ (MA^+) cations for the consequent formation of the 3D MAPbI_3 structure.¹² In a hybrid perovskite, the organic ion MA^+ can move inside the vacancy located between the octahedrons of PbI_6^{4-} , and the spacing between the inorganic layers may vary according to the occupation and orientation of these organic cations.¹³ Thus, the $\text{CH}_3\text{NH}_3^+:\text{PbI}_2$ ratio plays an important role in the sharing degree of the halogens, which in turn determines the structural arrangement.¹⁴ Another aspect to be considered in perovskite synthesis is the choice of solvents and their concentrations. The effect of different solvents, such as dimethylsulphoxide (DMSO), γ -butyrolactone (GBL), and dimethylformamide (DMF), is related to their different coordination degrees with the precursors.¹⁵ Some authors have noted that the PbI_2 precursor solution can be composed of iodoplumbate PbI_n^{2-n} ($n = 2–6$) complexes coordinated in different degrees with solvents.^{16–18} The $[\text{PbI}_n]^{2-n}$ units can form 3D, 2D, 1D, or even 0D networks, depending on the sharing of iodine at the corners of octahedral units, and these different architectures have different optical properties, stoichiometry and structural arrangements.¹¹ Thereby, the perovskite formation depends on the type and amount of these complexes present in the solution. This context favors the appearance of intermediate phases, depending on the concentration of precursors and solvents, which may reduce the fast crystallization between PbI_2 and MAI.⁵ Intermediate phases,

^a Laboratory of Photonics and Nanostructured Materials (DFMNano), Postgraduate course in Materials Science and Engineering of Federal Technological University of Paraná (UTFPR), CEP 86036-370, Londrina, Paraná, Brazil. E-mail: lourenco-sidney@hotmail.com; Tel: +55 43 99105 2375

^b Department of Physics, State University of Londrina (UEL), CEP 86001, CEP 86031-970 Londrina, Paraná, Brazil



White electroluminescence based on PFO:CdSe(ZnS):P3OT hybrid blends

W. Renzi*, N.J.A. Cordeiro, E. Laureto, A. Urbano, P.R.C. da Silva, J.L. Duarte

Departamento of Physics, State University of Londrina, Londrina, 86057-970, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
 Optical characterization
 White electroluminescence
 Energy transfer
 PFO:CdSe(ZnS):P3OT
 Hybrid blend

ABSTRACT

White light emitting diodes (WOLEDs) were prepared from easily processable materials, well known in the literature (PFO and P3OT), with the intention of exploring the blueshift of the P3OT emission, when in low concentration, in blends with PFO in beta phase. The photoluminescence (PL) study, through donor excitation, of PFO:P3OT blends with different relative concentrations, served as basis for comparing and predicting the behavior of these blends when excited via carrier injection. Despite the good PL results, the white emission of the PFO:P3OT blends with low P3OT concentration was not replicable via electroluminescence (EL), due to the lack of a more intense green component. To circumvent this problem, new PFO:P3OT blends were prepared with the insertion of CdSe(ZnS) quantum dots (QDs), which have green emission. With this new composition, the devices presented white emission (0.33:0.33) at low voltages and current (8 V, 0.250 mA). For the PFO:CdSe(ZnS):P3OT devices, the change in the applied voltage also showed the possibility of tuning the emission of these structures. Therefore, this blend is very attractive to make solution processed, low cost, large area, and flexible lighting panels.

1. Introduction

The demand for devices for internal and external lighting has been growing a lot in last years. As a result, the number of researches that seek the manufacture of organic and hybrid based devices began to take prominence. Organic structures present properties different from inorganic ones, such as physical malleability, easy structural manipulation, easy manufacturing processes and large area deposition, associated with low cost of production [1,2]. In relation to lighting and wide-scale applications, the great interest behind organic structures lies in the structures composed mainly of conjugated polymers, whose deposition can be performed in large areas through simple techniques such as roll-to-roll [3,4] and spray coating [5–7]. The structures constituted only by small molecules usually require more controlled and expensive processes of deposition such as evaporation techniques, making these structures not very suitable due to the difficulty of large scale applications and large area depositions, despite their high efficiency and stability.

The search for polymer combinations to obtain white emission often results in the study of donor-acceptor blends, which depend, in addition to the involved materials (absorption and emission spectra overlap), on the solvent [8,9] and on the relative proportion of materials in the blends [10–13], making it difficult to work with more than two materials. Another procedure that has often been discussed in recent works is the construction of light emitting devices with hybrid organic-

inorganic structures, the HLEDs (Hybrid Light Emitting Diodes) [14,15]. Some hybrid structures that are becoming popular are those containing quantum dots (QDs) as active layers, surrounded by organic layers, acting as charge transporting and/or blocking layers [16–19]. The QDs are nanocrystals of inorganic semiconductors that have well defined emissions due to the confining effects of their carriers, making these materials interesting for applications in light emitting devices [16,20,21].

The insertion of QDs into donor-acceptor polymer matrices is also used in order to complement the emission of the matrix, leading to changes in the emission color of the device [22,23]. Another advantage of these hybrid devices lies in the possibility of tuning the emission of the blends, according to the voltage applied to the device [2,24]. Due to the distribution of the QD levels, they act as radiative traps within the structure, favoring their emission at low voltages, allowing the re-creation of a spectral narrow emission, even within the matrix.

Studies in the literature [25–27] report the emission of PFO:P3AT across the visible spectrum, due to the emission of P3AT chains with different conjugation lengths. In a previous work with PFO:P3OT blends, Renzi et al. [27] explored a mixture of these two polymers in different relative concentrations and studied their behavior in different solvents, achieving white emission photoluminescence (PL) for blends with low relative concentration of P3OT. Taking into account these results, in this work PFO:P3OT devices with different relative concentrations were developed, as well as devices of this blend with the

* Corresponding author.
 E-mail address: renzi.wesley@gmail.com (W. Renzi).



Exploring the experimental photoluminescence, Raman and infrared responses and density functional theory results for TFB polymer

Wesley Renzi^{a,*}, Neusmar J.A. Cordeiro^a, Henrique de Santana^b, Marcello F. Costa^a, Marco A.T. da Silva^c, Edson Laureto^a, José L. Duarte^a

^a Department of Physics, State University of Londrina, Londrina, 86057-970, Brazil

^b Department of Chemistry, State University of Londrina, Londrina, 86057-970, Brazil

^c Department of Physics, Federal University of Technology - Paraná, Londrina, 86036-370, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

TFB
DFT
Spectroscopic characterization
Photoluminescence
Raman
FT-IR

ABSTRACT

The density functional theory (DFT) simulation method has been highlighted in last years, due to its ability to predict optical, electronic and molecular properties of different materials, presenting good agreement with experimental results. In this work, we conducted a study of the structural and optical properties of the copolymer poly[(9,9-diocylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(*N*-4-sec-butylphenyl)diphenylamine)] (TFB) which appears with great emphasis in the literature being applied mainly as hole transporting and electron blocking layer in devices. Raman and FT-IR measurements were taken, and the obtained results were compared with those calculated via DFT method (DFT/B3LYP and 6-31g*). The comparison between experimental and DFT results were performed, and a good agreement between both results was observed, showing discrepancy lower than 7% for the vibrational peak positions, in energy. Also, photoluminescence (PL) measurements were performed at room and liquid nitrogen temperature. The PL spectra were reconstructed via Franck Condon, through the Huang-Rhys parameters, by using the vibrational modes obtained both experimentally and via DFT. This procedure allowed to determine the contribution of the different vibrational modes to the photoluminescence vibronic bands.

1. Introduction

The search for more efficient electroluminescent devices is one of the main topics currently addressed in the literature on Organic Light Emitting Diodes (OLEDs). The creation of new polymers and small molecules for OLED devices with high internal quantum efficiency (IQE) [1,2], the use of different device architectures[3], and the exploration of unusual properties, like the thermally activated delayed fluorescence (TADF) [1,4,5] appear as great options to make more efficient devices. However, as important as the study of the emission layers, the better understanding of the carriers transporting and/or blocking layers, such as TFB [6–8], ZnO [9,10], TPD [11], among others, are of great importance for the improvement of these devices. The poly[(9,9-diocylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(*N*-4-sec-butylphenyl)diphenylamine)], (TFB), is a fluorene copolymer, which appears with great emphasis in the literature on devices (OLEDs and OPVs). The use of thin layers of TFB as hole transporting and electron blocking layers proved to improve the device efficiency, reducing its operation voltage and current [1,2,13].

The semi-empirical computational simulation methods, Density

Functional Theory (DFT) [14–16] and *ab initio* [17,18], have been shown to be of great importance in the determination of optical, electronic and molecular properties of compounds. By working with the simulation parameters, it is possible to determine the properties of polymer chains with different conjugation lengths (mer), besides making possible the simulation of these chains surrounded by different solvents. Generally the simulations are performed considering isolated molecules, in vacuum, which presents good results in comparison to the experimental ones, for films. Due to the high quality of the simulations, they are, in general, enough for material characterization, although this situation should be evaluated in each case, because some materials present different chain conformations [19,20], depending on the solvent used.

Taking into account the great applicability of the TFB in optoelectronic devices, and the insufficiency of studies aimed at the characterization of its emissive properties, this work emphasizes the TFB basic optical characterization through data obtained both experimentally and via DFT, demonstrating the DFT effectiveness as an alternative for optical characterization of the material. In this work, photoluminescence

Abbreviations: DFT, density functional theory; PL, photoluminescence; FT-IR, fourier transform infrared Spectroscopy

* Corresponding author.

E-mail address: renzi.wesley@gmail.com (W. Renzi).

<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2017.12.008>

Received 15 August 2017; Received in revised form 10 November 2017; Accepted 13 December 2017

0379-6779/ © 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

Study of energy transfer in polymer blends of TFB: P3HT *Estudo da transferência de energia em blendas poliméricas de TFB: P3HT*

Aline Renata Novais Rodrigues¹; Wesley Renzi²; Neusmar Junior Artico Cordeiro³; Edson Laureto⁴; Ivan Frederico Lupiano Dias⁵; José Leonil Duarte⁶

Abstract

In order to study the optical properties of TFB polymer and its blend with P3HT polymer, absorption and photoluminescence (PL) measurements were performed for both polymers, and for a blend, TFB: P3HT (95:05), deposited on glass slides using the spin coating technique. Different solvents were used to prepare the samples in order to compare the effects that they might have on the emission and energy transfer between the polymers. Decay time measurements were performed, to find out if this parameter changes in the TFB prepared with different solvents, and also in the presence of P3HT. The photoluminescence measurements of the polymers show no change in the emission of these polymers as we change the solvents used in the preparation of the solutions. However, for the blend there is a change in energy transfer between the polymers depending on the solvent, which shifts the emission color of the sample for the blue or red. On the photoluminescence spectra of the blend an emission in 575 nm, which did not appear in the TFB and P3HT samples is observed. From the decay time measurements, we observed that the 575 nm emission has a long decay time, compatible with the emission by isolated molecules.

Keywords: Energy transfer. Absorption. Photoluminescence. Photoluminescence time decay.

Resumo

Com o objetivo de estudar as propriedades ópticas do polímero TFB, e de sua blenda com o polímero P3HT, foram realizadas medidas de absorção e fotoluminescência (PL) para ambos polímeros, e de uma blenda TFB:P3HT (95:05), depositados sob lâminas de vidro, pela técnica de deposição por centrifugação. Foram utilizados diferentes solventes na preparação das amostras, a fim de comparar os possíveis efeitos dos mesmos na emissão e transferência de energia entre os dois polímeros. Medidas de tempo de decaimento foram realizadas para verificar se esse parâmetro se altera para o TFB preparado a partir de diferentes solventes, e quando na presença de P3HT. Os resultados das medidas de fotoluminescência dos polímeros isolados mostram que não há mudança na forma da emissão desses polímeros conforme se alteram os solventes utilizados no preparo das soluções. Entretanto, no caso da blenda, ocorre mudança na transferência de energia entre os polímeros, dependendo do solvente, deslocando a cor de emissão da amostra para o azul ou vermelho. No espectro de fotoluminescência da blenda é observada uma emissão em 575 nm, a qual não aparece na fotoluminescência das amostras do TFB e P3HT isolados. A partir das medidas de tempo de decaimento, vimos que, nas amostras de TFB, não há alteração considerável com a mudança do solvente. Já para a blenda, nota-se que a presença do P3HT faz com que o tempo de decaimento do TFB diminua, especialmente quando o solvente utilizado foi o clorofórmio.

Palavras-chave: Transferência de energia. Absorção. Fotoluminescência. Tempo de decaimento de fotoluminescência.

¹Graduada em Física, aluna de mestrado em Física – DF/CCE – UEL, Brasil. novaisaline12@gmail.com;

²Mestre em Física, aluno de doutorado em Física – DF/CCE – UEL, Brasil. renzi.wesley@gmail.com;

³Mestre em Física, aluno de doutorado em Física – DF/CCE – UEL, Brasil. neusmar.jr@gmail.com;

⁴Doutor em Física, Docente do Departamento de Física – DF/CCE – UEL, Brasil. edsonlaureto@gmail.com;

⁵Doutor em Física, Docente do Departamento de Física – DF/CCE – UEL, Brasil. idias@uel.br;

⁶Doutor em Física, Docente do Departamento de Física – DF/CCE – UEL, Brasil. jleonilduarte@gmail.com;



Solvent Effect on Morphology and Optical Properties of Poly(3-hexylthiophene):TIPS-Pentacene Blends

MAÍZA SILVA OZÓRIO,^{1,3} SABRINA ALESSIO CAMACHO,¹
 NEUSMAR JUNIOR ARTICO CORDEIRO,² JOSE LEONIL DUARTE,²
 and NERI ALVES¹

1.—School of Technology and Applied Sciences, São Paulo State University (UNESP), Campus Presidente Prudente, São Paulo, SP, Brazil. 2.—Department of Physics, Londrina State University (UEL), Londrina, PR, Brazil. 3.—e-mail: ozoriounesp@gmail.com

Optical, electrical, and morphological properties of poly(3-hexylthiophene):6,13-bis(triisopropylsilylethynyl) (TIPS)-pentacene (P3HT:TP) blend films, in the proportion of 1:1 (w/w), have been investigated using chloroform, toluene, or trichlorobenzene as solvent. The main morphological feature was formation of aggregates that tended to segregate vertically, exhibiting characteristics that were strongly influenced by the type of solvent applied. The phase segregation of TP observed for the P3HT:TP blend film obtained using chloroform, the most volatile of the investigated solvents, can be explained based on the Marangoni effect and the Flory–Huggins model. The TP molecules induce better organization of P3HT, as evidenced by the ultraviolet–visible (UV–Vis) absorption spectra. Photoluminescence (PL) measurements revealed quenching and an increase in the lifetime of the carriers. The PL measurements also showed that the exciton dissociation was dependent on the characteristics of the surface on which the film was deposited. P3HT:TP blend film prepared using trichlorobenzene showed the best morphology with moderate phase segregation and better P3HT ordering. The output current from organic field-effect transistors (OFETs) with blend film prepared using trichlorobenzene was three times (3×) larger than when using the other solvents, with carrier mobility of $5.0 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Key words: Semiconductor blend, TIPS-pentacene, vertical segregation, morphology, optical properties

INTRODUCTION

Conjugated polymers, oligomers, or small molecules are widely used as active layers in devices such as organic field-effect transistors (OFETs) and solar cells.^{1–4} One of the most extensively studied materials among organic semiconductors (OSCs) is pentacene, due to its high field-effect mobility and environmental stability, having the highest mobility of charge carriers.^{5–7} However, as its solubility is very poor, it is not suitable for use in printed electronics. Recently, it was shown that solution-

processable small-molecule semiconductors, such as 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl) pentacene (TIPS-pentacene) and 2,8-difluoro-5,11-bis(triethylsilylethynyl) anthradithiophene (diF-TESADT), exhibit mobility values exceeding $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (i.e., comparable to, or higher than, that of a-Si:H, or vacuum-deposited organic materials).^{8,9} Although such high mobility values are compatible with printing techniques, use of these small-molecule semiconductors has been hindered by significant device-to-device performance variations, resulting from the difficulty of controlling the crystalline growth and morphology.^{10–13}

High mobility values can be obtained by integration of small molecules within polymeric matrices.

(Received May 22, 2017; accepted November 6, 2017;
 published online November 20, 2017)

Analysis and control of energy transfer processes and luminescence across the visible spectrum in PFO:P3OT blends

Wesley Renzi¹ · Flávio Franchello¹  · Neusmar J. A. Cordeiro¹ · Vitor B. Pelegati² · Carlos L. César² · Edson Laureto¹ · José L. Duarte¹

Received: 22 May 2017 / Accepted: 14 August 2017
© Springer Science+Business Media, LLC 2017

Abstract A systematic study of luminescence from blends made of poly (9, 9-diptylfluorene-2, 7-diyl) (PFO) and poly (3-octylthiophene-2, 5-diyl) (P3OT), and its photophysics was carried out. Acceptor concentration influence and sample preparation conditions was analyzed, particularly regarding the solvent, in order to control emission through the entire visible spectrum, and to understand the physical processes involved. An additional emission band observed in PFO:P3OT films with low concentration of P3OT was studied through confocal luminescence microscopy and was attributed to a decrease of energy transfer between P3OT molecules leading to an emission through chains with smaller conjugation length. The extra emission was also separated from the others by Time Resolved Emission Spectroscopy due to the fact that its lifetime is longer than those of the other emissions. Balance control of the emission through PFO (blue), low conjugation chains of P3OT (green) and P3OT aggregates (red) was possible changing the solvent and the way to prepare samples, that causes a greater or lesser amount of β phase in PFO. The study of the energy processes involved was also performed.

1 Introduction

Organic semiconductors are of great technological interest especially for optoelectronic applications such as organic light emitting devices (OLEDs) [1–4], organic photovoltaics (OPVs) [5–8] and organic field-effect transistors (OFETs) [9, 10]. Their main advantages are the easy processing conditions, favorable mechanical properties (flexibility) and especially the possibility of tuning their optical and electronic properties. The manufacture of organic devices active region is usually carried out by depositing a layer of organic material on another, but when using solution-processed deposition techniques (such as spincoating) it is necessary for the solvents used to deposit subsequent layers to be orthogonal. An alternative method is the use of polymer blends as the active layer of organic devices. Polymeric blends are of great importance, both for applications in organic devices (OLEDs and OPVs mainly) and for the study and development of materials with new properties.

A very promising application of organic emitters is the fabrication of white organic light emitting diodes [11–13] (WOLEDs) which emit light throughout the entire visible spectral range. WOLEDs are generally prepared by thermal evaporation of small molecules layers or by solution processable polymers. The manufacture of WOLEDs using blends of two or more solution processable polymers has the advantage of being simple to prepare and allowing the production in large areas, which is particularly attractive for application in backlight for display panels, and mainly for solid-state lighting, allowing the lighting in large areas. In order to achieve white emission, it is necessary for the device active layer to be composed of materials that emit the three primary color components (RGB), which are usually obtained by a donor blue emitting material (B), a green (G) and a red (R) acceptor emitting materials. They can be mixed

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s10854-017-7714-8) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Flávio Franchello
f.franchello@gmail.com

¹ Departament of Physics, Universidade Estadual de Londrina, Londrina 86057-970, Brazil

² Institute of Physics Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas 13083-859, Brazil

Published online: 22 August 2017

 Springer

