

CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE FILMES AUTOMONTADOS DE POMA/MOS₂

Wania Ap. Christinelli¹, Murilo H. M. Facure^{1,2}, Idelma A. A. Terra¹, Daniel S. Correa^{1,2}, Luiz H. C. Mattoso¹

¹Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.

²PPGQ, Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.
waniac@gmail.com

Classificação: Novos materiais e processos em nanotecnologia e suas aplicações no agronegócio

Resumo

No presente trabalho foram construídos nanomateriais híbridos de poli(o-metoxianilina)/dissulfeto de molibdênio (POMA/MoS₂) através da técnica de automontagem por adsorção física (LbL). Especificamente, o MoS₂ foi o preparado utilizando diferentes tempos de esfoliação, resultando num nanocompósito semi-condutor com diferentes bandgaps. Como consequência, os nanocompósitos mostraram uma mudança significativa nas propriedades ópticas das amostras e aumento das propriedades de luminescência, que podem estar associadas com um mecanismo de transferência de energia do tipo Foster.

Palavras-chave: Layer-by-layer films; Luminescence; Molibdenum dissulfide.

STUDY OF OPTICAL PROPERTIES OF POMA/MOS₂ LAYER-BY-LAYER FILMS

Abstract

In this work, it is present the building of poly(o-methoxyaniline/molybdenum disulfide (POMA/MoS₂) films by the layer-by-layer (LbL) technique. Specifically, the MoS₂ was prepared using different exfoliation times, yielding a nanocomposite material with distinct bandgaps. As consequence, the nanocomposite presented a significant change of the optical properties, with an enhancement in the photoluminescence intensity, which may be explained by a Foster type energy mechanism.

Keywords: Layer-by-layer films; Luminescence; Molibdenum dissulfide.

1 INTRODUÇÃO

Os dicalcogenetos de metal de transição (TMDs) vem recebendo grande atenção nos últimos anos, devido às suas propriedades elétricas (Tang et al, 2015) ópticas (Yang, 2017). Como o exemplo mais comum de TMDs, MoS₂ tem atraído significativo interesse e tem sido amplamente explorado em diversas áreas, como transistores, catálise, eletroquímica e sistemas ópticos (Pham, 2015). O MoS₂ esfoliado possui gap direto da ordem de 1,8 eV para uma monocamada, e gap indireto da ordem de 1,2 eV para MoS₂ bulk. A presença de gap direto na monocamada, também permite explorar suas propriedades ópticas. Existem diversos métodos para obtenção do MoS₂ esfoliado tais como, esfoliação mecânica, intercalação iônica, esfoliação líquida entre outros. Dentre esses métodos, a esfoliação mecânica apresenta vantagens como baixo custo, praticidade e conservação das propriedades químicas do material (Jiang, 2015).

Diferentes modificações químicas têm sido realizadas, nos últimos anos, com o intuito de melhorar as propriedades de materiais para satisfazer as diversas características necessárias para aplicações tecnológicas. Avanços na otimização e aperfeiçoamento de suas propriedades permitem maiores possibilidades de suas aplicações. A melhoria na eficiência e durabilidade de dispositivos baseados em MoS₂ pode ser realizada através da melhoria na construção dos dispositivos ou através da

otimização de síntese dos materiais utilizados. Neste sentido, filmes construídos através da técnica da automontagem (LbL) é uma abordagem interessante, uma vez que há vantagem para produzir filmes nanoestruturados com alta organização, a nível molecular com uma diversidade de estruturas que possibilitam melhorias nas propriedades, tais como, elétricas, ópticas e magnéticas.

Diante do exposto acima, este trabalho teve como objetivo construir um material híbrido na forma de filmes de poli (o-metoxi anilina) – POMA e dissulfeto de molibdnênio – MoS_2 , em diferentes níveis de exfoliação, através da técnica da automontagem e verificar as propriedades ópticas do material.

2 MATERIAL E MÉTODOS

A poli(o-metoxianilina)-POMA (também conhecida como polianisidina), foi sintetizada através da polimerização química da anisidina em meio de HCl 1 M, utilizando como agente oxidante o persulfato de amônio. O dissulfeto de molibdnênio foi esfoliado em NH_4OH 0,1 M por 8 horas em ultrassom do ponteira. Foi retirada uma alíquota da suspensão a cada 1 h de exfoliação para caracterização e construção dos filmes.

Para a construção de filmes automontados pelo método LbL, foi utilizado um sistema mecânico automatizado. O substrato utilizado foi o vidro coberto com óxido de estanho e índio (ITO) com área de 1 cm^2 . O tempo de mergulho do substrato em cada solução de deposição foi de 180 s. A etapa de lavagem do substrato tem duração de 5 s e a etapa de secagem de 300 s. O procedimento de secagem entre cada processo de deposição é necessário para a construção de películas uniformes, especialmente para as primeiras bicamadas. Foram construídos filmes automontados com 5 bicamadas de POMA/ MoS_2 , cada camada de MoS_2 foi construída com MoS_2 em diferentes tempos de exfoliação sendo 1, 3, 5, 7 e 8 hrs respectivamente. Foram construídos também filmes com MoS_2 esfoliado apenas em 8hrs para comparação das propriedades.

A caracterização óptica dos filmes foi conduzida por espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível (UV-VIS) e de luminescência.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A esfoliação do MoS_2 foi acompanhada por absorção no UV-Vis no qual quatro bandas de absorção características do MoS_2 esfoliado são observadas. As bandas perto de 400 e 450 nm estão associadas à transição direta da banda de valência para banda de condução. As bandas de absorção entre 600 e 650 nm podem ser atribuídas ao ponto K da zona Brillouin. A partir dos espectros de UV-Vis foram calculados os valores de bandgap associados ao material, pelo método de Tauc, no qual estão apresentados na Figura 1. Observa-se que o valor de bandgap do MoS_2 aumenta com o aumento do tempo de esfoliação. Este comportamento pode estar associado à diminuição do número de camadas na estrutura lamelar do material, confinando os portadores de carga em duas dimensões. De acordo com a literatura, o MoS_2 bulk possui bandgap indireto na ordem de 1.2 eV enquanto que o MoS_2 a nível de uma monocamada possui bandgap direto na ordem de 1,8 eV indicando, portanto, coerência nos resultados.

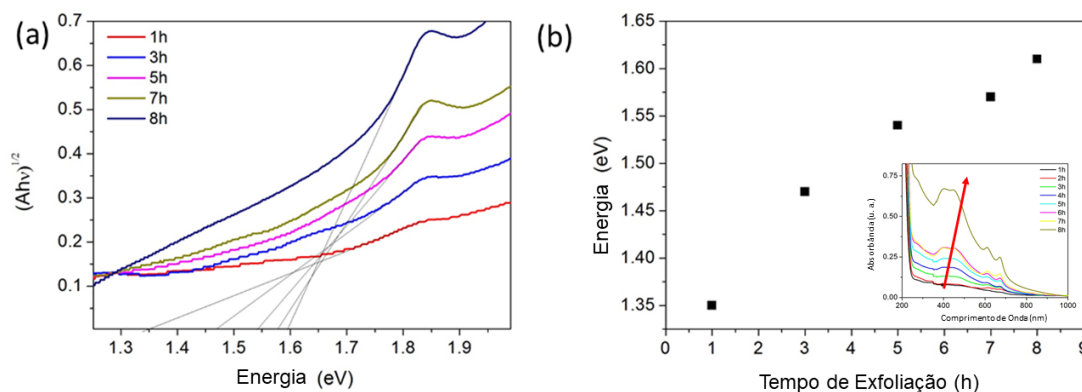


Figura 1. Cálculo do bandgap em função do tempo de exfoliação do MoS_2 pelo método de Tauc.

O crescimento das bicamadas foi acompanhado por análises de absorvância no UV-VIS, no qual foi observado um aumento linear das bandas de absorção referentes a POMA e ao MoS₂, no qual indica um crescimento efetivo das camadas, estando de acordo com a literatura. O estudo da luminescência foi realizado nos filmes com 5 bicamadas e está apresentado na Figura 2. Como pode ser observado, o filme de POMA/MoS₂ com diferentes bandgaps (linha preta) apresenta um aumento de quase 75% na intensidade de emissão se comparado com o filme com MoS₂ de mesmo bandgap. Uma possível explicação para esta intensificação poderia ser um mecanismo de transferência de energia do tipo Foster, onde a variação do bandgap de forma contínua em cada camada leva a existência de pequenas barreiras de energia para a transferência de portadores de carga entre as mesmas, acarretando em um aumento na eficiência do processo.

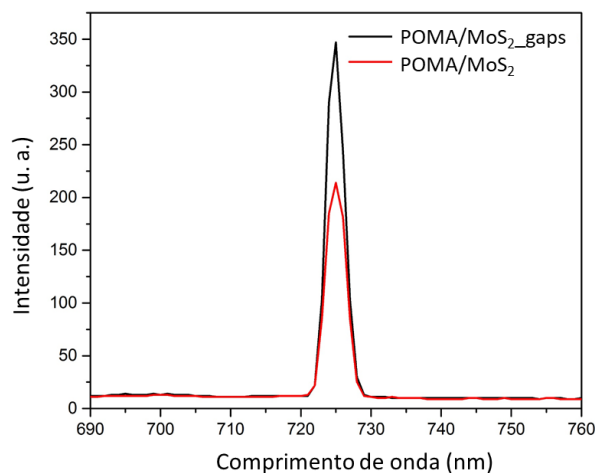


Figura 2. Espectro de luminescência dos filmes automontados de POMA/MoS₂.

4 CONCLUSÃO

Diante dos resultados apresentados, verifica-se que os filmes automontados construídos com MoS₂ em diferentes bandgaps mostraram um aumento significativo na intensidade da fotoluminescência se comparado com filmes construídos com MoS₂ de apenas um tipo de bandgap. Este comportamento sugere a existência de um processo de transferência de carga mais eficiente. O bom desempenho destes filmes possibilita que tais materiais possam ser aplicados em dispositivos ópticos, os quais, são de extrema importância visando o desenvolvimento tecnológico atualmente.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer o suporte financeiro dado pelo CNPq (402287/2013-4), SISNANO/MCTI, FINEP, CAPES, FAPESP e rede de pesquisa Embrapa AgroNano.

REFERÊNCIAS

- Tang, H. et al. "Growth of polypyrrole ultrathin films on MoS₂ monolayers as high-performance supercapacitor electrodes." *Adv. Mater.* v. 27, p. 1117–23, 2015.
- Yang, Y. et al. "Electrochemiluminescent graphene quantum dots enhanced by MoS₂ as sensing platform: a novel molecularly imprinted electrochemiluminescence sensor for 2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid assay". *Electrochim. Acta.* v. 228, p. 107–113, 2017.
- Pham, V.P.; Yeom, G.Y. "Recent Advances in Doping of Molybdenum Disulfide: Industrial Applications and Future Prospects". *Adv. Mater.* v. 28, p. 9024–9059, 2016.
- Jiang, J.-W. "Graphene versus MoS₂: A short review". *Front. Phys.* v. 10, p. 287–302, 2015.