

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE**  
**MATERIAIS**

**JONAS MIGUEL NOGUEIRA**

**SINTETIZAÇÃO DO DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO ( $\text{MoS}_2$ ) DOPADO COM**  
**PALÁDIO (Pd) POR MEIO DA METALURGIA DO PÓ E SUA**  
**CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, TÉRMICA E ELÉTRICA**

**ITAJUBÁ/MG**  
**2025**

**JONAS MIGUEL NOGUEIRA**

**SINTETIZAÇÃO DO DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO ( $\text{MoS}_2$ ) DOPADO COM  
PALÁDIO (Pd) POR MEIO DA METALURGIA DO PÓ E SUA CARACTERIZAÇÃO  
ESTRUTURAL, TÉRMICA E ELÉTRICA**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Itajubá. Área de concentração: Semicondutores.

Orientador: Prof. Dr. Rero Marques Rubinger  
Coorientador: Prof. Dr. Adhimar Flávio Oliveira

**ITAJUBÁ/MG  
2025**

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas  
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Nogueira, Jonas Miguel.

SINTETIZAÇÃO DO DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO (MoS<sub>2</sub>) DOPADO COM PALÁDIO (Pd) POR MEIO DA METALURGIA DO PÓ E SUA CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, TÉRMICA E ELÉTRICA / Jonas Miguel Nogueira. - Poços de Caldas, MG, 2025.

97 f. : il. -

Orientador(a): Prof. Dr. Rero Marques Rubinger .  
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) -  
Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2025.  
Bibliografia.

1. MoS<sub>2</sub>. 2. Dopagem com Pd. 3. DRX. 4. Caracterização estrutural. 5. Caracterização termoeletrica. I. Rubinger , Prof. Dr. Rero Marques , orient. II. Título.

Ficha gerada automaticamente com dados fornecidos pelo autor.

**SINTETIZAÇÃO DO DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO (MoS<sub>2</sub>) DOPADO COM  
PALÁDIO (Pd) POR MEIO DA METALURGIA DO PÓ E SUA CARACTERIZAÇÃO  
ESTRUTURAL, TÉRMICA E ELÉTRICA**

O Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação da Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Itajubá. Área de concentração: Semicondutores.

Aprovada em: 04 de Agosto de 2025

**Prof. Dr. Rero Marques Rubinger**

Universidade Federal de Itajubá

**Prof. Dr. Adhimar Flávio Oliveira**

Universidade Federal de Itajubá

**Prof. Dr. Alan Bendasoli Pavan**

Universidade Federal de Itajubá

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Caroline Piedade Felix**

Instituto de Pesquisa em Tecnologia Industrial (ITRI) - Taiwan

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais, Paulo e Maria Luiza.

Aos meus irmãos, Paula e Silas.

A minha namorada Jéssica.

A todos agradeço pelo incentivo e confiança.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho não poderia ser concluído sem a colaboração de várias pessoas a quem presto minha homenagem:

Aos meus pais, Paulo e Maria Luiza, por todo o amor, dedicação e incentivo que me deram ao longo da vida para que pudesse realizar esse sonho.

Aos meus irmãos, Paula e Silas, pela amizade e inspiração constante em busca do conhecimento.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Rero Marques Rubinger, por aceitar fazer parte dessa jornada e por toda a orientação fornecida para a conclusão deste trabalho.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Adhimar Flávio Oliveira, pela paciência, conhecimento e amizade ao longo de toda a minha trajetória.

Aos amigos, Celso e Joede, pela união, amizade e apoio que foram fundamentais para a realização deste trabalho.

À Jéssica, pelo amor e carinho em todos os momentos, sejam eles bons ou difíceis.

À Edjanira e Edson, que me acolheram e me ofereceram suporte para seguir em frente.

À vó Jandira e a vó Luiza, por todo o amor e carinho que sempre me deram.

Aos primos, Rayan e Raissa, pelo companheirismo e amizade ao longo de toda vida.

Aos técnicos do LCM (Laboratório de Caracterização de Materiais), LCE (Laboratório de Caracterização Estrutural), LHI (Laboratório de Hialotecnia) e Central Analítica, pela dedicação e disponibilidade que possibilitaram a finalização da pesquisa.

Por fim, a todos os professores e funcionários do Instituto de Química e Física da Universidade Federal de Itajubá, que contribuíram, de maneira direta ou indireta, para a realização deste trabalho.

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.

(Madre Teresa de Calcuta)

## RESUMO

Este trabalho investigou a síntese e caracterização estrutural do dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) dopado com paládio (Pd) por meio da metalurgia do pó. As amostras foram analisadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados de DRX confirmaram a manutenção da fase hexagonal do  $\text{MoS}_2$ . Além disso, em todas as amostras, não foram observados picos referentes à formação de fases secundárias contendo paládio, o que indica que as condições de síntese adotadas foram adequadas. As imagens de MEV indicaram modificações morfológicas, com aumento da rugosidade e dispersão de partículas, especialmente nas amostras com maior teor de Pd. A espectroscopia Raman demonstrou a presença dos dois picos principais do  $\text{MoS}_2$  em torno de  $386,6 \text{ cm}^{-1}$  e  $409,2 \text{ cm}^{-1}$ , que correspondem aos modos vibracionais  $E_2^1g$  e  $A_{1g}$ , respectivamente. Os resultados elétricos do  $\text{MoS}_2$  dopado com paládio apresentaram boa concordância com a literatura e revelaram aumento significativo na condutividade elétrica. Contudo, a formação de aglomerados, contornos de grão e ausência de tratamento térmico adequado limitaram melhorias mais expressivas. A dopagem se mostrou essencial no controle das propriedades de transporte elétrico, destacando seu potencial na otimização da figura de mérito termoelétrica ( $ZT$ ) por meio de engenharia de defeitos e dopagem controlada.

**Palavras-chave:**  $\text{MoS}_2$ , dopagem com Pd, DRX, caracterização estrutural, espectroscopia Raman, caracterização termoelétrica.

## ABSTRACT

This study investigated the synthesis and structural characterization of palladium (Pd)-doped molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) using powder metallurgy. The samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD), energy-dispersive spectroscopy (EDS), and scanning electron microscopy (SEM). The XRD results confirmed the preservation of the hexagonal phase of MoS<sub>2</sub>. Furthermore, no peaks corresponding to the formation of Pd-containing secondary phases were observed in any of the samples, indicating that the adopted synthesis conditions were appropriate. SEM images revealed morphological changes, with increased surface roughness and particle dispersion, especially in the samples with higher Pd content. Raman spectroscopy showed the presence of the two main MoS<sub>2</sub> peaks at approximately 386.6 cm<sup>-1</sup> and 409.2 cm<sup>-1</sup>, corresponding to the E<sub>2</sub><sup>1g</sup> and A<sub>1g</sub> vibrational modes, respectively. The electrical results of the Pd-doped MoS<sub>2</sub> were consistent with the literature and showed a significant increase in electrical conductivity. However, the formation of agglomerates, grain boundaries, and the absence of adequate thermal treatment limited more substantial improvements. Doping proved essential in controlling the electrical transport properties, highlighting its potential for optimizing the thermoelectric figure of merit (*ZT*) through defect engineering and controlled doping.

**Keywords:** MoS<sub>2</sub>, Pd doping, X-ray diffraction (XRD), structural characterization, Raman spectroscopy, thermoelectric characterization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mobilidade de portadores versus band-gap para vários materiais semicondutores...	20
Figura 2: Tabela periódica representando a família de metais de transição dicalcogenados .....	21
Figura 3: Representação da Molibdenita .....	22
Figura 4: Representação tridimensional da estrutura do MoS <sub>2</sub> , com 6,5 Å de distância entre as camadas.....	22
Figura 5: Fases cristalinas 2H, 3R e 1T do MoS <sub>2</sub> .....	23
Figura 6: Atuações do cristal de dissulfeto de molibdênio em diferentes áreas .....	26
Figura 7: Representação do elemento Pd.....	27
Figura 8: Estágios da metalurgia do pó .....	31
Figura 9: Estágios da compactação.....	34
Figura 10: Compactação uniaxial a frio.....	34
Figura 11: Etapas do processo de sinterização.....	36
Figura 12: Zonas de operação do forno durante a sinterização.....	37
Figura 13: Representação do (a) efeito Seebeck e o (b) efeito Seebeck em semicondutores ...	39
Figura 14: Representação do Efeito Peltier .....	40
Figura 15: Representação do efeito Thompson .....	41
Figura 16: ZT e seus parâmetros em função da concentração de portadores de carga.....	46
Figura 17: ZT de diferentes materiais (bulk) termoelétricos em função da temperatura. Esquerda (Tipo p); Direita (Tipo n) .....	47
Figura 18: Fluxograma das etapas do procedimento experimental.....	50
Figura 19: Balança analítica e almofariz .....	51
Figura 20: Prensa Hidráulica .....	52
Figura 21: Preparação do TT: (a) Confeção dos tubos; (b) Aplicação do vácuo .....	53
Figura 22: Forno e os tubos de vidro contendo os corpos de prova.....	53
Figura 23: Estágios do tratamento térmico .....	54
Figura 24: Parâmetros da fase MoS <sub>2</sub> : (a) Estrutura cristalina e parâmetros de rede; (b) Difratoograma; (c) Posições Wyckoff.....	55
Figura 25: Microscópio eletrônico de varredura.....	55
Figura 26: Espectrômetro de Infravermelho .....	56
Figura 27: Equipamento Keithley 2612A.....	57
Figura 28: Equipamento construído em laboratório.....	58
Figura 29: (a) Corpo de prova antes; (b) após o tratamento térmico .....	59

Figura 30: Micrografia (MEV/BSD) das amostras de (a) MoS <sub>2</sub> ; (b) MoS <sub>2</sub> com 1%Pd e (c) MoS <sub>2</sub> com 2%Pd com TT de 600°C.....	60
Figura 31: Micrografias feita pela técnica de EDS das amostras de (a) MoS <sub>2</sub> puro; (b)MoS <sub>2</sub> -1% Pd; (c)MoS <sub>2</sub> -2% Pd.....	61
Figura 32: Espectro EDS do MoS <sub>2</sub> puro: Mo (vermelho); S (verde).....	62
Figura 33: Espectro EDS do MoS <sub>2</sub> -1%Pd: Mo (vermelho); S (verde); Pd (azul) .....	63
Figura 34: Espectro EDS do MoS <sub>2</sub> -2%Pd: Mo (vermelho); S (verde); Pd (azul).....	64
Figura 35: DRX das amostras de MoS <sub>2</sub> (a), MoS <sub>2</sub> com 1%Pd (b)e MoS <sub>2</sub> com 2%Pd (c) com TT de 600°C .....	66
Figura 36: Espectros FTIR de amostras de MoS <sub>2</sub> puro e dopado com paládio (Pd) nas concentrações de 1% e 2%. A linha vermelha representa o MoS <sub>2</sub> puro, a linha azul corresponde ao MoS <sub>2</sub> com 1% de Pd, e a linha preta refere-se ao MoS <sub>2</sub> com 2% de Pd. Observam-se bandas características do MoS <sub>2</sub> e alterações significativas nas amostras dopadas, indicando interações entre o Pd e o MoS <sub>2</sub> .....	69
Figura 37: Modos vibracionais normais do MoS <sub>2</sub> que são ativos na espectroscopia Raman. As esferas azuis correspondem aos átomos de molibdênio, enquanto as esferas amarelas indicam os átomos de enxofre. As setas vermelhas mostram a direção das vibrações atômicas .....	70
Figura 38: Espectroscopia Raman para o MoS <sub>2</sub> (linha vermelha) e MoS <sub>2</sub> dopado com 2%Pd (Linha preta) .....	70
Figura 39: Representação das curvas I-V das amostras com (a) MoS <sub>2</sub> ; (b) MoS <sub>2</sub> dopado 1% de Pd; (c) MoS <sub>2</sub> dopado 2% de Pd .....	72
Figura 40: Fit linear dos CPs: MoS <sub>2</sub> puro; MoS <sub>2</sub> dopado com 1% Pd; MoS <sub>2</sub> dopado com 2%Pd .....	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resumo das principais características ópticas, elétricas, mecânicas e térmicas do MoS <sub>2</sub> em sua forma bulk .....	25
Tabela 2: Comparação dos elementos Mo e Pd .....	28
Tabela 3: Propriedades elétricas e térmicas do Mo e Pd.....	48
Tabela 4: Características Físicas e Químicas do Acetilacetato de Paládio (II) .....	49
Tabela 5: Características Físicas e Químicas do Enxofre .....	49
Tabela 6: Quantidades em gramas de MoS <sub>2</sub> , MoS <sub>2</sub> -1%Pd e MoS <sub>2</sub> -2%Pd.....	51
Tabela 7: Quantidades de corpos de prova .....	52
Tabela 8: Parâmetros e resistividade elétrica para os Cps: MoS <sub>2</sub> puro; MoS <sub>2</sub> dopado com 1% Pd; MoS <sub>2</sub> dopado com 2%Pd .....	78
Tabela 9: Valores medidos de resistência e resistividade elétrica para os Cps de MoS <sub>2</sub> puro, MoS <sub>2</sub> dopado com 1% Pd e MoS <sub>2</sub> dopado com 2%Pd.....	80
Tabela 10: Valores de média e desvio padrão para os Cps de MoS <sub>2</sub> puro, MoS <sub>2</sub> dopado com 1% Pd e MoS <sub>2</sub> dopado com 2%Pd .....	81

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

LCM: Laboratório de Caracterização de Materiais

LCE: Laboratório de Caracterização Estrutural

LHI: Laboratório de Hialotecnica

DRX: Difractometria de Raios X

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS: Espectroscopia por energia dispersiva

BSD: Elétron retroespalhado

SE: Elétron secundário

FTIR: Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Mo: Molibdênio

Pd: Paládio

TMDCs: Dicalcogenetos de metais de transição

CPS: Corpos de Prova

$\rho$ : Resistividade elétrica

$\sigma$ : Condutividade elétrica

$\kappa_e$ : Condutividade térmica

$\alpha$ : Coeficiente de Seebeck

$ZT$ : Figura de Mérito

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>1.1.1 Objetivo geral .....</b>	<b>19</b>
<b>1.1.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>19</b>
<b>2 REVISÃO TEÓRICA .....</b>	<b>20</b>
2.1 DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO ( $\text{MoS}_2$ ).....	21
2.2 PALÁDIO (Pd) .....	26
2.3 METALURGIA DO PÓ .....	29
<b>2.3.1 Compactação Uniaxial .....</b>	<b>32</b>
<b>2.3.2 Sinterização .....</b>	<b>35</b>
2.4 CARACTERIZAÇÃO TERMOELÉTRICA.....	38
<b>2.4.1 Princípios Termoelétricos .....</b>	<b>38</b>
<b>2.4.2 Propriedades Termoelétricas.....</b>	<b>41</b>
<b>2.4.3 <math>\text{MoS}_2</math> como termoelétrico.....</b>	<b>47</b>
<b>3 METODOLOGIA .....</b>	<b>49</b>
3.1 MATERIAIS.....	49
3.2 MÉTODO EXPERIMENTAL .....	50
<b>3.2.1 Composição do material .....</b>	<b>50</b>
<b>3.2.2 Compactação dos pós por prensagem uniaxial.....</b>	<b>51</b>
<b>3.2.3 Tratamento térmico (TT) .....</b>	<b>52</b>
<b>3.2.4 Difratometria de raios X.....</b>	<b>54</b>
<b>3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....</b>	<b>55</b>
<b>3.2.5 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS).....</b>	<b>56</b>
<b>3.2.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)...</b>	<b>56</b>
<b>3.2.7 Espectroscopia Raman .....</b>	<b>56</b>
<b>3.2.8 Resistividade elétrica .....</b>	<b>57</b>
<b>4 RESULTADOS .....</b>	<b>59</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	59
<b>4.1.1 Análise da micrografia por meio do MEV.....</b>	<b>59</b>
<b>4.1.2 Análise da composição por EDS.....</b>	<b>61</b>
<b>4.1.3 Análise da composição por DRX.....</b>	<b>65</b>
<b>4.1.4 Análise da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) .....</b>	<b>67</b>

<b>4.1.5 Espectroscopia Raman.....</b>	<b>69</b>
<b>4.2 CARACTERIZAÇÃO TERMOELÉTRICA.....</b>	<b>71</b>
<b>4.2.1 Determinação da resistividade elétrica .....</b>	<b>72</b>
<b>4.2.1.1 Método de medição de resistividade por curva I-V .....</b>	<b>72</b>
<b>4.2.1.2 Método de medição de resistividade das quatro pontas.....</b>	<b>79</b>
<b>4.2.1.3 Comparação entre os métodos curva I-V e quatro pontos.....</b>	<b>81</b>
<b>4.2.2 Condutividade térmica, coeficiente de seebeck e Figura de mérito .....</b>	<b>83</b>
<b>5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>85</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>87</b>
<b>APÊNDICE A – Programa desenvolvido no Python em conjunto com o equipamento Keithley 2612A, utilizado para calcular a curva I-V .....</b>	<b>94</b>
<b>APÊNDICE B – Programa desenvolvido no Python utilizado para obter os parâmetros de resistência (R), resistividade elétrica (<math>\rho</math>) e condutividade elétrica (<math>\sigma</math>) pelo método dos quatro pontos. ....</b>	<b>96</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente demanda por eficiência em sensores, especialmente em dispositivos termoelétricos, e em sistemas de armazenamento de energia tem se intensificado ao longo dos anos. Com o aumento da conscientização sobre a sustentabilidade e a necessidade de soluções energéticas mais eficazes, a eficiência desses dispositivos se tornou uma prioridade (MARTINS, 2022; RAI, 2018). Sensores termoelétricos são fundamentais em diversas aplicações, desde monitoramento ambiental até sistemas de recuperação de energia (ROWE, 2018). Enquanto isso, os dispositivos de armazenamento, como baterias e supercapacitores, são essenciais para a integração de fontes de energia renováveis e para a mobilidade elétrica (ZHANG, 2023)

A eficiência desses dispositivos está intimamente ligada às propriedades dos materiais semicondutores utilizados em sua fabricação (LIU. Y et al, 2024). A pesquisa e desenvolvimento de novos materiais e tecnologias para melhorar as propriedades semicondutoras são, portanto, cruciais para avanços nessas áreas (BURCE, 2025).

Os semicondutores desempenham um papel crucial na tecnologia moderna, pois são a base para a maioria dos dispositivos eletrônicos. Eles permitem a manipulação das propriedades elétricas e térmicas, possibilitando a criação de componentes como transistores, diodos e sensores. A pesquisa em novos materiais semicondutores é vital para atender às crescentes exigências de desempenho e eficiência (RAHMAN, 2021).

Nesse contexto, o dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) tem se destacado como um material promissor devido às suas propriedades únicas. Como um semicondutor bidimensional, o  $\text{MoS}_2$  apresenta uma largura de banda adequada, alta mobilidade de portadores, estrutura que facilita a integração em dispositivos em escala nanométrica, diversos estados de oxidação, estrutura atômica, grande estabilidade física e química, morfologia superficial distinta, propriedades eletroativas, estrutura em camadas, ampla área superficial específica e atividade catalítica (BURCE, 2025; RAHMAN, 2021).

A dopagem do  $\text{MoS}_2$  com metais como o paládio (Pd) é uma estratégia eficaz para melhorar suas propriedades elétricas e térmicas. O paládio é um metal de transição conhecido por suas excelentes propriedades catalíticas e eletrônicas. A introdução de átomos de paládio na estrutura do  $\text{MoS}_2$  pode resultar em uma melhoria significativa na mobilidade dos portadores e na eficiência de dispositivos, tornando-os mais responsivos e energeticamente eficientes (HAO, 2015; NAMITA, 2025; QIU, 2024). Além disso, a dopagem com Pd pode ajudar a reduzir a recombinação de portadores, aumentando a eficiência geral dos sensores e

dispositivos de armazenamento de energia. A substituição de alguns átomos de molibdênio pelo paládio na rede cristalina pela dopagem do MoS<sub>2</sub> não apenas abre novas possibilidades para a engenharia de materiais, mas também pode ter um impacto significativo em várias aplicações tecnológicas. A melhoria das propriedades eletrônicas e catalíticas do MoS<sub>2</sub> dopado com Pd pode levar ao desenvolvimento de dispositivos mais eficientes, como sensores, transistores de efeito de campo e catalisadores para reações químicas (HAO, 2015; KARKI, 2023; NAMITA, 2025).

A dopagem do MoS<sub>2</sub> com Pd pode ser realizada por diversas técnicas, como deposição química de vapor (CVD), sputtering e métodos sol-gel. No entanto, essas abordagens apresentam desvantagens em comparação à metalurgia do pó. A deposição química de vapor, embora eficaz na produção de filmes finos de alta qualidade, pode ser limitada pela complexidade do processo e pela necessidade de condições de temperatura e pressão rigorosas, o que pode resultar em custos elevados e dificuldades na escalabilidade (BRAGA, 2021).

Além disso, o método de sputtering pode levar a uma distribuição não uniforme do dopante, resultando em propriedades elétricas inconsistentes no material final (ACAR, 2021). Já os métodos sol-gel pode ser relativamente lento, especialmente devido ao tempo necessário para o envelhecimento do gel antes da secagem. Além disso, a porosidade obtida geralmente é desordenada, a menos que sejam utilizados agentes específicos para direcionar a estrutura. Outro desafio é que o tratamento térmico necessário para consolidar o material pode afetar suas propriedades finais. Por fim, a técnica é mais complexa, pois deve-se ter o controle rigoroso dos precursores e das condições de processamento pois pode ocorrer defeitos e impurezas (DANKS, 2016).

Em contraste, a metalurgia do pó permite um controle mais preciso sobre a composição e a microestrutura do MoS<sub>2</sub> dopado com Pd, resultando em propriedades otimizadas e maior uniformidade, o que é crucial para aplicações em sensores e dispositivos de armazenamento de energia (CHIAVERINI, 1986; CHIAVERINI, 1992; GROOVER, 2010; GROSSI, 2016; UPADHYAYA, 2002).

A técnica de metalurgia do pó é uma abordagem promissora para a dopagem do MoS<sub>2</sub> com paládio. Essa técnica permite a mistura homogênea de partículas de MoS<sub>2</sub> e Pd, seguida de processos de sinterização que promovem a interação entre os materiais. A metalurgia do pó oferece vantagens em termos de controle sobre a composição e a microestrutura do material final, possibilitando a obtenção de MoS<sub>2</sub> dopados com Pd com propriedades otimizadas (CHIAVERINI, 1986; CHIAVERINI, 1992; GROOVER, 2010; GROSSI, 2016;

UPADHYAYA, 2002). Essa abordagem é especialmente relevante para a fabricação de dispositivos em escala nanométrica, onde a uniformidade e a qualidade do material são cruciais para o desempenho.

Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito da dopagem do MoS<sub>2</sub> com Pd utilizando a técnica de metalurgia do pó, seguida da caracterização estrutural e termoelétrica do material resultante. A dopagem com Pd visa melhorar as propriedades elétricas e térmicas do MoS<sub>2</sub>, potencializando sua aplicação em dispositivos eletrônicos e sensores. A metalurgia do pó foi escolhida por sua capacidade de proporcionar um controle preciso sobre a composição e a microestrutura do material, garantindo uma distribuição homogênea do dopante.

Após a síntese, serão realizadas análises estruturais, como difração de raios (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Raman para avaliar a composição e a morfologia das amostras. Além disso, a caracterização termoelétrica, por meio da medição da condutividade elétrica, condutividade térmica, do coeficiente Seebeck e figura de mérito permitirá uma avaliação detalhada das propriedades termoelétricas do MoS<sub>2</sub> dopado, contribuindo para o desenvolvimento de materiais mais eficientes para aplicações em energia e sensores.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Investigar a síntese, compactação e caracterização das propriedades estruturais, térmicas, elétricas e ópticas do Dissulfeto de Molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) dopado com Paládio (Pd) nas concentrações de 1% e 2%, com o intuito de compreender os efeitos da dopagem e da condição de sinterização em temperatura de  $600^\circ\text{C}$ , visando aprimorar suas aplicações em dispositivos eletrônicos e tecnologias de energia.

### 1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho incluem primeiramente, formular e sintetizar o dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) com dopagem de 1% e 2% de paládio (Pd). Em seguida, produzir corpos de prova (CPs) de  $\text{MoS}_2$  dopado por meio de um processo de compactação. Após a produção dos CPs, será realizada a sinterização desses corpos de prova a uma temperatura de  $600^\circ\text{C}$ . Além disso, será realizada a caracterização estrutural dos materiais utilizando técnicas como difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia Raman. Por último, serão realizadas caracterizações termoeletricas, incluindo medições de condutividade elétrica, coeficiente Seebeck, condutividade térmica e figura de mérito.

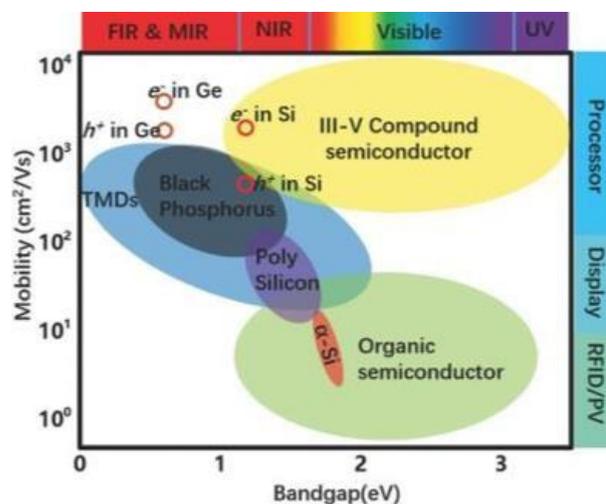
## 2 REVISÃO TEÓRICA

A característica que define se um sólido atuará como condutor, semiconductor ou isolante é a energia necessária para mover um elétron da banda de valência para a banda de condução. Um material é classificado como semiconductor quando, à temperatura de zero kelvin, possui uma banda de valência completamente preenchida e uma banda de condução vazia, semelhante ao comportamento de um isolante; no entanto, a lacuna de energia entre essas bandas (band gap) é relativamente pequena, geralmente inferior a 2 eV (FRAGA. 2017; CALLISTER e RETHWISCH. 2007).

Em condições de temperatura ambiente, esses materiais exibem uma quantidade significativa de elétrons na banda de condução, oriundos da promoção térmica a partir da banda de valência, permitindo a condução elétrica. Os semicondutores conduzem eletricidade através dos elétrons na banda de condução, além dos buracos criados na banda de valência, que surgem quando elétrons são excitados termicamente ou por meio da absorção de fótons. No transporte de carga, os buracos são considerados como cargas positivas (FRAGA. 2017; CALLISTER e RETHWISCH. 2007).

Entre esses materiais semicondutores, os dicalcogenetos de metais de transição (TMDCs) se destacaram como os mais estudados, devido a uma ampla gama de propriedades eletrônicas, ópticas, mecânicas, químicas e térmicas (RAI. 2018). Além disso, os TMDCs oferecem uma vantagem significativa em relação ao silício policristalino/amorfo e aos semicondutores orgânicos, apresentando mobilidades que se assemelham às do silício monocristalino [YU. 2017; RODRIGUEZ. 2020]. A Figura 1 representa a mobilidade de portadores versus band-gap para vários materiais semicondutores.

Figura 1: Mobilidade de portadores versus band-gap para vários materiais semicondutores



Fonte: [YU. 2017]

Os TMDCs são tipicamente representados pela fórmula  $MX_2$ , onde M corresponde aos metais de transição (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Co, Rh, Ir, Ni, Pd e Pt) e X refere-se aos calcogênios (S, Se, Te) representado na Figura 2. Existem muitas combinações possíveis, resultando em mais de 40 compostos distintos que apresentam uma gama de propriedades eletrônicas, incluindo isolantes, semicondutores, metais e supercondutores, de acordo com a coordenação e oxidação dos átomos metálicos (MARTINS. 2022; GEIM e GRIGORIEVA. 2013).

Figura 2: Tabela periódica representando a família de metais de transição dicalcogenados

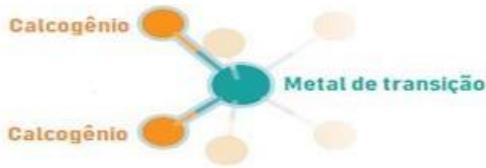


Diagrama de uma molécula MX<sub>2</sub> com um metal de transição centralizado e dois calcogênios ligados a ele.

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	An	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg									
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

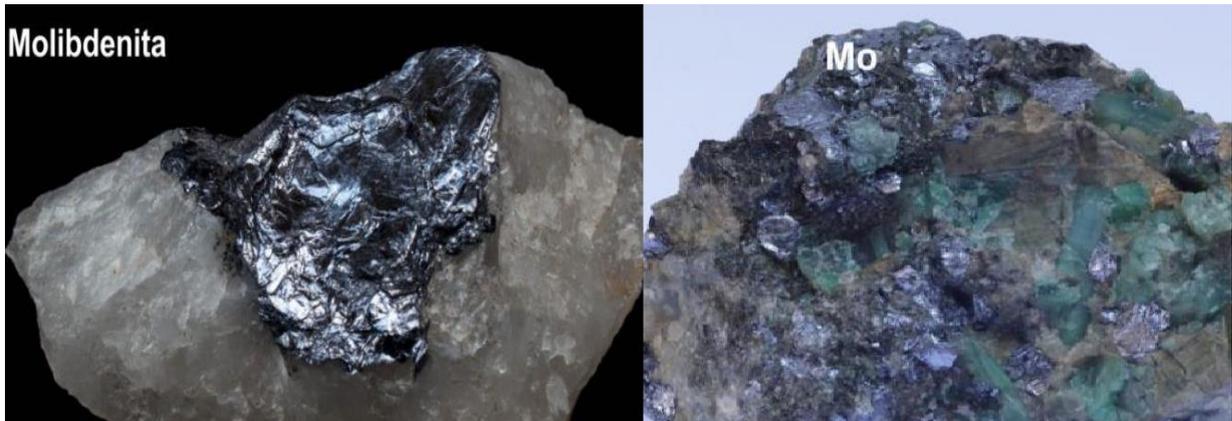
Fonte: [RODRIGUEZ. 2020]

Dentro dos TMDCs, o  $MoS_2$  se destaca por ser um semicondutor que tem despertado grande interesse em laboratórios de pesquisa em todo o mundo, graças à sua abundância na natureza, suas propriedades físico-químicas únicas e estabilidade ambiental (MARTINS. 2022; GEIM e GRIGORIEVA. 2013; RAI. 2018).

## 2.1 DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO ( $MoS_2$ )

O  $MoS_2$  é um sólido de coloração preto-prateada que ocorre na natureza como o mineral molibdenita, sendo a principal fonte de molibdênio, assim como suas ligas e compostos (Figura 3). Em sua forma bulk pertence ao sistema cristalino hexagonal (grupo espacial  $P6_3/mmc$ ) (YUAN et al. 2016; MANZELI. 2017; KABEL. 2021).

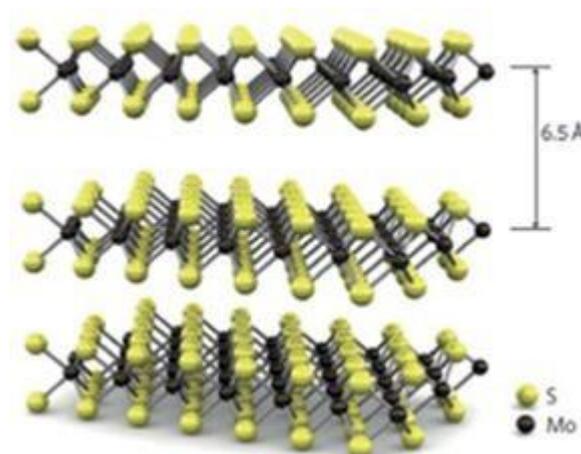
Figura 3: Representação da Molibdenita



Fonte: [MUSEU DE MINERAIS, 2025]

O  $\text{MoS}_2$ , semelhante ao grafite, apresenta uma estrutura tridimensional em camadas, onde os átomos de molibdênio Mo (+4) e enxofre S (-2) estão interligados. Esses átomos são conectados por ligações covalentes S-Mo-S (CHANG e CHEN. 2011), enquanto as interações entre as camadas são mantidas por forças de van der Waals (LIU et al. 2019). A ligação entre o molibdênio e o enxofre tem um comprimento de  $2,4 \text{ \AA}$ , e a distância entre os átomos de enxofre nas camadas superior e inferior é de  $3,1 \text{ \AA}$  (WU et al. 2018). A Figura 4 ilustra as camadas do dissulfeto de molibdênio, onde os interstícios, defeitos e vacâncias são utilizados para dopar o material. Os átomos de enxofre estão posicionados nas bordas da estrutura, o que é importante, já que sua atividade é significativamente alta.

Figura 4: Representação tridimensional da estrutura do  $\text{MoS}_2$ , com  $6,5 \text{ \AA}$  de distância entre as camadas



Fonte: [MANZELI. 2017; KABEL. 2021]

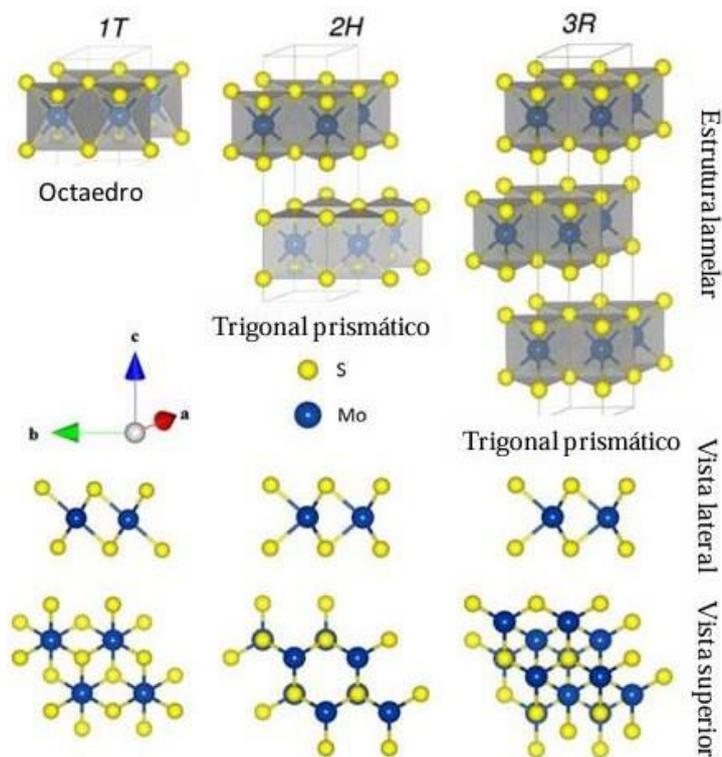
O material possui três fases estruturais principais relacionadas à coordenação do metal de transição, ou seja, o empilhamento dos átomos em cada monocamada permite a formação de diferentes estruturas cristalinas de  $\text{MoS}_2$ . A fase 2H, possui duas camadas lamelares

distribuídas em uma coordenação trigonal prismática e apresenta maior estabilidade termodinâmica e semicondutora, caracterizando-se por um empilhamento do tipo ABA, no qual os átomos de enxofre de diferentes camadas se alinham verticalmente, com os locais de A e B ocupando as posições (0, 0) e (1/3, 1/3), respectivamente, em relação aos vetores de rede primitivos no plano. (RADISAVLJEVIC. 2011; MARTINS. 2022; WU et al. 2018, RODRIGUEZ. 2020).

A fase 3R também possui coordenação trigonal, mas é composta por três camadas lamelares, seguindo um empilhamento ABC. Por outro lado, a fase 1T, que é uma coordenação octaédrica distorcida e pode ser alcançada como um estado metaestável, com um empilhamento do tipo ABC (RADISAVLJEVIC. 2011; MARTINS. 2022; WU et al. 2018).

Nas fases 2H e 3R, o MoS<sub>2</sub> atua como um semicondutor, devido à presença de um band gap em sua estrutura eletrônica, ao contrário da fase 1T, que possui uma banda de energia parcialmente preenchida e, portanto, exibe características metálicas verticalmente (RADISAVLJEVIC. 2011; MARTINS. 2022; WU et al. 2018). A Figura 5 ilustra as fases cristalinas 2H, 3R e 1T, destacando que a principal diferença entre elas reside no parâmetro de rede c.

Figura 5: Fases cristalinas 2H, 3R e 1T do MoS<sub>2</sub>



Fonte: [KUC. 2015]

As três fases podem se transformar entre si em condições específicas. As fases 1T-MoS<sub>2</sub> e 3R-MoS<sub>2</sub> podem ser convertidas para a fase 2H-MoS<sub>2</sub> após um processo de recozimento. Por outro lado, a fase 2H-MoS<sub>2</sub> pode ser transformada em 1T-MoS<sub>2</sub> por meio da inserção de íons de lítio ou por meio de bombardeio com elétrons durante a esfoliação (WU et al. 2018).

O MoS<sub>2</sub> em bulk é valorizado por sua estabilidade e consistência em propriedades físicas, como a condutividade elétrica e mecânica, sendo útil em aplicações que exigem essas características. Além disso, o bandgap deste material é relativamente estável, não sofrendo as mesmas variações que ocorrem em formas mais finas. A mobilidade elétrica do MoS<sub>2</sub> em sua forma bulk é significativamente superior à observada na forma de monocamada, apresentando valores até duas ordens de grandeza maiores (MARTINS. 2022).

Essa diferença está diretamente relacionada à menor sensibilidade do material bulk a fatores externos, uma vez que sua estrutura tridimensional reduz a razão entre área superficial e volume, limitando a influência de impurezas, umidade, oxigênio e outras perturbações ambientais sobre os portadores de carga. Na monocamada, por outro lado, todos os átomos estão expostos à superfície, tornando o material altamente suscetível a interferências externas que afetam a movimentação dos elétrons e, conseqüentemente, diminuem sua mobilidade (MARTINS. 2022).

Em contraste, no MoS<sub>2</sub> bulk, os elétrons se deslocam de forma mais eficiente, com menos espalhamento causado por interações com o meio, devido à proteção proporcionada pelas camadas internas. Assim, a estrutura em múltiplas camadas do MoS<sub>2</sub> bulk garante maior estabilidade elétrica, o que o torna mais adequado para aplicações que exigem desempenho consistente e robustez em ambientes variados (MARTINS. 2022).

A oxidação do MoS<sub>2</sub> começa a ocorrer a temperaturas em torno de 250/300 °C quando exposto ao ar, com formação de MoO<sub>2</sub>/MoO<sub>3</sub> detectada por DRX. A conversão total de MoS<sub>2</sub> em MoO<sub>3</sub> foi observada a aproximadamente 400 °C, evidenciada pela diminuição dos picos característicos do MoS<sub>2</sub> e o aparecimento de picos correspondentes ao MoO<sub>3</sub> nas análises Raman e DRX. A presença de oxigênio puro acelerou o processo de oxidação, reduzindo a temperatura necessária para a conversão completa (FRAGA. 2017). Com isso, para manter a estrutura do MoS<sub>2</sub> é necessário controlar a temperatura durante a sinterização. A Tabela 1 representa as propriedades do MoS<sub>2</sub>.

Tabela 1: Resumo das principais características ópticas, elétricas, mecânicas e térmicas do MoS<sub>2</sub> em sua forma bulk

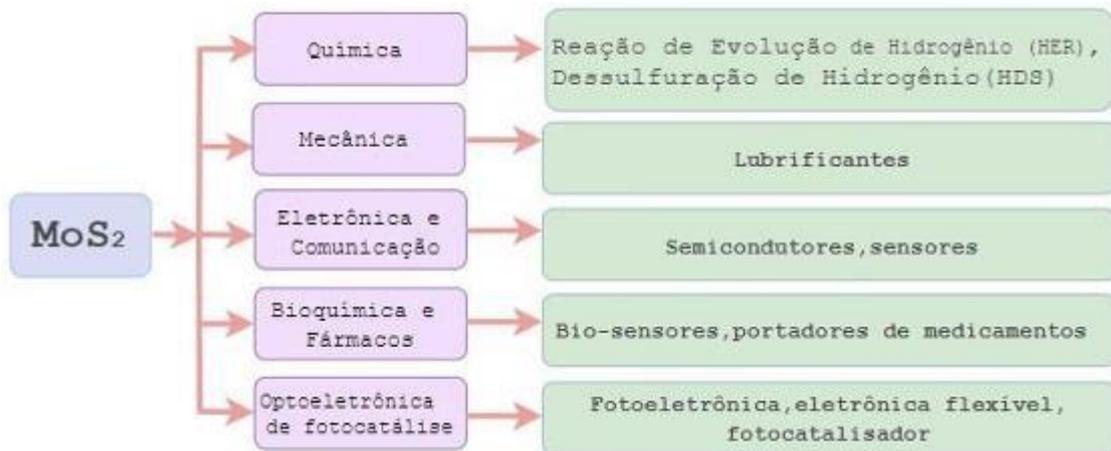
<b>MoS<sub>2</sub></b>	
<b>Propriedades</b>	<b>Valores</b>
Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	5060
Peso Molecular (g/mol)	160,07
Ponto de Fusão (°C)	1185
band gap (eV)	1,23 - 1,29
Mobilidade (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	30 - 500
V sat (cm x s <sup>-1</sup> )	3 x 10 <sup>6</sup>
Módulo de Young (GPa)	240
K (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	50 (fora do plano) 4 (direção dentro do plano)

Fonte: [Adaptado de FRAGA. 2017; RODRIGUEZ. 2020; KRISHNAN. 2019]

Esse material é amplamente empregado em transistores de efeito de campo (FETs), onde ele é usado para criar dispositivos eletrônicos de alto desempenho, especialmente em tecnologias de baixo consumo de energia, como sensores e circuitos integrados. Além de ser um material promissor para a fabricação de eletrodos em células solares e dispositivos fotovoltaicos, o MoS<sub>2</sub> também é utilizado em armazenamento de energia, como baterias e supercapacitores, devido à sua alta capacidade de armazenamento e estabilidade (YUAN et al. 2016; MANZELI. 2017; KABEL. 2021).

Na área da optoeletrônica, este se destaca em dispositivos como LEDs e fotodetetores, explorando suas propriedades de luminescência e resposta à luz. Outro campo emergente é a nanotecnologia, onde ele é empregado em compósitos e como aditivo em materiais para melhorar a resistência e a condutividade. Essas aplicações tornam o este material inovador com enorme potencial para transformar tecnologias em várias indústrias (YUAN et al. 2016; MANZELI. 2017; KABEL. 2021). A Figura 6 representa algumas das aplicações do MoS<sub>2</sub> nas diversas áreas de atuações.

Figura 6: Atuações do cristal de dissulfeto de molibdênio em diferentes áreas



Fonte: [KRISHNAN. 2019]

A obtenção de estruturas de MoS<sub>2</sub> com múltiplas camadas (bulk) é mais fácil em comparação à monocamada, devido a simplicidade das rotas de síntese que possibilitam a produção em larga escala. A densidade de estados de um material de múltiplas camadas é três vezes maior que a densidade de estados de uma única camada (FRAGA. 2017; KIM. 2012).

No entanto, para explorar completamente o potencial do MoS<sub>2</sub> em aplicações práticas, é necessário aprimorar suas propriedades elétricas e catalíticas por meio de técnicas de dopagem. A dopagem do MoS<sub>2</sub> com paládio (Pd) é uma estratégia eficaz que tem recebido atenção significativa na literatura científica devido a interações entre os átomos de paládio e a matriz de MoS<sub>2</sub> que podem levar a uma melhoria das propriedades eletrônicas do material, resultando em um aumento na eficiência em aplicações, como na catálise de reação em sistemas de conversão de energia e em sensores (AFTAB. 2023; CHARVIA. 2019).

Para isso, investigou-se os fundamentos da dopagem do MoS<sub>2</sub> com paládio, discutindo os mecanismos de interação entre os dois materiais, a técnica de síntese utilizada para a incorporação do paládio e o impacto dessas modificações nas propriedades físicas e químicas do MoS<sub>2</sub>. Além disso, abordaremos as aplicações práticas decorrentes dessa dopagem, destacando como ela pode influenciar diretamente o desempenho de dispositivos eletrônicos e catalíticos, contribuindo para o avanço de tecnologias sustentáveis e eficientes.

## 2.2 PALÁDIO (Pd)

O paládio é um elemento químico da tabela periódica, pertencente ao grupo dos metais de transição e abreviado por "Pd". Descoberto em 1803 por William Hyde Wollaston, este elemento é um metal prateado (Figura 7), maleável e altamente resistente à corrosão,

apresentando uma série de propriedades que o tornam valioso em diversas aplicações industriais e tecnológicas (WebElements). O paládio é encontrado na natureza principalmente em depósitos de minério de níquel e cobre, onde ocorre em pequenas quantidades. Ele é frequentemente extraído de minerais como a sperrylita ( $\text{Pd}_2\text{S}$ ) e a cooperita ( $\text{Cu}_2\text{S.PdS}$ ). Além disso, o paládio pode ser encontrado em minérios de platina, onde está associado a outros metais do grupo da platina (SciELO Brazil).

Figura 7: Representação do elemento Pd



Fonte: [MINDAT]

Com relação as propriedades químicas e físicas, o Pd possui um número atômico de 46 e uma massa atômica de 106,42 g/mol (KARKI. 2023). Além disso, tem uma densidade de 12,02 g/cm<sup>3</sup> e um ponto de fusão de 1554,8 °C e um ponto de ebulição de 2963 °C. Os estados de oxidação mais comuns do paládio são +2 e +4, sendo o estado +2 o mais estável (SOUZA. 2022).

A dopagem é uma técnica utilizada para modificar as propriedades eletrônicas de materiais semicondutores, aumentando a condutividade e a mobilidade de portadores de carga. A introdução de elementos, como o Pd, pode oferecer vantagens adicionais ao MoS<sub>2</sub>, como a melhoria da estabilidade térmica e a promoção de reações catalíticas. Além disso, este pode apresenta propriedades únicas, como alta reatividade e capacidade de formar ligações estáveis com átomos de enxofre, permitindo não apenas a modificação da estrutura eletrônica do MoS<sub>2</sub>, mas também a criação de sítios ativos que podem potencializar suas capacidades catalíticas (HAO. 2015; NAMITA. 2025)

A substituição de alguns átomos de molibdênio pelo paládio na rede cristalina pode resultar em uma modificação significativa na estrutura eletrônica do MoS<sub>2</sub>, potencialmente aumentando a eficiência em aplicações como células solares, transistores e catalisadores.

Estudos recentes indicam que a dopagem de MoS<sub>2</sub> com paládio pode melhorar a atividade catalítica em reações de hidrogenação e desidrogenação, além de aumentar a estabilidade do material sob condições operacionais extremas (HAO. 2015; NAMITA. 2025).

Segundo AFTAB. 2023 o Pd se destaca pela sua alta atividade catalítica na reação de evolução de oxigênio (OER), sendo amplamente valorizado por sua excelente condução elétrica e estabilidade química, tornando-os ideais para eletrocatalisadores. O Pd, em particular, apresenta uma notável eficácia em OER, facilitando reações de oxidação e redução. Além disso, sua distribuição na superfície do MoS<sub>2</sub> é bastante eficiente. Essa técnica pode aumentar a atividade, estabilidade e condutividade do catalisador. Com a presença de sítios de borda enriquecidos e insaturados, átomos de molibdênio multivalentes e um efeito sinérgico, o compósito de MoS<sub>2</sub> dopado com Pd apresenta um desempenho superior na OER.

A capacidade do paládio de formar ligações fortes com o MoS<sub>2</sub> pode facilitar a transferência de carga, otimizando o desempenho do material em dispositivos eletrônicos (HAO. 2015; NAMITA. 2025). Em síntese, a ativação química do MoS<sub>2</sub> por meio da dopagem atômica de Pd ocorre de maneira termodinamicamente espontânea. Segundo LUO. 2018, foi observado que o Pd substituiu o Mo na superfície e formou ligações covalentes com os átomos de enxofre. A Tabela 2 demonstra a comparação dos elementos Mo e Pd com relação ao fator do tamanho atômico, estrutura cristalina, eletronegatividade e valências.

Tabela 2: Comparação dos elementos Mo e Pd

<b>Propriedades</b>	<b>Molibdênio</b>	<b>Paládio</b>
Raio atômico	139 pm	144 pm
Estrutura cristalina	HC	CFC
Eletronegatividade	2,16 (Escala Pauling)	2,20 (Escala Pauling)
Valências	+4 e +6	+2 e +4

Fonte: [BROWN. 2012; CALLISTER. 2007; KITTEL. 2005; MIESSLER. 2013; RAYNER-CANHAM e OVERTON. 2013]

Embora o Pd tenha o raio atômico ligeiramente maior, a diferença (3,60%) é moderada o suficiente para permitir a substituição no MoS<sub>2</sub> sem causar grandes distúrbios estruturais. Segundo CALLISTER. 2007 quantidades significativas de um soluto podem ser incorporadas nesse tipo de solução apenas quando a diferença entre os raios atômicos dos dois tipos de átomos for inferior a cerca de 15%.

Com relação a estrutura cristalina a diferença nas estruturas cristalinas pode ser compensada pela flexibilidade da rede do MoS<sub>2</sub>. A semelhança nos valores de eletronegatividade sugere que a introdução de Pd no MoS<sub>2</sub> não causaria grandes alterações

nas propriedades eletrônicas do material, facilitando a dopagem. A capacidade do Pd de assumir estados de oxidação semelhantes ao Mo é um indicativo de sua compatibilidade na rede do MoS<sub>2</sub> (CALLISTER. 2007).

A comparação entre o Pd e o Mo revela que as semelhanças nas propriedades químicas, como eletronegatividade e valências, fazem do paládio um candidato viável para dopagem substitucional no MoS<sub>2</sub>. A leve diferença no tamanho atômico e a compatibilidade nas propriedades eletrônicas podem permitir que o Pd se integre na estrutura do MoS<sub>2</sub>, potencializando suas propriedades catalíticas e eletrônicas.

Com isso, a dopagem de paládio no MoS<sub>2</sub> por meio do processo de metalurgia do pó apresenta vantagens significativas em comparação a outros métodos convencionais, como a deposição química ou a síntese sol-gel. Este método permite um controle preciso sobre a composição e a estrutura do material, resultando em uma distribuição homogênea do dopante. Além disso, a metalurgia do pó facilita a obtenção de materiais com propriedades eletrônicas e catalíticas aprimoradas, essenciais para aplicações em dispositivos eletrônicos e catalisadores. Ao combinar eficiência, custo-benefício e versatilidade, essa abordagem se destaca como uma alternativa promissora para o desenvolvimento de materiais avançados com características otimizadas.

### 2.3 METALURGIA DO PÓ

A metalurgia do pó é um método metalúrgico que envolve a conversão de pós de metais, metaloides ou ligas, e, ocasionalmente, de substâncias não-metálicas, em componentes robustos (CHIAVERINI. 1986; GROOVER. 2013). Esse processo não utiliza fusão, mas sim a aplicação de pressão e calor. As principais etapas da metalurgia do pó incluem a mistura dos pós, a compactação dessa mistura com o uso de matrizes e o subsequente aquecimento do material compactado. Esse aquecimento tem o propósito de unir as partículas e proporcionar resistência mecânica ao produto final, sendo esta resistência alcançada por meio da sinterização (CHIAVERINI. 1986; GROOVER. 2013).

As etapas do procedimento de metalurgia do pó (Figura 8) inicia com a produção do pó por meio dos métodos como atomização, químico e eletrolítico. A atomização é uma técnica que envolve a pulverização de metal líquido em pequenas partículas, geralmente com dimensões menores que 150 µm. Esse procedimento é realizado ao forçar a passagem de um fluxo de metal líquido por um orifício, onde ele é fragmentado por um jato de água, ar ou gás (FERREIRA. 2022)

No sistema químico, o pó é obtido a partir de seus óxidos por meio da utilização de agentes redutores gasosos, como hidrogênio ou monóxido de carbono. Esses agentes reagem com o oxigênio, resultando na liberação do metal na forma de pó metálico puro. O último método alternativo para a produção de pós metálicos é a eletrólise, que utiliza eletricidade para eliminar impurezas e gerar um pó metálico fino e puro. Com isso, o ânodo, feito do metal desejado, é gradualmente dissolvido e depositado no cátodo. Após a deposição, o material é retirado, lavado e seco, resultando no pó metálico (FERREIRA. 2022).

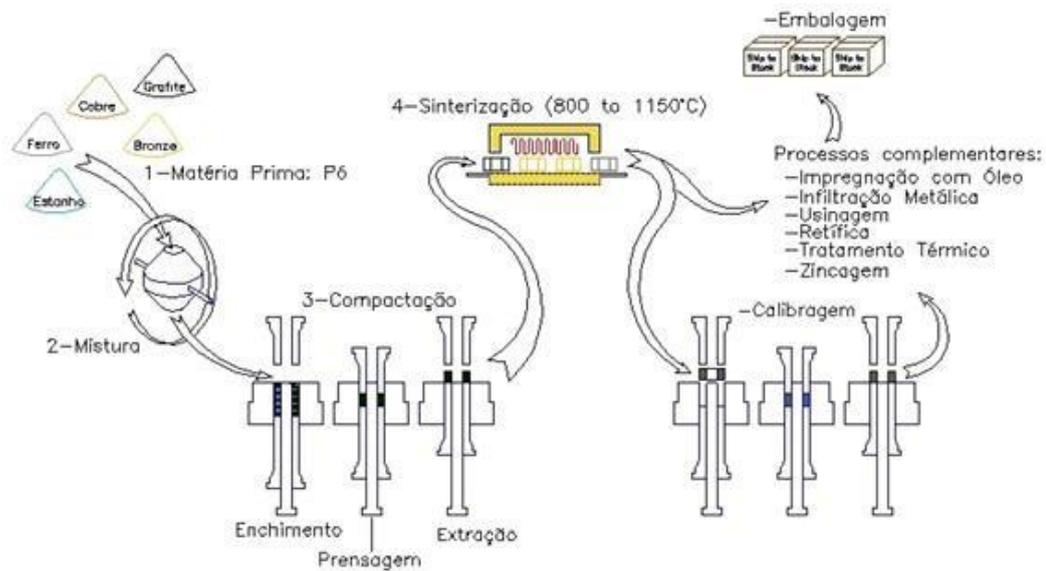
Em seguida a produção dos pós, os mesmos são misturados para garantir a completa homogeneização. Nessa etapa, para obter resultados satisfatórios na compactação e sinterização, é essencial que os pós metálicos sejam completamente homogeneizados antes da compactação. A mistura de partículas de diferentes tamanhos é uma prática comum para diminuir a porosidade (GROOVER. 2010; MORO e AURAS. 2007; FERREIRA. 2022).

Na sequência, a mistura é colocada em uma matriz, onde ocorre a prensagem com posterior extração. Durante a compactação, os pós são submetidos à pressão em temperatura ambiente dentro de matrizes cujas cavidades correspondem à forma e às dimensões das peças finais. Após a prensagem, o material é denominado compactado verde, sendo que "verde" indica que o material ainda não passou por um processamento completo, podendo se decompor facilmente sob baixas tensões. No entanto, a resistência do compactado verde é suficiente apenas para o manuseio, sendo inferior à resistência que será obtida após o processo de sinterização (GROOVER. 2014; MORO e AURAS. 2007; CHIAVERINI. 1992).

Na penúltima etapa, a peça é sinterizada em fornos especiais a uma temperatura inferior ao ponto de fusão do metal ou da liga metálica, sob condições controladas de temperatura, tempo e ambiente. Este é um processo de tratamento térmico aplicado ao compacto, visando unir as partículas metálicas e, assim, aumentar sua resistência mecânica e dureza. Esse tratamento é tipicamente realizado a temperaturas entre 0,7 e 0,9 do ponto de fusão do metal (em escala absoluta). Os termos "sinterização em estado sólido" ou "sinterização em fase sólida" referem-se ao método convencional de sinterização, onde o metal permanece sólido durante as temperaturas de tratamento (GROOVER. 2010; MORO e AURAS. 2007; CHIAVERINI. 1992).

Por fim, a peça pode passar por um processo complementar para melhorar as tolerâncias (calibragem), as propriedades (tratamento térmico) entre outros (MORO e AURAS. 2007).

Figura 8: Estágios da metalurgia do pó



Fonte: [MORO e AURAS. 2007]

O processo de metalurgia do pó demonstra a relevância de sua tecnologia na indústria moderna, além de apresentar diversas vantagens em comparação com métodos metalúrgicos convencionais. Em termos de fabricação, a metalurgia do pó possibilita a produção de grandes volumes de peças que podem ter formas complexas, além de apresentar excelente tolerância dimensional e acabamento superficial de alta qualidade. Isso muitas vezes elimina a necessidade de usinagem adicional ou outros acabamentos utilizados em modelos tradicionais, resultando em uma produção mais eficiente (GROSSI. 2016; CHIAVERINI. 1992; UPADHYAYA. 2002).

Também, utiliza-se de pós metálicos e não-metálicos como matérias-primas, em vez de buscar lingotes ou outros materiais sólidos. Ademais, esse processo ocorre com ausência de fase líquida, ou com uma presença apenas parcial, durante a fabricação, o que é uma grande mudança em relação a muitos processos tradicionais (CHIAVERINI. 1992).

Outras vantagens desse processo é a possibilidade de misturar diferentes metais para formar ligas que seriam difíceis ou até impossíveis de produzir por outros métodos. Isso incluem a fabricação de peças em metais refratários, a criação de estruturas especiais (como a porosidade controlada em buchas autolubrificantes e filtros metálicos) e a combinação de metais com materiais não-metálicos (como materiais de fricção e escovas coletoras). O controle preciso da composição do material, elimina ou minimiza as impurezas que podem ser introduzidas pelos métodos metalúrgicos tradicionais, além de poder realizar em atmosferas cuidadosamente controladas ou em vácuo (CHIAVERINI. 1992; GROOVER. 2010; CHIAVERINI. 1986).

Do ponto de vista ambiental, a técnica da metalurgia do pó se destaca por seu elevado aproveitamento de material, utilizando mais de 95% da matéria-prima. Além disso, trata-se de um processo limpo, que gera poucos resíduos e demanda baixo consumo de energia, contribuindo para a sustentabilidade industrial. Esses aspectos também tornam os produtos obtidos por esse método economicamente favoráveis em comparação com aqueles produzidos por outros processos. Essas particularidades tornam a metalurgia do pó uma técnica inovadora e altamente versátil no campo da engenharia e da produção industrial (CHIAVERINI. 1992; GROSSI. 2016).

Embora a metalurgia do pó apresente diversas vantagens, ainda enfrenta algumas limitações, como a dificuldade em atingir densidades uniformes nas peças, comparáveis às obtidas por meio de processos de fundição ou conformação mecânica. Além disso, a necessidade de compactação torna inviável a fabricação de peças muito grandes e com arestas "vivas" (CHIAVERINI. 2001).

No entanto, os avanços tecnológicos têm ajudado a minimizar essas limitações, especialmente com a utilização de pós metálicos de alta qualidade. As propriedades e a qualidade desses pós têm um impacto significativo não apenas no comportamento do material durante a produção, mas também na qualidade do produto final após a sinterização. Portanto, é essencial compreender e controlar fatores como o tamanho, a distribuição do tamanho, a forma das partículas, além da estrutura, porosidade, área de superfície específica, densidade aparente, fluidez, compressibilidade, composição química e pureza das partículas (CHIAVERINI. 1986).

### **2.3.1 Compactação Uniaxial**

O termo "compressibilidade" refere-se à capacidade de uma massa de pó aumentar sua densidade quando submetida à aplicação de pressão. Por outro lado, a "compactabilidade" é definida como a pressão mínima necessária para formar um compacto que possua uma resistência específica à verde. No contexto da termodinâmica, compressibilidade é a medida da alteração relativa de volume (seja de um líquido ou sólido) em resposta a variações de pressão ou tensão (SCHWARTZKOPF. 1947; CASTAGNET. 2008).

A compressibilidade de pós pode ser entendida como a facilidade com que as partículas podem ser compactadas em um espaço limitado sob pressão. É essa compressibilidade que, em grande parte, determinará a pressão de compactação necessária para alcançar uma densidade específica no material compactado. Normalmente, são utilizadas curvas que relacionam densidade e pressão, ou, alternativamente, carga (que o compacto

sofre) e deslocamento (do travessão ou pistão do equipamento de compactação), as quais, para a compactação uniaxial, podem ser associadas à pressão e à densidade (mantendo área e massa constantes) (SCHWARTZKOPF. 1947; CASTAGNET. 2008).

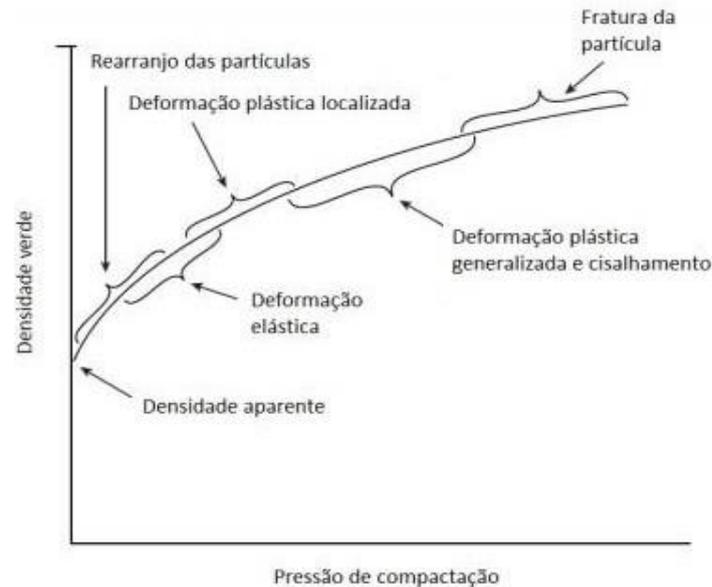
Para a utilização adequada, é necessário moldar a mistura de pós na forma desejada. Dessa forma, a etapa de compactação torna-se crucial, pois proporciona resistência mecânica e densificação dos componentes, reduzindo a fração de vazios. A compactação é realizada em três estágios, com sobreposições em certos níveis (CHIAVERINI. 2001; GROSSI. 2016).

No primeiro estágio, há um rearranjo das partículas de pó, preenchendo os espaços vazios. A pressão aplicada deve ser superior à fricção interna da massa de pó, para garantir que as partículas se aproximem e se unam de maneira eficaz. Se a pressão não for suficiente para superar a fricção interna, as partículas não se moverão adequadamente, resultando em uma compactação inadequada e em um CP com baixa densidade e resistência. Pode-se utilizar de lubrificantes para facilitar a densificação das partículas (CALLISTER. 2014; COELHO. 2017; GROSSI. 2016).

No segundo estágio, a densificação é aprimorada com o reposicionamento e reorientação das partículas. Com o aumento da pressão aplicada, ocorre uma deformação plástica nos pontos de contato entre as partículas, que resulta da relação entre compressibilidade e a capacidade de deformação plástica das partículas (COELHO. 2017; GROSSI. 2016).

No estágio final, ocorre uma deformação plástica generalizada acompanhada de cisalhamento, resultado do encruamento das etapas anteriores. Esse processo gera partículas menores com superfícies livres de óxido e promove a soldagem a frio nas superfícies de contato. Assim, há uma significativa redução da porosidade e mudanças importantes na forma das partículas de pó (COELHO. 2017; GROSSI. 2016; CASTAGNET. 2008). A Figura 9 ilustra os estágios da compactação.

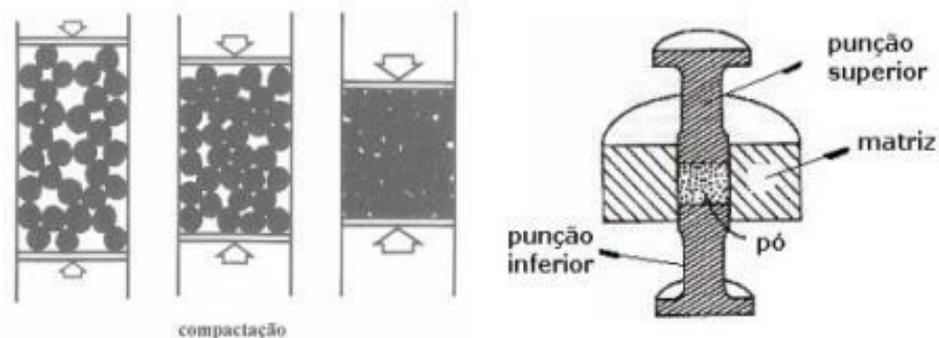
Figura 9: Estágios da compactação



Fonte: [COELHO. 2017]

A compactação em matrizes rígidas, ou compactação uniaxial, envolve a colocação do pó no molde, onde ele é compactado com a ajuda de um punção. Após essa etapa, o pó é descarregado e a pressão é removida. Assim, o pó assume o formato final desejado e pode ser facilmente extraído. A Figura 10 ilustra o processo de compactação uniaxial (GROSSI. 2016; ASCENCIO. 2013).

Figura 10: Compactação uniaxial a frio



Fonte:[GROSSI. 2016]

Vários mecanismos característicos ocorrem durante o processo de compactação. Entre esses mecanismos, destacam-se a deformação elástica, deformação plástica, fragmentação e rearranjo e reorientação, especialmente em relação a materiais frágeis. Quando a pressão aplicada é baixa, o aumento da densidade verde resulta do empacotamento máximo dos pós, que é alcançado quando as partículas são rearranjadas até um certo limite. Esse limite é influenciado pelo tamanho e formato das partículas (GERMAN. 1998; NEVES. 2005; GROSSI. 2016).

As propriedades dos pós (tamanho das partículas, forma das partículas, a distribuição de tamanhos, densidade inicial, umidade) utilizados na compactação têm um impacto direto tanto no processo quanto no resultado final. Por exemplo, os comportamentos observados durante a compactação de pós elementares diferem daqueles observados em misturas que contêm partículas de tamanhos e durezas variados (NEVES. 2005; GROSSI. 2016).

Além disso, a compressibilidade de um pó elementar ou de uma mistura pode ser influenciada por diversos fatores, incluindo a forma de aplicação da pressão, a geometria e o tamanho das partículas, além das propriedades físicas do material particulado. Assim, a compressibilidade do material afeta diretamente a porosidade, a densidade verde e a recuperação elástica do produto final (NEVES. 2005; GROSSI. 2016).

A capacidade de uma prensa é geralmente expressa em toneladas ou kN ou MN. A força necessária para a prensagem depende da área projetada da peça de MP (área no plano horizontal para uma prensa vertical) multiplicada pela pressão necessária para compactar os dados pós metálicos. A Equação 1 representa a força aplicada (GROOVER. 2013).

$$F = p_c \times A_p \quad (1)$$

Sendo  $F$  a força requerida, N (lb);  $A_p$  é a área projetada da peça, mm<sup>2</sup> (in<sup>2</sup>); e  $p_c$  é a pressão de compactação necessária para o material de pó dado, MPa (lb/in<sup>2</sup>) (GROOVER. 2013).

### 2.3.2 Sinterização

Depois da prensagem, o compacto verde apresenta baixa resistência e dureza, sendo facilmente desintegrado sob pequenas tensões. A sinterização é um processo de tratamento térmico aplicado ao compacto, que visa fundir suas partículas metálicas, elevando, assim, a resistência e a dureza do material. A sua força motora é a diminuição da energia livre relacionada à superfície do agrupamento de partículas, alcançada por meio da redução da superfície total do sistema. Os termos "sinterização em estado sólido" ou "sinterização em fase sólida" são frequentemente empregados para descrever esse tipo de sinterização convencional, uma vez que o metal não se funde nessas temperaturas de tratamento (GROOVER. 2013; SILVA e JÚNIOR. 1998).

Os pesquisadores concordam que a redução da energia superficial é a principal força motriz da sinterização. O compacto verde é formado por diversas partículas, cada uma possuindo sua própria superfície, resultando em uma área de superfície total bastante elevada.

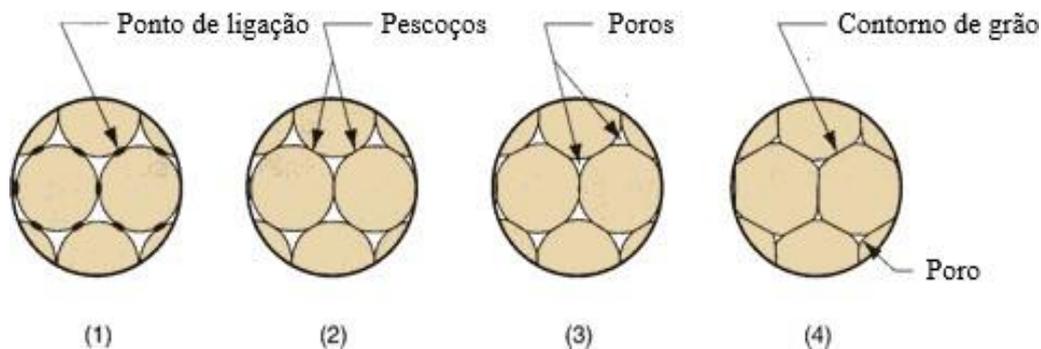
Com a aplicação de calor, essa área de superfície diminui à medida que se formam e se expandem as ligações entre as partículas, levando à redução da energia superficial. Além disso, quanto menor o tamanho inicial do pó, maior será a área de superfície total e, conseqüentemente, mais intensa será a força que impulsiona o processo. (GROOVER. 2013).

A sinterização envolve transporte de massa para criar os pescoços e transformá-los em contornos de grão, sendo a difusão o principal mecanismo pelo qual isso ocorre. O processo pode ser dividido em três estágios. O estágio inicial é caracterizado pela formação de contornos de grãos nas áreas de contato entre as partículas, resultando na formação e crescimento de pescoços entre elas, estabelecidos durante o processo de compactação. Esse estágio avança até o ponto em que as partículas começam a se interagir (MONTEIRO. 2016; KNEWITZ. 2009).

Em seguida, no estágio intermediário, há uma densificação significativa do compacto devido à redução das dimensões dos poros interligados. Por fim, no terceiro estágio, observa-se o isolamento dos poros nas regiões dos contornos de grão e a eliminação gradual da porosidade, que ocorre por meio da difusão das vacâncias ao longo desses contornos. Nesse último estágio, é possível notar uma leve densificação da estrutura onde os poros atingem geometrias mais arredondadas (MONTEIRO. 2016; KNEWITZ. 2009).

A contração acontece durante a sinterização como resultado da redução do tamanho dos poros. Isso depende em grande medida da densidade do compacto verde, que por sua vez, depende da pressão durante a compactação. A contração é geralmente previsível quando as condições de processamento são rigorosamente controladas, incluindo a uniformidade da pressão de compactação, a temperatura e o tempo de sinterização, bem como as características do pó utilizado. A Figura 11 demonstra em uma escala microscópica as mudanças que ocorrem durante a sinterização de pós metálicos controladas (GROOVER. 2013; MONTEIRO. 2016).

Figura 11: Etapas do processo de sinterização



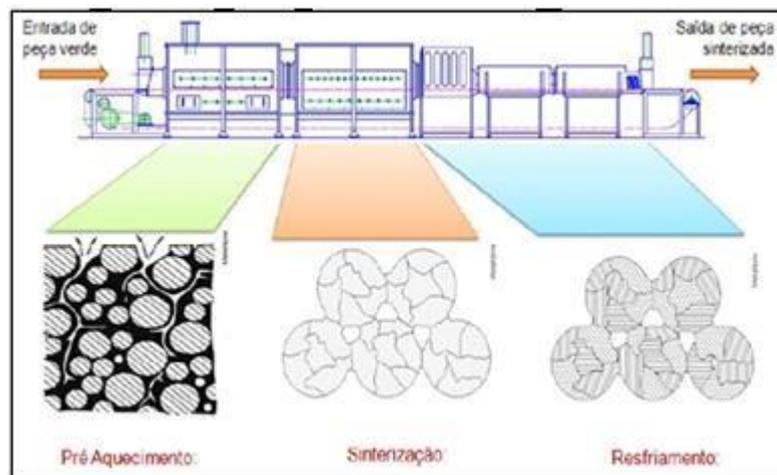
Fonte: [Adaptado de GROOVER. 2013]

Além da temperatura, são monitoradas a velocidade de aquecimento e resfriamento, o tempo de permanência e a atmosfera em que a peça está inserida. O tempo de aquecimento aprimora o mecanismo de coesão do material compactado até uma temperatura específica. Por outro lado, temperaturas próximas ao ponto de fusão do metal permitem alcançar a força coesiva máxima em um intervalo de tempo curto, geralmente em questão de segundos (BRITO et al. 2007; MONTEIRO. 2016).

Os propósitos de uma atmosfera controlada incluem proteção da oxidação, fornecimento de uma atmosfera redutora para remover óxidos existentes, fornecimento de uma atmosfera carburizadora e assistência na remoção de lubrificantes e aglutinantes usados na prensagem. As atmosferas comuns de forno de sinterização são gás inerte, à base de nitrogênio, amônia dissociada, hidrogênio e gás natural. Atmosferas de vácuo são usadas para certos metais, como aço inoxidável e tungstênio (GROOVER. 2013).

A sinterização é feita, normalmente, em fornos contínuos, caracterizados por três zonas de operação: pré-aquecimento, manutenção da temperatura e resfriamento. Durante a sinterização, ocorrem reações químicas e físicas entre as partículas, reduzindo e em alguns casos até eliminando a porosidade existente no compactado verde. A contração do compactado verde, em comparação com a peça final, chega a ser de 40% do volume, sendo uma redução linear de cerca de 16% (KNEWITZ. 2009; MONTEIRO. 2016). A Figura 12 representa as zonas de operação do forno.

Figura 12: Zonas de operação do forno durante a sinterização



Fonte: [MONTEIRO. 2016]

Após as peças passarem pela metalurgia do pó, as mesmas podem ser caracterizadas em termos de estrutura e termoeletricamente. A caracterização dos materiais dopados pode ser realizada por técnicas como Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV),

Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) e Espectroscopia Raman que permitem a análise da estrutura cristalina, morfologia e composição química do MoS<sub>2</sub> dopado (BRAGA. 2021). Com relação a caracterização termoelétrica, pode ser feito com base nas propriedades elétricas e térmicas do material. Essas técnicas fornecem informações cruciais sobre a homogeneidade da dopagem e a estabilidade das propriedades termoelétricas do material (GUO et al. 2014).

## 2.4 CARACTERIZAÇÃO TERMOELÉTRICA

A dopagem eletrônica é uma estratégia eficaz para aprimorar as propriedades termoelétricas de semicondutores (GUO. 2014). Para isso, é importante conhecer os princípios e as propriedades termoelétricas.

### 2.4.1 Princípios Termoelétricos

A termoelectricidade refere-se à geração de energia elétrica a partir de energia térmica, que pode ocorrer de forma direta ou indireta. Na produção indireta de energia termoelétrica, que possui uma grande capacidade de geração, o calor é utilizado em caldeiras para produzir vapor, acionando turbinas que, por sua vez, movimentam geradores rotacionais. Já a produção direta ocorre através de efeitos termoelétricos, que, embora tenham uma capacidade de geração menor, funcionam diretamente com gradientes de temperatura (SANTOS. 2020).

Um dispositivo termoelétrico gera uma tensão elétrica quando há uma diferença de temperatura entre seus lados. Inversamente, ao aplicar uma tensão elétrica, também se cria uma diferença de temperatura. Esse fenômeno pode ser observado nas partículas elétricas, onde a aplicação de um gradiente de temperatura ou de tensão em um condutor ou semicondutor faz com que os elétrons se movimentem de forma ordenada, resultando em uma variação de tensão ou temperatura (SANTOS. 2020).

O efeito termoelétrico consiste na conversão de uma diferença de temperatura em tensão elétrica e vice-versa. Os principais efeitos termoelétricos relevantes para este estudo são o efeito Seebeck, o efeito Peltier e o efeito Thomson (COSTA. 2017).

O efeito Seebeck refere-se à criação de uma diferença de potencial elétrico a partir de um gradiente de temperatura. Esse fenômeno foi descoberto acidentalmente em 1821 por Thomas Seebeck, que observou que a união de dois condutores de metais diferentes, com uma diferença de temperatura entre suas extremidades, causava o deslocamento de uma agulha entre eles (ALVES. 2008).

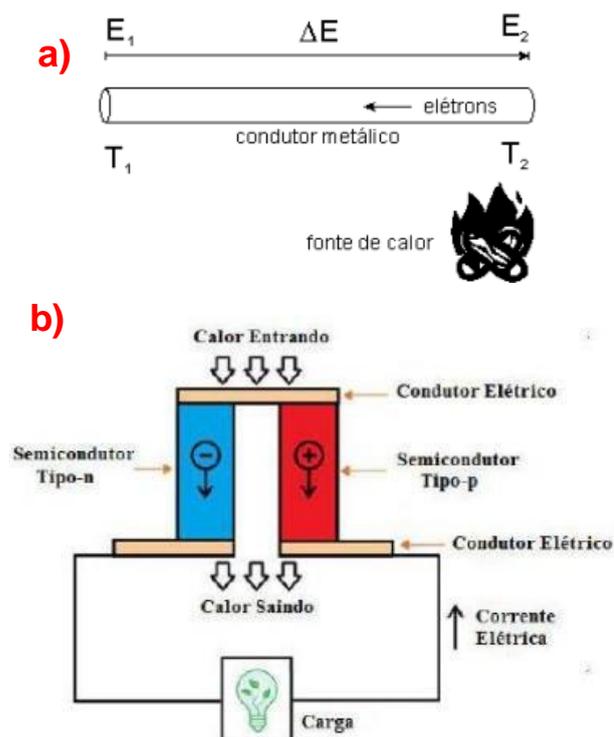
Entre 1822 e 1823, Seebeck publicou suas descobertas, afirmando que diferentes condutores ou semicondutores geram uma tensão elétrica quando suas extremidades conectadas são expostas a um gradiente de temperatura (MARTINS et al. 2011). A geração de tensão elétrica resultante dessa exposição a um gradiente térmico é conhecida como efeito Seebeck. A eficiência desse efeito é medida pelo coeficiente Seebeck ( $\alpha$ ), que é determinado pela taxa de espalhamento e pela densidade dos elétrons de condução, sendo definido como a razão entre a tensão elétrica gerada e a diferença de temperatura (UCHIDA. 2008). A Equação 2 representa o coeficiente Seebeck.

$$\alpha = \frac{\Delta V}{T_1 - T_2} \quad (2)$$

$\Delta V$  é a variação de tensão elétrica;  $\alpha$  é o coeficiente Seebeck [V/K] e  $T_1$  e  $T_2$  são as temperaturas em que o material está submetido [K].

Um material termoelétrico eficaz apresenta um coeficiente Seebeck ( $\alpha$ ) variando entre 100 mV/K e 300 mV/K. Portanto, para gerar alguns volts de tensão, é necessário conectar muitos pares termoelétricos em série (UCHIDA. 2008). A Figura 13 representa o efeito Seebeck e o efeito Seebeck em semicondutores.

Figura 13: Representação do (a) efeito Seebeck e o (b) efeito Seebeck em semicondutores



Fonte: [KAKIMOTO. 2013; MARTINS. 2011]

O efeito Peltier (Figura 14) foi descoberto em 1834, alguns anos após o efeito Seebeck, pelo físico francês Jean Charles Athanase Peltier que identificou o fenômeno inverso ao efeito Seebeck. Quando uma corrente elétrica passa por um circuito que contém uma junção bimetálica, a junção dos metais pode resfriar ou aquecer, dependendo da direção da corrente (MARTINS. 2011).

O efeito Peltier é amplamente utilizado tanto no comércio, em sistemas de refrigeração, quanto na academia, para pesquisas e inovações. Módulos Peltier são facilmente encontrados no mercado, funcionando ao gerar um gradiente térmico a partir de uma fonte de alimentação elétrica. O calor absorvido na junção ( $Q_c$ ) e a potência térmica transferida são expressos em watts (W), considerando uma espessura ( $m$ ) de área ( $m^2$ ) submetida a um gradiente de temperatura ( $\Delta T$ ) em graus Celsius ( $^{\circ}C$ ) e uma condutividade térmica ( $k$ ) (MARTINS. 2011). A energia térmica liberada ou absorvida é proporcional à corrente elétrica que passa pelo sistema.

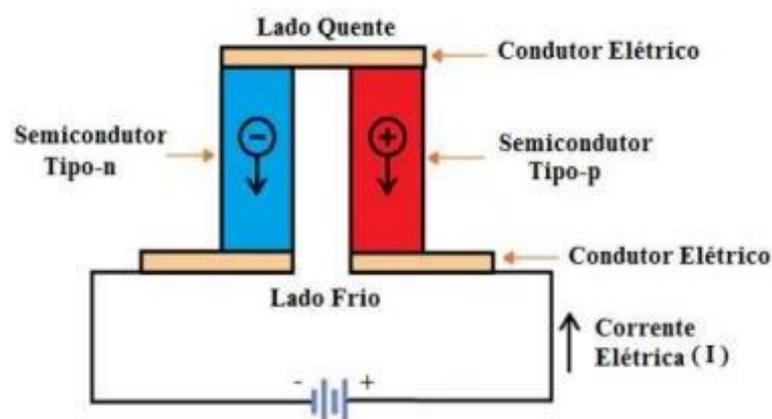
Dessa forma, é possível expressar o calor associado ao efeito utilizando a Equação 3.

$$Q_c = \pi I \quad (3)$$

$Q_c$  é o calor absorvido na junção;  $\pi$  é o coeficiente de Peltier [V] e  $I$  é a corrente elétrica [A].

Um fator importante a ser ressaltado é que a quantidade de calor fornecida é proporcional à corrente que flui pelos condutores. A polaridade e a amplitude da tensão aplicada estão relacionadas ao gradiente de temperatura ( $\Delta T$ ) e aos materiais utilizados em sua fabricação (BASTOS. 2010).

Figura 14: Representação do Efeito Peltier



Fonte: [MARTINS. 2011]

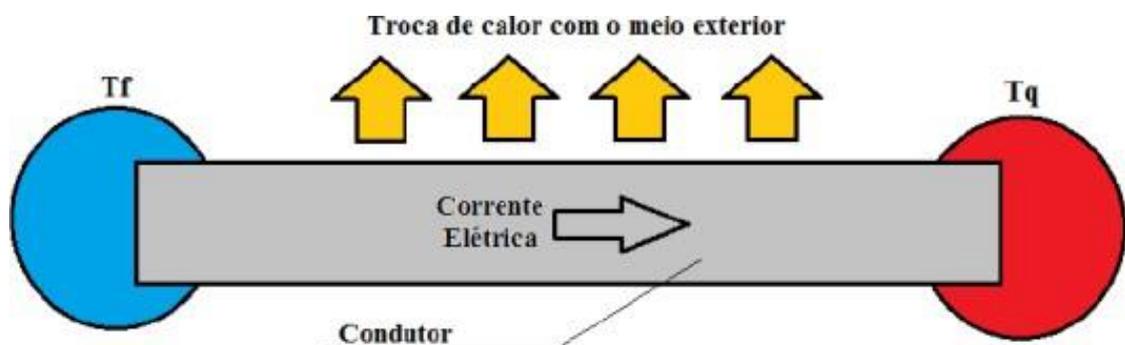
O efeito Thomson foi identificado em 1851 por William Thomson. Esse fenômeno demonstrou que um material condutor pode emitir ou absorver calor do ambiente externo quando uma corrente elétrica passa por ele, especialmente quando há uma diferença de temperatura entre suas extremidades (MOURA. 2010). O calor envolvido no efeito Thomson é consideravelmente menor em comparação ao do efeito Peltier, o que leva frequentemente a sua desconsideração (ALVES, 2008).

O coeficiente de Thomson estabelece uma relação entre o calor, a corrente elétrica e a diferença de temperatura entre a Fonte Fria ( $T_f$ ) e a Fonte Quente ( $T_q$ ). Essa correlação entre as grandezas evidencia que o Coeficiente Peltier ( $\pi$ ) está diretamente vinculado ao coeficiente Seebeck ( $\alpha$ ) (MOURA. 2010). A Equação 4 expressa a energia térmica liberada.

$$\pi = \alpha T \quad (4)$$

$T$  é a temperatura da junção [K] e  $\pi$  a energia térmica libertada ou absorvida por unidade de tempo em função da corrente elétrica (coeficiente Peltier) [V]. A Figura 15 representa o efeito Thompson.

Figura 15: Representação do efeito Thompson



Fonte: [MOURA. 2010]

## 2.4.2 Propriedades Termoelétricas

A expressão "figura de Mérito" foi introduzida em um estudo teórico realizado por Edmund Altenkirch entre 1909 e 1911. Este estudo destacou que os parâmetros mais relevantes para comparar diversos materiais termoelétricos são o coeficiente Seebeck, além das condutividades térmica e elétrica (sendo esta última o inverso da resistividade elétrica, usada no cálculo de  $ZT$ ). A eficiência dos dispositivos termoelétricos é limitada pelas propriedades térmicas e elétricas dos materiais semicondutores utilizados, que são

fundamentais para o transporte de energia térmica e sua conversão em energia elétrica (COSTA. 2017; SANTOS. 2020).

A teoria básica dos materiais termoelétricos estabelece que, uma vez otimizada a geometria dos termoelementos, é possível combinar as propriedades térmicas e elétricas do material em um único parâmetro que expressa sua eficiência, chamado de figura de mérito ( $ZT$ ). Este parâmetro é essencial para avaliar a adequação de um semicondutor em aplicações térmicas. O principal objetivo na pesquisa e desenvolvimento de materiais termoelétricos é fabricar semicondutores que apresentem valores de  $ZT$  o mais elevados possível nas temperaturas em que serão utilizados. A Equação 5 representa o cálculo do parâmetro  $ZT$  (COSTA. 2017; SANTOS. 2020).

$$ZT = \frac{\alpha^2}{\rho \cdot \kappa} T \quad (5)$$

Esse parâmetro adimensional combina características térmicas e elétricas como o coeficiente Seebeck ( $\alpha$ ), a condutividade térmica ( $\kappa$ ) e a resistividade elétrica ( $\rho$ ).

Em geral, os valores da figura de Mérito para diferentes materiais são frequentemente inferiores a um na temperatura ambiente (GONÇALVES. 2008). Pesquisas têm sido conduzidas com o objetivo de aumentar o valor de  $ZT$ . Para materiais com alta eficiência, o valor de  $ZT$  é próximo de um (indicativo de um bom material termoelétrico), o que aponta sua viabilidade como geradores termoelétricos ou sistemas de bombeamento de calor (COSTA. 2017; SANTOS. 2020).

A resistividade elétrica é uma propriedade que determina a capacidade de um material de conduzir eletricidade. Em dispositivos termoelétricos, essa propriedade desempenha um papel crucial na eficiência da conversão de energia térmica em energia elétrica. A resistividade, representada pela letra grega  $\rho$ , é influenciada por fatores como temperatura, estrutura cristalina e dopagem, refletindo a complexidade dos fenômenos que ocorrem em materiais semicondutores (COSTA. 2017; ROWE. 2018).

Em condições ideais, a resistividade elétrica pode ser descrita pela relação entre o campo elétrico aplicado e a densidade de corrente resultante. Em um material isotrópico, onde as propriedades são uniformes em todas as direções, essa relação é direta e simples. No entanto, em situações práticas, como em dispositivos submetidos a variações de temperatura ou campos magnéticos, a resistividade pode apresentar comportamentos mais complexos, afetando a condução elétrica e a transferência de calor, sendo  $\sigma \neq 1/\rho$  (COSTA. 2017;

GOLDSMID. 2010).

A importância da resistividade elétrica em sistemas termoelétricos se torna evidente ao considerar o fator de potência, que é uma medida da eficácia do material. Ele é proporcional ao quadrado do coeficiente Seebeck e inversamente proporcional à resistividade. Portanto, materiais com baixa resistividade são desejáveis, pois permitem uma melhor eficiência na geração de eletricidade a partir de gradientes térmicos (SANTOS. 2020).

A medição da resistividade elétrica deve ser realizada em condições controladas para garantir a precisão dos dados, os quais são fundamentais para a caracterização do desempenho dos materiais. Métodos avançados de medição são utilizados para minimizar variações que possam interferir nos resultados, assegurando que as propriedades elétricas dos materiais sejam avaliadas de forma adequada. A resistência  $R$  de um fio metálico é determinada ao fazer passar uma corrente elétrica conhecida através do material e medir a diferença de potencial entre suas extremidades. No entanto, determinar a condutividade elétrica ( $\sigma = A/RI$ ) de semicondutores pode ser complicado, pois frequentemente há resistência associada aos contatos elétricos. Para contornar essa dificuldade, é comum utilizar contatos de medição de tensão que são integrados diretamente à amostra (CALLEN. 1985; COSTA. 2017).

A condutividade térmica é uma propriedade fundamental que descreve a capacidade de um material de transferir calor quando submetido a um gradiente de temperatura. Essa característica é especialmente relevante em materiais termoelétricos, onde a eficiência na conversão de energia térmica em energia elétrica depende não apenas das propriedades elétricas, mas também da capacidade do material de conduzir calor. A condutividade térmica  $\kappa$  de um sólido é geralmente expressa como a soma de dois componentes (Equação 6), a condutividade térmica eletrônica  $\kappa_e$  e a condutividade térmica de fônons  $\kappa_L$  (COSTA. 2017; ROWE. 2018).

$$\mathbf{\kappa = \kappa_e + \kappa_L} \quad (6)$$

A condutividade térmica eletrônica está relacionada ao transporte de calor por portadores de carga, ou seja, elétrons, que também contribuem para a condução elétrica. Em contrapartida, a condutividade térmica de fônons refere-se ao transporte de calor por vibrações da rede cristalina do material. A interação entre esses dois mecanismos é complexa e influencia diretamente o desempenho dos materiais termoelétricos (GOLDSMID. 2010).

Em materiais com alta eficiência termoelétrica, é desejável que a condutividade térmica seja baixa, a fim de maximizar a diferença de temperatura entre os terminais do dispositivo. Isso se deve ao fato de que uma menor condutividade térmica ajuda a manter o

gradiente térmico, essencial para a geração de eletricidade. Portanto, a otimização da condutividade térmica é um aspecto crucial no desenvolvimento de novos materiais que apresentem um equilíbrio favorável entre condutividade elétrica e térmica (XAVIER. 2018).

Além disso, a temperatura ambiente desempenha um papel significativo na condutividade térmica. À medida que a temperatura aumenta, as vibrações da rede cristalina se intensificam, o que pode afetar tanto a condutividade térmica de fônons quanto a condutividade elétrica. Essa interdependência destaca a importância de estudar os materiais em diferentes condições térmicas para entender seu comportamento em aplicações práticas (CALLEN. 1985; COSTA. 2017).

Para que um material seja considerado bom do ponto de vista termoelétrico, ele deve apresentar um alto coeficiente Seebeck, além de baixa condutividade térmica e resistividade elétrica. Contudo, encontrar um único material que otimize essas três variáveis é desafiador. Geralmente, materiais que são bons condutores elétricos (com baixa resistividade) também possuem boa condutividade térmica, como é o caso dos metais (COSTA. 2017; SANTOS. 2020). Assim, para aumentar a eficiência de um material termoelétrico, é fundamental maximizar o  $ZT$ .

No entanto, como as propriedades de transporte elétrico e térmico estão interligadas, é necessário otimizar uma série de parâmetros para alcançar esse objetivo. A combinação de alta condutividade elétrica e baixa condutividade térmica é, geralmente, um desafio considerável. Essa interdependência pode ser exemplificada pela relação entre esses parâmetros e a densidade de portadores de carga ( $n$ ), que inclui elétrons e/ou buracos presentes no material (FERGUS. 2012; OHTA. 2008).

Para assegurar um valor elevado do coeficiente Seebeck, é importante que o material contenha predominantemente um único tipo de portador, seja do tipo  $n$  ou tipo  $p$ . Quando elétrons e buracos estão presentes simultaneamente em um gradiente de temperatura, eles se movem na mesma direção, resultando em uma anulação mútua das tensões induzidas por cada tipo de portador. Isso é especialmente relevante em metais e semicondutores degenerados, onde o coeficiente Seebeck pode ser expresso pela Equação 7 (SNYDER. 2008).

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left[ \frac{(\pi)^{\frac{2}{3}}}{(3n)^{\frac{2}{3}}} \right] \quad (7)$$

$k_B$  é a constante de Boltzmann,  $h$  é a constante de Planck,  $m^*$  é a massa efetiva,  $e$  a carga do elétron.

Em outras palavras, altos valores do coeficiente Seebeck estão associados a baixas densidades de portadores ( $n$ ). Por sua vez, a condutividade elétrica está vinculada à concentração de portadores por meio da mobilidade ( $\mu$ ), conforme a relação  $\sigma = ne\mu$ . Assim, para se alcançar altas condutividades elétricas, é necessário ter uma grande densidade de portadores, o que conflita com a condição de maximização do coeficiente Seebeck. É relevante mencionar que a mobilidade ( $\mu$ ) é inversamente proporcional à massa efetiva expressa em  $\mu = e\tau/m^*$ , onde  $\tau$  representa o tempo médio entre eventos de dispersão (XAVIER. 2018).

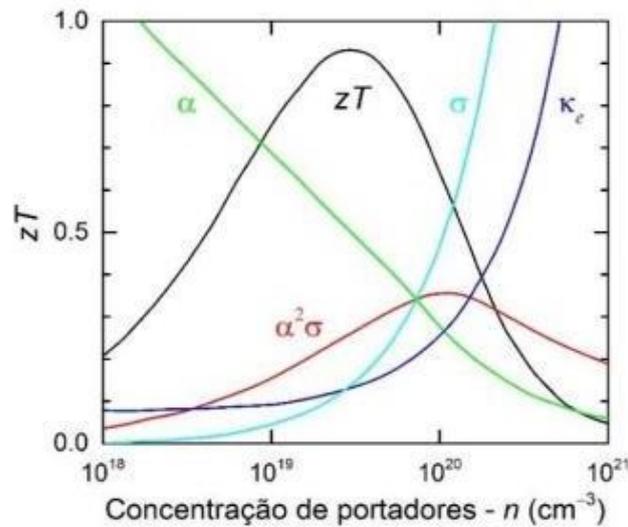
Dessa forma, podemos reescrever a condutividade em termos da massa efetiva, resultando em  $\sigma = ne^2\tau/m^*$ . A partir dessa relação, conclui-se que, para se obter altas condutividades, é necessário ter massas efetivas pequenas. Em contrapartida, altos coeficientes Seebeck dependem de massas efetivas grandes, ressaltando outra correlação entre os parâmetros que dificulta a maximização de  $ZT$  (XAVIER. 2018).

Adicionalmente, a contribuição elétrica para a condução de calor em metais está diretamente relacionada à condutividade elétrica por meio da relação de Wiedemann-Franz, que estabelece que a razão entre essas duas propriedades é constante para uma determinada temperatura. Essa relação está representada na Equação 8.

$$\frac{\kappa_e}{\sigma} = \left( \frac{\pi^2 k_B}{3e^2} \right) T \quad (8)$$

Portanto, qualquer avanço na condutividade elétrica resulta em um aumento proporcional da contribuição elétrica para a condutividade térmica. Isso significa que qualquer tentativa de maximizar  $ZT$  por meio da melhoria de  $\sigma$  é dificultada pela variação correspondente em  $\kappa_e$ . A Figura 16 resume essas análises, mostrando a relação entre  $ZT$  e os parâmetros  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa_e$  e  $(\alpha^2\sigma)$  em função da densidade de portadores. Observa-se que  $ZT$  atinge seu valor máximo para densidades na faixa de  $10^{19}$  a  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (XAVIER. 2018).

Figura 16: ZT e seus parâmetros em função da concentração de portadores de carga



Fonte: [XAVIER. 2018]

Essas observações sugerem que materiais cuja condutividade térmica é predominantemente controlada por fônons ( $\kappa_l > \kappa_e$ ) são os mais promissores para aplicações termoelétricas. Isso ocorre porque a condução térmica por fônons pode ser reduzida sem impactar a condutividade elétrica (DOUMERC. 2009).

Em outras palavras, os melhores materiais termoelétricos são aqueles que conseguem dispersar fônons sem comprometer significativamente a condutividade elétrica. Os vidros, por exemplo, apresentam uma das condutividades térmicas associadas a fônons mais baixas. No entanto, suas propriedades termoelétricas são insatisfatórias, pois não possuem as características elétricas necessárias (SLACK. 1979).

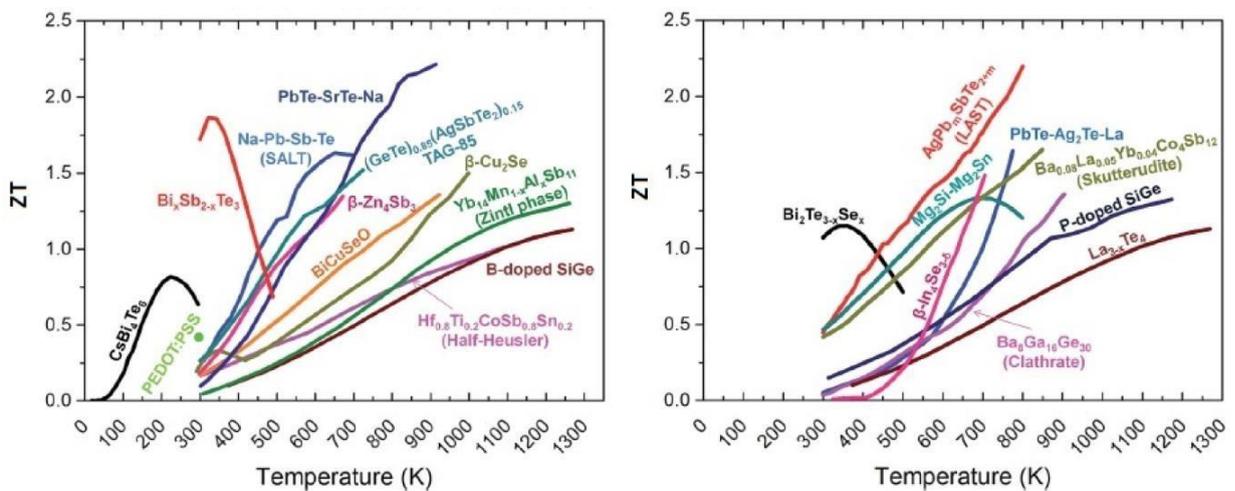
Em comparação com semicondutores cristalinos, os vidros apresentam baixa mobilidade devido ao elevado espalhamento eletrônico e a grandes massas efetivas resultantes de suas bandas largas. Assim, dispositivos termoelétricos exigem materiais que se destaquem, conhecidos como "phonon-glass electron-crystal" (SLACK. 1995). A condição de "electron-crystal" refere-se ao fato de que semicondutores cristalinos atendem melhor às exigências de propriedades elétricas, como um alto coeficiente de Seebeck e elevada condutividade elétrica. Por outro lado, a condição de "phonon-glass" é necessária para garantir uma condutividade térmica da rede o mais baixa possível (XAVIER. 2018).

De maneira geral, a abordagem para otimizar as propriedades termoelétricas se baseia na engenharia de defeitos estruturais. A inserção de defeitos e elementos na matriz visa aumentar a condutividade elétrica, seja por meio do aumento da densidade de portadores ou da mobilidade desses portadores. Outra estratégia envolve a adição de elementos isovalentes pesados, que mantêm a estrutura eletrônica, criando um grande contraste de massa e, assim,

melhorando a eficiência do espalhamento de fônons (ALAM. 2013; MINNICH. 2009).

Recentemente, diversos estudos experimentais têm mostrado que avanços significativos podem ser obtidos em sistemas de baixa dimensionalidade, como heteroestruturas, filmes finos e nanoestruturas. Nesses casos, o potencial de confinamento pode impactar de forma diferenciada as propriedades de transporte eletrônico e térmico, conforme demonstrado na Figura 17 (ALAM. 2013; MINNICH. 2009).

Figura 17:  $ZT$  de diferentes materiais (bulk) termoelétricos em função da temperatura. Esquerda (Tipo p); Direita (Tipo n)



Fonte: [ASHRAF. 2019]

### 2.4.3 $\text{MoS}_2$ como termoelétrico

Um dos desafios para o  $\text{MoS}_2$  como material termoelétrico é sua condutividade térmica, que deve ser baixa para maximizar o  $ZT$ . O  $\text{MoS}_2$  apresenta uma condutividade térmica moderada, e a sua estrutura em camadas pode ajudar a reduzir a condução de calor, favorecendo a eficiência termoelétrica. A mobilidade dos portadores de carga, que pode ser influenciada por fatores como temperatura e dopagem, desempenha um papel importante na condutividade elétrica (GUO. 2014; HAO. 2015; NAMITA. 2025).

A dopagem com Pd melhora a mobilidade dos portadores de carga, aumentando a eficiência na conversão de calor em eletricidade. Estudos mostram que a dopagem otimiza a estrutura eletrônica, favorecendo o transporte de elétrons e, conseqüentemente, melhores desempenhos termoelétricos. A combinação de suas propriedades semicondutoras com a elevada estabilidade térmica do Pd permite que o  $\text{MoS}_2$  dopado seja utilizado em ambientes exigentes, como sistemas de recuperação de calor em veículos e instalações industriais (HAO. 2015; NAMITA. 2025).

A Tabela 3 representa as propriedades elétricas e térmicas do Mo e Pd.

Tabela 3: Propriedades elétricas e térmicas do Mo e Pd

<b>Propriedades</b>	<b>Molibdênio</b>	<b>Paládio</b>
Condutividade Térmica (W/mK)	138	72
Resistividade elétrica ( $\Omega \cdot m$ )	$1.05 \times 10^{-7}$	$5.7 \times 10^{-8}$

Fonte: [AM MATERIAL; MATERIAL PROPERTIES]

Mesmo que o Pd seja menos condutivo que o Mo como elemento isolado, o acréscimo de Pd na estrutura do MoS<sub>2</sub>, faz com que introduza níveis de dopagem que aumentam a densidade de portadores, reduzindo  $\rho$  e aumentando  $\sigma$ . Além disso, gera espalhamento de fônons (as quantizações da vibração térmica), o que diminui a condutividade térmica  $\kappa$  (COSTA. 2017; NAMITA. 2025).

A Otimização entre dopagem e mobilidade permite preservar ou ajustar  $\alpha$  para manter alto  $ZT$ , podendo este subir o valor com dopagem controlada. Contudo, os dados experimentais sobre as características de transporte termoelétrico do MoS<sub>2</sub> dopado são limitados, fragmentados na literatura e ainda não otimizados. Assim, realizar dopagens experimentais em uma ampla faixa para identificar um fator de mérito  $ZT$  ideal continua a ser um grande desafio e um processo dispendioso (GUO. 2014). Assim, este trabalho pretende otimizar os parâmetros de dopagem para que fornecer dados sólidos sobre o MoS<sub>2</sub> com a dopagem de Pd.

### 3 METODOLOGIA

#### 3.1 MATERIAIS

Para confeccionar corpos de prova (CPs) foram utilizados os pós metálicos (MoS<sub>2</sub>, Pd e S):

- O Dissulfeto de Molibdênio (MoS<sub>2</sub>) no formato de pó obtido dispunha de pureza > 98 wt.% e tamanho de partícula entre 0,5 a 10 µm aproximadamente. Este foi doado pela empresa Ferroligas Núcleo.
- O Acetilacetato de Paládio (II) utilizado na forma de pó com coloração amarela e com pureza de 99,9 wt.%. A Tabela 4 representa as propriedades físicas e químicas do Acetilacetato de Paládio (II).

Tabela 4: Características Físicas e Químicas do Acetilacetato de Paládio (II)

<b>Acetilacetato de Paládio (II)</b>	
<b>Fórmula/Estrutura Química</b>	$\left[ \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}=\overset{\text{O}^-}{\text{C}}-\text{CH}_3 \right]_2 \text{Pd}^{2+} \quad \text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$
<b>Estado físico</b>	pó
<b>Cor</b>	amarelo
<b>Peso Molecular</b>	304.64 g/mol
<b>Temperatura de decomposição</b>	300 °C
<b>Solubilidade em água</b>	insolúvel

Fonte:[SIGMA-ALDRICH]

- O Enxofre (S) utilizado na forma de pó com coloração amarela e com teor > 99,5 wt.%. O Material usado foi da empresa Êxodo Científica. A Tabela 5 representa as propriedades físicas e químicas do enxofre.

Tabela 5: Características Físicas e Químicas do Enxofre

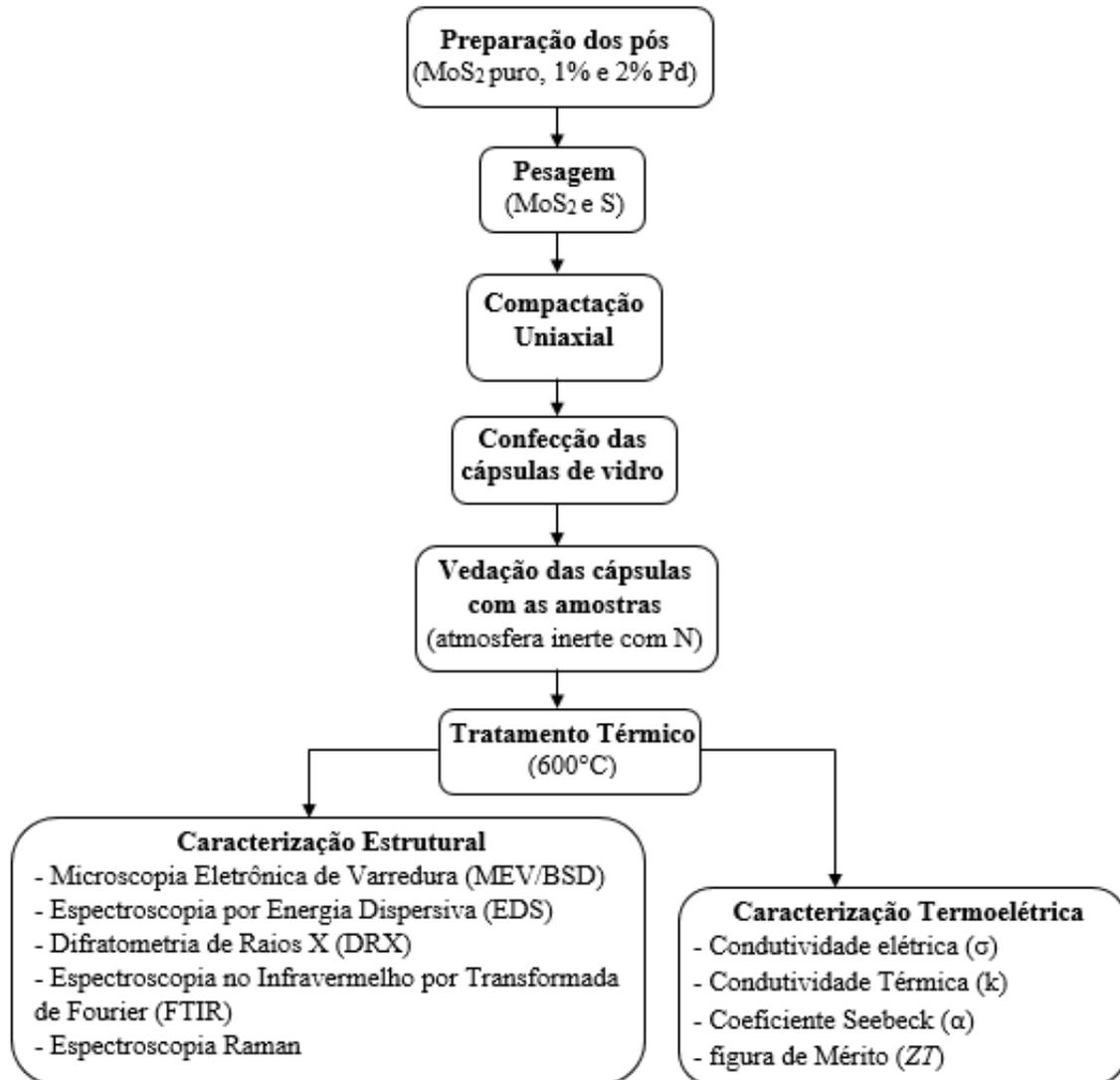
<b>Enxofre</b>	
Teor	> 99 wt.%
Ponto de Fusão	118 – 120°C
Perda por secagem	< 1%
Peso Molecular	32,07 g/mol
Cinzas	0,2%
Densidade relativa	2,07 g/cm <sup>3</sup> a 25°C
Solubilidade em água	insolúvel

Fonte: [EXODO CIENTÍFICA]

### 3.2 MÉTODO EXPERIMENTAL

As fases do procedimento experimental adotado para a execução deste trabalho estão detalhadas na Figura 18.

Figura 18: Fluxograma das etapas do procedimento experimental



Fonte:[autor]

#### 3.2.1 Composição do material

A composição foi dividida em MoS<sub>2</sub> puro, MoS<sub>2</sub> com 1% de Pd e MoS<sub>2</sub> com 2% de Pd. Para obter as composições MoS<sub>2</sub>-1%Pd e MoS<sub>2</sub>-2%Pd, foram realizados os cálculos para ajustar para a quantidade de 2,5g de MoS<sub>2</sub> utilizando as Equações 9 e 10.

$$\text{Qtd. (1\%Pd)} = 2,5\text{g} \times 0,01\text{g de Pd} \quad (9)$$

$$\text{Qtd. (2\%Pd)} = 2,5\text{g} \times 0,02\text{g de Pd} \quad (10)$$

Após os cálculos, os pós foram pesados na balança analítica da marca SHIMADZU e modelo AUW220D e misturados com o auxílio de um almofariz e pistilo (Figura 19).

Figura 19: Balança analítica e almofariz



Fonte:[autor]

A Tabela 6 demonstra a quantidade em gramas de  $\text{MoS}_2$  puro, assim como, as quantidades calculadas de  $\text{MoS}_2$ -1%Pd e  $\text{MoS}_2$ -2%Pd.

Tabela 6: Quantidades em gramas de  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ -1%Pd e  $\text{MoS}_2$ -2%Pd

Material	Quantidade em gramas (2,5 $\text{MoS}_2$ + %Pd)
$\text{MoS}_2$ puro	2,500
$\text{MoS}_2$ -1%Pd	2,525
$\text{MoS}_2$ -2%Pd	2,550

Fonte:[autor]

### 3.2.2 Compactação dos pós por prensagem uniaxial

Este procedimento, realizado no LCM, foi iniciado com a limpeza da matriz de prensagem com acetona até a completa remoção das impurezas. A matriz utilizada foi a cilíndrica com cavidade interna de 14 mm de diâmetro. A matriz foi preenchida com 0,5g de pó metálico e então, fez-se a prensagem uniaxial no equipamento da marca SKAY (Figura 20) com parâmetros de carga de 1ton durante 5 minuto.

Figura 20: Prensa Hidráulica



Fonte:[autor]

Transcorrido o tempo estipulado, retirou-se a carga e o corpo de prova foi extraído da matriz. Foram compactados ao total 9 corpos de prova, sendo 3 para MoS<sub>2</sub> puro, 3 para MoS<sub>2</sub>-1%Pd e 3 para MoS<sub>2</sub>-2%Pd. Para cada composição, foi prensado uma amostra de enxofre. As amostras de enxofre foram colocadas dentro dos tubos de vidro silicato juntamente como os CPs no tratamento térmico para manter a atmosfera rica em enxofre. O intuito era para que a estrutura do MoS<sub>2</sub> se mantivesse intacta, já que o mesmo reage facilmente com o oxigênio em temperaturas elevadas formando MoO<sub>3</sub>. A Tabela 7 representa a composição e suas respectivas quantidades de corpos de provas que foram compactadas.

Tabela 7: Quantidades de corpos de prova

Composição	Qtd. de corpos de prova
MoS <sub>2</sub> puro	3
MoS <sub>2</sub> -1%Pd	3
MoS <sub>2</sub> -2%Pd	3
S	3

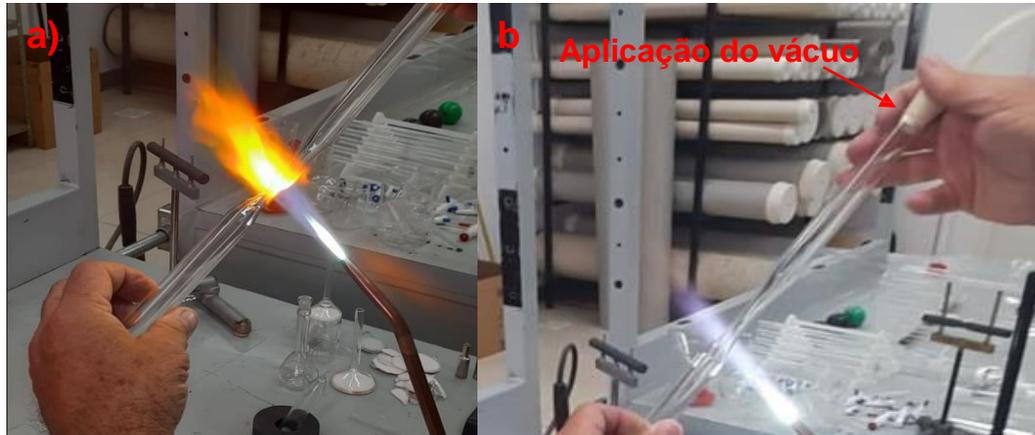
Fonte:[autor]

### 3.2.3 Tratamento térmico (TT)

A preparação para o TT iniciou com a confecção dos tubos de vidro silicato onde os corpos de prova foram colocados. Durante a preparação, as amostras eram colocadas dentro dos tubos, que por sua vez, estavam acoplados por um equipamento que aplicava pressão negativa para remoção do ar presente dentro dos tubos, mantendo a atmosfera a

vácuo. O gás utilizado para o vácuo foi o nitrogênio. A Figura 21 demonstra a confecção dos tubos e a remoção do ar atmosférico com a aplicação do vácuo.

Figura 21: Preparação do TT: (a) Confecção dos tubos; (b) Aplicação do vácuo



Fonte:[autor]

Em seguida os tubos, contendo as amostras, foram levados para o forno da marca JUNG e modelo 2312. Cada tubo continha três corpos de prova da mesma composição ( $\text{MoS}_2$  puro,  $\text{MoS}_2$ -1%Pd e  $\text{MoS}_2$ -2%Pd) acrescido de uma amostra de enxofre. A Figura 22 representa o forno e os tubos de vidro contendo os corpos de prova.

Figura 22: Forno e os tubos de vidro contendo os corpos de prova

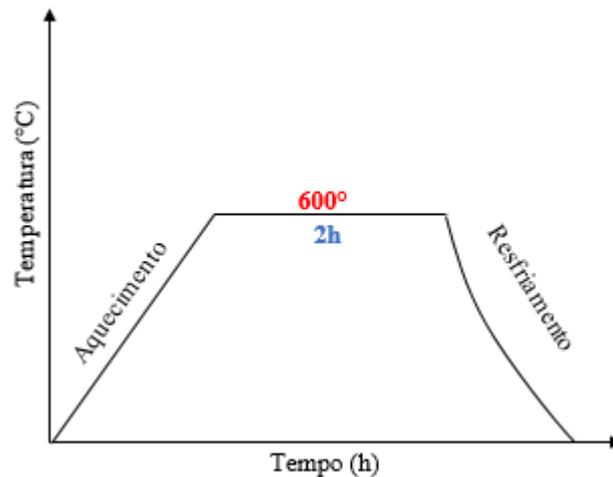


Fonte:[autor]

O tratamento térmico consistiu em aquecer os corpos de prova até uma temperatura de  $600^\circ\text{C}$  onde permaneceu por 2 horas nessa temperatura. Após transcorrido tempo, o forno foi desligado e os tubos foram resfriados dentro do mesmo. Esse tipo de resfriamento não é linear, pois a taxa de perda de calor não se mantém constante ao longo do tempo. Em vez disso, o processo segue uma curva exponencial decrescente, característica dos mecanismos de transferência de calor por convecção e radiação em ambiente fechado. Isso

significa que a temperatura dos corpos de prova diminui mais rapidamente nos primeiros momentos após o desligamento do forno, desacelerando progressivamente até se aproximar da temperatura ambiente. Tal comportamento é típico de resfriamentos passivos, nos quais não há controle externo da taxa de extração de calor. A Figura 23 representa os estágios do tratamento térmico.

Figura 23: Estágios do tratamento térmico

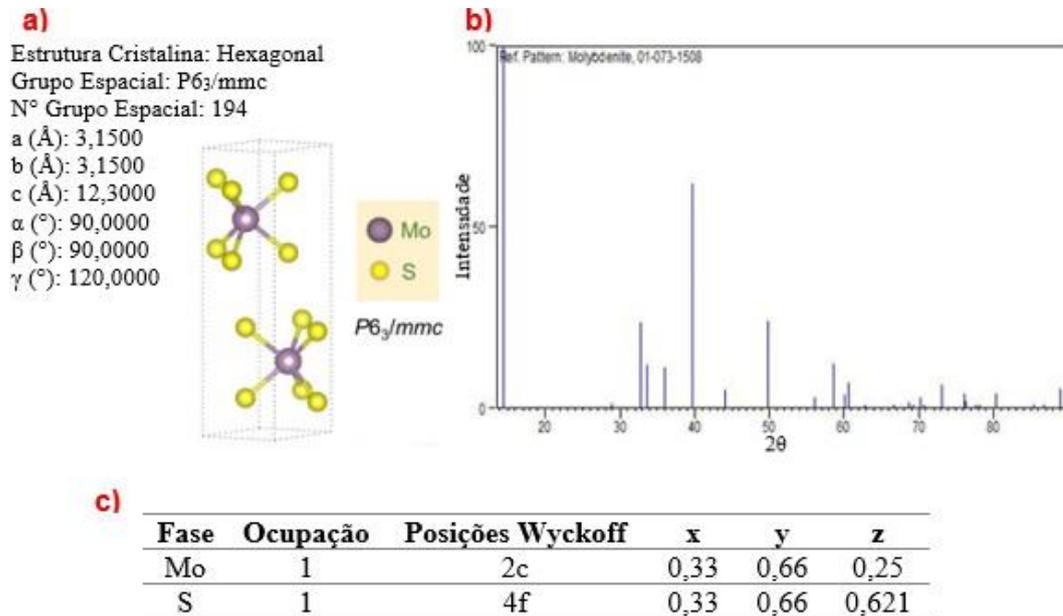


Fonte:[autor]

### 3.2.4 Difratometria de raios X

Esta etapa foi realizada com inserção do pó metálico em um Difrátômetro de Raios X da marca PANalytical e modelo X'Pert Pro® no laboratório LCE. Os parâmetros utilizados no ensaio foram: tempo de medição de 1 segundo, passo de 0,02°, faixa de ensaio  $2\theta$  de 5 a 90°, tubo de cobre (Cu –  $K\alpha$  -  $\lambda = 0,1542$  nm), com tensão de 40 kV e corrente 30 mA. Foi utilizado o software High Score para a verificação das fases apresentadas pelos difratogramas. A ficha da fase  $\text{MoS}_2$  está representada pela Figura 24.

Figura 24: Parâmetros da fase MoS<sub>2</sub>: (a) Estrutura cristalina e parâmetros de rede; (b) Difratoograma; (c) Posições Wyckoff



Fonte: Adaptado de [CHARVIA. 2019; DICKINSON e PAULING. 1923]

### 3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A amostra em formato de bulk foi inserida no equipamento da marca Carl Zeiss e modelo EVO® MA15, pertencente ao Laboratório LCE. Foi utilizado o modo elétron retroespalhado (BSD) com parâmetros EHT = 15.00 kV, WD = 8.0 e 9.5 mm, Signal A= NTS BSD com magnitudes de 5.000 X. As micrografias foram obtidas a partir da medição em três pontos distintos do corpo de prova. A Figura 25 representa o microscópio eletrônico de varredura.

Figura 25: Microscópio eletrônico de varredura



Fonte: [autor]

### 3.2.5 Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

O EDS foi realizado no mesmo equipamento que o MEV, portanto, a amostra em formato de bulk foi inserida no equipamento da marca Carl Zeiss e modelo EVO® MA15, pertencente ao Laboratório LCE. Foi utilizado o modo elétron secundário (SE) com parâmetros EHT = 15.00 kV, WD = 8.0 e 9.5 mm, Signal A= NTS BSD com magnitudes de 5000X e referência foi de 10  $\mu\text{m}$ .

### 3.2.6 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia foi realizada nos corpos de prova em formato de bulk nas três composições ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ -1%Pd e  $\text{MoS}_2$ -2%Pd) no equipamento da marca PerkinElmer e modelo Spectrum 100® no laboratório Central Analítica. Foram utilizados os parâmetros: Faixa de início e término de  $4000\text{cm}^{-1}$  a  $600\text{cm}^{-1}$  com o tipo de scan em amostra e unidade em %T. O número de scan foi de 12 vezes com o tempo total de duração de 1 minuto. A Figura 26 representa o Espectrômetro de Infravermelho.

Figura 26: Espectrômetro de Infravermelho



Fonte: [autor]

### 3.2.7 Espectroscopia Raman

As análises de espectroscopia Raman foram realizadas utilizando um equipamento labRAM HR Evolution acoplado ao detector Sincerity OE, operando em modo de alta sensibilidade. Com relação as condições operacionais, foi utilizado comprimento de onda de excitação de 532 nm e uma objetiva de 50x. Os espectros Raman foram adquiridos com tempo de integração de 10 segundos e 20 acumulações, com o espectro adquirido na faixa espectral de 100 a  $1400\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.8 Resistividade elétrica

A determinação da resistividade elétrica, foi utilizado dois métodos, sendo elas pela curva I-V e pelo método de quatro pontas. Para a obtenção da curva corrente versus tensão (I-V) utilizando o equipamento Keithley 2612A, um instrumento de precisão para medições eletrônicas. A automação da medição foi feita por meio de um programa desenvolvido em linguagem Python, o qual possibilitou o controle preciso da varredura de tensão aplicada à amostra. A varredura foi realizada no intervalo de  $-10V$  a  $+10V$ , com um passo incremental de  $0,05V$ . A cada valor de tensão aplicado, o sistema registrou automaticamente a corrente correspondente, permitindo assim a construção da curva I-V completa. Os gráficos gerados a partir desses dados, bem como os ajustes por regressão linear para determinação da resistência elétrica, foram elaborados no software OriginLab®. O código-fonte do programa Python desenvolvido para controle da medição encontra-se disponível no Anexo A. A Figura 27 representa o equipamento utilizado.

Figura 27: Equipamento Keithley 2612A

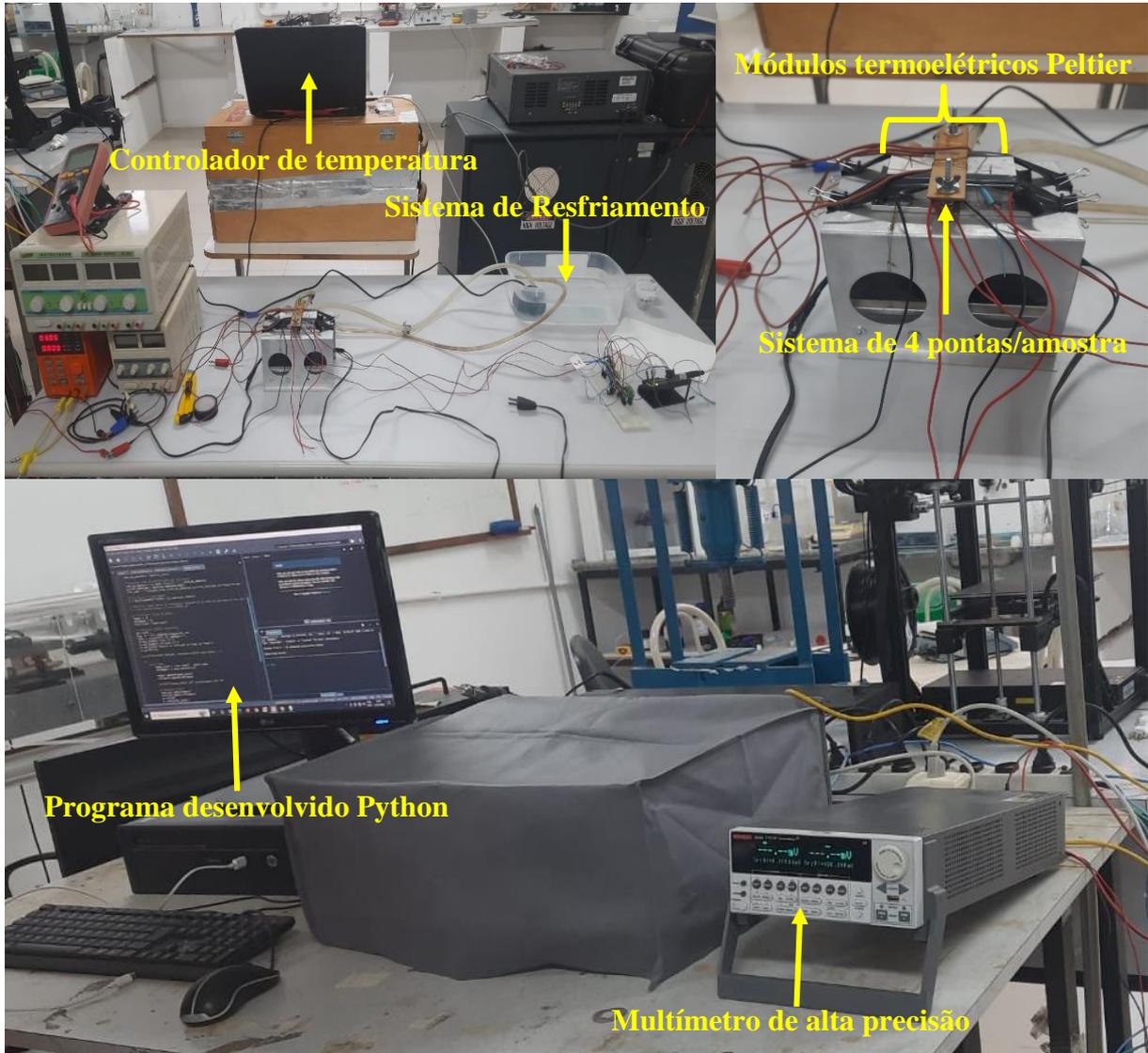


Fonte: [autor]

No método de quatro pontas, a configuração experimental consistiu na aplicação de calor localizado no centro da amostra por meio de um resistor de potência, enquanto suas extremidades eram mantidas em temperatura constante utilizando módulos termoelétricos Peltier refrigerados. A diferença de temperatura foi monitorada por três termopares tipo K posicionados nas extremidades e no centro da amostra. Simultaneamente, a diferença de potencial foi medida por um multímetro de alta precisão. A corrente elétrica foi aplicada pelas duas pontas externas, enquanto a diferença de potencial é medida pelas duas pontas internas.

Os cálculos foram automatizados pelo programa desenvolvido em linguagem Python. O código-fonte do programa encontra-se disponível no Anexo B. A Figura 28 representa o equipamento construído em laboratório.

Figura 28: Equipamento construído em laboratório



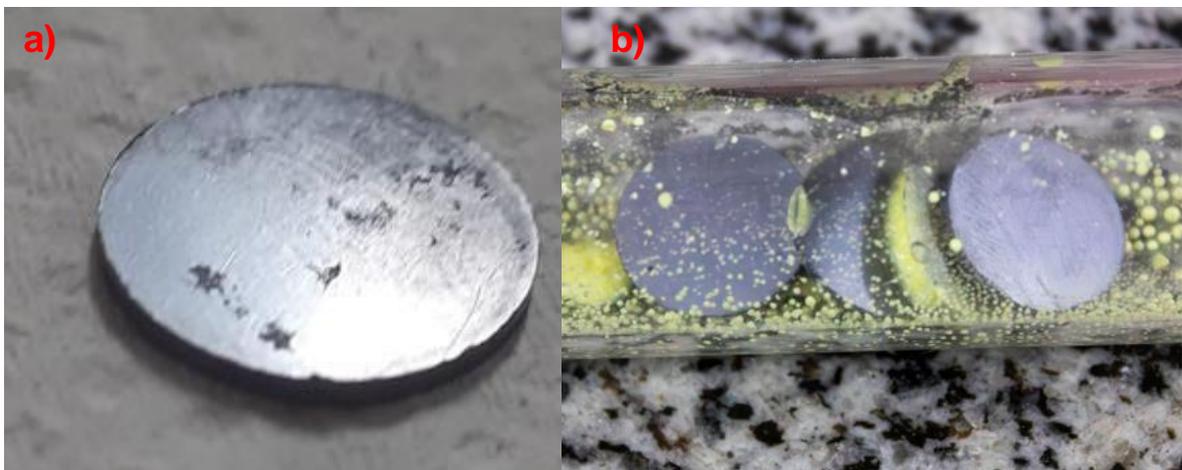
Fonte: [autor]

## 4 RESULTADOS

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Os CPs prensados para a realização da caracterização estrutural apresentaram resistência a verde, de modo que, puderam ser manuseados livremente sem que fossem danificados. As amostras apresentavam de acabamento superficial satisfatório para posteriores análises, com brilho característico de elementos metálicos principalmente pela adição do paládio na estrutura. A Figura 29 representa o CP antes e após o tratamento térmico.

Figura 29: (a) Corpo de prova antes; (b) após o tratamento térmico



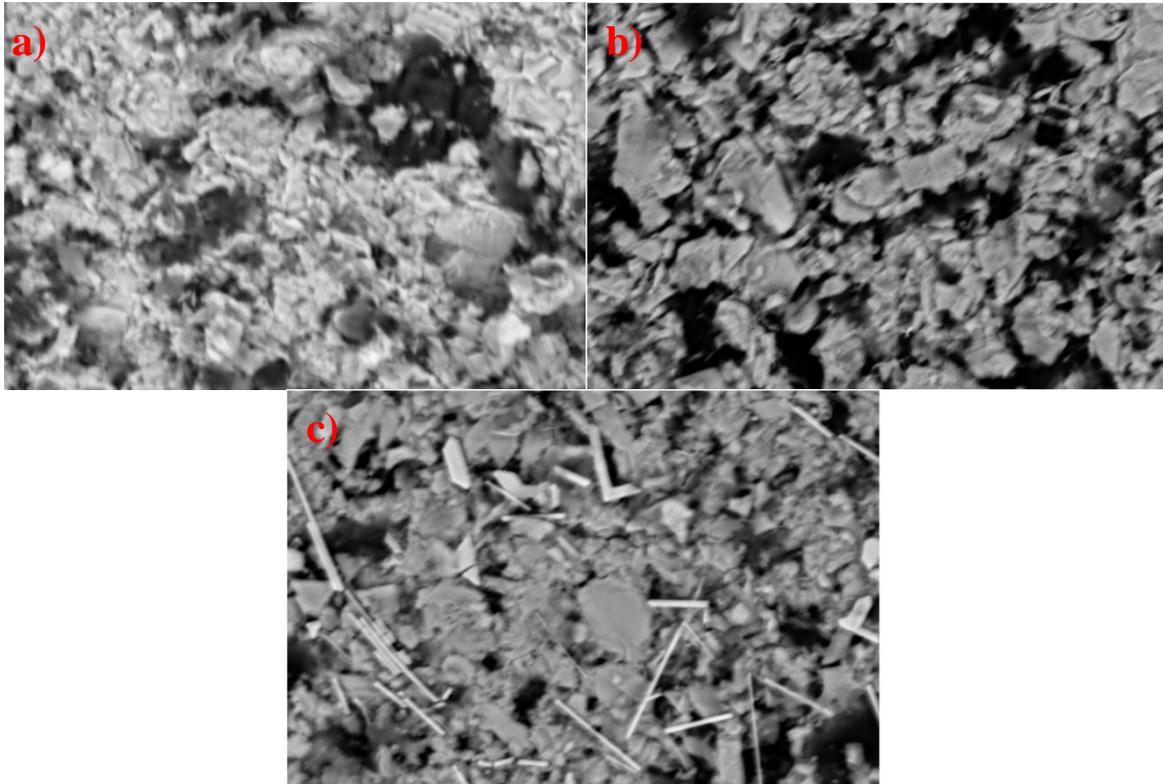
Fonte:[autor]

Cada tubo continha Cps da mesma composição, para facilitar a identificação. Após o resfriamento, os tubos de vidro silicato foram quebrados e os CPs de prova foram retirados e separados para as técnicas de caracterização estrutural.

#### 4.1.1 Análise da micrografia por meio do MEV

Com o intuito de obter informações sobre a composição e as propriedades estruturais gerais da amostra, foi realizada a micrografia (MEV/BSD) das amostras de  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  com 1%Pd e  $\text{MoS}_2$  com 2%Pd com TT de  $600^\circ\text{C}$ , obtida pela técnica de microscopia eletrônica de varredura com aumento de 5000X, representada pela Figura 30. Os elétrons retroespalhados possuem energias mais altas e podem aprimorar o contraste com base nas diferenças de atomicidade entre os materiais. Isso permite uma exibição ampliada de detalhes morfológicos onde a composição é significativa.

Figura 30: Micrografia (MEV/BSD) das amostras de (a) MoS<sub>2</sub>; (b) MoS<sub>2</sub> com 1%Pd e (c) MoS<sub>2</sub> com 2%Pd com TT de 600°C



Na Figura 30-a micrografia correspondente ao MoS<sub>2</sub> puro, observa-se uma estrutura característica em camadas empilhadas, típica de materiais lamelares. A superfície apresenta uma morfologia relativamente homogênea, com algumas regiões agregadas, indicando que o MoS<sub>2</sub> manteve sua estrutura cristalina após o tratamento térmico a 600°C (VIKRAMAN et al. 2025).

Ao analisar a micrografia da amostra de MoS<sub>2</sub> com 1% de Pd (Figura 30-b), percebe-se uma leve alteração na morfologia. Pequenas partículas podem ser observadas dispersas sobre a matriz de MoS<sub>2</sub>, sugerindo a presença de nanopartículas de Pd. Além disso, a estrutura parece apresentar áreas mais rugosas e fragmentadas, o que pode indicar uma interação entre o paládio e o MoS<sub>2</sub>, possivelmente modificando a organização das camadas. Na micrografia da amostra com 2% de Pd (Figura 30-c), as diferenças tornam-se ainda mais evidentes. A presença de partículas bem distribuídas na superfície é mais intensa, sugerindo um aumento na concentração de paládio na matriz de MoS<sub>2</sub>. Além disso, observa-se uma maior aglomeração e possível crescimento de grãos, indicando que uma quantidade maior de Pd pode estar induzindo mudanças na estrutura cristalina e na morfologia do material.

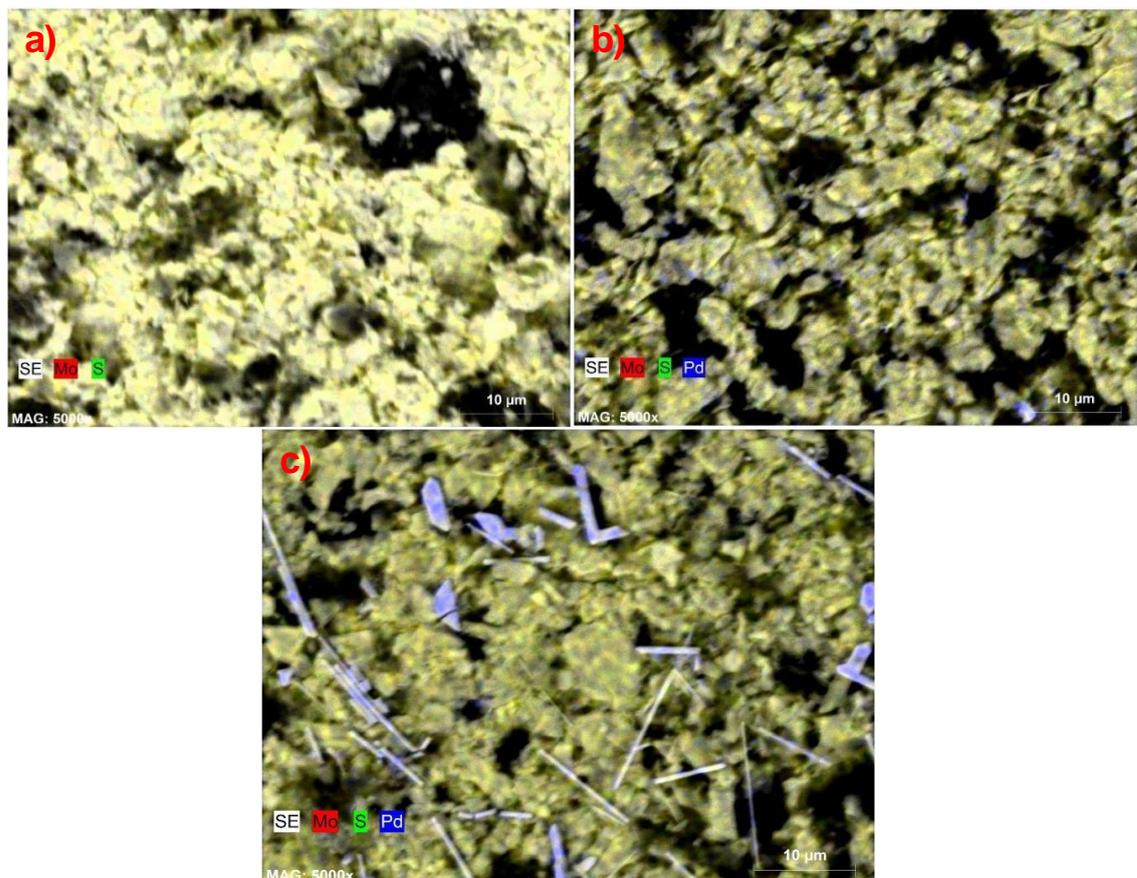
De maneira geral, as micrografias obtidas por MEV demonstram que a dopagem

com Pd afeta significativamente a estrutura do MoS<sub>2</sub>, aumentando a rugosidade superficial e promovendo a formação de partículas dispersas na matriz. Essas modificações podem influenciar as propriedades eletrônicas e catalíticas do material, tornando-o mais adequado para aplicações em sensores, catálise e armazenamento de energia.

#### 4.1.2 Análise da composição por EDS

A técnica de EDS (Espectroscopia de Dispersão de Energia) combinada com a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para mapear a distribuição dos elementos presentes nas amostras de MoS<sub>2</sub> puro, MoS<sub>2</sub> com 1% Pd e MoS<sub>2</sub> com 2% Pd. O mapeamento elementar fornece informações importantes sobre a homogeneidade da dispersão do Pd na matriz de MoS<sub>2</sub>. A Figura 31 representa as microscopias das amostras de MoS<sub>2</sub> puro, MoS<sub>2</sub>-1% Pd e MoS<sub>2</sub>-2% Pd com aumento de 5000X.

Figura 31: Micrografias feita pela técnica de EDS das amostras de (a) MoS<sub>2</sub> puro; (b) MoS<sub>2</sub>-1% Pd; (c) MoS<sub>2</sub>-2% Pd

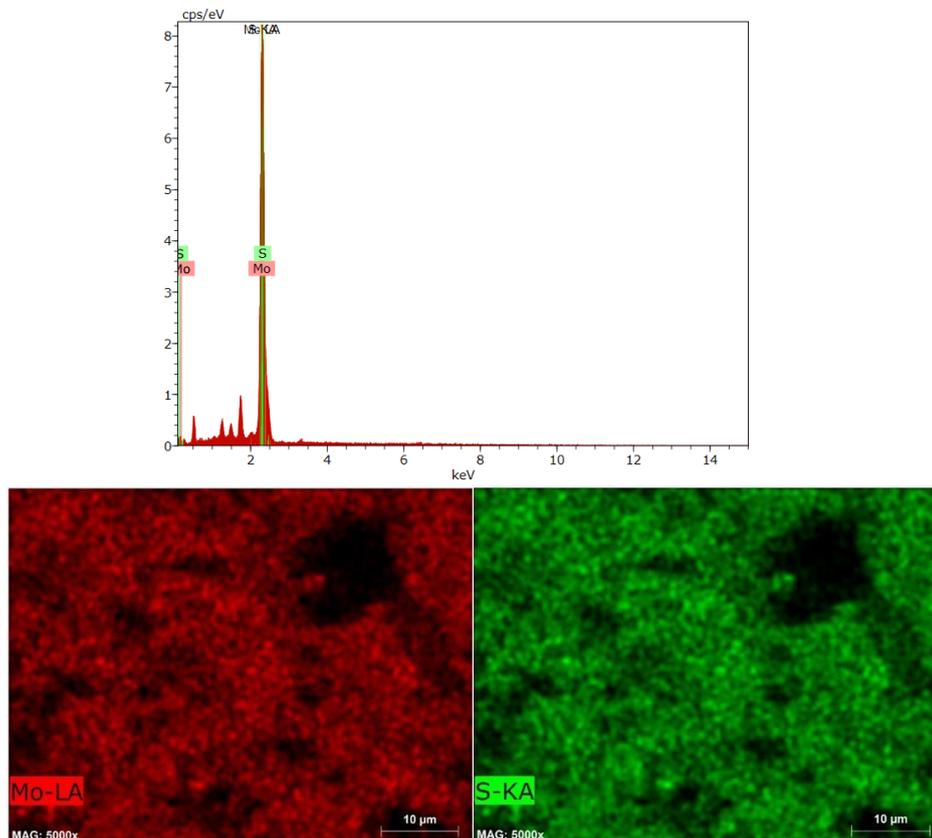


A micrografia de EDS da amostra de MoS<sub>2</sub> puro mostra uma distribuição uniforme dos elementos molibdênio (Mo) e enxofre (S), refletindo a estrutura característica do MoS<sub>2</sub>. Como esperado, não há sinal de paládio (Pd). A morfologia da superfície revela regiões bem definidas de MoS<sub>2</sub>, com uma textura homogênea típica de materiais lamelares. Pequenos sinais de oxigênio (O) podem estar presentes, indicando uma leve oxidação na superfície.

Na amostra dopada com 1% de Pd, o mapeamento elementar mostra a presença de pontos brilhantes correspondentes ao Pd, indicando sua incorporação na matriz do MoS<sub>2</sub>. A distribuição do Pd parece relativamente homogênea, sugerindo que a dopagem foi bem-sucedida. Além disso, a textura superficial pode mostrar algumas pequenas alterações, como maior rugosidade ou presença de partículas metálicas.

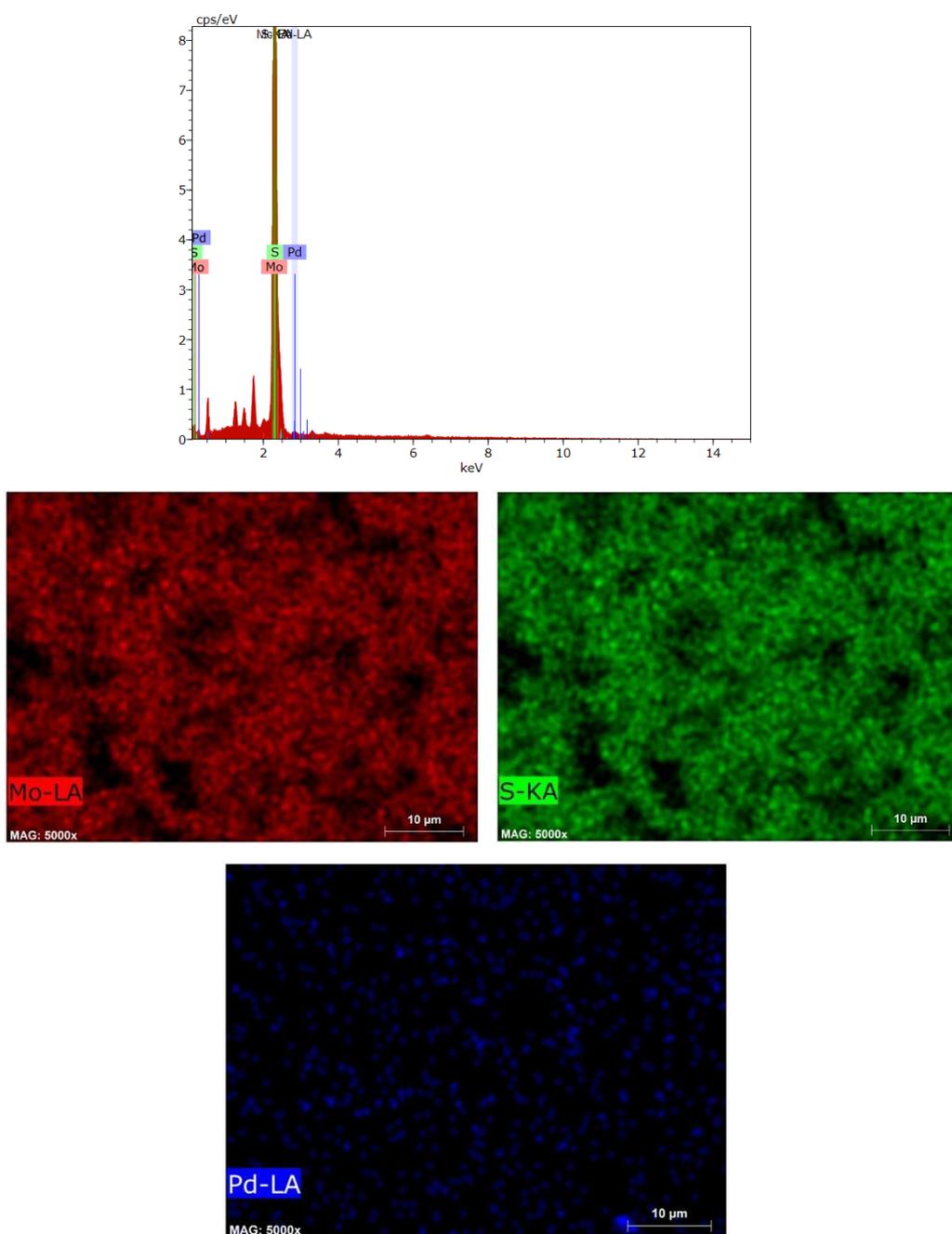
Com o aumento da concentração de Pd para 2%, o mapeamento EDS revela uma maior quantidade de pontos brilhantes, indicando um aumento na dispersão do Pd. No entanto, a distribuição pode começar a apresentar aglomerados, sugerindo que parte do Pd não está completamente dispersa na matriz do MoS<sub>2</sub>. Além disso, mudanças na morfologia da superfície podem ser observadas, como formação de partículas maiores ou maior irregularidade na estrutura. A Figura 32 representa o espectro EDS do MoS<sub>2</sub> puro.

Figura 32: Espectro EDS do MoS<sub>2</sub> puro: Mo (vermelho); S (verde)



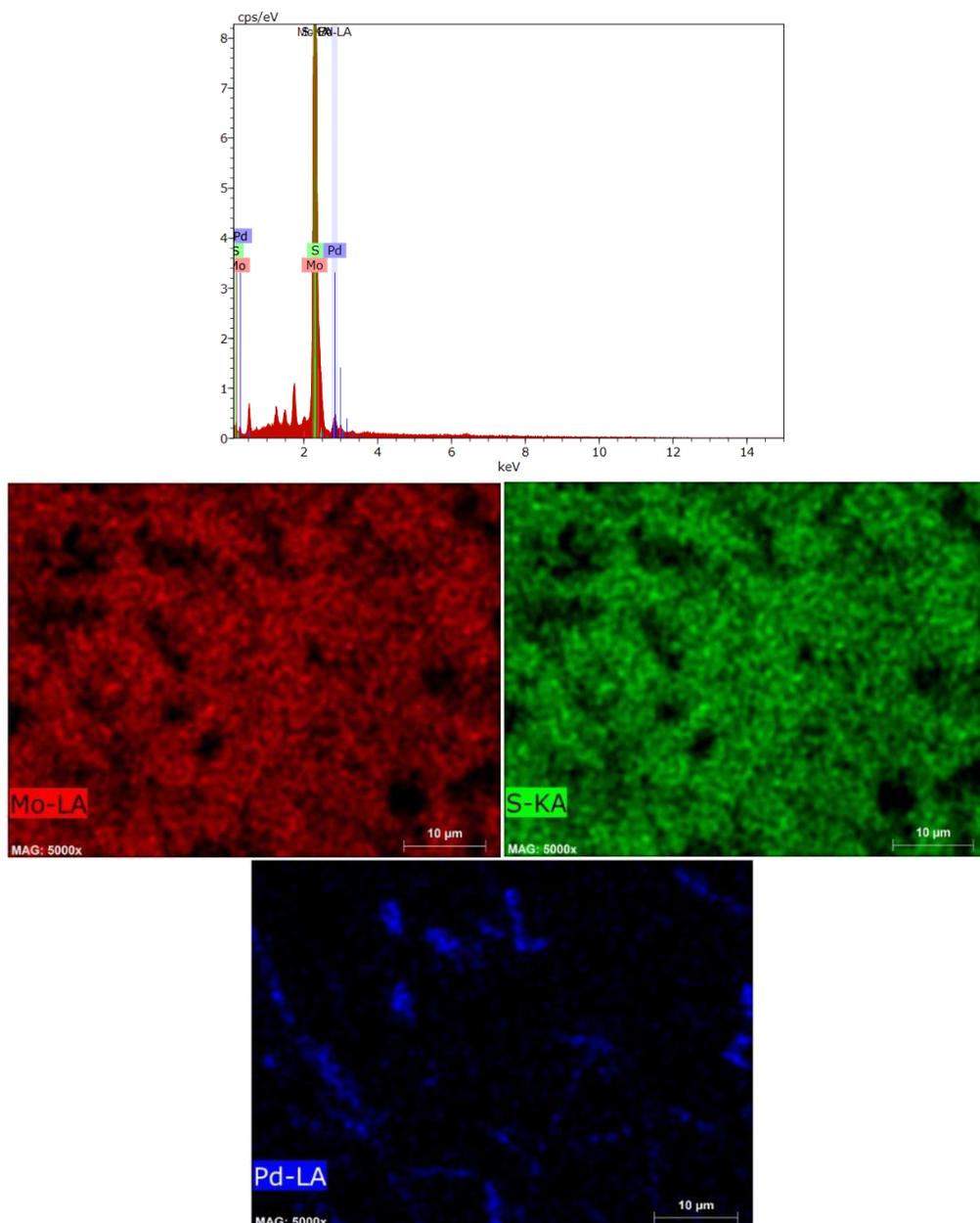
O espectro EDS do MoS<sub>2</sub> puro apresenta picos intensos nas regiões esperadas para molibdênio (Mo) e enxofre (S), confirmando a composição característica do dissulfeto de molibdênio. Os principais aspectos observados incluem: Pico intenso em ~2.3 keV: Corresponde à linha S-K $\alpha$ , evidenciando a presença de enxofre. Picos em ~2.0 keV e ~17.5 keV: Associados à emissão Mo-L $\alpha$  e Mo-K $\alpha$ , respectivamente, confirmando a presença do molibdênio na estrutura. A ausência de picos de impurezas sugere que a amostra está relativamente pura, sem elementos estranhos detectáveis por EDS. A Figura 33 representa o espectro EDS do MoS<sub>2</sub> com 1% Pd.

Figura 33: Espectro EDS do MoS<sub>2</sub>-1%Pd: Mo (vermelho); S (verde); Pd (azul)



Com a adição de 1% de Pd, surgem novos picos no espectro EDS, indicando a presença do paládio na amostra. Além dos sinais já presentes para Mo e S, observa-se: Novos picos em  $\sim 2.8$  keV e  $\sim 20.0$  keV: Correspondem às linhas Pd-L $\alpha$  e Pd-K $\alpha$ , confirmando a incorporação do paládio na matriz de MoS<sub>2</sub>. Pequena variação na intensidade dos picos de Mo e S: Isso pode sugerir que a presença de Pd pode estar modificando ligeiramente a distribuição eletrônica da estrutura do MoS<sub>2</sub>, mas sem alterar sua composição significativamente. Distribuição homogênea do Pd na imagem de mapeamento EDS: Sugere que o Pd foi disperso de maneira uniforme, sem formar grandes aglomerados detectáveis. A presença clara dos picos de Pd confirma que a dopagem foi bem-sucedida. A Figura 34 representa o espectro EDS do MoS<sub>2</sub> com 2% Pd.

Figura 34: Espectro EDS do MoS<sub>2</sub>-2%Pd: Mo (vermelho); S (verde); Pd (azul)



Na amostra com 2% de Pd, os picos do paládio se tornam ainda mais intensos, evidenciando o aumento da concentração do dopante. Os principais pontos observados são: Aumento significativo da intensidade dos picos de Pd (~2.8 keV e ~20.0 keV): Esse crescimento indica que a concentração de paládio na amostra é maior, conforme esperado. Pico adicional em ~3.5 keV pode estar associado a Pd-Mo: Esse sinal adicional sugere um maior número de átomos de paládio interagindo com a radiação incidente.

A presença do paládio pode influenciar a estrutura eletrônica do MoS<sub>2</sub>, o que pode ser investigado em estudos adicionais, como espectroscopia Raman ou XPS. A distribuição do Pd na imagem de mapeamento EDS indica que, embora haja uma dispersão razoavelmente uniforme, podem existir áreas onde a concentração de Pd é ligeiramente maior, sugerindo a formação de pequenos aglomerados.

Com base na análise comparativa dos espectros EDS das três amostras, pode-se destacar o surgimento e o aumento progressivo dos picos de Pd nos espectros EDS das amostras dopadas confirmam a incorporação bem-sucedida do paládio na matriz de MoS<sub>2</sub>. Não foram observados picos inesperados que poderiam indicar contaminação por outros elementos. Isso sugere que o processo de dopagem foi seletivo e não introduziu impurezas indesejadas.

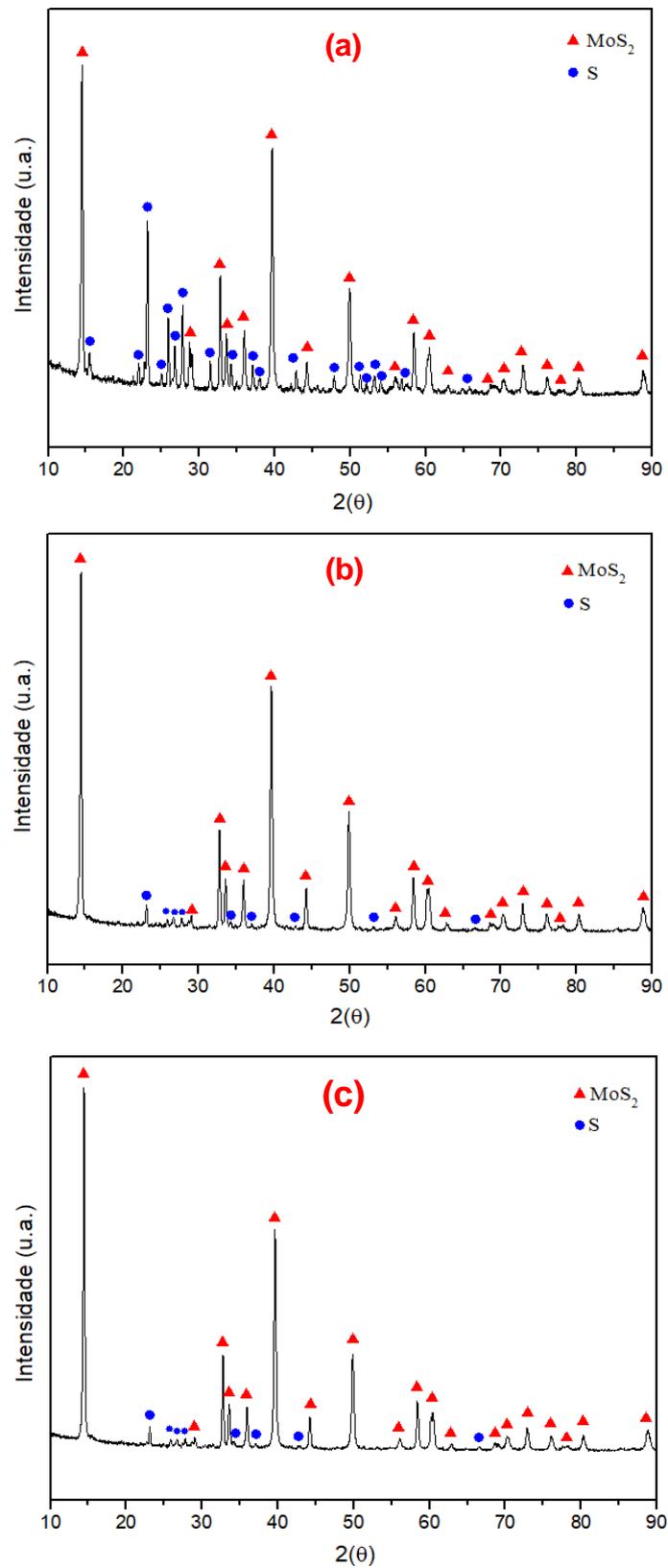
O aumento da quantidade de Pd reflete diretamente na intensidade dos picos associados a esse elemento, confirmando que a dopagem foi controlada e proporcional. A interação do Pd com o MoS<sub>2</sub> pode modificar propriedades eletrônicas e estruturais do material, o que pode ser analisado por técnicas complementares, como difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman.

#### **4.1.3 Análise da composição por DRX**

Os difratogramas de raios X (DRX) das amostras de MoS<sub>2</sub> puro (a), MoS<sub>2</sub> com 1% Pd (b) e MoS<sub>2</sub> com 2% Pd (c) tratadas termicamente a 600°C estão apresentados na Figura 35. A análise desses difratogramas permitiu identificar as fases cristalinas presentes e avaliar possíveis alterações estruturais decorrentes da incorporação do paládio (Pd).

Os picos característicos do MoS<sub>2</sub> (triângulos vermelhos) estão presentes em todas as amostras, indicando que a fase hexagonal do dissulfeto de molibdênio foi mantida após a adição do Pd e o tratamento térmico. Além disso, observa-se a presença de picos atribuídos ao enxofre (S) (círculos azuis), que indica a presença de enxofre residual.

Figura 35: DRX das amostras de MoS<sub>2</sub> (a), MoS<sub>2</sub> com 1%Pd (b) e MoS<sub>2</sub> com 2%Pd (c) com TT de 600°C



Na Figura 35-a, observa-se um padrão de difração característico da fase hexagonal do  $\text{MoS}_2$ , com picos bem definidos e de alta intensidade, principalmente nas regiões em torno de  $14^\circ$ ,  $33^\circ$ ,  $39^\circ$ , e  $50^\circ$  ( $2\theta$ ), os quais estão de acordo com os planos cristalográficos esperados da estrutura 2H- $\text{MoS}_2$ . Além disso, nota-se a presença de picos secundários correspondentes ao enxofre (S), indicando a possível presença de enxofre livre ou não reagido após a síntese.

Com a introdução de 1% de Pd (Figura 35-b), os picos característicos do  $\text{MoS}_2$  continuam presentes, mantendo a estrutura principal, porém com pequenas alterações na intensidade relativa de alguns picos. Isso pode ser um indicativo de distorções na rede cristalina, possivelmente devido à inserção de átomos de Pd no retículo do  $\text{MoS}_2$ . Observa-se também uma leve diminuição da intensidade dos picos de enxofre, sugerindo uma melhor incorporação dos elementos precursores ou uma diminuição do enxofre livre.

Na amostra com 2% de Pd (Figura 35-c), a estrutura do  $\text{MoS}_2$  permanece predominante, com picos similares aos observados nas amostras anteriores, com intensidades bem definidas para a fase  $\text{MoS}_2$  e uma redução mais expressiva dos picos associados ao enxofre. Este comportamento sugere que o aumento da dopagem com Pd favoreceu uma melhor organização da fase  $\text{MoS}_2$  e a diminuição de resíduos de enxofre, possivelmente devido à facilitação do processo de sinterização pela presença do paládio. A adição de Pd nas amostras (b) e (c) pode ter causado alterações no aumento da cristalinidade do  $\text{MoS}_2$ , pois conforme o Pd foi adicionado, verificou-se que os picos associados ao enxofre diminuíram.

Em todas as amostras, não foram observados picos significativos referentes à formação de fases secundárias contendo paládio, como PdS ou PdMo, o que indica que, nas condições de síntese adotadas, o Pd foi incorporado de forma eficiente na matriz do  $\text{MoS}_2$ , possivelmente em forma de dopagem substitucional, sem formação de novas fases cristalinas detectáveis por DRX. Esses resultados sugerem que o processo de dopagem com Pd, mesmo em baixas concentrações, influencia positivamente na organização estrutural do  $\text{MoS}_2$ , reduzindo impurezas residuais e mantendo sua estrutura cristalina. Tais modificações estruturais podem impactar diretamente nas propriedades eletrônicas, catalíticas e tribológicas do material.

#### **4.1.4 Análise da Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica essencial para identificar grupos funcionais e analisar interações químicas em

materiais como o dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) (MATTHEWS et al. 2025). Ao dopar o  $\text{MoS}_2$  com paládio (Pd), observam-se alterações significativas no espectro FTIR, refletindo mudanças estruturais e de superfície.

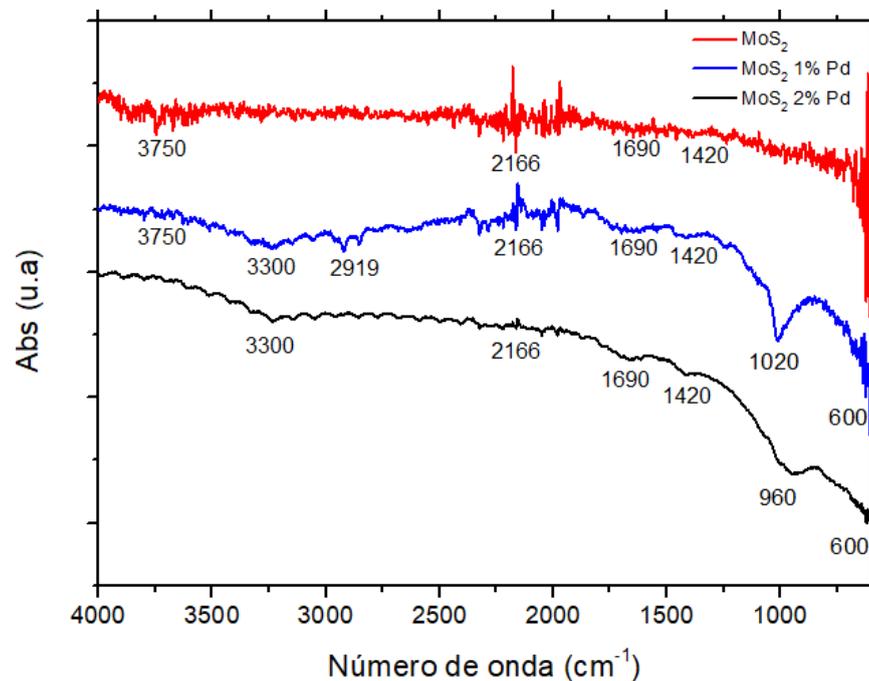
Na Figura 36 é apresentado o FTIR do  $\text{MoS}_2$  puro (linha vermelha): O espectro FTIR do  $\text{MoS}_2$  puro apresenta uma banda em aproximadamente  $600\text{ cm}^{-1}$ , atribuída às vibrações de estiramento das ligações Mo–S, característica deste material. Bandas adicionais em  $1420\text{ cm}^{-1}$  e  $1690\text{ cm}^{-1}$  podem indicar a presença de ligações S=O ou O–H, sugerindo possíveis oxidações superficiais ou impurezas (WANG et al. 2024). Um pico em  $2166\text{ cm}^{-1}$  pode estar relacionado a ligações C≡O adsorvidas ou a vibrações associadas a grupos S=Mo=S terminais. Além disso, a banda em  $3750\text{ cm}^{-1}$  sugere a presença de grupos hidroxila (–OH) ou água adsorvida na superfície do material.

$\text{MoS}_2$  com 1% de Pd (linha azul): A dopagem com 1% de Pd mantém os picos característicos do  $\text{MoS}_2$  puro, embora com algumas variações de intensidade. Surge uma nova banda em  $2919\text{ cm}^{-1}$ , possivelmente associada a vibrações de estiramento de ligações C–H, indicando a presença de impurezas orgânicas ou modificações superficiais decorrentes da dopagem. Adicionalmente, uma banda em  $3300\text{ cm}^{-1}$  pode estar relacionada à adsorção de água ou grupos –OH.

$\text{MoS}_2$  com 2% de Pd (linha preta): Com a dopagem de 2% de Pd, os picos do  $\text{MoS}_2$  puro são mantidos, porém com intensidades alteradas (LUO et al. 2024). Um novo pico em  $960\text{ cm}^{-1}$  pode indicar a formação de óxidos de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ), sugerindo que a dopagem com Pd promove a oxidação do  $\text{MoS}_2$ . Além disso, bandas em  $1020\text{ cm}^{-1}$  e  $600\text{ cm}^{-1}$  podem ser intensificadas devido à interação do Pd com o  $\text{MoS}_2$ , alterando a estrutura eletrônica do material.

A introdução de Pd no  $\text{MoS}_2$  modifica significativamente a superfície do material, afetando a adsorção de grupos funcionais como –OH, CO e C–H (QUIRÓS-OVIES et al. 2024). Aumento na concentração de Pd parece favorecer a formação de óxidos de molibdênio, evidenciado pelo pico em  $960\text{ cm}^{-1}$ . A presença consistente da banda em  $2166\text{ cm}^{-1}$  em todas as amostras sugere a adsorção de CO ou outras espécies químicas similares na superfície do  $\text{MoS}_2$ .

Figura 36: Espectros FTIR de amostras de MoS<sub>2</sub> puro e dopado com paládio (Pd) nas concentrações de 1% e 2%. A linha vermelha representa o MoS<sub>2</sub> puro, a linha azul corresponde ao MoS<sub>2</sub> com 1% de Pd, e a linha preta refere-se ao MoS<sub>2</sub> com 2% de Pd. Observam-se bandas características do MoS<sub>2</sub> e alterações significativas nas amostras dopadas, indicando interações entre o Pd e o MoS<sub>2</sub>



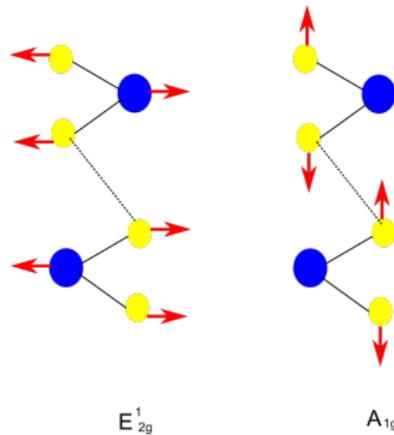
#### 4.1.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma metodologia que investiga o espalhamento inelástico da luz resultante da interação entre a radiação eletromagnética e os modos vibracionais de uma substância (BERNARDO. 2019; DOVE. 2003; SALA. 2008). Quando uma amostra é exposta à incidência de luz monocromática (normalmente proveniente de um laser) os fótons desse feixe interagem com as moléculas ou com a rede cristalina do material. Como resultado, ocorre uma modificação na frequência da radiação espalhada em comparação com a luz incidente. Essa variação de frequência está associada à criação ou à aniquilação de modos vibracionais durante a interação. Cada substância apresenta um perfil vibracional específico, o qual permite obter dados relevantes sobre suas propriedades estruturais e eletrônicas (BERNARDO. 2019; MAXIMIANO. 2012; SALA. 2008).

No caso do dissulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>), dois modos vibracionais principais são comumente observados: o E<sub>2</sub><sup>1g</sup>, localizado em torno de 383 cm<sup>-1</sup>, e o A<sub>1g</sub>, situado por volta de 408 cm<sup>-1</sup> (BERNARDO. 2019). O primeiro está relacionado a vibrações dentro do plano do MoS<sub>2</sub>, nas quais os átomos de enxofre se deslocam em direções opostas, paralelas ao plano

basal. Já o modo  $A_{1g}$  corresponde ao movimento dos átomos de enxofre em direções opostas perpendiculares ao plano, acima e abaixo da camada de molibdênio (BERNARDO. 2019). A Figura 37 representa os modos de vibração do  $MoS_2$ .

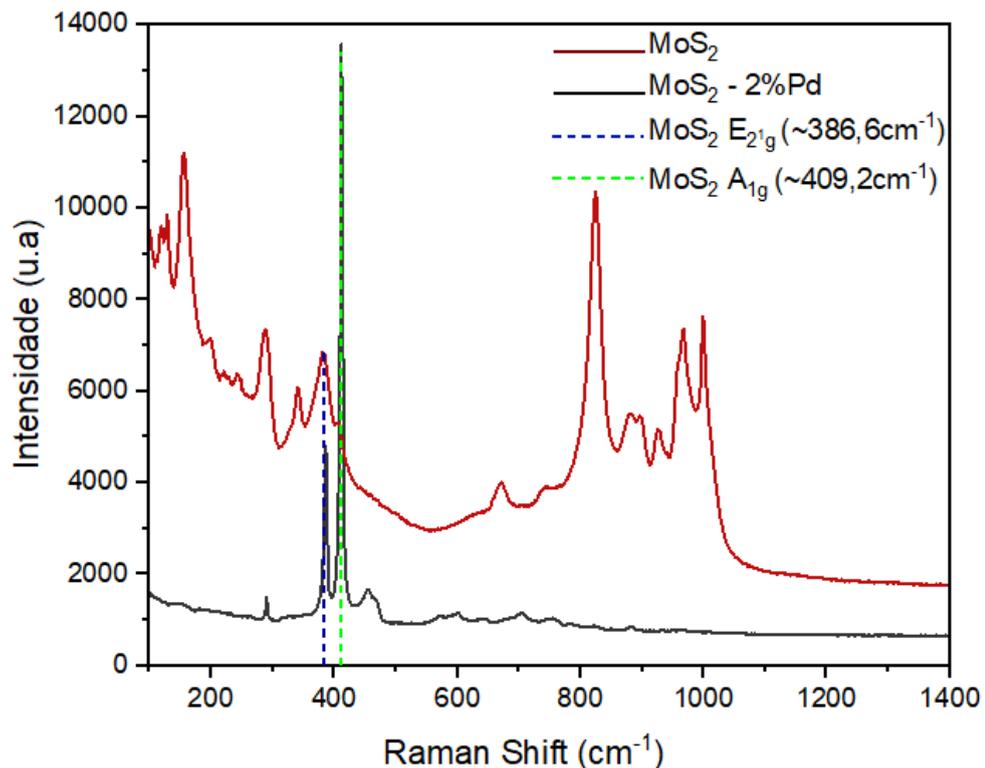
Figura 37: Modos vibracionais normais do  $MoS_2$  que são ativos na espectroscopia Raman. As esferas azuis correspondem aos átomos de molibdênio, enquanto as esferas amarelas indicam os átomos de enxofre. As setas vermelhas mostram a direção das vibrações atômicas



Fonte: [BERNARDO. 2019]

Com isso, neste trabalho, foi realizado a espectroscopia Raman para o  $MoS_2$  e  $MoS_2$  dopado com 2%Pd representado pela Figura 38.

Figura 38: Espectroscopia Raman para o  $MoS_2$  (linha vermelha) e  $MoS_2$  dopado com 2%Pd (Linha preta)



No espectro do MoS<sub>2</sub> puro, representado pela linha vermelha, observam-se dois picos principais em torno de 386,6 cm<sup>-1</sup> e 409,2 cm<sup>-1</sup>, que correspondem aos modos vibracionais E<sub>2</sub><sup>1g</sup> e A<sub>1g</sub>, respectivamente. Esses modos são característicos do MoS<sub>2</sub> com estrutura cristalina bem definida, e a presença de picos adicionais em regiões de maior deslocamento Raman pode estar associada a modos harmônicos ou sobretons.

Quando se analisa o espectro do MoS<sub>2</sub> dopado com 2% de Pd (linha preta), os mesmos picos principais visto no MoS<sub>2</sub> puro, porém observa-se uma redução geral na intensidade do sinal Raman, o que pode indicar uma diminuição da cristalinidade ou a introdução de desordem na rede atômica devido à dopagem. No entanto, um comportamento particularmente interessante é observado no pico A<sub>1g</sub>, em torno de 409 cm<sup>-1</sup>. Esse modo apresenta um aumento relativo de intensidade em relação ao pico E<sub>2</sub><sup>1g</sup>, quando comparado ao espectro do MoS<sub>2</sub> puro.

Esse aumento na intensidade do modo fora do plano pode estar relacionado a interações entre os átomos de paládio e os átomos de enxofre da rede, que afetam diretamente as vibrações perpendiculares ao plano. Alterações na simetria local, redistribuições de carga ou tensões induzidas pela dopagem também podem contribuir para tornar esse modo vibracional mais ativo na espectroscopia Raman.

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO TERMOELÉTRICA

O tratamento termoelétrico desempenha um papel essencial na engenharia de materiais semicondutores, como o MoS<sub>2</sub> dopado com metais de transição, devido à sua capacidade de modificar a estrutura cristalina, a distribuição eletrônica e a resposta termoelétrica do material. A aplicação de calor controlado durante a sinterização influencia diretamente parâmetros críticos como a resistividade elétrica ( $\rho$ ), a condutividade térmica ( $\kappa$ ) e o coeficiente Seebeck ( $\alpha$ ), os quais compõem o fator de mérito termoelétrico  $ZT$ .

Em materiais como o MoS<sub>2</sub> dopado com 1 a 2% de paládio (Pd), o tratamento térmico pode promover a redução de defeitos estruturais e reorganização de camadas impactando diretamente na mobilidade de portadores de carga e na difusão de fônons. O ajuste da resistividade elétrica por meio da dopagem e do tratamento térmico visa equilibrar condutividade elétrica e baixa condutividade térmica, favorecendo um alto valor de Seebeck e, conseqüentemente, um desempenho termoelétrico superior. Portanto, compreender e controlar os efeitos do tratamento termoelétrico sobre esses parâmetros é fundamental para o desenvolvimento de dispositivos eficientes de conversão de energia térmica em elétrica.

#### 4.2.1 Determinação da resistividade elétrica

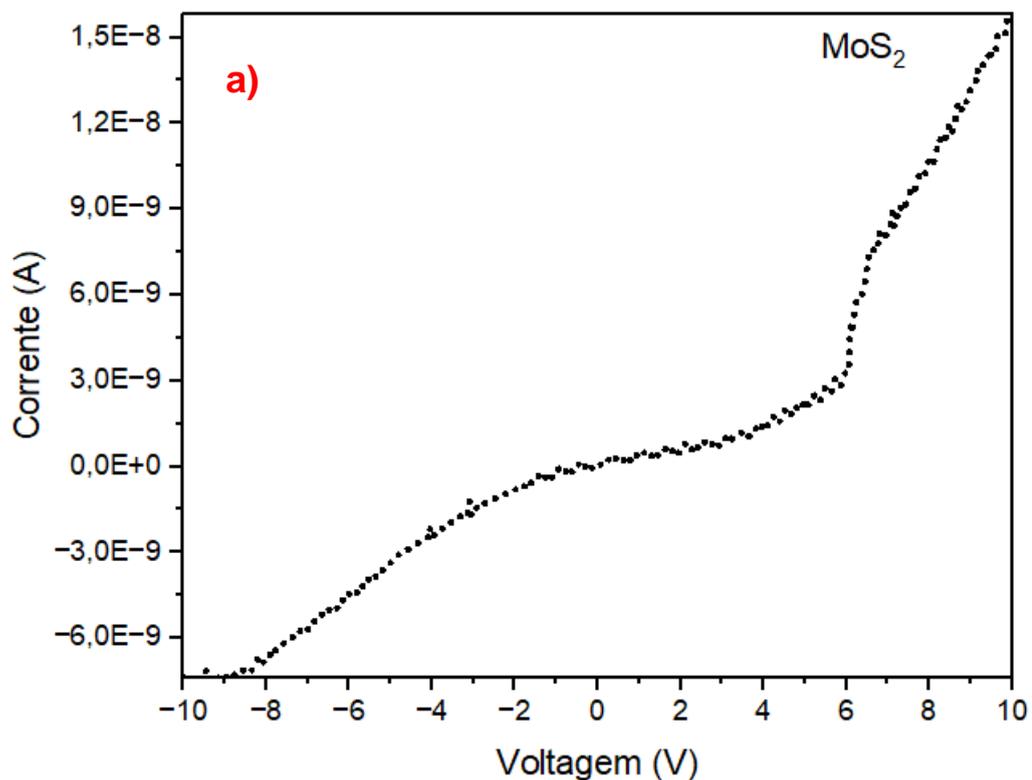
A determinação da resistividade elétrica de materiais pode ser realizada por diferentes métodos experimentais, sendo dois dos mais utilizados o método baseado na curva corrente versus tensão (I-V) e o método das quatro pontas. Cada abordagem apresenta vantagens e limitações específicas, dependendo das características do material em análise e das condições experimentais disponíveis.

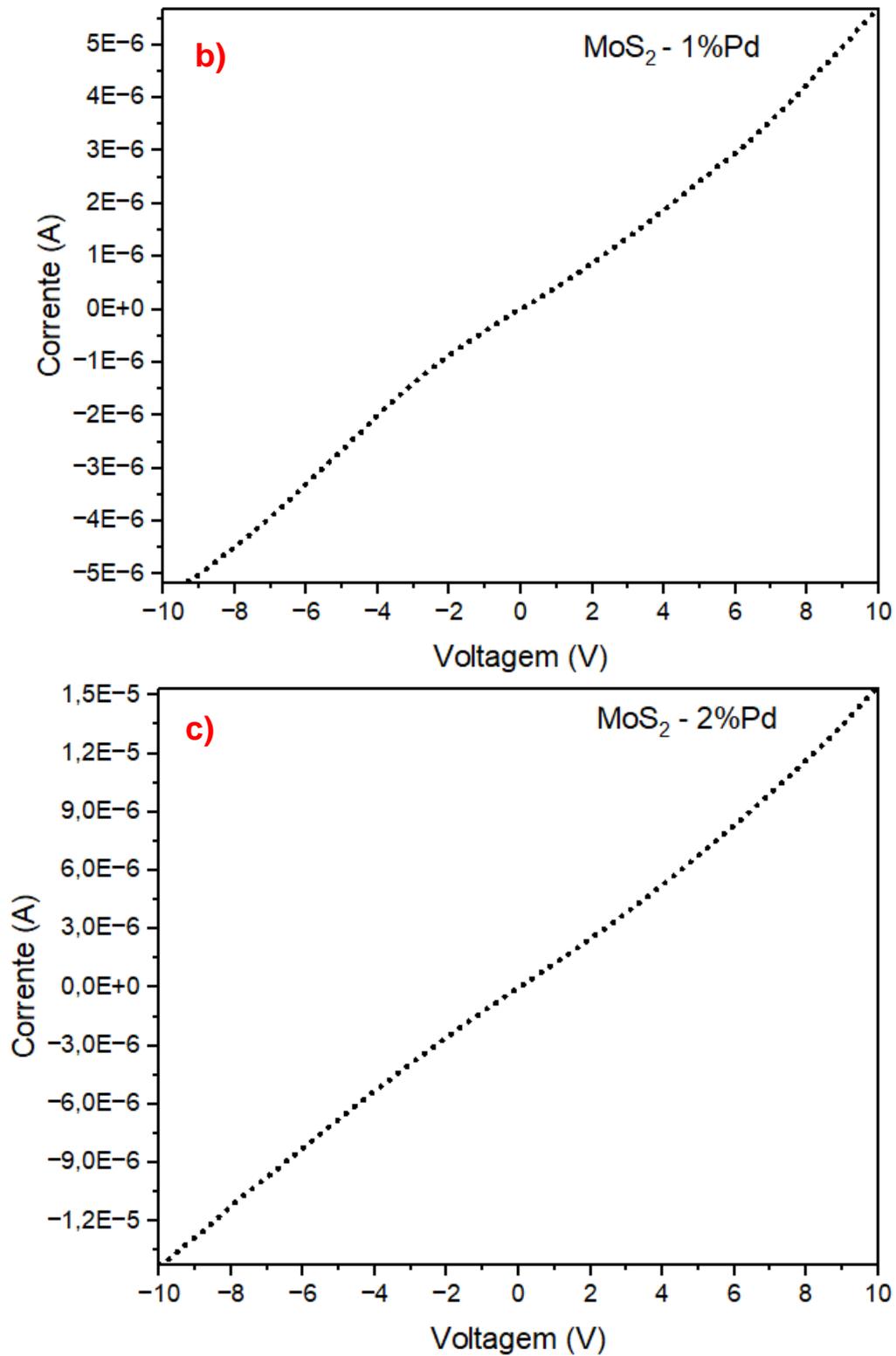
##### 4.2.1.1 Método de medição de resistividade por curva I-V

A curva I-V (corrente versus tensão) de semicondutores é uma representação gráfica importante para entender o comportamento elétrico desses materiais. Por meio desse gráfico, é possível verificar como a corrente elétrica varia em função da tensão aplicada a um dispositivo semiconductor.

Com a análise da curva, é possível extrair informações importantes, como a tensão de limiar (ponto a partir do qual a corrente aumenta rapidamente em polarização direta, ou seja, tensão positiva), a região de condução direta e reversa, o comportamento ôhmico ou não ôhmico e a resistência dinâmica do dispositivo. A Figura 39 representa as curvas I-V das amostras de MoS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> dopado 1% de Pd e MoS<sub>2</sub> dopado 2% de Pd.

Figura 39: Representação das curvas I-V das amostras com (a) MoS<sub>2</sub>; (b) MoS<sub>2</sub> dopado 1% de Pd; (c) MoS<sub>2</sub> dopado 2% de Pd





A Figura 39-a mostra como o semicondutor MoS<sub>2</sub> puro responde à aplicação de tensões elétricas entre -10 V e +10 V. Observa-se um comportamento tipicamente não linear, característico de semicondutores. Isso significa que a corrente elétrica não aumenta de forma proporcional à tensão, como aconteceria em um material condutor comum (como um fio

metálico). Em vez disso, o MoS<sub>2</sub> mostra uma resistência variável que depende da tensão aplicada.

Ao observar a curva, nota-se que a condução do material é mais eficiente quando a tensão aplicada é positiva. A corrente começa a aumentar lentamente conforme a tensão vai de 0 até cerca de 5 ou 6 volts e a partir desse ponto, a curva se torna mais inclinada, indicando que o material começa a conduzir corrente com mais facilidade. Esse ponto pode ser interpretado como uma “tensão de limiar” na qual a condução se intensifica. Esse comportamento está relacionado à superação de barreiras internas no material, como as barreiras de potencial nos contatos com os eletrodos metálicos, ou até à própria estrutura eletrônica do MoS<sub>2</sub>.

No sentido oposto, com tensões negativas, a corrente também aumenta (em valor absoluto), mas de forma mais suave. Mesmo com -10 V, a corrente negativa permanece relativamente baixa (em torno de -6 nA) o que mostra que o MoS<sub>2</sub> apresenta boa resistência à condução reversa. Essa assimetria entre os dois lados da curva sugere que os contatos entre o MoS<sub>2</sub> e os eletrodos podem estar formando barreiras Schottky diferentes em cada extremidade, ou seja, as interfaces não se comportam da mesma forma para os dois sentidos de corrente.

Outro ponto importante é que a corrente total observada ao longo da curva é bastante baixa (na ordem de nanoamperes), o que indica que o MoS<sub>2</sub> puro tem condutividade relativamente baixa, característico de um comportamento esperado para um semicondutor que não foi dopado ou funcionalizado. Isso também significa que há poucos portadores de carga livres (como elétrons ou lacunas) disponíveis no material.

Assim, a curva pode ser dividida em três regiões, sendo a primeira com baixa condução (entre -10 V e 0 V), uma segunda ainda de baixa condução, mas com crescimento gradual (de 0 até cerca de 5 V), e a terceira onde a condução se torna mais intensa (acima de 6 V). Esses diferentes trechos refletem mudanças no regime de condução, que podem estar ligadas ao tipo de transporte dominante e às características dos contatos metálicos com o MoS<sub>2</sub>.

Com relação a curva do MoS<sub>2</sub> dopado com 1% de Pd (Figura 39-b) há um aumento expressivo da corrente elétrica, agora na faixa de microamperes (μA), o que representa um ganho de aproximadamente duas ordens de magnitude em relação ao MoS<sub>2</sub> puro. Esse aumento indica que a dopagem com Pd introduziu novos níveis de energia no material, facilitando a geração ou o transporte de portadores de carga (elétrons ou lacunas), tornando o material mais condutivo.

Além disso, a curva dopada apresenta um comportamento muito mais simétrico em relação à tensão aplicada. Isso sugere que os contatos elétricos com o MoS<sub>2</sub> dopado se tornaram mais semelhantes entre as duas extremidades do dispositivo ou que o material agora apresenta menor sensibilidade às barreiras de potencial nos contatos. A resposta praticamente espelhada entre as tensões negativas e positivas aponta para um comportamento mais ôhmico, ou seja, mais próximo de um material com condução elétrica linear.

Outro ponto importante é que a curva dopada já apresenta condução significativa desde tensões próximas de zero, sem a região “plana” observada no MoS<sub>2</sub> puro. Isso mostra que o material dopado não depende mais de um limiar alto de tensão para começar a conduzir, o que é uma melhoria notável para aplicações em dispositivos eletrônicos de baixa potência ou sensores sensíveis.

A curva do MoS<sub>2</sub> com 2% de Pd (Figura 39-c) mostra um aumento significativo da corrente elétrica em toda a faixa de tensões analisada (-10 V a +10 V), atingindo cerca de  $\pm 1,3 \times 10^{-5}$  A (13  $\mu$ A). Esse valor é ainda maior do que o registrado para o MoS<sub>2</sub> com 1% de Pd (que chegava a aproximadamente  $\pm 5 \mu$ A), e muito superior ao valor do MoS<sub>2</sub> puro, cuja corrente máxima estava na faixa de  $\pm 1,5 \times 10^{-8}$  A (15 nA). Esse aumento representa uma melhoria de três ordens de magnitude em relação ao MoS<sub>2</sub> sem dopagem.

Esse comportamento confirma que a dopagem com Pd está aumentando progressivamente a condutividade elétrica do material. Esse efeito pode ser explicado pelo fato de que o paládio atua como um dopante que introduz novos níveis eletrônicos dentro do band gap ou contribui com portadores de carga extras (elétrons ou lacunas), tornando o MoS<sub>2</sub> mais "rico" em portadores e, portanto, mais condutivo.

Além disso, a curva com 2% de Pd mantém um comportamento simétrico em relação à tensão, indicando que os contatos elétricos com o material continuam bem equilibrados para ambos os lados do dispositivo. A simetria sugere que os efeitos de barreira nos eletrodos são agora mínimos ou semelhantes, o que contribui para um transporte mais uniforme da corrente. Esse comportamento difere do observado na curva do MoS<sub>2</sub> puro, que apresentava assimetria e condução mais fraca no lado negativo.

Outro aspecto notável é o caráter quase linear da curva dopada com 2% de Pd. Embora ainda haja uma leve curvatura (indicando comportamento ainda semiconductor), o gráfico se aproxima mais de uma resposta ôhmica, típica de materiais que conduzem com baixa resistência. Esse comportamento é vantajoso para aplicações onde se deseja alta mobilidade de carga, como em sensores, transistores e dispositivos optoeletrônicos.

A resistividade elétrica é uma propriedade intrínseca de um material que indica o quanto ele resiste à passagem de corrente elétrica. Ela é diferente da resistência elétrica ( $R$ ), que depende do tamanho da amostra. Uma das formas mais diretas e eficazes de se obter esse parâmetro é por meio da análise da curva  $I-V$ , que fornece a relação entre a corrente elétrica ( $I$ ) e a diferença de potencial ( $V$ ) aplicada ao material. Se o material obedece a Lei de Ohm (comportamento ôhmico) é representada pela equação  $V = R \times I$ , ou  $I = V/R$ , onde a inclinação da reta representa a resistência elétrica. Assim, a partir da equação da reta  $y = a + bx$  é possível encontrar a inclinação da reta por da Equação 11, sendo  $b$  a representação da inclinação da curva.

$$I = a + bV \quad (11)$$

A resistência ( $R$ ) é inversamente proporcional ao coeficiente angular da curva ( $R=1/b$ ). Como  $R$  depende inversamente de  $b$ , a incerteza associada à resistência é calculada usando a regra de propagação de erro para funções inversas representada pela Equação 12.

$$\Delta R = R \times \left( \frac{\Delta b}{b} \right) \quad (12)$$

Com a resistência conhecida, é possível calcular a resistividade elétrica por meio da Equação 13.

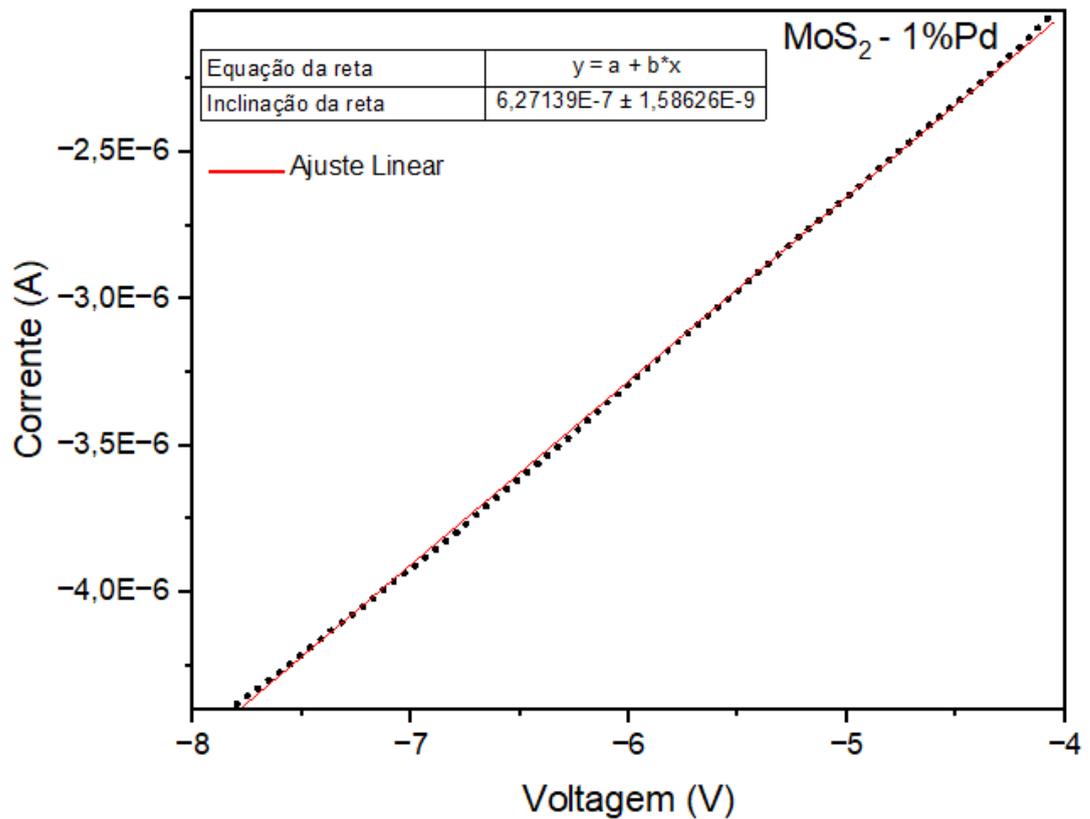
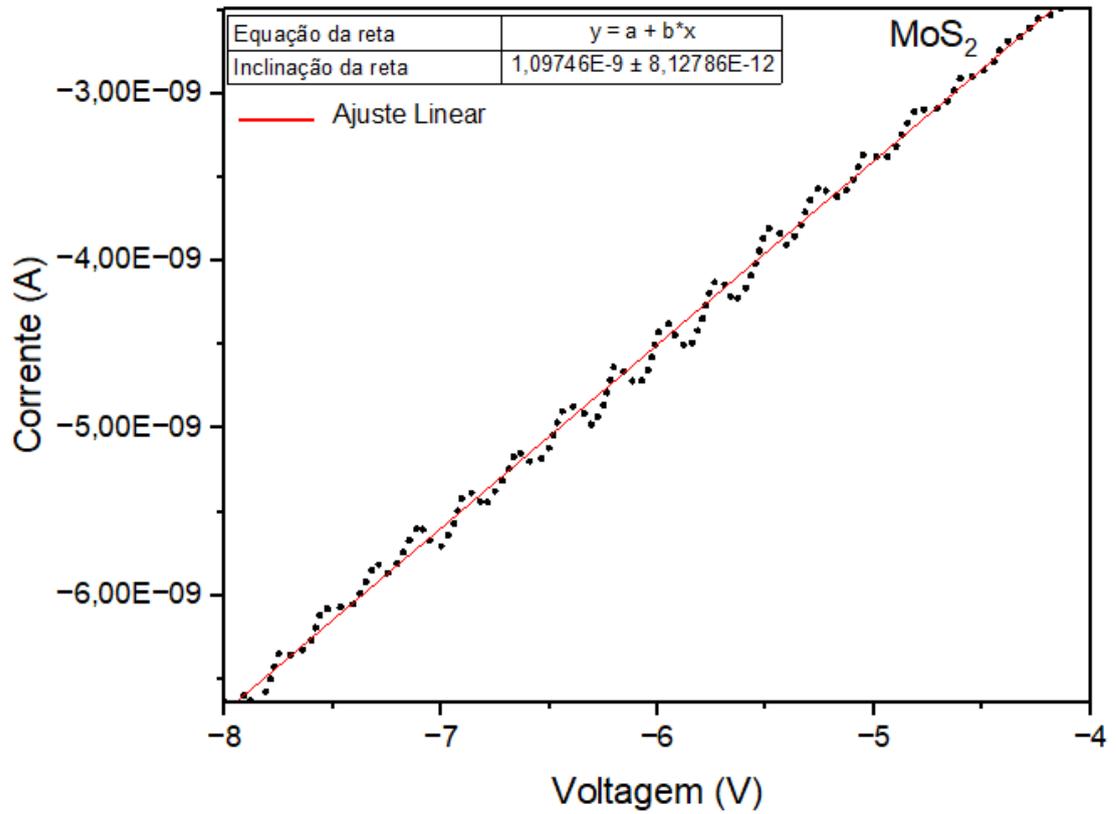
$$\rho = R \times \left( \frac{A}{L} \right) \quad (13)$$

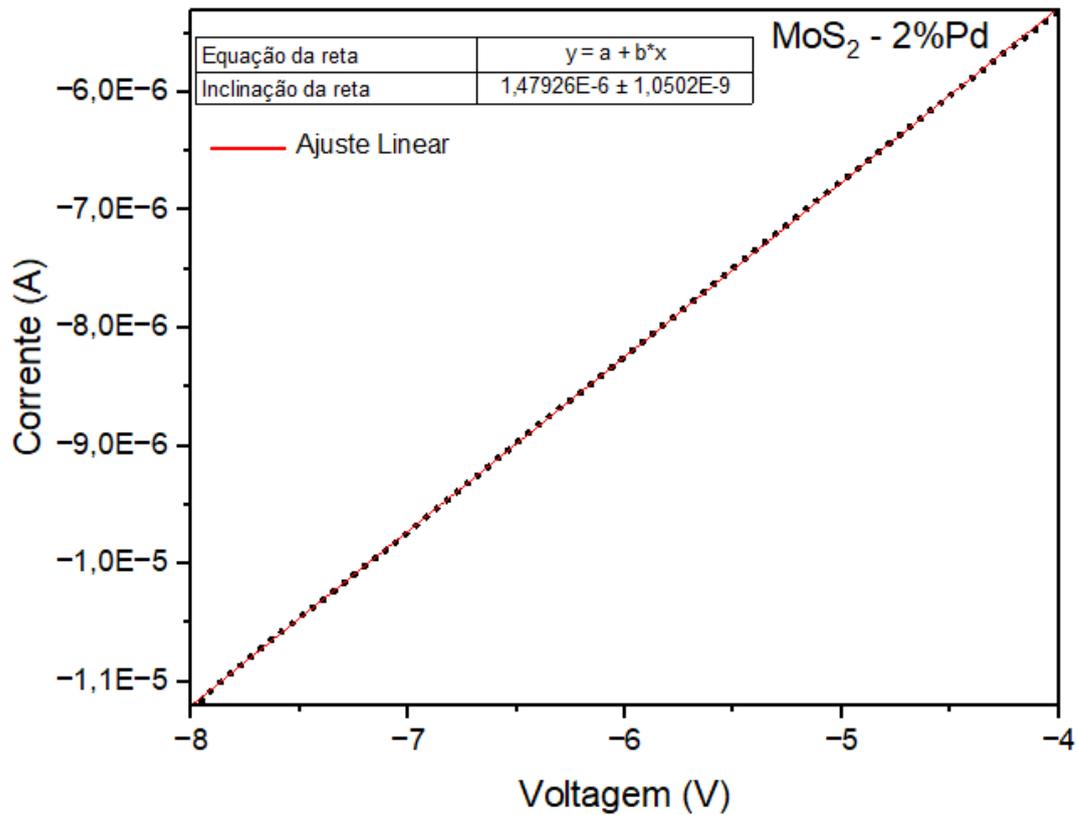
Em que  $A$  é a área da seção transversal da amostra;  $L$  é o comprimento da amostra. A incerteza da resistividade foi estimada a partir da incerteza da resistência, representado pela Equação 14.

$$\Delta \rho = \rho \times \left( \frac{\Delta R}{R} \right) \quad (14)$$

Essa abordagem é útil para amostras compactadas por metalurgia do pó ou materiais com geometria definida, onde o controle dimensional é essencial. Assim, foi feito o fit linear dos três Cps ( $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  dopado com 1% Pd e  $\text{MoS}_2$  dopado com 2%Pd) representado pela Figura 40.

Figura 40: Fit linear dos CPs: MoS<sub>2</sub> puro; MoS<sub>2</sub> dopado com 1% Pd; MoS<sub>2</sub> dopado com 2%Pd





Para calcular a área foi feito as medições do diâmetro e da espessura dos Cps. Todos os resultados dos cálculos efetuados estão representados na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros e resistividade elétrica para os Cps: MoS<sub>2</sub> puro; MoS<sub>2</sub> dopado com 1% Pd; MoS<sub>2</sub> dopado com 2% Pd

<b>MoS<sub>2</sub></b>		
Diâmetro (d)	0,0054	m
Raio (r)	0,0027	m
Espessura (L)	0,00135	m
Área (A)	$1,539 \times 10^{-4}$	m <sup>2</sup>
Resistência (R)	$(9,11 \pm 0,07) \times 10^8$	$\Omega$
Resistividade elétrica ( $\rho$ )	$(1,04 \pm 0,08) \times 10^8$	$\Omega \cdot m$
Condutividade ( $\sigma$ )	$(9,63 \pm 0,09) \times 10^{-9}$	S/m
<b>MoS<sub>2</sub> - 1%Pd</b>		
Diâmetro (d)	0,0054	m
Raio (r)	0,0027	m
Espessura (L)	0,001	m
Área (A)	$3,85 \times 10^{-5}$	m <sup>2</sup>
Resistência (R)	$(1,59 \pm 0,004) \times 10^6$	$\Omega$
Resistividade elétrica ( $\rho$ )	$(6,14 \pm 0,16) \times 10^4$	$\Omega \cdot m$
Condutividade ( $\sigma$ )	$(1,63 \pm 0,08) \times 10^{-5}$	S/m

<b>MoS<sub>2</sub> – 2%Pd</b>		
Diâmetro (d)	0,0054	m
Raio (r)	0,0027	m
Espessura (L)	0,002	m
Área (A)	$1,538 \times 10^{-4}$	m <sup>2</sup>
Resistência (R)	$(6,76 \pm 0,005) \times 10^5$	$\Omega$
Resistividade elétrica ( $\rho$ )	$(5,20 \pm 0,04) \times 10^4$	$\Omega \cdot m$
Condutividade ( $\sigma$ )	$(1,92 \pm 0,01) \times 10^{-5}$	S/m

A amostra de MoS<sub>2</sub> puro apresenta a maior resistividade elétrica, com valor aproximado de  $(1,04 \pm 0,08) \times 10^8 \Omega m$ , característica típica de um semicondutor intrínseco, onde a mobilidade de portadores de carga é limitada pela estrutura eletrônica e pela baixa densidade de estados disponíveis para condução.

Ao dopar o MoS<sub>2</sub> com 1% de Pd, há uma queda expressiva na resistividade, que atinge aproximadamente  $(6,14 \pm 0,16) \times 10^4 \Omega m$ . Essa redução mostra que o paládio atua como dopante eficiente, promovendo a introdução de níveis eletrônicos adicionais que facilitam a condução elétrica. A inserção de Pd provavelmente altera a densidade de estados e melhora a mobilidade de portadores, tornando o material significativamente mais condutor.

Com o aumento da dopagem para 2% de Pd, a resistividade continua a diminuir, chegando a cerca de  $(5,20 \pm 0,04) \times 10^4 \Omega m$ . Embora essa redução ainda indique melhora na condutividade, a diferença em relação à amostra dopada com 1% é pequena, sugerindo que o efeito dopante tende a se estabilizar após certo limite de concentração, possivelmente devido à saturação de estados condutores ou à introdução de defeitos que compensam parcialmente o ganho eletrônico.

Embora seja um método conceitualmente simples e amplamente aplicável, ele é particularmente sensível à resistência de contato entre os eletrodos e o material, o que pode introduzir erros significativos nas medições, especialmente em materiais com resistividade muito baixa ou quando as interfaces não são ideais.

#### **4.2.1.2 Método de medição de resistividade das quatro pontas**

Neste método, quatro contatos pontuais são alinhados linearmente sobre a superfície da amostra. A corrente elétrica é aplicada pelas duas pontas externas, enquanto a diferença de potencial é medida pelas duas pontas internas. Essa separação entre os contatos de corrente e os de voltagem tem como principal vantagem a eliminação da influência da resistência de contato e das resistências internas dos fios de conexão, proporcionando uma medida mais

precisa da queda de tensão exclusiva no interior do material. A resistividade é então calculada com base em expressões analíticas que levam em conta o espaçamento entre as pontas, o valor da corrente aplicada e a voltagem medida. Portanto, a resistividade pode ser estimada por meio da Equação 15.

$$\rho = \left( \frac{\pi \cdot s \cdot V}{\ln(2) \cdot I} \right) \quad (15)$$

Em que  $s$  representa o espaçamento entre as pontas,  $V$  a diferença de potencial medida, e  $I$  a corrente injetada. Esse método é amplamente empregado na caracterização de semicondutores, filmes finos e materiais homogêneos, sendo valorizado pela sua alta precisão e pela redução de erros sistemáticos associados aos contatos elétricos. Assim, a Tabela 9 representa os valores medidos em laboratório para os Cps de MoS<sub>2</sub> puro, MoS<sub>2</sub> dopado com 1% Pd e MoS<sub>2</sub> dopado com 2%Pd.

Tabela 9: Valores medidos de resistência e resistividade elétrica para os Cps de MoS<sub>2</sub> puro, MoS<sub>2</sub> dopado com 1% Pd e MoS<sub>2</sub> dopado com 2%Pd.

<b>MoS<sub>2</sub></b>				
<b>Corrente (A)</b>	<b>Tensão (V)</b>	<b>Resistência (Ohm)</b>	<b>Resistividade (Ohm·m)</b>	<b>Condutividade (S/m)</b>
1,39 x 10 <sup>-6</sup>	20	1,44 x 10 <sup>7</sup>	9,78 x 10 <sup>4</sup>	1,02 x 10 <sup>-5</sup>
1,39 x 10 <sup>-6</sup>	20	1,44 x 10 <sup>7</sup>	9,78 x 10 <sup>4</sup>	1,02 x 10 <sup>-5</sup>
1,40 x 10 <sup>-6</sup>	20	1,43 x 10 <sup>7</sup>	9,74 x 10 <sup>4</sup>	1,03 x 10 <sup>-5</sup>
1,40 x 10 <sup>-6</sup>	20	1,43 x 10 <sup>7</sup>	9,73 x 10 <sup>4</sup>	1,03 x 10 <sup>-5</sup>
1,39 x 10 <sup>-6</sup>	20	1,43 x 10 <sup>7</sup>	9,77 x 10 <sup>4</sup>	1,02 x 10 <sup>-5</sup>
1,40 x 10 <sup>-6</sup>	20	1,43 x 10 <sup>7</sup>	9,73 x 10 <sup>4</sup>	1,03 x 10 <sup>-5</sup>
1,40 x 10 <sup>-6</sup>	20	1,42 x 10 <sup>7</sup>	9,71 x 10 <sup>4</sup>	1,03 x 10 <sup>-5</sup>
1,40 x 10 <sup>-6</sup>	20	1,42 x 10 <sup>7</sup>	9,69 x 10 <sup>4</sup>	1,03 x 10 <sup>-5</sup>
1,40 x 10 <sup>-6</sup>	20	1,42 x 10 <sup>7</sup>	9,70 x 10 <sup>4</sup>	1,03 x 10 <sup>-5</sup>
1,40 x 10 <sup>-6</sup>	20	1,42 x 10 <sup>7</sup>	9,68 x 10 <sup>4</sup>	1,03 x 10 <sup>-5</sup>
<b>MoS<sub>2</sub> – 1%Pd</b>				
<b>Corrente (A)</b>	<b>Tensão (V)</b>	<b>Resistência (Ohm)</b>	<b>Resistividade (Ohm·m)</b>	<b>Condutividade (S/m)</b>
1,16 x 10 <sup>-5</sup>	20	1,72 x 10 <sup>6</sup>	1,23 x 10 <sup>4</sup>	8,12 x 10 <sup>-5</sup>
1,17 x 10 <sup>-5</sup>	20	1,71 x 10 <sup>6</sup>	1,16 x 10 <sup>4</sup>	8,57 x 10 <sup>-5</sup>
1,20 x 10 <sup>-5</sup>	20	1,70 x 10 <sup>6</sup>	1,15 x 10 <sup>4</sup>	8,63 x 10 <sup>-5</sup>
1,21 x 10 <sup>-5</sup>	20	1,66 x 10 <sup>6</sup>	1,13 x 10 <sup>4</sup>	8,83 x 10 <sup>-5</sup>
1,23 x 10 <sup>-5</sup>	20	1,64 x 10 <sup>6</sup>	1,12 x 10 <sup>4</sup>	8,91 x 10 <sup>-5</sup>
1,21 x 10 <sup>-5</sup>	20	1,62 x 10 <sup>6</sup>	1,10 x 10 <sup>4</sup>	9,06 x 10 <sup>-5</sup>
1,22 x 10 <sup>-5</sup>	20	1,63 x 10 <sup>6</sup>	1,11 x 10 <sup>4</sup>	8,97 x 10 <sup>-5</sup>
1,22 x 10 <sup>-5</sup>	20	1,63 x 10 <sup>6</sup>	1,11 x 10 <sup>4</sup>	8,97 x 10 <sup>-5</sup>
1,23 x 10 <sup>-5</sup>	20	1,63 x 10 <sup>6</sup>	1,10 x 10 <sup>4</sup>	9,02 x 10 <sup>-5</sup>
1,23 x 10 <sup>-5</sup>	20	1,62 x 10 <sup>6</sup>	1,10 x 10 <sup>4</sup>	9,04 x 10 <sup>-5</sup>

<b>MoS<sub>2</sub> – 2%Pd</b>				
<b>Corrente (A)</b>	<b>Tensão (V)</b>	<b>Resistência (Ohm)</b>	<b>Resistividade (Ohm·m)</b>	<b>Condutividade (S/m)</b>
9,26 x 10 <sup>-6</sup>	20	2,15 x 10 <sup>6</sup>	1,46 x 10 <sup>4</sup>	6,81 x 10 <sup>-5</sup>
9,26 x 10 <sup>-6</sup>	20	2,15 x 10 <sup>6</sup>	1,46 x 10 <sup>4</sup>	6,81 x 10 <sup>-5</sup>
9,11 x 10 <sup>-6</sup>	20	2,19 x 10 <sup>6</sup>	1,49 x 10 <sup>4</sup>	6,70 x 10 <sup>-5</sup>
9,24 x 10 <sup>-6</sup>	20	2,16 x 10 <sup>6</sup>	1,47 x 10 <sup>4</sup>	6,79 x 10 <sup>-5</sup>
9,35 x 10 <sup>-6</sup>	20	2,13 x 10 <sup>6</sup>	1,45 x 10 <sup>4</sup>	6,87 x 10 <sup>-5</sup>
9,38 x 10 <sup>-6</sup>	20	2,13 x 10 <sup>6</sup>	1,44 x 10 <sup>4</sup>	6,90 x 10 <sup>-5</sup>
9,42 x 10 <sup>-6</sup>	20	2,12 x 10 <sup>6</sup>	1,44 x 10 <sup>4</sup>	6,93 x 10 <sup>-5</sup>
9,24 x 10 <sup>-6</sup>	20	2,16 x 10 <sup>6</sup>	1,47 x 10 <sup>4</sup>	6,79 x 10 <sup>-5</sup>
9,31 x 10 <sup>-6</sup>	20	2,14 x 10 <sup>6</sup>	1,45 x 10 <sup>4</sup>	6,85 x 10 <sup>-5</sup>
9,43 x 10 <sup>-6</sup>	20	2,11 x 10 <sup>6</sup>	1,44 x 10 <sup>4</sup>	6,94 x 10 <sup>-5</sup>

A partir dos valores da Tabela 9, fez-se a média e o desvio padrão representados pela Tabela 10.

Tabela 10: Valores de média e desvio padrão para os Cps de MoS<sub>2</sub> puro, MoS<sub>2</sub> dopado com 1% Pd e MoS<sub>2</sub> dopado com 2%Pd

<b>CPs</b>	<b>Resistência (Ohm)</b>	<b>Resistividade (Ohm·m)</b>	<b>Condutividade (S/m)</b>
MoS <sub>2</sub>	(1,43 ± 0,01) x 10 <sup>7</sup>	(9,73 ± 0,03) x 10 <sup>4</sup>	(1,03 ± 0,01) x 10 <sup>-5</sup>
MoS <sub>2</sub> – 1%Pd	(1,66 ± 0,04) x 10 <sup>6</sup>	(1,12 ± 0,05) x 10 <sup>4</sup>	(8,87 ± 0,03) x 10 <sup>-5</sup>
MoS <sub>2</sub> – 2%Pd	(2,14 ± 0,02) x 10 <sup>6</sup>	(1,46 ± 0,02) x 10 <sup>4</sup>	(6,83 ± 0,06) x 10 <sup>-5</sup>

A resistência do MoS<sub>2</sub> puro é significativamente maior do que a das amostras dopadas. A dopagem com Pd reduz drasticamente a resistência elétrica, especialmente na concentração de 1%, indicando que o Pd atua como um dopante eficiente para melhorar o transporte eletrônico. Contudo, ao passar de 1% para 2% de Pd, a resistência aumenta ligeiramente, o que pode indicar um efeito de saturação ou desorganização na estrutura cristalina com o excesso de dopante, prejudicando a mobilidade dos portadores de carga.

#### 4.2.1.3 Comparação entre os métodos curva I-V e quatro pontos

A comparação entre o método da curva I-V e o método dos quatro pontos na caracterização elétrica de amostras de MoS<sub>2</sub> e suas versões dopadas com paládio (Pd) revela diferenças significativas tanto nos fundamentos de medição quanto nos resultados obtidos.

Para o MoS<sub>2</sub> puro, a resistência medida pelo método da curva I-V foi de (9,11 ± 0,07) × 10<sup>8</sup> ohms, enquanto pelo método dos quatro pontos foi significativamente menor, (1,43 ± 0,01) × 10<sup>7</sup> ohms. A resistividade elétrica também apresentou uma diferença ainda mais acentuada sendo (1,04 ± 0,08) × 10<sup>8</sup> Ω·m no método curva I-V contra (9,73 ± 0,03) × 10<sup>4</sup>

$\Omega \cdot m$  no método dos quatro pontos. Essas discrepâncias sugerem que a resistência de contato ou imprecisões na determinação das dimensões geométricas influenciaram fortemente o resultado da curva I-V.

No caso do  $MoS_2$  dopado com 1% de Pd, a diferença entre os métodos foi menos drástica. A resistência pelo método da curva I-V foi de  $(1,59 \pm 0,004) \times 10^6$  ohms, contra  $(1,66 \pm 0,04) \times 10^6$  ohms no método dos quatro pontos, o que indica uma relativa concordância. Entretanto, a resistividade ainda divergiu, sendo  $(6,14 \pm 0,16) \times 10^4 \Omega \cdot m$  pelo método curva I-V e  $(1,12 \pm 0,05) \times 10^4 \Omega \cdot m$  pelo método dos quatro pontos. A diferença menor na resistência pode ser atribuída à melhoria nas propriedades elétricas e na qualidade do contato com o eletrodo devido à presença do Pd, embora a geometria ainda tenha impacto significativo sobre o valor da resistividade.

Para a amostra com 2% de Pd, os valores de resistência também divergiram, porém de forma oposta. O método da curva I-V indicou uma resistência de  $(6,76 \pm 0,005) \times 10^5$  ohms, menor do que os  $(2,14 \pm 0,02) \times 10^6$  ohms medidos pelo método dos quatro pontos. A resistividade ainda divergiu, sendo  $(5,20 \pm 0,04) \times 10^4 \Omega \cdot m$  pelo método curva I-V e  $(1,12 \pm 0,05) \times 10^4 \Omega \cdot m$  pelo método dos quatro pontos  $(1,46 \pm 0,02) \times 10^4 \Omega \cdot m$ . Essa diferença na resistência sugere que, além de eventuais erros na estimativa das dimensões, pode ter havido um subdimensionamento da espessura ou superestimação da área condutora no cálculo do método I-V, levando a uma resistência aparente mais baixa.

Os dados demonstram que o método dos quatro pontos é mais confiável para a determinação precisa da resistividade elétrica, especialmente em materiais com alta resistência elétrica ou sensíveis à qualidade do contato, como o  $MoS_2$  puro. O método da curva I-V, embora mais acessível e simples, tende a superestimar os valores de resistência e resistividade quando os contatos não são ideais ou quando há incertezas na geometria da amostra. A dopagem com Pd ajuda a reduzir essas diferenças, indicando uma melhora no transporte de carga e possivelmente nos contatos elétricos, mas não elimina completamente as limitações do método I-V.

Assim, para aplicações em que alta precisão é essencial, como no estudo e desenvolvimento de novos materiais condutores ou semicondutores, o método dos quatro pontos se mostra a escolha mais adequada. Já o método da curva I-V pode ser utilizado como uma estimativa preliminar, desde que se tenha controle rigoroso sobre as variáveis envolvidas, ou em contextos aplicados onde as condições experimentais são bem definidas.

#### 4.2.2 Condutividade térmica, coeficiente Seebeck e figura de mérito

Os valores experimentais obtidos para resistência, resistividade elétrica e condutividade elétrica das amostras de MoS<sub>2</sub> neste trabalho apresentaram coerência com os valores reportados na literatura, especialmente considerando as diferenças de metodologia entre amostras em forma de filme fino (ASHRAF, 2019) e amostras mais espessas utilizadas aqui.

A dopagem com paládio resultou em um aumento expressivo da condutividade elétrica, evidenciado pela queda na resistividade em ambos métodos. Essa variação sugere que o Pd atua como um dopante que melhora a mobilidade dos portadores de carga, reduzindo a resistividade elétrica. Um dos principais fatores que pode estar atrapalhando a melhora dos resultados são os contornos de grão. A presença de numerosos contornos e defeitos pode agir como barreiras para o fluxo dos elétrons, aumentando a dispersão e a resistividade.

Segundo JIANG, 2019, defeitos como vacâncias, impurezas carregadas e contornos de grão podem atuar como centros de espalhamento, aumentando a probabilidade de espalhamento de portadores e resultando em baixa mobilidade. No caso dos materiais dopados, a distribuição do Pd pode não estar completamente homogênea, causando segregações e defeitos nos contornos que dificultam a condução elétrica, como visto no MEV.

Além disso, se o processo de síntese ou dopagem não for seguido de um tratamento térmico adequado, a microestrutura pode manter um elevado número de defeitos, tensões internas e contornos de grãos desordenados, impedindo a redução significativa da resistividade. O tratamento térmico, por sua vez, pode promover a recristalização, reduzir a densidade de defeitos e melhorar a homogeneidade da distribuição do Pd, o que tende a favorecer a mobilidade dos elétrons e, conseqüentemente, a condutividade elétrica.

Apesar da melhora observada com a dopagem, a otimização dos parâmetros de processamento, especialmente a aplicação de tratamentos térmicos controlados, pode ser essencial para superar as limitações impostas pelos contornos de grão e defeitos, possibilitando uma melhoria mais expressiva nos resultados elétricos do MoS<sub>2</sub> dopado com Pd. Assim, a condutividade térmica e o coeficiente Seebeck, com os valores encontrados, mesmo com a melhora com a dopagem, ainda estão abaixo do esperado para obter uma figura de mérito adequado para a utilização como termoelétricos.

Contudo, essa melhoria com a introdução do Pd, demonstra o papel fundamental da dopagem no controle das propriedades de transporte elétrico do MoS<sub>2</sub>, abrindo caminho para a otimização da figura de mérito termoelétrico (*ZT*). Como destacado por (ASHRAF, 2019),

alcançar um  $ZT$  elevado requer a combinação de alta condutividade elétrica com baixo valor de condutividade térmica, algo que pode ser viabilizado através da engenharia de defeitos e dopagem controlada.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

A pesquisa de mestrado permitiu a sintetização e caracterização estrutural do MoS<sub>2</sub> dopado com Pd, evidenciando com sucesso a incorporação do paládio na matriz cristalina do dissulfeto de molibdênio. Os resultados de DRX confirmaram a manutenção da fase hexagonal do MoS<sub>2</sub>, com modificações na cristalinidade do material. Além disso, em todas as amostras, não foram observados picos referentes à formação de fases secundárias contendo paládio, o que indica que as condições de síntese adotadas foram adequadas. A análise por EDS revelou a distribuição homogênea do Pd, sem indicação de contaminação por outros elementos, reforçando a eficiência do método de dopagem empregado. Os estudos também indicaram alterações na estrutura superficial do material, conforme observado nas imagens de MEV, onde houve aumento da rugosidade e formação de partículas dispersas, especialmente nas amostras com maiores teores de Pd.

A análise dos espectros de FTIR revela que a dopagem do MoS<sub>2</sub> com paládio (Pd) promove alterações significativas na estrutura e na composição superficial do material. As variações nas bandas observadas, especialmente com o aumento da concentração de Pd, indicam mudanças químicas como a introdução de grupos funcionais adicionais, possíveis oxidações e modificações na adsorção de espécies na superfície.

A presença contínua de bandas características do MoS<sub>2</sub>, mesmo após a dopagem, demonstra a preservação da estrutura base, enquanto os novos picos evidenciam a influência direta do Pd nas propriedades físico-químicas do composto. Assim, a espectroscopia FTIR se mostra uma ferramenta eficaz para monitorar essas modificações estruturais, sendo fundamental para compreender os efeitos da dopagem em materiais semicondutores como o MoS<sub>2</sub>.

O espectro Raman do MoS<sub>2</sub> puro confirmou a presença de uma estrutura cristalina bem definida, evidenciada pelos modos vibracionais característicos E<sub>2</sub><sup>1</sup>g e A<sub>1</sub>g localizados em 386,6cm<sup>-1</sup> e 409,2cm<sup>-1</sup>, respectivamente. A presença desses picos reforçou a qualidade estrutural do material, enquanto os sinais adicionais em regiões de maior deslocamento Raman podem indicar a ocorrência de modos harmônicos ou sobretons, sugerindo interações vibracionais mais complexas. Esses resultados demonstraram a integridade estrutural do MoS<sub>2</sub> e forneceram uma base confiável para comparações com amostras modificadas ou dopadas.

Os resultados experimentais de resistência, resistividade e condutividade elétrica das amostras de MoS<sub>2</sub> apresentaram boa concordância com a literatura, mesmo considerando diferenças na espessura dos materiais analisados. A dopagem com paládio (Pd) promoveu um

aumento expressivo na condutividade elétrica, indicando melhora na mobilidade dos portadores de carga. No entanto, fatores como contornos de grãos, defeitos estruturais e distribuição formação de aglomerados do dopante (observados por MEV) podem limitar esse ganho.

A ausência de tratamento térmico adequado também pode contribuir para a manutenção de uma microestrutura desfavorável à condução elétrica. A aplicação de tratamentos térmicos controlados é apontada como estratégia promissora para otimizar a estrutura e aprimorar as propriedades elétricas do MoS<sub>2</sub> dopado. Apesar dos avanços, os valores de condutividade térmica e coeficiente Seebeck ainda são inferiores ao necessário para aplicações termoelétricas eficientes. Ainda assim, os resultados destacaram o papel crucial da dopagem no controle das propriedades de transporte elétrico, abrindo caminhos para a otimização da figura de mérito termoelétrico ( $ZT$ ) por meio de engenharia de defeitos e dopagem controlada.

## REFERÊNCIAS

- ACAR, M.; GUR, E.; Sputtered 2D transition metal dichalcogenides: from growth to device applications. **rev: Turkish Journal of Physics**, v. 45, n. 3, p. 131-147, 2021.
- AFTAB, U.; An advanced PdNPs@MoS<sub>2</sub> nanocomposite for efficient oxygen evolution reaction in alkaline media. **rev: RSC Adv.**, v. 13, p. 32413–32423, 2023.
- ALAM, H.; RAMAKRISHNA, S.; A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials. **rev: Nano Energy**, v. 2, n. 2, p. 190-212, 2013.
- ALVES, P. P.; A Experiencia de Joule Revisitada. **Dissertação de mestrado** - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2008.
- AM Material. Properties of molybdenum powder. **Disponível em:** [https://am-material.com/pt/news/properties-of-molybdenum-powder/#elementor-toc\\_\\_\\_heading-anchor-2](https://am-material.com/pt/news/properties-of-molybdenum-powder/#elementor-toc___heading-anchor-2). Acesso em: 11 abr. 2025.
- ASCENCIO, F.; Nova Rota para Obtenção de Ligas Titânio-Alumínio. **Dissertação de conclusão graduação** – Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos, São Paulo, 2013.
- ASHRAF, S. et al.; Thermoelectric Properties of n-Type Molybdenum Disulfide (MoS<sub>2</sub>) Thin Film by Using a Simple Measurement Method. **rev: Materials**, v. 12, n. 21, 2019.
- BASTOS, S.; Pulseira para geração de energia. **Dissertação de mestrado** - Universidade do Minho, Braga, 2010.
- BERNARDO, E. C.; Síntese por Deposição Química de Fase Vapor e Caracterização Estrutural do Dissulfeto De Molibdênio. **Dissertação de mestrado** – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2019.
- BRAGA, P. C.; Chemical Vapor Deposition growth of 2D material for Electronic Applications. **Dissertação de Mestrado** – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.
- BROWN, T. L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B. E.; MURPHY, C. J.; Chemistry: The Central Science. **12. ed.** Nova Iorque: Pearson, 2012.
- BURSE, S. R. et al.; Unleashing potential: engineering advancements in two-dimensional MoS<sub>2</sub> for improved energy applications. **rev: Advanced Composites and Hybrid Materials**, v. 8, n. 216, 2025.
- CALLISTER, W. D. Jr.; Materials Science and Engineering: An Introduction. **8. ed.** Hoboken: Wiley, 2007.
- CALLISTER, W.; RETHWISCH, D.; Materials science and engineering: an introduction. **Materials Science and Engineering**, v. 94, 679 p, 2007.

CALLISTER, W. D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. **9. ed.** Hoboken: Wiley, 2014.

CALLEN, H. B. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. **Wiley**, 1985.

CASTAGNET, M.; Avaliação da Compressibilidade de Misturas de Pós de Nióbio e Alumínio Ativadas Mecanicamente. **Dissertação de mestrado** – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CHARVIA, L.; et al.; The Modifications of electronic and optical properties of bulk molybdenum disulfide by oxygen substitution. **IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.**, v. 599, 2019.

CHANG, K.; CHEN, W.; In situ synthesis of MoS<sub>2</sub>/graphene nanosheet composites with extraordinarily high electrochemical performance for lithium ion batteries. **rev. Chemical Communications**, v. 47, n. 14, p. 4252–4254, 2011.

CHIAVERINI, V.; *Tecnologia Mecânica*. **2. ed.** São Paulo: McGraw-Hill, v. 2, 315 p, 1986.

CHIAVERINI, V.; *Metalurgia do pó: Técnicas e produtos*. **3. ed.** São Paulo: Édite Serviços Gráficos e Editora Ltda., 352 p, 1992.

CHIAVERINI, V.; *Metalurgia do pó*. **4. ed.** São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Metariais, 313 p, 2001.

COELHO, R. S. A.; Influência da Moagem de Alta Energia a Adição de Nb na Densificação e Microestrutura de um Compósito WC-Cu. **Dissertação de mestrado** – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

COSTA, N. P.; Propriedades termoelétricas de filmes nanométricos de ligas de telúrio, bismuto, selênio e antimônio produzidos por magnetron sputtering DC. **Tese de doutorado** - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

DANKS, A. E.; HALLB, S. R.; SCHNEPP, Z.; The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. **rev: Materials Horizons**, v. 3, n. 91, p. 91-112, 2016.

DICKINSON, R. G.; PAULING, L.; Calculated from ICSD using POWD-12++. **Journal of the American Chemical Society**, v. 45, p. 1466, 1923.

DOUMERC, J. P.; et al.; Transition-Metal Oxides for Thermoelectric Generation. **rev: Journal of Electronic Materials**, v. 38, n. 7, p. 1078-1082, 2009.

DOVE, M. T. *Structure and dynamics: an atomic view of materials*. **Oxford University Press**, v. 1, 2003.

EXODO CIENTÍFICA. Enxofre em pó puro 500g. **Disponível em:** <https://exodocientifica.com.br/produto/enxofre-em-po-puro-500g/>. Acesso em: 14 abr. 2025.

FERGUS, J. W.; Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion. **rev: Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 3, p. 525-540, 2012.

FERREIRA, A. S. Efeito do Tamanho e Formato dos Pós Metálicos no Processo de Compactação na Metalurgia do Pó. **Monografia de Graduação** – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2022.

FILHO, C. A. N.; OLIVEIRA, H, P.; Molybdenum-based compounds for environmental remediation: a review Compuestos a base de molibdeno para la remediación ambiental: una revisión. **rev. Research, Society and Development**, v. 10, n. 3, 2021.

FRAGA, A. L. S.; Nanoestruturas de dissulfeto de molibdênio: síntese e caracterização para produção de hidrogênio. **Dissertação de mestrado** – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.

GEIM, A. K.; GRIGORIEVA, I. V.; Van der Waals heterostructures. **rev: Nature**, v. 499, n. 7459, p. 419–25, 2013.

GERMAN, R. M.; Powder metallurgy of iron and steel, New York, N.Y.: John Wiley & Sons Inc, **1. ed.**, v. 2, 1998.

GOLDSMID, H. J. Introduction to Thermoelectricity. **Springer**, 2010.

GONÇALVES, L.; Microsistema termoelétrico baseado em teluretos de bismuto e antimônio. **Tese de Doutorado** - Universidade do Minho, Guimarães, 2008.

GROOVER, M. P.; Fundamentals of Modern Manufacturing: Materials, processes and Systems. USA: John Wiley & Sons, **4. ed.**, 1012 p., 2010.

GROOVER, M. P.; Introdução dos processos de fabricação. **1. ed.** Rio de Janeiro: LTC, 737p., 2014.

GROSSI, L. J.; Estudo da influência do tempo da moagem na obtenção da liga Cu-13Al 4Ni via Metalurgia do Pó. **Dissertação de mestrado** – Universidade de Brasília, Brasília, 2016.

GUO, H. H.; et al.; Theoretical study of thermoelectric properties of MoS<sub>2</sub>. **rev. Chin. Phys. B.** v. 23, n. 1, 2014.

HAO, L. Z.; et al.; Enhanced photovoltaic characteristics of MoS<sub>2</sub>/Si hybrid solar cells by metal Pd chemical doping. **rev: RSC Advances**, v. 00, p. 1-6, 2015.

JIANG, J.; et al.; Defect Engineering in 2D Materials: Precise Manipulation and Improved Functionalities. **rev: Research: A science partner journal**, v. 19, p. 1-14, 2019.

KABEL, J.; et al.; Molybdenum disulfide quantum dots: properties, synthesis, and applications. **rev: C (Basel)**, v. 7, n. 45, 2021.

KAKIMOTO, L. C. Efeito Peltier-Seebeck: gerando eletricidade por diferença de temperatura. **Trabalho de conclusão de curso** - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

KARKI, S.; Structural and Electronic Properties of Palladium and Palladium Doped

Graphene. **rev: International Journal of Scientific Research in Physics and Applied Sciences**, v.11, n.5, p.37-42, 2023.

KIM, S.; et al.; High-mobility and low-power thin-film transistors based on multilayer MoS<sub>2</sub> crystals. **rev. Nat Commun**, v. 3, 2012.

KITTEL, C.; Introduction to Solid State Physics. **8. ed.** Hoboken: Wiley, 2005.

KRISHNAN, U.; et al.; A synoptic review os MoS<sub>2</sub>: synthesis to applications. **rev: Superlattices and Microstructure**, 2019.

KUC, A.; Low-dimensional transition-metal dichalcogenides. **rev: Chemical Modeling**, v. 11, p. 1–29, 2015.

LIU, C.; et al. Adsorption of heavy metals on molybdenum disulfide in water: A critical review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 292, p. 111390, 2019.

LIU, Y.; et al.; Sustainable energy and semiconductors: A bibliometric investigation. **rev: Sustainability**, v. 16, n. 15, 2024.

LUO, Z.; Chemically activating MoS<sub>2</sub> via spontaneous atomic palladium interfacial doping towards efficient hydrogen evolution. **rev. NATURE COMMUNICATIONS**, v. 9, n. 2120, p. 1-8, 2018.

LUO, Z.; et al.; Creating high-entropy single atoms on transition disulfides through substrate-induced redox dynamics for efficient electrocatalytic hydrogen evolution. **rev: Angewandte Chemie**, v. 136, n. 32, 2024.

MANZELI, S.; D.; et al.; 2D transition metal dichalcogenides. **rev: Nat. Mater.**, v. 2, 2017.

MARTINS, G.; Síntese e caracterização de pontos quânticos de MoS<sub>2</sub>. **Trabalho de Conclusão de curso** – Universidade de Brasília, Brasília, 2022.

MARTINS, J.; Thermoelectric Exhaust Energy Recovery with Temperature Control through Heat Pipes. **SAE International**, 2011.

MATERIAL PROPERTIES. Paládio: propriedades, preço, aplicações e produção. **Disponível em:** <https://material-properties.org/pt-br/paladio-propriedades-preco-aplicacoes-producao/>. Acesso em: 11 abr. 2025.

MATTHEWS, T.; et al.; Improving the electrocatalytic activity of Pd nanoparticles through electronic coupling interaction with a Ni<sub>2</sub>P–MoS<sub>2</sub> hybrid support for ethanol electro-oxidation in an alkaline medium. **rev: Sustainable Energy & Fuels**, 2025.

MAXIMIANO, R. V. Espectroscopia de Campo-Próximo e Sistema Bidimensionais. **Dissertação de Mestrado** – Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

MISSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; Inorganic Chemistry. **5. ed.** Nova Iorque: Pearson, 2013.

MINDAT. Amostra de paládio do Córrego Bom Sucesso, Minas Gerais, Brasil. **Disponível**

em: <https://www.mindat.org/min-3067.html>. Acesso em: 3 abr. 2025.

MINNICH, A. J.; et al.; Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. **rev: Energy & Environmental Science**, v. 2, n. 5, p. 466-479, 2009.

MORO, B.; AURAS, A. P.; Processos de fabricação: Metalurgia do pó e o futuro da indústria. Centro Federal de Educação Tecnológica de Santa Catarina: Gerência educacional de metal mecânica curso técnico de mecânica industrial, Florianópolis. 2007. **Disponível em:** [http://norbertocefetsc.pro.br/elm/wp-content/uploads/2014/09/metalurgia\\_dopo.pdf](http://norbertocefetsc.pro.br/elm/wp-content/uploads/2014/09/metalurgia_dopo.pdf). Acesso em: 07 mar. 2025.

MOURA, J. A. S. Filmes manométricos de FeN e AlN crescidos por sputtering e aplicações do efeito Peltier. **Tese de doutorado** - Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte, Natal, 2010.

MUSEU HEINZ EBERT. Molibdenita (Molybdenite). **Disponível em:** <https://museuhe.com.br/mineral/molibdenita-molybdenite/>. Acesso em: 4 abr. 2025.

NAMITA.; ALAM, N.; ANSAR, J. R.; Utilization of Palladium-Doped MoS<sub>2</sub> Hybrid Structures for the Micro-Trace Detection of Arsenic (III) Ions. **rev: International Journal of Science and Research**, v. 14, n. 4, p. 776-783, 2025.

NEVES, M. D. M.; Sinterização de misturas de pós de ligas de ferro para aplicações automotivas. **Tese de doutorado** - Curso de Tecnologia Nuclear-materiais, Ipen, São Paulo, 2005.

OHTA, H.; SUGIURA, K.; KOUMOTO, K.; Recent progress in oxide thermoelectric materials: p-type Ca<sub>3</sub>Co<sub>4</sub>O<sub>9</sub> and n-type SrTiO<sub>3</sub>. **rev: Inorganic Chemistry**, v. 47, n. 19, p. 8429-8436, 2008.

QIU, H.; Two-dimensional materials for future information technology: status and prospects. **rev: SCIENCE CHINA: Information Sciences**, v. 67, n. 6, p. 160400:1–160400:147, 2024.

QUIRÓS-OVIES, R.; et al.; Chemically-Linked Heterostructures of Palladium Nanosheets and 2H-MoS<sub>2</sub>. **rev: Small**, p. 2406030, 2024.

RADISAVLJEVIC, B.; et al.; Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors. **rev: Nat Nanotechnol**, v. 6, p. 147–150, 2011.

RAI, A. et al. Progress in contact, doping and mobility engineering of MoS<sub>2</sub>: an atomically thin 2D semiconductor. **rev. Crystals**, v. 8, n. 316, p. 1-84, 2018.

RAHMAN, MD. H.; CHOWDHURY, E. H.; HONG. S.; High temperature oxidation of monolayer MoS<sub>2</sub> and its effect on mechanical properties: A ReaxFF molecular dynamics study. **rev: Surfaces and Interfaces**, v. 26, p. 101371, 2021.

RAYNER-CANHAM, G.; OVERTON, T. Descriptive Inorganic Chemistry. **6. ed.** W. H Freeman, 2013.

RODRIGUEZ, C. L. C.; Dissulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>) bidimensional como carga para

matrizes poliméricas. **Tese de Doutorado** – Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2020.

ROWE, D. M.; **Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano**. CRC Press, 2018.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. Unesp, 2008.

SANTOS, L. P. E.; Estudo da aplicação e desenvolvimento de um gerador termoelétrico para cogeração em automóveis. **Dissertação de mestrado** - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2020.

SCHWARTZKOPF, P.; Powder metallurgy: its physics and applications. **Macmillan**, New York, 1947.

SciELO Brazil. A contribuição do brasil para a descoberta de um novo elemento químico - o paládio. **Disponível em:** <https://www.scielo.br/j/abc/a/XYZ>. Acesso em: 3 abr. 2025.

SIGMA-ALDRICH CO. LLC. Ficha de informação de segurança de produto químico: Acetilacetato de Paládio (II), 99%. Versão 6.3. São Paulo: Sigma-Aldrich Brasil Ltda., 25 abr. 2023. **Disponível em:** <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/209015?srltid=AfmBOor-7Pnl5GIDJ0AbMuK5XvWvwDtnLrAOcMn9XY6KfChqMNt0Z35Y>. Acesso em: 12 feb. 2025.

SLACK, G. A.; The Thermal Conductivity of Nonmetallic Crystals. **rev: In: Solid State Physics**. New York: Academic Press, v. 34, p. 1-69, 1979.

SLACK, G. A.; **Handbook of Thermoelectrics**. Boca Raton: CRC, p. 407–440, 1995.

SNYDER, G. J.; TOBERER, E. S.; Complex thermoelectric materials. **rev: Nature Materials**, v. 7, n. 2, p. 105-114, 2008.

SOUZA, C. R. S.; Estudo computacional de propriedades físico-químicas de complexos de paládio com potencial antitumoral. **Trabalho de Conclusão de Curso** - Instituto de Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Macaé, 2022.

UCHIDA, K.; et al.; Observation of the Spin Seebeck Effect. **rev: Nature**, v. 455, p. 778–781, 2008.

UPADHYAYA, G. S.; Powder metallurgy technology. **1. Ed.** CAMBRIDGE INTERNATIONAL SCIENCE PUBLISHIN, 2002.

VIKRAMAN, H. K.; et al.; Highly selective, room-temperature triethylamine sensor using humidity-resistant novel TiZn alloy nanoparticles-decorated MoS<sub>2</sub> nanosheets. **rev: Small**, v. 21, n. 1, p. 2408500, 2025.

WANG, W.; et al.; Engineering Pt–S–Mo and Pd–S–Mo sites in hierarchical porous MoS<sub>2</sub> for boosted oxygen reduction activity in microbial fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 598, p. 234143, 2024.

WebElements. Palladium - Historical Information. Acesso em 3 de abril de 2025. **Disponível**

**em:** <https://www.webelements.com/palladium/history.html>.

WU, M.; et al.; Molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ) as a co-catalyst for photocatalytic degradation of organic contaminants: A review. **rev: Process Safety and Environmental Protection**, v. 118, p. 40–58, 2018.

XAVIER, P. H.; Preparação de cerâmicas nanoestruturadas de  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  para aplicação em dispositivos termoelétricos. **Dissertação de mestrado** - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2018.

YUAN, Y. J.; et al.; Constructing anatase  $\text{TiO}_2$  nanosheets with exposed (001) facets/layered  $\text{MoS}_2$  two-dimensional nanojunctions for enhanced solar hydrogen generation. **rev: ACS Catalysis**, v. 6, n. 2, p. 532–541, 2016.

YU, Z.; et al.; Analyzing the carrier mobility in transition-metal dichalcogenide  $\text{MoS}_2$  field-effect transistors. **rev: Adv. Funct. Mater.** v. 27, 2017.

ZHANG, J.; GU, M.; CHEN, X.; Supercapacitors for renewable energy applications: A review. **rev: Micro and Nano Engineering**, v. 21, p. 100229, 2023.

**APÊNDICE A – Programa desenvolvido no Python em conjunto com o equipamento  
Keithley 2612A, utilizado para calcular a curva I-V**

```
# -*- coding: utf-8 -*-
"""
Antes de rodar pela primeira vez, instalar a biblioteca: pip install keithley2600
"""

from keithley2600 import Keithley2600
import time
import matplotlib.pyplot as plt
import datetime

# Endereço IP do instrumento
ip_address = '169.254.0.1'

# Obter data e hora atual para criar um nome de arquivo exclusivo
current_datetime = datetime.datetime.now()
file_name = f'curva_IV_MoS2_{current_datetime.strftime("%Y-%m-%d_%H-%M-%S")}.dat'

# Tensão inicial, final e passo
voltage_start = -10.0 # Tensão inicial (em volts)
voltage_end = 10.0 # Tensão final (em volts)
voltage_step = 0.05 # Passo de tensão (em volts)

# Número de ciclos
num_cycles = 1

# Inicializar o instrumento
k = Keithley2600(f'TCPIP0::{ip_address}::INSTR')

# Configurar a saída do SMUA
k.smua.source.output = k.smua.OUTPUT_ON
k.smua.source.levelv = voltage_start # Configurar a tensão inicial
# Listas para armazenar os dados IV
voltages = []
currents = []

# Abrir o arquivo para salvar os dados IV
with open(file_name, 'w') as file:
    file.write('Voltagem (V)\tCorrente (A)\n')

    # Loop para varrer a curva IV
    voltage = voltage_start
    while voltage <= voltage_end:
        k.smua.source.levelv = voltage # Configurar a tensão de saída
        time.sleep(0.5) # Aguardar um breve momento para a estabilização
        voltage_measured = k.smua.measure.v()
        current_measured = k.smua.measure.i()
        print(voltage_measured, current_measured)

        # Armazenar os valores em listas
        voltages.append(voltage_measured)
        currents.append(current_measured)

        voltage += voltage_step # Incrementar a tensão de acordo com o passo

    # Escrever os valores no arquivo .dat
    file.write(f'{voltage_measured}\t{current_measured}\n')

# Fechar o arquivo
file.close()
```

```
# Desligar a saída do SMUA
k.smua.source.output = k.smua.OUTPUT_OFF

# Plotar o gráfico da curva IV sem aplicar o filtro de média móvel
plt.figure(figsize=(8, 6))
plt.plot(voltages, currents, marker='o')
plt.xlabel('Tensão (V)')
plt.ylabel('Corrente (A)')
plt.title('Curva IV')
plt.grid(True)
plt.show()
```

**APÊNDICE B – Programa desenvolvido no Python utilizado para obter os parâmetros de resistência ( $R$ ), resistividade elétrica ( $\rho$ ) e condutividade elétrica ( $\sigma$ ) pelo método dos quatro pontos.**

```

from keithley2600 import Keithley2600
import numpy as np
import time
import csv
import os
from datetime import datetime

# ✍ CONFIGURAÇÕES DO USUÁRIO (edite aqui)
nome_amostra = "MoS2_2Pd"
espacamento_mm = 1.5 # Espaçamento entre pontas em milímetros
corrente_inicial_uA = 10 # Corrente inicial ( $\mu\text{A}$ )
corrente_final_uA = 100 # Corrente final ( $\mu\text{A}$ )
numero_pontos = 10 # Número de pontos da varredura

# Conversões e preparos
espacamento_m = espacamento_mm / 1000 # mm  $\rightarrow$  metros
correntes = np.linspace(corrente_inicial_uA * 1e-6,
                        corrente_final_uA * 1e-6,
                        numero_pontos)

# Constante geométrica para 4 pontas (filme fino)
fator_geometrico = (np.pi * espacamento_m) / np.log(2) #  $\approx 4.532 * s$ 
# ▶ Inicia conexão com o equipamento
k = Keithley2600('TCPIP0::169.254.0.1::INSTR')

# Configuração do canal SMUA
k.smua.source.func = k.smua.OUTPUT_DCAMPS
k.smua.source.rangei = 1e-3
k.smua.source.limitv = 20

# 🏁 Começo da medição
print(f"\n Iniciando medição da amostra '{nome_amostra}'")
print(f"Espaçamento entre pontas: {espacamento_m:.3e} m")
print(f"Corrente: {corrente_inicial_uA}  $\mu\text{A}$   $\rightarrow$  {corrente_final_uA}  $\mu\text{A}$  em {numero_pontos} pontos\n")

resultados = []

for i in correntes:
    k.smua.source.leveli = i
    k.smua.source.output = k.smua.OUTPUT_ON
    time.sleep(0.3)

    V = k.smua.measure.v()
    I = k.smua.measure.i()
    R = V / I if abs(I) > 1e-12 else float('inf')
    rho = fator_geometrico * R
    sigma = 1 / rho if rho != 0 else 0

```

```

resultados.append((I, V, R, rho, sigma))

print(f"I = {I:.3e} A | V = {V:.3e} V | R = {R:,.2f} Ω | ρ = {rho:.3e} Ω·m |
σ = {sigma:.3e} S/m")

    k.smua.source.output = k.smua.OUTPUT_OFF
    time.sleep(0.2)

# --- REMOVIDO k.close() pois não existe na biblioteca ---

# Salvando os dados
timestamp = datetime.now().strftime("%Y-%m-%d_%H-%M-%S")
arquivo_saida = f"{nome_amostra}_resistividade_{timestamp}.csv"

with open(arquivo_saida, mode='w', newline='') as file:
    writer = csv.writer(file)
    writer.writerow(["Corrente (A)", "Tensão (V)", "Resistência (Ohm)",
"Resistividade (Ohm·m)", "Condutividade (S/m)"])
    writer.writerows(resultados)

print(f"\n Medição finalizada e salva em:\n{os.path.abspath(arquivo_saida)}\n")

```