



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Física Gleb Wataghin

IAGO AÉDON SILVA PRIOR

Crescimento e caracterização de filmes ultrafinos de ZnS sobre Ag (111)

Growth and characterization of ZnS ultrathin films on Ag (111)

CAMPINAS-SP
2025

IAGO AÉDON SILVA PRIOR

Crescimento e caracterização de filmes ultrafinos de ZnS sobre Ag (111)

Dissertação apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Física, na área de Física Aplicada.

Supervisor/Orientador: ABNER DE SIERVO

Co-supervisor/Coorientador: LUIS HENRIQUE DE LIMA

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO IAGO AÉDON SILVA PRIOR E ORIENTADA PELO PROF. DR. ABNER DE SIERVO.

CAMPINAS-SP

2025

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8-9174

P938c Prior, Iago Aédon Silva, 1993-
Crescimento e caracterização de filmes ultrafinos de ZnS sobre Ag(111) /
Iago Aédon Silva Prior. – Campinas, SP : [s.n.], 2025.

Orientador: Abner de Siervo.
Coorientador: Luís Henrique de Lima.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas
(UNICAMP), Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Sulfeto de zinco. 2. Superfícies (Física). 3. Materiais bidimensionais. 4. Espectroscopia fotoeletrônica de raio X. 5. Difração de fotoelétrons excitados por raios X. 6. Difração eletrônica em baixa energia. 7. Microscopia de tunelamento de elétrons. 8. Epitaxia por feixe molecular. I. Siervo, Abner de, 1972-. II. De Lima, Luís Henrique, 1983-. III. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Instituto de Física Gleb Wataghin. IV. Título.

Informações complementares

Título em outro idioma: Growth and characterization of ZnS ultrathin films on Ag(111)

Palavras-chave em inglês:

Zinc sulfide

Surfaces (Physics)

Two-dimensional materials

X-ray photoelectron spectroscopy

X-ray photoelectron diffraction

Low energy electron diffraction

Scanning tunneling microscopy

Molecular beam epitaxy

Área de concentração: Física Aplicada

Titulação: Mestre em Física

Banca examinadora:

Abner de Siervo [Orientador]

Alexandre Pancotti

Wendell Simões e Silva

Data de defesa: 28-03-2025

Programa de Pós-Graduação: Física

Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS)

Não se aplica

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0009-0003-6267-4713>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/3688151626937348>

- Prof. Dr. Abner de Siervo (IFGW/ UNICAMP) - Presidente e Orientador
- Prof. Dr. Alexandre Pancotti (Universidade Federal de Goiás/Campus Avançado de Jataí)
- Prof. Dr. Wendell Simões e Silva (Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron)

A ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Abner de Siervo, pela orientação, disposição, motivação e ensinamentos ao longo desta jornada, que começou durante a iniciação científica na graduação e seguiu no mestrado da pós-graduação. Agradeço também ao meu coorientador, Prof. Dr. Luis Henrique de Lima, que, com seu apoio e disposição, contribuiu de forma significativa para a minha jornada acadêmica, sempre me auxiliando com conselhos sábios. Agradeço ao Prof. Dr. Richard Landers, grande mentor do Grupo de Física de Superfícies (GFS), que sempre me auxiliou de forma constante, tanto no laboratório, com questões experimentais, quanto em questões teóricas envolvendo conteúdos de física, sempre promovendo um ambiente de aprendizado.

Grato aos colaboradores do grupo GFS com quem convivi durante esses anos. Aos ex-alunos Nataly, Rodrigo, Gabriela e Alisson. Aos alunos atuais Isabela, Vanessa e Eidsa.

Agradeço a todos os profissionais da Unicamp com os quais estive em contato durante toda a minha trajetória acadêmica, que se iniciou na graduação, e que contribuíram para a formação do profissional que sou hoje.

Agradeço à minha família, pelo grande apoio durante todos esses anos de carreira acadêmica. Agradeço especialmente à minha mãe Isabel Cristina da Silva e minha irmã Ísis Emanuelle Silva Prior por terem me apoiado até o presente momento. Agradeço ao meu pai Elder Manoel dos Santos Prior, que infelizmente não está mais presente, mas sempre me ajudou e apoiou a seguir com os estudos no ensino superior. Agradeço aos familiares e amigos que me apoiaram e compartilharam comigo alegrias e desafios dessa trajetória acadêmica.

Por fim, o presente trabalho foi realizado com apoio da "Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES)" - Processo nº 88887.710960/2022-00; e também do "Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações" e "Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)" - Processo nº 130365/2023-8. Agradeço às agências de fomento pelo financiamento da bolsa de mestrado, o que tornou possível a realização deste trabalho.

RESUMO

O sulfeto de zinco (ZnS) é um importante material semiconductor com diversas aplicações como sensores, fotocatalise, células solares, entre outros. O ZnS em sua forma volumétrica possui duas fases cristalográficas conhecidas como zinblenda (ZB) e wurtzita (WZ), sendo a forma cúbica (ZB) a fase mais estável em condições ambiente. Na tentativa de modificar as propriedades de materiais envolvendo ZnS, a síntese e o crescimento de várias nanoestruturas de ZnS têm atraído grande interesse da comunidade científica. No entanto, na literatura existem poucos relatos sobre o crescimento epitaxial de filmes ultrafinos. Nesta dissertação, apresentamos uma investigação sistemática de como preparar filmes ultrafinos epitaxiais de ZnS em superfícies metálicas e como diferentes métodos de preparação podem influenciar a estrutura atômica, morfologia e estabilidade dos filmes ultrafinos após tratamento térmico em ultra-alto vácuo (UHV). As poucas camadas atômicas epitaxiais de ZnS (111) foram crescidas sobre um monocristal de Ag (111) empregando a técnica de epitaxia por feixe molecular com fonte gasosa (GSMBE) usando duas metodologias diferentes, chamadas “crescimento à temperatura ambiente” e “crescimento à quente”. Os filmes ultrafinos foram caracterizados por múltiplas técnicas sensíveis à superfície: espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), difração de fotoelétrons (XPD), difração de elétrons de baixa energia (LEED) e microscopia de varredura por tunelamento (STM). No “crescimento à temperatura ambiente”, o XPS resolvido em ângulo indica a formação de um filme de aproximadamente ~ 1 nm de ZnS estequiométrico. Os padrões LEED indicam uma predominância da reconstrução ZnS (3×3)/Ag (4×4) na superfície. As imagens STM mostram que o filme cresceu em regiões planas, grandes e bem ordenadas, mostrando a presença de domínios ZnS (2×2) e ZnS (1×1). O XPD propõe que a estrutura tenha uma terminação de Zn com duas camadas e uma predominância de ZnS (3×3) na superfície em concordância com os resultados de LEED. No “crescimento à quente”, o XPS também demonstra a formação de um filme ultrafino e estequiométrico de ZnS. No entanto, LEED e STM indicam a predominância na superfície da reconstrução ZnS (2×2)/Ag (4×4).

ABSTRACT

Zinc Sulfide (ZnS) is an important semiconductor material with various applications such as sensors, photocatalysis, and solar cells, among others. Bulk ZnS has two crystallographic phases known as zincblende (ZB) and wurtzite (WZ), with the cubic form (ZB) being the most stable phase under environmental conditions. In an attempt to modify the properties of materials involving bulk ZnS, the synthesis and growth of various ZnS nanostructures have attracted great interest. However, in the literature, there are only a few reports on the epitaxial growth of ultrathin films. In this dissertation, we present a systematic investigation of how to prepare epitaxial ultrathin films of ZnS on metal surfaces and how different preparation methods can influence the atomic structure, morphology, and stability of the film upon annealing under an ultra-high vacuum (UHV) environment. The few epitaxial atomic layers of ZnS(111) were grown on Ag(111) employing the gas source molecular beam epitaxy (GSMBE) technique using two different methodologies called “room temperature growth” and “hot growth”. The ultrathin film was characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), X-ray photoelectron diffraction (XPD), low energy electron diffraction (LEED), and scanning tunneling microscopy (STM). In “room temperature growth”, angle-resolved XPS indicates the formation of a stoichiometric ZnS ultrathin film with a thickness of ~ 1 nm. LEED patterns indicate a predominance of the ZnS(3 \times 3)/Ag(4 \times 4) reconstruction at the surface. STM images show that it grew in flat, large, and well-ordered regions showing the presence of ZnS(2 \times 2) and ZnS(1 \times 1) domains. XPD proposes that the structure has a Zn termination with two layers and a predominance of ZnS(3 \times 3) on the surface. In “hot growth” XPS also demonstrates the formation of ZnS. However, LEED and STM indicate the predominance of the ZnS(2 \times 2)/Ag(4 \times 4) surface reconstruction.

CONTENTS

1. INTRODUÇÃO	10
2. REVISÃO DA LITERATURA	15
2.1 Classificação do ZnS	15
2.2 Propriedades Estruturais do ZnS	16
2.3 Propriedades Eletrônicas do ZnS	20
2.4 Formas possíveis de se obter o ZnS	22
2.4.1 Morfologia 0D	22
2.4.2 Morfologia 1D	23
2.4.3 Morfologia 2D	24
2.5 ZnS no regime de filmes ultra-finos e epitaxiais	25
2.5.1 Modos de Crescimento	30
2.6 Sucesso do Crescimento de ZnS	32
2.7 Rede Kagomé	34
2.8 Exemplos de crescimento de filmes finos de ZnS	36
3. METODOLOGIAS	39
3.1 Preparação da superfície	39
3.2 Técnicas de Crescimento de Nanomateriais	42
3.3 Técnica de Crescimento-GSMBE	43
3.3.1 Princípios Fundamentais	43
3.3.2 Componentes da Câmara de Crescimento	45
3.4 Metodologias de Crescimento	48
3.4.1 Crescimento à Temperatura Ambiente	49
3.4.2 Crescimento à Quente	50
3.5 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	50
3.5.1 Princípios Fundamentais	51
3.5.2 Instrumentação do XPS	52
3.5.3 Espectro de XPS	54
3.5.4 Análise Quantitativa	56
3.6 Difração de fotoelétrons excitados por raios X (XPD)	58
3.6.1 Princípios Fundamentais	58
3.6.2 Padrão de Difração Experimental	60
3.6.3 Padrão de Difração Teórico	61
3.7 Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED)	64
3.7.1 Princípios Fundamentais	64

3.7.2	Instrumentação do LEED	65
3.8	Microscopia de Varredura por Tunelamento - STM	67
3.8.1	Princípios Fundamentais	67
3.8.2	Instrumentação do STM	69
4.	RESULTADOS	72
4.1	Metodologia 1: Crescimento à Temperatura Ambiente	72
4.1.1	Efeito da variação da temperatura durante o crescimento de ZnS	74
4.1.2	Caracterizações utilizando as técnicas de LEED e XPS	75
4.1.3	Estimativa da espessura do filme ultra-fino de ZnS utilizando XPS angular	78
4.1.4	Estudo da morfologia superficial com STM	80
4.1.5	XPD	81
4.2	Metodologia 2: Crescimento à Quente	87
4.2.1	Caracterizações utilizando as técnicas de LEED e XPS	88
4.2.2	Imagens obtidas por STM	91
4.3	Estabilidade Térmica do Filme de ZnS	92
5.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	93
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

1 INTRODUÇÃO

Os materiais semicondutores são vitais para o desenvolvimento das tecnologias modernas e desempenham um papel crucial em praticamente todos os dispositivos eletrônicos atuais, incluindo computadores, smartphones, painéis solares, diodos emissores de luz, células fotovoltaicas e muitos outros. Esses materiais possuem propriedades elétricas intermediárias entre as dos condutores e isolantes, o que permite um controle preciso de sua condutividade, dependendo das condições externas, como temperatura ou aplicação de campos elétricos. Essa propriedade de modulação da condutividade é uma das razões pelas quais os semicondutores são tão importantes para a fabricação de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. [1]

Os semicondutores mais comuns são o silício (Si) e o germânio (Ge), que, devido à sua abundância e propriedades amplamente estudadas, formam a base da indústria eletrônica moderna. Particularmente, o silício é o material preferido para a fabricação de transistores e circuitos integrados. Isso ocorre devido à sua capacidade de formar uma camada de óxido (SiO_2), essencial para a construção de dispositivos semicondutores. O germânio, por sua vez, é amplamente utilizado em dispositivos de alta frequência, como em transistores de rádio e dispositivos fotodetectores. [2]

Além dos semicondutores tradicionais mencionados, destaca-se a classe dos calcogênios de metais de transição, que se tornaram uma área de pesquisa promissora devido às suas propriedades únicas e suas possíveis aplicações em tecnologias emergentes. Esses materiais são compostos por metais de transição (como titânio (Ti), zinco (Zn), cobre (Cu), ferro (Fe), entre outros) e calcogênios (elementos do grupo 16 da tabela periódica, como enxofre (S), selênio (Se) e telúrio (Te)). A pesquisa sobre os calcogênios de metais de transição tem impulsionado o desenvolvimento de novos materiais para a próxima geração de tecnologias eletrônicas e de armazenamento de energia. Entre os materiais pertencentes a essa classe, um exemplo de grande interesse para estudo é o sulfeto de zinco (ZnS). [3]

O sulfeto de zinco (ZnS) é um calcogênio de metal de transição amplamente utilizado em diversas aplicações tecnológicas devido às suas propriedades únicas. Formado pela combinação de zinco e enxofre, o ZnS é um material cristalino que pode apresentar duas formas principais: a hexagonal (wurtzita) e a cúbica (esfalerita). Cada uma dessas estruturas possui características distintas em termos de propriedades ópticas e eletrônicas.

Nesta dissertação de mestrado, propomos o estudo do material ZnS. Na forma volumétrica (*bulk*), esse material pode ser encontrado como um pó ou um cristal de cor branca a amarelada, cujas propriedades físico-químicas já foram extensivamente investigadas e documentadas em diversos estudos presentes na literatura. [4] Além disso, o ZnS

pode ser sintetizado por diferentes técnicas de crescimento, permitindo a obtenção de nanomateriais com variadas morfologias e propriedades ajustáveis, o que amplia ainda mais o seu campo de aplicações.

Nosso foco específico está no crescimento de ZnS na forma de filmes ultrafinos, ou seja, filmes com espessuras de até três monocamadas, uma faixa de espessura que desperta grande interesse devido à possibilidade de modulação das propriedades do material em escala nanométrica, apresentando propriedades distintas daquelas observadas no ZnS *bulk*. Para contextualizar o nosso trabalho, será apresentada no capítulo 2 uma revisão detalhada da literatura atual sobre o ZnS, com o intuito de avaliar sua relevância e os avanços mais recentes no contexto de pesquisa e desenvolvimento dessa classe de materiais. [5]

Por meio de um levantamento bibliográfico sobre estudos envolvendo o ZnS ao longo das décadas, como pode ser visto na figura 1.1, observa-se um aumento significativo no número de publicações e citações relacionadas ao ZnS nos últimos 20 anos, abrangendo todas as áreas de conhecimento. Esses dados evidenciam que o ZnS tem recebido crescente relevância científica e tecnológica.

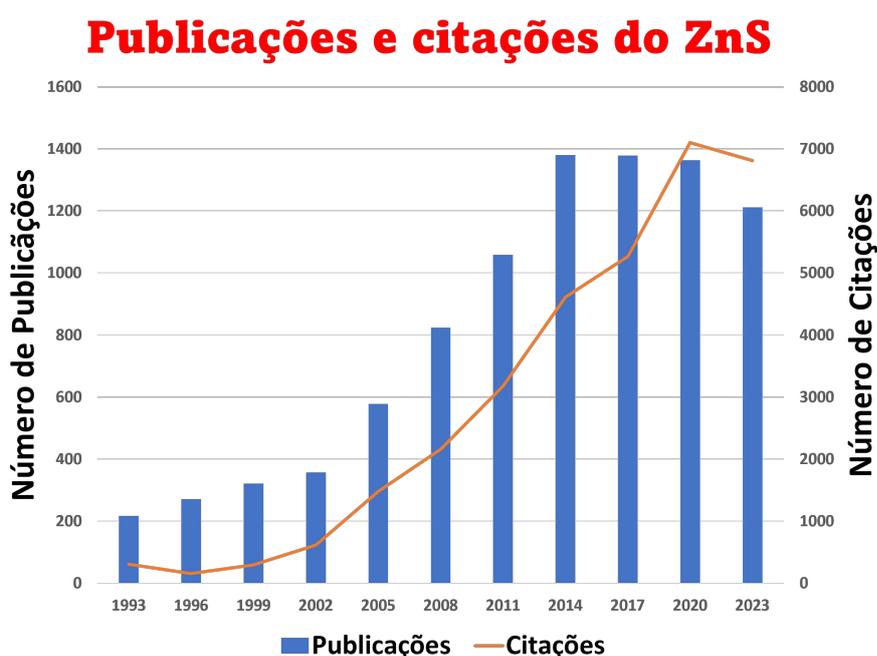


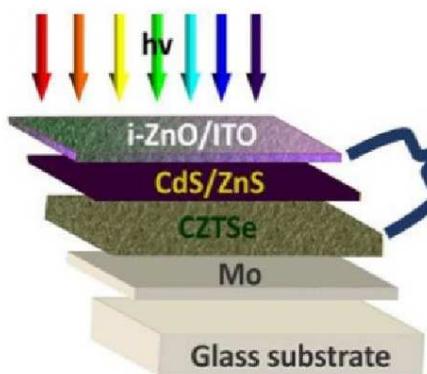
Figura 1.1: Número de publicações e citações do ZnS ao longo dos últimos 20 anos.¹

O ZnS é amplamente conhecido por sua capacidade de emitir luz quando exposto à radiação ultravioleta, um fenômeno denominado fotoluminescência. [6] Esse material tem demonstrado alta versatilidade, sendo empregado em uma ampla gama de aplicações tecnológicas e industriais. Entre essas aplicações, destacam-se células solares de filmes finos, LEDs, transistores de efeito de campo (FETs), sensores de gases ou biológicos, fotocatalisadores e dispositivos utilizados em processos industriais. [7]

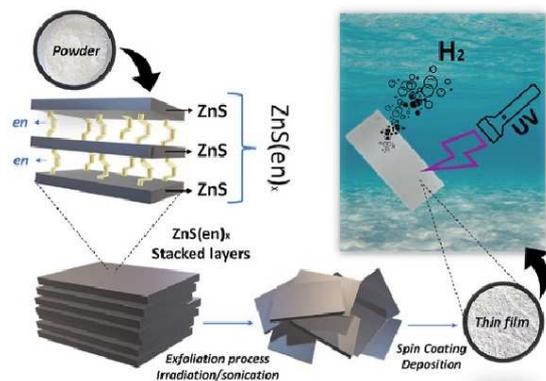
¹Dados gerados através da plataforma ‘Web of Science’ utilizando a palavra chave ‘ZnS’.

A figura 1.2 ilustra alguns exemplos de aplicações de nanomateriais sintetizados que envolvem o ZnS, sendo a maioria desses exemplos relacionados a filmes finos. Observamos, por exemplo, seu uso em células solares de filmes finos para melhorar a eficiência de conversão energética [8], em fotocatalisadores para a produção sustentável de hidrogênio [9], em sensores de umidade para aplicações ambientais [10] e em FETs que emitem luz azul, com potencial para dispositivos optoeletrônicos avançados [11]. A versatilidade dos nanomateriais de ZnS, aliada às suas propriedades únicas, torna-os componentes promissores em diversas áreas tecnológicas modernas.

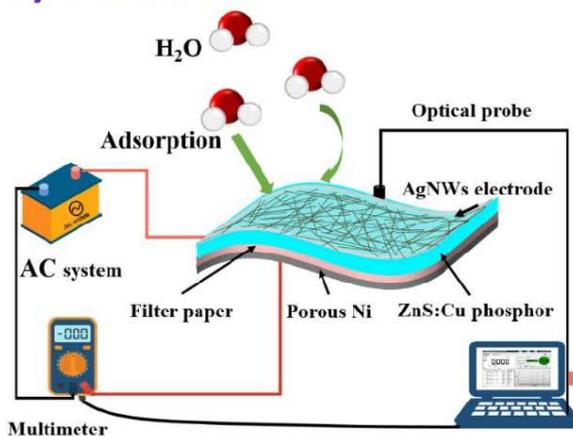
a) Células Solares



b) Fotocatalisadores



c) Sensores



d) Fet's

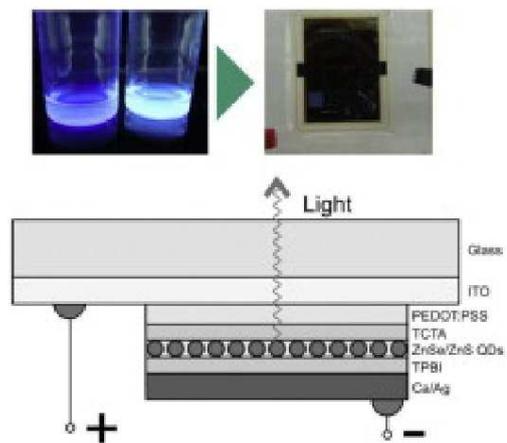


Figura 1.2: Exemplos de aplicações envolvendo o ZnS. a) células solares [8], b) fotocatalisadores [9], c) sensores [10] e d) transistores de efeito de campo (FET's) [11].

O ZnS sintetizado oferece vantagens únicas para nichos específicos de aplicação. Como dito anteriormente, este material se destaca por ser fotoluminescente. Além disso, apresenta algumas propriedades interessantes, como possuir um *bandgap* largo direto (entre 3,7 - 3,9 eV), a sua abundância na natureza e a não toxicidade, o que o torna ambientalmente amigável [12]. Por essas razões, o ZnS é um material altamente atrativo para síntese, oferecendo, ainda, um baixo custo de fabricação. Dessa forma, ele reúne características que o tornam ideal para diversas aplicações tecnológicas. [13] [14].

Existem várias razões que motivam o crescimento de filmes ultrafinos de ZnS (e de outros materiais semicondutores) e podemos destacar:

- **Maior Controle Estrutural e Simetria:**

O crescimento de filmes ultrafinos permite alcançar estruturas ordenadas, como na formação de filmes ultrafinos de TiN, que oferecem propriedades distintas, como aumento na transmitância óptica, sendo útil em dispositivos optoeletrônicos. [15]. Além disso, no regime de filmes ultrafinos, ocorre uma redução significativa na rugosidade superficial, o que é um fator crucial para garantir interfaces precisas e de alta qualidade. Esse controle da rugosidade é fundamental para o desempenho de dispositivos multicamadas avançados, onde a interação entre as diferentes camadas deve ser altamente controlada para assegurar a funcionalidade e eficiência do dispositivo. [16]

- **Maior Sensibilidade à Interação Substrato-Filme:**

A espessura ultrafina de filmes permite uma maior influência do substrato, possibilitando a engenharia de suas propriedades. Por exemplo, interações químicas ou físicas com o substrato podem alterar a reatividade ou as propriedades ópticas do filme. Além disso, a diferença entre os parâmetros de rede do substrato e o átomo a ser adsorvido pode resultar em reconstruções de superfície, o que pode modificar ainda mais as propriedades do material. [17] [18]

- **Comportamentos Quânticos Exóticos**

Em filmes ultrafinos, com espessuras da ordem de algumas monocamadas, determinadas reconstruções de superfície podem resultar no confinamento de elétrons e buracos em dimensões extremamente reduzidas. Esse confinamento quântico pode induzir uma mudança no *bandgap*, além de dar origem a propriedades eletrônicas e ópticas exclusivas, que podem ser ajustados conforme necessário para aplicações em dispositivos fotônicos. [19]

- **Propriedades Ópticas Melhoradas:**

Filmes ultrafinos de ZnS apresentam propriedades ópticas superiores, como maior eficiência na emissão de luz e características aprimoradas de fluorescência, devido ao aumento da razão superfície/volume. Esses filmes podem ser projetados para absorver ou transmitir luz em comprimentos de onda específicos, o que é particularmente útil em LEDs, sensores ópticos e dispositivos fotovoltaicos. [20]

Facilidade de integração em sistemas complexos

O crescimento de filmes ultrafinos sobre substratos adequados é uma técnica essencial na fabricação de dispositivos e materiais avançados, permitindo o controle preciso das

propriedades do filme e sua integração eficaz em sistemas complexos. A escolha do substrato é um fator determinante nesse processo, pois impacta diretamente o crescimento do filme, suas características estruturais e suas propriedades funcionais. Os substratos adequados são selecionados com base na sua compatibilidade com o material do filme, levando em consideração fatores como a expansão térmica, resistência mecânica e estabilidade química. Substratos flexíveis, por exemplo, são particularmente vantajosos na fabricação de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos flexíveis, como telas curvadas e dispositivos portáteis, que demandam alto desempenho e flexibilidade. [21]

Os filmes ultrafinos de ZnS oferecem vantagens únicas que combinam propriedades eletrônicas, ópticas e químicas ajustáveis com eficiência e compatibilidade com tecnologias avançadas. Isso os torna ideais para aplicações em pesquisa e dispositivos de alta performance em escala nanométrica. [22] [23].

Este trabalho foi dividido em 5 capítulos. Neste capítulo, vimos uma breve introdução sobre as principais motivações para o estudo deste material. No capítulo 2 será feita uma revisão da literatura do material ZnS. As técnicas de crescimento e caracterização serão apresentadas no capítulo 3. Os resultados obtidos serão abordados no capítulo 4 e, por último, as conclusões e perspectivas sobre o material serão discutidas no capítulo 5.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo visa apresentar uma revisão abrangente da literatura científica sobre o ZnS. Ao longo deste capítulo, serão discutidas as propriedades estruturais e eletrônicas. Além disso, será feita uma análise das metodologias empregadas na síntese do ZnS, e, como consequência, as modificações de suas propriedades, que podem otimizar seu desempenho em aplicações específicas. E por fim, será feita uma revisão de materiais 2D, com foco em filmes ultrafinos e epitaxiais, que são o objetivo dessa dissertação.

2.1 Classificação do ZnS

O ZnS é reportado na literatura como um material inorgânico semiconductor. Os semicondutores podem ser classificados de acordo com seu *band gap* (BG), que é a energia necessária para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução. O grupo dos materiais semicondutores de BG convencional possuem *gap* entre 1 a 2 eV, os *wide band gap* (WBG) possuem entre 3 a 4 eV e os *ultra wide band gap* possuem *gap* maior que 4 eV. [24] O ZnS, com um BG de aproximadamente 3,7 eV se enquadra na categoria de WBG.

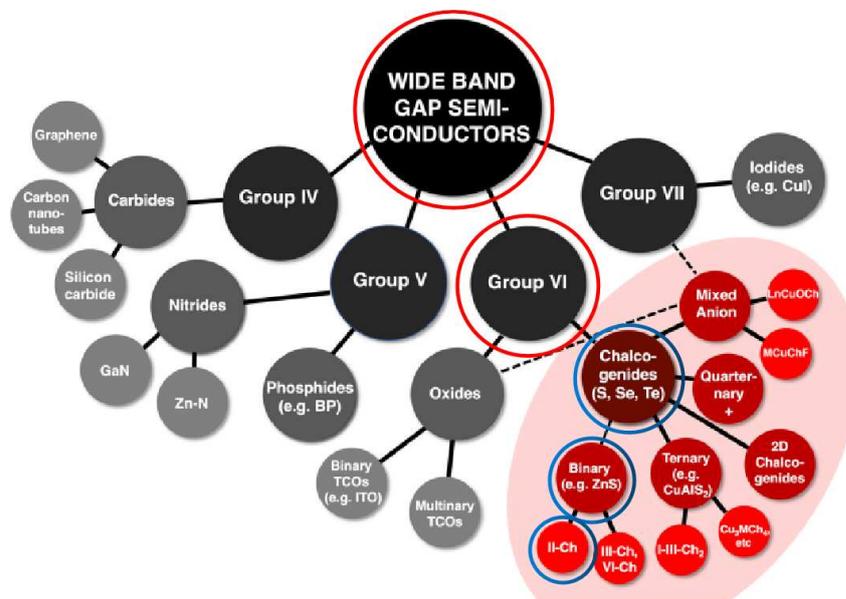


Figura 2.1: Diagrama de rede esquemático descrevendo várias classes de materiais de semicondutores de *wide band gap*. As classes são classificadas por grupo de ânions. Em vermelho estão destacados os calcogenetos. Figura retirada da referência [24].

Como podemos ver na fig.2.1, os materiais de WBG podem ser classificados por grupos da tabela periódica.

- **Grupo IV (Família do carbono):** Essa família é composta pelos elementos Carbono (C), Silício (Si), Germânio (Ge), Estanho (Sn) e Chumbo (Pb). Os elementos dessa família apresentam WBG, sendo o carbeto de silício (SiC) o mais conhecido, com um BG de aproximadamente 3,2 eV. Outro exemplo importante é o óxido de estanho (SnO_2), que possui um BG de cerca de 3,6 eV.
- **Grupo V (Família do Nitrogênio):** Composta por elementos como Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Arsênio (As). Exemplos de materiais WBG incluem o GaN (nitreto de gálio), com uma BG de aproximadamente 3,4 eV, o InGaN (índio-gálio-nitreto), com BG de cerca de 3,0 eV, e o AlGaN (alumínio-gálio-nitreto), com BG de aproximadamente 3,4 eV.
- **Grupo VI (Família dos Calcogênios):** Dentre os calcogênios mais conhecidos, destacam-se o oxigênio (O), enxofre (S) e selênio (Se). Alguns exemplos de materiais de WBG do grupo VI incluem o ZnO (óxido de zinco), com BG de aproximadamente 3,3 eV, o ZnS (sulfeto de zinco), com BG de aproximadamente 3,6 eV, e o ZnSe (seleneto de zinco), com BG de aproximadamente 2,7 eV, este último sendo considerado próximo ao limite inferior para a classificação como WBG.

Dessa forma, o ZnS é um composto binário, cujos elementos são pertencentes aos grupos II-B e VI-A da tabela periódica, formado pela combinação de um metal (zinco, Zn) e um calcogênio (enxofre, S). [25]

2.2 Propriedades Estruturais do ZnS

A estrutura cristalográfica exerce uma influência significativa nas propriedades de um material. Diferentes fases cristalinas de um mesmo material podem resultar em propriedades completamente distintas. Isso ocorre porque a organização atômica e a disposição dos átomos afetam diretamente características como a condutividade elétrica, a resistência mecânica, a reatividade química, a resposta óptica e térmica, entre outras. Além disso, as fases cristalinas podem impactar a estabilidade do material em diferentes condições ambientais, sua resposta a campos magnéticos e elétricos, e até mesmo a sua durabilidade em aplicações de longo prazo. Portanto, a manipulação da estrutura cristalina de um material é fundamental para otimizar seu desempenho em diferentes contextos e impulsionar inovações tecnológicas. [26]

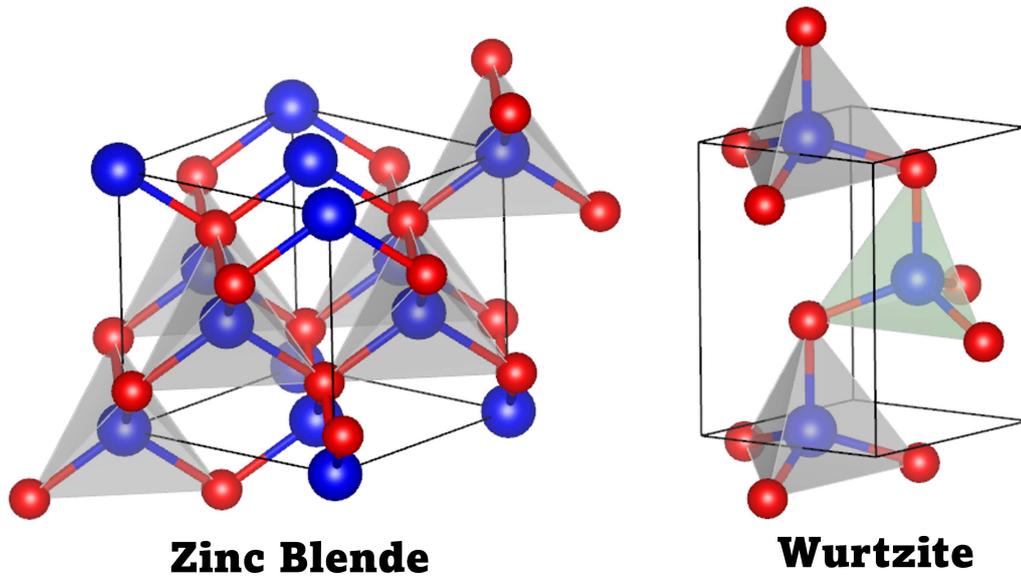


Figura 2.2: Vista de perfil de diferentes fases cristalográficas do ZnS. As esferas azuis representam o Zn e as vermelhas o S. À esquerda temos a estrutura cristalina Zinc Blende e à direita a Wurtzite.

Como podemos ver na fig.2.2, em relação à sua fase cristalográfica, a literatura relata que o ZnS em sua forma volumétrica se comporta como *Zinc Blende* (ZB) à temperatura ambiente. A fase ZB também é frequentemente referida na literatura como esfalerita. A estrutura de ZB é do tipo cúbica de face centrada (FCC), onde os átomos de zinco (Zn) ocupam as posições nos vértices e no centro das faces do cubo, enquanto os átomos de enxofre (S) ocupam posições intersticiais. A estrutura ZB apresenta coordenação tetraédrica, em que cada átomo de Zn é coordenado por quatro átomos de S. [27]

Quando o cristal *bulk* de ZnS é aquecido a altas temperaturas, acima de 1020 °C, observa-se a formação de uma nova fase conhecida como Wurtzite (WZ). [28] [29] A estrutura WZ apresenta uma rede hexagonal com simetria C_6 , onde os átomos de zinco (Zn) ocupam posições específicas, enquanto os átomos de enxofre (S) ocupam posições intersticiais na estrutura. Os átomos de Zn e S alternam-se ao longo das camadas da célula unitária, formando uma coordenação tetraédrica, em que cada átomo de Zn está coordenado por quatro átomos de S, e cada átomo de S está coordenado por quatro átomos de Zn. As camadas alternadas de átomos de Zn e S se organizam de maneira a formar uma rede hexagonal. [27]

Além disso, a transição entre essas duas fases cristalinas pode ter um impacto significativo nas propriedades eletrônicas e ópticas do ZnS. A fase WZ, devido à sua estrutura hexagonal e maior polarização, pode levar a comportamentos distintos em relação à fase ZB. Como por exemplo, mudanças na eficiência da excitação de elétrons, nas características fotoluminescentes e capacidade de absorção de luz [30]. No entanto, a necessidade de altas temperaturas para alcançar essa transição de fase representa uma dificuldade para a obtenção dessa fase em condições práticas.

No caso das nanopartículas, no entanto, observam-se resultados diferentes.

Como mostrado na figura 2.3, o estudo de Quadri et al. [31] indica que nanocristais de ZnS com 2,7 nm, na fase ZB, começam a transitar para a fase WZ a partir de 400°C quando aquecidos. Além disso, são observadas mudanças no tamanho das partículas, no parâmetro de rede e no volume da célula. Esses resultados sugerem que, em dimensionalidade reduzida, a transição de fase é facilitada e pode ser alcançada com mais facilidade. Isso implica que, no caso de filmes finos, essa transição de fase também possa ser possível.

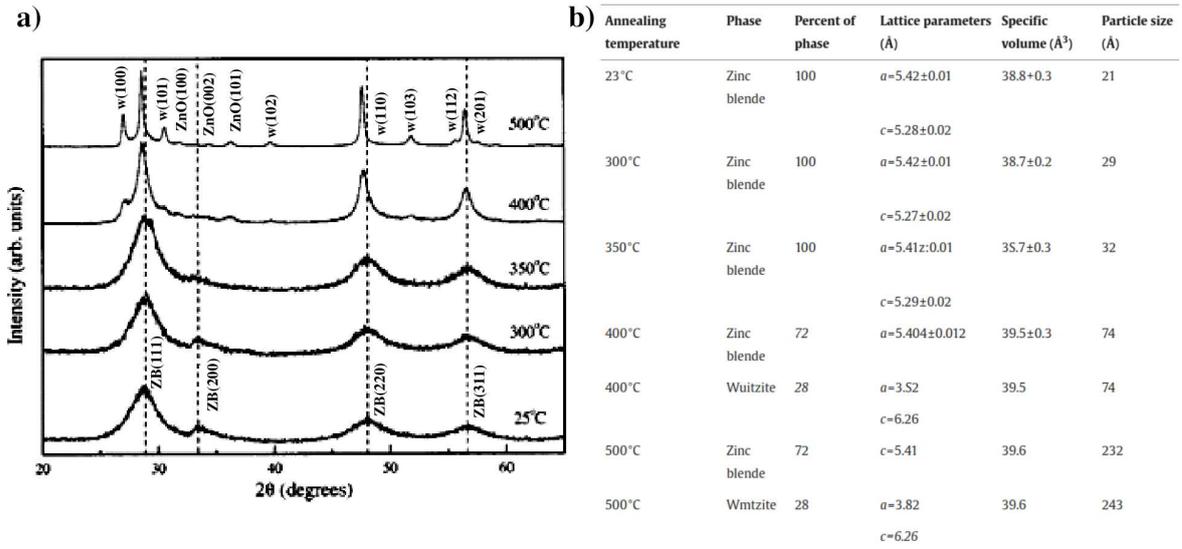


Figura 2.3: a) Espectro de XRD de nanocristais de ZnS aquecidos à várias temperaturas utilizando a linha K_{α} do Cu. b) Valores calculados de parâmetro de rede, volume específico e tamanho das partículas à várias temperaturas (Adaptado da Ref. [31]).

Em relação ao parâmetro de rede, a figura 2.4 apresenta os valores correspondentes às diferentes fases estruturais do ZnS: ZB na direção (111) e WZ na direção (0001). A estrutura ZB possui um parâmetro de rede do bulk a (comprimento das arestas da célula unitária cúbica) de 5,409 Å, enquanto na direção (111), o parâmetro de rede superficial a_{sup} é de 3,825 Å [32].

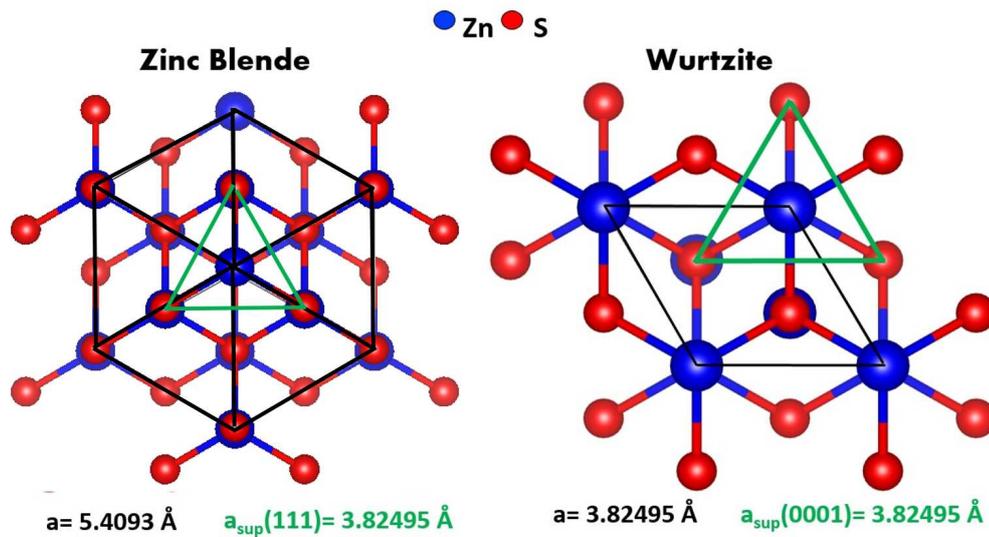


Figura 2.4: Parâmetros de Rede de Superfície e de Volume para ZB(à esquerda) e WZ(à direita).

Por outro lado, a estrutura WZ, que é hexagonal, possui uma aresta da célula de 3,8249 Å, altura da célula de $c = 6,26 \text{ \AA}$ e uma relação c/a de aproximadamente 1,633. O parâmetro de rede a é de 3,8249 Å, e, na direção (0001), o parâmetro de rede superficial a_{sup} também é 3,8249 Å. [33]

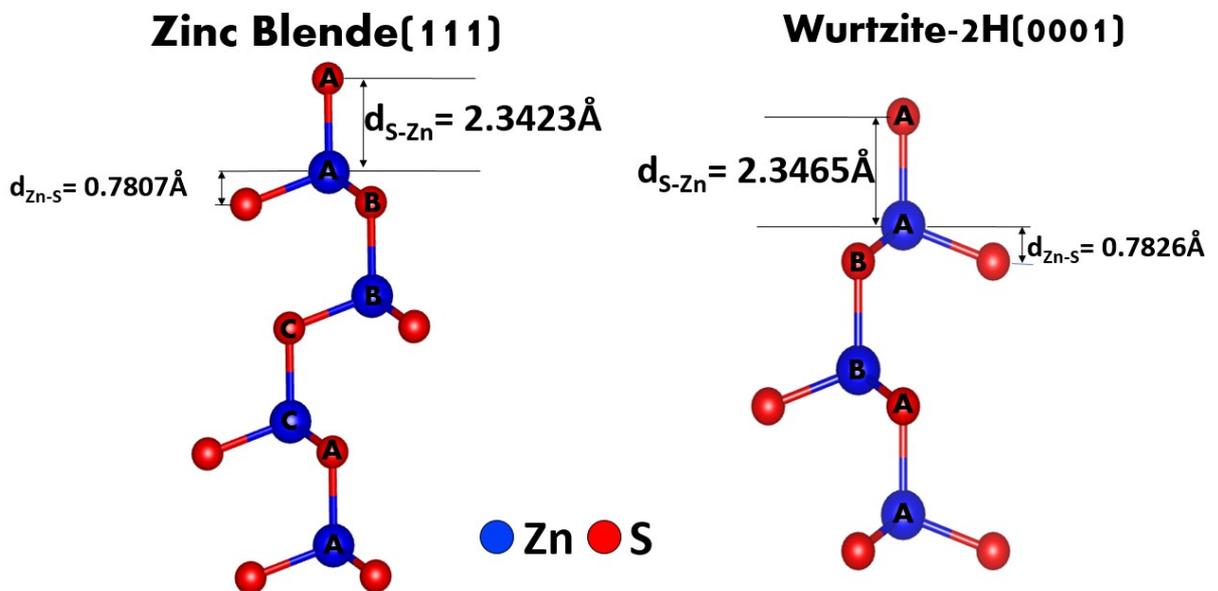


Figura 2.5: Vista lateral do empacotamento e distâncias interplanares na estrutura de volume para as fases ZB (111)(à esquerda) e WZ-2H (0001) (à direita).

Outras características importantes incluem o empacotamento e as distâncias interplanares da estrutura a ser estudada. Para a ZB, o empacotamento no volume é do tipo

ABC (veja a figura 2.5), com a superfície terminada em S. Já para a WZ, comumente é relatada a estrutura WZ-2H (onde repetem-se '2' camadas de ZnS com rede hexagonal 'H' (veja a figura 2.5), que possui empacotamento AB. No entanto, a literatura também descreve outras variações, como a WZ-4H (repetem-se '4' camadas de ZnS com rede hexagonal 'H'), com empacotamento ABAC, e a WZ-10H (repetem-se '10' camadas de ZnS com rede hexagonal 'H'), com empacotamento ABACBACABC, entre outras, todas com terminação em S. [33] [34] [35]

As distâncias interplanares são parâmetros importantes a serem estudados, pois as estruturas podem sofrer relaxações entre as camadas, o que pode resultar em alterações nas distâncias interplanares em relação ao material no volume, cujas características são comumente relatadas na literatura. Além disso, as distâncias interplanares podem ser impactadas pela presença de defeitos, tensões internas ou interações com o substrato, o que pode levar a variações significativas nas propriedades estruturais e eletrônicas. Desta maneira, o controle preciso do empacotamento e das distâncias interplanares pode ser crucial para otimizar as propriedades desejadas para aplicações específicas. Como por exemplo, no artigo de Arandhara, onde filmes finos de ZnS foram depositados utilizando a técnica de deposição por banho químico (CBD) com diferentes valores de PH. Observou-se, por exemplo, que as distâncias interplanares e o bandgap diminuindo com aumento do PH, além de outras mudanças nas propriedades do material. [36]

Como podemos ver na figura 2.5, para a estrutura ZB, formam-se duas principais ligações químicas entre os átomos de Zn e S. Na primeira ligação, os átomos de S da primeira camada se ligam quimicamente aos átomos de Zn da segunda camada, com uma distância interplanar de 2,3423 Å. Na segunda ligação química, os átomos de Zn da segunda camada se ligam quimicamente aos átomos de S da terceira camada, com uma distância interplanar de 0,7807 Å. Essas estruturas possuem distâncias interplanares ligeiramente diferentes, como pode ser observado na figura 2.5.

A figura 2.5 também nos mostra que ambas as estruturas apresentam terminação-S. Uma técnica eficaz para caracterizar as terminações da superfície dos materiais obtidos e a estrutura cristalina dos filmes ultra-finos de ZnS é a Difração de Fotoelétrons (XPD). A técnica de XPD fornece informações detalhadas sobre a determinação estrutural e sobre a terminação da superfície, permitindo a identificação das modificações estruturais causadas pela interação com o substrato, o que pode ser fundamental para otimizar as propriedades do material, como será apresentado mais adiante nesta dissertação.

2.3 Propriedades Eletrônicas do ZnS

Em relação à sua estrutura eletrônica, o ZnS na forma *bulk* é reportado como um material semiconductor intrinsecamente do tipo-n, apresentando um BG direto. A estrutura cristalina do ZnS pode se alterar entre diferentes fases, sendo que, na fase ZB, o BG é em torno de 3,7

eV, enquanto na fase WZ, o BG aumenta ligeiramente, atingindo cerca de 3,9 eV. [28] [29]

O BG direto é uma característica importante, visível no gráfico da estrutura de bandas, veja a figura 2.6. Esse fenômeno ocorre quando o momento do elétron no estado mais excitado da banda de valência coincide com o momento do elétron no estado mínimo da banda de condução, permitindo a transição direta de elétrons entre essas bandas. Em termos práticos, isso resulta na emissão de um fóton durante a recombinação do par de elétron-buraco, o que torna o ZnS uma excelente opção para aplicações optoeletrônicas, como LEDs e dispositivos *laser*. A existência de um BG direto também pode levar a uma maior eficiência na conversão de energia, especialmente em dispositivos fotovoltaicos e fotodetectores, onde a absorção e emissão de luz desempenham um papel fundamental.

Essa característica do ZnS também pode ser influenciada pela fase cristalina. Como mencionado, a fase Wurtzita tende a exibir um BG ligeiramente maior em comparação com a fase ZB, o que pode alterar as propriedades ópticas e eletrônicas do material.

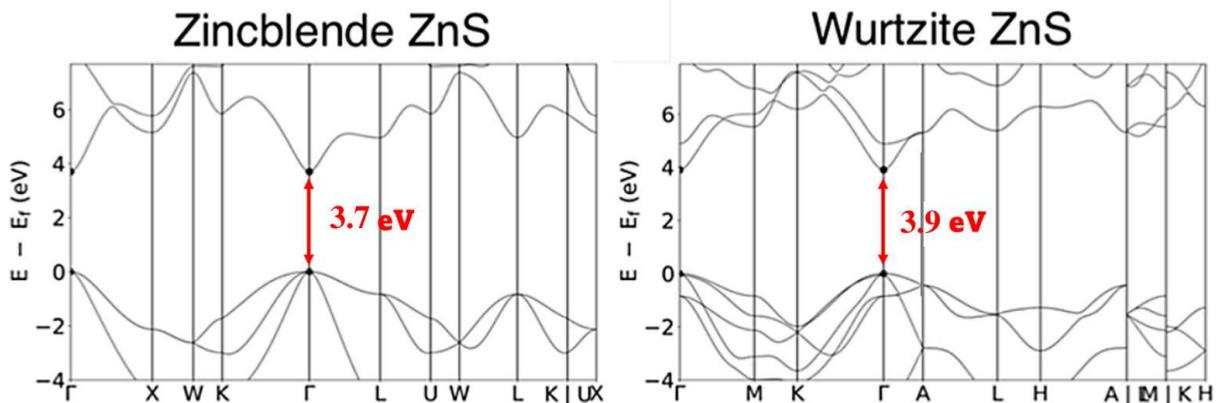


Figura 2.6: Estruturas de Banda para as diferentes fases cristalográficas do ZnS. Figura retirada da referência [24]

Em dimensionalidade reduzida, estudos teóricos indicam que as nanoestruturas apresentam mudanças significativas em sua estrutura eletrônica. O artigo de Lijuan *et al.* [37] demonstrou, por meio de cálculos teóricos de nanofios e nanotubos, alterações nas propriedades das bandas em relação ao material no volume. Na figura 2.7.a, são apresentadas as estruturas de nanofios e nanotubos utilizadas nos cálculos teóricos.

Na figura 2.7.b, observam-se as estruturas de banda de ZnS para nanofios (NW), nanotubos facetados de parede dupla (DWNT) e de parede simples (SWNT), com respectivos valores de BG direto de 4,0, 4,1 e 4,4 eV. Esses valores são significativamente maiores do que o BG observado para o ZnS na fase Wurtzita no volume, que é de aproximadamente 3,9 eV.

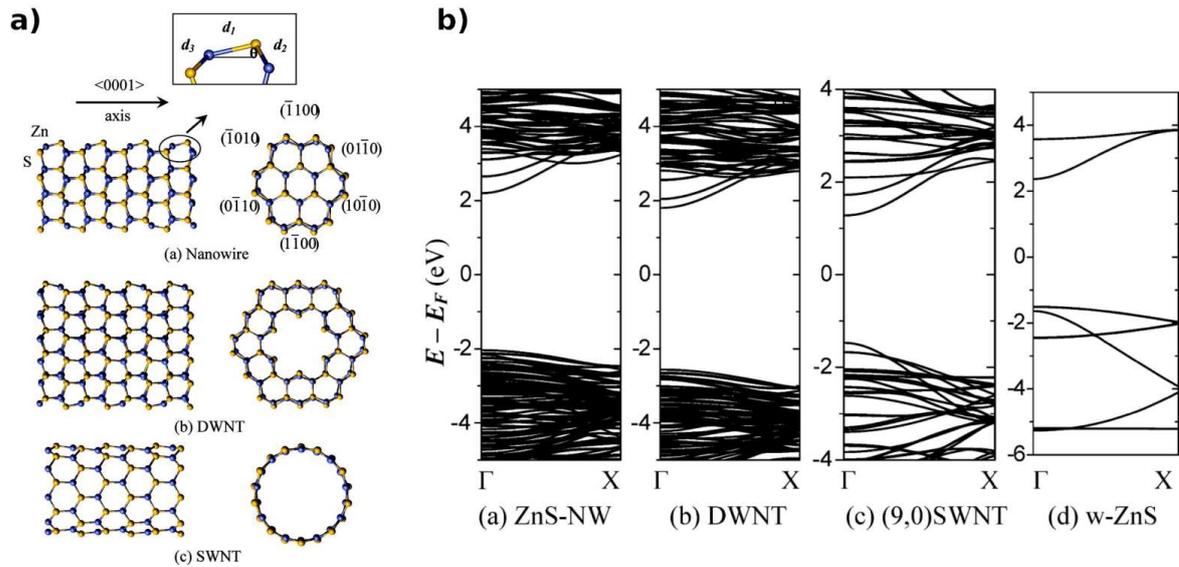


Figura 2.7: a) Nanofio de ZnS; nanotubo de ZnS facetado de parede dupla (DWNT) e de parede simples (SWNT). b) ZnS: estrutura de bandas de NW, DWNT, SWNT e de bulk na fase wurtzita (WZ). Imagens adaptadas da referência [37]

Os valores maiores para o BG em nanoestruturas, como nanofios e nanotubos, pode ser atribuída à maior influência das interações de borda e ao confinamento quântico. A redução da dimensionalidade e o aumento da relação superfície-volume tornam essas estruturas altamente sensíveis às condições de contorno, o que pode levar a um ajuste fino de suas propriedades eletrônicas e ópticas. Dessa forma, assim como foi observado para nanopartículas, pode ser que no caso de filmes finos o BG também se altere em relação ao observado para o material no volume.

2.4 Formas possíveis de se obter o ZnS

O ZnS é sintetizado e reportado na literatura em diversas morfologias diferentes, que incluem materiais 0D, 1D, 2D e 3D.

2.4.1 Morfologia 0D

As morfologias 0D apresentam propriedades únicas devido ao confinamento quântico, que ocorre quando as dimensões do material são reduzidas a uma escala nanométrica. Os materiais mais comumente encontrados nessa morfologia são os nanocristais conhecidos como pontos quânticos e esferas ocas de ZnS [38]. Os pontos quânticos de ZnS são partículas pequenas e densas com dimensões da ordem de poucos nanômetros de diâmetro, enquanto as esferas ocas de ZnS são nanoestruturas formadas por uma casca oca, com dimensões também na faixa de poucos nanômetros. Essas estruturas exibem características como o aumento do BG e a modificação das propriedades ópticas devido ao confinamento quântico.

Ambas as morfologias são geralmente sintetizadas por técnicas como a rota hidrotérmica ou o processo sólido-líquido-solução. [39, 40]

Na figura 2.8, apresentamos exemplos dessas nanoestruturas, observadas por meio de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM), que ilustram a forma e as características estruturais dos materiais de ZnS sintetizados nessa morfologia. [41]

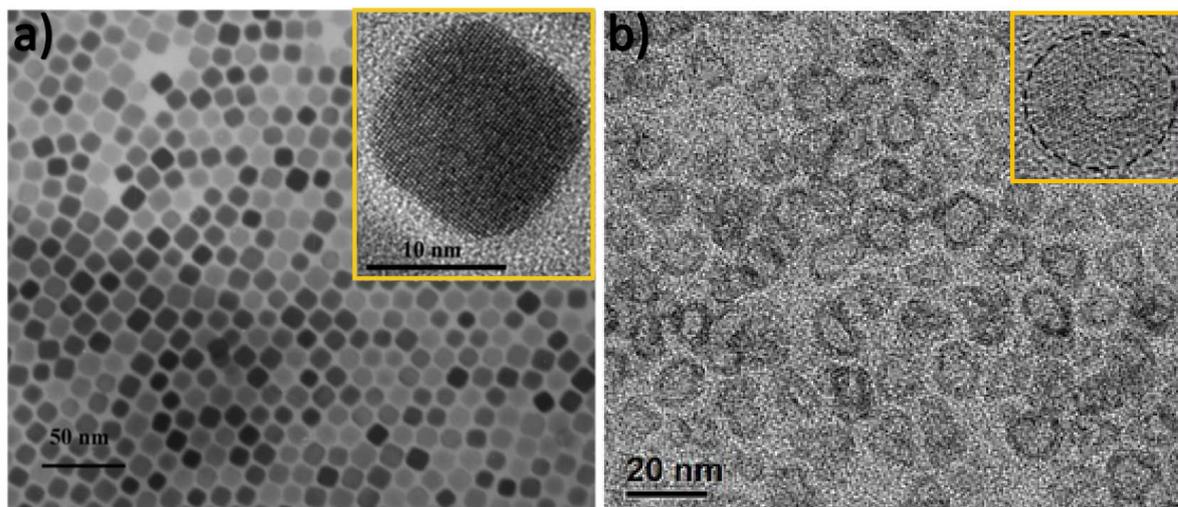


Figura 2.8: Imagens de TEM obtidas de pontos quânticos de ZnS à esquerda e esferas ocas de ZnS à direita (Imagens adaptadas das referências [41] e [42]).

2.4.2 Morfologia 1D

Os materiais 1D exibem um confinamento unidimensional que ocorre ao longo de uma única direção, o que leva a comportamentos optoeletrônicos distintos. Na literatura, os nanomateriais 1D de ZnS são frequentemente reportados sob diversas formas, como nanofios, nanobastões, nanotubos, nanoanéis, entre outros [43]. A figura 2.9 ilustra imagens de TEM que mostram as diferentes formas de materiais 1D de ZnS. Uma característica em comum nesses materiais é o crescimento desordenado, laminar e, em muitos casos, desestruturado [44]. Esse tipo de crescimento pode resultar em defeitos nas estruturas, o que pode impactar nas propriedades eletrônicas e ópticas do material.

Os nanomateriais 1D de ZnS são geralmente sintetizados por várias técnicas de crescimento, como evaporação térmica, deposição química de vapor (CVD), síntese hidrotérmica, entre outras. Essas técnicas permitem o controle preciso das propriedades da nanoestrutura, incluindo o tamanho, a forma e a orientação, os quais influenciam diretamente seu desempenho em diferentes aplicações. Essas nanoestruturas possuem vantagens para diversas aplicações, devido à sua alta razão superfície-volume e à capacidade de manipular as propriedades eletrônicas, tornando-os materiais altamente promissores para dispositivos eletrônicos avançados e tecnologias de armazenamento de energia. [45]

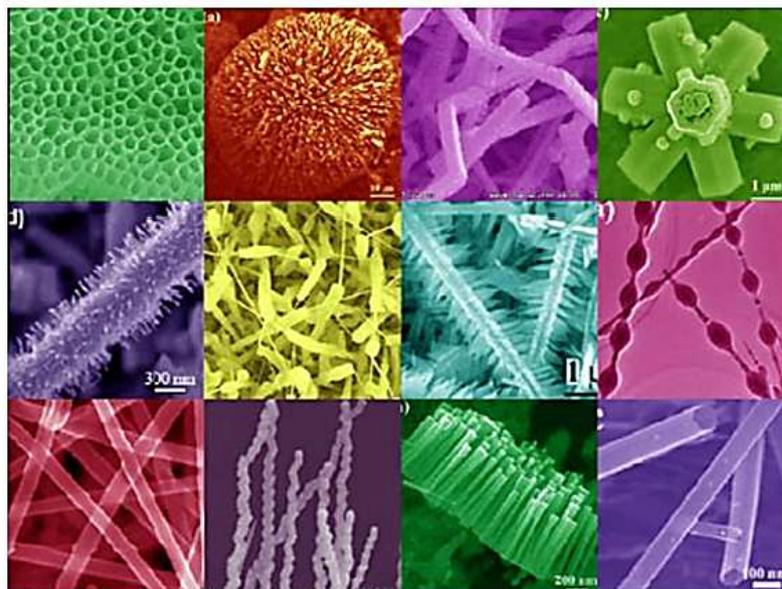


Figura 2.9: Imagens de microscopia eletrônica de nanomateriais de ZnS sintetizados de formas diferentes. Imagens retiradas da referência [45].

2.4.3 Morfologia 2D

Em materiais 2D, como filmes finos e ultrafinos, observa-se um controle mais preciso sobre as propriedades eletrônicas, além de alta mobilidade de portadores de carga e uma excelente área de superfície [46, 47]. Esses materiais exibem características únicas que se tornam vantajosas quando comparadas a materiais 3D, devido ao seu comportamento em dimensionalidade reduzida.

Os materiais 2D de ZnS, por exemplo, incluem filmes finos que podem ser encontrados em formas ordenadas ou desordenadas. Os filmes finos desordenados geralmente possuem espessuras que variam de 20 a 600 nm, consistindo em múltiplas camadas e são caracterizados por uma superfície com alta rugosidade. Em contraste, os filmes finos ordenados (ou epitaxiais) são mais facilmente obtidos em regimes de filmes ultrafinos, com espessuras da ordem de 1 a 3 monocamadas (3-10 Å), já que, em condições de baixo número de camadas, é mais fácil alcançar a epitaxia. Com o aumento do número de camadas, a probabilidade de obter crescimento epitaxial diminui e o filme tende a se tornar mais desordenado. [48, 49]

Para a obtenção de filmes finos com alta qualidade e controle preciso sobre o crescimento, técnicas como a Epitaxia por Feixe Molecular (MBE) [50] e Epitaxia por Feixe Molecular de Gás (GSMBE) [51] são frequentemente empregadas. Essas técnicas permitem o controle das condições de deposição e facilitam a obtenção de estruturas altamente ordenadas.

A figura 2.10 ilustra exemplos de filmes finos de ZnS, tanto desordenados quanto em regime ultrafino. Nos filmes finos desordenados (figura 2.10.a), que possuem espessuras

superiores a 200 nm, é possível observar que, à medida que mais camadas são depositadas, as rugosidades na superfície aumentam, o que pode afetar as propriedades superficiais do material. Em contraste, filmes ultrafinos (figura 2.10.b), com espessuras mais baixas, exibem uma estrutura mais ordenada e menos rugosa, o que é desejável para muitas aplicações tecnológicas. [52,53]

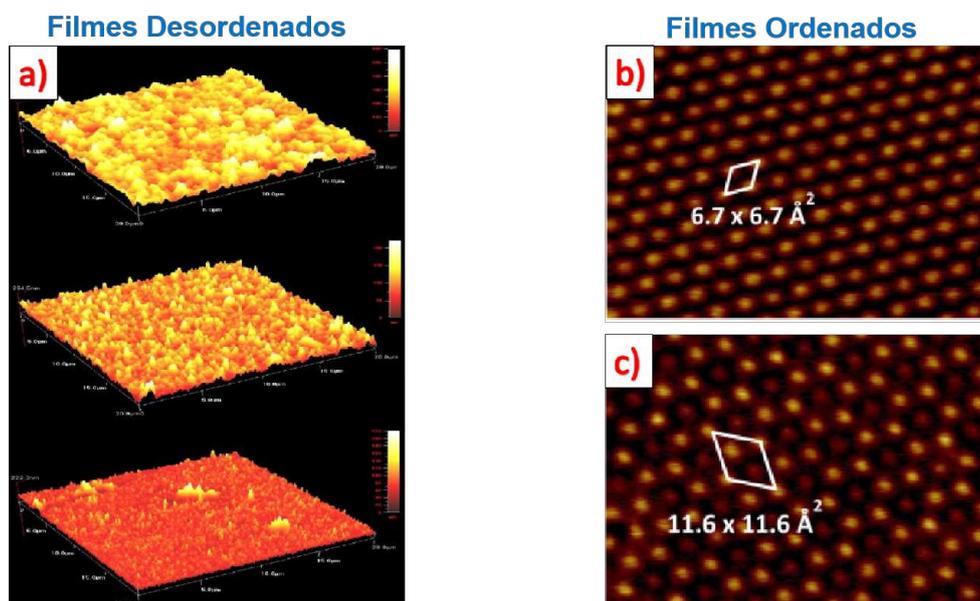


Figura 2.10: Imagens de a) AFM de filmes finos desordenados de ZnS depositados com espessuras de 601, 235 e 222 nm. Em b) e c) imagens de STM de filmes ultrafinos de ZnS ordenados epitaxialmente sobre Au (111) a diferentes condições de tunelamento (Imagens adaptadas das referências [52] e [53]).

Infelizmente, na literatura, existem poucos trabalhos experimentais bem-sucedidos reportados no regime de filmes ultrafinos e epitaxiais. Isso ocorre devido às dificuldades associadas ao controle preciso do crescimento e à manutenção das propriedades estruturais durante a deposição de camadas tão finas. Contudo, alguns estudos de destaque têm conseguido obter resultados promissores, especialmente em filmes ultrafinos e epitaxiais de ZnS. Um desses trabalhos é o artigo de Xingyi *et al.* [52], que será discutido na próxima seção. Neste estudo, os autores abordam os desafios e as soluções para o crescimento de filmes finos de ZnS epitaxiais de alta qualidade, fornecendo *insights* valiosos sobre as condições de síntese e as características estruturais dessas nanoestruturas.

2.5 ZnS no regime de filmes ultra-finos e epitaxiais

Em relação aos filmes ultrafinos, encontrou-se apenas um trabalho experimental bem-sucedido no crescimento epitaxial de ZnS sobre um substrato metálico ordenado, especificamente o estudo de Xingyi *et al.* [52]. Neste trabalho, foi realizado o crescimento de filmes finos de ZnS com espessuras de 0,2 monocamadas, além de uma monocamada completa epitaxial sobre Au (111), utilizando as técnicas de MBE/GSMBE. Os resultados indicaram que,

para as diferentes coberturas, os comportamentos observados foram praticamente idênticos. O processo experimental foi conduzido inicialmente com a evaporação do Zn sobre o substrato à temperatura ambiente, onde ocorreu a adsorção do metal. Após essa etapa, o processo de sulfurização foi realizado simultaneamente com o aquecimento da amostra a 277 °C, para promover a formação de ZnS.

Para a caracterização das estruturas formadas, foram empregadas várias técnicas, incluindo difração de elétrons de baixa energia (LEED), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e microscopia de tunelamento por varredura (STM). Além disso, simulações de teoria do funcional da densidade (DFT) foram utilizadas para determinar a estrutura da camada formada e entender melhor as interações no nível atômico. Este trabalho representa um avanço significativo, pois é um dos poucos exemplos documentados de crescimento controlado e bem-sucedido de filmes ultrafinos de ZnS epitaxiais com alta qualidade estrutural em substratos metálicos ordenados.

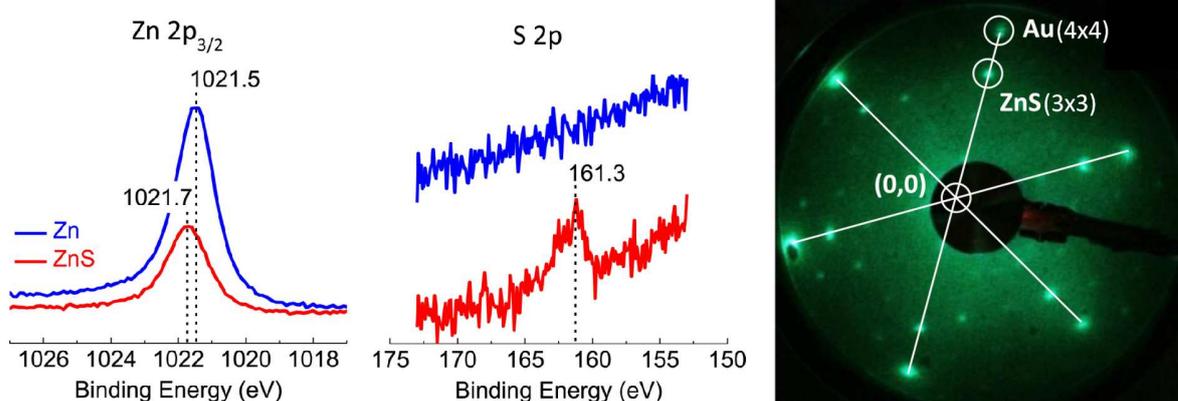


Figura 2.11: Espectro de XPS nas regiões do Zn $2p_{3/2}$ à esquerda e do S 2p no centro; padrão de LEED de ZnS em Au (111) feito com energia do feixe de 55 eV à direita. Imagens adaptadas da referência [52].

Na figura 2.11, os resultados obtidos por XPS confirmam a formação de ZnS, evidenciada pelo deslocamento químico (*chemical-shift*) observado no pico de Zn $2p_{3/2}$, bem como pelo pico de enxofre na região do S 2p. Esses resultados indicam que a síntese de ZnS foi bem-sucedida, com a formação da fase esperada. Além disso, o padrão de LEED mostrou que a estrutura formada apresenta uma superestrutura ordenada e altamente simétrica, com a relação de simetria ZnS (3×3)/Au (4×4). Esse arranjo sugere um forte acoplamento entre as camadas de ZnS e o substrato de ouro, resultando em uma estrutura epitaxial bem organizada.

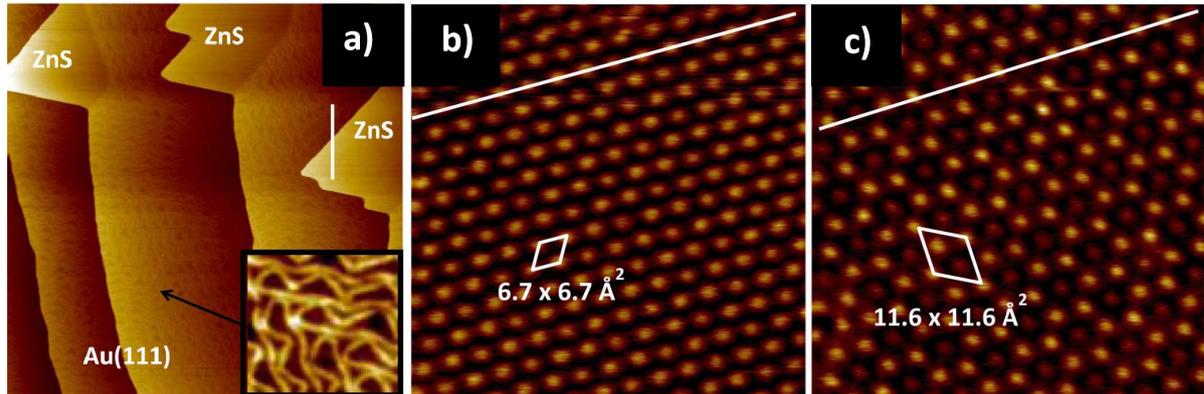


Figura 2.12: Imagens de STM de ZnS sobre Au (111), onde em a) temos a formação de 0,2 monocamadas de ZnS com imagens de larga escala sob condições de tunelamento $V = 1.5 \text{ V}$, $I = 5 \text{ pA}$ e imagens de alta resolução feitas em condições de tunelamento de b) $V = 1 \text{ V}$, $I = 30 \text{ pA}$ e c) $V = 0.2 \text{ V}$, $I = 30 \text{ pA}$. Imagens adaptadas da referência [52].

A figura 2.12.a mostra a formação de 0,2 monocamadas de ZnS sobre o substrato de Au (111), apresentando formatos de ilhas triangulares. Além disso, é possível observar, no Au (111), a formação característica de padrões de *herringbone*. Já nas figuras 2.12.b e 2.12.c, são apresentadas imagens de STM de alta resolução que evidenciam a formação das estruturas ZnS ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) e ZnS (3×3), respectivamente. A formação da estrutura ZnS (3×3) foi observada ao modificar as condições de tunelamento, especificamente utilizando uma tensão bias extremamente baixa, o que torna a ponta do STM mais sensível às pequenas corrugações da superfície nesse regime. Isso demonstra o controle preciso necessário para caracterizar diferentes arranjos estruturais de ZnS, o que é essencial para o entendimento da sua formação.

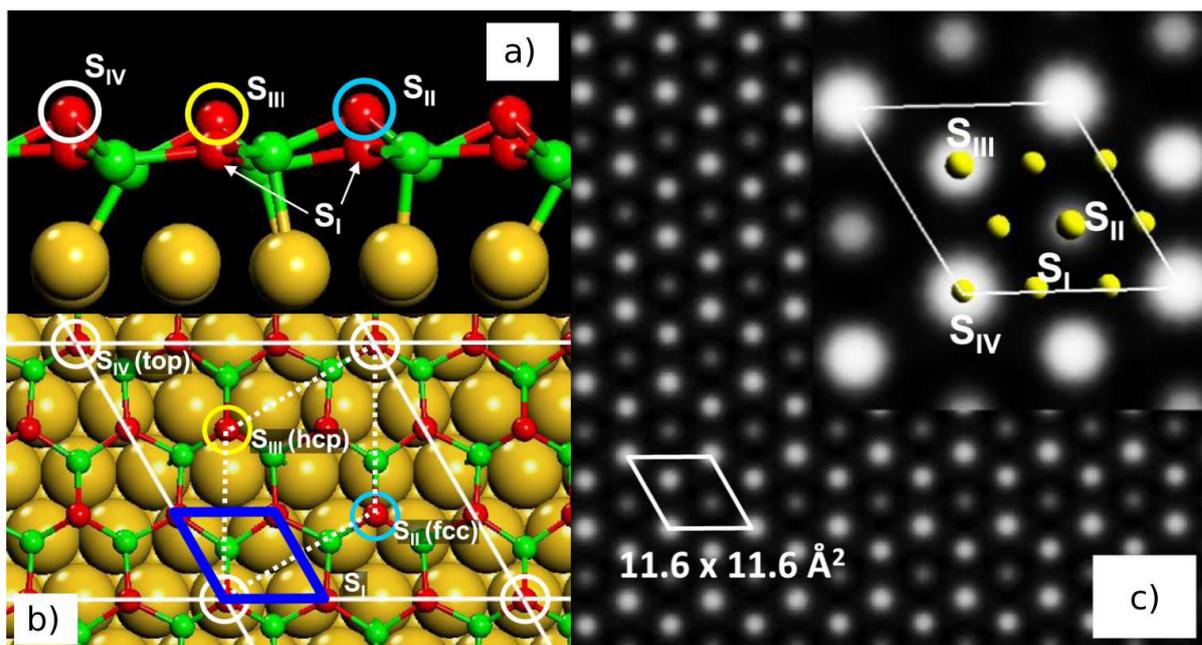


Figura 2.13: Imagens da estrutura otimizada usando cálculos de DFT, onde em a) temos uma vista lateral e em b) uma vista frontal da estrutura de ZnS (3×3)/Au (4×4), onde os círculos indicam sítios de adsorção de mais alta simetria do S em relação ao Au (111). Em c) temos imagens de STM simuladas com DFT, obtidas usando a estrutura otimizada. Imagens adaptadas da referência [52].

Como podemos observar na figura 2.13, cálculos de DFT resultaram em uma estrutura otimizada de ZnS (3×3)/Au (4×4), que, por meio de imagens de STM (simuladas com DFT), geraram a reconstrução da estrutura ZnS ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$). Esses resultados são consistentes com as imagens obtidas experimentalmente por STM, confirmando a formação da estrutura proposta. Além disso, a figura 2.13 ilustra a reconstrução da superfície, mostrando que os átomos de enxofre nas posições S_{II}, S_{III} e S_{IV} estão localizados acima do plano de Zn, ocupando os sítios de adsorção com maior simetria, como *fcc-hollow*, *top* e *hcp-hollow* em relação ao substrato Au (111). Em contrapartida, os átomos em S_I estão localizados abaixo do plano de Zn, ocupando sítios de adsorção aleatórios.

Esses resultados indicam que, para estruturas crescidas com até 1 monocamada de ZnS, a terminação da superfície é predominantemente em S. Isso sugere que, ao controlar o crescimento de ZnS em regime ultrafino, pode-se obter superfícies com terminação bem definida.

Este artigo serve como motivação para investigarmos o crescimento de filmes ultrafinos de ZnS sobre o substrato de Ag (111), uma vez que a prata apresenta diversas vantagens em comparação ao ouro. A Ag é um material mais acessível e, ao contrário do Au, não apresenta a formação característica de estruturas de *herringbones*, o que pode facilitar o crescimento controlado de filmes ultrafinos. Além disso, a Ag possui parâmetros de rede mais próximos aos do ZnS, o que favorece a formação de uma interface mais estável. Outro ponto importante é que a Ag apresenta propriedades físicas diferentes do Au, como maior reatividade, o que pode influenciar positivamente a interação entre o substrato e o material

em crescimento. Essa combinação de características torna a prata um substrato promissor para o crescimento de ZnS e abre novas possibilidades para a obtenção de materiais com propriedades únicas. Portanto, estudar o crescimento de ZnS sobre Ag (111) pode gerar resultados inéditos e contribuir para o avanço do conhecimento na área de nanoestruturas e materiais funcionais.

Na literatura, não foram encontrados trabalhos experimentais sobre o sistema ZnS/Ag (111). No entanto, um artigo teórico de Wen Yu *et al.* [54] apresenta a determinação estrutural desse sistema, oferecendo informações cruciais sobre as interações entre o ZnS e o substrato de Ag (111). Esses resultados teóricos são extremamente relevantes, pois servirão como base para a interpretação dos nossos resultados experimentais obtidos para o crescimento de ZnS sobre o substrato de Ag (111). Com isso, será possível comparar as previsões teóricas com as observações experimentais, proporcionando uma compreensão mais profunda da formação da interface, das características estruturais e das propriedades eletrônicas desse sistema.

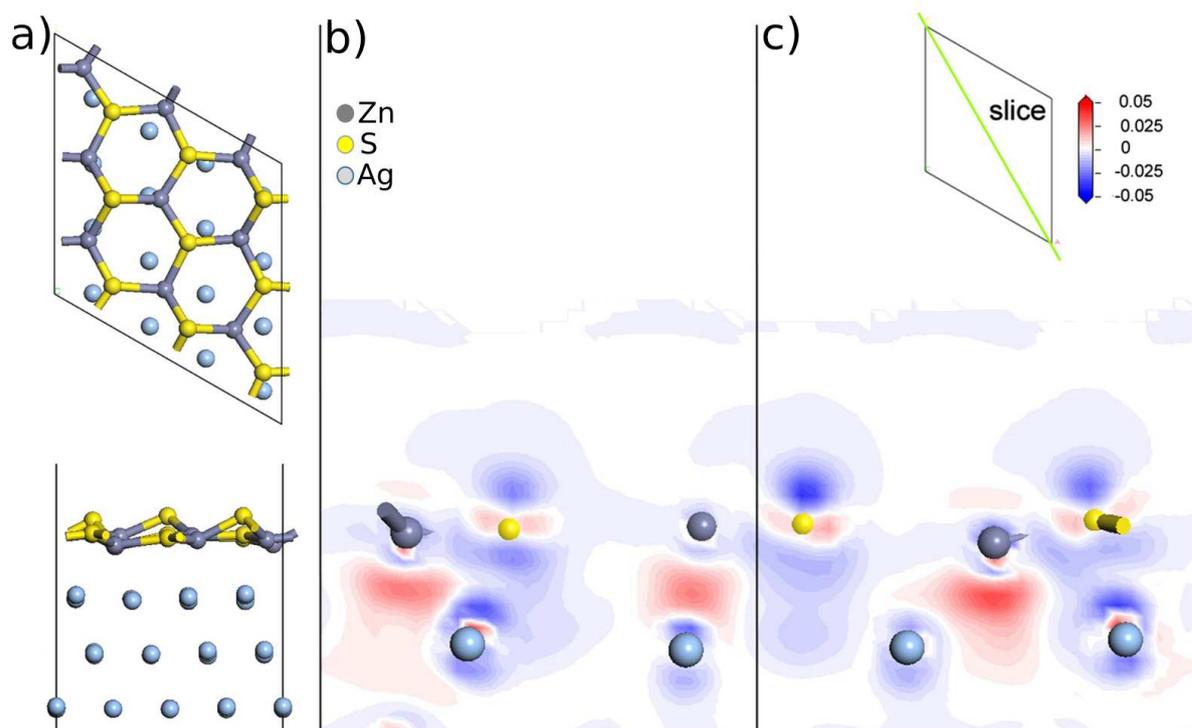


Figura 2.14: Em a) vista frontal e lateral da estrutura otimizada, por DFT, de ZnS sobre Ag (111). Em b) e c) diferença de densidade de carga de uma fatia de ZnS sobre Ag (111). [54]

Na referência [54], são realizados cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para o sistema formado por uma camada de ZnS sobre o substrato de Ag (111). Os resultados revelam que é possível obter de maneira estável uma monocamada de ZnS sobre Ag (111), onde os átomos de Zn e S interagem de maneira significativa com o substrato de prata, resultando em uma estrutura com terminação em S, como ilustrado na figura 2.14. Observou-se que os átomos Zn localizados no sítio “top” (em relação ao Ag

(111)) experimentam uma atração substancial, enquanto os átomos S nesse mesmo sítio apresentam uma interação fortemente repulsiva com o substrato.

Esses achados teóricos são particularmente relevantes, pois indicam que as reconstruções de superfície podem ocorrer em superfícies metálicas que compartilham propriedades estruturais semelhantes, como no caso do Au (111) e Ag (111), em regime de filmes ultrafinos. Os resultados sugerem que a interação ZnS/Ag (111) pode induzir modificações estruturais significativas nas camadas superficiais, o que tem implicações importantes para o controle e otimização do crescimento de filmes ultrafinos de ZnS sobre Ag (111). Tais modificações podem influenciar as propriedades eletrônicas, ópticas e catalíticas do material. Além disso, a possibilidade de controlar o crescimento epitaxial e as reconstruções de superfície pode proporcionar maior flexibilidade na engenharia das propriedades do ZnS em regimes de dimensionalidade reduzida, ampliando ainda mais seu potencial para aplicações avançadas.

2.5.1 Modos de Crescimento

Um fator crucial a ser considerado durante o crescimento de filmes finos de ZnS são os modos de crescimento, que nos ajudam a entender o processo de nucleação. Quando átomos ou moléculas vaporizados atingem a superfície limpa de um substrato preparado adequadamente, como Ag (111), esses átomos são adsorvidos nos sítios de maior simetria, como *fcc*, *hcp*, *top* e *bridge*, ou até em posições aleatórias. Dependendo das condições, isso pode resultar na formação de filmes ordenados ou desordenados.

A adsorção dos átomos na superfície é influenciada pela sua energia de adsorção, que é determinada pela interação entre o átomo e o substrato, e pela energia térmica do substrato. Os átomos tendem a se estabilizar energeticamente ocupando posições específicas na superfície, de modo que busquem minimizar sua energia total. Ao se adsorverem, esses átomos começam a interagir com seus vizinhos próximos, formando pequenos núcleos (nucleações) que vão se expandindo conforme mais átomos vão sendo adsorvidos. Esse processo pode resultar na formação de ilhas ou camadas, dependendo do modo de crescimento.

A figura 2.15 apresenta os modos de crescimento de filmes finos, que são geralmente classificados em três categorias principais, com base no comportamento das camadas de átomos durante o processo de nucleação e crescimento. Esses modos são: [55]

- **Modo de crescimento camada por camada (modo Frank-Van der Merwe):** Nesse modo, os átomos ou moléculas se adsorvem na superfície do substrato e formam uma camada completa antes de iniciar a formação de uma segunda camada. O crescimento é altamente ordenado, com as camadas se sobrepondo de forma contínua, sem a formação de ilhas ou aglomerações. Esse modo ocorre quando a energia de interação entre o substrato e o material depositado é maior do que a energia de interação entre

os átomos ou moléculas do material, o que resulta em uma aderência forte e ordenada das camadas. Esse tipo de crescimento é frequentemente observado em materiais com boa compatibilidade estrutural com o substrato (estrutura cristalográfica e parâmetros de rede próximos).

- **Modo de crescimento de ilhas (modo Volmer-Weber):** Neste modo, os átomos ou moléculas formam pequenas ilhas tridimensionais na superfície do substrato, em vez de crescerem de maneira plana. A formação de ilhas ocorre quando a interação entre o material depositado e o substrato é mais fraca do que a interação entre os átomos/moléculas do próprio material, o que favorece a nucleação tridimensional. Esse modo resulta em filmes mais desordenados e com alta rugosidade superficial, podendo ser vantajoso em aplicações que exigem materiais com características específicas de superfície.
- **Modo de crescimento camada mais ilha (modo Stranski-Krastanov):** O modo Stranski-Krastanov é uma combinação dos modos anteriores. Inicialmente, ocorre o crescimento por camadas, como no modo Frank-Van der Merwe, mas após uma camada inicial ser formada, as camadas subsequentes começam a crescer de maneira tridimensional, formando ilhas. Esse modo ocorre quando a interação entre o substrato e o material depositado é moderada, ou seja, suficientemente forte para permitir o crescimento de uma camada inicial, mas não forte o suficiente para impedir a formação de ilhas nas camadas subsequentes. O crescimento por esse modo pode ser útil em processos de síntese de materiais com propriedades específicas de superfície e estruturas nanométricas.

Cada um desses modos de crescimento tem um impacto significativo nas propriedades finais do filme fino, incluindo sua morfologia, rugosidade, qualidade estrutural, propriedades ópticas e eletrônicas. A escolha do modo de crescimento é determinada por fatores como a temperatura de crescimento, a taxa de deposição e as interações entre o material e o substrato. [55, 56]

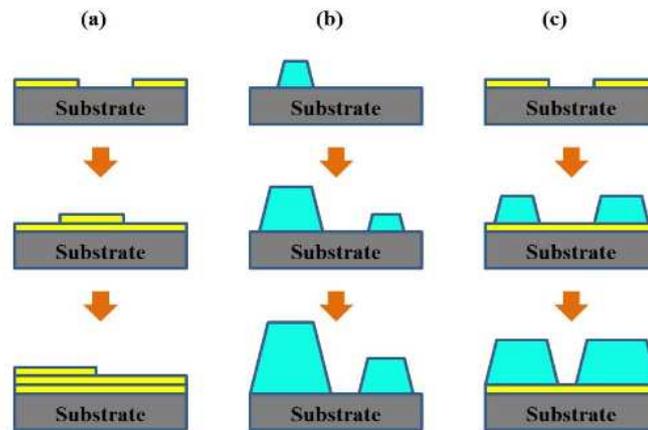


Figura 2.15: Diferentes modos de crescimento. Em a) temos o modo Frank-Van der Merwe, em b) Volmer-Weber e c) Stranski-Krastanov. [56]

A técnica de Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM), que será abordada no capítulo 3, é uma ferramenta poderosa e amplamente utilizada para investigar os modos de crescimento de filmes finos e nanoestruturas. O STM permite uma análise detalhada da topografia da superfície da amostra, fornecendo imagens de alta resolução que revelam a organização atômica e a morfologia da superfície com precisão nanométrica. Além disso, o STM pode ser empregado para estudar a distribuição de defeitos, a formação de ilhas, a espessura das camadas e outros aspectos essenciais relacionados ao crescimento e à qualidade do material. Sua capacidade de medir corrugações da superfície e interações atômicas fornece informações cruciais para entender os processos de nucleação e crescimento em materiais como ZnS, o que a torna indispensável para o estudo das estruturas superficiais e dos mecanismos de formação de filmes ultrafinos.

2.6 Sucesso do Crescimento de ZnS

Durante as tentativas de crescimento, o material pode ou não ter sido depositado com sucesso. Uma das maneiras eficientes de avaliar imediatamente o sucesso do crescimento é utilizando a técnica de difração de elétrons de baixa energia (*LEED*). Essa técnica fornece imagens dos padrões de difração que permitem uma análise visual e direta da estrutura cristalina formada. Comparando os padrões obtidos com os disponíveis na literatura, é possível determinar se o crescimento resultou na formação de ZnS ou de outro material. Essa abordagem é especialmente útil para identificar a qualidade e a epitaxialidade da estrutura, auxiliando na avaliação inicial do processo de crescimento.

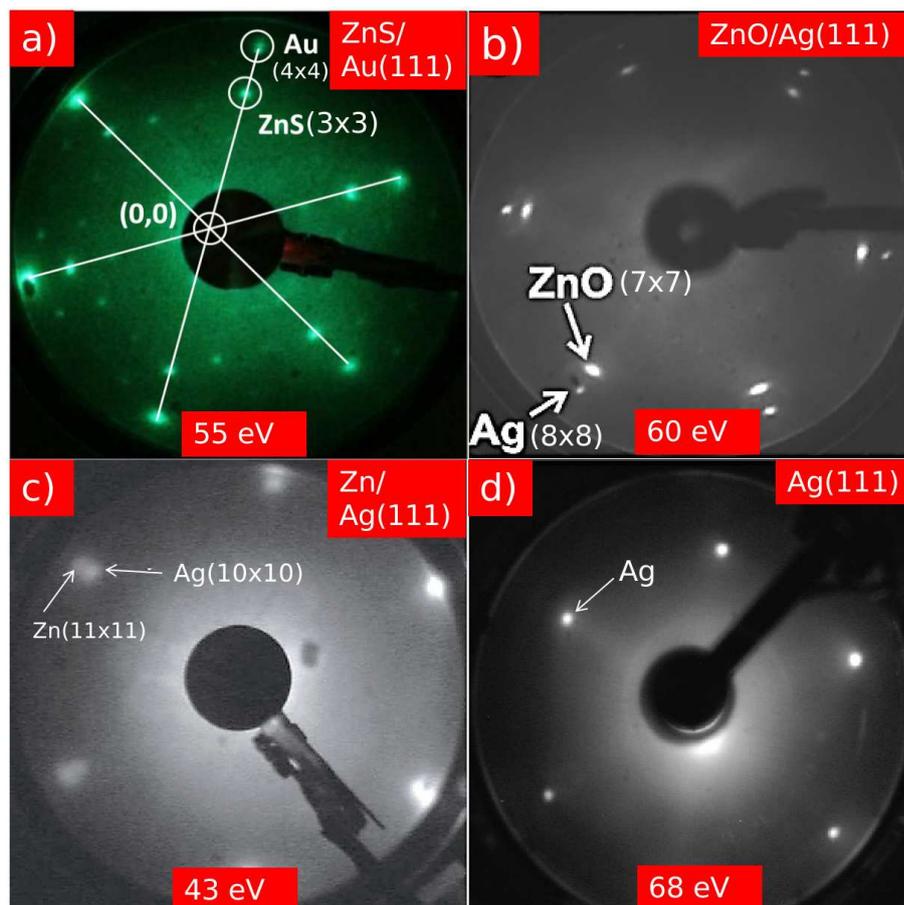


Figura 2.16: Padrão de difração LEED do a) ZnS crescido sobre o Au (111) com energia do feixe de elétrons $E_0 = 55$ eV, b) ZnO crescido sobre Ag (111) a $E_0 = 60$ eV, c) Zn crescido sobre Ag(111) a $E_0 = 43$ eV e d) apenas Ag (111) a $E_0 = 68$ eV. Imagens adaptadas das referências [52], [57] e [58].

Se o crescimento de ZnS/Ag (111) ocorrer com sucesso, é esperado que o padrão de difração obtido no LEED seja similar ao mostrado na figura 2.16.a, que representa a formação de uma superestrutura de Zn (3×3)/Au (4×4). Isso se deve à proximidade dos parâmetros de rede, sendo que ambas Ag (111) e Au (111) possuem aproximadamente $a_{sup} = 0,289$ nm. Ou seja, é esperada reconstrução de superfície similar, pois ambas possuem a mesma razão 3:4 entre ZnS/substrato. Reconstruções diferentes também podem ser observadas e investigadas futuramente mais a fundo. Porém, a figura 2.16.a nos auxilia fornecendo a reconstrução que foi observada na literatura a respeito do crescimento de filmes ultrafinos e epitaxiais de ZnS.

A presença de contaminantes durante ou após o crescimento pode influenciar o resultado. Típicos contaminantes são o oxigênio e o carbono, que podem ser provenientes do próprio volume do substrato. Mesmo após a limpeza do cristal, moléculas adsorvidas, como hidrogênio ou oxigênio, podem permanecer no substrato. Quando o substrato é aquecido, esses átomos podem migrar pela superfície e interagir com os átomos depositados, resultando na formação de estruturas não desejadas. Por exemplo, a figura 2.16.b ilustra a formação de uma superestrutura de ZnO (7×7)/Ag (8×8).

Outra possibilidade é que o crescimento não seja bem-sucedido, formando apenas Zn ou S puros sobre a superfície de Ag (111). A figura 2.16.c mostra um caso em que apenas o Zn reage, formando uma superestrutura de Zn (11×11)/Ag (10×10). Caso nenhum dos elementos (S ou Zn) reaja com o substrato, apenas o padrão correspondente à superfície limpa de Ag (111) será observado, conforme ilustrado na figura 2.16.d.

Além dessas possibilidades principais, também existe uma menor probabilidade de ocorrerem reações inesperadas, resultando na formação de compostos como Ag₂S, AgS, AgS₂, ZnS₂, entre outros. Essas possibilidades refletem a complexidade do processo de crescimento epitaxial e a necessidade de controle rigoroso das condições experimentais para garantir o sucesso do crescimento. [52,57,58]

2.7 Rede Kagomé

Nosso interesse recai sobre o estudo da rede Kagomé, devido à similaridade com as estruturas que nosso material apresenta, como será demonstrado nos resultados.

A rede Kagomé é uma estrutura cristalina formada por átomos dispostos em um padrão geométrico característico, que lembra uma “teia”. Essa rede, que pode ser visualizada como uma variação de uma rede triangular com lacunas regulares, tem atraído grande interesse em áreas como a física da matéria condensada e a nanotecnologia devido às suas propriedades eletrônicas e magnéticas únicas.

Materiais que formam a rede Kagomé são interessantes de serem estudados, sendo que alguns deles exibem densidade eletrônica “frustrada”, resultante da alta densidade de estados nas bordas da banda de energia (topo da banda de valência e fundo da banda de condução), na primeira zona de Brillouin. Esse fenômeno pode levar a propriedades eletrônicas incomuns, como a condução de elétrons em estados localizados semelhantes a “pontos quânticos”, além de comportamentos exóticos em sistemas semicondutores [59,60]. Em materiais específicos, as redes Kagomé também podem apresentar efeitos magnéticos não convencionais, como antiferromagnetismo frustrado e comportamentos de spin exóticos, com implicações importantes para o estudo de novos estados quânticos da matéria [61].

Na literatura, há diversos exemplos de redes Kagomé no volume de cristais naturalmente encontrados, como o Co₃Sn₂S₂, que é um semimetal topológico; o Fe₃Sn₂, um metal magnético e o Nb₃Cl₈, um semicondutor [62–64]. Além disso, avanços no crescimento e engenharia de materiais 2D têm permitido a formação de redes Kagomé por diferentes metodologias, como adsorção em superfícies [65], manipulação atômica [66], intercalação auto-organizada em materiais lamelares como os TMDs (dicalcogênios de metais de transição) [67], e auto-intercalação de átomos nativos também em TMDs. [68]

Especificamente no contexto dos TMDs, há exemplos significativos na literatura sobre a formação de redes Kagomé nesses materiais. Um desses exemplos é apresentado

no trabalho de Zhang *et al.* [68], que descreve metodologias e condições específicas para obter redes Kagomé em materiais bidimensionais, destacando suas propriedades únicas e promissoras para aplicações futuras. [68]

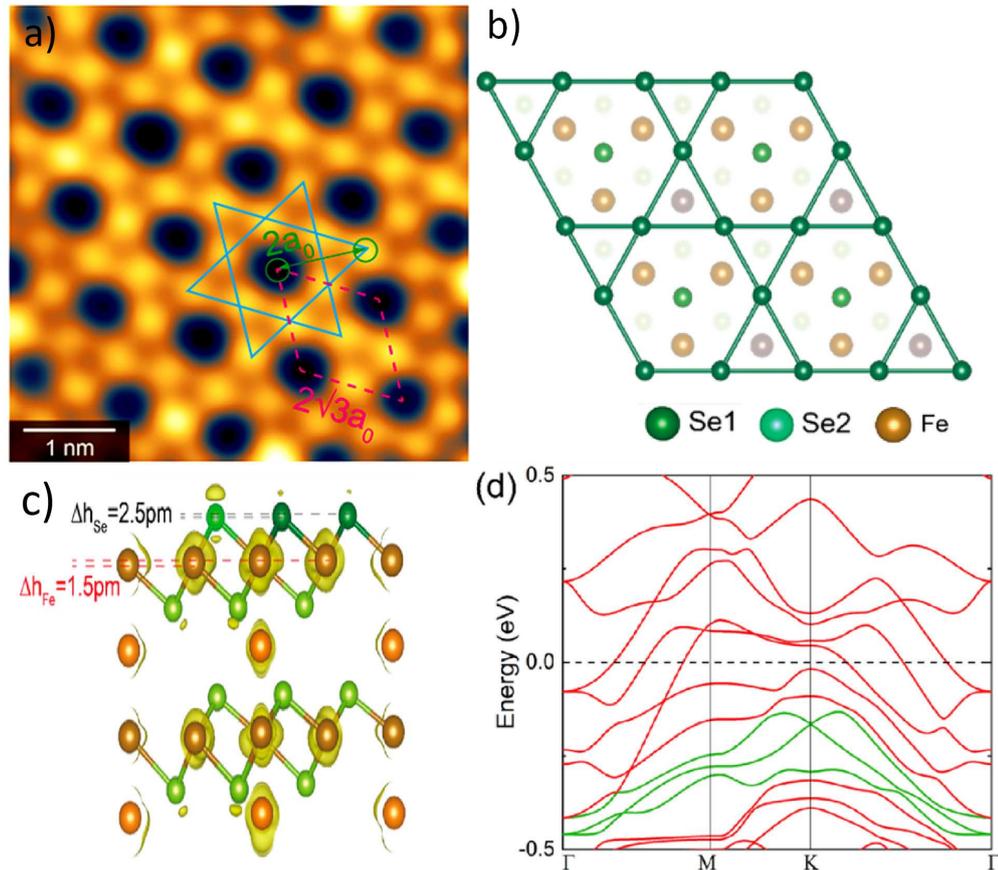


Figura 2.17: a) Imagens de STM de alta resolução ($5 \times 5 \text{ nm}^2$ e $I_t = 100 \text{ pA}$) mostrando a superfície de Fe_5Se_8 . b) Vista de topo da estrutura calculada de Fe_5Se_8 com átomos de Se1 formando o padrão Kagomé e de Se2 formando os buracos. c) Vista de lateral da densidade de carga integrada (nas energias de -0.3 a 0.1 eV) de Fe_5Se_8 , com átomos de Se2 2.5 pm mais altos que os de Se1 e a presença de Fe intercalado na estrutura. d) Estrutura de bandas gerada por cálculos de DFT. Imagens adaptadas da referência [68]

Nesse artigo, a rede Kagomé é obtida por meio da intercalação de átomos de Fe na estrutura de FeSe_2 utilizando a técnica de epitaxia de feixe molecular (MBE). Após essa etapa, o material é submetido a um tratamento térmico, resultando na formação da reconstrução Fe_5Se_8 , que apresenta uma rede Kagomé com periodicidade $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$, como podemos ver na figura 2.17.a. A rede Kagomé foi montada (figura 2.17.b), otimizada (2.17.c), e através de simulações dessa estrutura, foi gerado o gráfico da estrutura de bandas (figura 2.17.d), revelando a presença de bandas planas e cones de Dirac, que são destacados por linhas verdes na representação gráfica (2.17.d).

Este estudo é particularmente inspirador, pois demonstra como a modificação controlada da estrutura cristalina pode resultar na formação de redes Kagomé com propriedades eletrônicas exclusivas. Ele serve como uma motivação para o nosso trabalho, sugerindo que filmes ultrafinos de ZnS, quando crescidos sob condições específicas, podem

formar uma rede semelhante, abrindo novas possibilidades para investigações científicas futuras. Embora a exploração da rede Kagomé no ZnS seja um campo emergente, ela apresenta desafios relacionados à síntese controlada e à compreensão detalhada de suas propriedades físico-químicas. A criação dessa rede no ZnS pode gerar descobertas inovadoras, com grande potencial para aplicações em optoeletrônica, fotônica e dispositivos quânticos avançados. Esses avanços incluem a exploração de estados eletrônicos exóticos, como bandas planas e cones de Dirac, além do desenvolvimento de novos métodos para manipular luz e eletricidade em dispositivos tecnológicos modernos.

2.8 Exemplos de crescimento de filmes finos de ZnS

Será apresentado exemplos da literatura que relatam o crescimento de filmes finos e ultrafinos de ZnS, não necessariamente epitaxiais, nos quais são observadas alterações significativas nas propriedades do material. Esses estudos servem como motivação para o crescimento que pretendemos realizar, além de fornecerem *insights* valiosos sobre os parâmetros que podem ser ajustados para alcançar um crescimento bem-sucedido. A análise dessas referências permite identificar estratégias eficazes e compreender melhor os desafios associados ao controle das propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do ZnS em escalas reduzidas.

O primeiro exemplo trata da análise da qualidade do crescimento de ZnS ao variar a espessura do filme e a temperatura de deposição em substratos de GaP (001). No estudo realizado por Zhang *et al.* [69], foi sintetizado ZnS utilizando a técnica de epitaxia por feixe molecular (MBE). Os resultados indicaram a formação da fase ZB, com a qualidade do cristal dependendo fortemente da espessura do filme e da temperatura de crescimento.

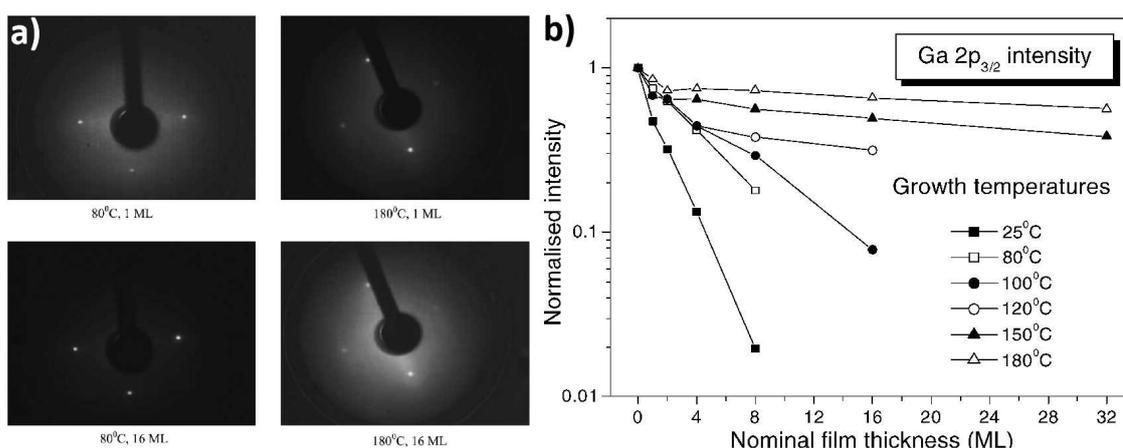


Figura 2.18: a) Padrões LEED de filmes de ZnS com 1ML e 16ML de espessura crescidos a 80°C e 180°C. b) Atenuação da intensidade do pico de Ga 2p_{3/2} com o aumento da espessura nominal do filme em diferentes temperaturas de crescimento (em cada temperatura de crescimento, a intensidade de Ga 2p_{3/2} obtida em espectro de XPS em diferentes espessuras de filme foi normalizada pela do respectivo substrato limpo de GaP). Imagens retiradas da referência [69].

Na figura 2.18.a, é apresentado um padrão LEED, no qual se observa que filmes

de ZnS com menor espessura depositados a temperaturas mais altas ou com maior espessura a temperaturas mais baixas, exibem um padrão de difração mais nítido, evidenciando maior qualidade de crescimento. Adicionalmente, a figura 2.18.b demonstra diferentes regimes de crescimento conforme a temperatura. Para baixas temperaturas (25°C, 80°C e 100°C), observa-se uma atenuação linear do sinal, característica de um crescimento camada-por-camada. Por outro lado, para temperaturas mais altas (120°C, 150°C e 180°C), ocorre uma atenuação rápida, indicando um crescimento do tipo Stranski-Krastanov, no qual há formação inicial de camadas seguida pela geração de ilhas. Esses resultados ressaltam a importância de otimizar os parâmetros de crescimento para obter filmes com qualidade cristalina desejada e controle morfológico preciso.

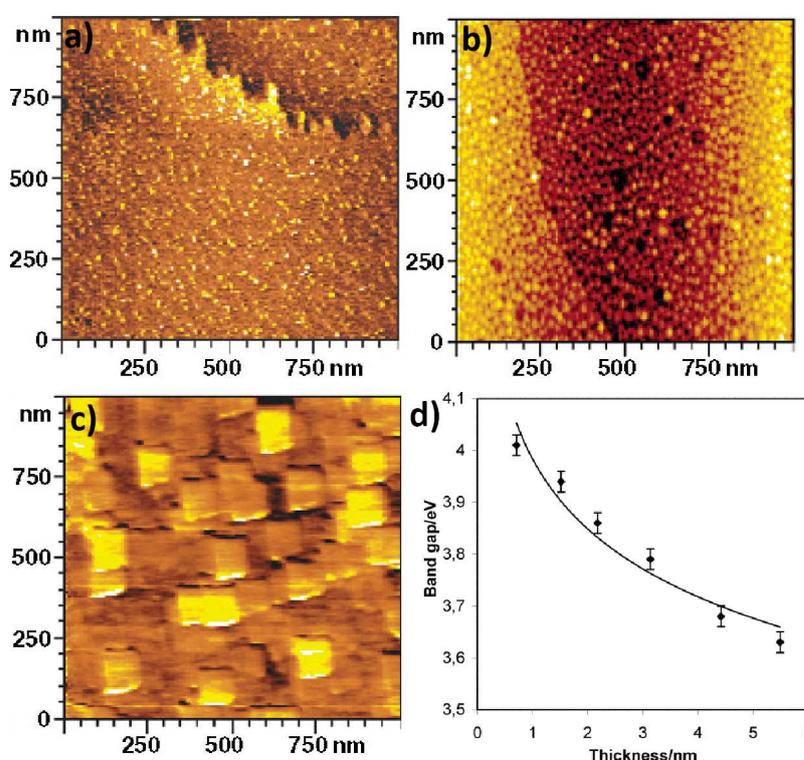


Figura 2.19: Em a), b) e c) temos imagens de AFM para diferentes fases de crescimento de filmes de ZnS sobre Au (111). d) Medida do BG em função da espessura do filme. [70]

O segundo exemplo (figura 2.19) trata da análise do processo de nucleação e da variação do BG à medida que se altera a espessura dos filmes ultrafinos de ZnS crescidos sobre Au (111). No estudo realizado por Öznülüer *et al.* [70], foram sintetizados filmes ultrafinos de ZnS utilizando o método de deposição eletroquímica. Através de difração de raios X (XRD), observou-se que o material cresce preferencialmente na direção (111). A microscopia de força atômica (AFM) (figura 2.19.a, b e c) revelou o processo de nucleação, formando cristais quadrados e planos de ZnS.

Além disso, por meio de espectroscopia UV-Vis, foi possível verificar que o BG do ZnS diminui à medida que a espessura do filme aumenta (figura 2.19.d). Esse comportamento sugere que a modulação do *band gap* em função da espessura do filme ultrafino

pode ser utilizada para ajustar as propriedades ópticas do material, sendo relevante, como por exemplo, em dispositivos optoeletrônicos.

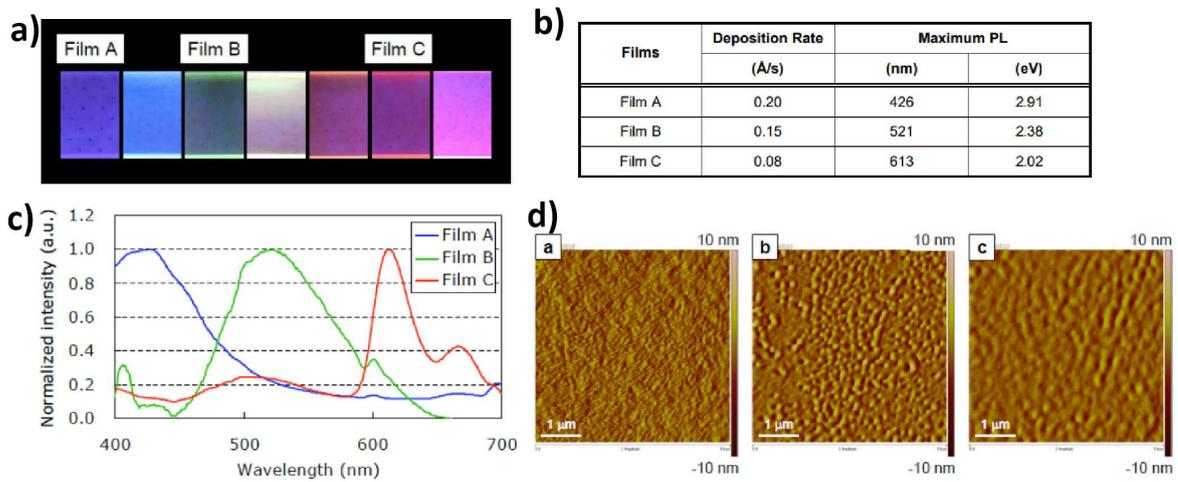


Figura 2.20: a) Fotoluminescência dos filmes finos de ZnS sobre irradiação UV. b) Tabela das taxas de deposição e energia/comprimento de onda máxima/o de fotoluminescência para os diferentes filmes. c) Espectro de fotoluminescência para os diferentes filmes finos de ZnS. d) Imagens de AFM para os diferentes filmes. [71]

Esse terceiro exemplo (figura 2.20) trata da análise das propriedades de fotoluminescência do ZnS, em que o cristal sintetizado emite diferentes comprimentos de onda dependendo da taxa de deposição utilizada durante o crescimento, como podemos ver na figura 2.20.a. No estudo de Urakawa *et al.* [71], filmes ultrafinos de ZnS foram crescidos utilizando o método de evaporação térmica. Através de imagens de AFM e TEM, foi observada a presença de cristalitos em filmes predominantemente amorfos, vide figura 2.20.d. Além disso, por meio de espectroscopia de fotoluminescência (figura 2.20.b e c), foi identificado que a variação na taxa de deposição altera o comprimento de onda da luz visível emitida pelo material, resultando em emissões de diferentes cores. Ou seja, variações de espessura alteram o bandgap, afetando a fotoluminescência. Esse comportamento é importante para o controle das propriedades ópticas do ZnS e pode ser explorado em aplicações como, por exemplo, *displays* e dispositivos emissores de luz.

3 METODOLOGIAS

Neste capítulo, serão apresentadas as técnicas de crescimento e as metodologias empregadas para a síntese de filmes ultrafinos de ZnS, utilizando as instrumentações disponíveis no laboratório do Grupo de Física de Superfícies do IFGW-Unicamp. Além disso, serão descritas as técnicas sensíveis à superfície que foram utilizadas para caracterizar e analisar as propriedades dos filmes crescidos.

3.1 Preparação da superfície

A aplicação das técnicas de crescimento e caracterização requer o cumprimento de alguns pré-requisitos fundamentais, como a manutenção de um ambiente de ultra-alto vácuo (UHV) e o preparo adequado da amostra, incluindo sua limpeza rigorosa. Esses fatores são essenciais para garantir a precisão e a reprodutibilidade dos processos, bem como para minimizar a presença de contaminantes que possam comprometer a qualidade do material sintetizado e as análises subsequentes.

O ambiente de UHV, com pressão inferior a 10^{-9} mbar, é indispensável na câmara de crescimento para garantir que a superfície da amostra permaneça limpa e livre de contaminações. Esse regime de pressão é crucial, pois apenas em UHV o livre caminho médio das moléculas e átomos é suficientemente longo para exceder as dimensões da câmara. Dessa forma, os átomos ou moléculas evaporados podem alcançar a superfície do substrato sem colidir com outras partículas no meio, permitindo um crescimento uniforme e controlado do filme. [72] Além disto, em condições de UHV a atmosfera residual é minimizada, permitindo um melhor controle das propriedades do material, e.g., prevenindo dopagem ou oxidação.

O preparo da amostra, antes de sua introdução na câmara de UHV, envolve a utilização de um cristal de prata (Ag) na direção cristalográfica (111). Esse cristal é fixado em uma chapa de molibdênio (Mo) por meio de quatro parafusos e uma máscara metálica de Ta (veja a figura 3.1).

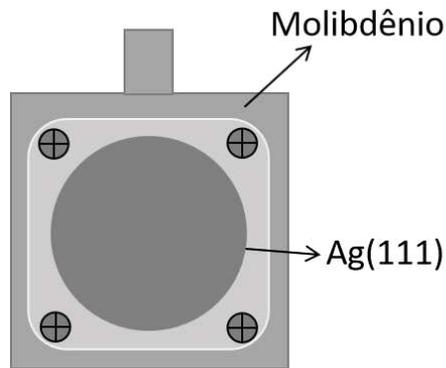


Figura 3.1: Figura ilustrativa do porta-amostra onde a amostra de Ag(111) é fixada. O porta-amostra consiste basicamente de uma chapa de Mo, máscara de Ta e parafusos de fixação.

A amostra, então, é inserida na câmara de UHV com sua superfície contaminada devido à exposição a gases presentes à pressão ambiente. Para garantir uma superfície limpa e ordenada, são realizados ciclos alternados de *sputtering* e *annealing*. O *sputtering* remove contaminantes, enquanto o *annealing* permite a recristalização da amostra.

O *sputtering* é um processo de bombardeamento de íons energéticos na superfície de uma amostra, no qual partículas aceleradas, geralmente íons de gás nobre pesado (e.g. Ar, Xe), colidem com a superfície, ejetando átomos ou moléculas da amostra. Esse processo é amplamente utilizado para limpar a superfície, removendo contaminantes e camadas indesejadas.

Em condições de pressão ambiente, a superfície da amostra pode estar contaminada por compostos químicos adsorvidos, como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, carbono, entre outros, que reagem com o material ao longo do tempo. Além disso, se a amostra for reutilizada, podem permanecer resíduos de materiais do crescimento anterior, o que exige uma limpeza cuidadosa para evitar a contaminação e garantir a qualidade do crescimento subsequente.

Neste presente trabalho, o processo de *sputtering* (veja a figura 3.2) foi realizado da seguinte forma: a primeira etapa envolve a introdução de gás argônio (Ar) na câmara de UHV. Em seguida, o canhão de íons é ligado. Esse canhão contém um filamento que emite elétrons, que colidem com os átomos neutros de argônio, gerando íons Ar^+ . Uma alta tensão é aplicada entre o canhão de íons e a amostra, que está aterrada. Esse campo elétrico cria um potencial atrativo, acelerando os íons de Ar^+ em direção à superfície da amostra. Quando esses íons colidem com a superfície, transferem energia suficiente para ejetar átomos ou moléculas da superfície da amostra, removendo os contaminantes e promovendo a erosão controlada da camada mais superficial.

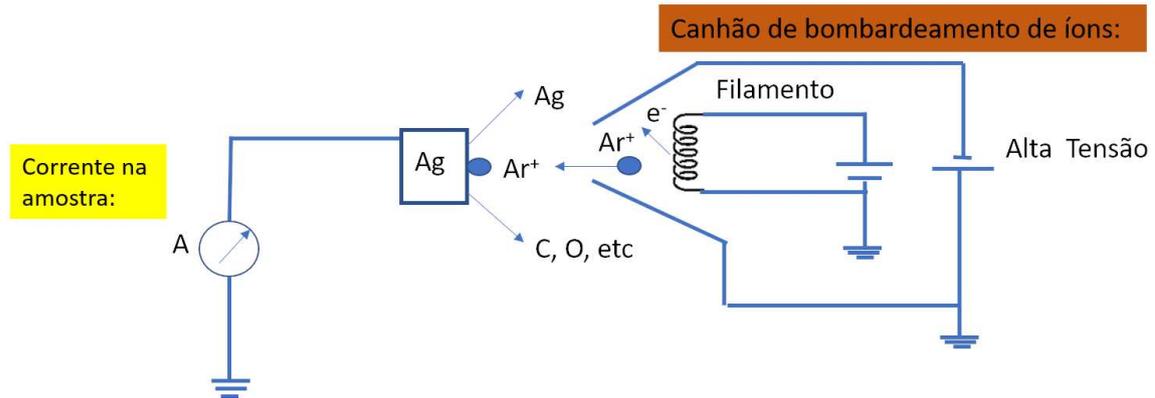


Figura 3.2: Diagrama esquemático do processo de *sputtering*.

Após o processo de *sputtering*, a superfície da amostra geralmente se apresenta desordenada e repleta de imperfeições, como buracos e irregularidades. Para restaurar a organização cristalina da superfície e melhorar a qualidade estrutural, é necessário realizar um processo de recristalização conhecido como *annealing*. O *annealing* é um processo de tratamento térmico que favorece a recristalização do cristal, corrigindo imperfeições na superfície. Durante esse processo, a amostra é aquecida a uma temperatura que varia entre 50% e 70% da temperatura de fusão do material; valor este que se encontra acima da temperatura de Debye do material, ativando todos os modos de vibração possíveis. Esse aquecimento facilita a mobilidade atômica, permitindo que os átomos se movam e ocupem posições de menor energia, corrigindo os defeitos e melhorando a qualidade da superfície.

Neste trabalho, o processo de *annealing* foi realizado por meio da emissão termiônica (veja a figura 3.3). Inicialmente, aquece-se um filamento aplicando uma diferença de potencial (DDP). Isso resulta em um ganho de energia térmica no filamento, mas o valor dessa energia é inferior à função trabalho do material do filamento, o que impede a emissão direta de elétrons. Em vez disso, o filamento emite luz por radiação térmica. Em seguida, uma alta tensão é aplicada entre a amostra e o filamento, permitindo a emissão de elétrons. Esses elétrons colidem com a superfície da amostra, proporcionando calor à amostra e promovendo seu aquecimento a altas temperaturas. Como consequência, os átomos da amostra experimentam uma agitação térmica, o que os faz preencher os buracos deixados pelo processo de *sputtering*, buscando uma configuração de menor energia. Esse movimento facilita a recristalização da superfície, resultando em uma estrutura mais ordenada e estável, fundamental para o crescimento de materiais sobre ela em etapas subsequentes.

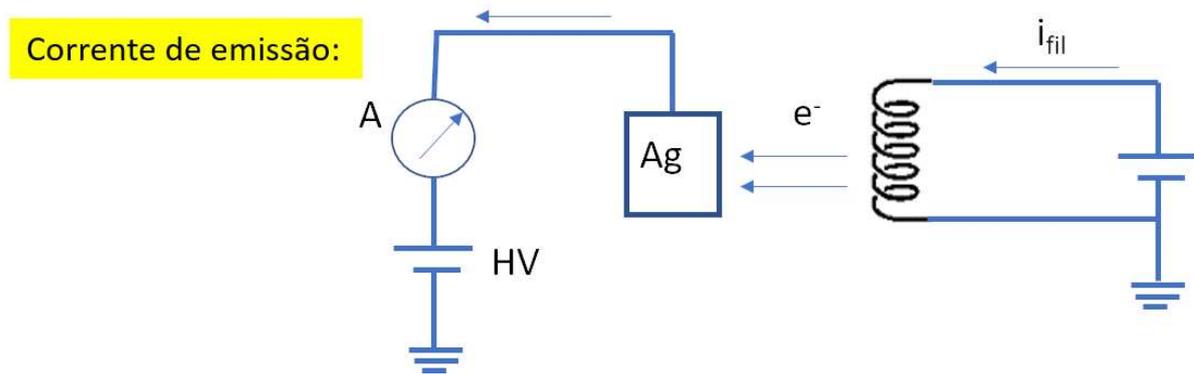


Figura 3.3: Diagrama esquemático do processo de *annealing*.

Dessa forma, por meio de ciclos alternados de *sputtering* e *annealing*, a superfície da amostra é limpa e restaurada de maneira eficaz. Como resultado, formam-se terraços altamente ordenados na superfície da amostra, criando condições ideais para o crescimento de materiais sobre esses substratos, uma vez que essa organização facilita a deposição controlada e a formação de camadas bem estruturadas.

3.2 Técnicas de Crescimento de Nanomateriais

As técnicas de crescimento de nanomateriais podem ser divididas em duas abordagens principais: *top-down* e *bottom-up*, que utilizam métodos de síntese químicos, físicos, biológicos ou híbridos, dependendo do processo e das propriedades desejadas.

Como podemos ver na figura 3.4, nas técnicas *top-down*, o material na sua forma volumétrica é quebrado ou fragmentado em pequenas partículas em escala nanométrica. Essas técnicas geralmente envolvem processos físicos para reduzir o tamanho das partículas, como o uso de forças mecânicas, radiação ou descargas elétricas. Algumas das principais técnicas *top-down* incluem *sputtering*, evaporação térmica, esfoliação mecânica, corrosão química, entre outras. Essas abordagens são eficazes para produzir materiais em grande escala, mas frequentemente resultam em superfícies menos controladas e com maior quantidade de defeitos [73, 74].

Por outro lado, as técnicas *bottom-up* (figura 3.4) envolvem a construção de nanoestruturas a partir de átomos ou moléculas, formando estruturas bem organizadas de forma controlada. Nessa abordagem, os materiais são construídos “de baixo para cima”, com átomos ou moléculas se agrupando para formar nanopartículas, nanoestruturas ou filmes finos. As técnicas *bottom-up* são mais eficazes para criar materiais com propriedades precisas e bem definidas, com maior controle sobre a estrutura e a qualidade. Entre as técnicas *bottom-up* mais conhecidas estão deposição de vapor químico (CVD), molecular beam epitaxy (MBE), auto-organização (SAM), entre outras. [75]

Ambas as abordagens, *top-down* e *bottom-up*, têm suas vantagens e limitações, e sua escolha depende das necessidades específicas do processo de fabricação e das pro-

priedades desejadas para o material final.

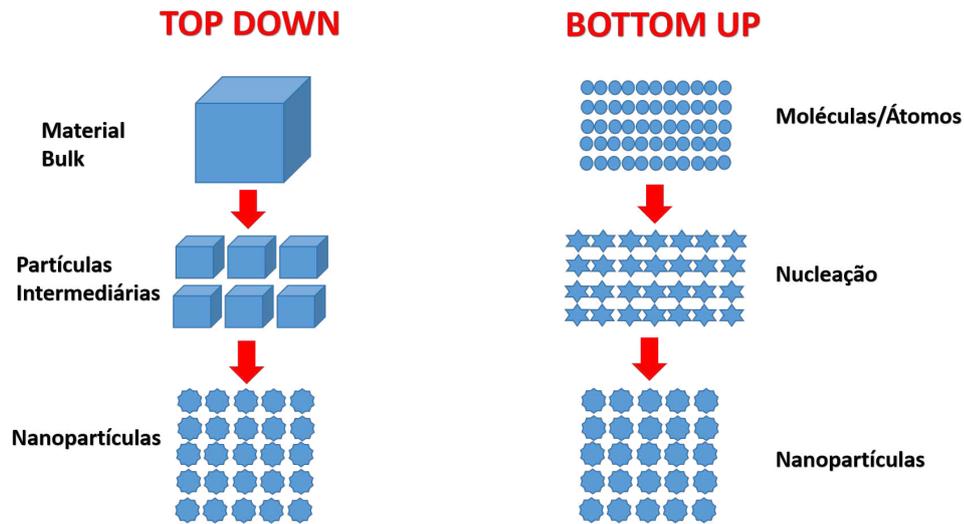


Figura 3.4: Duas abordagens diferentes para o crescimento de nanomateriais.

A técnica de crescimento MBE [76] é uma das principais abordagens *bottom-up* e é amplamente utilizada para o crescimento controlado de filmes finos e heteroestruturas. Neste trabalho, será empregada uma técnica similar intitulada *gas source molecular beam epitaxy* (GSMBE), na qual os materiais precursores são fornecidos tanto na forma gasosa quanto sólida, permitindo o crescimento de filmes finos de ZnS sobre o substrato de Ag(111). [77, 78]

3.3 Técnica de Crescimento-GSMBE

A técnica GSMBE é um método de deposição de vapor físico que ocorre por meio de evaporação reativa. Nesse processo, utiliza-se uma fonte sólida e uma fonte de gás, permitindo que os materiais interajam na superfície do substrato e resultem na formação de um filme fino epitaxial. O substrato, previamente limpo e preparado, é frequentemente aquecido para promover as reações desejadas na superfície [52, 78].

3.3.1 Princípios Fundamentais

A GSMBE caracteriza-se por uma taxa de crescimento muito baixa, o que oferece um controle extremamente preciso sobre o crescimento do filme, permitindo que ele se desenvolva átomo por átomo [52, 78, 79]. Durante o processo, diferentes fenômenos podem ocorrer, como a difusão na superfície, a formação de padrões ordenados de maneira epitaxial ou, em alguns casos, o crescimento desordenado. Em situações específicas, o filme pode não se formar, dependendo de uma série de fatores, como a temperatura, a pressão, o fluxo de átomos chegando à superfície da amostra, o tipo de substrato, o material utilizado e as interações entre o adsorbato e o substrato, entre outros. [80]

A fonte sólida utilizada para o crescimento do filme de ZnS é o zinco, colocado no cadinho de uma evaporadora do tipo *e-beam* (veja a figura 3.5.a), que é posicionada de forma que seu feixe seja direcionado à superfície da amostra. A evaporadora (veja a figura 3.5.b) é composta por um filamento, um cadinho de molibdênio que é diretamente aquecido, onde o será inserido um pequeno cadinho de alumina (Al_2O_3) que contém o Zn, e um monitor de fluxo de íons. O material do cadinho possui uma temperatura de fusão bem superior à do zinco, o que impede que o cadinho se funda durante o processo de evaporação ou ocorra reação entre o material e o cadinho. Além disso, um sistema de resfriamento com fluxo contínuo de água é implementado para auxiliar na dissipação de calor do cadinho, garantindo sua integridade física.

O filamento da evaporadora, ao ser aquecido, emite elétrons por emissão termiônica. Esses elétrons, ao colidirem com o cadinho, aumentam sua temperatura. O cadinho, por sua vez, transmite calor ao zinco, que sofre sublimação, transformando-se em um feixe de átomos e íons por vaporização. Esses átomos se dirigem à superfície da amostra, onde irão reagir e serem adsorvidos.

O monitoramento do processo é realizado por meio de um eletrômetro, que monitora o fluxo de íons gerado durante a evaporação. Um anel de metal aterrado, localizado na proximidade da fonte, mede a corrente de átomos ionizados, permitindo um controle preciso sobre a taxa de deposição. Esse sistema de monitoramento assegura a manutenção das condições adequadas para o crescimento do filme com alta uniformidade e qualidade.

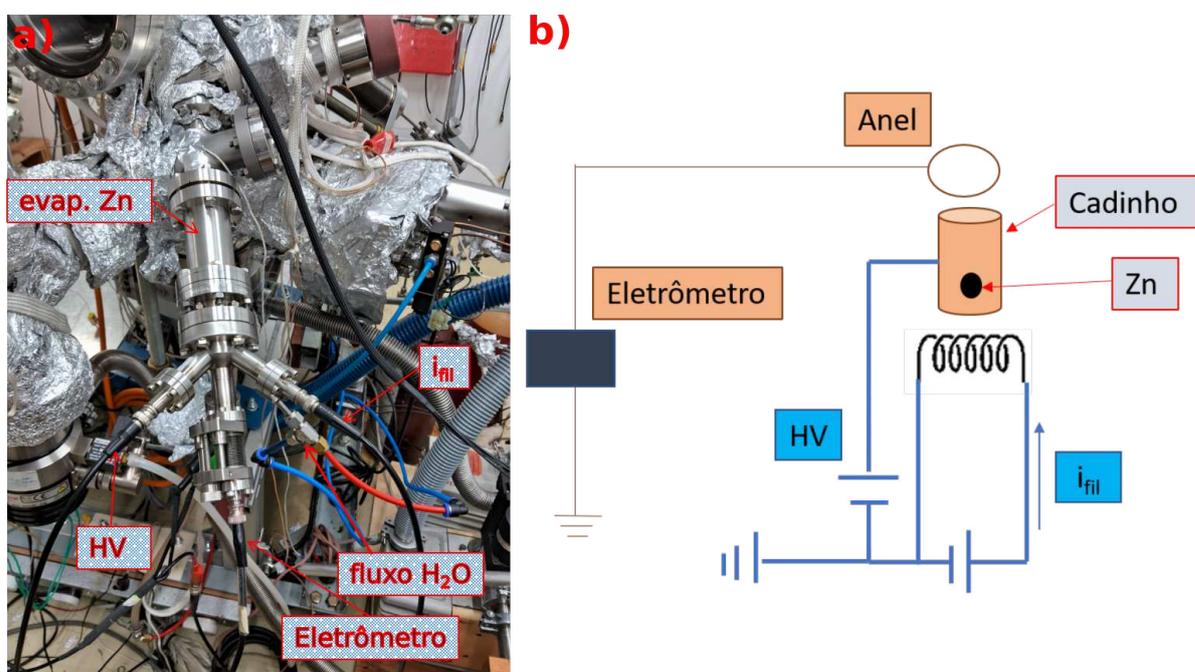


Figura 3.5: a) Foto da evaporadora do tipo *e-beam* utilizada neste trabalho. b) Diagrama ilustrativo dos principais componentes da evaporadora.

A fonte de gás utilizada no processo é o H_2S (hidrogênio (H) e S atômicos, sendo espécies mais reativas), que é introduzido na câmara por meio de um tubo longo, criando uma pressão local de H_2S e garantindo uma abundância do gás chegando à superfície da amostra. Os artigos de Amaral *et al.* [78] e Rovida *et al.* [81] demonstram que o gás H_2S se adsorve e dissocia na superfície do Ag(111) à temperatura ambiente.

O processo de dissociação do H_2S é bem descrito no trabalho de Alfonso *et al.* [82], que, por meio de cálculos teóricos, estuda as etapas dessa dissociação, como ilustra a figura 3.6. Inicialmente, ocorre a reação $\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{SH} + \text{H}$. Em uma segunda etapa, a reação $\text{SH} \rightarrow \text{S} + \text{H}$ ocorre, liberando o átomo de S na superfície de Ag(111). Após a dissociação, o S permanece livre na superfície, no entanto, ele precisa reagir com o Zn que chega à superfície. Como será mostrado em nossos resultados, quando a amostra está à temperatura ambiente, o S não reage com o Zn. Contudo, ao aquecer a amostra a altas temperaturas, o S reage quimicamente com o Zn presente na superfície, formando ZnS, e o hidrogênio é liberado dentro da câmara de vácuo. Esse processo de reação entre o S e o zinco é crucial para a formação do filme de ZnS e a temperatura elevada é fundamental para induzir essa reação, favorecendo a formação de uma camada epitaxial de ZnS na superfície do substrato.

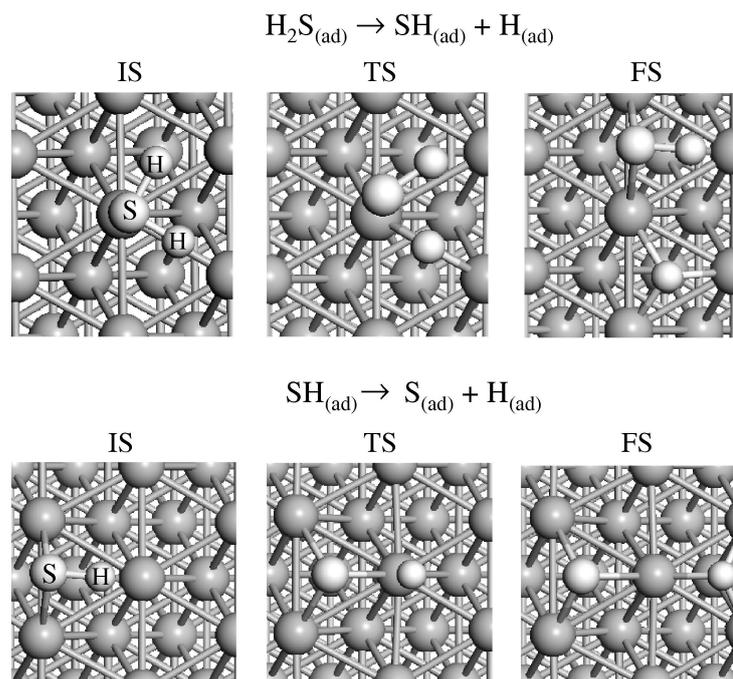


Figura 3.6: Processo de dissociação do gás H_2S para deixar o átomo de S livre na superfície de Ag(111). Imagem retirada da referência [82].

3.3.2 Componentes da Câmara de Crescimento

A câmara de crescimento utilizada para a deposição dos filmes ultrafinos de ZnS está esquematizada na figura 3.7.

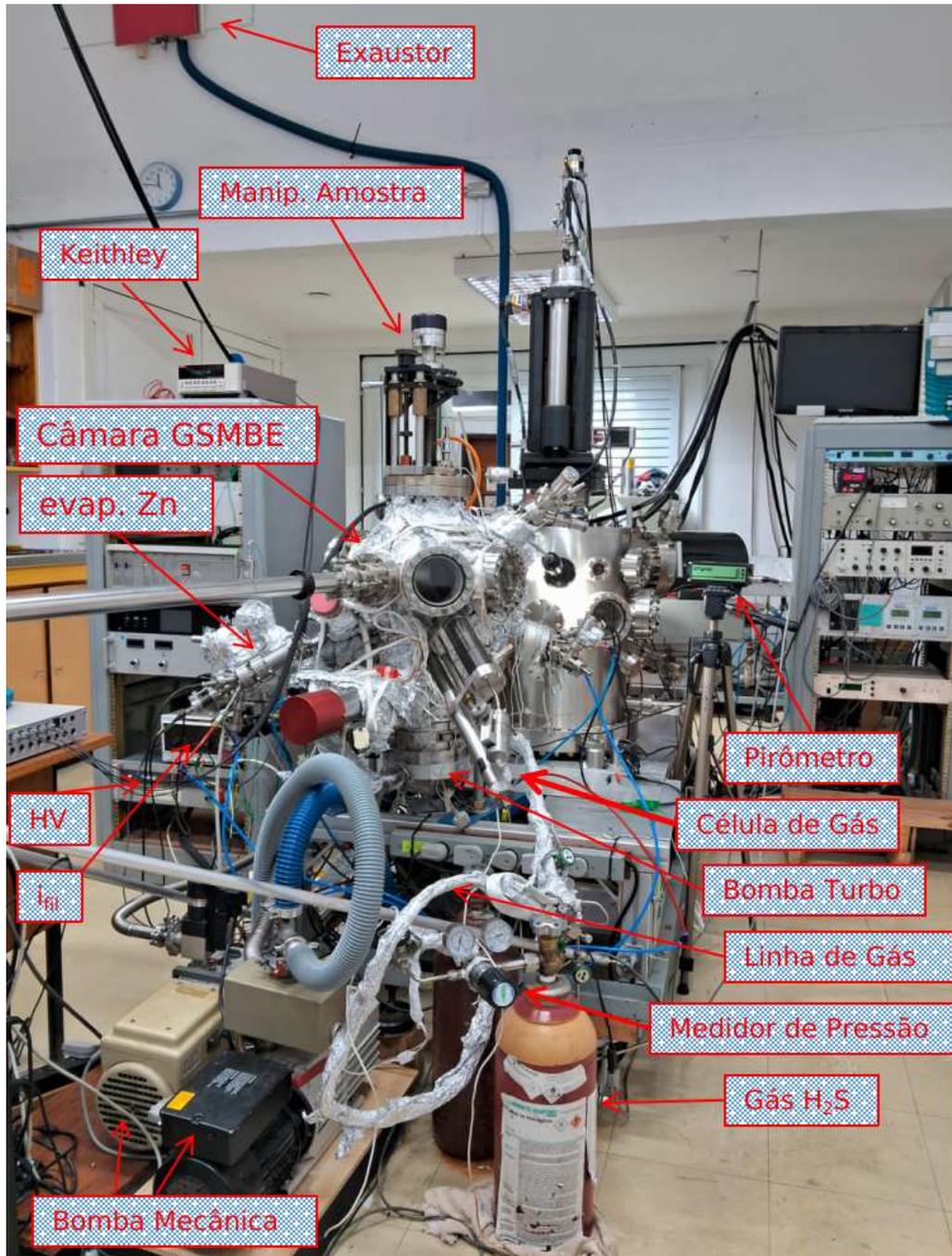


Figura 3.7: Esquematização dos principais componentes da câmara de crescimento utilizada no presente trabalho.

Os principais componentes da câmara de crescimento são os seguintes:

- *Evaporadora e-beam*: A evaporadora *e-beam* é direcionada à amostra e permite enviar um feixe de átomos de zinco para chegarem na superfície da amostra.
- *Eletrômetro*: O eletrômetro (Keithley) é um amplificador de corrente utilizado para monitorar o fluxo de íons emitidos pela evaporadora. Quando a corrente medida é positiva, indica que partículas ionizadas estão sendo emitidas da evaporadora e interagindo com o anel aterrado, além das partículas neutras. Essas partículas ionizadas

são geradas pela interação do feixe de átomos de zinco com os elétrons emitidos pelo filamento aquecido da evaporadora. Se a corrente for negativa, isso significa que não há partículas ionizadas sendo emitidas, mas apenas elétrons, originados pela emissão termiônica do filamento.

- *Heater*: O *heater* é um circuito aquecedor localizado na parte inferior da amostra, responsável por aquecer a amostra e alcançar altas temperaturas, fundamentais para o processo de *annealing*.
- Espectrômetro de Massas: O espectrômetro de massas é um dispositivo utilizado para analisar os gases residuais presentes na câmara de crescimento. Ele permite a identificação e quantificação das espécies químicas no vácuo, oferecendo informações sobre os compostos gasosos que podem estar presentes após o processo de evaporação e deposição, como os gases do precursor H_2S , ou outros contaminantes. Esse monitoramento é essencial para garantir que não haja impurezas indesejadas na câmara que possam interferir no processo de crescimento do filme ou na qualidade do material depositado.
- Pirômetro: O pirômetro é um dispositivo utilizado para monitorar a temperatura da amostra durante o processo de crescimento e tratamento térmico. O pirômetro mede a radiação infravermelha emitida pela superfície da amostra, permitindo a determinação precisa de sua temperatura sem a necessidade de contato físico.
- Monitor de Pressão: O monitor de pressão é um componente essencial para controlar e medir o fluxo de gases durante o processo de deposição, garantindo condições ideais para o crescimento do filme. No caso do gás H_2S , ele monitora continuamente sua pressão na câmara, o que permite determinar com precisão a quantidade de gás presente. Isso é fundamental para ajustar o fluxo de gás de maneira adequada, otimizando o processo de deposição e garantindo que o crescimento do filme seja realizado nas melhores condições possíveis. A pressão na câmara afeta diretamente várias variáveis do processo, como a taxa de reação, a formação de padrões na superfície e a qualidade do filme depositado.
- Sistema de Exaustão do Gás: A câmara de crescimento é equipada com um sistema de exaustão que permite a remoção eficiente e segura de gases residuais, incluindo gases tóxicos, da câmara de deposição. Esse sistema é essencial para garantir que os gases acumulados, como o H_2S , sejam devidamente evacuados e não permaneçam em níveis prejudiciais no ambiente de trabalho.
- Linha de Gás: A linha de gás é responsável pelo fornecimento e controle da distribuição do gás H_2S para a câmara de crescimento, sendo uma parte fundamental do processo de deposição. Ela também desempenha um papel essencial na purga do gás,

que é a remoção de resíduos ou impurezas de gases indesejados na câmara antes da introdução de um novo gás. Esse processo de purga é realizado liberando uma quantidade controlada de gás inerte, como nitrogênio (N_2) ou argônio (Ar), na câmara. O gás inerte desloca o gás residual, o qual é então evacuado pela bomba de exaustão. A purga assegura que a câmara esteja livre de contaminantes, criando um ambiente adequado para o crescimento do filme e mantendo a qualidade do material depositado. Além de realizar a purga, a linha de gás também facilita a renovação contínua do gás H_2S . Isso permite o ajuste preciso da concentração do gás na câmara, o que é crucial para manter as condições ideais de deposição.

- **Célula de Gás:** A célula de gás é o local de armazenamento do gás H_2S antes de sua inserção na câmara de crescimento. Ela permite o controle preciso sobre a quantidade de gás que será utilizado durante o processo de deposição. O gás pode ser introduzido na câmara de duas maneiras: a primeira envolve o preenchimento completo da câmara com H_2S a uma pressão específica, o que garante uma distribuição uniforme do gás em todo o ambiente da câmara. A segunda forma envolve a inserção do gás mais próximo da superfície da amostra, através de um tubo direcionado para essa região, criando uma pressão localizada. Ambas as formas de inserção do gás têm impacto direto nas condições de crescimento do filme. O controle da pressão, tanto na câmara como localmente na superfície da amostra, é essencial para otimizar o processo de deposição e garantir um filme de alta qualidade.
- **Bombas primárias e secundárias:** O conjunto de bombas na câmara é essencial para manter as condições de UHV, que são cruciais para a deposição de filmes finos e para garantir a qualidade do processo. A câmara é equipada com bombas mecânicas, que são classificadas como bombas primárias, e uma bomba turbo, que é a bomba secundária. A combinação dessas bombas garante que as condições de vácuo sejam mantidas estáveis, proporcionando um ambiente adequado para o crescimento de filmes finos com alta qualidade e controle.

Dessa forma, os principais parâmetros utilizados para o crescimento do filme fino são a pressão na câmara, a temperatura da amostra, o fluxo de íons de Zn chegando à superfície da amostra, o tempo de evaporação do Zn e o tempo de inserção do gás H_2S na câmara. Esses parâmetros são cuidadosamente controlados para otimizar o processo de deposição, garantindo o crescimento uniforme e a qualidade do filme, além de permitir a formação do ZnS de maneira eficiente.

3.4 Metodologias de Crescimento

As tentativas de crescimento dos filmes ultrafinos de ZnS sobre Ag(111) foram realizadas utilizando duas metodologias distintas. A primeira, denominada “Crescimento à T_{amb} ”, foi

inspirada no trabalho de Xingyi *et al.* [52], com a adaptação de utilizar o substrato de Ag(111) em vez de Au(111), como foi feito no estudo original. O objetivo desta abordagem foi investigar a possibilidade de reproduzir o processo de crescimento de ZnS, mas agora sobre o substrato de prata, que possui características diferentes e pode influenciar o comportamento do filme. A segunda metodologia, chamada de “Crescimento à Quente”, envolve um novo método de deposição que não foi previamente relatado na literatura para o crescimento de ZnS e sua eficácia será avaliada em comparação com a primeira metodologia.

3.4.1 Crescimento à Temperatura Ambiente

A metodologia de “Crescimento à T_{amb} ” (temperatura ambiente) é composta por duas etapas distintas. Na primeira etapa, realiza-se a evaporação do Zn enquanto a amostra permanece à temperatura ambiente, com uma pressão na câmara em torno de 10^{-9} mbar. Nesse processo, o Zn reage com a superfície de Ag(111) e é adsorvido na mesma, formando uma camada inicial de zinco na superfície do substrato.

A segunda etapa envolve o processo de sulfurização, no qual o gás H_2S é introduzido na câmara, criando uma atmosfera de H_2S sobre a amostra. Durante essa etapa, a amostra é aquecida a altas temperaturas por meio de um processo de *annealing*. A elevação da temperatura torna a superfície da amostra mais reativa, promovendo a dissociação do gás H_2S . A dissociação do H_2S resulta na liberação de átomos de S, que, por sua vez, reagem quimicamente com o Zn presente na superfície do substrato, formando o composto ZnS. Esse processo de sulfurização à alta temperatura é crucial para garantir a formação de uma camada epitaxial de ZnS com boa qualidade e propriedades desejadas. A figura 3.8 ilustra a metodologia empregada.

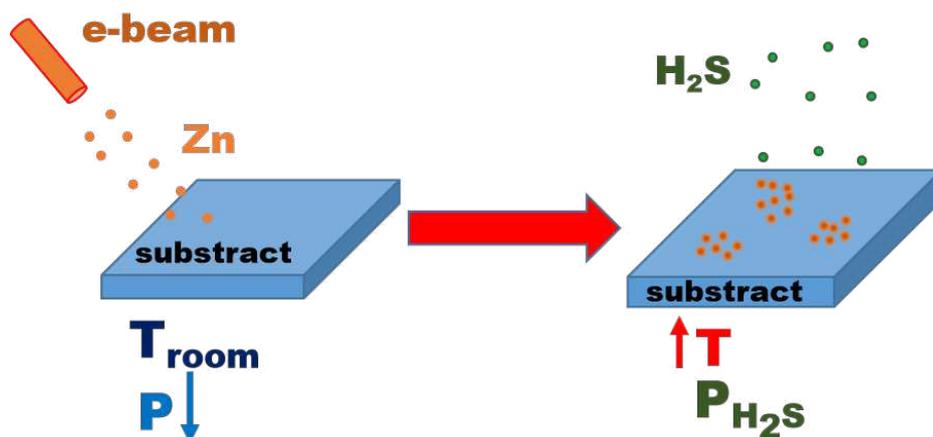


Figura 3.8: Ilustração da metodologia de “Crescimento à T_{amb} ”.

3.4.2 Crescimento à Quente

A metodologia de “Crescimento à Quente” consiste em apenas uma etapa. Nesse caso é feito, ao mesmo tempo, a evaporação do Zn, o processo de sulfurização e *annealing* na amostra. Dessa forma, simultaneamente ocorre a adsorção do Zn e a dissociação de H_2S na superfície do substrato, onde Zn e S reagem quimicamente, formando o ZnS. Como será evidenciado nos resultados, esse processo simultâneo de adsorção e reação entre Zn e S, aliado ao aumento da temperatura, facilita a formação de uma camada de ZnS, com propriedades controladas por meio da temperatura e da pressão na câmara, permitindo um crescimento mais rápido e potencialmente mais eficiente do filme. A figura 3.9 ilustra a metodologia empregada.

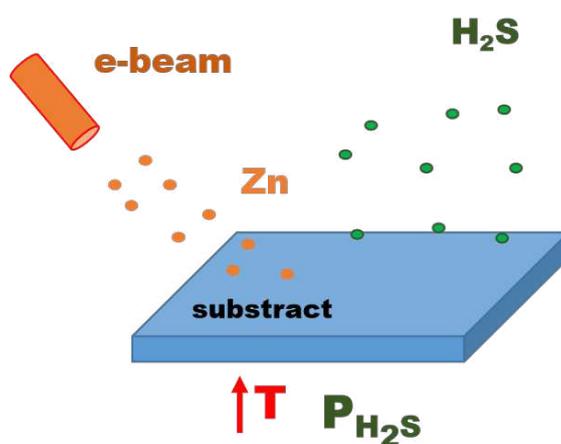


Figura 3.9: Ilustração da metodologia de “Crescimento à Quente”.

A seguir será apresentada uma breve introdução das técnicas de caracterização que foram utilizadas no estudo dos filmes ultrafinos de ZnS/Ag(111).

3.5 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A técnica de XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X) é baseada no fenômeno físico da fotoemissão e é amplamente empregada na ciência de superfícies e no estudo de materiais. Essa técnica permite identificar os elementos químicos presentes na amostra, determinar a concentração relativa dos componentes químicos e verificar a ocorrência de reações químicas que possam modificar a superfície. Além disso, quando combinada com a variação angular (XPS angular ou ARXPS), a técnica possibilita estimar a espessura de filmes finos. [83]

3.5.1 Princípios Fundamentais

O fenômeno físico envolvido na técnica de XPS é a fotoemissão, a qual ocorre quando fótons de raios X (com energia tipicamente entre 200 e 1500 eV) interagem com a superfície da amostra. A cada fóton com energia $h\nu$ absorvido pelos elétrons dos átomos que compõem o material, resulta na emissão de um elétron dos níveis eletrônicos do caroço do material para o vácuo, gerando o que chamamos de fotoelétron. Para que o fotoelétron seja emitido com uma determinada energia cinética (E_{kin}), a energia do fóton ($h\nu$) deve ser suficiente maior que a função trabalho (ϕ_s) e a energia de ligação (E_b) do material.

Vale destacar que os fotoelétrons emitidos possuem uma energia cinética E_{kin} tipicamente na faixa de 0 a 1500 eV. Como podemos ver na figura 3.10.a, nessa faixa de energia, o livre caminho médio inelástico do elétron (λ) é relativamente curto, de modo que apenas os elétrons das camadas próximas à superfície (da ordem de 100 Å) têm energia suficiente para escapar para o vácuo (veja a figura 3.10.b). Sendo assim, a sensibilidade do XPS é limitada às camadas superficiais da amostra, geralmente na ordem de 1 a 10 nm, sendo amplamente utilizada em física de superfícies. [84]

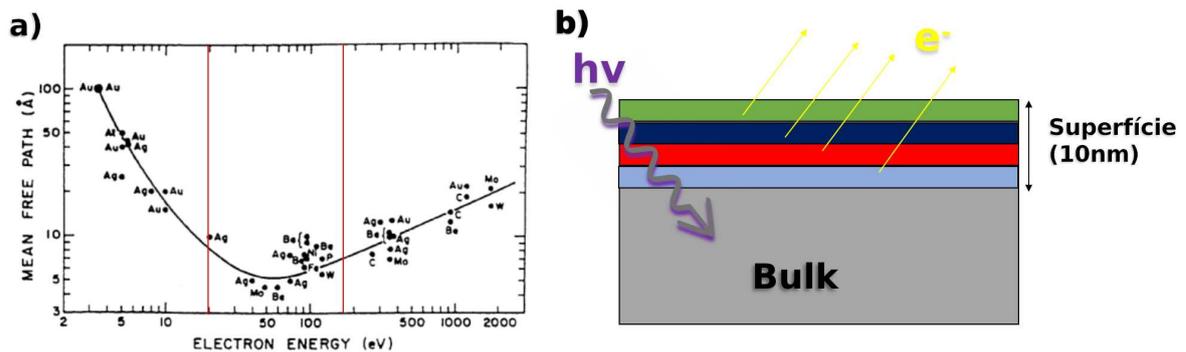


Figura 3.10: a) Curva do livre caminho médio inelástico do elétron em função da energia. b) Esquema representando a incidência do fóton e emissão de elétrons apenas da superfície.

A figura 3.11 apresenta um esquema dos níveis de energia envolvidos no processo de fotoemissão, e observa-se que entre o nível de Fermi (o nível de energia mais alto ocupado pelos elétrons no material) e o nível de vácuo E_v , existe a função trabalho (ϕ_s), que é característica de cada material. Além disso, a energia de ligação (E_b) representa a energia necessária para remover um elétron de um nível eletrônico de caroço do material e depende da distribuição eletrônica dos elementos químicos presentes.

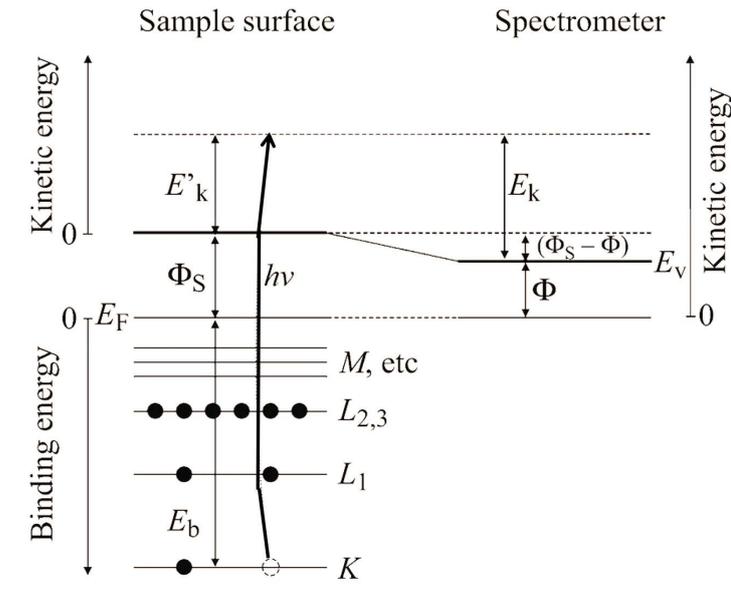


Figura 3.11: Esquema ilustrativo das energias envolvidas na fotoemissão, desde a emissão de um fotoelétron pela superfície da amostra (devido à absorção de um fóton), até a absorção deste fotoelétron no detector. Imagens adaptadas da referência [83].

A equação para a energia cinética do fotoelétron emitido através da superfície do material é dada por:

$$E'_{kin} = h\nu - E_b - \phi_s \quad (3.1)$$

Caso a energia do fóton ($h\nu$) seja menor que a soma da função trabalho (ϕ_s) e a energia de ligação (E_b), ou seja, $(h\nu) < (\phi_s + E_b)$, o processo de fotoemissão não ocorrerá.

Após a fotoemissão, os fotoelétrons passam por um analisador de elétrons e chegam ao detector com uma certa energia cinética (E_k), que será medida. Como o detector e a amostra estão com contato elétrico, ocorre o equilíbrio eletrônico, e os níveis de Fermi da amostra e do detector se alinham. As transições eletrônicas envolvidas durante esse processo estão ilustradas na figura 3.11. Sendo assim, a equação que descreve a energia cinética desses fotoelétrons que chegam ao detector fica:

$$E_{kin} = h\nu - E_b - \phi_s - (\phi - \phi_s) = h\nu - E_b - \phi \quad (3.2)$$

Ou seja, a equação (3.2) depende apenas da função trabalho (ϕ) do conjunto analisador/detector que é medida, e não da função trabalho da amostra (ϕ_s).

3.5.2 Instrumentação do XPS

A instrumentação do XPS é composta essencialmente por três componentes principais: a fonte de raios X, o analisador de elétrons e o detector de elétrons, conforme ilustrado na figura 3.12. Cada um desses componentes desempenha um papel crucial no funcionamento

da técnica.

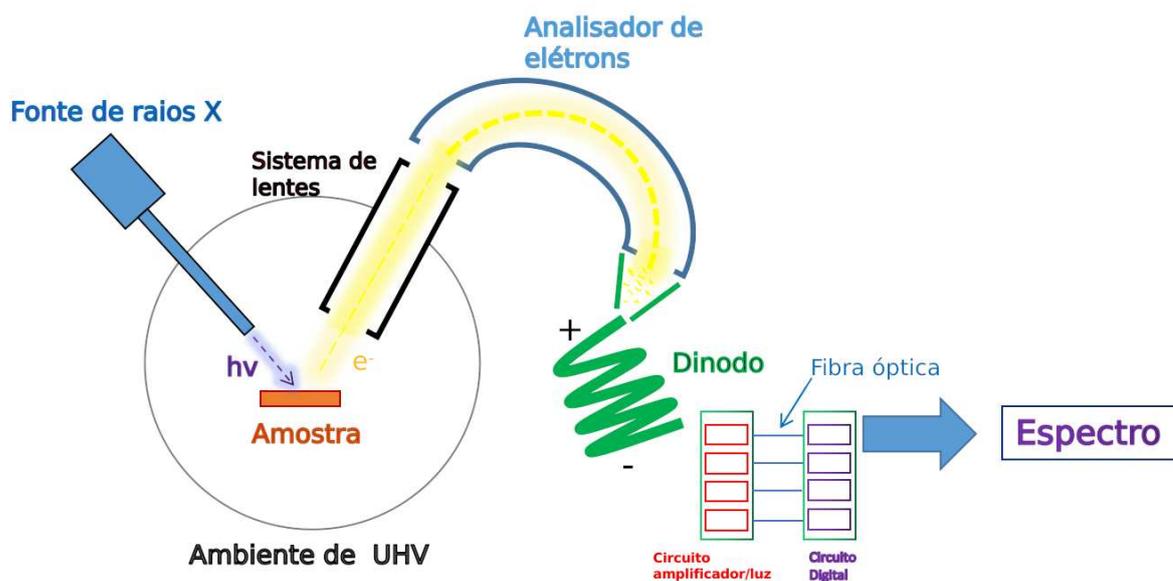


Figura 3.12: Instrumentação do XPS mostrando os principais componentes envolvidos.

- **Fonte:** A fonte de raios X consiste basicamente em um tubo de raios X, onde, através da aplicação de uma alta diferença de potencial (DDP), elétrons são acelerados a partir do cátodo e colidem nos ânodos (que no nosso laboratório são alvos de magnésio (Mg) ou alumínio (Al)) e essa colisão resulta na geração de raios X moles, Bremsstrahlung e as linhas características, como a K_{α} do Al ou Mg. Para otimizar a qualidade da radiação gerada, um filtro é colocado entre a fonte e a amostra, com o objetivo de bloquear a maior parte da radiação de frenagem (radiação *bremsstrahlung*) e permitir a passagem dos raios X característicos. Os raios X característicos são de interesse devido à sua precisão energética, especialmente nas linhas K_{α} , que são amplamente utilizadas em espectroscopia de fotoelétrons. A linha K_{α} do magnésio (Mg) possui uma energia de 1253,6 eV, enquanto a linha K_{α} do alumínio (Al) tem uma energia de 1486,7 eV. A escolha da linha K_{α} é relevante para a análise, pois ela proporciona uma excitação eficaz (linha K_{β} possui menor probabilidade de emissão, sendo menos eficaz) das camadas mais superficiais da amostra, permitindo a emissão de fotoelétrons e fornecendo dados precisos sobre os elementos presentes na superfície.
- **Analisador de elétrons:** O analisador de energia hemisférico é o tipo mais comum de analisador de elétrons, e nesta dissertação foram utilizados dois modelos, que são, o "HA-125 HR da empresa Omicron" e o "Phoibos 150 da empresa SPECS". O analisador hemisférico é composto por dois hemisférios condutores e foi projetado para selecionar fotoelétrons emitidos pela amostra com base em sua energia cinética. Ao passar pelo analisador, os fotoelétrons são submetidos a um campo elétrico gerado entre os dois hemisférios, o que faz com que sigam uma trajetória curvada. A curvatura dessa trajetória depende da energia cinética dos fotoelétrons, assim, fotoelétrons com

diferentes energias seguirão caminhos distintos. O analisador, portanto, filtra os fotoelétrons com base em sua energia cinética. Somente aqueles com a energia correspondente à configuração do campo elétrico entre os hemisférios conseguirão seguir a trajetória correta e atingir o detector. Fotoelétrons com energias diferentes são desviados e não chegam ao detector, garantindo que apenas as partículas com a energia desejada sejam selecionadas. O analisador hemisférico, ao permitir uma filtragem eficaz das partículas, oferece uma alta resolução energética, sendo essencial para a obtenção de resultados de alta qualidade em experimentos de XPS.

- **Detector:** A eletrônica do sistema é composta por duas unidades principais, cada uma com circuitos sofisticados para processar o sinal de forma eficiente. Como podemos ver na figura 3.12, a caixa 1 (circuito amplificador/luz) amplifica o sinal e, em seguida, converte o sinal elétrico em luz. Essa conversão para luz ajuda a reduzir o ruído do sistema, um fator importante para melhorar a precisão das medições. O sinal de luz é transmitido por meio de fibra ótica para a caixa 2 (circuito digital), onde a luz é convertida novamente em sinal elétrico. Esse sinal elétrico é então digitalizado e transformado em informações, gerando um espectro de energia de ligação (E_b) *versus* intensidade (I), que é a representação gráfica da composição química da amostra.

3.5.3 Espectro de XPS

O espectro obtido em XPS nos fornece uma série de informações cruciais sobre a amostra. A primeira análise que podemos realizar é a identificação dos componentes químicos presentes na superfície da amostra. Na figura 3.13 é apresentado um exemplo de espectro, onde os picos bem definidos indicam os elementos químicos presentes, e são originados de elétrons que sofreram espalhamento elástico durante sua trajetória até o detector. Esses picos correspondem à energia de ligação dos elétrons nos estados eletrônicos do nível do caroço, que são características de cada material. Cada elemento químico possui um conjunto específico de energias de ligação, permitindo que o espectro seja utilizado para identificar os elementos presentes na amostra. Esse fenômeno é fundamental para a obtenção de um espectro preciso, já que os elétrons que sofrem espalhamento inelástico ou outros tipos de interação podem gerar distorções nos picos e afetar a interpretação dos resultados.

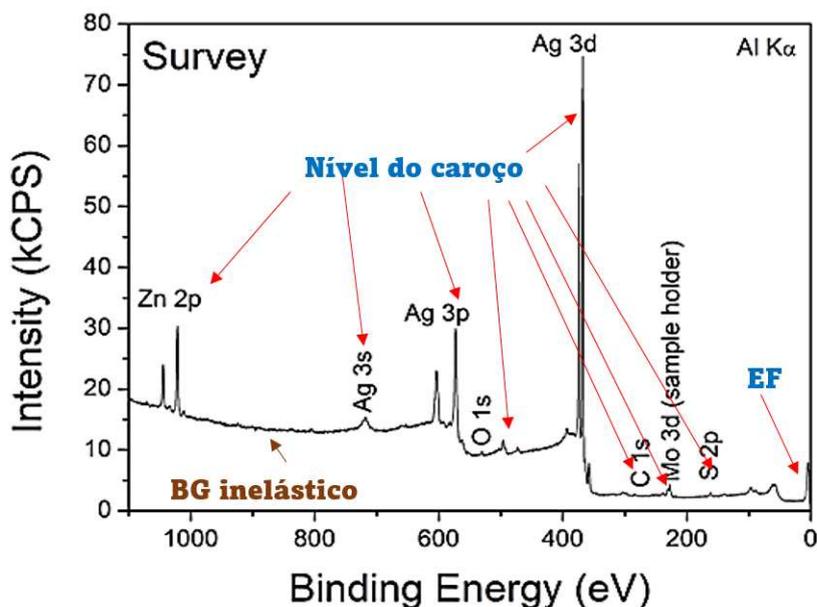


Figura 3.13: Exemplo de um espectro *survey* de XPS com identificação dos componentes químicos presentes na amostra (Espectro obtido durante a caracterização do ZnS).

Podemos também identificar no espectro da figura 3.13 o fenômeno de acoplamento *spin*-órbita, que ocorre devido à interação entre o momento de *spin* e o momento orbital dos elétrons, e resulta em desdobramentos nos níveis de energia para os níveis p, d e f. Esses picos possuem intensidades relativas que dependem da distribuição dos estados de *spin* e orbital do elétron. Um exemplo claro desse fenômeno é observado nos picos correspondentes ao nível de energia Zn 2p da figura 3.13. O pico referente ao estado Zn 2p_{3/2} apresenta o dobro da intensidade do pico associado ao Zn 2p_{1/2}.

Um aspecto crucial a ser analisado no espectro de XPS é o chamado *deslocamento químico* (chemical shift), aonde esse deslocamento é devido à transferência de carga entre dois átomos. No caso específico do nosso estudo, podemos identificar a formação do ZnS a partir dos deslocamentos observados nos picos de energia. O *deslocamento químico* é, basicamente, um desvio na energia de ligação de um material, o que resulta no deslocamento do pico correspondente a esse elemento no espectro.

A figura 3.14 ilustra um exemplo clássico de espectro de XPS com a presença de *deslocamento químico* para o pico de fotoemissão do elemento químico carbono. Onde observa-se que ligações mais fortes (como a ligação dupla de C com O) resultam em deslocamentos químicos maiores.

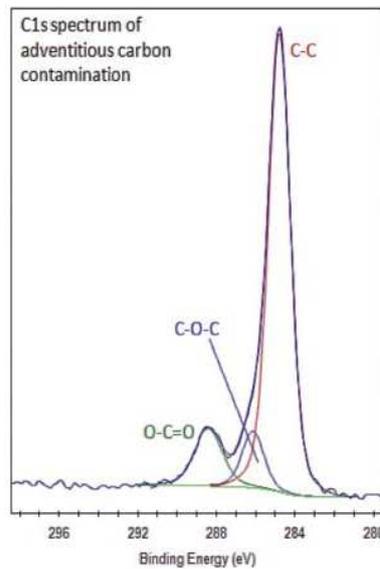


Figura 3.14: Exemplo típico de *chemical shift* que ocorre no carbono ao fazer ligações químicas com o oxigênio. [85]

Além disso, se o detector estiver corretamente calibrado, será possível observar o nível de Fermi da amostra, que deve estar localizado próximo de $E_b = 0$ eV (energia de ligação zero). Em um espectro de XPS, o nível de Fermi é frequentemente utilizado como ponto de calibração, já que ele indica o último estado ocupado em um metal. Por último, outros processos secundários ocorrem durante a espectroscopia XPS devido à espalhamentos inelásticos e vão gerar o *background* (BG) do espectro. Alguns dos processos mais comuns são o espalhamento inelástico de elétrons emitidos da amostra, emissão de elétrons Auger, picos satélites de raios X e os plasmons.

3.5.4 Análise Quantitativa

A técnica de XPS permite realizar uma análise quantitativa dos componentes químicos presentes em uma amostra. A intensidade dos picos no espectro XPS, que corresponde aos elétrons que sofreram espalhamento elástico e foram excitados a partir de um nível eletrônico específico de um determinado elemento, pode ser expressa pela seguinte equação:

$$I = n \cdot f \cdot \sigma \cdot \theta \cdot \gamma \cdot \lambda \cdot A \cdot T \quad (3.3)$$

Onde n é o número de átomos do elemento químico por cm^3 , f é o fluxo de raios X em unidades de fótons/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, σ é a seção de choque do elemento químico em unidades de cm^2 , θ é o fator de eficiência angular que depende do arranjo instrumental, γ é a eficiência de geração de fotoelétrons, λ é o livre caminho médio dos elétrons do elemento químico em unidades de Å , A é a área da amostra em que os elétrons são detectados e T é a eficiência de

detecção dos elétrons que são emitidos da amostra e chegam no detector. [86]

Através da equação (3.3), podemos determinar o fator de sensibilidade S que é dado por:

$$S = f \cdot \sigma \cdot \theta \cdot y \cdot \lambda \cdot A \cdot T \quad (3.4)$$

A partir do fator de sensibilidade, podemos calcular o número de átomos do elemento químico i na amostra utilizando a seguinte fórmula:

$$n_i = \frac{I_i}{S_i} \quad (3.5)$$

Além disso, a concentração relativa (ou fração molar) de átomos do elemento i na amostra pode ser calculada pela fórmula:

$$C_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (3.6)$$

Esse cálculo fornece a composição percentual de cada elemento presente na amostra, permitindo a determinação da estequiometria dos componentes químicos.

Através da técnica de XPS angular, podemos estimar a espessura de um filme fino formado sobre um substrato, medindo a intensidade dos picos característicos dos elementos químicos presentes na amostra em diferentes ângulos de coleta (θ). A intensidade dos fotoelétrons emitidos, que depende da espessura do filme e da geometria de coleta, segue uma lei exponencial descrita pela equação: [83]

$$I(\theta) = I_0 \cdot e^{\frac{-d}{\lambda \cos(\theta)}} \quad (3.7)$$

Onde I_0 é a intensidade inicial medida em um certo ângulo inicial (emissão normal); I_θ é a intensidade dos fotoelétrons medidas em um ângulo θ ; d é a espessura do filme e λ o livre caminho médio inelástico dos fotoelétrons no material.

Para determinar a espessura d , podemos linearizar essa equação aplicando o logaritmo natural de ambos os lados da equação:

$$\ln(I) = \ln(I_0) - \frac{d}{\lambda \cos(\theta)} \quad (3.8)$$

A relação linear permite que, por meio de uma análise de regressão, se determine a espessura d do filme e, conseqüentemente, se estime quantas camadas do material foram depositadas.

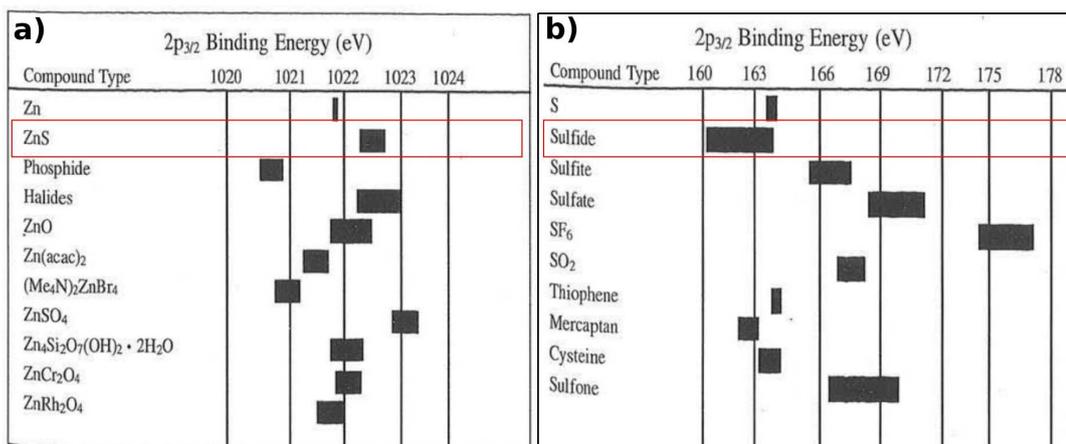


Figura 3.15: a) Faixa de valores energia de ligação envolvendo o Zn reportados na literatura para diferentes compostos para o estado $2p_{3/2}$ e destacado em vermelho a energia de ligação do ZnS. b) Faixa de valores energia de ligação envolvendo o S reportados na literatura para diferentes compostos para o estado $2p_{3/2}$ e destacado em vermelho a energia de ligação do Sulfeto. [83]

Neste trabalho, a energia de ligação dos componentes do ZnS é uma informação crucial para a sua caracterização utilizando a técnica de XPS. Como podemos ver na figura 3.15.a, é relatado na literatura que o pico do Zn $2p_{3/2}$ possui energia de ligação em torno de 1021.8 eV. Já o ZnS (formado devido ao deslocamento químico que ocorre do pico do Zn $2p_{3/2}$) possui energia de ligação na faixa de 1022.25 a 1022.75 eV. Enquanto que o pico do ZnO ocorre na faixa de 1021.75 à 1022.25 eV. Já para o pico do S $2p_{3/2}$ (figura 3.15.b), a literatura relata energia de ligação na faixa de 163.2 à 163.4 eV. O sulfeto (formado devido ao deslocamento químico) é reportado na literatura como um valor na faixa de 160 à 163.25 eV. [83]

Essas informações são essenciais, pois fornecem informações na análise de XPS para confirmar se o ZnS foi formado corretamente.

3.6 Difração de fotoelétrons excitados por raios X (XPD)

3.6.1 Princípios Fundamentais

A técnica de difração de fotoelétrons excitados por raios X (XPD) permite a determinação estrutural da superfície da amostra, proporcionando informações detalhadas sobre a organização atômica em camadas superficiais. Assim como o XPS, a técnica XPD também envolve o processo de fotoemissão, mas com foco na difração dos fotoelétrons gerados, além disso, utiliza o mesmo aparato experimental do XPS, como podemos ver na figura 3.16. O experimento ocorre na faixa de raios X moles e, nesse caso, o principal objetivo é medir a difração dos fotoelétrons emitidos pela superfície da amostra. Para realizar a varredura, podemos adotar basicamente duas abordagens. Uma delas consiste em manter a energia dos fótons fixa e variar os ângulos θ e ϕ (varredura angular). Alternativamente, podemos uti-

lizar radiação síncrotron e variar a energia $h\nu$ dos fótons enquanto mantemos os ângulos θ e ϕ fixos. Na nossa dissertação de mestrado, foi utilizada a varredura angular, que gera um padrão de difração que pode ser interpretado como uma imagem do espaço recíproco da amostra. A técnica de XPD é sensível à superfície da amostra devido ao livre caminho médio inelástico (λ) curto dos fotoelétrons, semelhante ao XPS, o que torna essa técnica ideal para estudar a estrutura de camadas superficiais. Modelos da estrutura da amostra são propostos e simulados, gerando um padrão de difração teórico que pode ser comparado com os dados experimentais. Isso permite a determinação da estrutura atômica da superfície, além da identificação de relaxações e reconstruções superficiais.

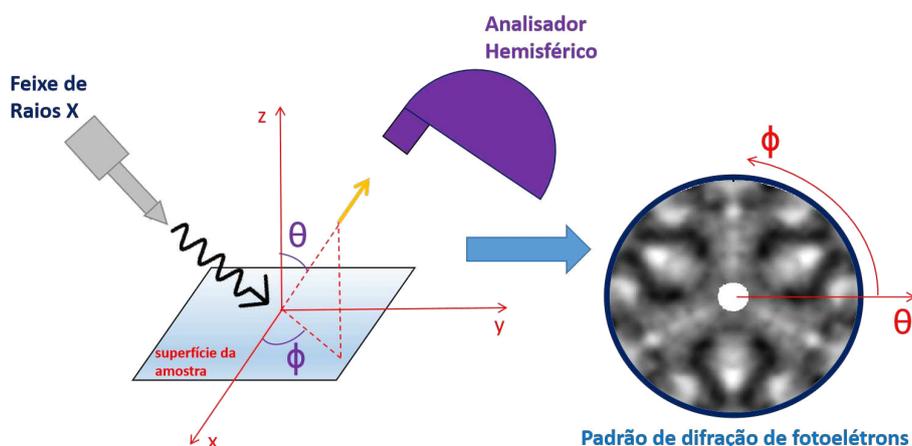


Figura 3.16: Instrumentação do XPD mostrando os principais componentes envolvidos utilizando a abordagem de varredura angular.

Um ponto importante a ser destacado é que, ao medirmos a difração de fotoelétrons dos átomos emissores usando-se radiação síncrotron, obtemos vantagens significativas. A radiação síncrotron, caracterizada por luz de alto brilho (intensa, com alto fluxo, feixe colimado e controle preciso da energia), proporciona maior resolução em energia e maior sensibilidade à superfície. Como consequência, a difração dos átomos emissores para fotoelétrons de baixa energia cinética, proporciona uma melhor determinação para tipos de terminação da superfície, sendo especialmente valioso para o estudo de filmes ultrafinos e superfícies complexas.

Os processos físicos envolvidos na técnica de Difração de Fotoelétrons estão ilustrados na figura 3.17. Quando os fotoelétrons são emitidos de um átomo específico da amostra, eles podem sofrer diferentes tipos de espalhamentos nos átomos vizinhos ao átomo emissor, que são essenciais para a formação do padrão de difração observado. Como os fotoelétrons se comportam como ondas com suas respectivas funções de onda, as ondas originadas dos espalhamentos simples e múltiplos chegam ao detector com um desvio de fase em relação às ondas dos fotoelétrons que não sofreram espalhamentos. Os fotoelétrons que não sofreram espalhamento são aqueles que são emitidos diretamente de um átomo da amostra até o detector, sem qualquer perda de energia no processo ou deslocamento de

fase de sua onda. Esses elétrons não interagem com os átomos vizinhos ao átomo emissor, mantendo sua energia/fase intacta ao serem detectados. Por outro lado, os fotoelétrons que sofrem espalhamento simples/múltiplo interagem com os átomos vizinhos antes de chegarem ao detector. Esses espalhamentos resultam em uma modificação das características das ondas associadas aos fotoelétrons, i.e., deslocamento de fase, que depende de cada centro espalhador. No entanto, são contabilizados apenas os fotoelétrons que sofreram espalhamento elástico, visto que os inelásticos contribuem apenas para o BG que é subtraído no processo de tratamento dos dados.

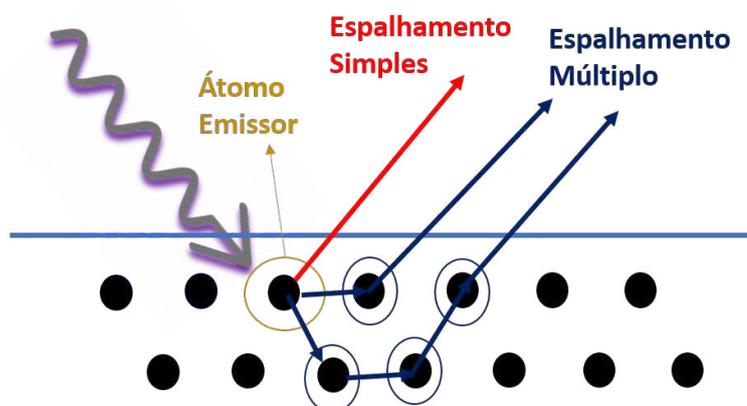


Figura 3.17: Ilustração esquemática do processo físico envolvido na difração de fotoelétrons.

Esse desvio de fase gera um padrão de interferência, onde a intensidade observada é dada pelo módulo da soma dessas diversas ondas. A intensidade do sinal gerado pode ser descrita pela seguinte equação:

$$I(\vec{k}, \theta, \phi) \propto |\psi_0 + \sum_j \psi_j|^2 \quad (3.9)$$

Onde a intensidade (I), é descrita em função de \vec{k} , θ e ϕ , que são respectivamente, o vetor de onda, o ângulo radial e o ângulo azimutal dos fotoelétrons detectados. E também, ψ_0 é a função de onda não espalhada, enquanto que ψ_j são as funções de onda espalhadas.

No caso da varredura angular, com θ e ϕ fixos, a intensidade experimental é dada pela área sob a curva de cada pico de XPS correspondente a um elemento específico.

3.6.2 Padrão de Difração Experimental

À medida que variamos os ângulos θ e ϕ , diferentes intensidades são geradas para cada uma dessas posições. Para obter o padrão de difração experimental de forma comparativa, é necessário realizar uma normalização, pois a intensidade do espalhamento pode variar por outros fatores experimentais não controlados. Assim, introduz-se o fator de normalização experimental $\chi(k, \theta_i, \phi_i)$ (ou modulação), que é dado por:

$$\chi(k, \theta_i, \phi_i) = \frac{I(k, \theta_i, \phi_i) - I_0(k, \theta_i, \phi_i)}{I_0(k, \theta_i, \phi_i)} \quad (3.10)$$

Onde $I_0(k, \theta_i, \phi_i)$ representa uma intensidade de referência, que pode ser calculada como a média das intensidades de todos os valores de ϕ para um θ fixo, ou alternativamente, pode ser ajustada por um polinômio de grau alto (geralmente maior que 3), e a figura 3.18.b nos mostra um exemplo de χ gerado para ângulo $\theta = 33^\circ$.

Com o valor de χ experimentalmente calculado, podemos gerar o padrão de difração experimental, representando-o por um gráfico de contorno nas escalas desejadas, utilizando as variáveis θ , ϕ e χ , como por exemplo, na figura 3.18.a onde temos o padrão de difração experimental do ZnS utilizando o Zn 2p_{3/2} como emissor. Este procedimento permite uma visualização mais clara do comportamento de difração e facilita a comparação dos dados experimentais com as simulações teóricas, proporcionando uma análise estrutural detalhada da superfície da amostra.

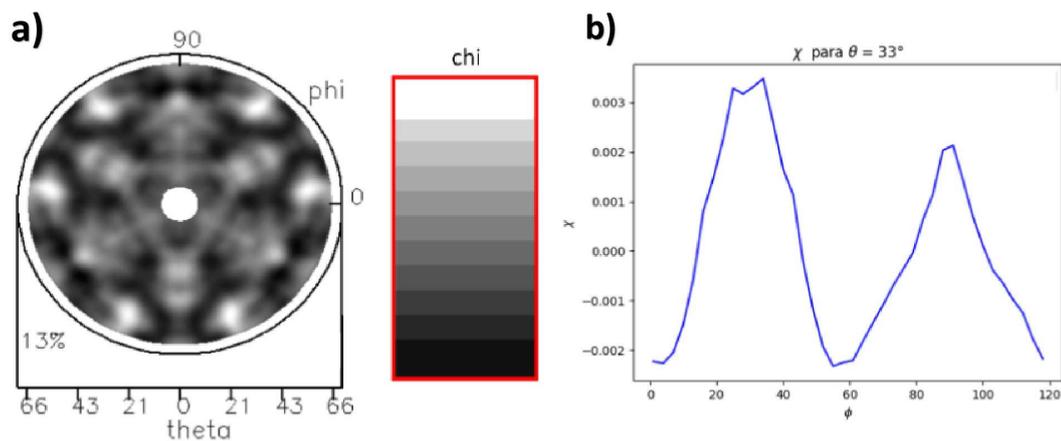


Figura 3.18: a) Exemplo de padrão de difração de fotoelétrons experimental com varredura em θ e ϕ e em escala de cinza. b) χ experimental calculado para $\theta = 33^\circ$ com ϕ variando entre 0 e 120° .

3.6.3 Padrão de Difração Teórico

Para analisar o padrão de difração experimental obtido, é necessário propor modelos e realizar simulações de difração de fotoelétrons desses modelos construídos em um formato de *cluster* parabolóide. A qualidade da simulação é verificada através do fator de confiabilidade R_d . Quando esse valor é baixo, o padrão de difração simulado assemelha-se muito ao padrão experimental.

Neste trabalho, as simulações de XPD foram realizadas com o pacote MSCD (*Multiple Scattering Calculation of Diffraction*), desenvolvido por Yufeng Chen, Michel A. Van Hove e seus colaboradores [87]. O MSCD simula o padrão de difração teórico de fotoelétrons gerados pelo processo de fotoemissão, utilizando o formalismo de Rehr e Albers [87], que emprega um propagador de partícula livre baseado em funções de Green. Esse propagador descreve como o elétron, tratado como uma onda plana, se propaga do emissor

até o detector, levando em consideração os espalhamentos múltiplos durante o percurso, como podemos ver na figura 3.19. [88] Mais detalhes sobre o formalismo e o funcionamento do pacote MSCD podem ser encontrados em [89]. O cálculo realizado pelo MSCD retorna a intensidade teórica do padrão de difração, que, após uma normalização adequada, nos permite determinar o valor de χ teórico, gerando assim o padrão de difração teórico, o qual pode ser comparado ao padrão experimental.

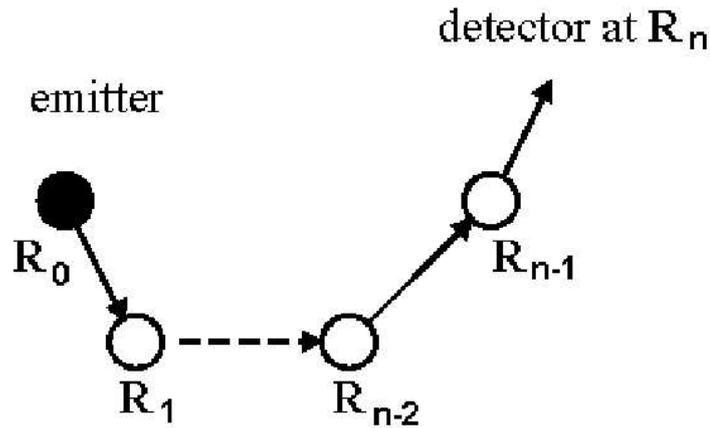


Figura 3.19: Processo de múltiplos espalhamentos que o elétron emitido sofre, se propagando do átomo emissor R_0 até o detector em R_n passando por R_{n-1} centros espalhadores.

Obtemos, então, os padrões de difração teóricos e experimentais, e podemos compará-los para verificar se a estrutura simulada é semelhante à da amostra. Uma maneira de realizar essa comparação é utilizando um fator de confiabilidade R_a .

O fator R_a é definido como a soma dos quadrados das diferenças entre os valores de χ teórico (χ^t) e experimental (χ^e) obtidos para cada conjunto de ângulos θ e ϕ :

$$R_a = \frac{\sum_i (\chi_i^e - \chi_i^t)^2}{\sum_i (\chi_i^e)^2 + (\chi_i^t)^2} \quad 0 \leq R_a \leq 2 \quad (3.11)$$

- Se $R_a \rightarrow 0$: O ajuste é considerado perfeito.
- Se $0.5 \leq R_a \leq 1$: O modelo estrutural provavelmente não corresponde à estrutura experimental.
- Se $R_a \rightarrow 2$: Indica anticorrelação, ou seja, um desacordo substancial entre os padrões teórico e experimental.

Para a realização das simulações, é utilizado um arquivo de *input*, no qual vários parâmetros podem ser ajustados. O *cluster* de átomos utilizados tem formato parabolóide com valores de raio e altura (veja a figura 3.20) e a estrutura a ser testada é montada de acordo com a direção desejada, utilizando o que chamamos de camadas lógicas. A junção

de n camadas lógicas forma uma camada física, e, por sua vez, a combinação de m camadas físicas constrói a estrutura final.

As regras do MSCD para formar uma camada lógica são as seguintes:

- Definir um vetor \vec{a}_1 com um certo ângulo θ_1 em relação ao eixo x .
- Definir um vetor \vec{a}_2 com um certo ângulo θ_2 em relação ao eixo x .
- Definir um vetor \vec{a}_3 que será a origem do par de vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , com um certo ângulo θ_3 em relação ao eixo x .
- Definir a distância d entre a camada atual e o plano anterior.

Os vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 representam duas posições diferentes do mesmo átomo, que se repetem periodicamente, formando uma rede e construindo a camada lógica. O vetor \vec{a}_3 desloca a origem dos pares de vetores em relação ao sistema de coordenadas (x, y) , permitindo a montagem precisa da estrutura.

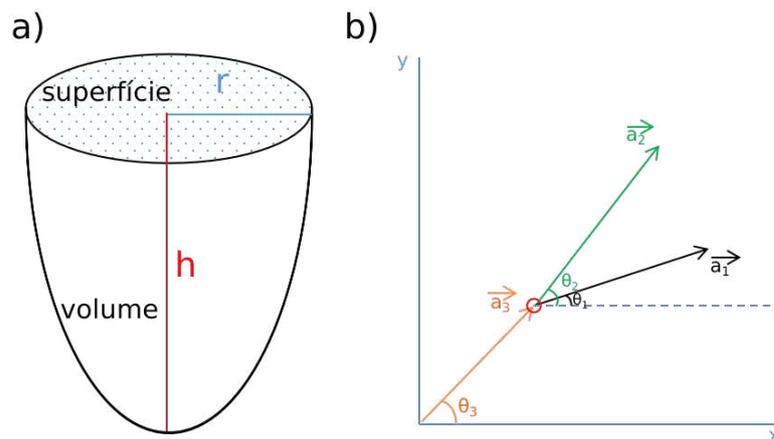


Figura 3.20: a) *Cluster* semi-elipsoidal que é gerado pelas informações contidas em um arquivo de *input* com parâmetros que variam como o raio r e a altura h , onde as primeiras camadas são as mais superficiais. b) Exemplo de montagem de uma camada lógica com a origem deslocada do eixo de coordenadas (x, y) .

Relaxações podem ser feitas através da variação das distâncias interplanares, e até mesmo reconstruções mais elaboradas podem ser feitas variando desde ângulos e vetores do parâmetro de rede de superfície. O código também permite gerar um emissor central por camada lógica. Juntando várias camadas lógicas para formar uma física, podemos criar emissores em posições diferentes de uma mesma camada.

Para identificar a estrutura que melhor corresponde aos dados experimentais, é essencial realizar otimizações. Isso é feito com a ajuda de algoritmos de busca que visam encontrar o mínimo global do fator R_a , garantindo o melhor ajuste entre os padrões teórico e experimental. Neste trabalho utilizou-se dois métodos principais de busca, um deles é a simples utilização de um *grid* com valores a serem testados e o outro é um código baseado em algoritmo genético (GA). [90]

O *grid* é um método de busca ponto-a-ponto, permitindo explorar mínimos locais e globais de forma direta, embora não seja tão eficiente quanto algoritmos automatizados. Ele é útil em ajustes preliminares e na validação de configurações específicas. O GA é uma abordagem inspirada na teoria da evolução das espécies. [90] A abordagem utiliza conceitos como seleção, cruzamento e mutação para realizar uma busca inteligente pelo mínimo global. Essa estratégia é mais eficiente que métodos manuais, pois consegue distinguir e priorizar configurações promissoras, resultando em uma otimização mais precisa. [90]

3.7 Difração de Elétrons de Baixa Energia (LEED)

A técnica de LEED é amplamente utilizada para análise de superfícies de amostras monocristalinas, permitindo verificar a epitaxia do crescimento, a comensurabilidade entre o filme e o substrato, os parâmetros de rede, entre outras características estruturais. A técnica fornece um padrão da periodicidade dos átomos das primeiras camadas atômicas no espaço da rede recíproca, facilitando a análise de padrões cristalográficos.

3.7.1 Princípios Fundamentais

Assim como o XPS, a técnica de LEED é uma técnica sensível à superfície por dois fatores. Primeiramente, se utiliza elétrons primários de baixa energia (20 à 400 eV), dessa forma, o livre caminho médio inelástico λ dos elétrons é curto, como no XPS. Outro fator é que esses elétrons possuem comprimento de onda de de Broglie da ordem da rede cristalina, satisfazendo a condição de difração de Laue. [91] A condição de difração é satisfeita quando os pontos da rede recíproca interceptam a superfície da chamada esfera de Ewald. A esfera de Ewald é um modelo tridimensional utilizado para interpretar padrões de difração no espaço recíproco. Essa condição estabelece que a interferência construtiva entre as ondas aumenta a intensidade do feixe difratado, resultando em pontos de difração visíveis. Por outro lado, a interferência destrutiva cancela o feixe difratado, eliminando a formação de pontos de difração [91–93]. Os pontos da rede recíproca que estão localizados na Esfera de Ewald representam os planos cristalográficos que atendem à condição de difração. Esses pontos fornecem informações cruciais sobre a estrutura da amostra, como simetria e organização atômica.

No caso do LEED, o padrão de difração é uma projeção bidimensional da Esfera de Ewald, já que o vetor perpendicular ($k_{\text{perpendicular}}$) perde sua periodicidade, restando apenas o componente paralelo (k_{paralelo}). A condição de difração de Laue é então representada como:

$$\vec{k}_s^{\parallel} - \vec{k}_i^{\parallel} = \Delta \vec{k}^{\parallel} = \vec{g} \quad (3.12)$$

Aqui, \vec{g} é o vetor da rede recíproca paralelo à superfície, \vec{k}_i^{\parallel} o vetor de onda inci-

dente, \vec{k}_s^{\parallel} o vetor de onda espalhado e $\Delta\vec{k}^{\parallel}$ a variação de momento ocorrida no processo de difração. Devido ao espalhamento elástico, temos $|k_s| = |k_i|$. Como a direção perpendicular no espaço real é infinita, sua representação no espaço recíproco é nula, resultando em linhas ao invés de pontos. Como podemos ver na figura 3.21, a difração (interferência construtiva) ocorre quando os vetores de onda incidente e espalhada (de mesmo módulo) coincidem com linhas da rede recíproca, formando uma esfera de Ewald 2D de raio R. Dessa forma, o padrão de difração exibido na tela do LEED consiste em pontos pertencentes a diferentes linhas que interceptam a esfera em diferentes direções cristalográficas.

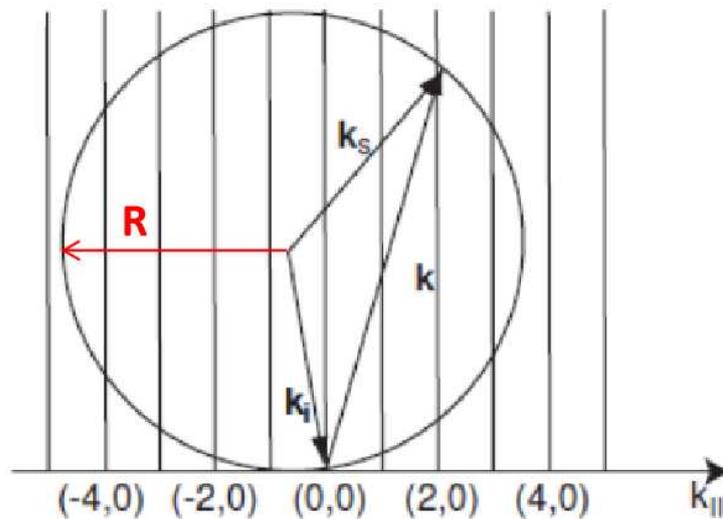


Figura 3.21: Construção da esfera de Ewald 2D . [94]

3.7.2 Instrumentação do LEED

Como já citado, a técnica baseia-se no bombardeamento de feixes de elétrons de baixa energia (20 a 400 eV) em uma amostra. Ao interagirem com a superfície da amostra, esses elétrons são retroespalhados elasticamente e inelasticamente. Posteriormente, eles passam por um conjunto de grades projetadas cujo objetivo é reter os elétrons que espalharam inelasticamente, permitindo a passagem apenas daqueles espalhados elasticamente. Esses elétrons são finalmente acelerados em direção a uma tela fluorescente e geram pontos (*spots*) de difração, formando o padrão de difração.

De maneira mais detalhada, o sistema conta com quatro grades:

- **Grade G1:** Possui a função de garantir que um potencial nulo (terra), evitando a geração de um campo elétrico (\vec{E}) que possa perturbar a trajetória dos elétrons entre a amostra e a G1.
- **Grade G2:** Conhecida como supressora, apresenta um potencial retardador que desacelera os elétrons que sofreram espalhamento inelástico, permitindo assim a passagem apenas dos elétrons elasticamente espalhados.

- **Grade G3:** Tem a mesma função da G1, porém agora atuando na trajetória entre a G2 e a G3.
- **Grade G4:** Acoplada à tela fluorescente, é conectada a uma alta tensão, criando um potencial altamente atrativo que acelera os elétrons na trajetória entre a G3 e a G4.

Esses processos combinados resultam na formação do padrão de difração observado na tela fluorescente. [91, 95]

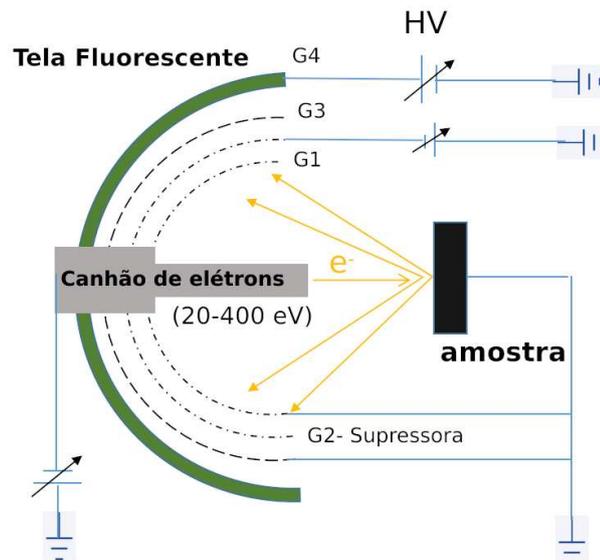


Figura 3.22: Instrumentação do LEED.

O padrão LEED possibilita uma ampla gama de análises. Uma das principais é a avaliação das posições e intensidades dos pontos de difração, que fornecem informações cruciais sobre a epitaxia e a qualidade do crescimento cristalino, permitindo verificar se o material foi adequadamente formado. Além disso, a técnica permite determinar o parâmetro de rede da superfície do elemento químico em estudo, identificar diferentes domínios cristalinos formados em ângulos distintos e avaliar a comensurabilidade entre o adsorbato e o substrato. Em uma análise mais quantitativa é possível medir a intensidade do *spot* de difração como função da energia (curvas $I \times V$). Neste caso, a estrutura atômica de superfície pode ser determinada com grande precisão, sendo uma das técnicas mais empregadas para este fim. [91, 93]

Os parâmetros de rede real e recíproca do elemento químico em questão podem ser calculados. A relação entre os vetores da rede recíproca (\vec{a}_i^*) e da rede real (\vec{a}_i) é dada por:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi\delta_{ij} \quad (3.13)$$

Considerando os vetores \vec{a} , \vec{a}^* , \vec{b} e \vec{b}^* , pertencentes às redes real e recíproca de diferentes elementos químicos, o padrão LEED possibilita determinar o parâmetro de rede

real dos elementos químicos usando a relação:

$$b = \left| \frac{a \cdot a^*}{b^*} \right| \quad (3.14)$$

3.8 Microscopia de Varredura por Tunelamento - STM

A técnica de STM (*scanning tunneling microscopy*) permite o imageamento da superfície da amostra no espaço real em nível atômico ou molecular, baseando-se no princípio do tunelamento quântico de partículas através de uma barreira de potencial. Com essa técnica, é possível avaliar se o crescimento do filme foi ordenado ou não, além de realizar análises detalhadas da topografia da amostra. De uma forma complementar, utilizando STS (*scanning tunneling spectroscopy*) é possível obter informações sobre a estrutura eletrônica local ou a densidade de estados local (LDOS). Não iremos abordar este segundo aspecto nesta dissertação.

3.8.1 Princípios Fundamentais

Em uma primeira aproximação, o funcionamento do STM é descrito pela resolução do problema de mecânica quântica de uma barreira de potencial unidimensional (1D) no caso em que $E < U$, utilizando as condições de contorno bem estabelecidas na literatura. Nesse contexto, consideramos que a ponta do microscópio e a superfície da amostra são condutoras, separadas por uma barreira de vácuo. Ao aproximar a ponta da superfície e aplicar uma diferença de potencial de tunelamento (V_t), elétrons começam a tunelar entre a ponta e a amostra, gerando uma corrente de tunelamento (I_t).

O problema é dividido em três regiões:

- **Regiões I e III:** Correspondem à ponta e à amostra, respectivamente, onde, em primeira aproximação e para efeitos de ilustração, podemos considerar os elétrons com comportamento de partículas livres, ou seja submetido a energia potencial nula.
- **Região II:** Representa a barreira de vácuo, onde os elétrons encontram uma energia potencial U . Nessa região, as funções de onda decaem exponencialmente, formando uma barreira trapezoidal devido ao deslocamento de energia de (ΔeV) nos níveis de Fermi da ponta ou da amostra, ao aplicar V_t positivo ou negativo.

Sem a aplicação de V_t , os níveis de Fermi da ponta e da amostra estão nivelados, e nenhuma corrente líquida de tunelamento é gerada. Ao aplicar um potencial de tunelamento positivo ($V_t > 0$) na amostra, os elétrons são excitados para níveis de energia mais altos. Isso eleva o nível de Fermi da ponta em relação ao da amostra em uma diferença de energia eV . Nesse cenário, os elétrons dos estados ocupados da ponta tunelam para os estados desocupados da amostra. Por outro lado, ao aplicar um potencial negativo ($V_t < 0$) na

amostra, os elétrons da amostra são excitados, fazendo com que o nível de Fermi da amostra se eleve em relação ao da ponta. Nesse caso, os elétrons dos estados ocupados da amostra tunelam para os estados desocupados da ponta.

Dessa forma, é possível mapear os estados eletrônicos ocupados e desocupados da amostra. A figura 3.23 ilustra o processo de tunelamento para o caso de $V_t > 0$, no qual uma barreira trapezoidal é formada devido ao ganho de energia eV no nível de Fermi da ponta. Quando $V_t < 0$, o ganho de energia ocorre na amostra, invertendo a orientação da barreira trapezoidal e a direção da corrente de tunelamento. [96,97]

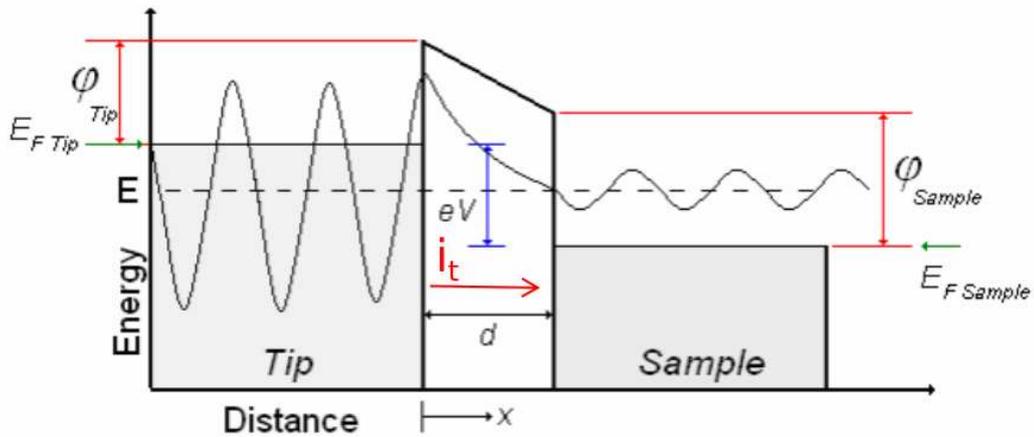


Figura 3.23: Esquema de tunelamento através de uma barreira de potencial ocorrendo da ponta para a amostra com aplicação de V_t positivo na amostra em relação à ponta. Imagem adaptada da referência [96].

A corrente de tunelamento gerada (I_t) é diretamente proporcional à densidade de estados eletrônicos ocupados ou desocupados da superfície da amostra no intervalo de deslocamento eV em relação ao nível de Fermi. Com base na figura 3.23, essa relação é descrita pela equação:

$$I_t \propto \sum_{E_F - eV}^{E_F} |\psi_n(0)|^2 e^{-2\kappa d} \quad (3.15)$$

- O termo $|\psi_n(0)|^2$ representa os estados possíveis para o elétron tunelar entre a ponta e a amostra, ou vice-versa.
- O termo $e^{-2\kappa d}$ é um fator exponencial que depende da distância d entre a ponta e a amostra.

A constante de decaimento κ é definida como:

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} \quad (3.16)$$

Aqui:

- m é a massa do elétron,

- ϕ é a função trabalho do material,
- \hbar é a constante reduzida de Planck.

A função trabalho (ϕ) é a energia mínima necessária para remover um elétron do nível de Fermi do material para o vácuo. Para uma discussão mais aprofundada sobre o formalismo e os princípios de funcionamento do STM, recomenda-se consultar as referências [94], [98] e [99].

3.8.2 Instrumentação do STM

O instrumento utilizado neste presente trabalho é um STM modelo Aarhus 150 da empresa SPECS. A figura 3.24 ilustra os principais componentes deste modelo de equipamento e uma foto do sistema instalado no laboratório do GFS-Unicamp. Este é composto primeiramente por um sistema de isolamento de vibrações, pois a ponta é muito sensível à qualquer vibração da ordem de pm. A ponta é movida nas direções x , y e z por um tubo piezoelétrico do tipo *inchworm*, que é polarizado por eletrodos. Quando esses eletrodos recebem tensões V em uma direção específica, o tubo piezoelétrico realiza contrações ou expansões, movendo a ponta de acordo com a solicitação. O amplificador tem a função de amplificar a corrente I_t gerada pelo processo de tunelamento, aumentando assim o sinal que chega ao sistema de detecção. O sistema de *feedback*, por sua vez, é responsável por manter a corrente I_t constante durante a varredura. Para isso, ele ajusta a altura z da ponta, compensando variações (topográficas ou de LDOS) e permitindo um controle preciso da distância entre a ponta e a amostra. O sistema de *feedback* pode ser ligado ou desligado conforme necessário. Os dados resultantes das medições são processados e visualizados em tempo real em uma tela de computador durante a varredura, permitindo que o operador monitore e analise as informações com precisão. Além disso, a preparação da ponta é um processo crucial antes da realização das medições no STM. A ponta ideal para a medição deveria ter apenas um átomo na sua extremidade, o que garantiria que o processo de tunelamento ocorreria de átomo a átomo, tanto na ponta quanto na amostra. Isso é fundamental para alcançar uma resolução atômica da imagem e garantir a precisão das medições. O quanto mais próximo uma ponta física real se aproximar desta situação, melhor.

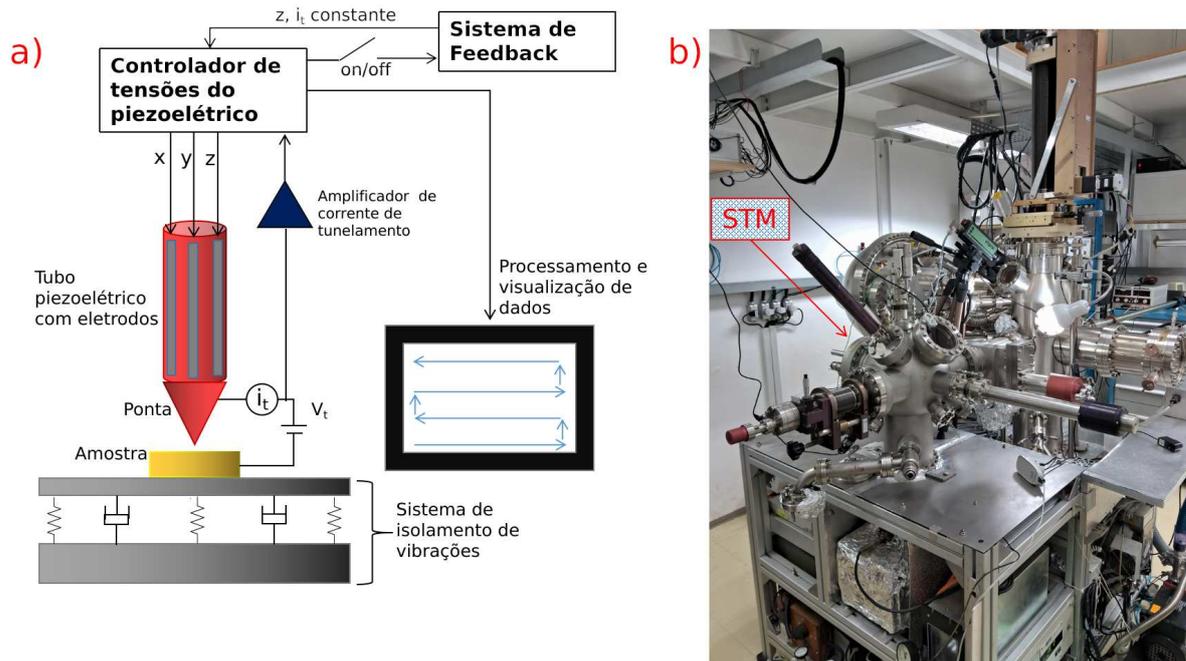


Figura 3.24: a) Instrumentação com os principais componentes que envolvem o STM. b) Câmara de vácuo onde está instalado o STM no laboratório do GFS-Unicamp.

O STM possui dois modos principais de medição: modo de corrente constante e modo de altura constante (figura 3.25), que são usados de acordo com os objetivos da análise. [100] No modo de corrente constante, a corrente I_t é mantida constante enquanto a altura z entre a ponta e a amostra é ajustada automaticamente pelo sistema de *feedback*. Dessa forma, o sistema detecta as variações na altura z à medida que a ponta se move nas direções x e y , gerando uma imagem da topografia da amostra por meio da varredura. É importante salientar que este modo é fundamentalmente sensível à topografia, mas também é afetado em partes pela densidade eletrônica local. Já no modo de altura constante, a altura z da ponta é mantida constante, enquanto a corrente I_t varia. Para isso, o sistema de *feedback* é desligado durante a varredura. Nesse caso, o detector registra a variação da corrente I_t à medida que a ponta se move nas direções x e y , permitindo a construção da imagem da superfície da amostra com base essencialmente nas mudanças da LDOS.

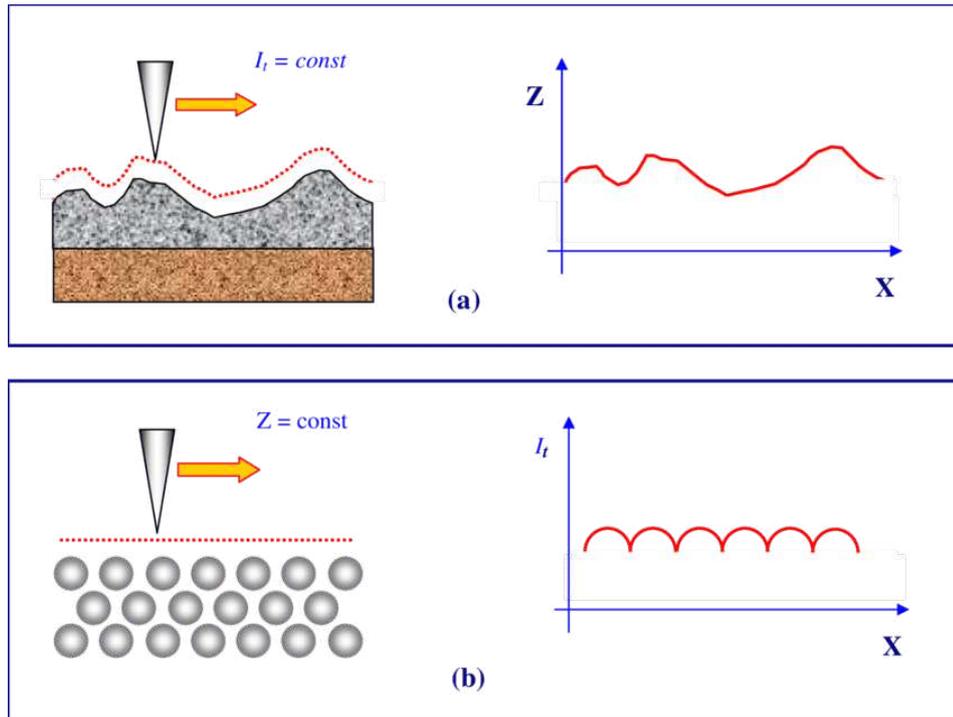


Figura 3.25: Modos de medição do STM, onde em a) temos o modo corrente constante e em b) o modo altura constante. Figura retirada da referência [100].

A varredura é realizada linha por linha, em uma velocidade na ordem de dezenas à centenas de milissegundos/linha, até gerar uma imagem completa. Embora seja possível controlar a velocidade da varredura, quanto mais lenta for a varredura, melhor será a resolução da imagem obtida. Para gerar imagens de alta resolução, é recomendada a utilização de I_t na ordem de 1-5 nA e V_t na ordem de 0,01-0,1 V. Nesses parâmetros, a ponta se aproxima bastante da amostra, permitindo obter imagens com resolução atômica.

Por outro lado, para a investigação de regiões maiores da superfície da amostra, onde se busca analisar terraços e degraus, a medição pode ser realizada em baixa resolução, com a ponta posicionada a uma distância maior da amostra. Nesse caso, parâmetros como I_t na ordem de 0,1 nA e V_t na ordem de 1 V são utilizados, o que permite uma varredura mais rápida e uma visão mais ampla da superfície.

4 RESULTADOS

Após apresentar as motivações que fundamentam esta dissertação no primeiro capítulo, realizar uma revisão da literatura sobre as propriedades e características do ZnS no segundo capítulo e discutir as metodologias de crescimento e caracterização empregadas no terceiro capítulo, serão apresentados agora os resultados obtidos por meio de duas abordagens metodológicas distintas.

Para limpeza da amostra através de ciclos de sputtering e anealling, em ambas as metodologias foram utilizados (aproximadamente) os parâmetros apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1: Parâmetros utilizados durante os ciclos de sputtering e anealling.

Sputtering						Anealling					
Tensão (V)	I_{em} (mA)	I_{am} (μ A)	P_{cam} (mbar)	C: t (min)	L: t (min)	Tensão (V)	I_{em} (mA)	I_{fil} (A)	t (min)	T($^{\circ}$ C)	E_{emiss} (%)
700	20	1	10^{-5}	60	15	840	6	1,65	60	400	10

Os parâmetros utilizados na tabela 4.1 para o sputtering foram a tensão de aceleração (V) dos íons; a corrente de emissão (i_{em}) do filamento do canhão de íons; a corrente de íons chegando na amostra (i_{am}); a pressão na câmara (p_{cam}) em ambiente de Ar; o tempo (t) de sputtering no centro (C) e nas laterais (L) da amostra.

Para o annealing foram a alta tensão (V) entre o filamento e a amostra; a corrente de emissão (i_{em}) do filamento; a corrente do filamento (i_{fil}); o tempo (t) de realização do annealing; a temperatura (T) na amostra; e o índice de emissividade (E_{emiss}) do pirômetro.

4.1 Metodologia 1: Crescimento à Temperatura Ambiente

Com o objetivo de realizar as caracterizações do ZnS, foram feitas quatro tentativas de crescimento, cujos resultados serão explorados a seguir. Na etapa 1, os parâmetros controlados foram o tempo de evaporação do Zn, o fluxo de íons de Zn, a pressão na câmara, e temperatura ambiente. Já na etapa 2, monitoramos a temperatura da amostra, o tempo de sulfurização e a pressão na câmara. A tabela 4.2 apresenta esses parâmetros. A limpeza da amostra com ciclos de sputtering/ anealling foram realizadas antes e depois de cada tentativa de crescimento.

Tabela 4.2: Parâmetros de crescimento utilizados na metodologia 1.

Tentativa	1 ^a etapa				2 ^a etapa		
	T (°C)	t (min)	fluxo (nA)	P (mbar)	T (°C)	t (min)	P (mbar)
1	T_{amb}	10	10	$4,7 \cdot 10^{-8}$	280	20	$1 \cdot 10^{-5}$
2.1	T_{amb}	10	18	$2,0 \cdot 10^{-8}$	T_{amb}	20	$1 \cdot 10^{-5}$
2.2					220	15	$2 \cdot 10^{-5}$
2.3					320	20	$1 \cdot 10^{-5}$
3	T_{amb}	30	20	$9,6 \cdot 10^{-8}$	220	15	$1 \cdot 10^{-5}$
4	T_{amb}	10	20	$5,8 \cdot 10^{-8}$	220	30	$1 \cdot 10^{-5}$

A 1^a tentativa de crescimento não apresentou resultados significativos, sendo realizada principalmente como ponto de partida para ajustes nos parâmetros de crescimento em experimentos subsequentes.

Na 2^a tentativa de crescimento, utilizou-se a mesma amostra, que passou por 2 tratamentos térmicos durante a etapa de sulfurização (2^a etapa), com o objetivo de observar o efeito da variação da temperatura da amostra, e como isso afeta o crescimento do ZnS. Primeiramente, a amostra à T_{amb} (tentativa 2.1) foi caracterizada por XPS e LEED. Após isso, sofreu o 1^o tratamento térmico (tentativa 2.2), e foi caracterizada novamente pelas mesmas técnicas. Com a mesma amostra, ocorreu o 2^o tratamento térmico (tentativa 2.3), e foi caracterizada novamente por ambas as técnicas. É importante observar também que o fluxo de íons de Zn saindo da amostra aumentou durante a 1^a etapa (2.1). Foi observado o crescimento bem-sucedido do ZnS, e mais adiante, os resultados serão analisados.

Com o objetivo de realizar um crescimento mais controlado, a 3^a tentativa de crescimento foi conduzida com aumento do tempo de evaporação do Zn, mantendo a temperatura em torno de 220°C durante a segunda etapa, visando uma melhor caracterização da amostra. Contudo, observou-se que o número de camadas crescidas foi maior do que o esperado, resultando em um crescimento instável. No STM, em vez de imagens de terraços bem definidos, foram observados muitos degraus, indicando irregularidades na superfície da amostra.

A 4^a tentativa de crescimento foi conduzida com o objetivo de produzir uma amostra com um número reduzido de camadas, visando um crescimento mais controlado, epitaxial e com uma morfologia mais estável. Dessa forma, o tempo de evaporação do Zn foi reduzido em relação à tentativa anterior, e durante a sulfurização, a temperatura da amostra foi mantida em 220°C, com o tempo de exposição aumentado. Essa abordagem resultou em uma superfície de qualidade superior, que foi utilizada para diversas caracterizações, que serão apresentadas a seguir.

4.1.1 Efeito da variação da temperatura durante o crescimento de ZnS

Como mencionado anteriormente, este estudo foi realizado durante a 2^a tentativa de crescimento. Caracterizações de LEED e XPS foram realizadas para avaliar o efeito da variação da temperatura na qualidade do crescimento.

Primeiramente, investigando a tentativa 2.1, imagens do padrão LEED apresentadas na figura 4.1.a, com a amostra à temperatura ambiente (T_{amb}) durante as etapas 1 e 2 do processo, mostram apenas a formação de Zn metálico. Considerando agora a tentativa 2.2, com a amostra à T_{amb} durante a etapa de evaporação do Zn e a 220°C durante o processo de sulfurização, o ZnS foi formado com sucesso. Como pode ser visto na figura 4.1.b, a técnica LEED revelou a formação de uma superestrutura ZnS (3×3)/Ag (4×4). No entanto, a qualidade da superestrutura não foi suficientemente alta para permitir caracterizações mais detalhadas. Já na figura 4.1.c (que corresponde à tentativa 2.3), com a amostra à 320°C durante a sulfurização, o ZnS foi degradado e todo o Zn evaporou, restando apenas o S, que se ligou ao Ag.

Consultando a literatura [101], verifica-se que a pressão de vapor do Zn é em torno de 200°C para uma pressão de 10^{-6} mbar, ou seja, à temperatura de 320°C o Zn evapora de forma acelerada. Apesar disto, sabemos que ZnS é formado em temperaturas menores, 220°C. Neste sentido, já temos um importante indício de que filmes ultrafinos de ZnS não são estáveis a temperaturas próximas de 320°C. Um estudo mais detalhado sobre a estabilidade térmica dos filmes de ZnS será apresentado adiante.

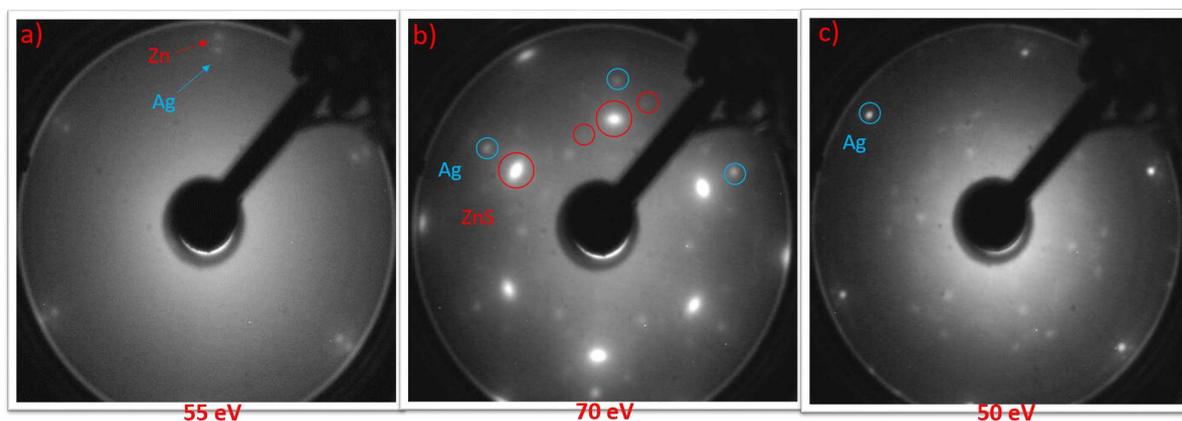


Figura 4.1: Padrões LEED mostrando a formação de: a) Zn metálico com amostra à T_{amb} ; b) superestrutura de ZnS (3×3)/Ag (4×4) com amostra à 200°C e c) ligação de ZnS desfeita com amostra à 320°C.

A técnica de XPS foi utilizada para confirmar a formação de ZnS e corroborar os resultados observados no LEED. A figura 4.2 apresenta os espectros de XPS obtidos com a amostra à temperatura ambiente (T_{amb}) e a 220°C durante o processo de sulfurização. A análise de XPS confirmou a formação de ZnS, evidenciada por um pico em $1022,67 \pm 0,04$ eV, atribuído ao *deslocamento químico* em relação ao pico de Zn metálico, que foi observado em $1022,24 \pm 0,04$ eV. [83] Isso resulta em um deslocamento de 0,43 eV.

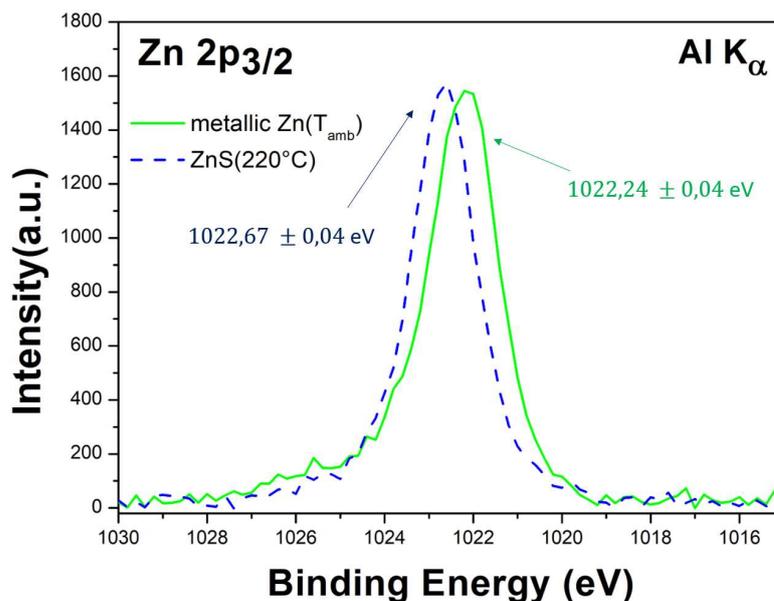


Figura 4.2: Espectros de XPS com o pico do Zn 2p_{3/2} metálico e o pico do ZnS proveniente do deslocamento químico .

Esses resultados sugerem que a temperatura durante o processo de *annealing* é crucial para a formação do filme fino de ZnS, devendo ser mantida dentro de um intervalo específico. Uma análise mais detalhada sobre a estabilidade térmica do filme de ZnS foi realizada e será descrita em outra seção deste capítulo. Observou-se também que, à temperatura ambiente, a ligação de ZnS não se forma, sendo necessário aquecer a amostra em torno de 200°C.

4.1.2 Caracterizações utilizando as técnicas de LEED e XPS

A fim de caracterizar a amostra, esta seção utilizará os resultados obtidos na 4^a tentativa de crescimento, que resultou em um crescimento de maior qualidade.

Através da técnica de LEED, como pode ser visto na figura 4.3, foi possível identificar a presença de três reconstruções, além de investigar a epitaxia e qualidade do crescimento. Como estrutura predominante, temos a formação de uma superestrutura ZnS (3×3)/Ag (4×4), semelhante à observada no artigo de Xingyi *et al.* [52]. Além disso, foi observada a coexistência de uma superestrutura ZnS (2×2), que apresenta um sinal fraco, mas ainda perceptível. Essas diferentes reconstruções de ZnS observadas no padrão LEED indicam uma transição no processo de crescimento, com variações na qualidade do alinhamento e na compactação das camadas de ZnS à medida que o processo de deposição e sulfurização avança.

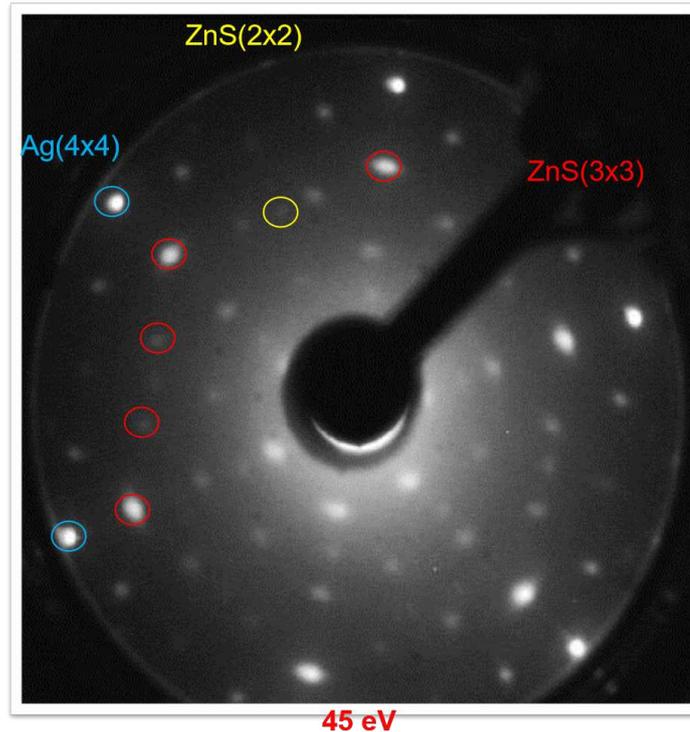


Figura 4.3: Padrão LEED em mais detalhes mostrando as diferentes reconstruções obtidas de ZnS (2×2) e ZnS (3×3) sobre Ag (4×4).

Com a técnica de LEED, também é possível calcular o parâmetro de rede do ZnS (111). Esse cálculo foi realizado com base no parâmetro de rede conhecido da Ag (111), visto que podemos observar a coexistência dos padrões em uma mesma imagem. Utilizando um perfil entre pontos na imagem apresentada na figura 4.3, as distâncias entre ZnS e Ag foram comparadas com a equação (3.14). A partir de 50 medições, o valor obtido para a periodicidade da super rede da reconstrução ZnS (3×3) foi de $11,42 \pm 0,04$ Å. Se considerarmos que o ZnS (1x1) em sua forma ZB possui $a_{sup}(111) = 3,82$ Å, esperaríamos encontrar o valor de 11,46 Å para o ZnS (3×3). Além disso, no artigo do Xingyi ([52]), que reportou o valor de 11,6 Å para o ZnS (3×3), ou seja, o resultado obtido também concorda com esse artigo [32].

Utilizando o XPS, foram realizadas varreduras mais cuidadosas e precisas com o objetivo de obter uma caracterização mais detalhada dos picos e identificar os principais constituintes presentes na amostra.

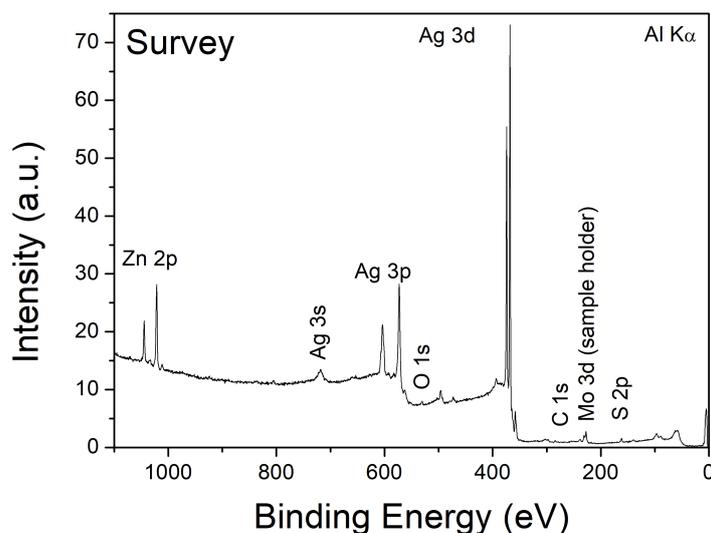


Figura 4.4: Espectro *survey* de XPS fornecendo os principais constituintes presentes na amostra.

Através do espectro *survey* apresentado na figura 4.4, foi possível identificar os principais constituintes presentes na amostra, como Zn, S e Ag, contaminantes em menor quantidade (como O e C), além de Mo (proveniente do porta-amostras).

Utilizando varreduras mais específicas na região de interesse, foi possível varrer áreas próximas aos picos conhecidos de Zn 2p e S 2p, permitindo sua caracterização e gerando espectros *short scan* de maior resolução, além de calcular a estequiometria, como veremos mais adiante.

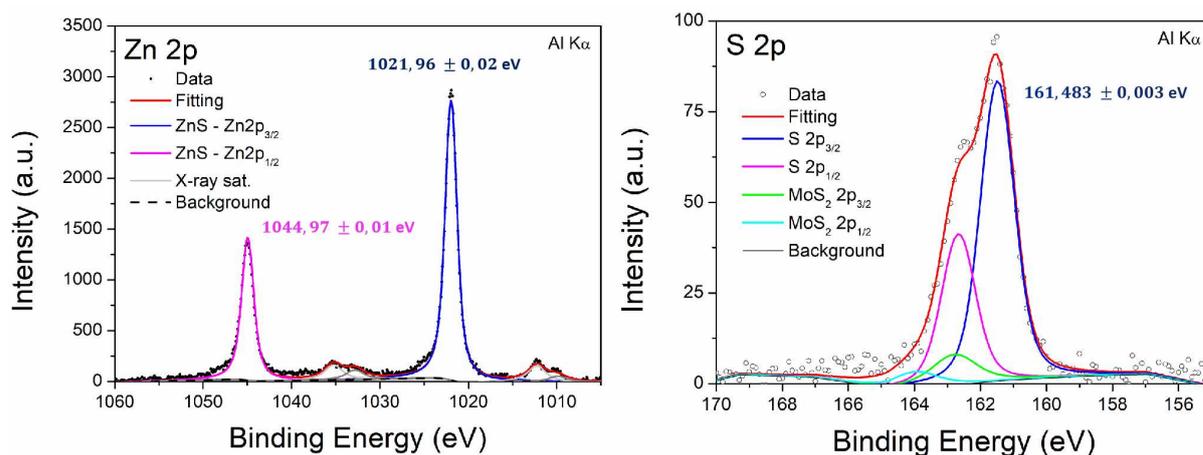


Figura 4.5: Caracterização em mais detalhes dos picos de Zn 2p e S 2p utilizando XPS.

Através do ajuste dos dados, foi possível identificar os principais componentes. A figura 4.5 mostra que, no espectro obtido na região do Zn 2p, observam-se os picos de $\text{Zn}2p_{3/2}$ a $1021,96 \pm 0,02$ eV e de $\text{Zn}2p_{1/2}$ a $1044,97 \pm 0,01$ eV, atribuídos ao ZnS. Já na região do S 2p, encontramos os picos de $\text{S}2p_{3/2}$ a $161,483 \pm 0,003$ eV e de $\text{S}2p_{1/2}$ a $162,661 \pm 0,003$ eV, também provenientes do ZnS. Vale ressaltar que esses picos resultam do *chemical shift* nos

picos de Zn 2p e S 2p comparados aos estados metálicos de Zn e S. Além disso, observa-se que o desvio dos picos na 4^a tentativa foi menor em comparação com a 2^a tentativa. Picos adicionais também são observados na figura 4.5, embora não sejam relevantes para o objetivo deste estudo.

Utilizando a equação (3.6), podemos calcular as concentrações relativas de cada elemento químico presente na amostra através do espectro de XPS apresentado, permitindo assim determinar a estequiometria da relação Zn/S. Para garantir uma análise mais precisa, foram medidas as intensidades dos picos dos espectros mostrados na figura 4.5, focando nos picos com maior intensidade, o que resulta em uma melhor estatística. Os picos de Zn $2p_{3/2}$ e S $2p_{3/2}$ foram escolhidos devido à sua proeminência nos espectros. A tabela 4.3 apresenta as etapas detalhadas do cálculo utilizado para determinar a estequiometria da relação Zn/S.

Tabela 4.3: Cálculo da estequiometria entre Zn/S para a metodologia 1.

Pico	I (a.u.)	σ (a.u.)	Transm. %	λ (a.u.)	n (a.u.)	C %
Zn 2p 3/2	4518	18,92	4,64	10,02	5,14	57,03
S 2p 3/2	181	0,567	2,74	29,94	3,86	42,96

A concentração nos fornece aproximadamente 57,03% para a concentração de Zn no ZnS e cerca de 42,96% para a concentração de S no ZnS presentes na amostra. Com essas informações, podemos estimar a estequiometria entre o Zn e o S, chegando ao seguinte resultado:

$$\frac{C_{Zn}}{C_S} = \frac{0,5703}{0,4296} = 1,32 \quad (4.1)$$

Isso indica que há aproximadamente 1,32 átomos de Zn para cada átomo de S, sugerindo que, para a formação do ZnS, houve uma proporção ligeiramente maior de Zn em relação ao S. As razões para a presença de mais átomos de Zn podem ser melhor compreendidas por meio de imagens obtidas com STM, que permitirão uma análise mais detalhada da distribuição atômica e das possíveis variações estruturais nas camadas de ZnS.

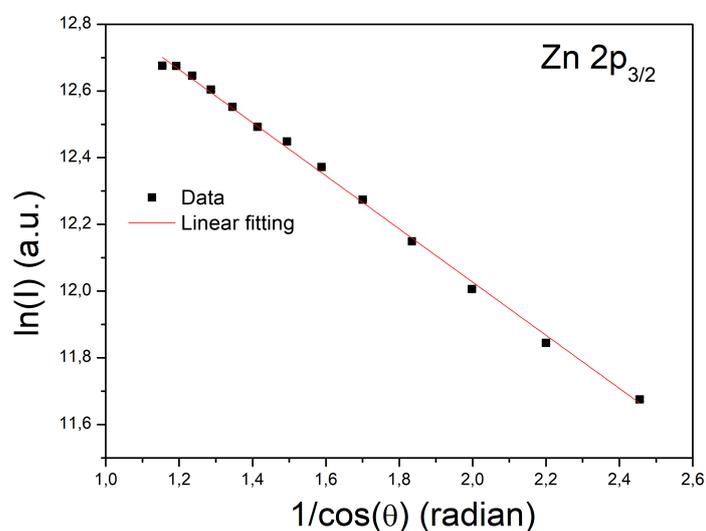
4.1.3 Estimativa da espessura do filme ultra-fino de ZnS utilizando XPS angular

Utilizando a mesma amostra da tentativa 4, através da utilização do XPS no modo angular, podemos estimar a espessura do filme ultra-fino de ZnS. A tabela 4.4 mostra a intensidade medida para ângulos entre 30° e 66°, com a utilização da eq.(3.5.8) para calcular a espessura do filme.

Tabela 4.4: Tabela com valores de intensidade I obtidos para ângulos entre 30° e 66° para o pico do Zn 2p_{3/2}.

Zn 2p _{3/2}						
θ (degree)	θ (radian)	1/cos(θ)	Int. (a.u.)	err. Int. (a.u.)	ln(I) (a.u.)	err. ln(I) (a.u.)
30	0,52	1,15	319772	724	12,675	0,002
33	0,58	1,19	319638	1101	12,675	0,003
36	0,63	1,24	310540	1544	12,646	0,005
39	0,68	1,29	297818	1318	12,604	0,004
42	0,73	1,34	282697	1415	12,552	0,005
45	0,79	1,41	266313	1245	12,492	0,005
48	0,837	1,49	254910	825	12,449	0,003
51	0,89	1,59	235984	475	12,371	0,002
54	0,942	1,70	214019	523	12,274	0,002
57	0,994	1,83	188988	853	12,149	0,005
60	1,047	1,99	163688	608	12,006	0,004
63	1,099	2,20	139294	490	11,844	0,004
66	1,151	2,46	117604	689	11,675	0,006

Através de um gráfico linear de $\ln(I) \times 1/\cos(\theta)$ como apresentado na figura 4.6 foi feito o ajuste linear dos dados e, assim, obtido o valor do coeficiente angular, cujos valores desse ajuste podem ser consultados na tabela 4.5

Figura 4.6: Ajuste linear de $\ln(I) \times 1/\cos(\theta)$ para a intensidade do Zn 2p_{3/2}.

Através do coeficiente angular obtido do ajuste, podemos utilizar a equação (3.8) e encontrar a espessura de $7,98 \pm 0,2 \text{ \AA}$ de filme fino de ZnS crescido.

Tabela 4.5: Cálculo da espessura do filme crescido de ZnS para o pico do Zn 2p_{3/2}.

slope	error slope	intercept	error intercept	KE (eV)	IMFP (Å)	d (Å)	error d (Å)
0,79	0,02	13,62	0,02	465,2	10,02	7,91	0,2

Consultando a literatura [32] e fazendo uma estimativa, observamos que a distância entre as camadas do ZnS na fase ZB é de 3,123 Å (podemos consultar a figura 2.5 também). Considerando a expansão entre as camadas, estimamos o crescimento de aproximadamente 2 camadas de ZnS. Por outro lado, se houver contração entre as camadas, o crescimento seria de cerca de 3 camadas de ZnS. Esses resultados podem ser explorados de maneira mais detalhada utilizando a técnica de Difração de Fotoelétrons.

4.1.4 Estudo da morfologia superficial com STM

Com a técnica de STM, foram obtidas imagens em resolução atômica da superfície da amostra, permitindo uma investigação mais detalhada de sua topografia e das características estruturais em nível atômico, identificando a presença de diferentes reconstruções.

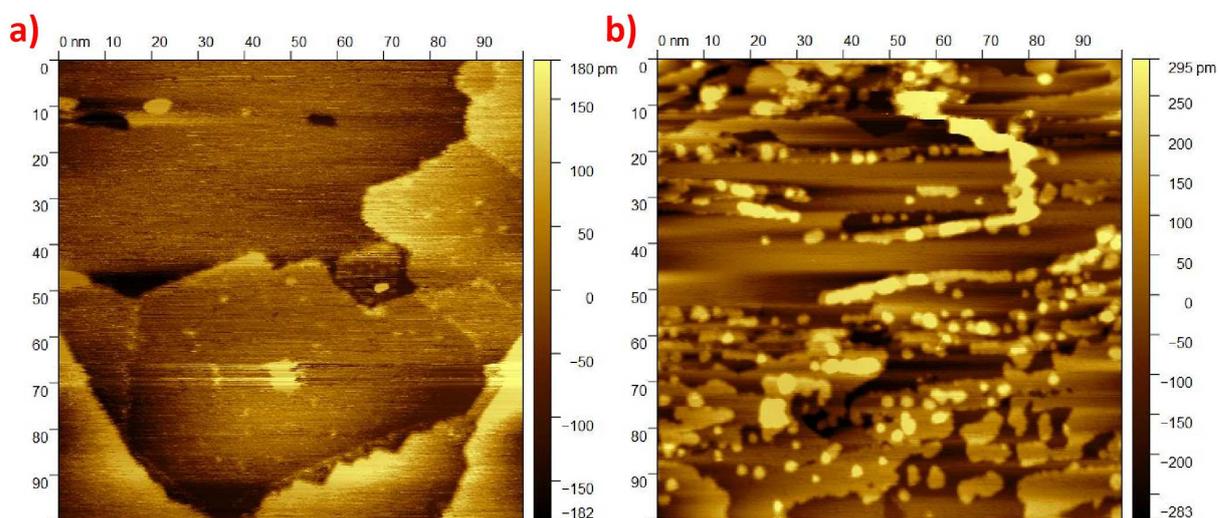


Figura 4.7: Imagens de STM em grande escala de $100 \times 100 \text{ nm}^2$. Em a) $v_t = 1030 \text{ mV}$, $i_t = 0,24 \text{ nA}$ e b) $v_t = 999 \text{ mV}$, $i_t = 0,16 \text{ nA}$.

A figura 4.7.a, que apresenta imagens de STM em grande escala, mostra tipicamente a formação de estruturas ordenadas, as quais podem corresponder à formação de ZnS ou Ag(111), além da presença de degraus na superfície. Esses degraus podem ser indicativos de diferentes reconstruções, refletindo variações na organização das camadas superficiais. Já a figura 4.7.b, também em grande escala, mostra a formação de estruturas desordenadas, com uma presença significativa de degraus. Essas estruturas podem indicar a formação de pequenas ilhas desordenadas que podem se mover pela superfície até atingirem um estado de equilíbrio estável e nucleação em estruturas maiores 3D. Com base nos resultados de estequiometria por XPS, a maior parte dessas estruturas desordenadas parece ser composta por átomos de Zn, sugerindo que a quantidade de Zn na superfície é superior à esperada. Isso pode indicar deficiência de S durante o processo de sulfurização. Outra possibilidade que não pode ser integralmente descartada é uma leve contaminação por oxigênio, sendo estas estruturas 3D, eventualmente, ZnO.

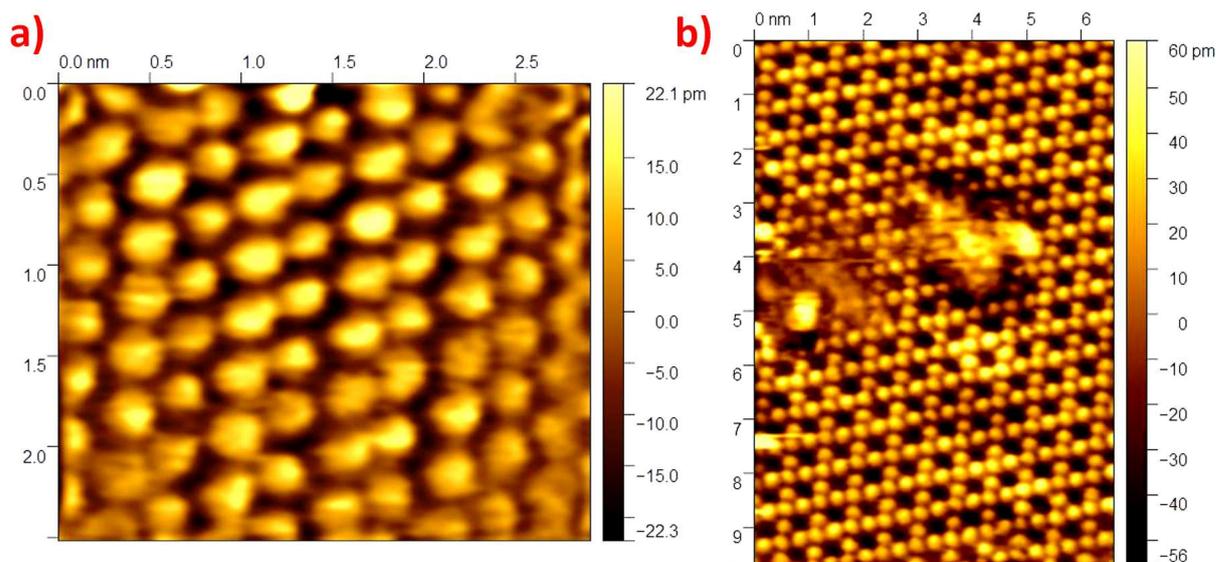


Figura 4.8: Imagens de STM em alta resolução. Em a) resolução de $3 \times 3 \text{ nm}^2$ com $v_t = 32 \text{ mV}$ e $i_t = 1,45 \text{ nA}$. Em b) resolução de $7 \times 7 \text{ nm}^2$ com $v_t = 478 \text{ mV}$ e $i_t = 0,47 \text{ nA}$.

Analisando agora as imagens de STM em alta resolução, podemos observar na figura 4.8.a a presença de $\text{ZnS}(1 \times 1)$ e na figura 4.8.b a formação de $\text{ZnS}(2 \times 2)$. É interessante notar também que a estrutura $\text{ZnS}(2 \times 2)$ exibe uma rede que lembra a rede Kagomé, discutida no capítulo 2. Também é possível calcular o parâmetro de rede do ZnS através do gráfico de perfil (plot profile) das imagens da figura 4.8. A partir de 50 medições (em diferentes imagens), o valor obtido para o parâmetro de rede do $\text{ZnS}(1 \times 1)$ foi de $a = 3,9 \pm 0,4 \text{ \AA}$, enquanto para o $\text{ZnS}(2 \times 2)$ obteve-se $a = 7,3 \pm 0,3 \text{ \AA}$, para a reconstrução. Em relação à literatura, é esperado que o parâmetro de rede do $\text{ZnS}(1 \times 1)$ seja de $3,82 \text{ \AA}$, enquanto que para o $\text{ZnS}(2 \times 2)$ de $7,64 \text{ \AA}$, obtendo então valores bem próximos aos da literatura. [32]

4.1.5 XPD

Com a técnica de XPD, será obtida a determinação estrutural do ZnS , identificar a terminação da superfície e estimar a porcentagem de cobertura das três diferentes reconstruções presentes na amostra. A determinação estrutural do ZnS foi realizada por meio de simulações, comparando o padrão de difração experimental com o teórico, utilizando três diferentes modelos através de clusteres. Dessa forma, conseguimos otimizar a estrutura simulada, para que corresponda de maneira mais precisa ao material crescido, fornecendo uma visão detalhada das características estruturais da amostra. E para isso, foi utilizado o $\text{Zn } 2p$ como emissor e simulados 3 modelos que serão descritos brevemente a seguir.

Padrão XPD experimental

Para obter o padrão XPD experimental, foi utilizado o mesmo aparato experimental do XPS. Os espectros são obtidos através de varreduras no pico do $\text{Zn } 2p_{3/2}$ com energia de ligação de $1022,6 \text{ eV}$, variando o ângulo azimutal ϕ de 3° a 118° e o ângulo polar θ de 9° a 66° , ambos em passos de 3° . Onde a amostra foi excitada por um feixe de raios X

emitido da linha Mg K_{α} (1253,6 eV). O padrão XPD experimental obtido usando esses parâmetros pode ser consultado na figura 4.9.

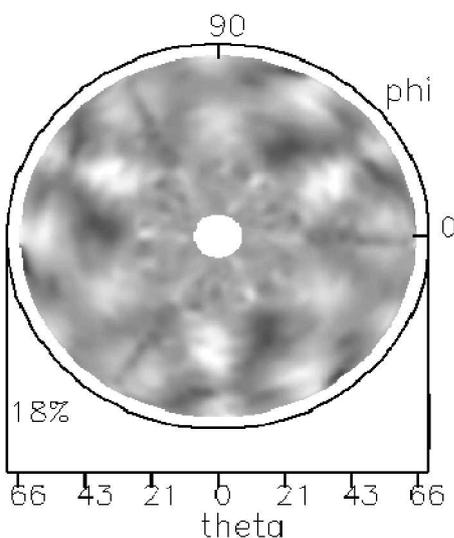


Figura 4.9: Padrão XPD experimental para o emissor Zn $2p_{3/2}$.

Modelo 1: Estrutura de ZnS(1×1)

Esse modelo foi montado a partir da estrutura *bulk* do ZnS, conforme mostrado na figura 4.10. Para representar essa estrutura, utilizou-se uma superestrutura em um cluster contendo aproximadamente 650 átomos, com duas camadas, sendo esse o valor otimizado que resultou em uma diminuição no fator R_a .

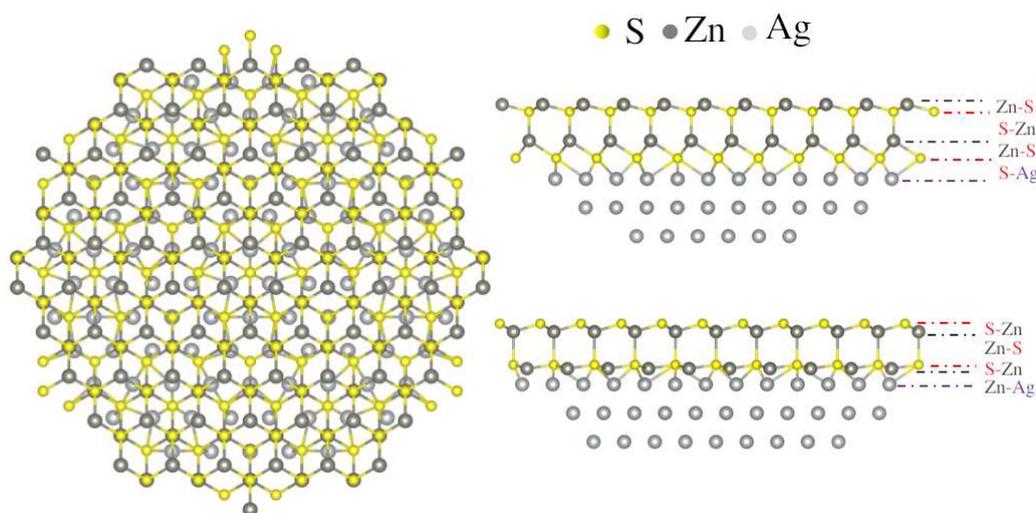


Figura 4.10: Modelo da superestrutura de ZnS(1×1) testado nas terminações Zn e S.

Foram testadas as terminações Zn e S da estrutura do modelo 1, e os resultados mostrados na tabela 4.6 indicaram que a terminação Zn é a mais provável, com um fator R_a de 0,3548. Na terminação Zn, observou-se uma forte repulsão na distância entre Zn-S da camada mais próxima à superfície de Ag, enquanto que na terminação S foi observada uma

forte atração entre S-Zn. Esses resultados indicam uma forte influência do substrato de Ag nas camadas de ZnS mais próximas da sua superfície, afetando a estabilidade da interface ZnS/Ag(111).

Tabela 4.6: Valores do fator R_a para as estruturas otimizadas com terminação em Zn e S, e suas respectivas contrações e expansões nas distâncias interplanares.

termin. Zn	d(Å)	%	termin. S	d(Å)	%
Zn-S	0,591	-24,20	S-Zn	0,633	-18,84
S-Zn	2,396	-2,29	Zn-S	2,624	+12,00
Zn-S	1,446	+85,3	S-Zn	0,001	-99,81
S-Ag	1,718		Zn-Ag	1,452	
fator R_a	0,354		fator R_a	0,526	

Modelo 2: Superestrutura de ZnS(2×2)

Esse modelo foi montado na tentativa de simular uma rede Kagomé, como exemplificado no artigo de [68], onde ocorrem corrugações de superfície, resultando na formação da estrutura ZnS(2×2). Como podemos ver na figura 4.11, neste modelo é montada uma superestrutura em um *cluster* contendo aproximadamente 650 átomos, com duas camadas, sendo esse o valor otimizado encontrado que proporciona a melhoria no fator R_a .

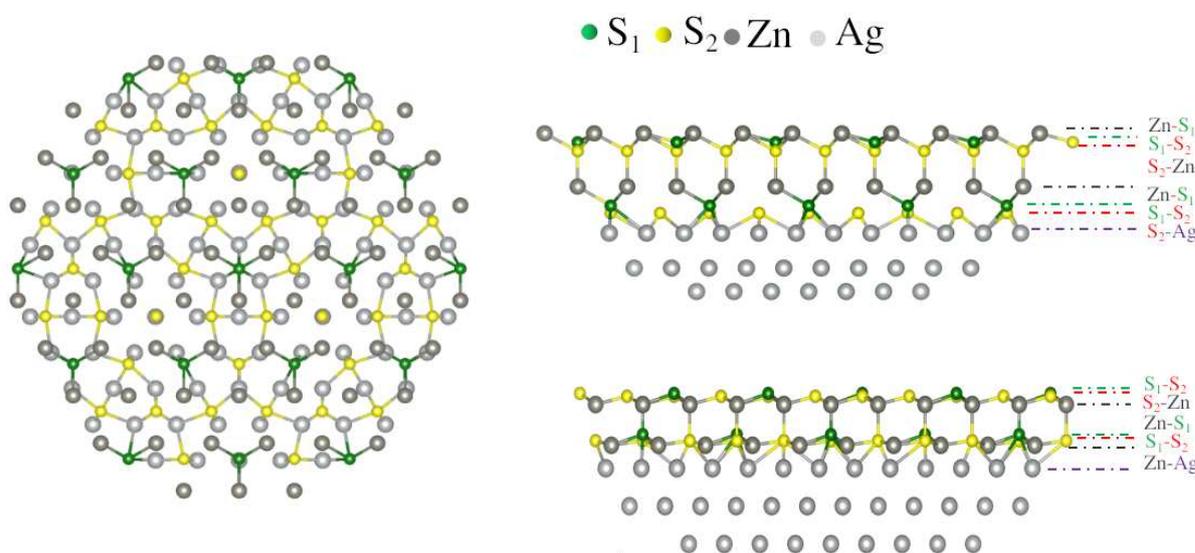


Figura 4.11: Modelo da superestrutura de ZnS(2×2) testado nas terminações Zn e S.

Foram testadas as terminações Zn e S da estrutura do modelo 2, e os resultados mostrados na tabela 4.7, indicam que a terminação Zn é a mais provável, com um fator R_a de 0,3835. Assim como observado no modelo 1, na terminação Zn, observou-se uma forte repulsão na distância entre Zn-S da camada mais próxima à superfície de Ag, enquanto que na terminação S foi observada uma forte atração entre S-Zn.

Tabela 4.7: Tabela com valores das distâncias interplanares das principais ligações envolvendo o ZnS e sua porcentagem de contração/expansão.

termin. Zn	d(Å)	%	termin. S	d(Å)	%
Zn-S1	0,556	-28,69	S1-S2	0,177	
S1-S2	0,411		S2-Zn	0,513	-34,17
S2-Zn	2,462	+5,11	Zn-S1	1,871	-20,12
Zn-S1	1,393	+78,46	S1-S2	0,385	
S1-S2	0,681		S2-Zn	0,284	-63,62
S2-Ag	1,456		Zn-Ag	1,432	
fator R_a	0,383		fator R_a	0,520	

Modelo 3: Superestrutura de ZnS(3×3) com corrugações

Este modelo foi elaborado na tentativa de reproduzir uma estrutura similar ao do artigo sobre ZnS/Au(111) [52], onde ocorrem corrugações de superfície formando ZnS(3×3), observadas no LEED e no STM. Essas corrugações surgem devido a superfície possuir terminação S, e os átomos dos principais centros espalhadores, que são S_{hcp} e S_{top} (em relação a Ag(111)) se elevam enquanto que o sítio $S_{fcc}/Ag(111)$ (também um centro espalhador relevante) se reorganiza em uma posição mais rebaixada, formando uma estrutura (3×3). Como podemos ver na figura 4.12, propomos esse modelo utilizando três *clusters*, cada um contendo aproximadamente 250 átomos, centrados nos principais centros espalhadores. A partir dessa configuração, foram simulados esses três modelos, gerando os padrão XPD teórico de cada modelo, sempre comparando com o XPD experimental. E foram obtidas suas estruturas otimizadas com o menor fator R_a nos três casos.

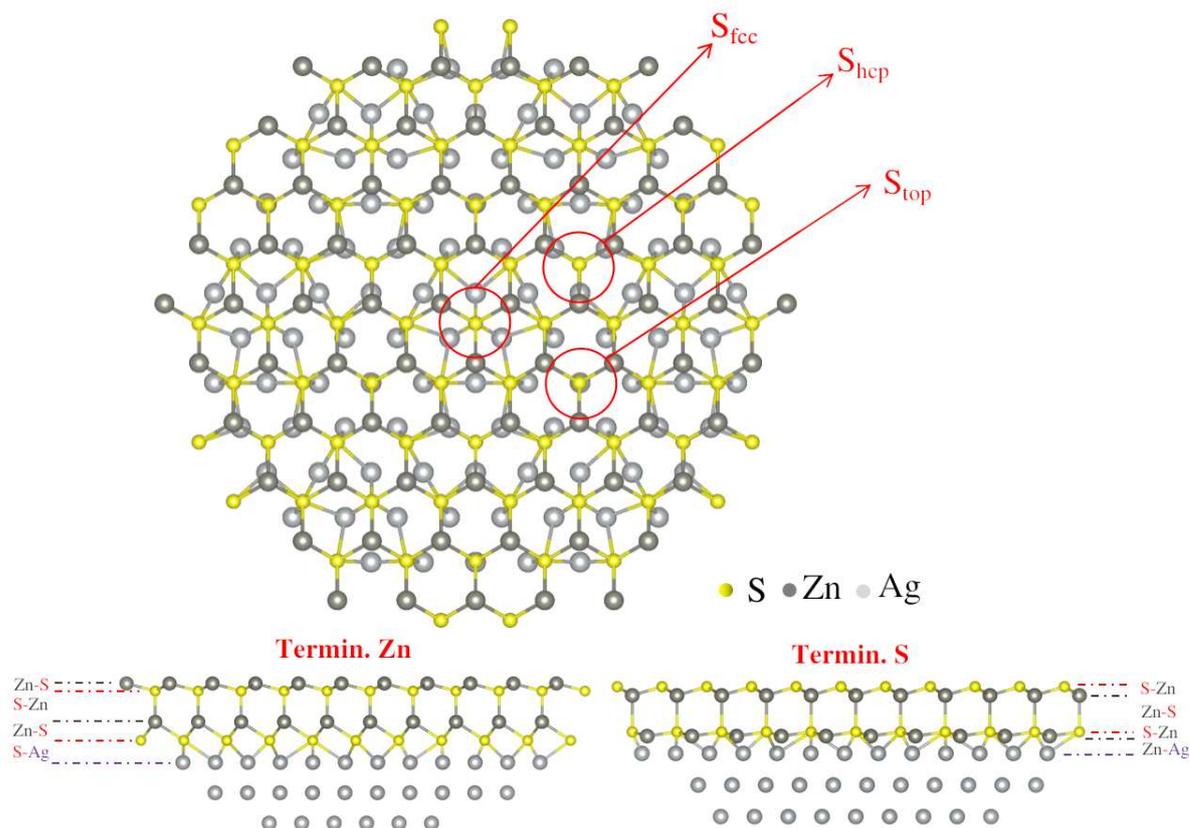


Figura 4.12: Modelo da superestrutura de ZnS(3×3) testado nas terminações Zn e S, com *clusters* centrados nos principais centros espalhadores em relação ao substrato de Ag(111).

Como podemos ver na tabela 4.8, na terminação Zn observou-se uma forte repulsão na distância entre Zn-S da camada mais próxima à superfície de Ag para a estrutura centralizada em S_{top} . Por outro lado, na terminação S, foi observada uma forte atração entre S-Zn da camada mais próxima à superfície de Ag para a estrutura centralizada em S_{top} .

Tabela 4.8: Tabela com valores das distâncias interplanares das principais ligações envolvendo o ZnS e sua porcentagem de contração/expansão.

termin. Zn	d(Å) %			termin. S	d(Å) %		
	fcc	hcp	top		fcc	hcp	top
Zn-S	-21,22	-31,11	-11,95	S-Zn	-8,35	-6,33	-91,12
S-Zn	+6,12	+1,05	+3,23	Zn-S	+0,07	+3,74	-11,99
Zn-S	-28,54	-0,15	+67,9	S-Zn	-62,3	-6,32	-6,32
fator R_a	0,344	0,357	0,362	fator R_a	0,514	0,574	0,563

Através da combinação linear dos 3 padrões de difração, obteve-se a estrutura com terminação Zn com o melhor fator R_a de 0,344, como podemos ver na figura 4.13. Dessa forma, a combinação dessas três estruturas me fornece a tentativa de reconstrução de uma superestrutura de ZnS(3x3), que possui pequenas corrugações.

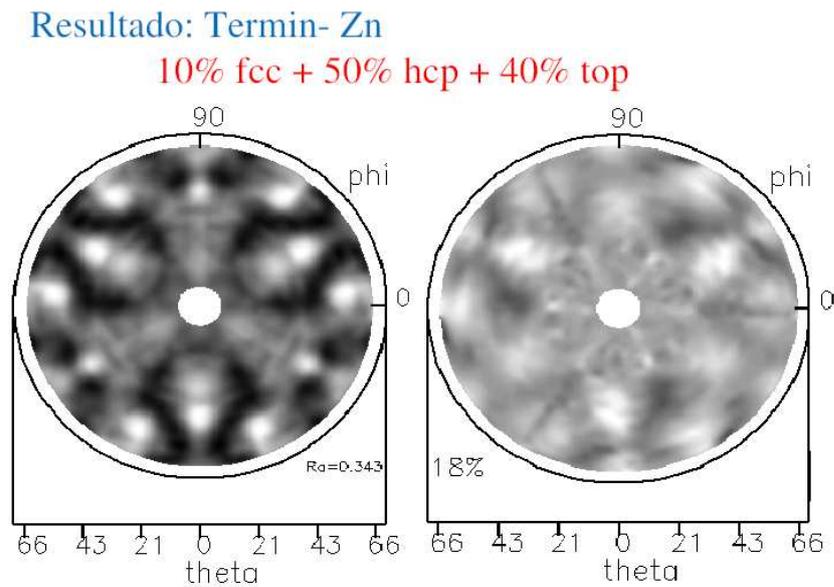


Figura 4.13: Esquerda: Padrão de Difração da combinação linear dos *clusters* centrados nos principais centros espalhadores para o modelo de ZnS(3×3). Direita: Padrão de Difração Experimental.

A combinação dos padrões de difração melhorou o resultado, obtendo um fator R_a de 0,343. Assim, o modelo 3 foi o que apresentou os melhores resultados em relação aos modelos anteriores. Em destaque, podemos observar que os centros que mais espalham estão centrados em S_{hcp} e S_{top} .

Estimando a porcentagem de ZnS(3×3), ZnS(2×2) e ZnS(1×1) por XPD

Os resultados de LEED e STM mostram que a estrutura possui combinações das reconstruções ZnS(1×1), ZnS(2×2) e ZnS(3×3). Através do XPD, podemos estimar a porcentagem de cada reconstrução por meio de uma combinação linear, o que resulta em um melhor fator R_a .

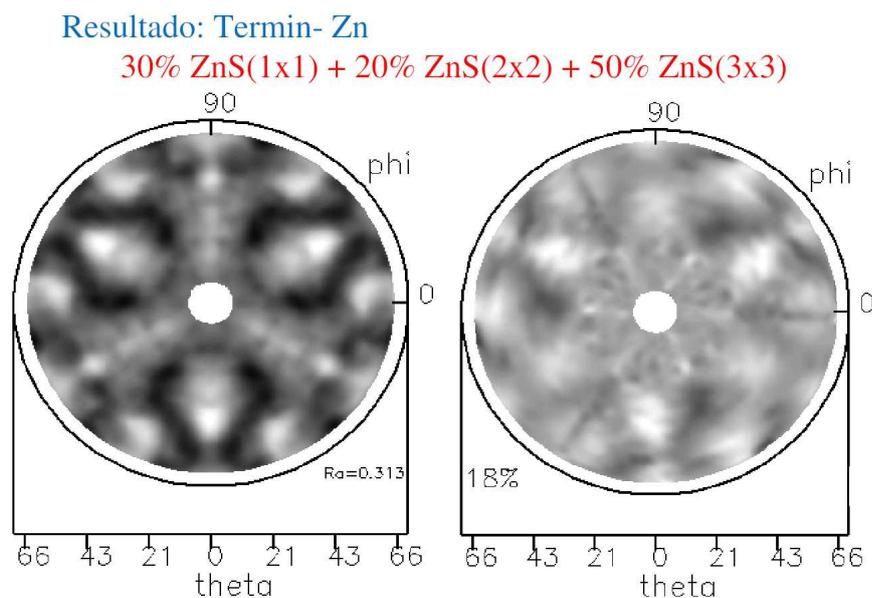


Figura 4.14: Esquerda: Padrão de Difração da combinação linear dos 3 modelos de ZnS. Direita: Padrão de Difração Experimental.

Esses resultados indicam uma melhoria no fator R_a para 0,313 e corroboram com os dados obtidos no LEED, que revelam uma predominância de ZnS(3×3), com cerca de 50%, coexistindo com um sinal fraco de ZnS(2×2) com aproximadamente 20%.

4.2 Metodologia 2: Crescimento à Quente

Com o objetivo de obter um crescimento de maior qualidade e epitaxial, foi empregada uma metodologia inovadora, ainda não amplamente abordada na literatura sobre o ZnS. Os parâmetros utilizados nessa metodologia incluem o controle simultâneo dos tempos de evaporação do Zn e de sulfurização, a pressão local na amostra com H_2S , o fluxo de íons e o monitoramento da temperatura, como pode ser observado na tabela 4.9.

Tabela 4.9: Parâmetros utilizados na metodologia de crescimento à quente.

Tentativas	Amostra - T (°C)	Evap Zn - t (min)	fluxo (nA)	sulfurização - t (min)	P (mbar)
1	277	10	9	20	$1,0 \cdot 10^{-5}$
2	200	5	20	35	$1,6 \cdot 10^{-5}$

A primeira tentativa de crescimento não gerou resultados, sendo realizada com o objetivo de testar a metodologia de crescimento, ajuste dos parâmetros, e também apresentou um fluxo muito baixo. Na segunda tentativa, foi possível crescer o ZnS com sucesso, utilizando um fluxo de íons de Zn de 20 nA proveniente da evaporadora. Com base no conhecimento adquirido em tentativas anteriores, o tempo de evaporação foi reduzido pela metade, e o tempo de sulfurização foi aumentado, com o objetivo de obter uma monocamada epitaxial de ZnS.

4.2.1 Caracterizações utilizando as técnicas de LEED e XPS

A fim de caracterizar a amostra, foram feitas caracterizações LEED e XPS. Por meio da técnica LEED, como mostrado na figura 4.15, foi possível identificar a presença de duas reconstruções, além de investigar a epitaxia e a qualidade do crescimento. A estrutura predominante consiste na formação de uma superestrutura ZnS (2×2)/Ag (4×4), com domínios rotacionados em 20°, uma rede semelhante à estrutura de Kagomé mencionada no capítulo 2. Surpreendentemente, não foi observada a presença de ZnS(3×3).

Utilizando a mesma metodologia descrita na seção 4.1.2, o parâmetro de rede foi calculado pela técnica LEED. Após 50 medições, o valor obtido foi de $7,74 \pm 0,05 \text{ \AA}$ para ZnS (2×2), o que corresponde a um parâmetro de rede de $3,87 \text{ \AA}$ para o ZnS (1x1) na direção (111), resultados que estão em boa concordância com a literatura de $3,82 \text{ \AA}$. [32] (veja a figura 2.4).

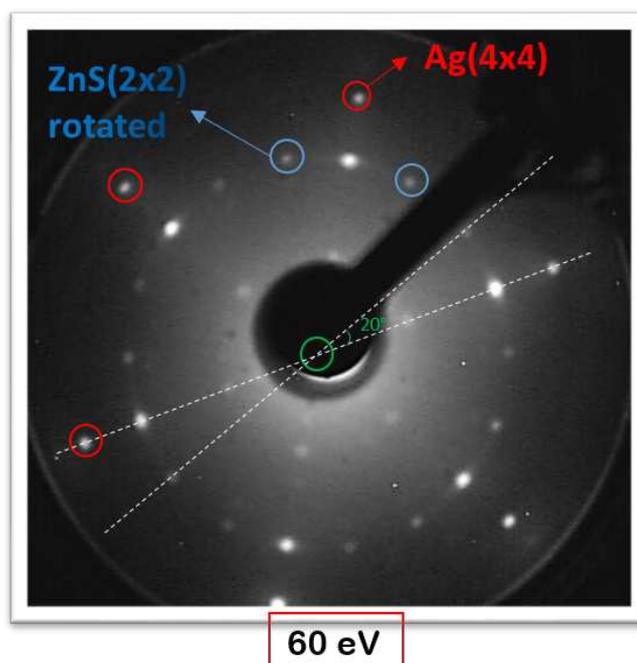


Figura 4.15: a) Padrão LEED obtido a 60 eV.

A técnica de XPS foi empregada para confirmar a formação de ZnS e corroborar os resultados obtidos pelo LEED. Na figura 4.16, o espectro de XPS mostra a formação de ZnS, evidenciado pelo valor de *deslocamento químico* em relação aos picos metálicos, com um pico em torno de $1022,49 \pm 0,05 \text{ eV}$. Esta medida foi realizada logo após o crescimento e na câmara com XPS anexa à câmara de crescimento. Esse desvio de $0,25 \text{ eV}$ foi menor do que o observado na metodologia 1, indicando que provavelmente o deslocamento químico da ZnS (3×3) (predominante na metodologia 1) é maior do que em ZnS (2×2) (predominante/único na metodologia 2). Além disso, os picos de LEED estão mais bem definidos, sugerindo que o crescimento foi de maior qualidade.

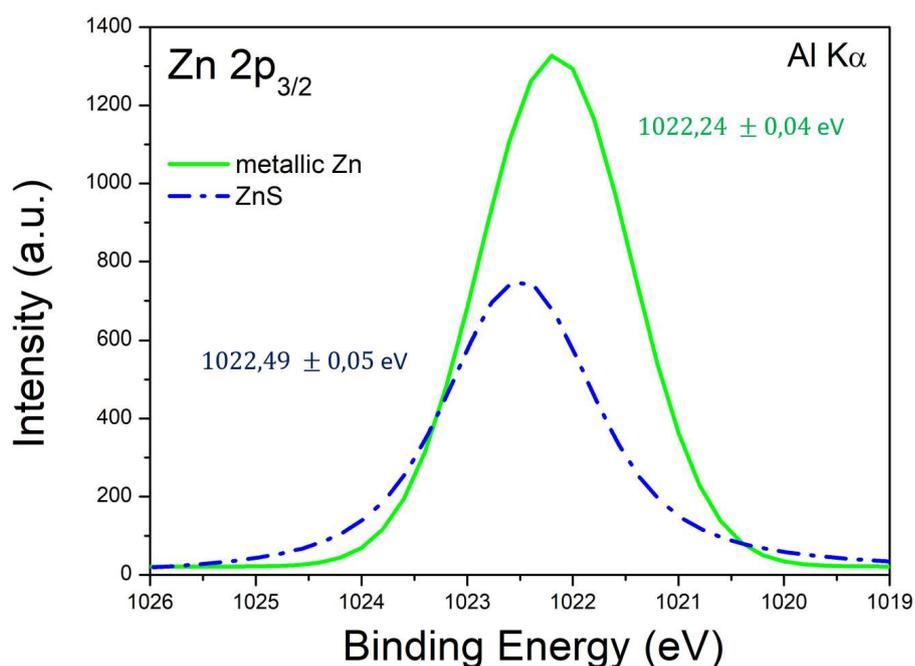


Figura 4.16: Espectro de XPS comparando Zn metálico com o ZnS.

Utilizando a técnica de XPS, também foram realizadas varreduras de *survey*, como apresentado na figura 4.17, nas quais é possível identificar os principais constituintes Zn, S e Ag, além de contaminantes em menor quantidade, como O, C e Mo. No entanto, observou-se que os picos de Zn e S estão presentes em menor intensidade em comparação com a metodologia 1.

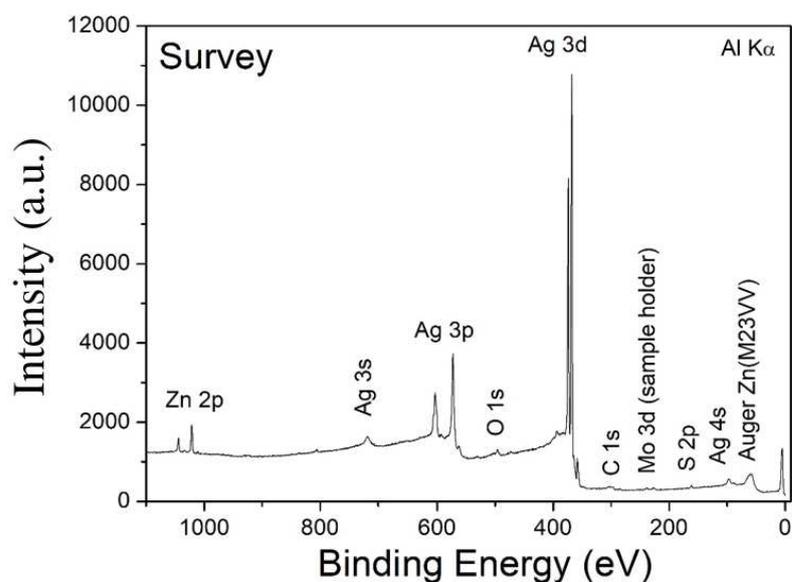


Figura 4.17: Espectro *survey* de XPS fornecendo os principais constituintes presentes na amostra.

Com o intuito de realizar medidas de STM e XPS, a amostra foi transportada em ambiente de UHV utilizando uma maleta de vácuo para a câmara de STM. Utilizando

varreduras de *short scan* em XPS nesta segunda câmara, foi possível confirmar a menor intensidade dos picos de Zn e S em relação ao “Crescimento à T_{amb} ”, além de realizar suas caracterizações, identificando os principais constituintes em torno dos picos de Zn 2p e S 2p, como podemos ver na figura 4.18.

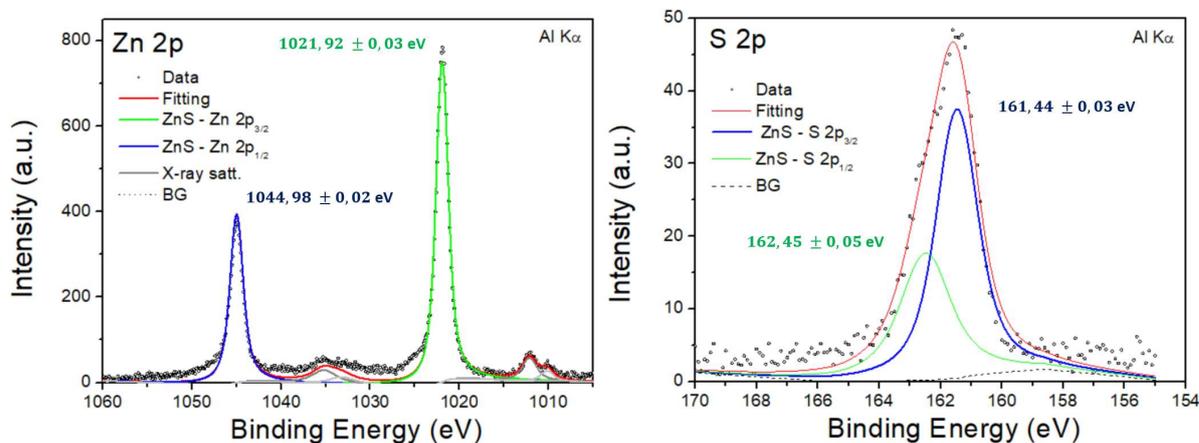


Figura 4.18: Caracterização dos picos de Zn 2p e S 2p utilizando XPS.

Utilizando o mesmo raciocínio para cálculo da estequiometria descrito anteriormente, podemos calcular as concentrações relativas de cada elemento químico a partir dos espectros de *short scan* e determinar a estequiometria, como podemos ver na tabela 4.10

Tabela 4.10: Cálculo da estequiometria entre Zn/S para a metodologia 2.

Pico	I (a.u.)	σ (a.u.)	Transm. %	λ (a.u.)	n (a.u.)	C %
Zn 2p 3/2	1293	18,92	4,64	10,02	1,47	51,65
S 2p 3/2	64	0,567	2,74	29,94	1,38	48,35

A análise nos fornece aproximadamente 51,6 % para a concentração de Zn no ZnS e cerca de 48,35% para a concentração de S no ZnS presentes na amostra. Com essas informações, podemos estimar a estequiometria entre o Zn e o S, chegando ao seguinte resultado:

$$\frac{C_{Zn}}{C_S} = \frac{0,5165}{0,4835} = 1,06 \quad (4.2)$$

Isso indica que há aproximadamente 1 átomo de Zn para cada átomo de S, sugerindo que, ao aplicar essa metodologia, conseguimos formar o ZnS na proporção desejada. Esse controle preciso resulta em um crescimento de melhor qualidade, permitindo um controle mais rigoroso sobre a estequiometria do material.

4.2.2 Imagens obtidas por STM

Com a técnica de STM, foram obtidas imagens em larga escala e resolução atômica da superfície da amostra, que serão analisadas a seguir.

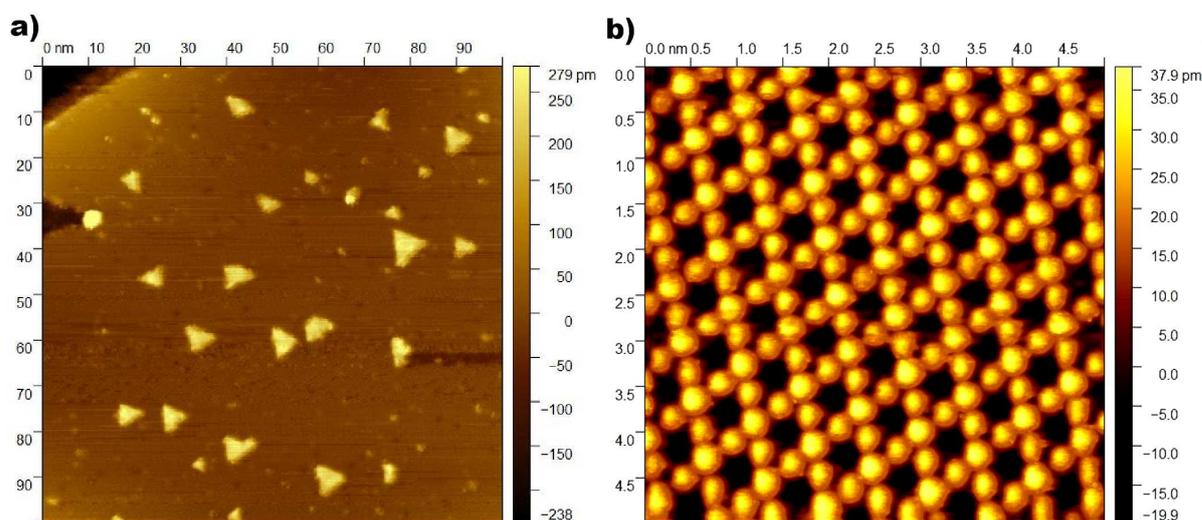


Figura 4.19: Imagens de STM a) em larga escala obtidas a $V_b=1583.25$ mV, $I_t=0.19$ nA; e em alta resolução obtidas a $V_b=1129.78$ mV, $I_t=1.13$ nA.

A figura 4.19.a apresenta uma imagem de STM em larga escala, mostrando a topografia da amostra altamente ordenada, com centros de nucleação triangulares bem definidos. Isso sugere que o crescimento foi de alta qualidade, corroborando com a estequiometria observada por XPS. Além disso, na imagem, é possível observar a presença de domínios rotacionados em 20° , o que indica orientações específicas dos domínios observados no LEED.

Na figura 4.19.b, são apresentadas imagens em alta resolução que evidenciam a formação de ZnS (2×2) como a estrutura predominante, confirmando a organização ordenada do filme e a reconstrução da superfície. Vale destacar que a imagem exibe uma rede que remete à estrutura de Kagomé, discutida no capítulo 2. Como essa reconstrução é predominante, ela pode favorecer o surgimento de propriedades eletrônicas e fenômenos físicos exóticos no material, o que não faz parte do escopo deste presente trabalho e não foi investigado.

O cálculo do parâmetro de rede do ZnS é realizado a partir do traçado do gráfico de perfil da imagem em alta resolução mostrada na figura 4.19.b. Com base em 50 medições, o valor obtido para o parâmetro de rede do ZnS (2×2) foi de $a = 7,2 \pm 0,2$ Å, o que corresponde a um parâmetro de rede de 3,6 Å para o ZnS (1×1) na direção (111), resultados que estão em boa concordância com a literatura de 3,82 Å. [32] (veja a figura 2.4), mesmo com uma pequena contração do parâmetro de rede.

4.3 Estabilidade Térmica do Filme de ZnS

Um estudo da estabilidade térmica dos filmes de ZnS foi realizado com o objetivo de determinar a temperatura à qual a ligação Zn–S se desfaz, sendo utilizado em ambas as metodologias de crescimento. Para isso, utilizou-se o XPS, realizando varredura no pico de Zn $2p_{3/2}$, enquanto a amostra é submetida a um processo de *annealing*. Esse procedimento permite avaliar a degradação da estrutura à medida que a temperatura aumenta.

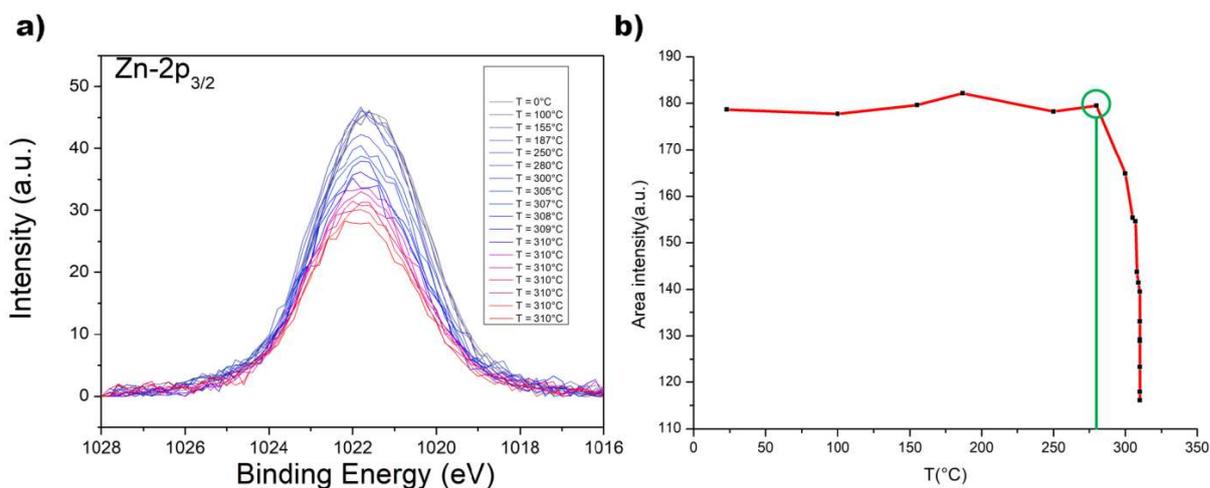


Figura 4.20: a) Espectro de Zn $2p_{3/2}$ a diferentes temperaturas. b) Área da intensidade em função da temperatura.

A figura 4.20 mostra que a intensidade do pico diminui conforme a temperatura aumenta. A intensidade se mantém estável até atingir 285°C, após o que ocorre uma queda significativa, indicando a perda de estabilidade do filme de ZnS e a degradação da estrutura do material. Esses resultados sugerem que o material apresenta boa estabilidade térmica, mantendo sua integridade até atingir altas temperaturas (285 °C).

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A técnica de GSMBE foi utilizada com sucesso para o crescimento epitaxial de um filme ultrafino de ZnS sobre superfícies metálicas. No nosso caso, o filme foi crescido sobre Ag(111), enquanto no artigo de Xingyi [52], o crescimento ocorreu sobre Au(111). Dessa forma, o ZnS, no regime de filmes ultrafinos, se mostra um material promissor para ser depositado sobre substratos metálicos, em particular para Ag(111) e Au(111), que apresentam parâmetros de rede compatíveis com um crescimento epitaxial de ZnS(0001).

Na metodologia 1 de “Crescimento à T_{amb} ”, por meio de XPS, observamos a formação de ZnS e conseguimos reproduzir o artigo do Xingyi [52], utilizando a mesma abordagem de crescimento, porém agora sobre um substrato de Ag(111). Nesse processo, identificamos a presença de três reconstruções distintas. Imagens de LEED e simulações de XPD revelaram que a estrutura ZnS(3×3) é a predominante, apresentando uma rede semelhante à obtida pelo artigo do Xingyi [52]. Além disso, as imagens de LEED e STM mostraram a coexistência das reconstruções ZnS(1×1) e ZnS(2×2). No entanto, por meio de XPS, verificamos que esse crescimento resultou em uma alta concentração de Zn, o que dificultou a adsorção e a reação química do S com o Zn, além de favorecer a formação de estruturas desordenadas.

Quanto à formação do ZnS, observamos que, à temperatura ambiente, o ZnS não reage quimicamente com a superfície de Ag(111), sendo necessário aquecer a amostra. A formação do filme ocorre somente acima de 200°C.

Na metodologia 2 de “Crescimento à Quente”, utilizando uma abordagem inédita na literatura para o ZnS. Foi comprovada, por meio de XPS a formação de ZnS. Imagens de STM indicam que conseguimos obter um filme mais ordenado, com um crescimento de maior qualidade. Além disso, os resultados de XPS mostraram uma proporção Zn/S próxima de 1. As imagens de LEED e STM revelaram a formação predominante da reconstrução ZnS(2×2), sugerindo que o material pode ter desenvolvido uma rede Kagomé, uma estrutura frequentemente associada a propriedades eletrônicas notáveis, como comportamentos exóticos em materiais bidimensionais.

Quanto à estabilidade térmica, o filme ultrafino de ZnS demonstrou ser estável até atingir temperaturas de aproximadamente 285°C. Dessa forma, o filme de ZnS se mostrou altamente estável em temperaturas típicas para a maior parte das aplicações possíveis deste material, pelo menos em ambiente de UHV.

Algumas das perspectivas futuras envolvem:

- Verificar a compatibilidade de heteroestruturas de ZnS/Zn), como por exemplo a estrutura "sanduíche" de filmes finos de ZnS/ZnO/ZnS [102], dado que a literatura apresenta exemplos de sucesso de crescimento de heteroestruturas, pois esses materi-

ais podem servir como base para dispositivos eletrônicos e óticos. [103] [104]

- Repetir os experimentos utilizando a 'Metodologia de Crescimento à Quente' e realizar caracterizações de XPD com radiação síncrotron, a fim de obter um padrão de difração mais resolvido e, assim, determinar com maior precisão a estrutura de superfície (distância interplanar, terminação, etc). Além disso, é importante verificar se a estrutura formada é de fato uma rede Kagomé.
- Investigar se o filme de ZnS crescido oxida quando exposto a condições fora do ambiente de UHV, a fim de avaliar sua estabilidade e comportamento em atmosferas normais.
- Obter a estrutura eletrônica do filme fino de ZnS por ARPES (*Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy*) para investigar se o *band gap* sofre alterações, como aumento ou diminuição, e verificar se ele se torna indireto em determinadas condições. Além disso, explorar a possibilidade de sondar estados de superfície associados à reconstrução (2×2) da estrutura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Sze, S. M. *Semiconductor Devices: Physics and Technology* (Wiley, Hoboken, NJ, 2007), 2nd edn.
- [2] Streetman, B. G. & Banerjee, S. *Solid State Electronic Devices* (Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2000), 5th edn.
- [3] Liu, H. & Zhang, X. Transition metal chalcogenides: Synthesis, properties, and applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **109**, 1–28 (2016).
- [4] Khamala, B. *et al.* Calculated electronic, transport, and bulk properties of zinc-blende zinc sulphide (zb-zns). *Computational Condensed Matter* **6**, 18–23 (2016).
- [5] Sonawane, H., Deore, J., Rajshri, S. & Chavan, P. Synthesis of zns nanomaterials and their applications via green approaches: an overview. *BioNanoScience* **13**, 879–890 (2023).
- [6] Tran, T. *et al.* Photoluminescence properties of zns epilayers. *Journal of applied physics* **81**, 2803–2809 (1997).
- [7] Chakrabarti, A. & Alessandri, E. Syntheses, properties, and applications of zns-based nanomaterials. *Applied Nano* **5**, 116–142 (2024). URL <https://www.mdpi.com/2673-3501/5/3/10>.
- [8] Hernández-Calderón, V. *et al.* Cds/zns bilayer thin films used as buffer layer in 10 percent-efficient cu₂znsnse₄ solar cells. *ACS Applied Energy Materials* (2020).
- [9] Cerezo, L. *et al.* Increasing the h₂ production rate of zns (en) x hybrid and zns film by photoexfoliation process. *International Journal of Hydrogen Energy* **47**, 22403–22414 (2022).
- [10] He, Y. *et al.* based zns: Cu alternating current electroluminescent devices for current humidity sensors with high-linearity and flexibility. *Sensors* **19**, 4607 (2019).
- [11] He, J. H. *et al.* Zns/silica nanocable field effect transistors as biological and chemical nanosensors. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 12152–12156 (2007).
- [12] Nadeem, M. & Ahmed, W. Optical properties of zns thin films. *Turkish Journal of Physics* **24**, 651–659 (2000).
- [13] Khan, A. U. *et al.* Effect of the source-to-substrate distance on structural, optoelectronic, and thermoelectric properties of zinc sulfide thin films. *Materials* (2022).

- [14] Najim, A. *et al.* A comparative study of the structural and optical properties of zns films deposited by spray-pyrolysis technique. *Crystal Research and Technology* (2023).
- [15] Ho, I. H. *et al.* Ultrathin tin epitaxial films as transparent conductive electrodes. *ACS Applied Materials & Interfaces* **14**, 16839–16845 (2022).
- [16] Toma, O. *et al.* Physical properties of rf-sputtered zns and znse thin films used for double-heterojunction zns/znse/cdte photovoltaic structures. *Applied Surface Science* **478**, 831–839 (2019).
- [17] Cammarata, R. C. Surface and interface stress effects in thin films. *Progress in Surface Science* **46**, 1–38 (1994). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0079681694900051>.
- [18] Liu, B.-H., Boscoboinik, J. A., Cui, Y., Shaikhutdinov, S. & Freund, H.-J. Stabilization of ultrathin zinc oxide films on metals: Reconstruction versus hydroxylation. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 7842–7847 (2015).
- [19] Barnasas, A. *et al.* Quantum confinement effects of thin zno films by experiment and theory. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **120**, 114072 (2020).
- [20] Bennett, E. *et al.* Size dependent optical properties and structure of zns nanocrystals prepared from a library of thioureas. *Chemistry of Materials* **34**, 706–717 (2022).
- [21] Haque, F. *et al.* Growth optimization of zns thin films by rf magnetron sputtering as prospective buffer layer in thin film solar cells. *Chalcogenide Lett* **11**, 189–197 (2014).
- [22] Jiang, C. *et al.* Mechanical properties of robust ultrathin silk fibroin films. *Advanced functional materials* **17**, 2229–2237 (2007).
- [23] van Zanten, J. H., Wallace, W. E. & Wu, W.-I. Effect of strongly favorable substrate interactions on the thermal properties of ultrathin polymer films. *Physical Review E* **53**, R2053 (1996).
- [24] Woods-Robinson, R. *et al.* Wide band gap chalcogenide semiconductors. *Chemical Reviews* **120**, 4007–4055 (2020). URL <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00600>. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00600>.
- [25] Yadav, D. S. & Singh, D. V. Static and dynamical properties of ii–vi and iii–v group binary solids. *Physica Scripta* **85**, 015701 (2011). URL <https://dx.doi.org/10.1088/0031-8949/85/01/015701>.
- [26] Sayetat, F., Ghedira, M., Chenavas, J. & Marezio, M. Correlations between crystallographic data and physical properties at the 240k and 80k phase transitions in stoichiometric bavs3. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **15**, 1627 (1982).

- [27] Skinner, B. J. Unit-cell edges of natural and synthetic sphalerites. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* **46**, 1399–1411 (1961).
- [28] Brafman, O. & Mitra, S. S. Raman effect in wurtzite- and zinc-blende-type zns single crystals. *Phys. Rev.* **171**, 931–934 (1968). URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.171.931>.
- [29] Porta, F. A. L. *et al.* An experimental and theoretical investigation on the optical and photocatalytic properties of zns nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **103**, 179–189 (2017). URL <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:99932184>.
- [30] Tiwary, C., Kumbhakar, P., Mitra, A. & Chattopadhyay, K. Synthesis of wurtzite-phase zns nanocrystal and its optical properties. *Journal of luminescence* **129**, 1366–1370 (2009).
- [31] Qadri, S. *et al.* Size-induced transition-temperature reduction in nanoparticles of zns. *Physical Review B* **60**, 9191 (1999).
- [32] Skinner, B. J. Unit-cell edges of natural and synthetic sphalerites. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* **46**, 1399–1411 (1961).
- [33] Mloszewski, M., Saha, A. & Nuffield, E. Manganoan ferroan wurtzite from llallagua, bolivia (ii). *The Canadian Mineralogist* **6**, 136–139 (1957).
- [34] Chao, G. Y. & Gault, R. A. The occurrence of two rare polytypes of wurtzite, 4h and 8h, at mont saint-hilaire, quebec. *The Canadian Mineralogist* **36**, 775–778 (1998).
- [35] Evans Jr, H. T. & McKnight, E. T. New wurtzite polytypes from joplin, missouri. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* **44**, 1210–1218 (1959).
- [36] Arandhara, G., Bora, J. & Saikia, P. Effect of ph on the crystallite size, elastic properties and morphology of nanostructured zns thin films prepared by chemical bath deposition technique. *Materials Chemistry and Physics* **241**, 122277 (2020).
- [37] Li, L. *et al.* Theoretical insight into faceted zns nanowires and nanotubes from interatomic potential and first-principles calculations. *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 3509–3514 (2008).
- [38] Alivisatos, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. *science* **271**, 933–937 (1996).
- [39] Zhao, Y., Zhang, Y., Zhu, H., Hadjipanayis, G. C. & Xiao, J. Q. Low-temperature synthesis of hexagonal (wurtzite) zns nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **126**, 6874–6875 (2004).

- [40] Zhou, H., Fan, T., Zhang, D., Guo, Q. & Ogawa, H. Novel bacteria-templated sonochemical route for the in situ one-step synthesis of zns hollow nanostructures. *Chemistry of Materials* **19**, 2144–2146 (2007).
- [41] Joo, J. *et al.* Generalized and facile synthesis of semiconducting metal sulfide nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **125**, 11100–11105 (2003). URL <https://doi.org/10.1021/ja0357902>. PMID: 12952492, <https://doi.org/10.1021/ja0357902>.
- [42] Paul, S., Ghosh, S. & De, S. K. Efficient charge separation in plasmonic zns@sn:zno nanoheterostructure: Nanoscale kirkendall effect and enhanced photophysical properties. *Langmuir* **34**, 4324–4339 (2018). URL <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00442>. PMID: 29571262, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00442>.
- [43] Xia, Y. *et al.* One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications. *Advanced materials* **15**, 353–389 (2003).
- [44] Moore, D. & Wang, Z. L. Growth of anisotropic one-dimensional zns nanostructures. *Journal of Materials Chemistry* **16**, 3898–3905 (2006).
- [45] Fang, X. *et al.* Zns nanostructures: From synthesis to applications. *Progress in Materials Science* **56**, 175–287 (2011). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642510000666>.
- [46] Fiori, G. *et al.* Electronics based on two-dimensional materials. *Nature nanotechnology* **9**, 768–779 (2014).
- [47] Sangwan, V. K. & Hersam, M. C. Electronic transport in two-dimensional materials. *Annual review of physical chemistry* **69**, 299–325 (2018).
- [48] Nasr, T. B., Kamoun, N., Kanzari, M. & Bennaceur, R. Effect of ph on the properties of zns thin films grown by chemical bath deposition. *Thin solid films* **500**, 4–8 (2006).
- [49] Fang, J. *et al.* Mocvd growth of non-epitaxial and epitaxial zns thin films. *Applied surface science* **70**, 701–706 (1993).
- [50] Arthur, J. R. Molecular beam epitaxy. *Surface science* **500**, 189–217 (2002).
- [51] Panish, M. B. & Temkin, H. *Gas source molecular beam epitaxy: growth and properties of phosphorus containing III-V heterostructures*, vol. 26 (Springer Science & Business Media, 2013).

- [52] Deng, X., Sorescu, D. C. & Lee, J. Single-layer zns supported on au(111): A combined xps, leed, stm and dft study. *Surface Science* **658**, 9–14 (2017). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602816306914>.
- [53] Kassim, A., Nagalingam, S., Min, H. S. & Karrim, N. Xrd and afm studies of zns thin films produced by electrodeposition method. *Arabian Journal of Chemistry* **3**, 243–249 (2010). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535210000596>.
- [54] Yu, W., Wang, X., Li, C. & Xiao, L. Interface of zns single sheet and substrates: a first-principles study. *Surface and Interface Analysis* **49**, 615–619 (2017). URL <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sia.6200>. <https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/sia.6200>.
- [55] Zangwill, A. *Physics at Surfaces* (Cambridge University Press, 1988).
- [56] Wang, Y., Chen, W. J. & Zheng, Y. Ultrathin ferroelectric films: Growth, characterization, physics and applications. *Materials* **7**, 6377–6485 (2014).
- [57] Pan, Q. *et al.* Reactivity of ultra-thin zno films supported by ag (111) and cu (111): a comparison to zno/pt (111). *Catalysis letters* **144**, 648–655 (2014).
- [58] Maradj, H. *et al.* Structure of a zn monolayer on ag(111) and ag(110) substrates: An aes, leed and stm study. *Surface Science* **684**, 44–51 (2019). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602818310926>.
- [59] Ohgushi, K., Murakami, S. & Nagaosa, N. Spin anisotropy and quantum hall effect in the kagomé lattice: Chiral spin state based on a ferromagnet. *Physical Review B* **62**, R6065 (2000).
- [60] Jiang, H.-C., Devereaux, T. & Kivelson, S. Holon wigner crystal in a lightly doped kagome quantum spin liquid. *Physical Review Letters* **119**, 067002 (2017).
- [61] Ku, H., Meisner, G., Acker, F. & Johnston, D. Superconducting and magnetic properties of new ternary borides with the ceco3b2-type structure. *Solid State Communications* **35**, 91–96 (1980).
- [62] Howlader, S., Ramachandran, R., Singh, Y., Sheet, G. *et al.* Domain structure evolution in the ferromagnetic kagome-lattice weyl semimetal co3sn2s2. *Journal of Physics: Condensed Matter* **33**, 075801 (2020).
- [63] Kong, D. *et al.* Strain engineering of magnetic anisotropy in the kagome magnet fe3sn2. *ACS nano* (2024).

- [64] Sun, Z. *et al.* Observation of topological flat bands in the kagome semiconductor nb3cl8. *Nano Letters* **22**, 4596–4602 (2022).
- [65] Yan, L. *et al.* Two-dimensional metal–organic framework on superconducting nbse2. *ACS nano* **15**, 17813–17819 (2021).
- [66] Paavilainen, S., Ropo, M., Nieminen, J., Akola, J. & Rasanen, E. Coexisting honeycomb and kagome characteristics in the electronic band structure of molecular graphene. *Nano letters* **16**, 3519–3523 (2016).
- [67] Jung, Y., Zhou, Y. & Cha, J. J. Intercalation in two-dimensional transition metal chalcogenides. *Inorganic Chemistry Frontiers* **3**, 452–463 (2016).
- [68] Zhang, Z.-M. *et al.* Self-intercalated 1t-fese2 as an effective kagome lattice. *Nano Letters* **23**, 954–961 (2023). URL <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c04362>. PMID: 36706049, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c04362>.
- [69] Zhang, L., Szargan, R. & Chasse, T. Electron-diffraction and spectroscopical characterisation of ultrathin zns films grown by molecular beam epitaxy on gap (0 0 1). *Applied surface science* **227**, 261–267 (2004).
- [70] Öznülüer, T., Erdoğan, İ. & Demir, Ü. Electrochemically induced atom-by-atom growth of zns thin films: A new approach for zns co-deposition. *Langmuir* **22**, 4415–4419 (2006).
- [71] Urakawa, Y. & Gleason, K. K. Tunable photoluminescence via thermally evaporated zns ultra thin films. *Journal of Coating Science and Technology* (2014).
- [72] Jr., J. T. Y. *Experimental Innovations in Surface Science -A guide to Practical Laboratory Methods and Instruments* (Springer, 2015).
- [73] Pokropivny, V. & Skorokhod, V. Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science. *Materials Science and Engineering: C* **27**, 990–993 (2007). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0928493106003353>.
- [74] Mekuye, B. & Abera, B. Nanomaterials: An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. *Nano Select* **4**, 486–501 (2023). URL <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/nano.202300038>.
- [75] Abid, N. *et al.* Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* **300**, 102597 (2022). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868621002384>.

- [76] Herman, M. A. Approaches to understanding mbe growth phenomena. *Thin solid films* **267**, 1–14 (1995).
- [77] Arthur, J. R. Molecular beam epitaxy. *Surface Science* **500**, 189–217 (2002). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602801015254>.
- [78] do Amaral, G. M. *et al.* Epitaxial growth, electronic hybridization and stability under oxidation of monolayer mos2 on ag(111). *Applied Surface Science* **538**, 148138 (2021). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433220328956>.
- [79] Franchi, S. Chapter 1 - molecular beam epitaxy: fundamentals, historical background and future prospects. In Henini, M. (ed.) *Molecular Beam Epitaxy*, 1–46 (Elsevier, Oxford, 2013). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123878397000014>.
- [80] Kolasinski, K. W. *Surface science: foundations of catalysis and nanoscience* (John Wiley & Sons, 2012).
- [81] Rovida, G. & Pratesi, F. Sulfur overlayers on the low-index faces of silver. *Surface Science* **104**, 609–624 (1981).
- [82] Alfonso, D. R. First-principles studies of h2s adsorption and dissociation on metal surfaces. *Surface Science* **602**, 2758–2768 (2008).
- [83] Pardis Simon, V. G. B.-M. . R. W. *Springer Handbook of Inorganic Chemistry* (Springer Nature, 2022).
- [84] Hüfner, S. *Photoelectron spectroscopy: principles and applications* (Springer Science & Business Media, 2013).
- [85] Scientific, T. F. Carbon - non-metal - periodic table. URL <https://www.thermofisher.com/br/en/home/materials-science/learning-center/periodic-table/non-metal/carbon.html>. Acesso em: 27 fev. 2025.
- [86] Jhon F. Moulder, P. E. S., William F. Stickle. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin Elmer Corporation, 1992).
- [87] Chen, Y. *et al.* Convergence and reliability of the rehr-albers formalism in multiple-scattering calculations of photoelectron diffraction. *Physical Review B* **58**, 13121 (1998).
- [88] Rehr, J. J. & Albers, R. C. Scattering-matrix formulation of curved-wave multiple-scattering theory: Application to x-ray-absorption fine structure. *Physical Review B* **41**, 8139 (1990).

- [89] Hove, M. A. V. Mscd package home page. https://www.icts.hkbu.edu.hk/VanHove_files/mscd/mscdpack.html.
- [90] Viana, M., Muino, R. D., Soares, E., Van Hove, M. & De Carvalho, V. Global search in photoelectron diffraction structure determination using genetic algorithms. *Journal of Physics: Condensed Matter* **19**, 446002 (2007).
- [91] VanHove, M. A., Weinberg, W. H. & Chan, C.-M. *Low-energy electron diffraction: experiment, theory and surface structure determination*, vol. 6 (Springer Science & Business Media, 2012).
- [92] dos Reis, D., Negreiros, E., de Carvalho, V. & Soares, E. Geometry of the au(110)-(1×2) missing-row clean surface: A new leed and dft study. *Surface Science* **604**, 568–573 (2010). URL <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039602809008048>.
- [93] Henzler, M. Leed studies of surface imperfections. *Applications of Surface Science* **11**, 450–469 (1982).
- [94] Hofmann, P. *Surface Physics: An Introduction* (Phillip Hofmann, 2013).
- [95] Human, D. *et al.* Low energy electron diffraction using an electronic delay-line detector. *Review of scientific instruments* **77** (2006).
- [96] Yee, S. *Design of a Scanning Tunneling Microscope*. Ph.D. thesis, The Ohio State University (2007).
- [97] Davenschot, J. H. *Investigating local scanning tunneling spectroscopy work function measurements as an alternative to ultraviolet photoelectron spectroscopy work function measurements* (Faculty of Electrical Engineering, Mathematics and Computer Science, University of Twente, 2019).
- [98] Chen, C. J. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy* (Oxford University Press, 1994).
- [99] Lounis, S. *Theory of Scanning Tunneling Microscopy* (Forschungszentrum Julich, 2014).
- [100] Mironov, V. L. *Fundamentals of Scanning Probe Microscopy* (Russian academy of sciences institute for physics of microstructures, 2004).
- [101] Szabo, J. Light metal propellant hall thrusters. In *31st International Electric Propulsion* (2009).

-
- [102] Hwang, J.-Y. *et al.* Control of zno thin film surface by zns passivation to enhance photoluminescence. *Thin Solid Films* **520**, 1832–1836 (2012).
- [103] Zhang, X. *et al.* Zno nanosheets with atomically thin zns overlayers for photocatalytic water splitting. *Journal of Materials Chemistry A* **6**, 9057–9063 (2018).
- [104] Trung, D. *et al.* Synthesis, structural and optical properties of zns/zno heterostructure-alloy hexagonal micropyrramids. *Optical Materials* **125**, 112077 (2022).