Universidade Federal de Ouro Preto

Programa de Pós-Graduação em Ciências
Física de Materiais

Dissertação

Caracterização de Sulfeto de Antimônio bidimensional por Microscopia de Varredura por Sonda

ATÁLIA JÚLIO BENEDITO

Ouro Preto
2022

UFOP

ATÁLIA JÚLIO BENEDITO

Caracterização de Sulfeto de Antimônio bidimensional por Microscopia de Varredura por Sonda

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física de Materiais – FIMAT da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestra em Ciências.

Orientadora: *Prof.ª Dra. Ana Paula Moreira Barboza*
Coorientadora: *Prof.ª Dra. Elisângela Silva Pinto*

OURO PRETO - MG
2022

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

B463c Benedito, Atália Júlio.
Caracterização de Sulfeto de Antimônio bidimensional por Microscopia de Varredura por Sonda. [manuscrito] / Atália Júlio Benedito. - 2022.
71 f.: il.: color., gráf..

Orientadora: Profa. Dra. Ana Paula Moreira Barboza.
Coorientadora: Profa. Dra. Elisângela Silva Pinto.
Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Ciencias.
Área de Concentração: Física de Materiais.

1. Materiais 2D. 2. Microscopia de Varredura por Sonda. 3. Sulfeto de antimônio. I. Barboza, Ana Paula Moreira. II. Pinto, Elisângela Silva. III. Universidade Federal de Ouro Preto. IV. Título.

CDU 501:620

Bibliotecário(a) Responsável: Luciana De Oliveira - SIAPE: 1.937.800

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
REITORIA
INSTITUTO DE CIENCIAS EXATAS E BIOLOGICAS
PROGRAMA DE POS-GRADUACAO EM CIENCIAS/FISICA DE MATERIAIS

FOLHA DE APROVAÇÃO

Atália Júlio Benedito

Caracterização de Sulfeto de Antimônio Bidimensional por Microscopia de Varredura por Sonda

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Mestre

Aprovada em 01 de setembro de 2022.

Membros da banca

Dra. Ana Paula Moreira Barboza - Orientadora (Universidade Federal de Ouro Preto)
Dra. Jaqueline dos Santos Soares - (Universidade Federal de Ouro Preto)
Dra. Ingrid David Barcelos - (Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais)

Ana Paula Moreira Barboza, orientadora do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 01/11/2022.

Documento assinado eletronicamente por **Mariana Cristina Moreira Souza**, **ASSISTENTE EM ADMINISTRACAO**, em 01/11/2022, às 09:39, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

Documento assinado eletronicamente por **Ana Paula Moreira Barboza**, **PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 01/11/2022, às 14:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015.

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0 , informando o código verificador **0420405** e o código CRC **20A1C245**.

R. Diogo de Vasconcelos, 122, - Bairro Pilar Ouro Preto/MG, CEP 35402-163
Telefone: - www.ufop.br

“Aos meus pais, Paulo Roberto e Maria Cristina”

AGRADECIMENTOS

A vida é uma dádiva de Deus, agradeço a ele por me proporcionar o equilíbrio nessa caminhada, por me guiar pelo caminho do bem, pela sabedoria e perseverança.

Agradeço aos meus pais Paulo Roberto e Maria Cristina, pelos ensinamentos e incentivo e pela minha existência.

À minha família por acompanhar o meu processo e estar sempre ao meu lado, grata pelo amparo.

Agradeço à minha tia Margarida pelas palavras de conforto e confiança, pelo amor e carinho.

À minha orientadora Ana Paula Moreira Barboza e coorientadora Elisângela Silva Pinto pela atenção e apoio no processo de orientação, por sempre demonstrarem empenho, pela compreensão e humanidade, gratidão!

Aos amigos que conquistei no decorrer do mestrado, aos companheiros de laboratório, pelos momentos que compartilhamos juntos, pelos desafios, pelas incansáveis xícaras de café e pelos sorrisos, em especial Wflander, Nathany, Felipe e Joel.

Aos meus amigos de longa data pelo incentivo, compreensão e companheirismo, em especial Vinicius e Ana Carolina.

Aos prof.º Matheus Matos do Departamento de Física da UFOP e Mário Mazzoni do departamento de Física da UFMG pela colaboração com os cálculos teóricos.

Ao grupo da Microscopia e SCNano pela ajuda e apoio. Ao laboratório de nanoscopia da UFMG, ao NanoLab, e ao departamento de pós-graduação do FIMAT e todos os seus membros por me guiarem nesta trajetória e contribuírem para o meu conhecimento.

À Universidade Federal de Ouro Preto, CAPES, PROPPI, FAPEMIG e CNPq, pela oportunidade e apoio financeiro.

À todos que fizeram parte da minha formação de forma direta ou indireta, meu muito obrigada!

Por fim, agradeço a mim mesma por trilhar o caminho do conhecimento, superando os desafios e seguindo os meus objetivos.

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

RESUMO

Materiais em escala nanométrica apresentam diferentes propriedades se comparados às suas propriedades em escala macroscópica. Tais propriedades podem estar intercaladas entre aquelas associadas ao nível atômico (ou molecular). Logo, há um grande desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados, não só na área de pesquisa acadêmica, como também, em setores que empregam alta tecnologia, na indústria eletrônica, aeroespacial e de embalagens, por exemplo. Uma linha de pesquisa que vem crescendo na área científica são os chamados materiais bidimensionais. A inspiração para a busca por novos materiais nessa dimensão se deve ao interesse na descoberta de propriedades capazes de modificar sistemas que conhecemos atualmente. Este projeto buscou investigar, pela primeira vez, um novo material bidimensional: o sulfeto de antimônio (Sb_2S_3) utilizando principalmente técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda. O objetivo foi verificar desde os processos de obtenção do material, na escala nanométrica, até o estudo de suas propriedades morfológicas, elétricas e ópticas. Os resultados alcançados nos permitem afirmar que o sulfeto de antimônio bidimensional tem grande potencial para aplicações em dispositivos fotossensíveis na escala nanométrica.

Palavras-Chave: materiais 2D; Microscopia de Varredura por Sonda; sulfeto de antimônio; propriedades ópticas; propriedades elétricas.

ABSTRACT

Nanoscale materials have different properties compared to their properties on a macroscale. Such properties can be mixed between those associated with the atomic (or molecular) level. There is a great development of new nanostructured materials since in the academic area until in areas that employ high technology, in the electronics, aerospace and packaging industries, for example. A new line of research in the scientific area is the so-called two-dimensional nanostructured materials. The inspiration for the search for new materials, in such dimension, is the interest in new properties to modify systems that we know today. In this project we investigate, for the first time, a new two-dimensional material: the antimony sulfide (Sb_2S_3) using Scanning Probe Microscopy techniques. The objective is study since processes to produce the material, at nanoscale, to the study of its morphological, optical and electric properties. The side effects allow us that the anti-two-dimensional has great potential for applications in photosensitive devices at the nanometer scale.

KEYWORDS: 2D materials; Scanning Probe Microscopy; antimony sulfide; optical properties; electrical properties.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 11

REFERÊNCIAS 12

CAPÍTULO 1 – MATERIAIS BIDIMENSIONAIS 14

1.1 INTRODUÇÃO 15

1.2 OUTROS MATERIAIS BIDIMENSIONAIS ALÉM DO GRAFENO 19

1.3 CLASSIFICAÇÃO DE DIFERENTES MATERIAIS 2D 22

1.3.1 Sulfeto de antimônio 22

1.4 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 1 28

CAPÍTULO 2 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS 34

2.1 MICROSCOPIA DE VARREDURA POR SONDA 35

2.2 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA 37

2.2.1 Modo Contato 38

2.2.2 Modo Não-Contato 39

2.2.3 Modo Contato Intermitente 40

2.3 MICROSCOPIA DE FORÇA ELÉTRICA 41

2.3.1 ANÁLISE DO SINAL ELÉTRICO: EFM 42

2.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X 44

2.5 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 2 46

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES 48

3.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS 49

3.1.1 Difração de Raios – X 49

3.1.2 Estrutura de Sb_2S_3 49

3.1.3 Obtenção das amostras 53

3.1.4 Microscopia Óptica 55

3.1.5 Microscopia de Varredura por Sonda 55

3.1.5.1 Microscopia de Força Atômica 56

3.1.5.2 Microscopia de Força Elétrica 58

3.2 MODELO FENOMENOLÓGICO 64

3.3 CONCLUSÕES PARCIAIS 65

3.4 REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 3 66

CAPÍTULO 4 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS 68

4.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS 69

INTRODUÇÃO

O emprego dos materiais para proteção, alimentação, moradia, vestimenta, contribuem para a sobrevivência e ascendência das espécies. A aplicação de diferentes materiais tornou-se útil em todas as atividades humanas. Execuções simples do dia a dia como, dirigir um automóvel, um tratamento na pele e cabelo [1], acender uma lâmpada, envolvem um grande número de materiais com diferentes propriedades. A exploração, o controle, o desenvolvimento e utilização desses materiais estão diretamente ligados a aspectos ambientais, demográficos e socioeconômicos, além de influenciar na evolução social [2].

As propriedades dos materiais mudam conforme a dimensionalidade dos mesmos [3]. Os nanomateriais e nanoestruturas, são materiais que apresentam pelo menos uma de suas dimensões características compreendidas entre 1-100 nanometros (nm). Nesse regime apresentam uma alta razão superfície-volume, que desempenha um papel importante, uma vez que, a grande área superficial permite a aplicação ou integração deles em dispositivos eletrônicos como, sensores, transistores, *smartphones*, diodos emissores de luz, dentre outros. Além disso, o avanço na fabricação de objetos em nanoescala, a partir da redução do tamanho total de sua estrutura, busca manipular os materiais em diferentes formas, tamanhos, arranjos e composições [4,5]. Sendo assim, há um avanço no desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados, não só na área de pesquisa acadêmica, como também, em setores que empregam alta tecnologia. Nota-se um crescimento em pesquisas referentes a esses materiais na literatura, que demonstram as suas aplicabilidades e expectativas para um futuro tecnológico [6-8].

O comportamento particular presente nos materiais em escala nanométrica é o que tem atraído diversas áreas do conhecimento científico-tecnológico. A nanociência é um termo que surgiu devido a uma elevada produção de pesquisas no meio acadêmico envolvendo os nanomateriais, principalmente pelo desenvolvimento de técnicas modernas de análises. Já a nanotecnologia está relacionada à aplicação dessas propriedades para melhor utilização das mesmas em sistemas otimizados [9-11].

Os materiais nanoestruturados em duas dimensões (2D) possuem uma dimensão na escala nanométrica e as outras duas dimensões em escala igual ou superior a micrométrica. Desde a observação experimental do grafeno em 2004, primeiro material 2D a induzir um avanço científico-tecnológico devido às suas propriedades físico-químicas, os pesquisadores têm se empenhado no desenvolvimento de uma gama de materiais bidimensionais. Com isso, muitos

novos materiais são adicionados à biblioteca de materiais 2D, categorizados com base em suas estruturas [12].

Quase todos os átomos na superfície desses materiais bidimensionais são expostos após a sua produção. A elevada razão superfície-volume desses materiais 2D intensifica, significativamente, suas reatividades físico-químicas e influencia nos efeitos de confinamento quântico [12]. Consequentemente, essas estruturas 2D ultrafinas podem ter propriedades eletrônicas, fotônicas, magnéticas e/ou catalíticas únicas que diferem de suas formas *bulk*, dotando-as de vantagens notáveis nas aplicações [13-15].

Esta pesquisa buscou investigar propriedades elétricas e ópticas de um material mecanicamente esfoliável: o sulfeto de antimônio - Sb_2S_3 (também conhecido como antimonita ou estibina). As análises foram feitas, majoritariamente, utilizando técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda. O trabalho está dividido em 3 capítulos. No Capítulo 1 têm-se a revisão bibliográfica referente aos materiais 2D mais estudados na atualidade e as suas aplicações em diferentes áreas, além disso, será apresentado o sulfeto de antimônio a ser estudado em sua forma bidimensional. O Capítulo 2 apresenta as técnicas experimentais que serão utilizadas para caracterização do mesmo. Já no Capítulo 3 serão apresentados os resultados observados e as discussões relativas às mesmas. Segue-se a isso considerações e perspectivas decorrentes dessa pesquisa.

REFERÊNCIAS

[1] N. C. S. Silva, *et al*. *Nanotecnologia Aplicada aos Cosméticos*. ÚNICA Cadernos Acadêmicos, **2**, 2019.

[2] A. J. G. Zarbin. *Química de (nano) materiais*. Química Nova, **30**, 1469, 2007.

[3] N. M. Kovalchuk, V. M. Starov. *Aggregation in colloidal suspensions: Effect of colloidal forces and hydrodynamic interactions.* Advances in Colloid and Interface Science **99**, 179, 2012.

[4] E. F. Marques. *Da nanociência à nanotecnologia*. Revista de Ciência Elementar, **2**, 2014.

[5] N. Wongkaew, *et al*. *Functional nanomaterials and nanostructures enhancing electrochemical biosensors and lab-on-a-chip performances: recent progress, applications, and future perspective*. Chemical Reviews, **119**, 120, 2018.

[6] F. Zhao, Y. Shi, L. Pan, G. Yu. *Multifunctional Nanostructured Conductive Polymer Gels: Synthesis, Properties, and Applications*. Accounts of Chemical Research, **50**, 1734, 2017.

[7] N. E. Prasad, R. J. H. Wanhill. *Aerospace Materials*. Springer: Singapore, 2017.

[8] A. C. S. Almeida, *et al*. *Aplicação de nanotecnologia em embalagens de alimentos*. Polímeros, **25**, 89, 2015.

[9] H. S. Ferreira, M. do C. Rangel. *Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise.* Química Nova, **32**, 1860, 2009.

[10] M. P. Paschoalino, G. P. S. Marcone, W. F. Jardim. *Os nanomateriais e a questão ambiental.* Química Nova, **33**, 421, 2010.

[11] I. M. Oliveira, *et al*. *Automontagem de Nanopartículas Metálicas, um Importante Processo para o Desenvolvimento de Novos Materiais e Dispositivos Nanoestruturados.* Rev. Virtual Quim., **12**, 2020.

[12] K. Khan, *et al*. *Recent developments in emerging two-dimensional materials and their applications.* Journal of Materials Chemistry C, **8**, 387, 2020.

[13] Q. Wu and Y. J. Song. *The environmental stability of large size and single-crystalline antimony flakes grown by chemical vapor deposition on SiO2 substrates*. Chem. Commun., **54**, 9671, 2018.

[14] A. Nourbakhsh, *et al*. *Beyond-CMOS Technologies for Next Generation Computer Design.* Springer, **43**, 2019.

[15] K. Khan, *et al*. *Recent advances in two-dimensional materials and their nanocomposites in sustainable energy conversion applications*, Nanoscale, **11**, 21622, 2019.

Capítulo 1 – Materiais bidimensionais

Neste capítulo, apresentaremos uma breve revisão bibliográfica sobre materiais 2D da atualidade e as suas aplicações em diferentes áreas. Por último apresentamos o Sulfeto de Antimônio: material 2D a ser estudado.

1.1 Introdução

Os materiais a granel, também conhecidos como *bulk*, são aqueles que apresentam dimensões macroscópicas, visíveis a olho nu. Já os materiais de baixa dimensão (*low dimension* - LD) possuem pelo menos uma de suas dimensões na escala nanométrica e as outras na escala micro ou macrométrica. Uma das consequências dessa dimensão nanométrica, é que esses materiais apresentam propriedades originadas do confinamento quântico, o que proporciona aos pesquisadores a possibilidade de estudar as propriedades do material em nível atômico. Os LD podem ser divididos em três categorias: materiais bidimensionais (2D), unidimensionais (1D) e zero-dimensionais (0D), sendo que os materiais 2D possuem uma de suas dimensões na escala nanométrica, os materiais 1D possuem duas dimensões na escala nanométrica e os materiais 0D possuem as três dimensões na escala nanométrica, como retratado na Figura 1.1 [1].

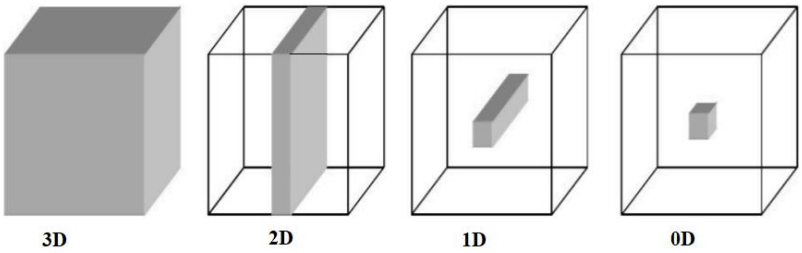

Figura 1.1. Representação esquemática da distribuição das dimensões geométricas para os nanomateriais. Adaptado de [2].

Os materiais 2D, também chamados bidimensionais, são materiais que possuem uma estrutura cristalina característica, ligada à organização dos átomos, e que receberam esse nome por possuírem espessura no limite de uma ou poucas camadas de átomos, como representado na Figura 1.2.

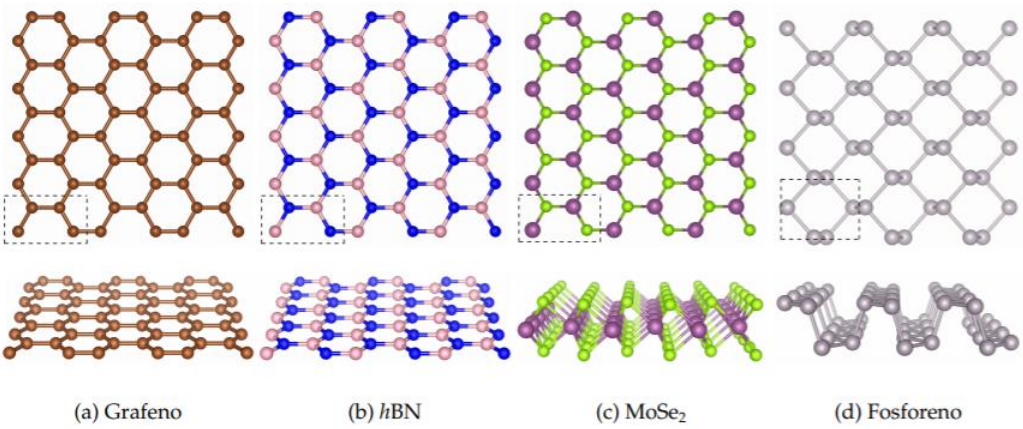

Figura 1.2. Alguns materiais bidimensionais conhecidos: grafeno, nitreto de boro hexagonal (hBN), disseleneto de molibdênio ($MoSe_2$) e fosforeno. Retirada de [3].

Em 2004, pesquisadores conseguiram isolar a primeira camada de átomos de carbono, o grafeno, utilizando o processo de esfoliação mecânica [4]. Desde então, muitos outros materiais vêm sendo descobertos e aplicados em diferentes áreas. A criação de sensores e de materiais compósitos, a partir de materiais 2D, são exemplos dessas aplicações e têm produzido grande avanço no campo tecnológico [5, 6].

O prêmio Nobel do ano de 2010 foi concedido aos pesquisadores Andre Geim e Konstantin Novoselov, da Universidade de Manchester, pelos experimentos realizados com grafeno no ano de 2004. O método conhecido como esfoliação mecânica, permitiu extrair camadas finas de um cristal de grafite, com o auxílio de uma fita adesiva [4,7,8]. A Figura 1.3 mostra a estrutura do grafite (a) e sua monocamada (b).

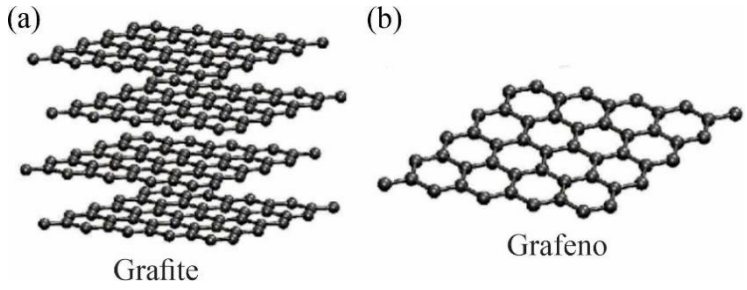

Figura 1.3. (a) Estrutura do grafite e (b) estrutura do grafeno. Adaptado de [9].

O grafeno é constituído de uma monocamada plana de átomos de carbono, que formam células de estruturas hexagonais, como exposto na Figura 1.4. Os átomos hibridizados na forma sp^2 resultam em um elétron livre por átomo de carbono no orbital *p*. Essa estrutura fornece ao

grafeno propriedades mecânicas e elétricas, dependentes do número de camadas e da forma como são empilhadas [10].

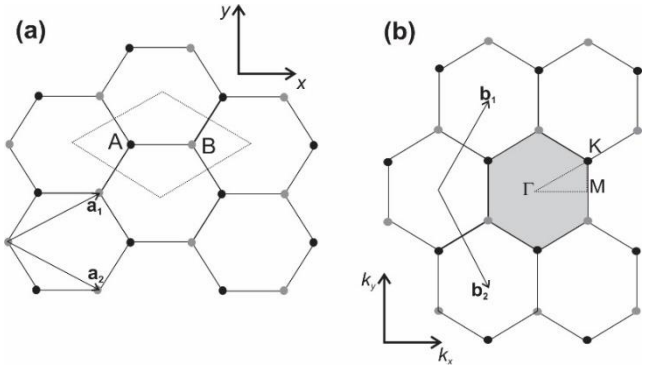

Figura 1.4. (a) Célula unitária e (b) primeira zona de Brillouin de uma folha de grafeno. Cada ponto preto ou cinza na figura representam átomos da rede hexagonal do grafeno [11].

Para essa dimensionalidade, na qual temos uma espessura extremamente pequena e a razão superfície/volume grande, os portadores de carga podem ser considerados elétrons "sem massa" ou férmions de Dirac. Os elétrons se comportam como uma partícula relativística, deslocando-se a uma velocidade de aproximadamente 10^6 m/s [4,10]. Esse comportamento tornou o grafeno ideal para estudar efeitos relativísticos na matéria condensada [12]. Além disso, a banda de condução e valência se tocam no mesmo ponto [10,13], o que resulta em poucos estados eletrônicos próximos ao nível de Fermi, de forma que o torna um semicondutor de *gap* zero, como mostrado na Figura 1.5. Essa característica torna o grafeno um material sensível a alterações produzidas por campos elétricos externos, modificações mecânicas, adsorbatos e dopagem, o que faz com que o material seja atraente para aplicações de sensoriamento [8].

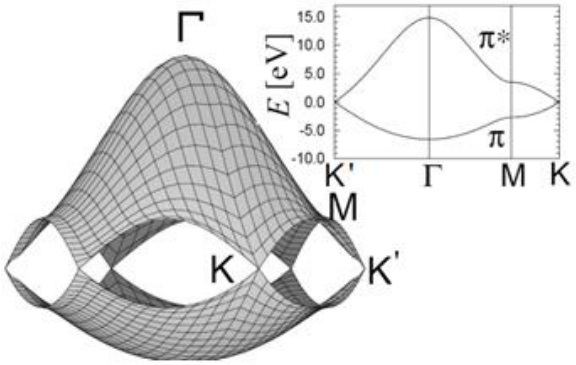

Figura 1.5. Relação de dispersão de energia para o grafeno. As bandas de valência e condução se tocam nos pontos K e K'. O *inset* mostra a relação de dispersão de energia nas direções de alta simetria do triângulo ΓKM mostrado na parte (b) da Figura 1.4. Retirada de [7].

Outra característica do grafeno é que, os elétrons ficam livres para percorrer distâncias de micrometros sem se espalharem [14], o que dá acesso a observação de fenômenos quânticos, como o efeito Hall quântico [15]. Pelo fato de sua espessura ser extremamente pequena (da ordem de 0,3 nanômetros), o grafeno permite observações de efeito de campo na condutância da amostra, o que é atrativo para aplicações em dispositivos eletrônicos. As propriedades ópticas também são fatores importantes relacionados ao grafeno. A ausência de um *gap* possibilita a absorção de luz em uma grande parte da faixa do espectro eletromagnético [16-18], dando origem a várias possibilidades de transições eletrônicas que abrem um potencial para aplicações em dispositivos fotônicos [17]. A condutividade, combinada com a alta transparência, torna o grafeno o material ideal para substituir os óxidos metálicos atuais, como eletrodos transparentes, em dispositivos como células solares ou dispositivos de cristal líquido [19, 20]. Ele apresenta uma alta resistência (módulo de Young por volta de 1 TPa) devido à sua ligação carbono-carbono [5].

Dentre as várias áreas de aplicação, uma que se destaca é a utilização do grafeno em materiais compósitos. A inclusão do grafeno em materiais poliméricos é uma das maiores promessas de aplicação desse material 2D, o que pode levar ao aumento da condutividade elétrica, da resistência mecânica e química e, até mesmo, um aprimoramento nas propriedades térmicas do material [21]. Filmes de grafeno são utilizados para produção de eletrodos transparentes, como mostrado na representação da Figura 1.6 [22]. Outra característica, diz respeito a atuação do grafeno como transportador de elétrons em células solares, orgânicas e flexíveis, aumentando o rendimento dos dispositivos como mostraram Luo e colaboradores [23].

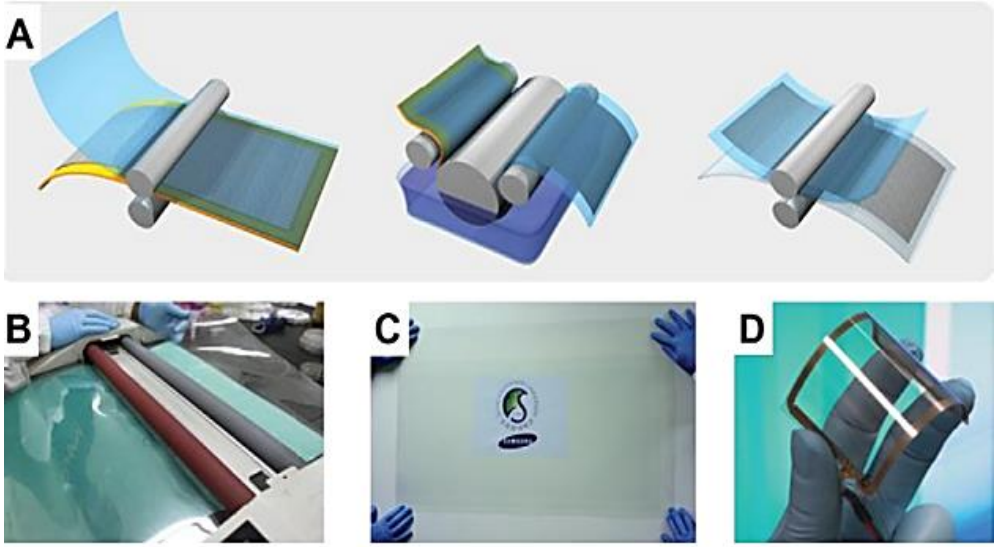

Figura 1.6. (A) Representação esquemática de um rolo de filme crescido por CVD em uma folha de cobre. (B) Processo de transferência do grafeno para um filme polimérico PET. (C) Folha de grafeno transferida em escala macroscópica. (D) Painel *touch* grafeno/PET flexível. Retirada de [22].

A condutividade elétrica e mobilidade eletrônica elevadas em uma única camada de grafeno, resultam da pequena massa efetiva de seus portadores de carga [24,25]. A condutividade térmica em temperatura ambiente pode atingir 5000 W/m.K (sendo a do cobre, material muito utilizado em dispositivos eletrônicos, igual a 400 W/m.K) [10].

Em resumo, as propriedades tornaram o grafeno promissor para diferentes aplicações: em materiais compósitos, fotoeletrônicos, sistemas eletromecânicos, sensores, sondas e armazenamento de hidrogênio ou energia eletroquímica, em transistores de efeito de campo e dispositivos eletrônicos portáteis [10, 26].

1.2 Outros materiais bidimensionais além do grafeno

Vários outros materiais de uma ou poucas camadas estão sendo estudados nos últimos anos [27,28]. O nitreto de boro hexagonal (hBN) é um exemplo. Ele apresenta propriedades que o tornam adequado para aplicações optoeletrônicas na região do ultravioleta (UV) [5, 29].

Também há um amplo espectro de materiais 2D semicondutores (MoS_2, WS_2, WSe_2) e, até mesmo, supercondutores ($NbSe_2$, NbS_2) [30].

O processo de esfoliação química do dissulfeto de molibdênio (MoS_2) foi descrito, pela primeira vez, em 1986, por um grupo de pesquisadores do Canadá [31]. Trata-se de um processo

onde ocorre uma reação de redução das moléculas de água com eliminação de hidrogênio e oxidação parcial de Mo^{+3}. Sucessivas lavagens até o pH próximo ao neutro conduzem à formação de uma suspensão de monocamadas de MoS_2. Uma posterior oxidação leva à formação de monocamadas de 2H-MoS_2, com características semicondutoras [32]. A Figura 1.7 mostra as etapas de intercalação e esfoliação de MoS_2.

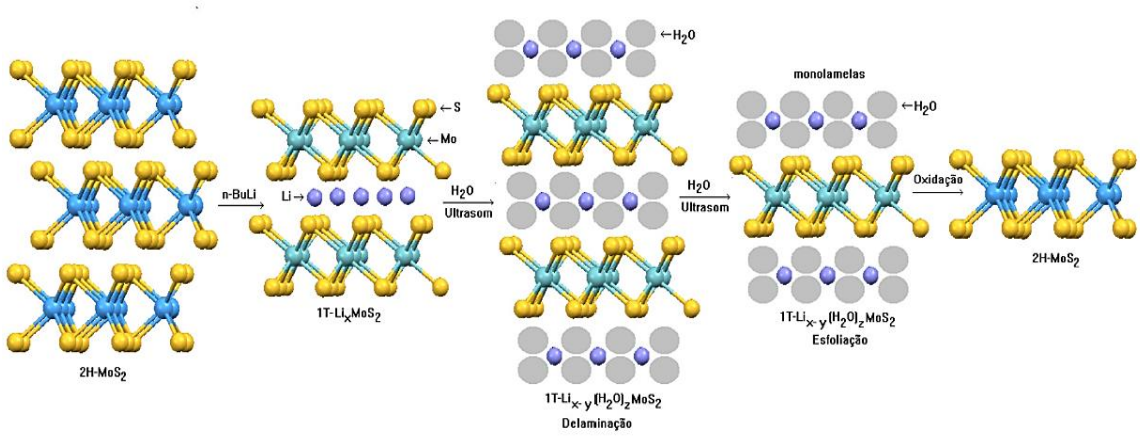

Figura 1.7. Etapas de intercalação e esfoliação química de MoS_2. Retirada de [32].

A suspensão de monocamadas de 2H-MoS_2 pode ser útil em aplicações como sensores para diferentes gases [33], nanocompósitos poliméricos [6], fotoeletrocatalisadores na redução de água e também, para produção de hidrogênio [34]. O 2H-MoS_2 é um semicondutor de *gap* indireto, com E_g = 1,2 eV e, após o processo de esfoliação química, a monocamada passa a ser um semicondutor de *gap* direto com E_g = 1,8 eV [32].

Devido às propriedades luminescentes e eletroluminescentes, camadas de 2H- MoS_2 podem ser utilizadas como biosensores para o reconhecimento molecular. Suas vantagens estão relacionadas à sua estabilidade química e térmica [32]. O MoS_2 esfoliado pode, também, ser utilizado como carga de reforço na preparação de compósitos poliméricos funcionais, tanto em polímeros termorrígidos, quanto os termoplásticos, de origem natural e/ou sintética, hidrofílicos ou hidrofóbicos. Além disso, as camadas de 2H-MoS_2 possuem um módulo de Young em torno de 270 GPa, que é superior a muitos metais e próximo ao do aço (~200 GPa) [35].

As folhas de tungstato de césio com dimensões nanométricas mostram intensa absorção óptica nos comprimentos de onda próximo a 350 nm. A energia do *gap* óptico da banda pode ser calculada em cerca de 3,6 eV para as nanofolhas e 2,8 eV para o material em sua forma *bulk*. Segundo Fukuda e colaboradores a variação das energias pode ser explicada pelo efeito

da quantização do tamanho decorrente de sua dimensão em nanoescala [36]. A Figura 1.8 mostra uma imagem de Microscopia de Força Atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*) de nanofolhas de tungstato de césio em substrato de silício (Si).

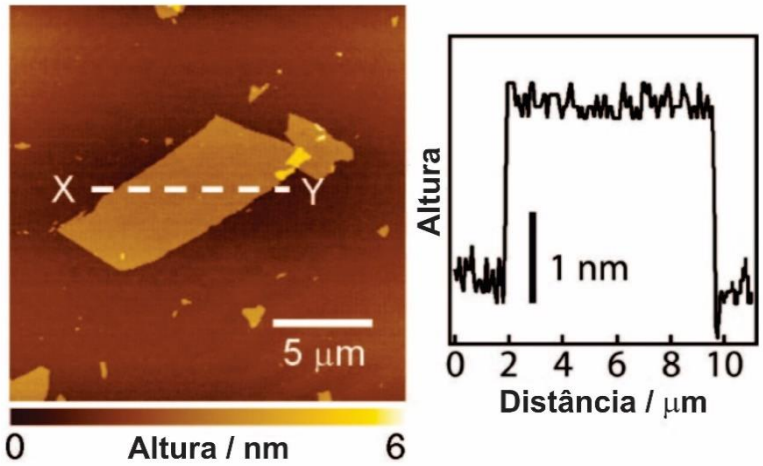

Figura 1.8. (a) Imagem de AFM de nanofolhas de tungstato de césio em substrato de Si. (b) perfil de altura ao longo da linha pontilhada de X a Y. Adaptada de [36].

Outro material que apresenta propriedades ópticas interessantes é o $Bi_2SrTa_2O_9$ (BST) esfoliado que possui emissão visível na cor azul, com um pico a 475 nm, mostrando os primeiros resultados sobre a luminescência azul visível com base em folhas únicas de óxido [37]. Além disso, os autores mostram, em um outro trabalho, que a esfoliação de $K_2Gd_{1.4}Eu_{0.6}Ti_3O_{10}$ e $H_2Gd_{1.4}Eu_{0.6}Ti_3O_{10}$ tem um efeito expressivo nas propriedades ópticas desses materiais [38].

Estudos sobre o óxido de rutênio (IV) (RuO_2) também demonstraram que a esfoliação mudou as propriedades do material na escala nanométrica. Quando esse material é esfoliado ele é remontado e as folhas de RuO_2 exibem propriedades, como alta pseudocapacitância (~700 Fg^{-1}), adequadas para aplicação em armazenadores eletroquímicos de energia [39].

Alencar e colaboradores mostraram que o talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), um mineral bastante abundante na natureza, pode ser esfoliado na escala nanométrica, com propriedades mecânicas similares ao grafeno [40, 41]. Além do talco, o sulfato hidratado de cálcio ($CaSO_{4.2}H_2O$) [42] e o sulfeto de chumbo (PbS) [43] também mostraram ser materiais 2D esfoliáveis com propriedades interessantes [42].

A maioria das tentativas realizadas para encontrar magnetismo em materiais 2D recorreram à propriedade magnética dos átomos [44], bordas [45] ou outros defeitos [46] presentes na estrutura atômica. Porém, tem-se buscado melhores formas para controlar, sintetizar e caracterizar esses materiais experimentalmente [47]. No caso do grafeno, a exposição a campo elétrico, leva a uma instabilidade eletrônica [48], resultando no surgimento de magnetismo, distorção com quebra de simetria espacial ou alterações na condutividade [47].

1.3 Classificação de diferentes materiais 2D

Elementos do grupo IV da tabela periódica, como por exemplo, siliceno, germaneno e estaneno, chamados monoelementos Xenes também vêm sendo estudados. Eles apresentam uma estrutura de favo de mel, que resulta em uma estabilidade em condições ambientes [49]. Outros materiais bidimensionais incluem compostos binários [50] e elementos do grupo III-V como o fosforeno, arseneno, antimoneno, borofeno e hidróxidos de dupla camada [49, 51-53].

Como já mencionado, os materiais 2D podem ser isolantes (hBN, niobato de cálcio ($Ca_2Nb_3O_{10}$), óxido de tântalo (TaO_3), óxidos mistos de Ti/Nb, HfS_2, *etc.*), semicondutores (g-C_3N_4, Dicalcogenetos de metais de transição como MoS_2, WSe_2, $PtSe_2$, etc., fósforo preto, arsênico-fosforeno preto (b-As_xP_{1-x}), InSe, MoO_3, Bi_2O_2Se, Te, *etc.*), ou metálicos (carbonetos de titânio (Ti_3C_2), RuO_2, MoO_2, NbS_2, *etc.*) e, ainda, podem ter propriedades supercondutoras ($NbSe_2$). Isso permite um leque de opções a serem selecionadas com características diversas para aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos [49].

1.3.1 Sulfeto de antimônio

O sulfeto de antimônio III (Sb_2S_3) é um mineral com estrutura cristalina ortorrômbica, que consiste em uma fita com ligações covalentes dentro de cada fita e interações de van der Waals entre duas fitas adjacentes. Este material tem grande potencial em aplicações fotovoltaicas devido à sua forte absorção óptica na faixa do visível [54]. Os valores de *gap* de energia descritos na literatura para esse material variam de 1,56 a 2,25 eV [55-57].

O livro *Semiconductors: Data Handbook- Otfried Madelung (2004)*, traz algumas características deste mineral. Sb_2S_3 é um ferroelétrico semicondutor, fracamente polar, que exibe transições de fase associadas a pequenas mudanças estruturais. Além disso, é um bom

fotocondutor. Os parâmetros de rede calculados são: $a = 11{,}299$ Å, b $= 11{,}310$ Å e c =3,839 *Å*. Outra informação interessante é a temperatura de fusão de cerca de 823 K [58].

Yang e colaboradores concluíram interessantes resultados sobre a estrutura cristalina do sulfeto de antimônio. Para o Sb_2S_3 o valor de *gap* direto é 1,72 eV, esse dado foi encontrado utilizando cálculos por primeiros princípios. Na Figura 1.9 o *gap* direto encontra-se no topo da banda de valência e fundo da banda de condução, localizado no ponto Γ da zona de Brillouin [59].

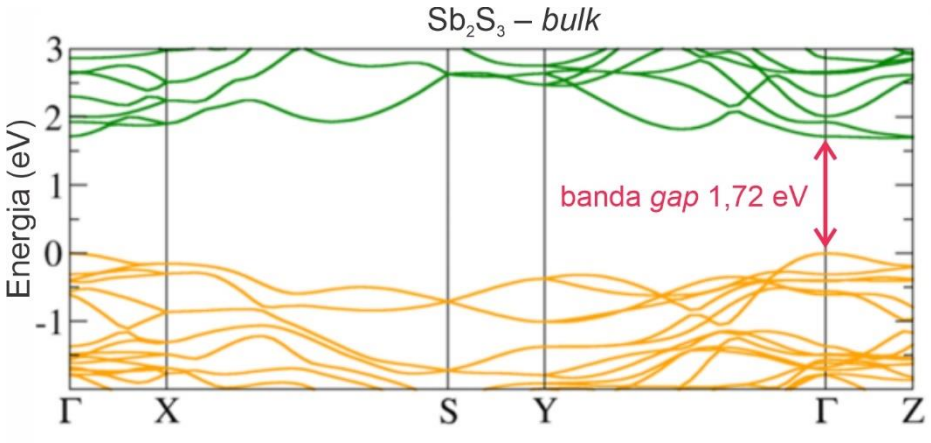

Figura 1.9. Estrutura de bandas do Sb_2S_3 na forma bulk. O zero da escala de energia corresponde ao topo da banda de valência. Adaptada de [59].

A célula ortorrômbica do sulfeto de antimônio tem uma estrutura de *cluster* em camadas composta por um zig-zag (Sb–S–Sb) ao longo do plano ac, o que garante uma clivagem perfeita em relação ao eixo b. As linhas pontilhadas na Figura 1.10(b) mostram o traço da clivagem [010], a figura também apresenta os padrões coletados por difratometria de raios X (DRX) (a) [60].

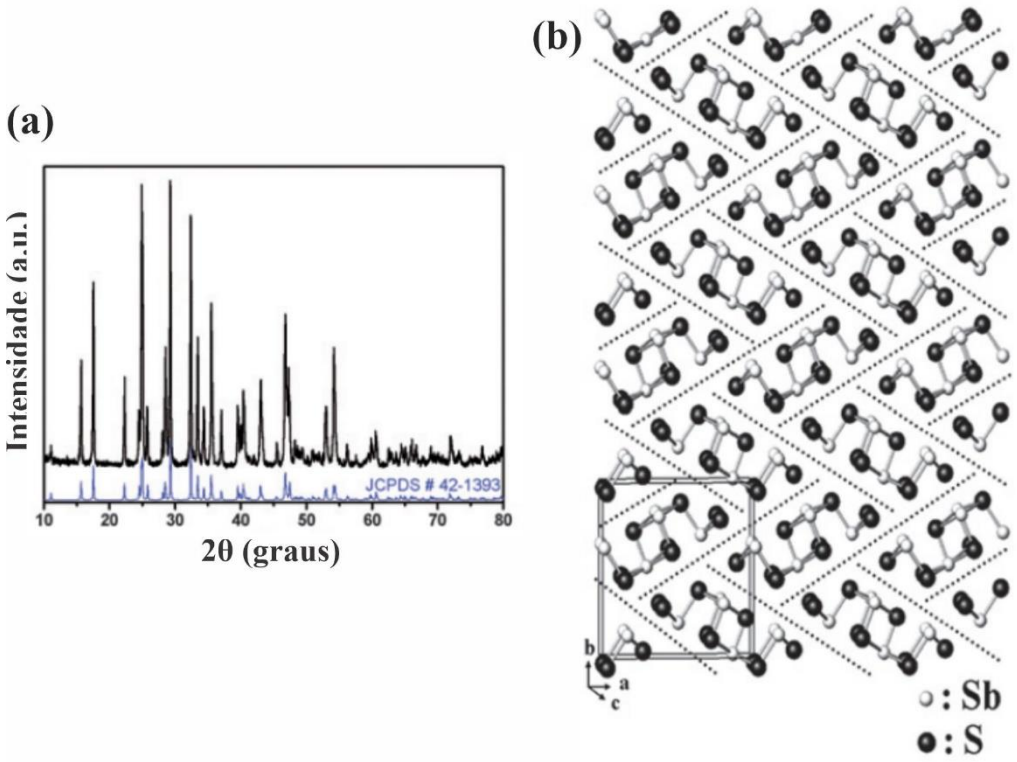

Figura 1.10. Padrões de DRX e estrutura cristalina de Sb_2S_3: (a) padrão DRX de Sb_2S_3 preparado por tratamento térmico. (b) Estrutura cristalina do Sb_2S_3. Adaptado de [60].

Um outro estudo desenvolvido foi a sintetização de nanofios cristalinos de sulfeto de antimônio por um processo solvotérmico assistido por polietilenoglicol (PEG). A estrutura cristalina ortorrômbica e a morfologia de nanofios multiramificados, tipo dente-de-leão, foram reveladas por DRX e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (MET) identificou que os nanofios de Sb_2S_3, altamente cristalinos, cresceram ao longo da direção [001] com diâmetro de fio individual de (195 ± 52) nm [61].

A Figura 1.11 mostra imagens de MEV de nanofios Sb_2S_3. Na parte (a) da figura, a imagem ampliada mostra que os nanofios individuais são principalmente terminados com pontas cônicas. Esses nanofios foram frequentemente encontrados organizados em estruturas semelhantes a feixes (Figura 1.11(b)). A imagem ampliada da estrutura interior de um "feixe" ilustra a organização multi-ramificada dos nanofios (círculos no *inset* da Figura 1.11(b)). Este fenômeno de múltiplas ramificações foi detectado em toda a amostra de nanofios Sb_2S_3, sugerindo que seja o motivo básico de construção da estrutura para a formação da morfologia macroscópica semelhante ao dente-de-leão [61].

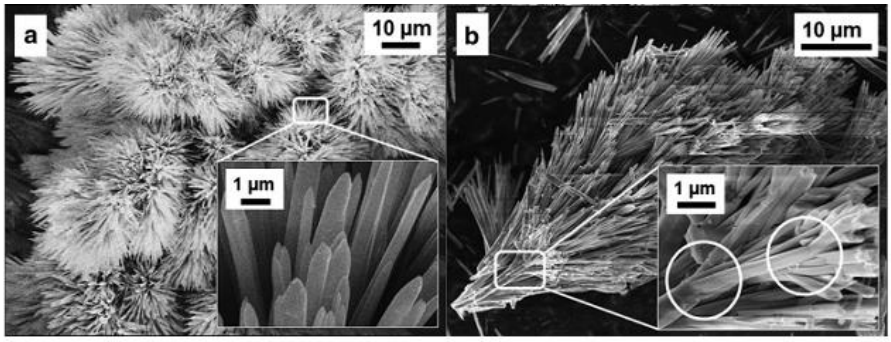

Figura 1.11. Imagens de MEV de (a) nanofios Sb_2S_3 semelhantes a dente-de-leão e (b) "feixes" de nanofios Sb_2S_3. O *inset* em (a) mostra a ampliação dos fios e em (b) a ampliação da estrutura interior dos feixes. Retirada de [61].

Os resultados encontrados pelos pesquisadores, possibilitaram concluir que a morfologia ramificada sugere que o crescimento dos nanofios provavelmente resultou do processo de montagem assistido por PEG e da divisão de múltiplos cristais devido à forte interação entre PEG e planos de Sb_2S_3 de baixa energia. Além disso, o valor medido do *gap* direto dos nanofios é comparável aos dados da literatura anteriormente relatados [61].

Um estudo interessante foi a deposição de uma camada de sulfeto de antimônio absorvente de luz, por Deposição de Camada Atômica (ALD – *Atomic Layer Deposition*) em células solares [62]. As células solares de absorção extremamente finas (ETA - *Extremely Thin Absorber*) podem ser descritas como um tipo de células solares fotovoltaicas, sensibilizadas por corante, em que o absorvedor de luz molecular é substituído por uma camada de espessura nanométrica de um sólido inorgânico. Os sistemas ETA têm como vantagens o baixo custo de material e estabilidade, com as melhores eficiências relatadas no ano da pesquisa (2012) da ordem de 1,5% a 5%. O sólido absorvente de luz deve ser infiltrado em um labirinto de nanocristais de TiO_2, que normalmente funcionam como condutores de elétrons de alta área superficial. Normalmente, semicondutores de *gap* direto das famílias II-VI ou V-VI, como CdSe, In_2S_3 ou Sb_2S_3 são usados como absorvedores, enquanto o condutor sólido (CuSCN) muitas vezes serve como o eletrólito. Os pesquisadores alcançaram uma eficiência máxima de 2,6% com base em nanocristais de TiO_2 coloidal, uma camada de 9 nanômetros de Sb_2S_3 obtida por ALD e CuSCN infiltrado da solução [62].

Foram relatados crescimento de nanobastões de Sb_2S_3 pelo método hidrotérmico na presença (ou ausência) de polivinilpirrolidona (PVP), em temperaturas próximas a 150 °C. Foi observado que, na ausência de PVP foram obtidos nanobastões individuais de alta razão (comprimento/diâmetro) e, na presença do surfactante, houve a formação de feixes de

nanobastões como mostrado na Figura 1.12 [63]. Nas imagens de MEV vemos que os nanobastões de Sb_2S_3 são longos e apresentam alta razão de proporção. A coexistência de alguns nanobastões curtos também pode ser vista na micrografia. A maior ampliação das imagens (b) mostra que os nanobastões mais longos possuem um comprimento de ~ 2,5 µm e diâmetro de ~ 70-80 nm. Os pesquisadores concluíram, a partir dos resultados apresentados no artigo, que existe uma forte capacidade de absorção da luz vermelha pelas partículas de Sb_2S_3 [63].

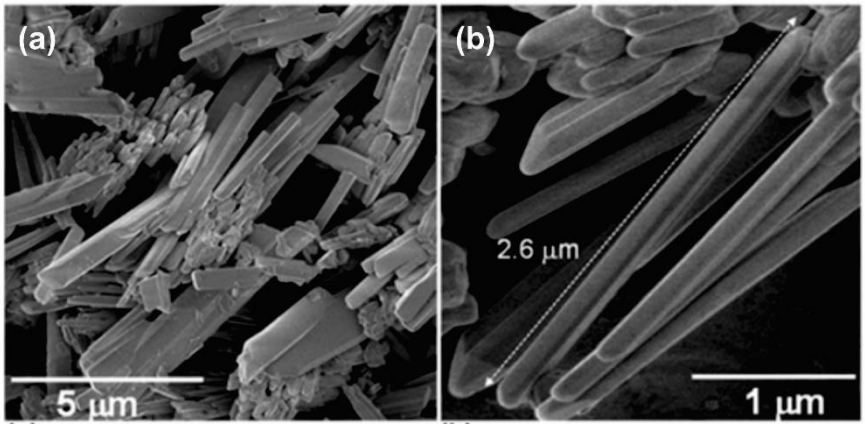

Figura 1.12. Imagens de MEV de nanobastões de Sb_2S_3 obtidos em diferentes tamanhos. Em (a) nanobastões longos de alta razão de proporção e em (b) a ampliação desses nanobastões. Adaptado de [63].

O pesquisador Peng e colaboradores investigaram as propriedades eletrônicas e ópticas de nanofios (NWs) de Sb_2S_3 unidimensionais (1D) em diferentes tamanhos, usando cálculos por primeiros princípios. O *gap* dos NWs de Sb_2S_3 pode ser sintonizado efetivamente pelo tamanho do fio ou através de deformações uniaxiais. Nos NWs de Sb_2S_3, os efeitos de confinamento quântico resultam em *gaps* maiores, enquanto a interação elétron-buraco, significativamente aumentada, gera um estreitamento do *gap*. As energias de ligação do éxciton para os nanofios de Sb_2S_3 são previstas pelas massas efetivas de elétrons e lacunas na faixa de 1 eV, sugerindo que os éxcitons podem se ligar a possíveis defeitos para promover luminescência. O *blueshift* e *redshift* podem ser controlados pelo tamanho dos fios, o que sugere que eles podem ser promissores nas aplicações de dispositivos emissores de luz em nanoescala [54]. Para o estudo, três tipos de NWs de Sb_2S_3 com tamanhos diferentes foram construídos ao longo da direção [010], conforme mostrado na Figura 1.13, nomeados como NWs I, II e III, respectivamente [54].

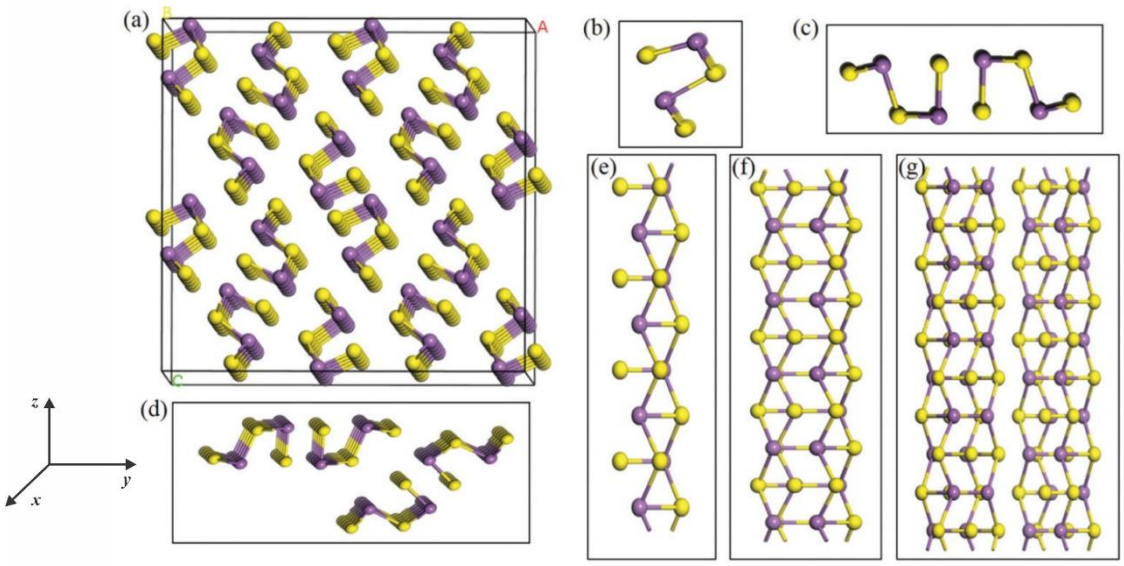

Figura 1.13. (a) Representações do Sb_2S_3 em *bulk*. A vista do plano *yOz* de NWs (b) I, (c) II e (d) III, e a vista do plano *xOz* de NWs (e) I, (f) II e (g) III. A bolinha roxa representa o átomo de antimônio e a bolinha amarela representa o átomo de enxofre. Adaptado de [54].

Os cálculos foram feitos utilizando a Teoria do funcional de densidade. Para os três NWs, NW I tem um *gap* indireto com valor reduzido de 0,983 eV. Já os NWs II e III têm *gaps* diretos de 1,531 eV e 1,369 eV, respectivamente [54]. A Figura 1.14 mostra os coeficientes de absorção óptica de Sb_2S_3 (a) *bulk* e NWs (b) I, (c) II e (d) III, em função da energia do fóton. Esses resultados indicam que nanofios de Sb_2S_3 podem ser promissores nas aplicações de dispositivos emissores de luz em nanoescala [54].

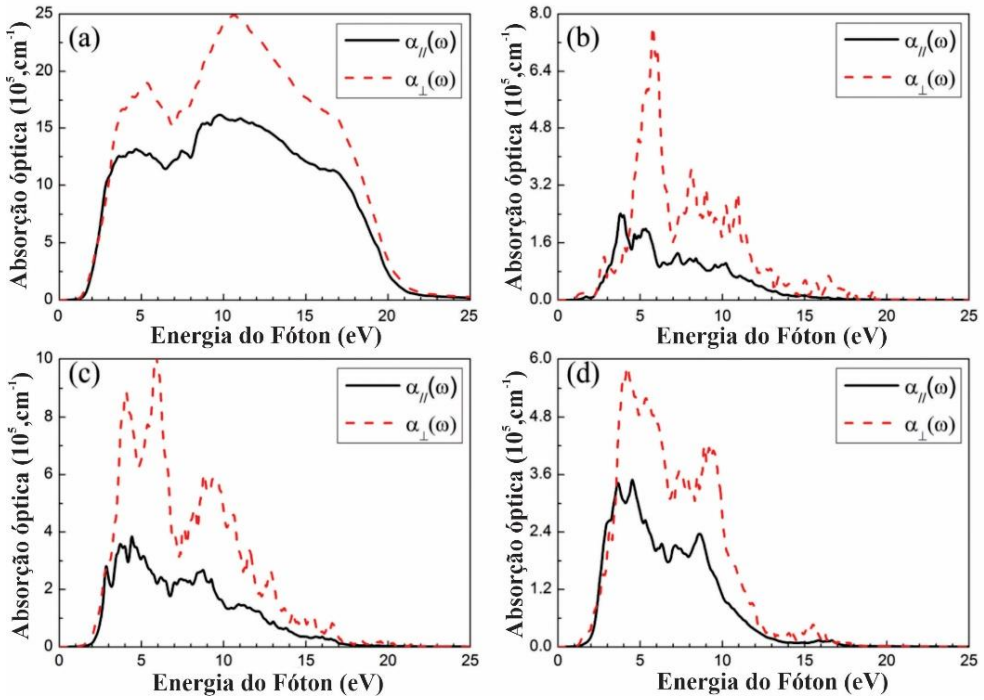

Figura 1.14. Os coeficientes de absorção óptica de Sb_2S_3 (a) *bulk* e NWs (b) I, (c) II e (d) III em função da energia do fóton. As linhas pretas (sólidas) e vermelhas (pontilhadas) indicam os coeficientes de absorção óptica paralelos e perpendiculares à direção NW, respectivamente [54].

Assim, podemos afirmar que o sulfeto de antimônio é um mineral com características interessantes em diferentes formas, como mostram os trabalhos apresentados acima. Nesta pesquisa, serão realizadas caracterizações deste material em sua forma bidimensional, por meio das técnicas de SPM, que serão descritas no Capítulo 2.

1.4 Referências do capítulo 1

[1] Z. Cai, *et al*. *Chemical vapor deposition growth and applications of two-dimensional materials and their heterostructures*. Chemical reviews, **118**, 6091, 2018.

[2] M. A. Santos, *et al*. *Desenvolvimento de uma ferramenta analítica para purificação de dispersões de materiais bidimensionais (2D)*. Tese - Universidade Presbiteriana Mackenzie, 2020.

[3] W. L. Scopel, *et al*. *Estudo teórico de heteroestruturas baseadas em materiais bidimensionais*. Tese (Doutorado em Física) — Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas, 2018.

[4] A. K. Geim, K. S. Novoselov. *The rise of graphene*. Nature Materials, **6**, 183, 2007.

[5] R. Mas-Balleste, *et al*. *2D materials: to graphene and beyond*. Nanoscale, **3**, 20, 2011.

[6] K. C. B. Mancinelli, *et al*. *Poly (vinyl alcohol) nanocomposite films containing chemically exfoliated molybdenum disulfide.* Materials Chemistry and Physics, **137**, 764, 2013.

[7] A. K. Geim, K. S. Novoselov. *Graphene: Scientific Background on the Nobel Prize in Physics*. Box, **50005**, 10, 2010.

[8] K. S. Novoselov, *et al*. *Electric field effect in atomically thin carbon films*. Science, **306**, 666, 2004.

[9] P. Miró, M. Audiffred, T. Heine. *An atlas of two-dimensional materials.* Chemical Society Reviews, **43**, 6537, 2014.

[10] J. Segundo, E. Vilar. *Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos.* Revista eletrônica de materiais e processos, **11**, 2016.

[11] F. D. C. Lima. *Simulação computacional de materiais bidimensionais: funcionalização de defeitos extensos no grafeno e retenção de contaminantes por argilominerais.* Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Urbelândia, 2016.

[12] K. S. Novoselov, *et al*. *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in grapheme.* Nature, **438**, 197, 2005.

[13] P. R. Wallace. *The band theory of grafite*. Physical Review, **71**, 622, 1947.

[14] X. Du, I. Skachko, A. Barker, E. Y. Andrei. *Approaching ballistic transport in suspended grapheme.* Nature nanotechnology, **3**, 491, 2008.

[15] K. S. Novoselov, *et al*. *Room-temperature quantum Hall effect in grapheme.* Science, **315**, 1379, 2007.

[16] F. Wang, *et al*. *Gate-variable optical transitions in grapheme.* Science, **320**, 206, 2008.

[17] F. N. Xia, *et al*. *Ultrafast graphene fotodetector*. Nature nanotechnology, **4**, 839, 2009.

[18] R. R. Nair, *et al*. *Fine structure constant defines visual transparency of grapheme.* Science, **320**, 1308, 2008.

[19] G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla. *Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material.* Nature nanotechnology, **3**, 270, 2008.

[20] X. Wang, L. J. Zhi, K. Mullen. *Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells*. Nano Letters, **8**, 323, 2008.

[21] V. Singh, *et al*. *Graphene based materials: past, present and future.* Progress in materials science, **56**, 1178, 2011.

[22] S. Bae, *et al*. *Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes*. Nature nanotechnology, **5**, 574, 2010.

[23] B. Luo, S. Liu, L. Zhi. *Chemical approaches toward graphene-based nanomaterials and their applications in energy-related áreas*. Small, **8**, 630, 2012.

[24] D. Chen, L. Tang, J. Li. *Graphene-based materials in electrochemistry*. Chemical Society Reviews, **39**, 3157, 2010.

[25] D. Wei, J. kivioja. *Graphene for energy solutions and its industrialization*. Nanoscale, **5**, 10108, 2013.

[26] J. Hou, *et al*. *Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries*. Chemical Physics, **13**, 15384, 2011.

[27] M. Osada, T. Sasaki. *Exfoliated oxide nanosheets: new solution to nanoelectronics.* Journal of Materials Chemistry, **19**, 2503, 2009.

[28] M. A. Bizeto, A. L. Shiguihara, V. R. Constantino. *Layered niobate nanosheets: building blocks for advanced materials assembly*. Journal of Materials Chemistry, **19**, 2512, 2009.

[29] Z. G. Chen, *et al*. *Novel boron nitride hollow nanoribbons*. ACS Nano, **2**, 2183, 2008.

[30] S. Das, *et al*. *Beyond graphene: progress in novel two-dimensional materials and van der Waals solids.* Annual Review of Materials Research, **45**, 1, 2015.

[31] M. A. Gee, *et al*. *Inclusion compounds of MoS2.* Materials research bulletin, **21**, 543, 1986.

[32] F. Wypych. *Dissulfeto de molibdênio, um material multifuncional e surpreendente: doze anos depois*. Química Nova, **37**, 1220, 2014.

[33] F. K. Perkins, *et al*. *Chemical vapor sensing with monolayer MoS2*. Nano Letters, **13**, 668, 2013.

[34] Y. Li, *et al*. *Single-layer MoS2 as an efficient photocatalyst*. Catalysis Science & Technology, **3**, 2214, 2013.

[35] S. Bertolazzi, J. Brivio, A. Kis. *Stretching and breaking of ultrathin MoS2*. ACS nano, **5**, 9703, 2011.

[36] K. Fukuda, *et al*. *Exfoliated nanosheet crystallite of cesium tungstate with 2D pyrochlore structure: synthesis, characterization, and photochromic properties.* ACSNano, **2**, 1689, 2008.

[37] S. Ida, *et al*. *Preparation of a blue luminescent nanosheet derived from layered perovskite Bi2SrTa2O9*. Journal of the American Chemical Society, **129**, 8956, 2007.

[38] S. Ida, *et al*. *Photoluminescence of perovskite nanosheets prepared by exfoliation of layered oxides, K2Ln2Ti3O10, KLnNb2O7, and RbLnTa2O7 (Ln: lanthanide ion)*. Journal of the American Chemical Society, **130**, 7052, 2008.

[39] K. Fukuda, *et al*. *Synthesis of nanosheet crystallites of ruthenate with an α-NaFeO2-related structure and its electrochemical supercapacitor property*. Inorganic chemistry, **49**, 4391, 2010.

[40] A. B. Alencar, *et al*. *Experimental and theoretical investigations of monolayer and few-layer talc.* 2D Materials, **2,** 015004, 2015.

[41] I. D. Barcelos, *et al*. *Infrared fingerprints of natural 2D talc and plasmon-phonon coupling in graphene-talc heterostructures.* ACS Photonics, **5**, 1912, 2018.

[42] A. P. M. Barboza, *et al*. *Gypsum: an environment-friendly, inexpensive and robust height calibration standard at nanometre-scale for atomic force microscopy*. Nanothecnology, **30**, 1, 2019.

[43] F. R. G. Beato, *Caracterização de nanoestruturas de Sulfeto de chumbo por microscopia de varredura por sonda.* Dissertação de mestrado - Universidade Federal de Ouro Preto, 2021.

[44] L. Seixas, A. Carvalho, A. H. Castro Neto. Atomically *thin dilute magnetism in Co-doped phosphorene*. Physical Review, **91**, 155138, 2015.

[45] Y. Du, *et al*. *Unexpected magnetic semiconductor behavior in zigzag phosphorene nanoribbons driven by half-filled one dimensional band*. Scientific Reports, **5**, 8921, 2015.

[46] Y. Liu, *et al*. *Two-Dimensional Mono-Elemental Semiconductor with Electronically Inactive Defects: The Case of Phosphorus*. Nano letters, **14**, 6782, 2014.

[47] L. Seixas, *et al*. *Multiferroic two-dimensional materials*. Physical review letters, **116**, 206803, 2016.

[48] Y. Zhang, *et al*. *Direct observation of a wide tunable band gap in bilayer grapheme.* Nature**, 459**, 820, 2009.

[49] K. Khan, *et al*. *Recent advances in two-dimensional materials and their nanocomposites in sustainable energy conversion applications*. Nanoscale, **11**, 21622, 2019.

[50] T. Ling, *et al*. *Freestanding ultrathin metallic nanosheets: Materials, synthesis, and applications*. Advanced Materials, **27**, 5396, 2015.

[51] S. Zhang, *et al*. *Atomically thin arsenene and antimonene: semimetal–semiconductor and indirect–direct band-gap transitions.* Angewandte Chemie, **127**, 3155, 2015.

[52] A. Mannix. *et al*. *Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs*. Science, **350**, 1513, 2015.

[53] H. Yin, Z. Tang. *Ultrathin two-dimensional layered metal hydroxides: an emerging platform for advanced catalysis, energy conversion and storage*. Chemical Society Reviews, **45**, 4873, *2016.*

[54] Y. Peng, *et al. Size-controlled excitonic effects on electronic and optical properties of Sb2S3 nanowires.* Physical Chemistry Chemical Physics, **21**, 26515, 2019.

[55] T. B. Nasr, H. Maghraoui-Meherzi, N. Kamoun-Turki. *First-principles study of electronic, thermoelectric and thermal properties of Sb2S3*. Journal of Alloys and Compounds, **663**, 123, 2016.

[56] J. Ibáñez, *et al*. *Structural, vibrational, and electronic study of Sb2S3 at high pressure*. The Journal of Physical Chemistry C, **120**, 10547, 2016.

[57] M. I. Medina-Montes, *et al*. *Structural, morphological and spectroscopic ellipsometry studies on sputter deposited Sb2S3 thin films*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, **27**, 9710, 2016.

[58] O. Madelung. *Semiconductors: data handbook*. Springer Science & Business Media, 2004.

[59] R. X. Yang, *et al*. *Assessment of Hybrid Organic-Inorganic Antimony Sulfides for Earth-Abundant Photovoltaic Applications*. Journal of Physical Chemistry Letters, **6**, 5009, 2015.

[60] C. Park, *et al*. *Stibnite (Sb2S3) and its amorphous composite as dual electrodes for rechargeable lithium batteries*. Journal of Materials Chemistry, **20**, 1097, 2010.

[61] G. Wang, C. L. Cheung. *Building crystalline Sb2S3 nanowire dandelions with multiple crystal splitting motif*. Materials Letters, **67**, 222, 2012.

[62] H. Wedemeyer, *et al*. *Nanocrystalline solar cells with an antimony sulfide solid absorber by atomic layer deposition*. Energy & Environmental Science, **6**, 67, 2013.

[63] M. Pal, N. R. Mathews, X. Mathew. *Surfactant-mediated self-assembly of Sb2S3 nanorods during hydrothermal synthesis*. Journal of Materials Research**, 32**, 530, 2017.

Capítulo 2 – Técnicas experimentais

Neste capítulo, serão descritas as técnicas experimentais utilizadas para caracterização elétrica e óptica do sulfeto de antimônio.

2.1 Microscopia de Varredura por Sonda

O Microscópio de Varredura por Sonda (SPM – *Scanning Probe Microscopy*) surgiu no início dos anos 80 e permitiu a obtenção das primeiras imagens de resolução atômica. Desde então, o SPM vem sendo utilizado com uma ampla variedade de técnicas que permite análises de características intrínsecas das amostras como as suas propriedades físicas e químicas [1,2]. É possível obter imagens com resoluções 3D. Pode-se medir em escala micrométrica nas direções x e y e em escala nanométrica na direção z [1].

Os microscópios de varredura por sonda permitem a análise de superfícies e de suas propriedades utilizando sondas. Trata-se de uma ponta acoplada a uma alavanca em uma de suas extremidades. Esta ponta é utilizada para fazer a varredura da superfície. As sondas têm diâmetros de cerca de 10-20 nanometros e a distância ponta-superfície pode variar de 0,1 a 10 nanometros. A partir daí, vários tipos de interações entre a ponta e a amostra são explorados em diferentes modos de operação de um SPM [3].

Todas as técnicas de SPM se baseiam em um mesmo princípio de funcionamento, embora forneçam informações diferentes entre si, tais como propriedades morfológicas, mecânicas, elétricas ou magnéticas [2]. A Figura 2.1 ilustra os componentes comuns a todos os microscópios de varredura por sonda: sonda mecânica (A); *scanner* piezoelétrico (B); mecanismo de monitoração da interação sonda-amostra (C); sistema de posicionamento preliminar da sonda sobre a amostra (D), computador que controla todo o sistema (E), amostra (F), fotodetector (G) e laser (H) [1,2].

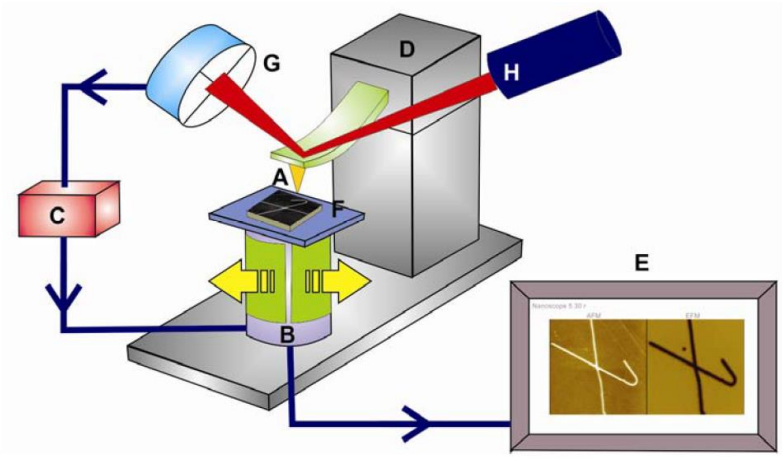

Figura 2.1. Representação esquemática dos elementos comuns ao Microscópio de Varredura por Sonda. Retirada de[4].

O princípio de funcionamento do SPM pode ser resumido da seguinte maneira: a sonda mecânica (A) é colocada em contato, ou muito próxima, da superfície da amostra (F) a ser investigada, o que dá origem a uma interação altamente localizada entre elas. O *scanner* piezoelétrico (B) fornece a movimentação lateral da amostra, em relação à sonda, o que descreve um padrão de varredura. Por meio do mecanismo de monitoração (C), verifica-se a variação da interação sonda-amostra durante a varredura e esta informação é passada a um sistema de realimentação que controla a separação entre a sonda e amostra. Todo esse processo é conduzido por um computador (E) que movimenta o *scanner*, recebe os dados e os converte, gerando a imagem da amostra. Com o objetivo de posicionar a sonda sobre uma determinada região da amostra, o sistema possui um mecanismo de aproximação (D) que coloca a sonda nas proximidades da localização desejada [2].

Utilizando o princípio básico, descrito acima, foram desenvolvidas diferentes técnicas de SPM, baseadas no caráter da interação analisada: Microscopia de Força Atômica (AFM – *Atomic Force Microscopy*), Microscopia de Força Elétrica (EFM – *Eletric Force Microscopy*), Microscopia de Força Magnética (MFM – *Magnetic Force Microscopy*), Espectroscopia de Força, dentre outras.

Neste capítulo serão descritas as principais técnicas de SPM empregadas neste trabalho: Microscopia de Força Atômica e Microscopia de Força Elétrica. Também será descrita a técnica de Difração de Raios X utilizada para a identificação do mineral estudado.

2.2 Microscopia de Força Atômica

A técnica de AFM permite a caracterização morfológica da superfície das amostras em estudo. No AFM a superfície é varrida com uma sonda que possui ~100 µm de comprimento e ~10 nm de diâmetro na extremidade da ponta. A sonda é montada na extremidade livre de uma alavanca (também conhecida como *cantilever*) que mede entre 100 e 200 µm de comprimento. Quando a ponta está se aproximando da superfície da amostra, forças de interação coulombiana sonda-amostra surgem e fazem com que a alavanca sofra uma deflexão, que é monitorada por um detector, à medida que ocorre a varredura da superfície. O sinal de deflexão da alavanca pode ser monitorado pelo computador para gerar um mapa da topografia da superfície da amostra, a partir de uma conversão da variação do sinal no detector em variação de altura na amostra. Entretanto, esse processo de conversão é complexo e, o método mais utilizado na geração de imagens topográficas, se dá pela determinação de um valor do sinal que deve ser observado pelo detector permanentemente (podendo ser força ou amplitude, em geral) [3-6].

Durante a varredura o computador ajusta a posição vertical da amostra, através do *scanner* piezoelétrico, de maneira a manter a força, ou o sinal, no valor previamente determinado. A variação de altura no *scanner* corresponde exatamente à variação topográfica na amostra, assim a morfologia da amostra é revelada diretamente, sem a necessidade de conversão do sinal do detector. As forças de interação sonda-amostra podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância sonda-amostra, conforme mostrado na Figura 2.2. A longas distâncias ($d > 1$ µm), praticamente não há interação. À medida que a sonda se aproxima da amostra ($d < 50$ nm), forças atrativas passam a atuar entre a sonda e amostra, tipicamente, forças de van der Waals. A força atrativa aumenta com a aproximação da sonda, conforme mostra a Figura 2.2, até que a distância entre a sonda-amostra seja da ordem da separação interatômica ($d \approx 0{,}05$ nm). A partir deste ponto, fortes forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência da sonda e da amostra passam a atuar, e a força resultante total passa a ser repulsiva. Nesta região, diz-se que a sonda está em contato físico com a superfície da amostra [3-6].

Conforme a natureza da interação, atrativa ou repulsiva, pode-se definir alguns modos de operação na técnica de AFM: Contato (C), onde a interação sonda-amostra é repulsiva; Não-Contato (NC), com interação atrativa; e Contato Intermitente (CI), onde o regime ora é atrativo, ora é repulsivo. As regiões de interação destes modos podem ser identificadas na Figura 2.2. No modo Não-Contato, a distância ponta-amostra é grande e a força de interação é praticamente nula. À medida que a ponta se move em direção à amostra e entra no regime atrativo, haverá

uma pequena força atrativa entre elas. A força atrativa continua aumentando até que a ponta se aproxime do ponto A. Após este ponto, o átomo da ponta e a superfície da amostra ficarão tão próximos que, uma força repulsiva será induzida devido à nuvem de elétrons repelida entre eles, o que enfraquece a força atrativa.

A escolha da utilização de cada modo depende das características da amostra e das propriedades que se tem interesse em analisar. As técnicas de Contato, Não-Contato e Contato Intermitente serão descritas na seção a seguir.

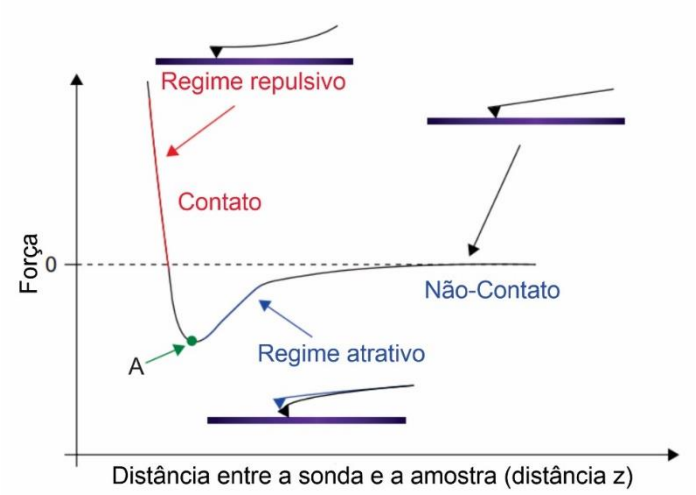

Figura 2.2. Curva esquemática que mostra a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas. Adaptada de [7].

2.2.1 Modo Contato

No modo Contato a sonda é colocada em contato físico com a amostra. Nesse caso, a força de interação é repulsiva e permite obter imagens com altíssima resolução a nível atômico. Entretanto, o atrito entre a sonda e a amostra pode danificar a superfície do material, caso este seja macio, produzindo uma imagem distorcida [1]. Além da força repulsiva de van der Waals, duas outras forças estão geralmente presentes no modo contato: uma força capilar exercida pela fina camada de água presente na superfície de amostras em condições ambientes e a força exercida pela própria alavanca [1].

A Figura 2.3 ilustra as deflexões da alavanca em função da morfologia da superfície da amostra. Quando a força de interação, a ser utilizada como referência pelo sistema de realimentação, é configurada pelo operador do microscópio, o feixe do laser refletido pela alavanca atinge a parte central do fotodetector. Com isso, a diferença entre os sinais da parte superior e inferior do fotodetector é nula. À medida que a sonda varre a superfície, o feixe do

laser pode ser refletido para a parte superior ou inferior do fotodetector, dependendo da morfologia da amostra. Quando a ponta atinge uma região "mais alta" da superfície, há um aumento da força de interação e da deflexão da alavanca, tal que a intensidade do laser é maior na parte superior do fotodetector. Por outro lado, se a sonda atinge uma região "mais baixa" da superfície, ocorre uma diminuição da força de interação e uma nova deflexão da alavanca, resultando em uma intensidade maior do laser na parte inferior do fotodetector. Em ambos os casos, o sistema de realimentação do AFM usará o sinal recebido do fotodetector para determinar o sinal a ser enviado ao *scanner*, de modo a encolhê-lo ou dilatá-lo, para que mantenha a força de interação sonda-amostra em seu valor de referência [4-6].

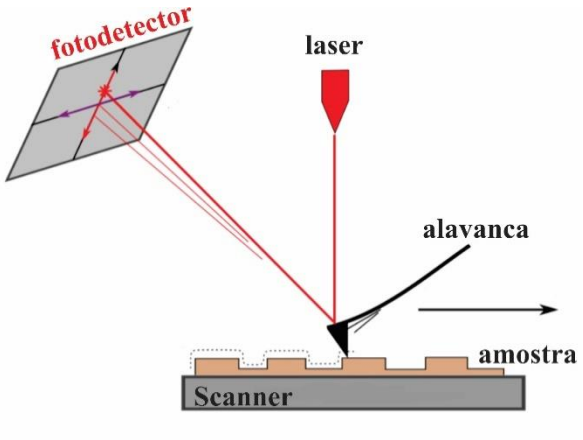

Figura 2.3. Representação esquemática das deflexões da alavanca e deformações do *scanner* em função da força de interação sonda-amostra no modo de operação Contato. Adaptado de [8].

2.2.2 Modo Não-Contato

O modo não-contato (NC) é uma técnica na qual a alavanca, com uma determinada amplitude de oscilação, é aproximada da superfície de uma amostra em um regime no qual a força é atrativa. O espaçamento entre a ponta e a amostra no modo NC varia de 1 a 10 nm. Essa distância é representada na Figura 2.2 como o regime NC. A força total entre a ponta e a amostra no regime NC é baixa, geralmente da ordem de 10^{-12} N. Essa força é utilizada para o estudo de amostras macias. Além disso, as alavancas usadas para o NC devem ter uma alta constante elástica (tipicamente em torno de 45 N/m).

Nesse modo, a alavanca oscila perto de sua frequência de ressonância, ω_0, (normalmente de 100 a 400 kHz), com uma amplitude de 1 a 10 nm. Um sistema de detecção identifica alterações na frequência de ressonância, ou na amplitude de oscilação, à medida que a ponta se aproxima da superfície da amostra. As mudanças na frequência (ω_0) podem ser usadas como

uma medida das mudanças no gradiente de força, que refletem as alterações da distância ponta-amostra ou topografia da amostra.

Uma das vantagens de utilização do modo NC é a de não danificar a amostra, já que, em princípio, não há contato físico entre a sonda e a superfície. No entanto, a resolução das imagens fica limitada à distância sonda-amostra [4].

2.2.3 Modo Contato Intermitente

No modo Contato Intermitente (CI), também conhecido como *tapping*, a sonda também oscila próximo a superfície da amostra, mas diferente do modo NC, a sonda toca a amostra periodicamente.

Uma imagem da topografia da superfície é obtida monitorando as mudanças que ocorrem da seguinte maneira: o sistema de realimentação estabelece uma frequência de oscilação próxima à frequência de ressonância (100 kHz a 400 kHz) com uma determinada amplitude. Durante a varredura o sistema de *feedback* mantém constante a amplitude de oscilação, definida pelo operador, por meio do *scanne*r piezoelétrico que dilata ou contrai, dependendo da morfologia da superfície, o que permite gerar a imagem da amostra [3].

No momento em que a sonda se encontra livre da interação com a superfície, a amplitude de oscilação é de cerca de 20 nm. À medida que a sonda se aproxima, a força de interação sonda-amostra leva à redução da amplitude. A Figura 2.4 mostra a sonda oscilando e a amplitude de referência [6].

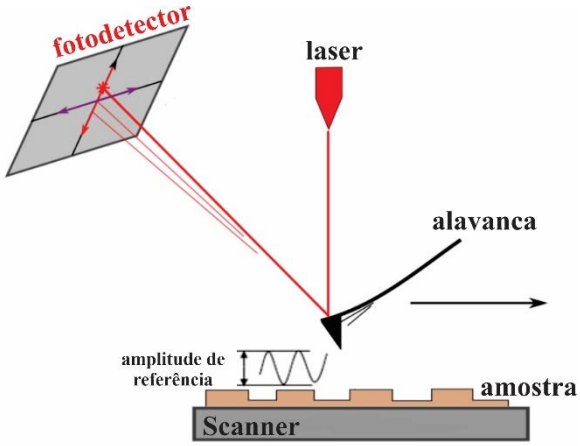

Figura 2.4. Representação esquemática da oscilação da sonda no modo CI. Adaptado de [8].

O modo CI reúne as vantagens dos dois modos anteriores. Como há contato físico entre a sonda e a amostra, consegue-se altas resoluções (~1 nm). E como a sonda oscila, ora em contato, ora em não contato, existe menos possibilidade de danificar a amostra, já que, elimina a força lateral (atrito) entre a ponta e a amostra [1].

2.3 Microscopia de Força Elétrica

Na Microscopia de Força Elétrica (EFM- *Electric Force Microscopy*), a interação elétrica entre ponta-amostra é monitorada. Nessa técnica é necessário utilizar uma sonda condutora, ou com revestimento condutor, e uma amostra em um substrato também condutor. A técnica é feita em duas passagens. Na primeira passagem, a sonda oscila, com a frequência natural (ω_0), sobre a superfície da amostra tocando-a periodicamente, o que resulta na medida topográfica da amostra. Na segunda, uma tensão elétrica é aplicada entre a sonda e a amostra, a sonda oscila a uma distância maior que 20 nm da amostra, como representado na Figura 2.5, e mede-se o gradiente de força elétrica entre elas. Nessa segunda passagem a sonda repete o perfil topográfico obtido na primeira passagem e detecta a presença de cargas ou polarizações da amostra. Ambas provocam uma variação na força de interação sonda-amostra. O gradiente de força elétrica causa uma variação na frequência ou fase de oscilação da sonda, que será computada para a formação da imagem de EFM [4-6, 9].

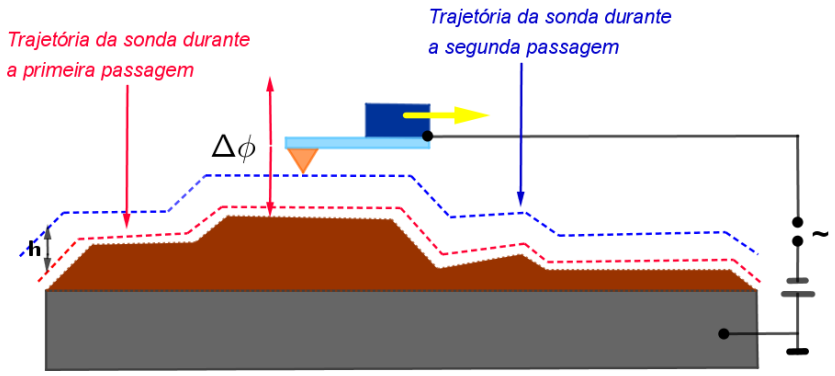

Figura 2.5. Esquema de funcionamento da técnica Microscopia de Força Elétrica. Adaptado de [3].

A variação da fase ($\Delta\phi$) da sonda se relaciona com o gradiente de força elétrica a partir da seguinte equação:

$$\Delta\varphi = -\frac{Q}{k}\frac{\partial F}{\partial z} \tag{1}$$

onde φ é a fase de oscilação da sonda, Q é o fator de qualidade da sonda (Q está intimamente ligado à quantidade de energia dissipada durante a varredura pela interação da sonda com a amostra), k é sua constante elástica e $\partial F/\partial z$ é o gradiente da força elétrica entre a sonda e a amostra [6].

2.3.1 Análise do sinal elétrico: EFM

Em geral, pode-se aplicar uma tensão alternada (AC) e/ou uma contínua (DC) durante a realização de medidas elétricas. Considere uma diferença de potencial constante (V_0) e uma alternada $V_\sim = V_1 \sin(\omega t)$ aplicada entre a sonda e a amostra e um potencial qualquer $\varphi(x, y)$ na superfície da amostra [10]. A diferença de potencial entre sonda-amostra será:

$$V = V_0 + V_1 \sin(\omega t) - \varphi(x, y) \tag{2}$$

Uma energia (E) será armazenada no sistema de capacitância (C), sob tensão (V):

$$E = \frac{C(z)V^2}{2} \tag{3}$$

Desta forma, a força elétrica (F) de interação ponta-amostra pode ser descrita como:

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}E \tag{4}$$

De modo que a componente da força elétrica na direção z seja:

$$F_z = -\frac{\partial E}{\partial z} = -\frac{1}{2}V^2\frac{\partial C}{\partial z} = -\frac{1}{2}[V_0 - \varphi(x, y) + V_1 \sin(\omega t)]^2\frac{\partial C}{\partial z} \tag{5}$$

ou:

$$F_z = -\frac{1}{2}\left\{[V_0 - \varphi(x, y)]^2 + 2[V_0 - \varphi(x, y)]V_1 \sin(\omega t) + \frac{1}{2}V_1^2[1 + \cos(2\omega t)]\right\}\frac{\partial C}{\partial z} \tag{6}$$

De (6) é possível verificar que a F_z é a soma de três componentes:

1. Uma componente que não oscila:

$$F_{z(\omega=0)} = -\frac{1}{2}\left\{[V_0 - \varphi(x,y)]^2 + \frac{1}{2}V_1^2\right\}\frac{\partial C}{\partial z} \tag{7}$$

2. Uma componente que oscila em ω:

$$F_{z(\omega)} = -\{[V_0 - \varphi(x,y)]V_1 \sin(\omega t)\}\frac{\partial C}{\partial z} \tag{8}$$

3. E a terceira que oscila em 2ω:

$$F_{z(2\omega)} = -\left\{[\frac{1}{4}V_1^2 \cos(2\omega t)]\right\}\frac{\partial C}{\partial z} \tag{9}$$

De (5) podemos escrever:

$$F = -\frac{1}{2}\frac{\partial C(z)}{\partial z}V^2 \tag{10}$$

Logo:

$$\frac{\partial F}{\partial z} = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2 C(z)}{\partial z^2}V^2. \tag{11}$$

Se existirem cargas permanentes (q) na amostra a força pode ser expressa por:

$$F = \frac{qq_s}{4\pi\varepsilon_0 z^2} - \frac{1}{2}\frac{dC}{dz}V^2 \tag{12}$$

onde q_s é a carga na sonda induzida por q, dada por:

$$q_s = -q + CV \tag{13}$$

supondo uma aproximação plano-esfera e considerando a sonda condutora.

Substituindo (13) em (12) temos:

$$F = \frac{q(-q-CV)}{4\pi\varepsilon_0 z^2} - \frac{1}{2}\frac{dC}{dz}V^2. \tag{14}$$

Derivando essa expressão e substituindo em (4) obtém-se a equação geral:

$$\Delta\varphi = -\frac{Q}{k}F' = -\frac{Q}{k}\left[\frac{q^2}{2\pi\varepsilon_0 z^3} + \frac{qV}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{\partial C/\partial z}{z^2} - \frac{2C}{z^3}\right) - \frac{1}{2}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}V^2\right], \tag{15}$$

Pode-se notar em (15) que existe uma relação direta entre o sinal medido a partir da imagem de EFM ($\Delta\phi$) e a carga existente na superfície da amostra (q). Além disso, no EFM o

sinal medido é diretamente proporcional ao quadrado da diferença de potencial aplicada (V^2) para amostras descarregadas ($q = 0C$) [4,11].

2.4 Difração de Raios X

O fenômeno de difração de raios X se dá pela interação entre os feixes de raios X e a estrutura cristalina das amostras analisadas. Sabe-se que os cristais são compostos por átomos regularmente espaçados, que atuam como centro de dispersão para os raios X. Se o comprimento de onda dos feixes se aproximar do valor da distância interatômica dos cristais eles podem sofrer difração. A partir de experimentos realizados para demonstrar a difração de raios X por meio dos cristais, o físico inglês Willian Laurence Bragg expressou uma forma matemática capaz de descrever as condições necessárias para a difração [12-14].

Ao considerar a difração dos raios X pelos cristais, surgem naturalmente as diferenças de comprimento de caminho de vários raios. A Figura 2.6 mostra uma seção de um cristal na qual, seus átomos estão dispostos em um conjunto de planos paralelos (A, B, C) normal ao plano da Figura e espaçados por uma distância d'.

Se um feixe de raios X, com raios perfeitamente paralelos e monocromáticos, de comprimento de onda λ, incide neste cristal em um ângulo θ, chamado de ângulo de Bragg, medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos específicos em consideração [13,14], tal feixe pode ser difratado pelo cristal, se tornando um feixe composto por um grande número de raios dispersos que se reforçam mutuamente (interferência construtiva). Em algumas dessas direções os feixes espalhados estarão completamente em fase e, portanto, se reforçam para formar feixes difratados [14].

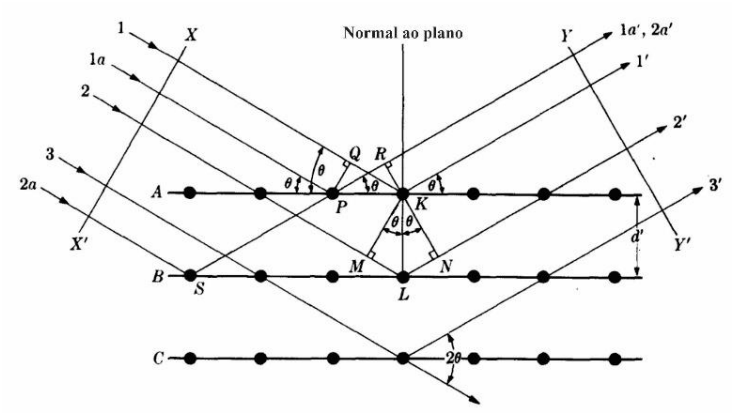

Figura 2.6. Difração de raios X por um conjunto de planos de uma rede cristalina. Adaptada de [14].

Para as condições particulares descritas pela Figura 2.6, o único feixe difratado formado é aquele que faz um ângulo θ de reflexão igual ao ângulo θ de incidência. Para um plano de átomos, considere os raios 1 e 1a no feixe incidente; eles atingem os átomos K e P no primeiro plano e estão espalhados em todas as direções. Apenas nas direções 1' e 1a', entretanto, esses feixes dispersos estão completamente em fase e, portanto, são capazes de reforçar um ao outro; eles fazem isso porque a diferença de caminho entre as frentes de onda XX' e YY' é igual a:

$$QK - PR = PK \cos\theta - PK \cos\theta = 0. \quad (16)$$

Da mesma forma, os raios espalhados por todos os átomos no primeiro plano em uma direção paralela a 1' estão em fase e adicionam suas contribuições ao feixe difratado, ou seja, as amplitudes das ondas se somam. Isso será verdade para todos os planos separadamente, e resta encontrar a condição para o reforço dos raios espalhados por átomos em diferentes planos. Os raios 1 e 2, por exemplo, são espalhados pelos átomos K e L, e a diferença de caminho para os raios 1K1' e 2L2' é

$$ML + NL = d' \sin\theta + d' \sin\theta. \quad (17)$$

Os raios dispersos 1' e 2' estarão completamente em fase se esta diferença de caminho for igual a um número inteiro *n* de comprimentos de onda, ou se

$$n\lambda = 2d' \sin\theta. \quad (18)$$

Essa relação é conhecida como lei de Bragg, onde *n* é igual ao número inteiro de comprimentos de onda na diferença de caminho entre os raios espalhados por planos adjacentes, λ é o comprimento de onda dos raios X incidentes, d' a distância interplanar e θ o ângulo de

difração. A lei de Bragg afirma a condição essencial que deve ser cumprida para que a difração ocorra. Essa lei permite interpretar os planos cristalográficos típicos de cada material de modo a fornecer informações a respeito de suas estruturas cristalinas [13,14].

2.5 Referências do capítulo 2

[1] R. Howland, L. Benatar. *A Practical Guide: To Scanning Probe Microscopy*. Park scientific instruments, 1996.

[2] B. R. A. Neves, J. M. C. Vilela, M. S. Andrade. *Microscopia de varredura por sonda mecânica: uma introdução*. Cerâmica, **44**, 212, 1998.

[3] V. L. Mironov. *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy*, 2004.

[4] A. P. M. Barboza. *Propriedades eletromecânicas de nanoestruturas por microscopia de varredura por sonda*. Tese - Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.

[5] R. Garcia, R. Perez. *Dynamic atomic force microscopy methods*. Surface Science Reports, **47**, 197, 2002.

[6] E. S. Pinto. *Injeção de cargas em materiais dielétricos e produção de nanopartículas metálicas por técnicas de SPM*. Tese - Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

[7] L. Liu, *et al*. *Atomic force microscope-based nanorobotic system for nanoassembly*. Nano Optoelectronic Sensors and Devices. William Andrew Publishing, 51, 2012.

[8] MAX IV. *AFM scanning modes.* Disponível em: <https://www.maxiv.lu.se/accelerators-beamlines/support-labs-microscopy/atomic-force-microscopy/afm-scanning-modes/>. Acesso em: 24 jun. 2022.

[9] D. A. Bonnell. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*. Wiley-VCH, New York, EUA, 2001.

[10] R. Saive. *Investigation of the potential distribution within organic solar cells by scanning Kelvin probe microscopy*. Doctoral - University of Heidelberg, 2014.

[11] M. Zhao, *et al*. *Subsurface characterization of carbon nanotubes in polymer composites via quantitative electric force microscopy*. Nanotechnology, **21**, 225702, 2010.

[12] L. Bleicher, J. M. Sasaki. *Introdução à difração de raios-X em cristais*. Universidade Federal do Ceará, 2000.

[13] A. P. F. Albers, *et al*. *Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X*. Cerâmica, **48**, 34, 2002.

[14] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction 2ª ed*, Addison-Wesley, 1978.

Capítulo 3 – Resultados e Discussões

Neste capítulo, serão apresentados os resultados sobre o processo de esfoliação mecânica e as caracterizações já realizadas. O sulfeto de antimônio é fotossensível e os experimentos confirmam que isso está presente também na nanoescala.

3.1 Caracterização das amostras

3.1.1 Difração de Raios - X

Por se tratar de um cristal natural, a primeira medida realizada foi a técnica de Difração de Raios-X para a caracterização estrutural do mesmo. Conforme descrito no Capítulo 2, trata-se de uma técnica capaz de identificar a composição química e a estrutura cristalina de materiais. A Figura 3.1 mostra o difratograma obtido. As medidas foram realizadas no Laboratório de Cristalografia, do Departamento de Física da UFMG, pelo técnico Alexandre Moreira.

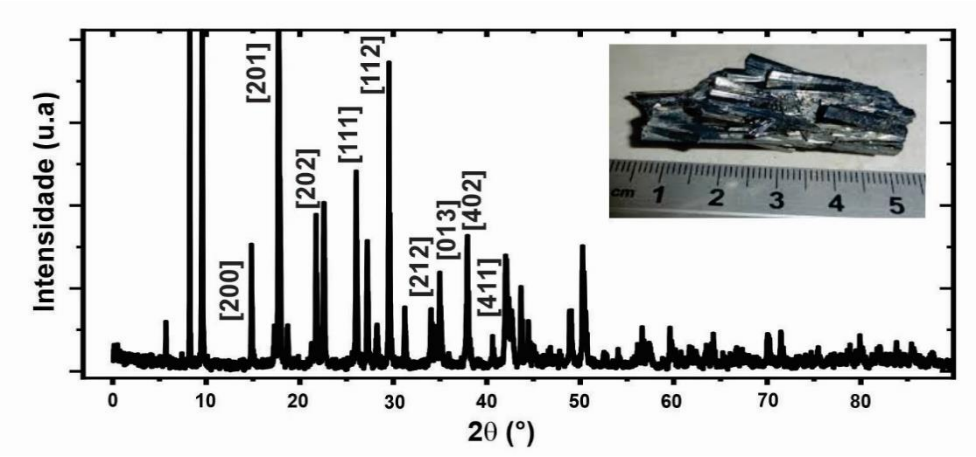

Figura 3.1. Difratograma de raios-X em pó do mineral de Sb_2S_3 investigado neste trabalho. O *inset* mostra uma fotografia de um cristal macroscópico utilizado para a preparação das amostras.

O difratograma de raios-X (Figura 3.1) mostra o espectro característico da estrutura cristalina do sulfeto de antimônio na fase II, conforme previsto por Lukaszewicz e colaboradores [1].

3.1.2 Estrutura de Sb_2S_3

Para descrever as propriedades estruturais e eletrônicas do Sb_2S_3 foram feitos estudos teóricos, utilizando cálculos por primeiros princípios, iniciados em colaboração com os professores Matheus Matos do Departamento de Física da UFOP e Mário Mazzoni do departamento de Física da UFMG. Foram estudadas as propriedades de monocamada até seis camadas do material e o *bulk*. Para isso, aplicou-se a teoria do funcional da densidade [2-4],

usando a aproximação GGA/PBE [5-7] para o funcional de troca e correlação dentro da implementação do código SIESTA [4]. Para os cálculos de estrutura de bandas considerou-se o acoplamento spin órbita (SOC), mas para os cálculos de absorção óptica esse efeito não foi considerado, uma vez que não está implementado no programa utilizado. Para os cálculos com SOC foi considerado que a autoconsistência foi determinada quando a mudança no valor dos elementos de matriz do Hamiltoniano estava abaixo de 10^{-5} eV. Foi utilizada uma base DZP para os cálculos com um *grid* no espaço real para integrações de 450 Ryd e usou-se o esquema de amostragem de Monkhorst–Pack [8] no espaço recíproco de 62x22x1. As geometrias foram consideradas otimizadas quando a máxima componente de força em qualquer átomo fosse menor que 10 meV/Å e a máxima componente de stress de 0,1 GPa.

Na Figura 3.2(a), tem-se a representação da estrutura de Sb_2S_3 em sua forma *bulk*, bicamada (Figura 3.2(b)) e monocamada (Figura 3.2(c)). O *bulk* possui um sistema cristalino ortorrômbico com a = 3,90 Å, b = 11,08 Å e c = 11,69 Å, para os cálculos depois de convergido. Considerou-se a direção de esfoliação do material como sendo a direção c. Nessa direção a célula unitária é composta por duas camadas não simétricas. Para a formação dos sistemas com 2, 3 ou mais camadas, foram adicionadas mais camadas a fim de reproduzir o comportamento do *bulk* na direção c. É possível ver, portanto, que o material 2D possui uma célula unitária retangular de lados a = 3,90 Å, b = 11,08 Å e que sua espessura depende da quantidade de camadas que adicionamos. Pode-se considerar como aproximação que a espessura de uma monocamada seja metade de 11,69 Å, vetor de rede na direção c do *bulk*. Se for medida a distância entre os átomos de S mais extremos na monocamada tem-se uma espessura de 5 Å. Tem-se 10,7 Å, 16,5 Å, 22,4 Å, 28,2 Å e 34,05 Å para 2, 3, 4, 5 e 6 camadas, respectivamente. Não há variação significativa dos vetores de rede no plano do *bulk* para o material bidimensional.

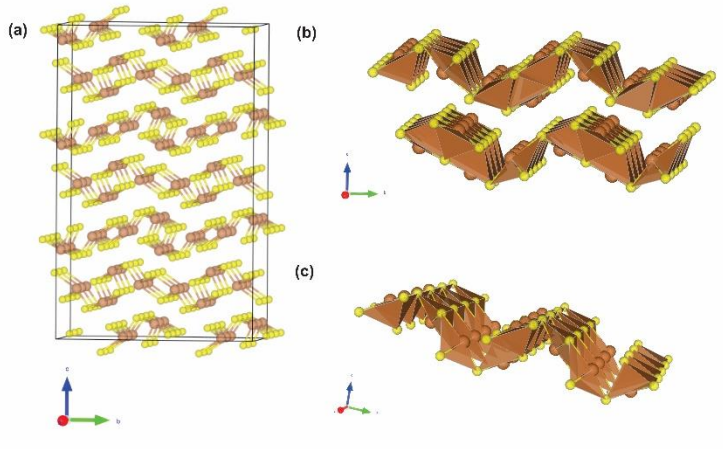

Figura 3.2. Estrutura calculada do Sb_2S_3 (a) *bulk*, (b) bicamada e (c) monocamada.

Na Figura 3.3 tem-se a estrutura de bandas e densidade de estados projetada para *bulk* de Sb_2S_3. É possível ver que o material é um semicondutor de *gap* indireto, de aproximadamente 1,13 eV com SOC (1,18 eV sem SOC), dentro da aproximação GGA/PBE, que tende sempre a subestimar o *bandgap*. Uma diferença de aproximadamente 35% em relação ao *gap* experimental de 1,75 eV [9]. A banda de valência tem predominância de estados tipo 5p vindos do Sb enquanto a banda de condução 3p do S.

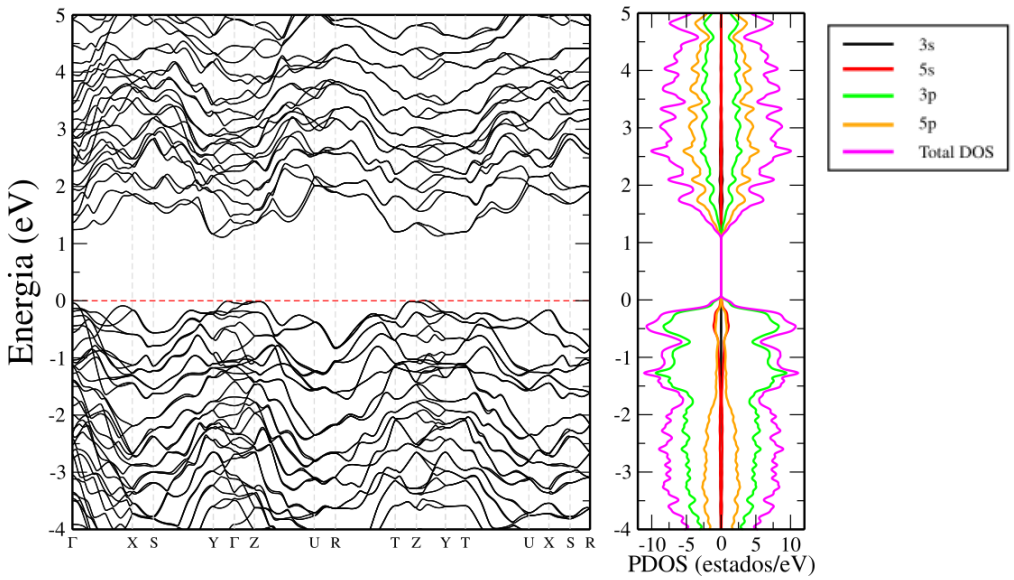

Figura 3.3. Estrutura de bandas e Densidade de Estados Projetada do *bulk* de Sb_2S_3 calculado considerando o acoplamento *spin-órbita*.

Os cálculos de estruturas de bandas para o sistema 2D mostram um *gap* de energia aproximadamente constante com o número de camadas. A Figura 3.4 apresenta os resultados

para o caso com SOC onde é possível verificar esse comportamento. Sem considerar SOC o *gap* de energia é de aproximadamente 1,18 eV para o número de camadas variando de 1 até 6 e *bulk*, enquanto considerando o acoplamento spin-órbita tem uma pequena variação de 1,11-1,13 eV, para o número de camadas variando de 1 à 5 camadas e *bulk*. É interessante notar na Figura 3.4 que a medida que aumenta-se o número de camadas, mais bandas se desdobram no fundo das bandas de valência e condução. Esse conjunto de estados pode influenciar a absorção da luz.

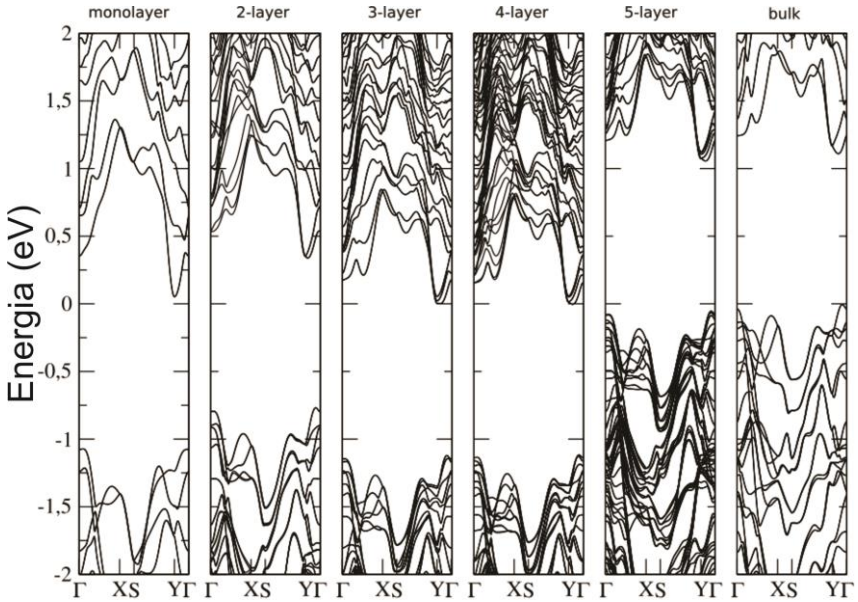

Figura 3.4. Variação da energia de *gap* para 1, 2, 3, 4, 5 camadas e para o *bulk*.

A Figura 3.5 apresenta o cálculo do espectro de absorção, feito com o DFT sem considerar o efeito do SOC. É possível ver, portanto, que a absorção da luz se dará de maneira diferente quando considerar-se o material *bulk* ou apenas 2D, a depender da sua espessura. À medida em que o número de camadas aumenta, o espectro de absorção tenderá ao do *bulk*. Para seis camadas, em torno de 3,5 nm de espessura, já é possível ver um espectro de absorção com picos muito próximos ao do *bulk*. O cálculos mostram qualitativamente que há uma pequena variação no espectro de absorção da luz com a espessura do material, mas que os picos de absorção característicos do *bulk* ainda existem com alguns deslocamentos ou com surgimento de alguns outros picos. De qualquer maneira, suas propriedades ópticas são mantidas e é possível a conservação das características fotocondutoras do Sb_2S_3 em sua forma bidimensional.

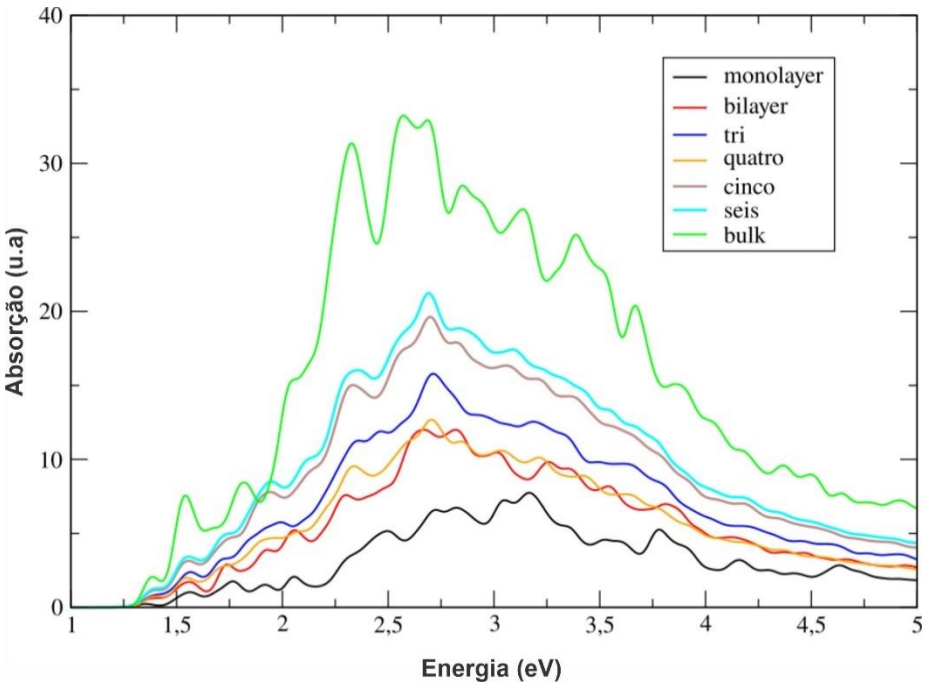

Figura 3.5. Variação da absorção óptica do sulfeto de antimônio em função do número de camadas.

3.1.3 Obtenção das amostras

O cristal de sulfeto de antimônio foi cedido para este trabalho por Antônio Pinto G. L. Neto. A maioria das Estibinas vêm da mina de Ichinokawa, localizada na cidade de Saijo, no Japão, mas existem outras possibilidades de ocorrência como mostrado na referência [10].

As amostras de Sb_2S_3 foram preparadas pelo método de esfoliação mecânica do *bulk* em substrato de silício dopado, coberto por uma camada de 300 nm de óxido de silício crescido termicamente. Como o material estava inicialmente em sua forma *bulk* (ver *inset* da Figura 3.1), foi necessário triturá-lo até alcançar a sua forma em pó. O procedimento consiste em depositar uma pequena porção do material granulado, ou parte do floco, em uma fita apropriada. Em seguida, o material é espalhado em toda a fita e transferido para o substrato, conforme apresentado esquematicamente na Figura 3.6.

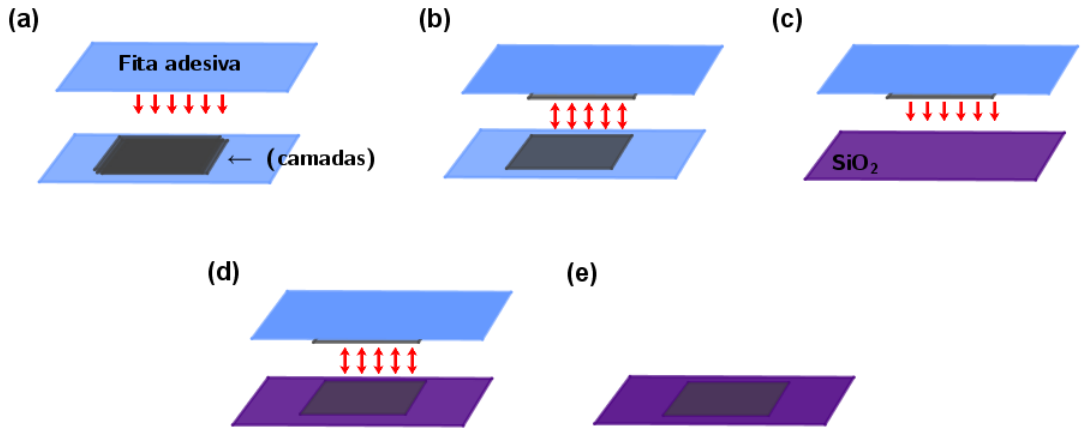

Figura 3.6. Esquema do processo de esfoliação mecânica. (a) Uma porção granulada do material é colocada em uma fita. (b) O material é espalhado por toda a fita a partir de movimentos repetidos abrindo e fechando a fita sobre ela mesma. (c) A fita é colocada sobre o substrato, nesse processo é possível, ainda, separar as camadas do material, conforme mostrado em (d). (e) Finalmente os flocos são transferidos para o substrato para posterior análise no microscópio óptico.

Foram utilizados dois tipos diferentes de fita adesiva, para facilitar o entendimento chamaremos de fitas 1 e 2. *i) Fita 1*: é uma fita azul, conhecida como *blue tape* e *ii) Fita 2*: a fita *Scotch tape* da 3M® conhecida como fita mágica. Ambas resultaram em flocos bidimensionais, a diferença está na quantidade de cola transferida para o silício. A Figura 3.7 mostra imagens obtidas com as fitas 1 e 2, respectivamente.

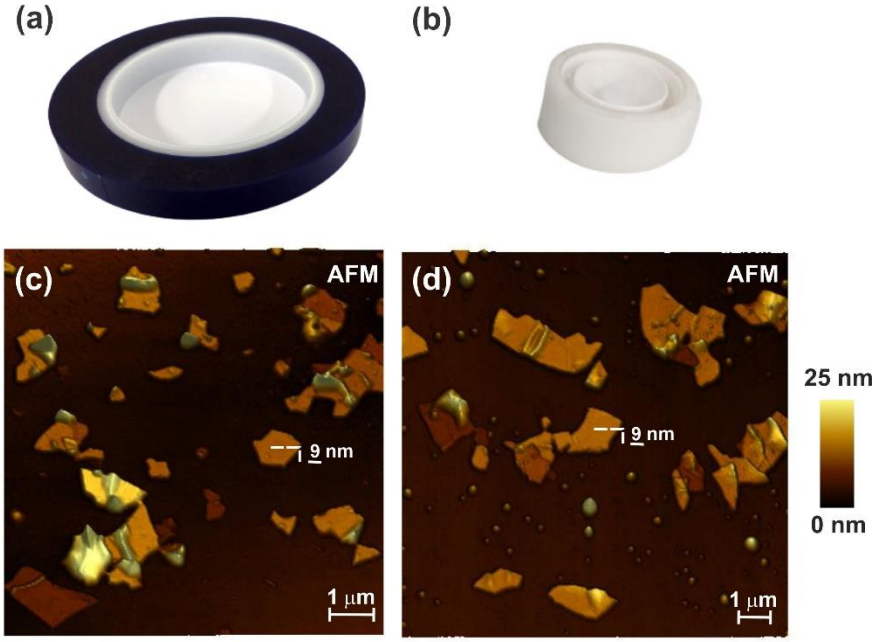

Figura 3.7. Fitas utilizadas para esfoliação do material. (a) *Blue tape* e (b) fita *Scotch tape* da 3M®. Imagens de amostras obtidas com cada uma delas (c) *blue tape* e (d) fita *Scotch tape*.

Notou-se que, para este material, a fita mais adequada seria a fita 1 por transferir menos cola e, consequentemente, produzir flocos com superfícies mais limpas. As amostras utilizadas para os experimentos apresentados a seguir foram feitas utilizando a fita 1.

3.1.4 Microscopia Óptica

O processo de esfoliação mecânica se mostrou um método eficiente para obter flocos de sulfeto de antimônio. A Figura 3.8 mostra imagens ópticas de flocos depositados sobre o substrato.

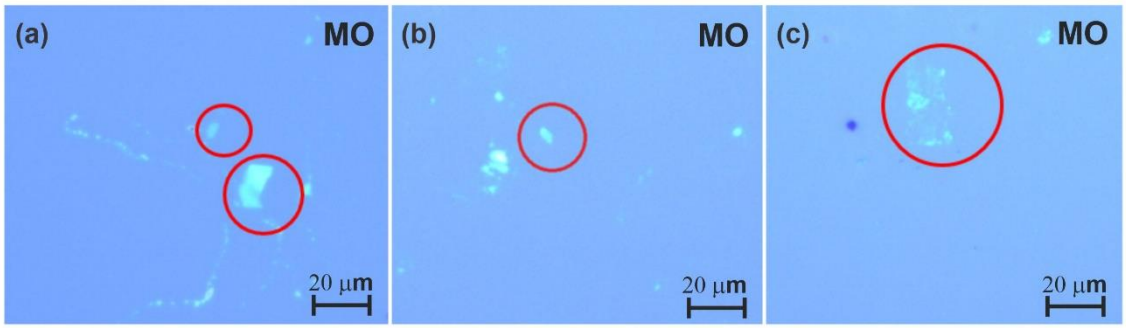

Figura 3.8. (a-c) Imagens de Microscopia Óptica (MO) das amostras depositadas. Os círculos vermelhos mostram flocos na escala nanométrica.

Em geral, quanto mais espesso o floco, mais fácil é vê-lo no microscópio óptico. Flocos de maior espessura apresentam pelo menos uma das dimensões laterais na escala de 5 à 10 µm, como mostraremos mais adiante. Após análise no microscópio óptico e, identificado regiões como as apresentadas na Figura 3.8, o silício foi colado em uma placa metálica com fita de carbono, para medidas morfológicas, ou tinta prata para as medidas elétricas no SPM.

3.1.5 Microscopia de Varredura por Sonda

As medidas de SPM foram realizadas em umidade ambiente. Neste trabalho, foram empregados dois microscópios: *i)* Park XE70 SPM (da *Park Instruments*) localizado no Nano Lab – UFOP - coordenado pelo prof. Fernando Gabriel Araújo e *ii)* o Nanoscope 8 MultiMode SPM (da Bruker) localizado no Laboratório de Nanoscopia do Departamento de Física da UFMG –coordenado pelo prof. Bernardo R. A. Neves.

Sondas (NSC35/Al BS) com constante de mola nominal k ~ 5 N/m, raio R ~ 15 nm e frequência de ressonância ω_0 ~ 150 kHz e as sondas (XSC11/NO Al) com constante de mola nominal ~ 7 N/m, raio R ~ 8 nm e frequência de ressonância ω_0 ~ 155 kHz, ambas de silício dopadas, foram empregadas para caracterizações morfológicas e elétricas das amostras.

3.1.5.1 Microscopia de Força Atômica

Uma vez caracterizadas por microscopia óptica, as amostras foram analisadas utilizando a Microscopia de Força Atômica. Medidas de AFM permitiram analisar flocos de tamanhos e espessuras diferentes como mostrado na Figura 3.9. A parte (a) mostra uma região com flocos mais aglomerados, na parte (b) têm-se flocos mais isolados.

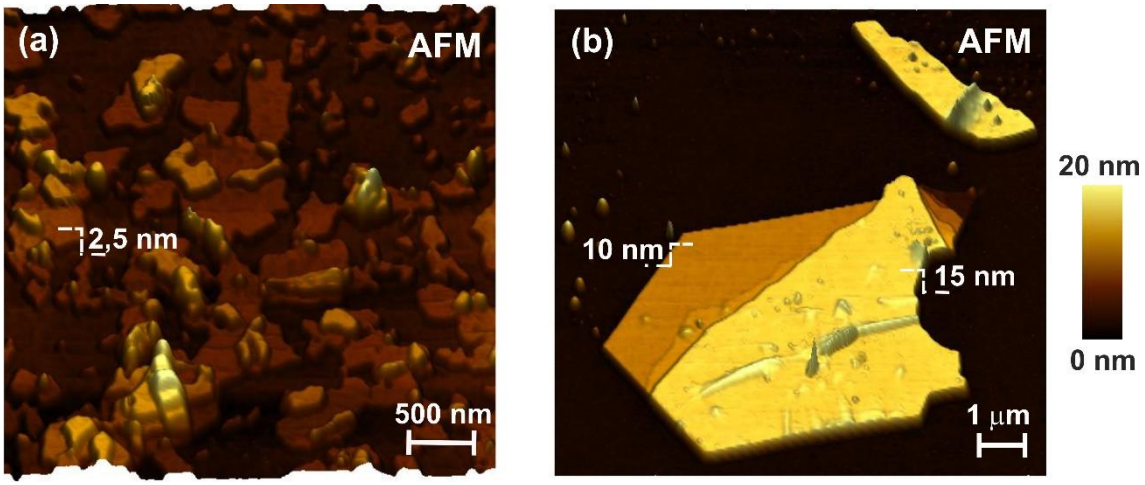

Figura 3.9. Imagens topográficas de flocos de sulfeto de antimônio bidimensionais. Em (a) região com flocos aglomerados e em (b) flocos isolados.

Por meio das imagens de topografia observou-se que, com o método de esfoliação mecânica, pode-se obter o sulfeto de antimônio na escala nanométrica e flocos menos espessos apresentam, em geral, menor área superficial. Flocos mais espessos (~ algumas dezenas de nanômetros) apresentam áreas superficiais maiores e bordas mais retas como mostrado na Figura 3.10. Nesta figura, os pontos em cima dos flocos com formas arredondadas (indicados pelas setas), representam uma contaminação na superfície do material, podendo ser a cola transferida pela fita adesiva.

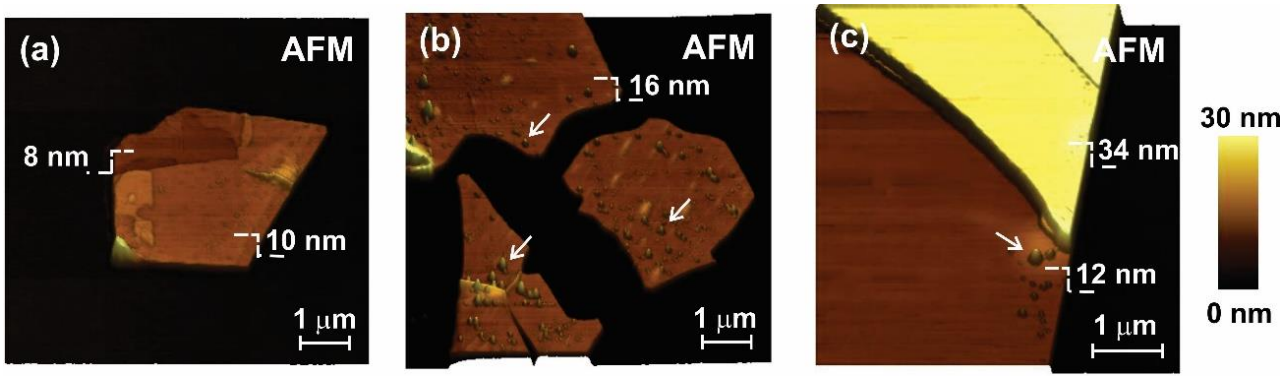

Figura 3.10. Imagens topográficas de flocos de sulfeto de antimônio bidimensionais. Em (a) o floco apresenta regiões com diferentes alturas, em (b) os flocos têm espessura de ~16 nm e em (c) temos um degrau de alturas de ~12 nm e ~34 nm.

A partir dessas medidas morfológicas foram feitos histogramas de alturas e dimensões dos flocos, segundo a metodologia descrita na referência [11]. Os dados foram coletados com o auxílio de ferramentas presentes no programa de tratamento de dados XEI e plotados utilizando o *Origin*. Selecionamos algumas amostras, que tinham mais flocos livres de contaminação e a análise foi feita identificando o maior comprimento que o floco possuía (comprimento A), em seguida, traçou-se uma outra reta, perpendicularmente à primeira, no segundo maior comprimento do floco (comprimento B). Foram analisados 100 flocos. A Figura 3.11(a) mostra um exemplo das retas traçadas para essa análise. Em (b) temos o histograma de alturas, em (c) a distribuição da frequência do comprimento A e em (d) a distribuição da frequência do comprimento B dos flocos bidimensionais. O valor médio para a altura de Sb_2S_3 bidimensional é de (9,5 ± 0,5) nm; a predominância do comprimento A está em valores abaixo de 1 µm (Figura 3.11(c)). Esse dado pode ser explicado pelo fato de que a esfoliação mecânica resulta em regiões com aglomerados de flocos com áreas muito menores, como mostra na Figura 3.9(a), em comparação aos flocos da Figura 3.9(b). Dessa forma, uma medida dessa região fornece até dezenas de flocos na imagem. Dos 100 flocos medidos, aproximadamente metade possuem essa medida. O valor médio para o comprimento A é de (1,9 ± 0,2) µm. Para o comprimento B, tem-se a mesma análise anterior. A predominância está em valores abaixo de 1 µm e o número de flocos para esse intervalo é maior que 65 (Figura 3.11(d)). O valor médio de B é de (1,3 ± 0,2) µm.

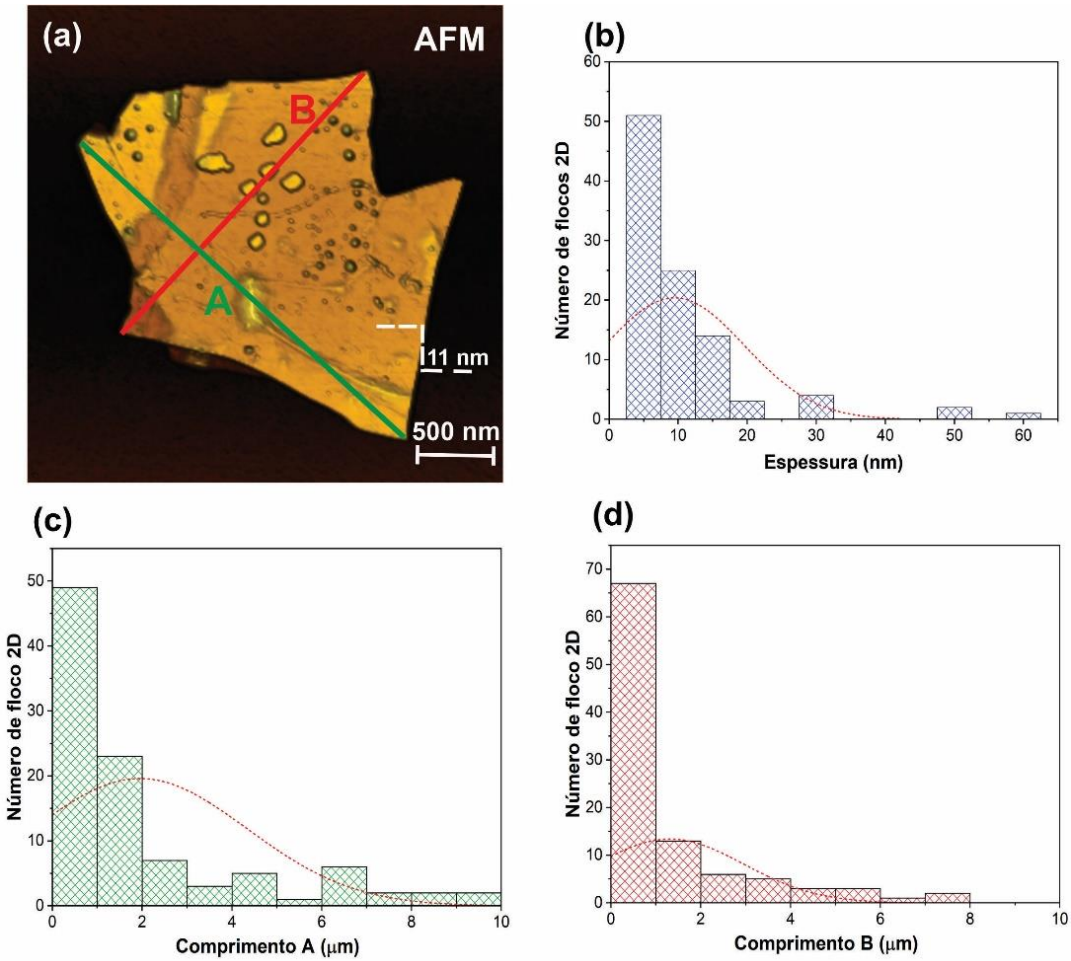

Figura 3.11. (a) Esquema utilizado para encontrar as dimensões dos flocos em um floco de Sb_2S_3 de poucas camadas. (b) histograma de alturas. (c) e (d) histograma dos comprimentos A e B, respectivamente.

3.1.5.2 Microscopia de Força Elétrica

As análises de propriedades elétricas das amostras foram feitas utilizando Microscopia de Força Elétrica – EFM. Como descrito no Capítulo 2, trata-se de uma técnica de duas passagens onde são feitas, simultaneamente: uma imagem de topografia e uma imagem que mede a interação elétrica entre a sonda e a amostra. Tal resposta é dada em termos da variação de fase (ou frequência) de oscilação da alavanca e é produzida pelo gradiente de força elétrica do sistema ponta-amostra.

A- Anomalia na medida de polarização

A equação que descreve o sinal elétrico (em fase) é:

$$\Delta\varphi = -\frac{Q}{k}F' = -\frac{Q}{k}\left[\frac{q^2}{2\pi\varepsilon_0 z^3} + \frac{qV}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{\partial C/\partial z}{z^2} - \frac{2C}{z^3}\right) - \frac{1}{2}\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}V^2\right], \quad (1)$$

onde Q é o fator de qualidade da sonda, k é a constante elástica da alavanca, q é a carga presente na amostra, C a capacitância do sistema e z a distância sonda-amostra durante a segunda passagem (medida de EFM).

Com base na equação 1, para um material típico descarregado ($q = 0$), a variação de frequência/fase é proporcional ao quadrado da tensão de polarização aplicada. A Figura 3.12 mostra uma medida de polarização típica em uma amostra de grafeno.

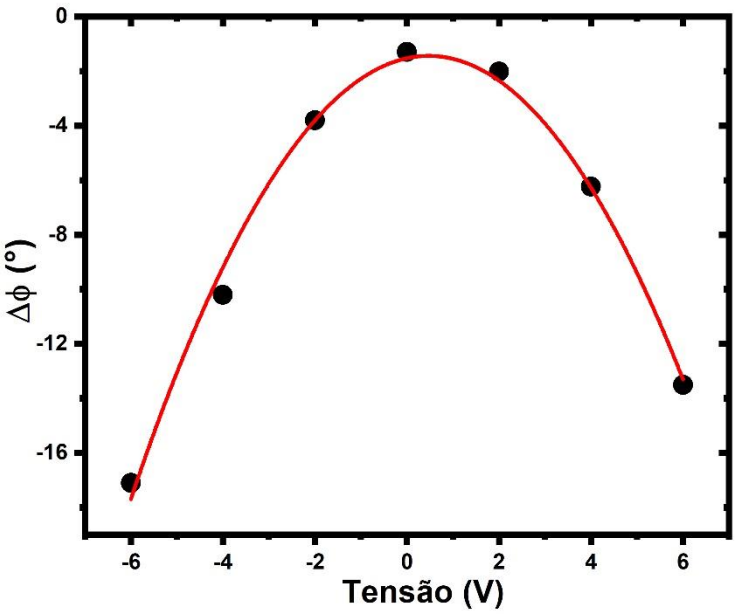

Figura 3.12. Variação da polarização da amostra ($\Delta\varphi$) em função da tensão aplicada (V_{EFM}) para uma amostra de poucas camadas de grafeno. Z = 50 nm. A linha vermelha é um ajuste dos dados experimentais confirmando o comportamento parabólico previsto pela equação 1.

Na Figura 3.13, foi feita uma análise do sinal elétrico de um floco de aproximadamente 2,5 nm de sulfeto de antimônio em função da tensão de polarização aplicada na sonda. Nota-se que, a resposta elétrica está de acordo com o esperado. A variação de fase é proporcional ao quadrado da tensão aplicada. Para tensões positivas (c) e negativas (d) o sinal elétrico é positivo (deslocamento da fase para valores maiores). Não há nenhum sinal elétrico prévio a medida.

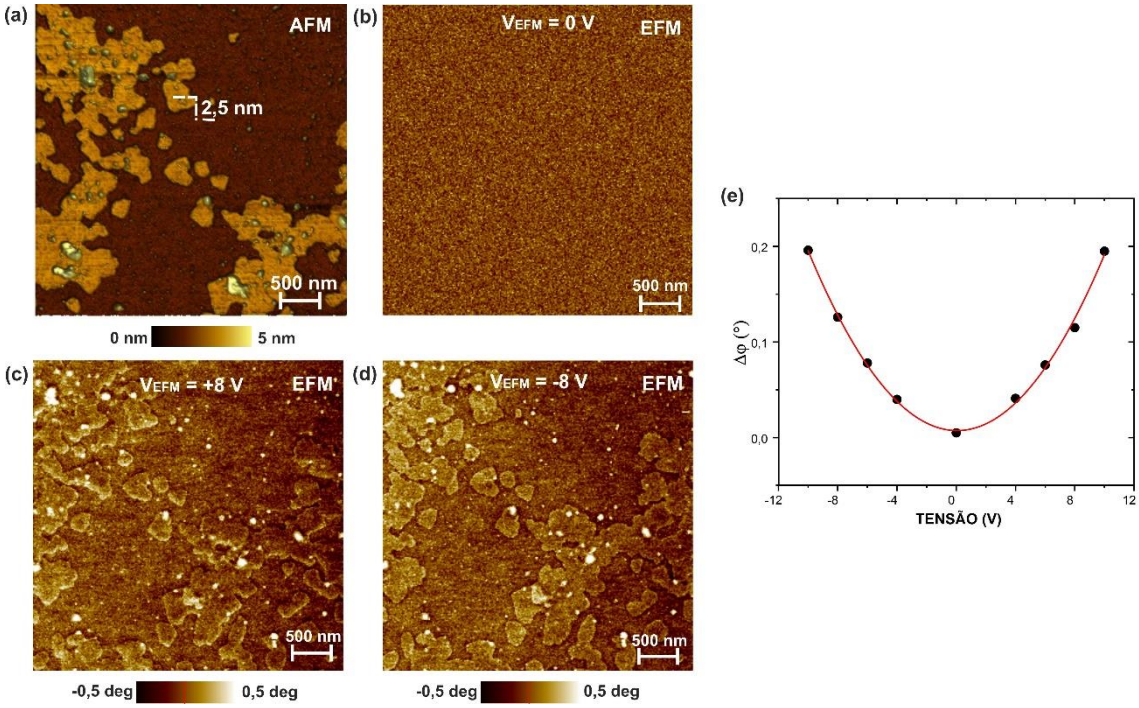

Figura 3.13. Imagens de AFM e EFM de um floco de poucas camadas de Sb_2S_3 em (b) $V_{EFM} = 0$ V, (c) $V_{EFM} = +8$ V, (d) $V_{EFM} = -8$ V e (e) gráfico $\Delta\varphi$ em função da tensão aplicada. Z = 50 nm.

Já na Figura 3.14 temos uma análise do sinal elétrico em um floco de ~16 nm de espessura. É possível notar que, ao contrário do esperado, a resposta elétrica do material é anômala, dependente da polaridade da sonda. Em (a) temos a imagem topográfica e em (b) a imagem de EFM, mostrando que não há nenhuma carga no floco. Para tensões positivas, $\Delta\varphi$ se desloca para valores negativos (sinal escuro, Figura 3.14 (c)). Para tensões negativas, o sinal é claro ($\Delta\varphi$ se desloca para valores positivos) conforme mostrado na parte (d) da Figura 3.14. Em (e) mostramos a anomalia pois não é possível observar o comportamento parabólico esperado.

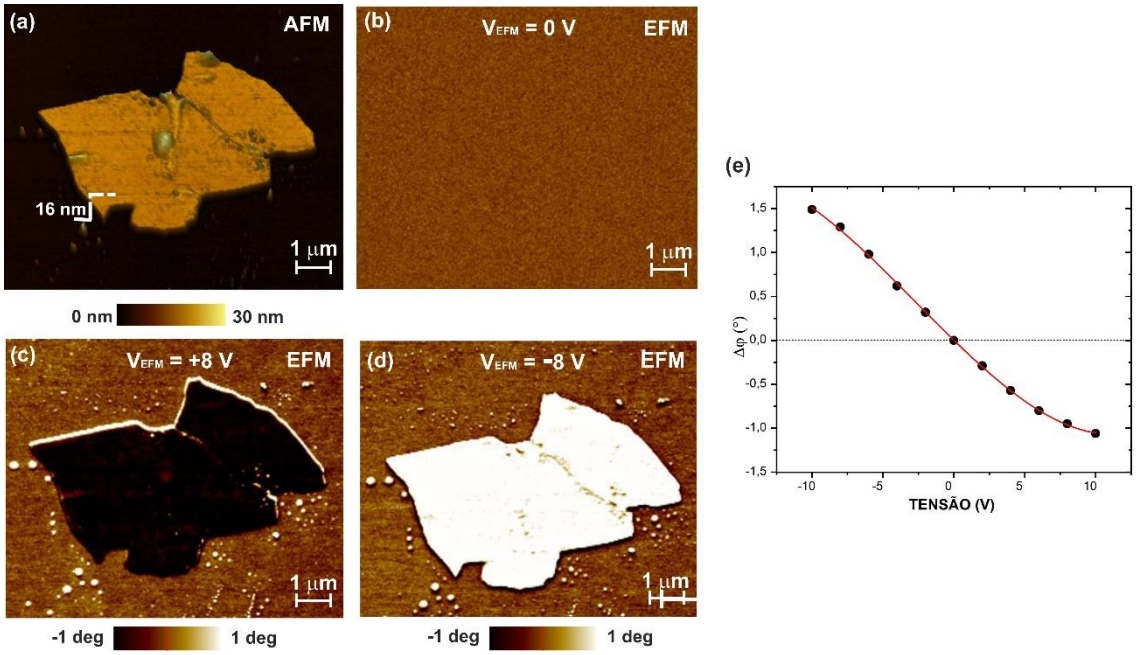

Figura 3.14. Imagens de AFM e EFM de um floco com poucas camadas de Sb_2S_3 em (a) topografia, (b) $V_{EFM} = 0$ V, (c) $V_{EFM} = +8$V, (d) $V_{EFM} = -8$ V e (e) gráfico $\Delta\varphi$ em função da tensão aplicada. Z = 50 nm.

Um efeito similar foi observado por Oliveira e colaboradores em amostras de hBN [11]. Os autores concluíram que a resposta elétrica anômala era consequência de uma camada de água entre o floco e o substrato. Tal camada cria, no caso do hBN, um dipolo cuja polarização compete com a polarização do floco [12]. Essa hipótese não foi abordada para o caso do sulfeto de antimônio pelo fato de não termos a anomalia em todos os flocos. Neste trabalho, a anomalia foi observada apenas em flocos com espessura acima de 6 nm. Abaixo, temos o gráfico que representa o sinal elétrico em função da espessura do floco (nm) mostrado na Figura 3.15. Nele, $\Delta\varphi$ se desloca para valores negativos para uma tensão positiva (+8 V) e para valores positivos para uma tensão negativa (-8 V).

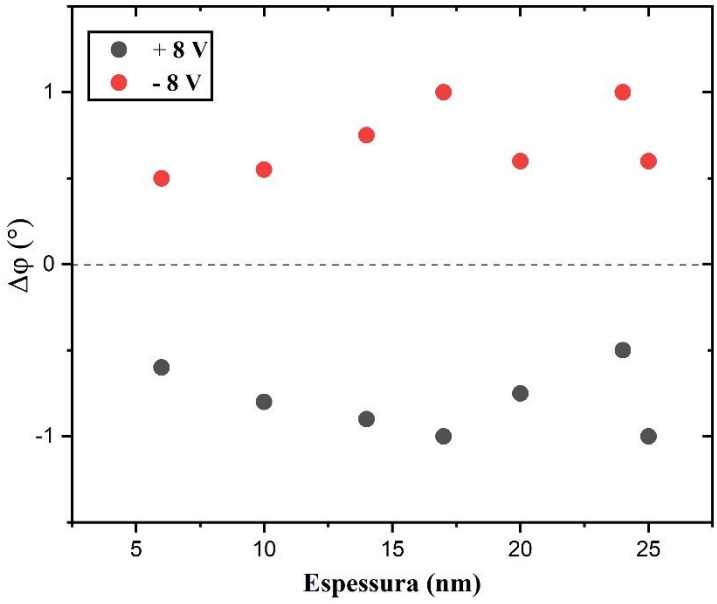

Figura 3.15. Variação do sinal elétrico em função da espessura do floco de sulfeto de antimônio.

B- Fotosensibilidade

Sabe-se que o sulfeto de antimônio é um importante semicondutor que pode ser aplicado em dispositivos optoeletrônicos e fotovoltaicos [13-15]. Filmes cristalinos têm *gap* de 1,6 a 1,8 eV e alto coeficiente de absorção (10^4 a 10^5 cm^{-1}) [16-18]. Filmes com aproximadamente 1 μm de espessura podem absorver cerca de 95 % da radiação solar [19].

Com base nessas informações foram feitos testes de luminosidade para verificar se propriedades elétricas do material sofreriam alguma modificação na presença da luz que fosse perceptível no SPM. A primeira análise consistiu em alterar a intensidade da luz do microscópio óptico acoplado ao SPM. Trata-se de uma luz branca pois, como dito anteriormente, o *gap* do material fica na faixa visível do espectro [16-18]. A potência dessa luz, segundo o fabricante, é de 100 Watts. Primeiro, foram feitas as medidas elétricas, sem nenhuma luz, variando a tensão. Após essa medida, aumentou-se a intensidade até 50% e, novamente, foram feitas as medidas elétricas, aplicando as mesmas tensões. Uma terceira medida foi feita, agora com 100% de intensidade de luz. Os resultados obtidos mostram que o sinal elétrico do sulfeto de antimônio sofre alterações com o aumento da intensidade de luz, como mostrado na Figura 3.16.

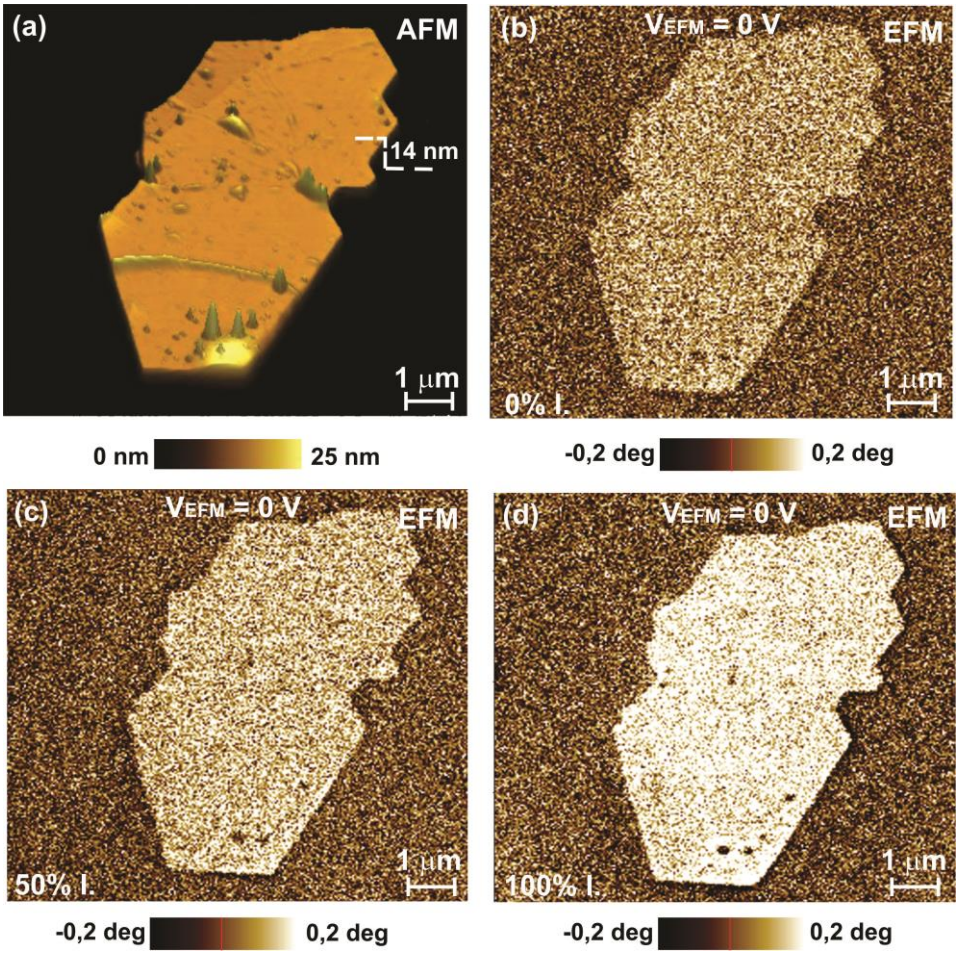

Figura 3.16. Imagens de AFM e EFM de um floco de Sb_2S_3 de ~14 nm de espessura; em (a) topografia, de (b) a (d) $V_{EFM} = 0$ V e utilizou-se (b) 0 % de intensidade da luz, (c) 50 % de intensidade da luz e (d) 100 % de intensidade da luz. Z = 50 nm.

Todas as imagens acima foram tratadas na mesma escala de cores. Nota-se que, com o aumento da intensidade de luz, as imagens de EFM ficaram com um maior contraste indicando a presença de cargas. Outra informação é de que as medidas foram feitas no mesmo dia e nas mesmas condições utilizando a mesma sonda. O experimento também foi feito em amostras diferentes, em dias diferentes e mostrou-se reprodutível. O gráfico na Figura 3.17 mostra um resultado típico do experimento.

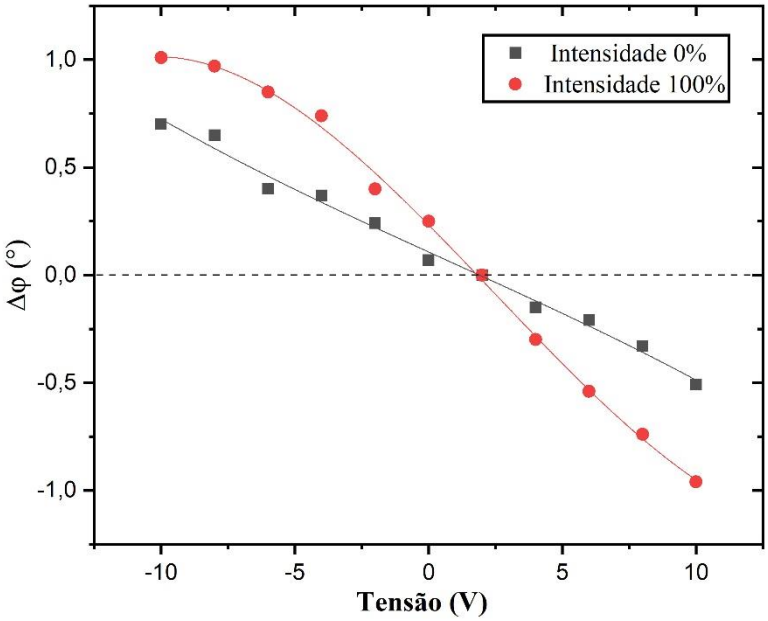

Figura 3.17. Variação da polarização da amostra (**Δφ**) em função da tensão aplicada (V_{EFM}) para uma amostra de poucas camadas de Sb_2S_3. h ~14 nm. Z = 50 nm.

Quando se tem um aumento da intensidade de luz visível sobre a superfície do material, nota-se um aumento do sinal elétrico. Este resultado reproduz o efeito induzido pela interação do floco de Sb_2S_3 com a luz. O que indica que o material também é um possível fotocondutor na escala nanométrica.

Considerando o valor do *gap* experimental como 1,75 eV [10], temos que para essa energia, o comprimento de onda está próximo de 709 nm, na faixa do vermelho. No entanto, pode-se dizer que o material terá uma absorção na faixa do visível, já que, os fótons da luz visível têm energia suficiente para excitar os elétrons na camada de valência do material.

3.2 Modelo Fenomenológico

O sulfeto de antimônio é um semicondutor de *gap* na faixa do visível, ou seja, é naturalmente um fotocondutor em sua forma *bulk*, como descrito no tópico 1.5 do Capítulo 1. Os testes feitos no material em sua forma bidimensional foram para analisar esse comportamento na escala nanométrica. Como apresentado, foi possível ver os efeitos da luz no

material 2D. O esquema mostrado na Figura 3.18 é uma representação esquemática do efeito observado.

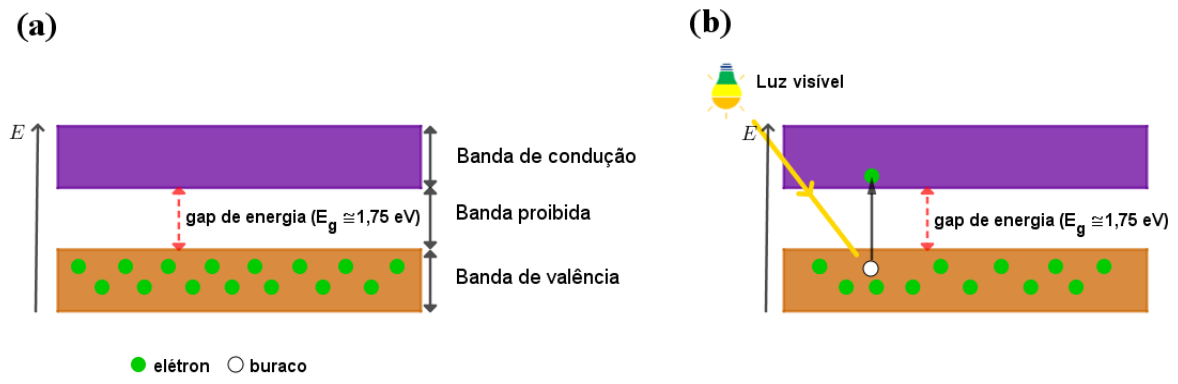

Figura 3.18. Esquema representativo do que ocorre nas bandas de um material fotocondutor sujeito a interação com a radiação luminosa.

Na parte (a) da figura vemos a representação de um semicondutor típico, a banda de valência é preenchida por elétrons e a banda de condução é vazia (ou parcialmente preenchida). O *gap* de energia representado na região central da figura é de 1,75 eV, valor teórico encontrado para o material de poucas camadas. Na parte (b) da figura, o elétron recebe a energia necessária para vencer a banda proibida e passar para a banda de condução. Como a energia do *gap* é a mesma energia de um fóton de comprimento de onda de 709 nm (vermelho), a luz branca carregará fótons com energia suficiente para excitar os elétrons da banda de valência para a banda de condução induzindo o aparecimento de cargas livres na amostra. Assim, sem aplicar nenhuma tensão entre a ponta e a amostra, é possível detectar o aumento dessas cargas na imagem de EFM. Essas cargas presentes na superfície da amostra polarizam a sonda.

3.3 Conclusões parciais

O sulfeto de antimônio é um mineral mecanicamente esfoliável podendo ser obtido na forma bidimensional. Medidas de polarização elétrica mostram que o material tem comportamento anômalo, $\Delta\varphi$ é dependente da tensão aplicada, a depender da espessura dos flocos.

Cálculos por primeiros princípios demonstraram que não há variação significativa dos vetores de rede no plano quando saímos do *bulk* para o 2D. Nota-se também que à medida que

aumentamos o número de camadas mais bandas se desdobram no fundo da banda de valência. Esse conjunto de estados pode influenciar a absorção da luz.

Os cálculos teóricos apresentaram também, resultados da absorção do material de uma ou poucos camadas comparados com a do *bulk*. Foi possível notar que, apesar de não haver na literatura um consenso sobre o *gap* do material, ele absorve energia na faixa do visível, quando se encontra em sua forma bidimensional.

Desta forma, foram feitos testes com os flocos bidimensionais utilizando a luz branca. Notou-se que o material tem comportamento diferente conforme a intensidade da luz que nele incide. Um modelo fenomenológico foi proposto na tentativa de explicar as variações observadas nas medidas de EFM na presença de luz.

3.4 Referências do capítulo 3

[1] K. Lukaszewicz, *et al*. *Crystal structure of stibnite Sb2S3 in phase II at 320 K*. Polish Journal of Chemistry, **71**, 390, 1997.

[2] P. Hohenberg, W. Kohn. *Inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev., **136**, B864, 1964.

[3] W. Kohn, L. J. Sham. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Phys. Rev., **140**, A1133, 1965.

[4] J. M. Soler, *et al*. *The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation*. J. Phys.: Condens. Matter, **14**, 2745, 2002.

[5] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Generalized gradient approximation made simple*. Phys. Rev. Lett, **77**, 3865, 1996.

[6] N. Troullier, J. L. Martins. *Efficient pseudopotentials for planewave calculations*. Phys. Rev. B, **43**, 1993, 1991.

[7] L. Kleinman, D. Bylander. *Efficacious form for model pseudopotentials*. Phys. Rev. Lett., **48**, 1425, 1982.

[8] V. Wang, *et al*. *VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code*. Comput. Phys. Commun, **267**, 108033, 2021.

[9] H. Guo, *et al*. *Fabrication and photocatalytic performance of Sb2S3 Film/ITO combination*. Catalysis Letters, **147**, 2592, 2017.

[10] Stibnite. Mindat.org [online]. Available: *https://www.mindat.org/a/best_stibnite*. [Acesso em 15 02 2021].

[11] C. C. Nascimento. *produção de nanomateriais bidimensionais de talco a partir de rejeitos da indústria de pedra-sabão.* Ouro preto, 2020. p. 39. Trabalho de conclusão de curso – Licenciatura em Física, Instituto Federal de Minas Gerais.

[12] C. K. Oliveira, *et al*. *Anomalous response of supported few-layer hexagonal boron nitride to DC electric fields: a confined water effect?* Nanotechnology, **23**, 175703, 2012.

[13] H. Bao, X. Cui, C. Li, Q. Song, Z. Lu, J. Guo J. *Synthesis and electrical transport properties of single-crystal antimony sulfide nanowires*. Phys. Chem. C, **111**, 17131, 2007.

[14] N. Tigau, C. Gheorghies, G.I. Rusu, S. Condurache-Bota J. Non-Cryst. *The influence of the post-deposition treatment on some physical properties of Sb2S3 thin films.* Journal of non-crystalline solids, **351**, 987, 2005.

[15] R. Boughalmi, A. Boukhachem, M. Kahlaoui, H. Maghraoui, M. Amlouk. *Physical investigations on Sb2S3 sprayed thin film for optoelectronic applications.* Mater. Sci. Semicond. Proc., **26**, 593, 2014.

[16] M. Kriisa, *et al*. *The effect of tartaric acid in the deposition of Sb2S3 films by chemical spray pyrolysis.* Mater. Sci. Semicond. Proc., **40**, 867, 2015.

[17] S. J. Moon, *et al*. *Sb2S3-based mesoscopic solar cell using an organic hole conductor*. Phys. Chem. Lett., **10**, 1524, 2010.

[18] Y. C. Choi, *et al*. *Highly improved Sb2S3 sensitized-inorganic–organic heterojunction solar cells and quantification of traps by deep-level transient spectroscopy*. Adv. Funct. Mater., **24**, 3587, 2014.

[19] I. L. Validzic, *et al*. *Structural analysis, electronic and optical properties of the synthesized Sb2S3 nanowires with small band gap.* Semicond. Sci. Technol., **29**, 035007, 2014.

Capítulo 4 – Considerações Finais e Perspectivas

Neste capítulo, serão apresentados as considerações finais e perspectivas relacionados ao projeto de pesquisa.

4.1 Considerações finais e perspectivas

Este projeto apresentou uma pesquisa, na área experimental, com o objetivo de investigar um novo material bidimensional esfoliável: sulfeto de antimônio. A caracterização foi feita utilizando, principalmente, técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda.

Os resultados mostraram que estruturas bidimensionais de sulfeto de antimônio podem ser obtidas pela técnica de esfoliação mecânica por fita. A otimização do processo de esfoliação e obtenção dessas estruturas foi realizada demonstrando a reprodutibilidade do processo.

Cálculos por primeiros princípios preliminares demonstraram que a medida que aumentamos o número de camadas, mais bandas se desdobram no fundo da banda de valência. Esse conjunto de estados pode influenciar a absorção da luz. Além disso, resultados qualitativos mostram que, há uma pequena variação no espectro de absorção da luz com a espessura do material e que os picos de absorção característicos do *bulk* ainda existem com alguns deslocamentos ou com surgimento de outros picos, o que implica que, suas propriedades ópticas são mantidas e é possível a conservação das características fotocondutoras do Sb_2S_3 em sua forma bidimensional.

Os resultados dos experimentos indicam que as novas estruturas bidimensionais obtidas podem apresentar propriedades elétricas e fotoelétricas interessantes. Os flocos com espessura acima de 6 nm apresentam comportamento anômalo quando submetidos a uma variação de tensão aplicada pela ponta do SPM. Medidas elétricas mostram que $\Delta\varphi$ se desloca para valores negativos para uma tensão positiva e para valores positivos para uma tensão negativa. Tal comportamento pode estar associado ao efeito produzido pelo campo elétrico na estrutura do material. Testes envolvendo variação de luminosidade, durante as medidas de EFM, mostraram que, ocorre uma alteração do sinal elétrico medido em função da intensidade da luz utilizada. Foi observado um aumento desse sinal quando há um aumento na intensidade da luz incidente.

Além dos resultados apresentados no trabalho, outros foram coletados durante a pesquisa, no entanto, estes dados necessitam de um estudo mais sistemático. Notou-se que, diferentes flocos apresentam sinais elétricos diferentes. Ao utilizar um filtro amarelo (E ~2,1 eV), as medidas de EFM mostraram que o sinal elétrico foi mais forte (com maior contraste na imagem) para a luz monocromática se comparado ao sinal elétrico para a luz branca com 100% de intensidade. Além disso, em um outro floco, foi possível notar que, após incidência da luz branca com 100% de intensidade, o floco não apresentou anomalia para tensões de 2 e -2 volts.

No entanto, o material apresenta diferentes efeitos que precisam ser estudados com mais cuidado a fim de entender melhor esses comportamento.

Contudo, os resultados apresentados nesta pesquisa, nos permitem afirmar que o sulfeto de antimônio bidimensional tem grande potencial para aplicações em dispositivos fotossensíveis na escala nanométrica e que ainda há muito a se explorar das suas propriedades nessa escala.

Como perspectivas de trabalhos futuros, pretende-se entender o fenômeno de anomalia a partir do efeito da espessura na resposta elétrica do material por meio da análise das medidas experimentais e cálculos por DFT, além disso, realizar experimentos com laser para analisar as propriedades fotocondutoras do material bidimensional com uma luz monocromática.