

Thiago Carvalho Ribeiro

**Síntese e Caracterização de Filmes Finos e Nanoestruturas  
de SnS**

2019

Thiago Carvalho Ribeiro

## **Síntese e Caracterização de Filmes Finos e Nanoestruturas de SnS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências

Orientador: Andre Santarosa Ferlauto  
Coorientador: Myriano Henriques de Oliveira Júnior

Belo Horizonte  
2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

R484s    Ribeiro, Thiago Carvalho.  
          Síntese e caracterização de filmes finos e nanoestruturas de SnS / Thiago  
Carvalho Ribeiro. – 2019.  
          73f., enc. : il.

          Orientador: Andre Santarosa Ferlauto.  
          Coorientador: Myriano Henriques de Oliveira Júnior.  
          Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,  
Departamento de Física.  
          Bibliografia: f. 61-68.

          1. Filmes finos. 2. Nanoestrutura. 3. Microscopia.  
          I. Título. II. Ferlauto, Andre Santarosa. III. Universidade Federal de Minas  
Gerais, Departamento de Física.

CDU – 539.23(043)



Universidade Federal de Minas Gerais  
Instituto de Ciências Exatas  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Caixa Postal 702  
30.123-970 Belo Horizonte - MG - Brasil

Telefone (xx) (31) 3499 5637  
(xx) (31) 3499 5633  
Fax (xx) (31) 3499 5688  
(xx) (31) 3499 5600  
e-mail pgfisica@fisica.ufmg.br

**ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 622ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DEFENDIDA POR THIAGO CARVALHO RIBEIRO**, orientado pelo professor André Santarosa Ferlauto e coorientado pelo professor Myriano Henriques de Oliveira Junior para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA**. Às 09:00 horas de quatorze de março de 2019, na sala 4129 do Departamento de Física da UFMG, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **André Santarosa Ferlauto** (Orientador - CECS/UFABC), **Myriano Henriques de Oliveira Junior** (Coorientador - Departamento de Física/UFMG), **Rodrigo Gribel Lacerda** (Departamento de Física/UFMG) e **Rogério Magalhães Paniago** (Departamento de Física/UFMG) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo o bacharel **THIAGO CARVALHO RIBEIRO** à arguição de seu trabalho de dissertação, que recebeu o título de "**Síntese e Caracterização de Filmes Finos e Nanoestruturas de SnS**". Às 14:00 horas do mesmo dia o candidato fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação do candidato.

Belo Horizonte, 14 de março de 2019.

Prof. André Santarosa Ferlauto  
Orientador do estudante  
CECS/UFABC

  
Prof. Myriano Henriques de Oliveira Junior  
Coorientador do estudante  
DF/UFMG  
Prof. Rodrigo Gribel Lacerda  
Departamento de Física/UFMG  
Prof. Rogério Magalhães Paniago  
Departamento de Física/UFMG

Candidato

# Agradecimentos

À minha família, por incentivar e apoiar meus estudos.

Aos meus orientadores, André e Myriano pelas grandes contribuições dadas para realização desse trabalho.

Aos meus companheiros do Laboratório de Nanomateriais.

Ao Sérgio, pelos conselhos e ajuda fundamental na montagem experimental.

Aos funcionários da oficina mecânica do DF.

Aos amigos, por ajudar minha caminhada até aqui ter sido mais agradável.

Às agências de fomento, Fapemig, CAPES e CNPq, por financiar esse trabalho.

# Resumo

Neste trabalho estudamos a síntese e as propriedades de filmes e nanoestruturas de SnS obtidos por um método simples de deposição por fase de vapor sob pressão controlada. Primeiramente, tratamos o pó comercial de SnS termicamente para eliminar as fases indesejadas, SnS<sub>2</sub> e Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Para demonstrar a purificação do pó comparamos os padrões de difração de raios X medidos para o pó sem tratamento e tratado com a referência. Posteriormente, sintetizamos amostras com diferentes configurações de temperatura e obtivemos estruturas de SnS com morfologias distintas. Sendo o crescimento dos cristais isolados favorecido por um pequeno gradiente de temperatura e os filmes por um grande gradiente de temperatura entre as regiões de sublimação e deposição do material, podendo haver crescimento dos dois tipos morfológicos em uma mesma amostra. Sintetizamos também grãos isolados com formatos atípicos semicirculares que no geral possuem espessura menor que dos cristais ortorrômnicos característicos. Realizamos estudos sobre o formato e orientação cristalográfica dos cristais ortorrômnicos isolados a partir das imagens de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energias superficiais dos planos cristalinos do SnS. Utilizamos a espectroscopia Raman para identificar a fase das amostras sintetizadas. Além disso a técnica de espectroscopia Raman polarizada nos ajudou a confirmar a orientação cristalográfica dos cristais isolados.

**Palavras-chave:** SnS, deposição por fase de vapor, material 2D, célula solar.

# Abstract

In this work, we studied the synthesis and properties of SnS films and nanostructures obtained by a simple method of deposition by vapor phase under controlled pressure. First, we treated the commercial SnS powder thermally to eliminate undesired phases, SnS<sub>2</sub> and Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. To demonstrate the purification of the powder we compared the X-ray diffraction patterns measured for the untreated powder, treated and the reference. Subsequently, we synthesized samples with different temperature configurations and obtained SnS structures with different morphologies. We observed that the growth of the isolated crystals is favored by a small temperature gradient and the films by a large temperature gradient between the sublimation and deposition regions of the deposition chamber, and the two morphological types can grow in the same sample. We also synthesized isolated grains with atypical semicircular shapes that are generally thinner than orthorhombic crystals. We carried out studies on the crystallographic shape and orientation of orthorhombic crystals isolated from the optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and surface energies of the crystalline planes of the SnS. We used Raman spectroscopy to identify the phase of the synthesized samples. In addition, the polarized Raman spectroscopy technique helped us confirm the crystallographic orientation of the isolated crystals.

**Keywords:** SnS, deposition by vapor phase, 2D material, solar cell.



# Sumário

|                                                                                |           |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>                                                     | <b>15</b> |
| <b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                                          | <b>17</b> |
| 2.1. SISTEMA SN-S .....                                                        | 17        |
| 2.2. PROPRIEDADES DO SNS .....                                                 | 19        |
| 2.3. CÉLULAS SOLARES DE SNS .....                                              | 24        |
| 2.4. CRESCIMENTO DE SNS, FILMES FINOS E NANOESTRUTURAS .....                   | 26        |
| 2.5. CRESCIMENTO DE CRISTAIS .....                                             | 31        |
| 2.5.1. DEPOSIÇÃO NA FASE VAPOR .....                                           | 31        |
| 2.5.2. SUPERSATURAÇÃO .....                                                    | 32        |
| 2.5.3. CONSTRUÇÃO DE WULFF.....                                                | 33        |
| <b>3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS .....</b>                                    | <b>35</b> |
| 3.1. TRATAMENTO TÉRMICO DO PÓ PRECURSOR .....                                  | 35        |
| 3.2. MÉTODO DE CRESCIMENTO.....                                                | 37        |
| 3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....                                          | 38        |
| 3.3.1. ESPECTROSCOPIA DE ESPALHAMENTO RAMAN .....                              | 38        |
| 3.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....                          | 40        |
| 3.3.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X .....                                               | 42        |
| <b>4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....</b>                                       | <b>45</b> |
| 4.1. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....                                              | 45        |
| 4.1.1. SÉRIE COM GRANDE VARIAÇÃO DE TEMPERATURA ENTRE AS ZONAS DO FORNO .....  | 45        |
| 4.1.2. SÉRIE COM PEQUENA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA ENTRE AS ZONAS DO FORNO ..... | 50        |
| 4.1.3. GRÃOS ATÍPICOS.....                                                     | 56        |
| <b>5. CONCLUSÕES .....</b>                                                     | <b>60</b> |
| <b>REFERÊNCIAS.....</b>                                                        | <b>61</b> |

**ANEXOS ..... 69**

**ANEXO A – AMOSTRAS SINTETIZADAS..... 71**

# Lista de figuras

- Figura 1. Diagrama de fase do sistema Sn-S sob pressão atmosférica para (a) gama completa de S e (b) focado na porcentagem 45-75% de S para uma gama de temperatura de 550-900°C. Imagem reproduzida de [17].\_\_ 18
- Figura 2. Diagrama de fases do sistema Sn-S sob pressão (a) 1 bar, (b) 1 mbar e (c)  $10^{-3}$  mbar, com L e G sendo a fase líquida e vapor, respectivamente. Imagem reproduzida de [18]. \_\_\_\_\_ 18
- Figura 3. Entalpia de formação para os sulfetos de estanho como função do teor de enxofre. Imagem reproduzida de [19].\_\_\_\_\_ 19
- Figura 4. Estrutura cristalina do SnS vista ao longo do eixo b. \_\_\_\_\_ 20
- Figura 5. Estrutura de bandas calculada para um cristal de SnS (bulk). A linha tracejada mostra o o nível de Fermi do material e as setas vermelha e azul os gaps de energia indireto ( $\sim 1,1$  eV) e direto ( $\sim 1,3$  eV) respectivamente. Imagem adaptada de [29].\_\_\_\_\_ 21
- Figura 6. Curva predita teoricamente por Shockley e Queisser[38] para eficiência máxima de células solares que usam uma única junção pn com uma radiação solar AM1.5. A região hachurada indica a faixa de gap de energia limitado pelos gaps de energia indireto (1,1 eV) e direto (1,3 eV) do SnS. Imagem adaptada de [42]. \_\_\_\_\_ 22
- Figura 7. Eixo da esquerda: Coeficiente de absorção do SnS com 1200 nm de espessura (linha preta) em uma faixa de comprimentos de onda entre 250-1100 nm. Eixo direito: Curvas coloridas mostram a porcentagem de fótons absorvidos em função do número de camadas de SnS com diferentes espessuras. Curva amarela: 10  $\mu\text{m}$ ; curva roxa: 1200 nm; curva azul: 500 nm; curva vermelha: 100 nm. Imagem reproduzida de [13]. \_\_\_\_\_ 22
- Figura 8. Pressão de equilíbrio versus temperatura da fonte de SnS, mostrando a evaporação congruente. As linhas contínuas em cor cinza são curvas experimentais da pressão de vapor do SnS(g) medidas anteriormente. As linhas coloridas com símbolos indicam as pressões de vapor medidas por Buonassisi et al. com a linha azul e vermelha mostrando a pressão de vapor estimada para  $\alpha_e = 1$  e  $\alpha_e = 0,34$ , respectivamente. Imagem reproduzida de [13]. \_\_\_\_\_ 23
- Figura 9. Esquema representativo de uma célula solar típica de SnS baseada na junção de dois semicondutores tipo n e p, limitados pelos eletrodos. \_\_\_\_\_ 24
- Figura 10. Esquema representativo do processo de CVT. A parte vermelha das barras mostra a região com temperatura mais alta e a parte azul temperatura mais baixa. Os cristais estão representados em amarelo na parte direita da ampola e parte esquerda em preto os componentes sólidos. Imagem reproduzida de [51].\_\_ 27
- Figura 11. Esquema representativo do sistema de spray pirólise. Imagem reproduzida de [55]. \_\_\_\_\_ 27
- Figura 12. Esquema representativo do sistema de deposição eletroquímica. Imagem reproduzida de [5]. \_\_\_\_\_ 28
- Figura 13. Esquema representativo do sistema de deposição de Bridgman-Stockbarger. Imagem reproduzida de [63]. \_\_\_\_\_ 29
- Figura 14. Esquema representativo do sistema de deposição por pulverização catódica. Imagem reproduzida de [64]. \_\_\_\_\_ 29

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 15. Esquema representativo do sistema de deposição na fase vapor de SnS. Imagem reproduzida de [65].                                                                                                                                                                                               | 30 |
| Figura 16. Representação esquemática da deposição na fase vapor.                                                                                                                                                                                                                                          | 33 |
| Figura 17. Esquema representativo da construção de Wulff para determinar a forma de equilíbrio dos cristais (seção transversal). A linha contínua representa a curva de energia superficial $\gamma$ em função do ângulo e a linha tracejada a forma de equilíbrio dos cristais. Imagem adaptada de [72]. | 34 |
| Figura 18. Foto do forno tubular (OTF – 1200X) utilizado para síntese das amostras.                                                                                                                                                                                                                       | 35 |
| Figura 19. Padrões de difração do pó de SnS referência (software Mercury), sem tratamento térmico e tratado termicamente. Linhas pontilhadas verticais vermelhas são referentes aos picos do SnS e as linhas azuis referentes as outras fases SnS <sub>2</sub> e Sn <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .         | 36 |
| Figura 20. Gráfico da análise realizada pelo LabCri que confirma a pureza do pó de SnS após o tratamento térmico.                                                                                                                                                                                         | 37 |
| Figura 21. Representação esquemática do arranjo experimental para crescimento das amostras de SnS. Imagem adaptada de [74].                                                                                                                                                                               | 37 |
| Figura 22. Representação esquemática dos processos de espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes. Imagem adaptada de [76].                                                                                                                                                                   | 38 |
| Figura 23. (a) Diagramas dos modos vibracionais Ag e B <sub>3g</sub> das moléculas de SnS. Imagem adaptada de [77] (b) Espectro Raman típico de uma nanoestrutura de SnS.                                                                                                                                 | 39 |
| Figura 24. Elétrons secundários espalhados inelasticamente (esquerda), $E_{C1} > E_{C2}$ . Elétrons retroespalhados elasticamente (direita) $E_{C1} > E_{C1}$ . Imagem adaptada de [79].                                                                                                                  | 41 |
| Figura 25. Representação esquemática do MEV. Imagem reproduzida de [80].                                                                                                                                                                                                                                  | 41 |
| Figura 26. (a) Padrão de difração característico gerado por raios X. A radiação com banda larga contínua com linhas estreitas sobrepostas. (b) Esquema representativo dos níveis de energia e transições eletrônicas prováveis. Imagem reproduzida de [81].                                               | 43 |
| Figura 27. Representação esquemática da diferença de caminho percorrida pelos raios X incidente em planos cristalinos paralelos. Imagem reproduzida de [82].                                                                                                                                              | 43 |
| Figura 28. Esquema representativo da montagem experimental da medida de difração de raios X. Imagem reproduzida de [83].                                                                                                                                                                                  | 44 |
| Figura 29. Perfil térmico do forno junto à posição da barca contendo o pó precursor de SnS e dos substratos utilizados para deposição.                                                                                                                                                                    | 46 |
| Figura 30. Espectros Raman dos filmes e cristais das amostras 1, 2 e 3.                                                                                                                                                                                                                                   | 47 |
| Figura 31. Imagens MEV de diferentes regiões de uma amostra típica desta série.                                                                                                                                                                                                                           | 48 |
| Figura 32. Imagens de microscopia óptica mostrando a variação do tamanho dos cristais (superior) e MEV mostrando a variação rugosidade dos filmes (inferior) em relação a distância entre os substratos e a barca contendo o SnS.                                                                         | 49 |
| Figura 33. Imagens de MEV dos filmes com variação na rugosidades para diferentes distâncias entre a fonte de SnS e os substratos (a) 5 cm (b) 10 cm e (c) 25 cm. Imagem reproduzida de [87].                                                                                                              | 49 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <i>Figura 34. Imagens de MEV dos filmes com variação da rugosidade em relação a temperatura substratos (a)300°C (b)325°C e (c)350°C. Imagem reproduzida de [88].</i>                                                                                                                                                                                                                                    | 50 |
| <i>Figura 35. Perfil térmico do forno junto à posição da barca contendo o pó precursor de SnS e dos substratos utilizados para deposição.</i>                                                                                                                                                                                                                                                           | 51 |
| <i>Figura 36. Espectros Raman dos cristais das amostras 4, 5 e 6.</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 52 |
| <i>Figura 37. Imagens MEV de diferentes regiões de uma amostra típica desta série.</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 52 |
| <i>Figura 38. Cristais de SnS com formato ortorrômbico.</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 53 |
| <i>Figura 39. Imagens de microscopia óptica dos grãos de SnS crescidos sobre substrato de mica. Imagem superior foi obtida pelo modo de reflexão e a imagem inferior pelo modo de transmissão do microscópio. Imagem reproduzida de [19].</i>                                                                                                                                                           | 53 |
| <i>Figura 40. (a) Construção de Wulff para os cristais de SnS baseada nos valores energias superficiais apresentados na Tabela 4. (b) Cristal típico de SnS.</i>                                                                                                                                                                                                                                        | 54 |
| <i>Figura 41. (a) Cristal típico de SnS com indicação dos planos cristalinos e ângulos das quinas do cristal. (b) Estrutura do SnS simulada pelo software Mercury com indicação dos planos cristalinos e dos ângulos entre eles.</i>                                                                                                                                                                    | 55 |
| <i>Figura 42.(a) Espectro Raman polarizado com polarização da luz incidente paralela a luz espalhada medido pelo Laboratório de Espectroscopia Raman da UFMG. (b) Cristal de SnS com orientações cristalográficas indicadas. (c) Espectro Raman com polarização paralela medido por Tian et al.[19] e orientação do cristais de SnS, sendo a direção [001] equivalente à armchair e [010] à zigzag.</i> | 56 |
| <i>Figura 43.Espectros Raman dos grãos das amostras 7 e 8.</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 57 |
| <i>Figura 44. (a) e (b) Imagens de MEV dos grãos semicirculares. Imagens de microscopia óptica dos grãos semicirculares (c) junto aos cristais ortorrômbicos (d).</i>                                                                                                                                                                                                                                   | 58 |
| <i>Figura 45. Imagens de MEV mostrando os ângulos do grão semicircular.</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 58 |
| <i>Figura 46. Imagens de MEV mostrando os grãos semicirculares perpendiculares à superfície do substrato.</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 59 |



# 1. Introdução

Atualmente as reservas de combustíveis fósseis suprem mais de 80% da exigência energética mundial[1]. Essas fontes não são renováveis e não acompanharão a crescente demanda. Além do mais, estes combustíveis podem trazer grandes prejuízos ao homem e ao ambiente. Uma alternativa para suprir essa demanda de forma mais amigável é o uso de energias renováveis. Entre as fontes de energia renováveis, a energia solar é uma das mais importantes, pois é não poluente, abundante, de acesso universal e sustentável. Dispositivos que convertem energia solar diretamente em eletricidade são chamados de células fotovoltaicas ou células solares. Materiais como sulfeto de cádmio (CdS), telureto de cádmio (CdTe), cobre índio gálio selênio (CIGS) e sulfeto de cobre gálio índio, têm sido extensivamente estudados devido às suas promissoras propriedades fotovoltaicas. Entretanto, os elementos Cd, Se e Te são tóxicos e precisam ser evitados em aplicações em larga escala. Outros pontos que precisam ser levados em consideração para esses tipos de células solares são os altos custos e escassez dos elementos In e Ga que impõe limitações sobre a produção de dispositivos fotovoltaicos de baixo custo. Portanto, é necessário desenvolver uma alternativa para dispositivos fotovoltaicos que não sejam tóxicos e inofensivos à saúde e ao meio ambiente.

O sulfeto de estanho (SnS) é um material representante da família de semicondutores IV-VI, que possui como membros: IV = Ge, Sn, Pb e VI = S, Se, Te. Esse material tem sido amplamente estudado para aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos[2]–[4]. Os elementos que o constituem (estanho e enxofre) são de baixo custo, baixa toxicidade e abundantes na natureza[5]. Normalmente encontrado como um semicondutor do tipo p, o SnS possui um *band gap* direto de 1,3 eV, um *band gap* indireto de 1,1 eV[6], [7], um alto coeficiente de absorção, que chega a  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ [8], [9] e uma ótima mobilidade de portadores de carga de aproximadamente  $15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [10], que é comparável à mobilidade do CdTe[11] e CIGS[12]. Essas propriedades medidas tanto para os cristais isolados quanto para os filmes finos de SnS fazem dele um potencial candidato para a camada absorvedora de dispositivos fotovoltaicos[13].

Células solares baseadas em CdTe e CIGS apresentam eficiência na conversão de energia solar em elétrica de aproximadamente 20,4%[14] e 20,9%[15], respectivamente. Já a eficiência predita teoricamente para células solares baseadas em SnS é de 32%[4], porém o dispositivo que obteve a maior eficiência até agora foi de apenas 4,36%[4], que ainda é muito baixa para competir com as outras células solares. Essa baixa eficiência pode ser explicada pela alta sensibilidade física e química da deposição do SnS sobre os substratos. Por isso é necessário entender e controlar o processo de crescimento do material sobre a superfície do substrato.

Para entendermos melhor o processo de crescimento de filmes e cristais de SnS, nesta dissertação escolhemos a técnica de deposição por fase de vapor, que será mostrada nos Capítulos 2 e 3. Esse processo consiste na sublimação da fonte do material numa região de alta temperatura de um forno tubular, e deposição do vapor gerado em uma região com uma temperatura menor para formar as nanoestruturas desejadas. Por não precisar de um agente transportador, essa técnica se mostrou muito eficiente e versátil na produção de filmes e cristais com alta pureza[16].

No Capítulo 2 apresentamos uma breve discussão sobre as fases do sulfeto de estanho, entalpia de formação, propriedades do SnS e sua síntese. No Capítulo 3 nós apresentamos o aparato experimental utilizado para a deposição dos filmes e cristais de SnS e as técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho, espectroscopia Raman, microscopia óptica, microscopia electrónica de varredura (MEV) e difração de raios X. No Capítulo 4 apresentamos os resultados e as discussões relacionadas a eles. Finalmente no Capítulo 5 são dadas nossas conclusões.

## 2. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, apresentaremos a motivação do estudo do SnS e da técnica de crescimento escolhida. Mostraremos algumas características do SnS que apontam seu potencial para aplicações em células solares, assim como as limitações encontradas nos últimos anos para obtenção de dispositivos eficientes. Descreveremos brevemente algumas técnicas utilizadas para mostrar o estado da arte na síntese deste material.

### 2.1. Sistema Sn-S

O estanho (Sn) é um metal multivalente com diferentes estados de oxidação. Ele é conhecido por formar sólidos semicondutores com o enxofre (S), incluindo os três principais SnS, SnS<sub>2</sub> e Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Em 1986, Sharma *et al.*[17] apresentaram a versão mais recente do diagrama de fases do sistema Sn-S sob pressão atmosférica, mostrado na Figura 1. Lindwall *et al.*[18], levando em consideração que grande parte dos processos de deposição de materiais atuais são feitos sob vácuo e com aquecimento, desenvolveu um novo diagrama de fase para o sistema Sn-S, usando uma técnica de primeiros princípios considerando a variação de pressão e temperatura. Na Figura 2 podemos ver que com a diminuição da pressão o diagrama de fases ficou menos complexo, com menos fases e transições de fases.

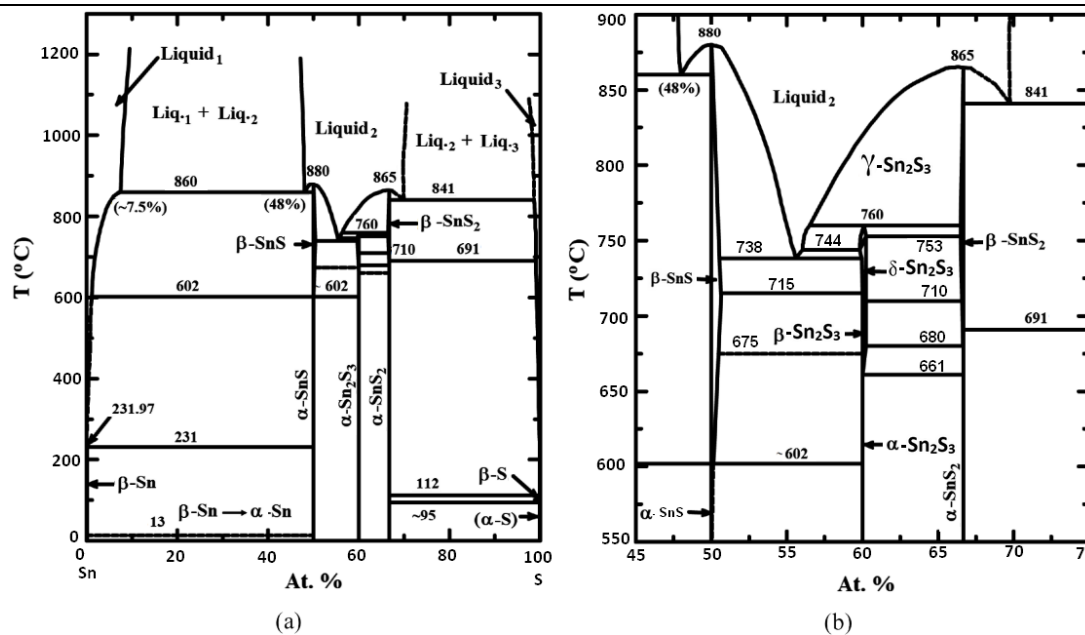


Figura 1. Diagrama de fase do sistema Sn-S sob pressão atmosférica para (a) gama completa de S e (b) focado na porcentagem 45-75% de S para uma gama de temperatura de 550-900°C. Imagem reproduzida de [17].

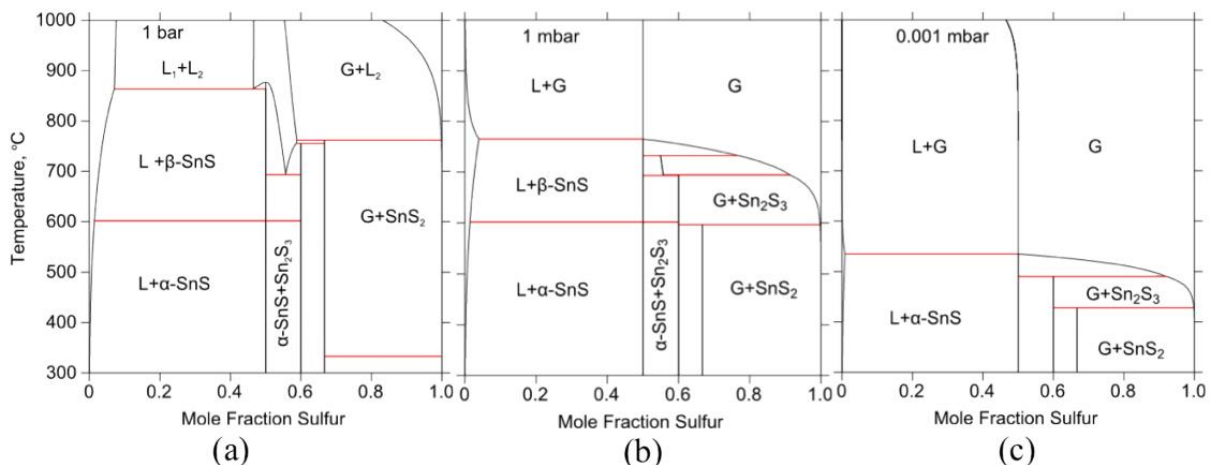


Figura 2. Diagrama de fases do sistema Sn-S sob pressão (a) 1 bar, (b) 1 mbar e (c)  $10^{-3}$  mbar, com L e G sendo a fase líquida e vapor, respectivamente. Imagem reproduzida de [18].

Os diagramas de fase do sistema Sn-S apresentados acima mostram apenas três fases abaixo de 600°C: SnS, SnS<sub>2</sub> e Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, permitindo uma janela relativamente grande para o processo de fabricação de SnS.

Entalpia de formação é a chave para entender a estabilidade relativa de um sistema multifásico, pois indica qual conformação o sistema pode adotar preferencialmente. Em 2012, Burton *et al.*[19] investigaram a entalpia de formação ( $H_f$ ) para uma gama de fases dos sulfetos de estanho. Eles mostraram que a fase mais estável é SnS (Pnma) que possui a menor  $H_f$ , como pode ser visto no gráfico de entalpia de formação por porcentagem de enxofre, mostrado na Figura 3.

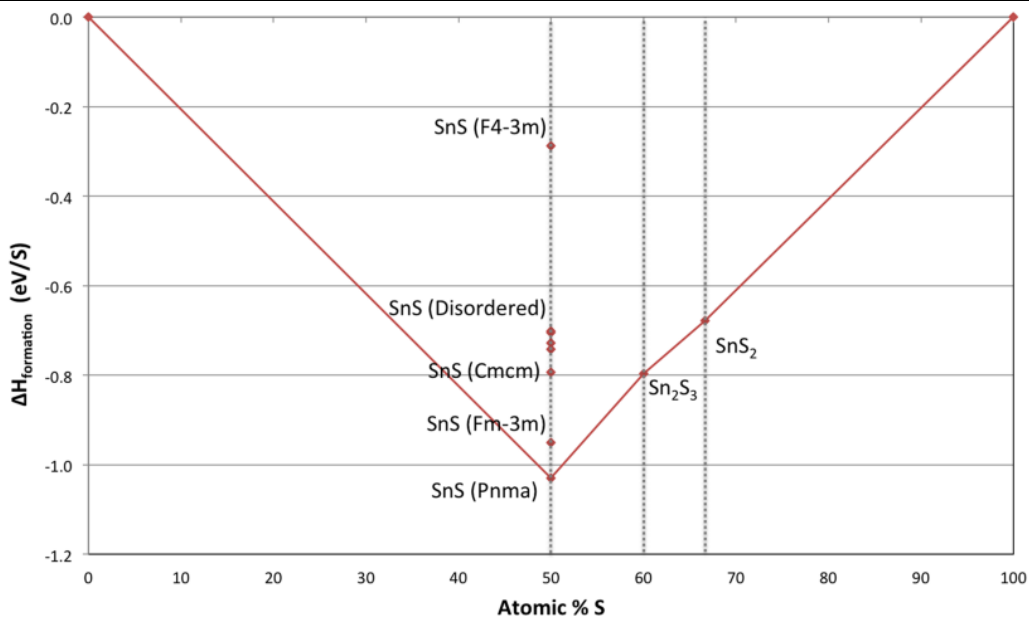


Figura 3. Entalpia de formação para os sulfetos de estanho como função do teor de enxofre. Imagem reproduzida de [19].

## 2.2. Propriedades do SnS

O monossulfeto de estanho pode se formar em várias fases, porém a única fase estável em temperatura ambiente é a conhecida como  $\alpha$ -SnS[19], que é encontrada na natureza como o mineral Herzenbergite. Como nesta dissertação nos concentramos apenas na fase  $\alpha$ -SnS, chamaremos  $\alpha$ -SnS apenas de SnS para simplificar.

O SnS possui célula unitária ortorrômbica pertencente ao grupo espacial *Pnma*, que pode ser vista como a estrutura do NaCl distorcida, com eixos  $a = 11,200 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,987 \text{ \AA}$  e  $c = 4,334 \text{ \AA}$  a temperatura ambiente[20]. Na Figura 4 podemos ver uma representação da estrutura ortorrômbica do SnS, que é composta por camadas perpendiculares ao eixo  $a$  com ligações covalentes entre os átomos de Sn e S de uma mesma camada e ligações de van der Waals entre átomos de camadas diferentes.

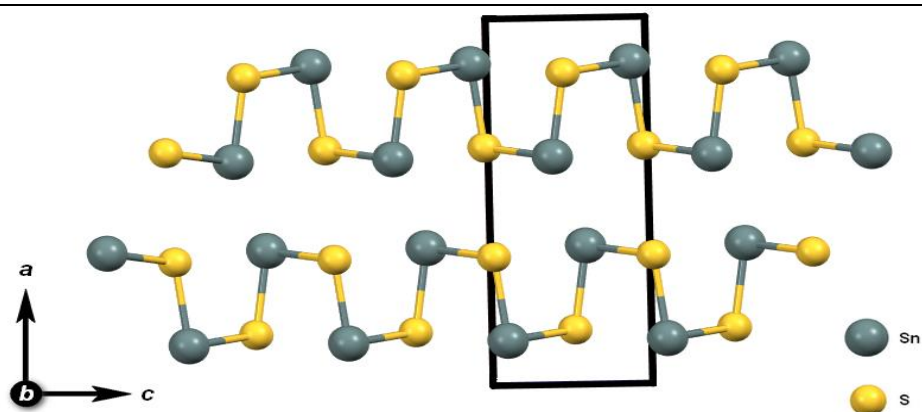


Figura 4. Estrutura cristalina do SnS vista ao longo do eixo *b*.

A estrutura lamelar do SnS faz dele um material com alta anisotropia, ou seja, ele possui propriedades que variam dependendo da orientação cristalográfica do cristal isolado ou de filmes finos com orientação bem definida. Dentre essas propriedades temos, mobilidade de carga[21], energia de superfície[22], potencial de ionização[22] e condutividade térmica[23]. Embora a anisotropia possa aumentar a complexidade na fabricação de dispositivos, ela pode trazer alguns benefícios. Por exemplo, no SnS a mobilidade de carga é cerca de 5 a 10 vezes maior ao longo do plano *b-c* que ao longo dos planos compartilhados com o eixo *a*[24], [25]. Portanto, se conseguirmos fabricar um filme de SnS com o plano cristalino de maior mobilidade de cargas orientado na direção do transporte eletrônico desejado, podemos explorar essa propriedade para obtermos dispositivos mais eficientes.

Trabalhos teóricos sugerem que o *gap* de energia indireto do SnS varia entre 0,9 e 1,3 eV[26]–[28]. Na Figura 5, podemos ver a estrutura de bandas do SnS[29] com energias da banda de valência e condução calculadas ao longo dos eixos de alta simetria da primeira zona de Brillouin[23].

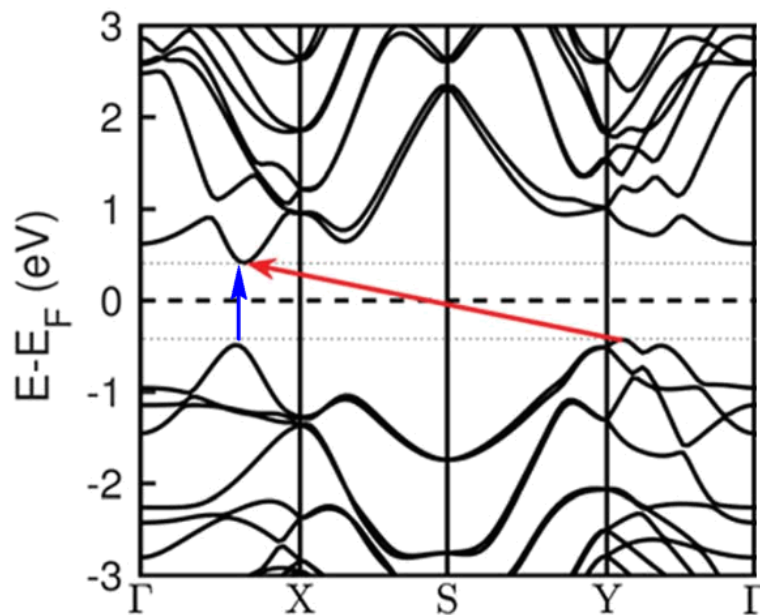


Figura 5. Estrutura de bandas calculada para um cristal de SnS (bulk). A linha tracejada mostra o nível de Fermi do material e as setas vermelha e azul os gaps de energia indireto ( $\sim 1,1$  eV) e direto ( $\sim 1,3$  eV) respectivamente. Imagem adaptada de [29].

Trabalhos experimentais mostraram que pode haver discrepâncias em relação aos valores calculados teoricamente, dependendo do tipo de morfologia do material. Para cristais isolados, o *gap* de energia indireto medido pode variar entre 1,1 e 1,2 eV[24], [30], [31]. Para os filmes, o *gap* indireto fica entre 0,9 e 1,2 eV[32], [33] e o *gap* direto entre 1,2 e 2,0 eV[34]–[40]. As prováveis causas dessas variações, nos valores medidos experimentalmente, devem estar relacionadas às diferentes microestruturas dos filmes obtidas por diferentes processos de crescimento. Medições experimentais mais recentes mostram que o *gap* de energia do SnS está entre 1,1 e 1,3 eV [25], [27], que se encontra na região calculada por Shockley e Queisser[41], onde o *gap* de energia ótimo para absorção da luz solar está em torno de 1,34 eV, como pode ser visto na Figura 6.

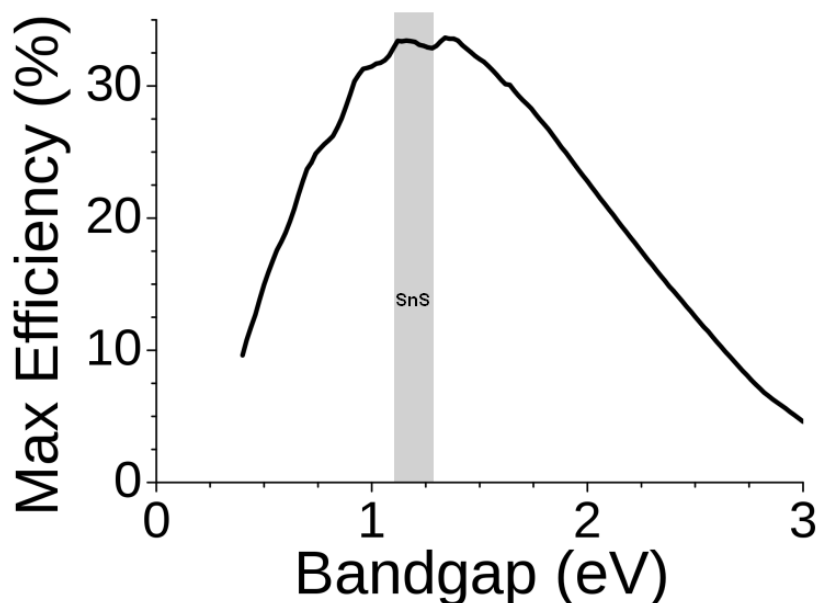


Figura 6. Curva predita teoricamente por Shockley e Queisser[41] para eficiência máxima de células solares que usam uma única junção pn com uma radiação solar AM1.5. A região hachurada indica a faixa de gap de energia limitado pelos gaps de energia indireto (1,1 eV) e direto (1,3 eV) do SnS. Imagem adaptada de [42].

O coeficiente de absorção do SnS é superior a  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  para transição direta de 1.3 eV, fazendo com que o material com apenas 1200 nm de espessura seja capaz de absorver mais de 90% da luz com energia superior ao *gap* de energia[13]. Na Figura 7, podemos ver o espectro de absorção do SnS para diferentes comprimentos de onda de luz.

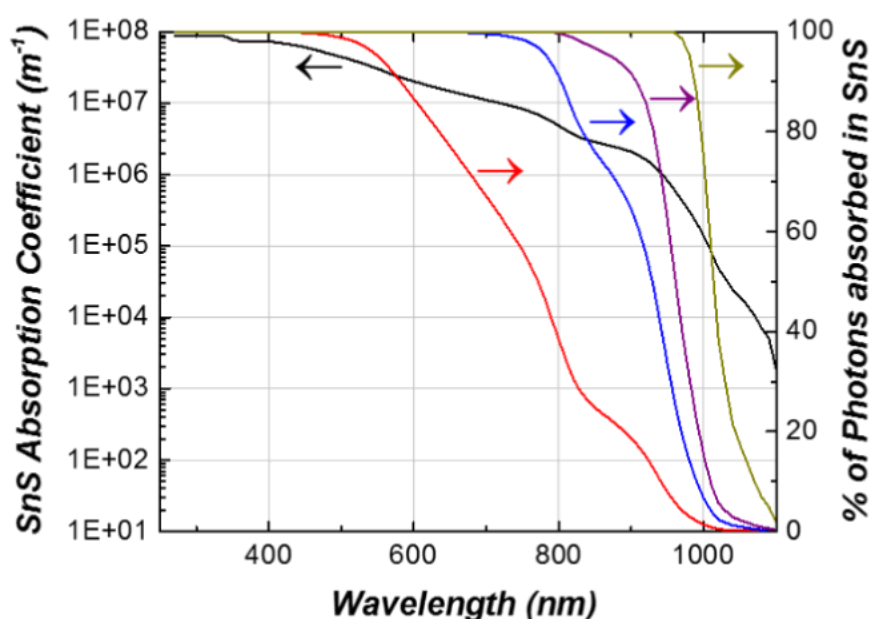
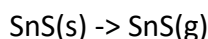


Figura 7. Eixo da esquerda: Coeficiente de absorção do SnS com 1200 nm de espessura (linha preta) em uma faixa de comprimentos de onda entre 250-1100 nm. Eixo direito: Curvas coloridas mostram a porcentagem de fótons absorvidos em função do número de camadas de SnS com diferentes espessuras. Curva amarela: 10  $\mu\text{m}$ ; curva roxa: 1200 nm; curva azul: 500 nm; curva vermelha: 100 nm. Imagem reproduzida de [13].

Alguns trabalhos experimentais mediram a pressão de vapor em relação à temperatura para o SnS(g) e mostraram que a sublimação ocorre, predominantemente, de acordo com a seguinte reação:[43], [44]



Essa reação mostra que a sublimação do SnS é congruente, isso quer dizer que ao passar da fase sólida para a fase gasosa o SnS permanece na forma molecular e não se quebra em Sn e S em fase vapor, mantendo sua estequiometria. Steinmann *et al.*[13] calcularam uma pressão de vapor equivalente para o SnS(g) usando taxas de deposição medidas, aplicadas à equação de Langmuir[45] e assumindo o coeficiente de evaporação  $\alpha_e = 1$ . Na Figura 8, podemos ver a comparação entre os valores experimentais e teóricos, a diferença entre esses valores sugere que  $\alpha_e < 1$ , ou mais precisamente  $\alpha_e = 0.34$  que condiz com a variação observada para outros compostos binários[46]. O fato dos valores experimentais concordarem com os valores calculados teoricamente para a pressão de vapor do SnS, demonstra que o material sublimado pelo sistema de evaporação térmica usado nesta dissertação é evaporado congruentemente.

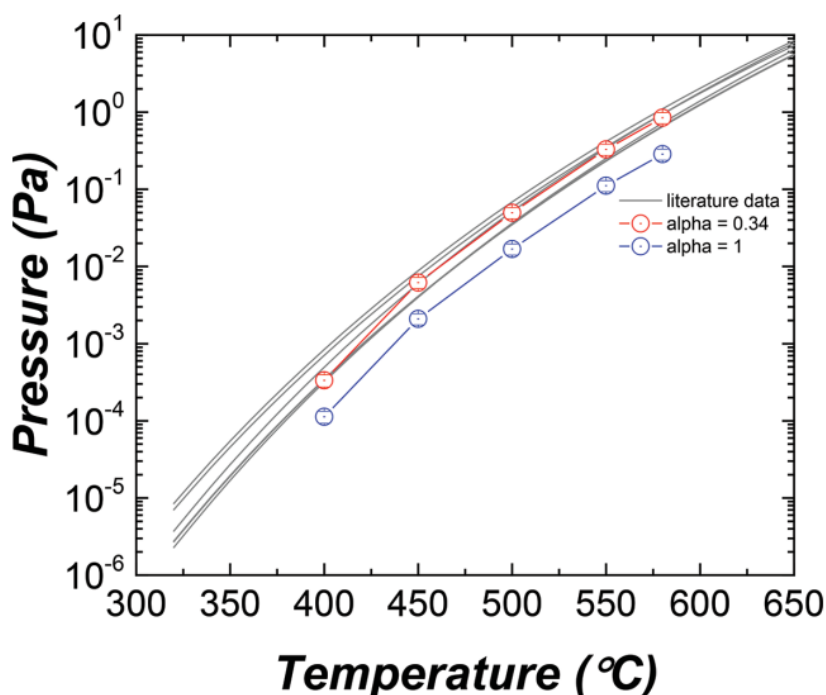


Figura 8. Pressão de equilíbrio versus temperatura da fonte de SnS, mostrando a evaporação congruente. As linhas continuas em cor cinza são curvas experimentais da pressão de vapor do SnS(g) medidas anteriormente. As linhas coloridas com símbolos indicam as pressões de vapor medidas por Buonassisi *et al.* com a linha azul e vermelha mostrando a pressão de vapor estimada para  $\alpha_e = 1$  e  $\alpha_e = 0,34$ , respectivamente. Imagem reproduzida de [13].

### 2.3. Células solares de SnS

Uma célula solar é um dispositivo que, basicamente, transforma radiação solar em energia elétrica produzindo corrente e tensão. A luz solar é absorvida por um material semicondutor, gerando elétrons e buracos, que são levados aos contatos elétricos da célula solar, gerando corrente para um circuito externo. Na Figura 9, podemos ver a representação esquemática da célula solar de SnS, formada por uma heteroestrutura típica. A célula é formada por um eletrodo transparente (ânodo), que ao mesmo tempo, precisa ser estável em relação à exposição ao ambiente (luz solar, atmosfera, etc) e transparente à luz visível. A próxima camada é composta por um semicondutor do tipo n que tem como papel transportar as cargas para o eletrodo. O SnS, material do tipo p, assume o papel de camada absorvedora. Finalmente, a última camada, composta pelo eletrodo inferior (cátodo), que é o componente mais afastado da fonte de luz, é geralmente composto por um metal, por possuir alta condutividade e reflexividade. Essas características fazem do eletrodo não só um coletor de cargas, mas ele também pode refletir a luz não absorvida pela camada absorvedora de volta para célula reduzindo as perdas de energia.

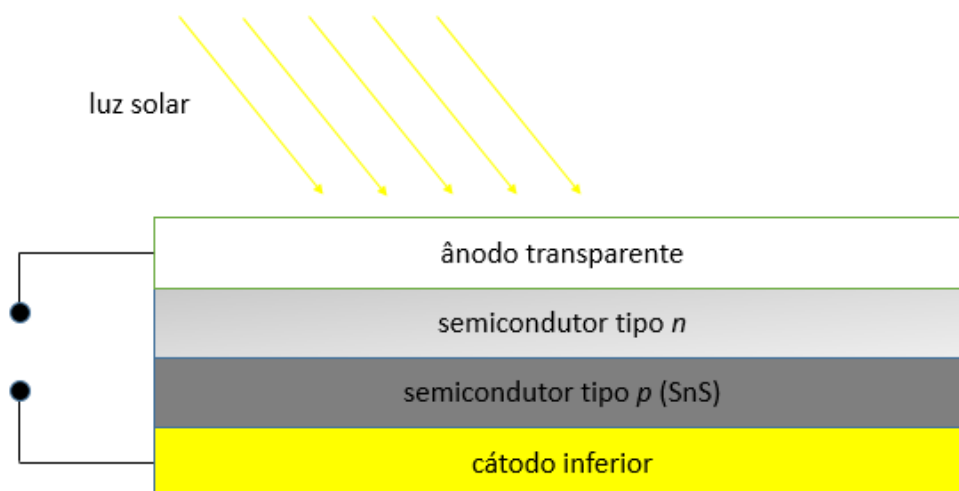


Figura 9. Esquema representativo de uma célula solar típica de SnS baseada na junção de dois semicondutores tipo n e p, limitados pelos eletrodos.

Para gerar energia elétrica, a luz solar incide na célula, cria pares elétrons-buracos (portadores minoritários). Devido ao campo elétrico gerado pela junção dos semicondutores tipo p e n, os elétrons são levados para a camada tipo n e os buracos para camada tipo p e coletados pelos eletrodos, gerando corrente elétrica para o circuito externo.

O SnS possui características interessantes que fazem dele um material promissor para camada absorvedora de células solares. Porém a eficiência das células solares baseadas em SnS[4], até a presente data, está muito abaixo dos valores reportadas para dispositivos baseadas em CdTe[14] e CIGS[15], por exemplo. Portanto precisamos entender os motivos que prejudicam o aumento dessa eficiência. Alguns fatores geralmente são considerados como limitantes do desempenho de células solares, relataremos aqui os que estão relacionados aos processos de obtenção e qualidade dos filmes finos e nanoestruturas.

A baixa qualidade dos filmes pode ser um dos principais fatores para pequena performance das células solares. Nos filmes de CIGS e CZTS existem problemas de falta de homogeneidade relacionados, por exemplo, à estequiometria[47], [48]. No entanto, com SnS esse problema é menos evidente devido ao caráter binário do material. Porém, a anisotropia no transporte de cargas dos filmes policristalinos de SnS pode ser um fator que contribui para o baixo desempenho das células solares[22]. Um filme fino de SnS típico é feito por muitos grãos e cada um pode ter orientação cristalográfica diferente, e consequentemente diferentes propriedades eletrônicas. Portanto, a falta de homogeneidade e as propriedades anisotrópicas dos cristais podem diminuir a eficiência dos dispositivos.

Grande parte das cargas geradas pela interação da luz com as células solares de SnS se recombinam antes de serem coletadas, isso faz com que o tempo de vida dos portadores minoritários seja pequeno. Em 2016, Jaramillo *et al.*[49] mostraram que dispositivos baseados em SnS apresentaram um tempo de vida para os portadores minoritários inferior à 100 ps, que comparados aos tempos de vida medidos para dispositivos CdTe e CIGS ( $\sim 1$  ns) com eficiência acima de 10%, é bastante inferior. Isso sugere que o tempo de vida é um fator limitante para corrente gerada em dispositivos de SnS. Estudos recentes mostraram que aumentando o tempo de vida dos portadores minoritários para valores acima de 1 ns será possível aumentar a eficiência atual de 4,36%[4] para valores maiores que 10% para células solares de SnS[50].

---

Portanto, precisamos entender quais as características morfológicas e estruturais dos filmes finos e nanoestruturas sintetizadas para melhorar os parâmetros de transporte relacionados ao tempo de vida dos portadores de cargas minoritários.

## 2.4. Crescimento de SnS, filmes finos e nanoestruturas

Faremos uma breve revisão das técnicas de deposição exploradas na literatura para melhorarmos nosso entendimento sobre o controle da pureza da fase e morfologia do SnS. Grande parte das técnicas de crescimento de filmes finos e nanoestruturas de SnS utilizam rotas químicas para a deposição. Estes procedimentos utilizam compostos químicos durante a síntese que são indesejados nas estruturas finais sintetizadas, aumentando a chance de contaminação das amostras. Podemos listar algumas técnicas nesta categoria como transporte químico de vapor (CVT)[51], spray pirólise[52]–[55] e deposição eletroquímica[56], [57].

Em 2013 Burton *et al.*[51] propuseram um modelo termodinâmico para determinar a região de estabilidade de cada fase dos sulfetos de estanho SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> e SnS<sub>2</sub>. Esse modelo revelou que era viável a produção dessas três fases isoladas. Levando isso em consideração ele usou o método de CVT (Figura 10) para sintetizar as nanoestruturas. O modelo se mostrou condizente com os resultados experimentais obtidos. O período de crescimento dos SnS e Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> foi de 10 dias e do SnS<sub>2</sub> de 12 dias em um regime de temperatura para as zonas do forno de 850-950°C, 850-600°C e 650-500°C para o SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> e SnS<sub>2</sub> respectivamente. O processo de CVT produz pequenos cristais que podem ser caracterizados em relação à sua qualidade, fase e composição. Porém, as caracterizações ópticas e elétricas são prejudicadas pelo tamanho das estruturas sintetizadas.



Figura 10. Esquema representativo do processo de CVT. A parte vermelha das barras mostra a região com temperatura mais alta e a parte azul temperatura mais baixa. Os cristais estão representados em amarelo na parte direita da ampola e parte esquerda em preto os componentes sólidos. Imagem reproduzida de [51].

Na técnica de spray pirólise os parâmetros importantes para a síntese dos filmes finos de SnS incluem a concentração do material precursor e a proporção de Sn e S. Em 1997, Reddy *et al.*[54] mostraram que com uma proporção de 1:1 entre Sn e S ocorria crescimento de filmes com deficiência de S. Em 2007[55], tentando suprir a deficiência de S, ele ajustou a concentração dos componentes e percebeu que se houver grande quantidade de enxofre os filmes podem crescer em outra fase,  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ . Para o crescimento de filmes com cristalinidade razoável, grandes cristais e boas propriedades eletrônicas, Reddy mostrou que a concentração do precursor é de 0,09-0,13 M. Na Figura 11, temos o esquema representativo da spray pirólise.

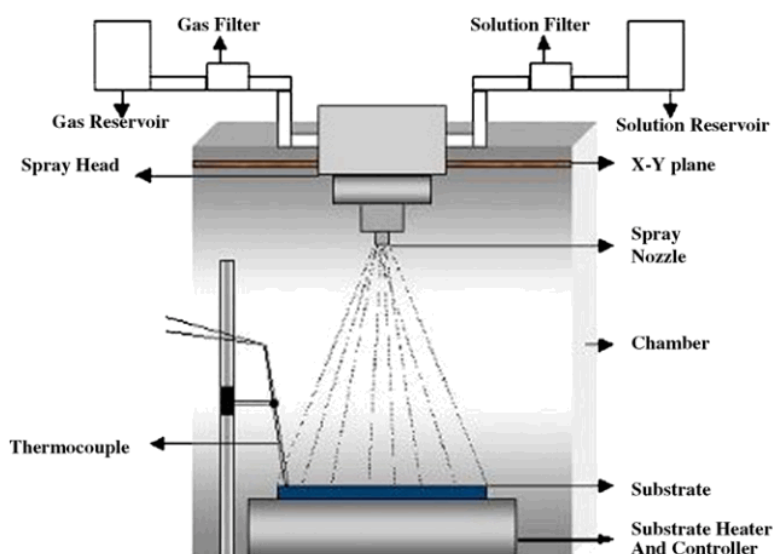


Figura 11. Esquema representativo do sistema de spray pirólise. Imagem reproduzida de [55].

A última das rotas químicas que vamos explorar nesta seção é a deposição eletroquímica (Figura 12). Essa é uma técnica de baixo custo, fácil de reproduzir em grandes escalas e que pode ser executada sob pressão atmosférica. Em 2010 Ghosh *et al.*[57] mostraram que variando o pH da solução eletroquímica podemos obter filmes finos de SnS ricos ou pobres em enxofre. Ele também mostrou que alterações no pH não causa grandes mudanças na cristalinidade, fase e *gap* de energia dos filmes sintetizados.

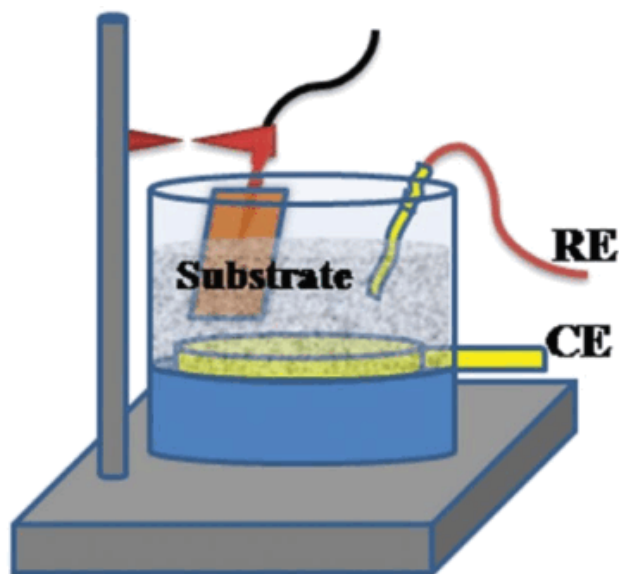


Figura 12. Esquema representativo do sistema de deposição eletroquímica. Imagem reproduzida de [5].

Algumas alternativas promissoras para os processos que utilizam rotas químicas são as deposições físicas. Nesta categoria temos a técnica de Bridgman-Stockbarger[31], pulverização catódica por rádio frequência[58]–[60] e evaporação térmica[61], [62].

Em 2013, Sorgenfrei *et al.*[31] mostraram que era possível crescer cristais isolados a partir da fase fundida do SnS usando a técnica de Bridgman-Stockbarger (Figura 13). O processo de crescimento acontece muito próximo ao equilíbrio termodinâmico e pode produzir grandes cristais isolados com alta qualidade que são apropriados para caracterização óptica e eletrônica.

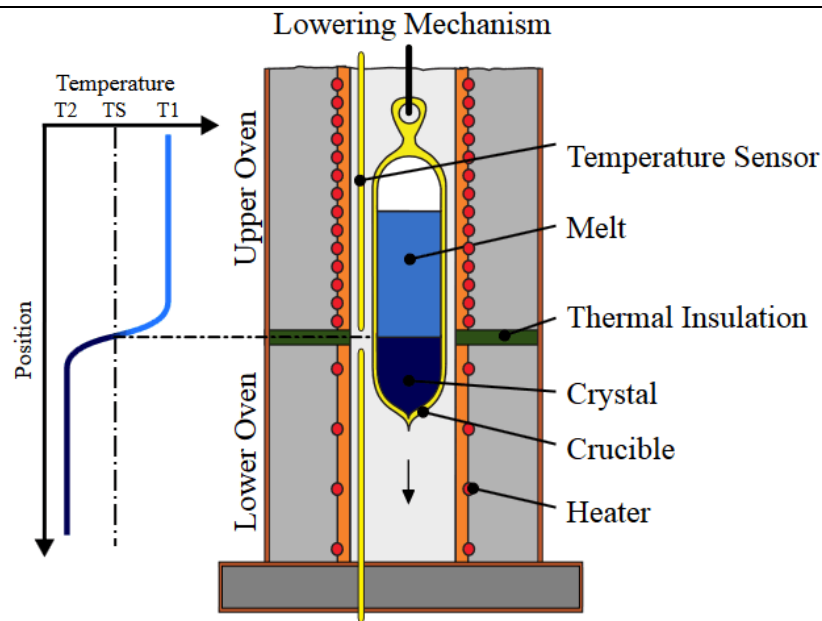


Figura 13. Esquema representativo do sistema de deposição de Bridgman-Stockbarger. Imagem reproduzida de [63].

A pulverização catódica por rádio frequência (Figura 14) foi utilizada para síntese de SnS pela primeira vez em 1994 por Guang-Pu *et al.*[58]. Eles encontraram uma relação entre a composição dos filmes de SnS sintetizados e a tensão no anodo que deve ter origem na diferença de massa atômica entre os átomos de Sn e S. Outra característica interessante notada nesse processo foi que a temperatura dos substratos durante a deposição pode influenciar no tipo de semicondutor do filme sintetizado, podendo ser do tipo n ou p.

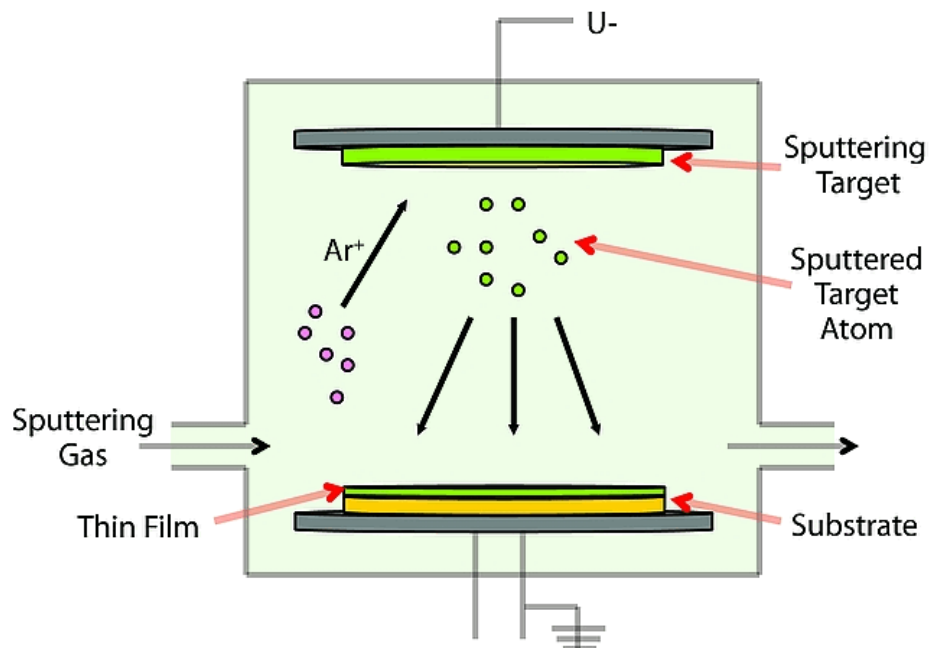


Figura 14. Esquema representativo do sistema de deposição por pulverização catódica. Imagem reproduzida de [64].

Seguindo uma linha um pouco diferente, Souza *et al.*[60] foram os primeiros a explorar a pulverização catódica por rádio frequência sobre a fase  $\text{SnS}_2$  como rota para sintetizar os filmes de SnS. Eles mostraram que filmes depositados sobre substratos em baixa temperatura eram amorfos, sendo que filmes cristalinos de SnS só foram obtidos sobre substrato aquecidos a  $570^\circ\text{C}$ .

Finalizando as rotas físicas temos as deposições que utilizam evaporação térmica. Essas técnicas envolvem a condensação da fase vapor do material desejado na forma de filmes finos ou nanoestruturas. Em 2002 Nahass *et al.*[61] exploraram as transformações na estrutura do material sintetizado depois de aquecê-lo em temperaturas entre  $160$  e  $300^\circ\text{C}$ . Eles mostraram que o tipo de substrato em que se deposita o SnS é crucial para determinar propriedades das estruturas sintetizadas. Em 2006, Devika *et al.*[62] investigaram o efeito do aquecimento sobre a composição, estrutura dos cristais, características da superfície e propriedades opto-eletrônicas dos filmes sintetizados por evaporação térmica. Eles perceberam que, quanto maior a temperatura do substrato, maior o tamanho dos grãos e menor a rugosidade dos filmes.

Em 2015 Xia *et al.*[65] sintetizaram nanoestruturas bidimensionais de SnS em um intervalo de temperatura entre  $600^\circ$  e  $800^\circ\text{C}$  utilizando evaporação direta do pó precursor de SnS. Eles obtiveram nanoestruturas com diferentes tamanhos e espessuras variando a temperatura e pressão durante a deposição. A representação do processo de deposição na fase vapor pode ser vista na Figura 15.



Figura 15. Esquema representativo do sistema de deposição na fase vapor de SnS. Imagem reproduzida de [65].

Dentre as técnicas listadas, as que dependem da evaporação térmica de uma única fonte de alimentação de SnS merecem destaque por alguns motivos. Primeiramente o SnS evapora congruentemente[43]. Outro ponto que devemos levar em consideração é que os processos são geralmente realizados sob vácuo e não utilizam agentes químicos externos, diminuindo a chance de contaminação das nanoestruturas sintetizadas. Por último, a taxa de evaporação de aproximadamente  $1\text{ micron/hora}$ [66] torna essas técnicas interessante para aplicações em processos industriais.

---

## 2.5. Crescimento de cristais

### 2.5.1. Deposição na fase vapor

Deposição na fase vapor é um método de deposição de filmes finos e nanoestruturas bastante difundido devido sua simplicidade e fácil montagem experimental, o que faz dela uma técnica barata e eficaz. Esta técnica permite o crescimento de materiais semicondutores com taxa razoavelmente alta de deposição.

A fonte do material precursor é colocada em uma barca, geralmente de cerâmica, dentro de uma câmara de vácuo e aquecida para gerar o vapor. Em geral, quanto menor pressão da câmara, menor é a temperatura requerida para gerar o vapor do material. O vapor então flui da barca, podendo ou não ser arrastado por um gás de arraste inerte, e se deposita na região de interesse que se encontra a uma temperatura inferior. O caminho livre médio dos átomos ou moléculas do vapor pode ser controlado em função da pressão da câmara de deposição. Quanto menor a pressão, maior será o livre caminho médio do material sublimado.

Quando o vapor atinge o substrato, sua condensação pode acontecer e consequentemente a formação de nanoestruturas e filmes. Esse processo, mostrado na Figura 16, pode ser considerado seguindo os seguintes passos:

1. Adsorção: moléculas que colidem com a superfície do substrato podem ser adsorvidas, quando elas dissipam parte do seu momento interagindo eletrostaticamente com os átomos da superfície do substrato. Moléculas com muita energia provavelmente serão refletidas pela superfície imediatamente.
2. Difusão: moléculas fracamente adsorvidas podem usar seu momento residual para mover sobre a superfície do substrato (fisissorção). Além disso, as moléculas podem ser dessorvidas por ganhar energia durante sua migração.
3. Nucleação: moléculas então adsorvidas podem interagir com outras já presentes na superfície do substrato formando pequenos centros de nucleação que são os embriões dos cristais.
4. Condensação: os embriões crescem formando aglomerados maiores até chegarem nos cristais e filmes.

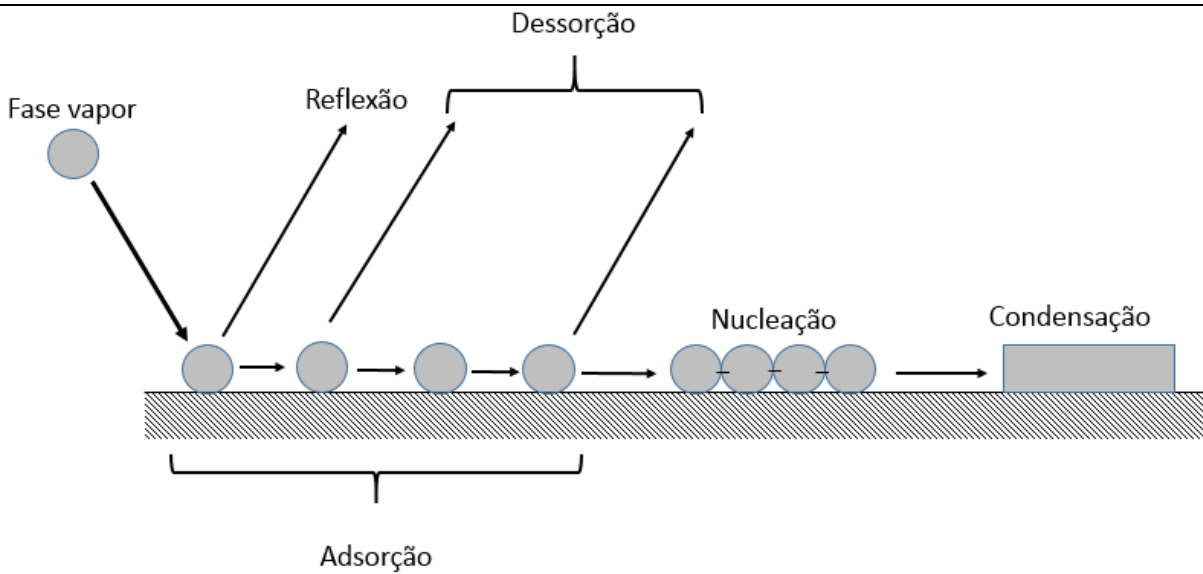


Figura. 16. Representação esquemática da deposição na fase vapor.

### 2.5.2. Supersaturação

Alguns fatores são dominantes na evolução do crescimento de nanoestruturas, tais como, a supersaturação da fase vapor e a energia de superfície dos planos de crescimento do material. A supersaturação da fase vapor de átomos e moléculas determina a taxa de crescimento dos cristais e a energia de superfície das superfícies em crescimento, junto com outros parâmetros, determina a estrutura final do cristal. Esses fatores são de fundamental importância para o entendimento da evolução morfológica das nanoestruturas e na obtenção das nanoestruturas desejadas de forma controlável.

A supersaturação pode ser definida como sendo[67]:

$$S = \frac{p - p_0}{p_0}$$

onde,  $p$  e  $p_0$  são a pressão real do gás e a pressão de equilíbrio entre as fases sólida e gasosa do material, respectivamente. Para  $S$  próximo de zero, ou seja, para pequenos valores de supersaturação, o crescimento dos cristais acontece próximo ao equilíbrio termodinâmico, nessas condições, a forma dos cristais é bem explicada pelo teorema de Gibbs-Curie-Wulff[68] e reproduz a forma de sua célula unitária. Para valores de  $S$  superiores a 1, os valores de supersaturação são grandes, e o crescimento dos cristais se dá longe do equilíbrio

termodinâmico. Nessas circunstâncias, a cinética de crescimento tem mais importância e pode determinar o comportamento do crescimento das superfícies e a morfologia final das nanoestruturas.

### 2.5.3. Construção de Wulff

Gibbs considerava que um cristal, em equilíbrio termodinâmico, deveria assumir a forma em que a área total da sua superfície multiplicada pela energia livre de superfície fosse mínima[69]. Um cristal com essas características é dito estar em equilíbrio, onde em pressão e temperatura constantes possui forma única. Curie estendeu essa ideia propondo que as taxas de crescimento normais dos cristais são proporcionais às suas energias de superfície[70]. Finalmente, Wulff propôs que, em equilíbrio, as distâncias do centro da face do cristal até outros pontos dentro do cristal (Ponto de Wulff) são proporcionais às energias de superfície específicas dessas faces[71]. Esse conjunto de ideias é conhecido como teorema de Gibbs-Curie-Wulff[68]. Em síntese, temos que a forma de equilíbrio dos cristais é atingida se minimizarmos a seguinte função:

$$\Delta G = \sum_i \gamma_i A_i$$

onde  $A_i$  é a área do  $i$ -ésimo plano com energia superficial  $\gamma_i$ . Que nos mostra que a relação  $\gamma_i/h_i = \text{constante}$ , precisa ser cumprida para atingirmos essa minimização da função acima ( $h_i$  é distância do centro da face do cristal ao ponto de Wulff). De acordo com o teorema podemos construir a forma de equilíbrio dos cristais, conhecida como construção de Wulff, que pode ser vista na Figura 17.

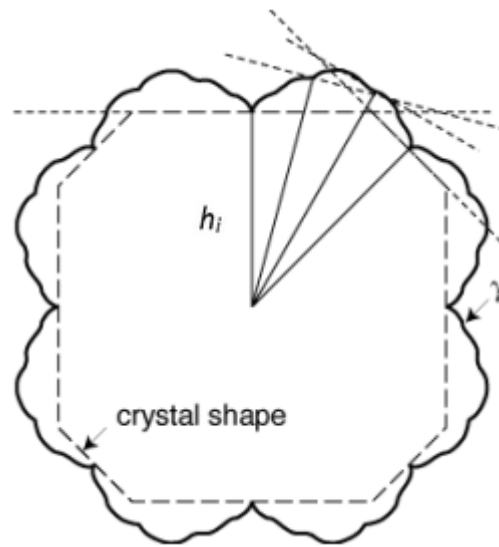


Figura 17. Esquema representativo da construção de Wulff para determinar a forma de equilíbrio dos cristais (seção transversal). A linha contínua representa a curva de energia superficial  $\gamma$  em função do ângulo e a linha tracejada a forma de equilíbrio dos cristais. Imagem adaptada de [72].

### 3. Procedimentos experimentais

Neste capítulo detalharemos os procedimentos experimentais do tratamento térmico do pó precursor de SnS e crescimento das nanoestruturas e filmes de SnS sobre os substratos. O processo que escolhemos para o crescimento das amostras foi de deposição a partir da fase de vapor. Apresentaremos as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho para estudar as propriedades do SnS.

#### 3.1. Tratamento térmico do pó precursor

O pó precursor que utilizamos neste trabalho foi adquirido da empresa MKnano com a seguinte especificação: 99,5% Sn e S puros, sem distinção entre SnS e as fases indesejadas  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  e  $\text{SnS}_2$ . Para detectarmos as fases contidas nesse pó medidas de difração de raios X foram realizadas no Laboratório de Cristalografia (LabCri) da UFMG. Nos padrões de difração medidos uma quantidade significativa de  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  (48%) foi detectada em conjunto com a fase desejada SnS (52%). Para eliminarmos esse contaminante, que possui maior pressão de vapor[13] que o SnS, utilizamos um processo de recozimento do pó. O sistema que utilizamos para o recozimento consiste em um tubo de quartzo envolto por uma resistência elétrica que tem o papel de aquecer a região interna do tubo. A resistência e o tubo estão envoltos por uma cerâmica refratária que os isola termicamente do ambiente. A foto do sistema pode ser vista na Figura 18.



Figura 18. Foto do forno tubular (OTF – 1200X) utilizado para síntese das amostras.

Dentro do tubo de quartzo, sob vácuo (na ordem de mTorr), colocamos o pó precursor dentro de uma barca, de material não reativo, no centro do forno a 550°C por 60 minutos. Após o tratamento térmico realizamos outra medida de difração do pó e percebemos uma melhoria substancial na purificação em relação ao pó comprado. Na Figura 19, podemos ver os padrões de difração comparados do pó tratado em diferentes processos, do pó sem tratamento e o padrão obtido teoricamente.

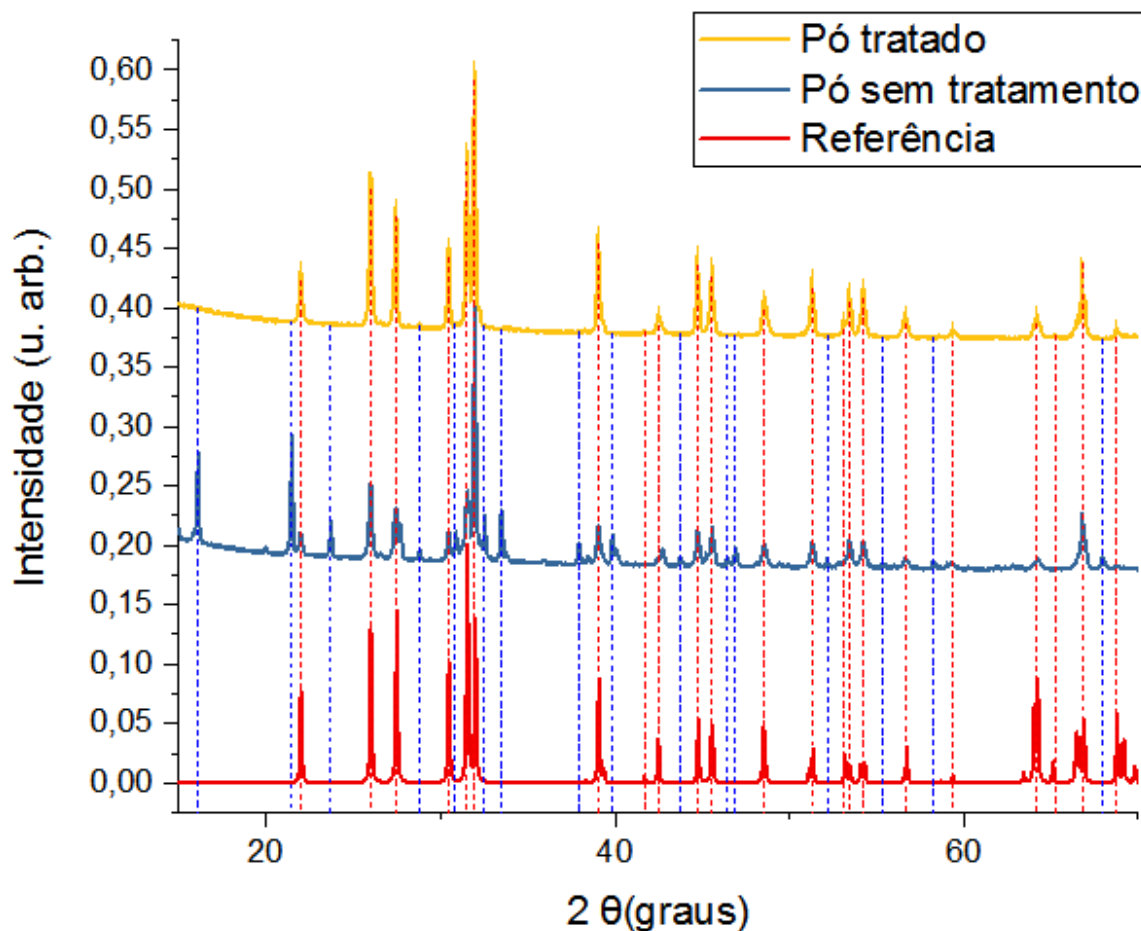


Figura 19. Padrões de difração do pó de SnS referência (software Mercury), sem tratamento térmico e tratado térmicamente. Linhas pontilhadas verticais vermelhas são referentes aos picos do SnS e as linhas azuis referentes as outras fases  $\text{SnS}_2$  e  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ .

Análise realizada pelo LabCri, mostrada na Figura 20, concluiu que o tratamento foi eficaz. Conseguimos atingir 100% da fase Herzenbergite que corresponde ao SnS, para realizarmos a síntese das amostras.

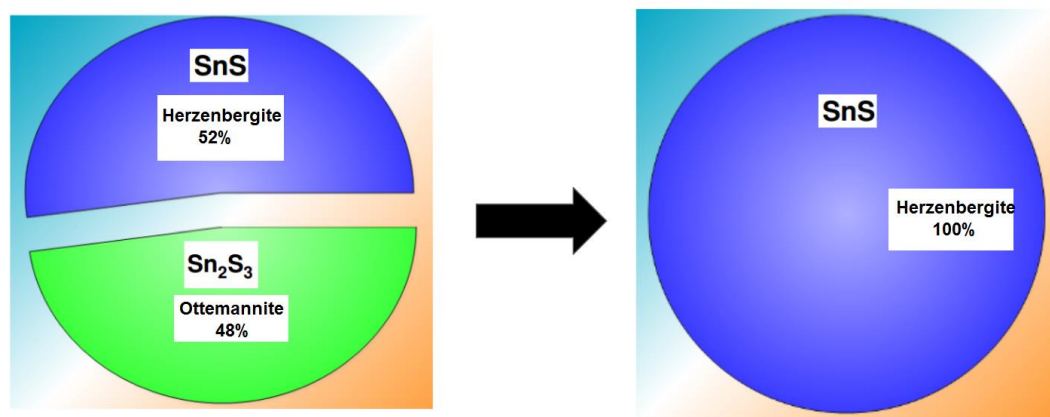


Figura 20. Gráfico da análise realizada pelo LabCri que confirma a pureza do pó de SnS após o tratamento térmico.

### 3.2. Método de crescimento

Após o tratamento do pó precursor de SnS damos início ao processo de síntese das amostras. Em um processo típico utilizamos aproximadamente 700 mg de SnS colocados em uma barca de alumina no centro da zona quente do forno (zona 1). Os substratos de silício com uma camada de 300 nm de óxido são distribuídos ao longo da zona fria (zona 2) do forno a uma distância de ~2 cm em relação à barca com SnS. Ligamos a bomba de vácuo para expelir o ar do tubo e injetamos Argônio ultrapuro, com um fluxo de 110 sccm, para manter a pressão na faixa de  $10^{-1}$  Torr. O próximo passo é aquecer as zonas do forno por 30 minutos para atingir temperaturas na faixa de 200 a 650 °C. Ao atingir a temperatura de deposição o forno é mantido ligado por 10 a 60 minutos e depois é naturalmente resfriado até a temperatura ambiente. Podemos visualizar melhor o processo descrito na Figura 21.

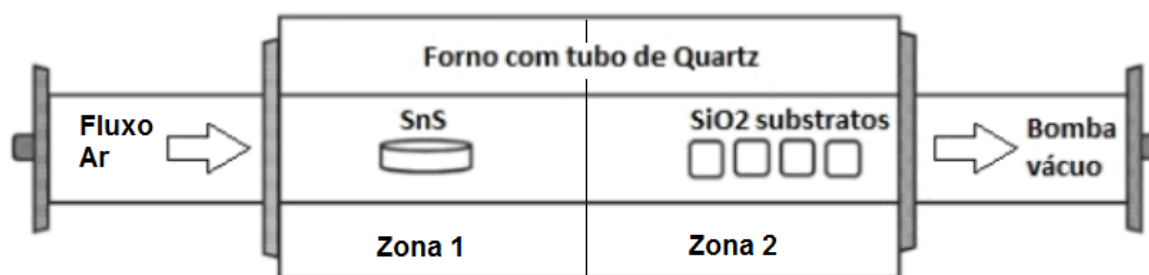


Figura 21. Representação esquemática do arranjo experimental para crescimento das amostras de SnS. Imagem adaptada de [73].

### 3.3. Técnicas de caracterização

#### 3.3.1. Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é baseada no espalhamento da luz monocromática, geralmente um laser, que interage com o material que pretende ser analisado, nos dando informações sobre as características químicas e estruturais desse material. A luz proveniente do laser incide sobre a amostra a ser analisada, excitando seus modos vibracionais (fônons), que dependem dos elementos químicos e do arranjo estrutural que a compõem. O espalhamento elástico da luz não nos dá informação sobre o material, pois a luz é espalhada sem que haja perda ou ganho na sua frequência, essa interação é conhecida como espalhamento Rayleigh. No caso do espalhamento inelástico, quando a frequência da luz espalhada é menor que a frequência da luz incidente, o estado vibracional do material é mais energético que o estado inicial, e a energia total do sistema é conservada. Esse processo é conhecido como espalhamento Stokes. No caso contrário, conhecido como espalhamento anti-Stokes, a frequência da luz espalhada inelasticamente é aumentada, ficando com um valor maior que com a frequência da luz incidente, e nesse caso o estado vibracional do material é menor que o estado inicial. Nos dois casos, o espalhamento inelástico ocorre, pois há transferência de energia e momento entre a luz e o material analisado[74]. Na Figura 22, podemos ver o esquema do espalhamento Raman.

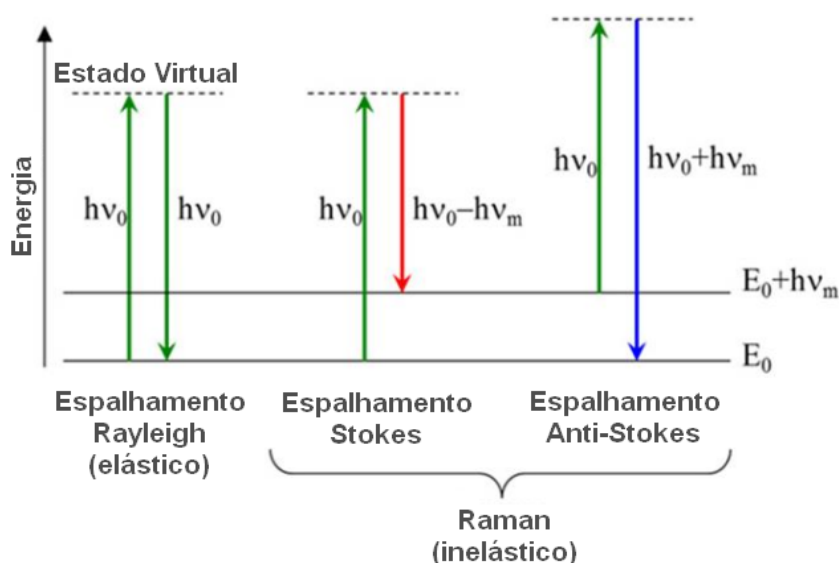


Figura 22. Representação esquemática dos processos de espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e Raman anti-Stokes. Imagem adaptada de [75].

Na Figura 23, podemos ver a os modos vibracionais das moléculas de SnS e, como exemplo, o espectro Raman de uma das amostra sintetizada associado as esses modos.

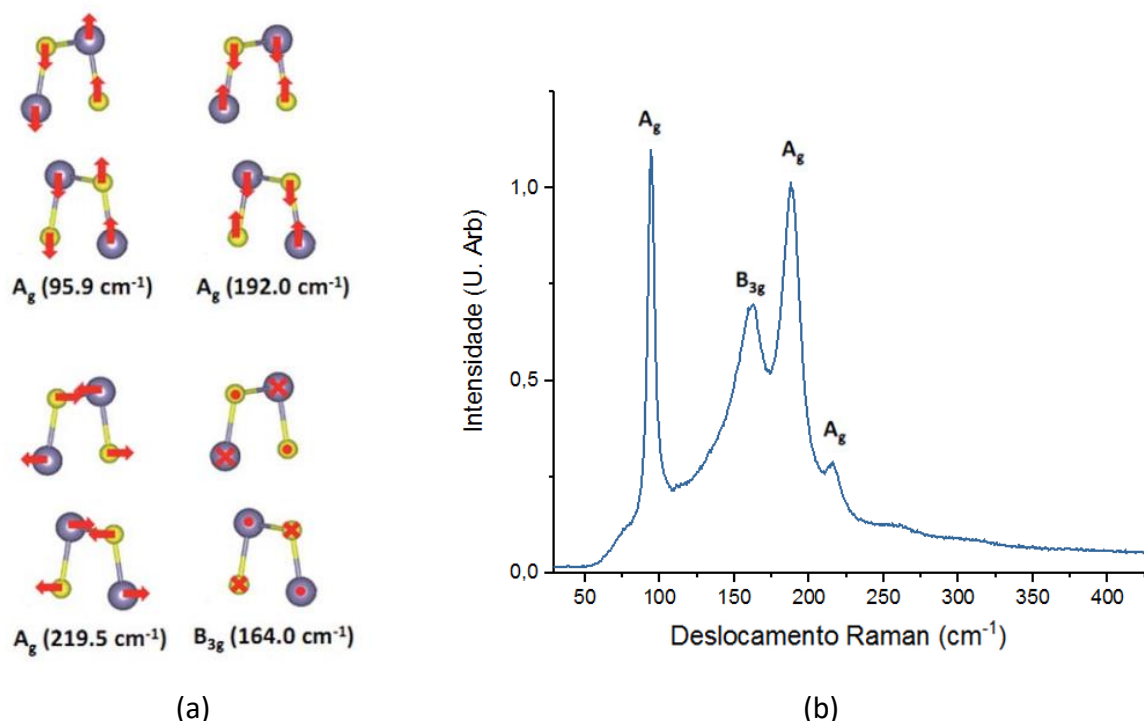


Figura 23. (a) Diagramas dos modos vibracionais  $A_g$  e  $B_{3g}$  das moléculas de SnS. Imagem adaptada de [76] (b) Espectro Raman típico de uma nanoestrutura de SnS.

Trabalhamos anteriores[77], reportaram que os modos Raman do fósforo negro apresentam dependência em relação à polarização do laser incidente, devido à simetria reduzida de sua fase ortorrômbica. Levando isso em consideração, podemos inferir que os grãos de SnS, por possuírem características similares, responderão da mesma maneira. A técnica consiste em incidir luz com polarização nas direções horizontal e vertical, enquanto a luz espalhada é coletada sempre com polarização horizontal. A polarização é chamada paralela quando a luz incidente e a luz espalhada possuem a mesma polarização e polarização cruzada quando uma se encontra ortogonal a outra. Devido às regras de seleção alguns modos são ativados apenas na configuração paralela e outros na configuração cruzada, podendo variar sua intensidade dependendo da posição da amostra.

As medidas de espectroscopia Raman convencional, não polarizado, foram realizadas no LCPnano da UFMG, no espectrômetro Witec Alpha300, utilizando a linha de laser de 532 nm com 0,4mW de potência, grade de 1800 g/mm, realizando 5 acumulações de 10 segundos cada e as lentes do microscópio de 10, 50 e 100x de aumento. Os espectros de raman

polarizado foram medidos no Laboratório de Espectroscopia Raman da UFMG, no espectrômetro T64000 Horiba Jobin Yvon, utilizando a linha de laser de 532nm com potência de 0,4mw, grade de 350 g/mm, com 4 acumulações de 60 segundos e lente de 100x de aumento.

### 3.3.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Na microscopia eletrônica a amostra é alvejada por elétrons ao invés de luz. Ao atingir a amostra, os elétrons interagem com a superfície e uma série de radiações é emitida, tais como: elétrons Auger, raios X, elétrons secundários, elétrons retroespalhados, etc. Para a microscopia eletrônica de varredura os elétrons secundários e os retroespalhados são os de maior interesse. A medida que o feixe de elétrons do microscópio (elétrons primários) vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície.

Podem ocorrer interações elásticas e inelásticas entre os elétrons do feixe e a amostra. Os elétrons espalhados elasticamente são chamados de elétrons retroespalhados, eles não perdem energia ao serem refletido pela superfície da amostra. A probabilidade de um elétron primário ser refletido elasticamente tem relação com o número atômico dos elementos que compõem a amostra, quanto maior este número, maior a probabilidade de colisão elástica. Desta forma os elétrons retroespalhados nos dão informações sobre a composição química do material estudado.

As colisões inelásticas dão origem aos elétrons secundários. Os elétrons do feixe colidem com a amostra, se tiverem energia suficiente para vencer a função trabalho do material, eles transferem energia para elétrons próximos da superfície que são expelidos com uma energia cinética inferior. Por esta razão, podemos usar os elétrons secundários para fazer imagens da superfície dos materiais com alta resolução. Na Figura 24, podemos ver a representação dos dois tipos de colisões.

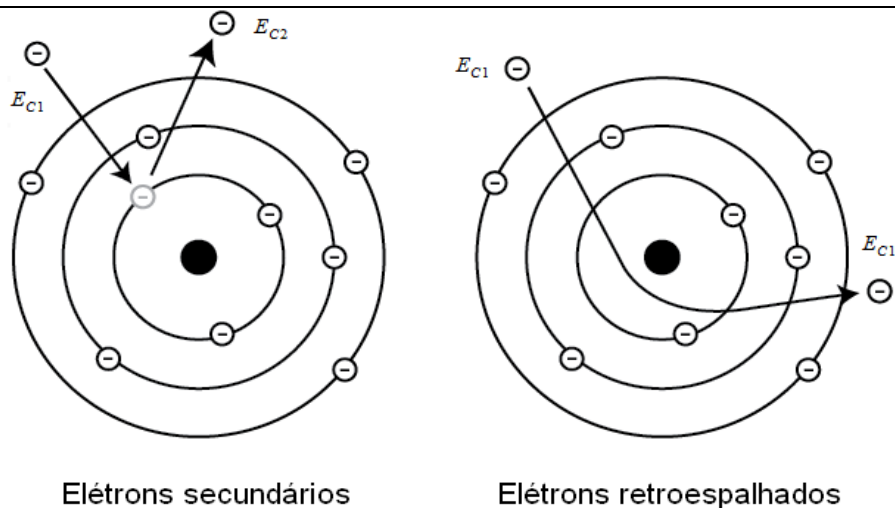


Figura 24. Elétrons secundários espalhados inelasticamente (esquerda),  $E_{C1} > E_{C2}$ . Elétrons retroespalhados elasticamente (direita)  $E_{C1} > E_{C1}$ . Imagem adaptada de [78].

Na Figura 25, podemos ver um esquema representativo do microscópio eletrônico de varredura. A fonte de elétrons, geralmente um filamento de tungstênio, é percorrida por uma alta corrente que aquece o filamento e emite elétrons quando a energia térmica dos elétrons é superior a função trabalho do metal. O filamento é envolvido por uma grade catódica que é mantida em um potencial elétrico inferior. A qualidade do feixe de elétrons que passa para o próximo estágio é controlada por essa diferença de potencial entre a fonte e a grade. As lentes condensadoras têm o objetivo de reduzir o diâmetro do feixe, melhorando a resolução da imagem. As bobinas geram campos magnéticos perpendiculares ao feixe permitindo que ele se mova sobre a amostra. Finalmente, temos a lente objetiva para que o feixe seja focado sobre a amostra.

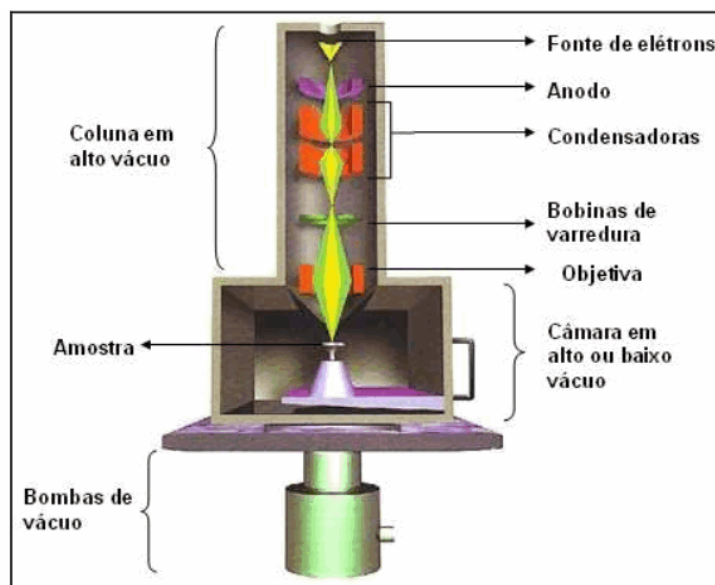


Figura 25. Representação esquemática do MEV. Imagem reproduzida de [79].

Utilizamos o MEV para analisar a microestrutura das amostras de SnS. As imagens de MEV reproduzidas nesse trabalho foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG no microscópio de elétrons FEI Quanta 3D FEG. Para realizar as medidas aterrmos todas as amostras com fita carbono condutiva, afim de evitar efeitos de cargas.

### 3.3.3. Difração de raios X

A difração de raios X é um método eficaz no estudo de materiais cristalinos. A análise consiste em comparar os padrões de difração coletados de amostras desconhecidas com padrões de compostos conhecidos. Para adquirir os padrões de difração, um feixe de raios X é incidido sobre o material e coletamos a intensidade dos raios espalhados em cada direção.

Os raios X são gerados quando uma partícula de alta energia cinética é rapidamente desacelerada. O método mais utilizado para produzir raios X é fazendo um elétron altamente energético colidir com um alvo metálico. Ao colidir, os elétrons são capazes de excitar ou ionizar os átomos do alvo, levando esses átomos para um estado de maior energia. Quando há recombinação dos átomos ionizados e/ou a desexcitação dos átomos excitados, ocorre a emissão de fótons característicos do material, correspondentes a transições entre níveis atômicos. Se o elétron que for arrancado pertencer a uma camada atômica profunda, o fóton emitido na recombinação possuirá energia na faixa correspondente a raios X.

O comportamento do padrão de difração característico gerado por raios X mostrado na Figura 26(a) corresponde às transições de e energia mostradas na Figura 26(b). A radiação  $K\alpha_1$  é gerada quando um elétron transita da camada  $L_{III}$  para a camada K, já o  $K\beta_1$  é emitido quando o elétron passa da camada  $M_{III}$  para K.

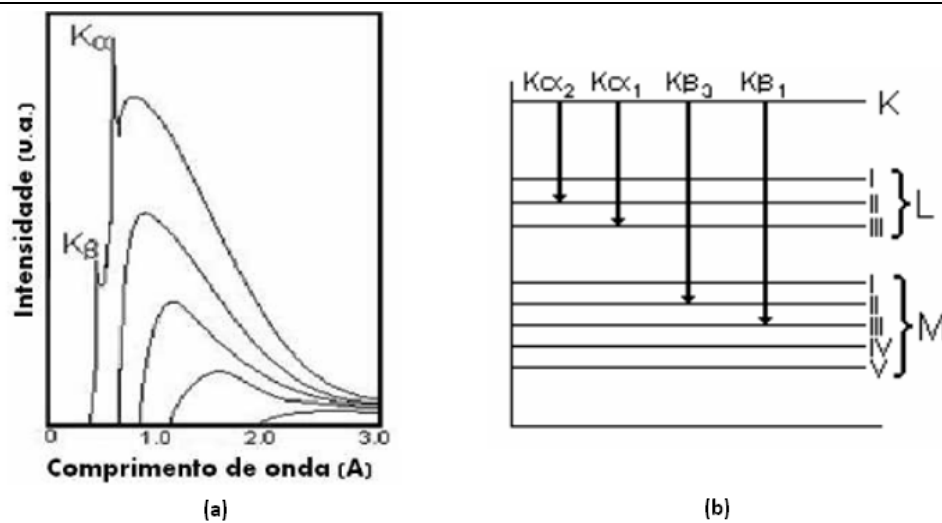


Figura 26. (a) Padrão de difração característico gerado por raios X. A radiação com banda larga contínua com linhas estreitas sobrepostas. (b) Esquema representativo dos níveis de energia e transições eletrônicas prováveis. Imagem reproduzida de [80].

Um cristal é uma estrutura que possui alto ordenamento microscópico de seus átomos, formando um conjunto de famílias de planos paralelos (planos cristalinos), periodicamente arranjados. Quando um feixe de raios X, que possui comprimento de onda da mesma ordem de grandeza que a distância interatômica de um cristal, atingem o cristal, ocorrem efeitos de difração. Para que os feixes difratados sofram interferência construtiva é necessário que a diferença entre caminhos percorridos por eles seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda dos mesmos. Baseado nessa condição e analisando a Figura 27, podemos deduzir a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\cos\theta, \text{ com } n = 1, 2, 3\ldots$$

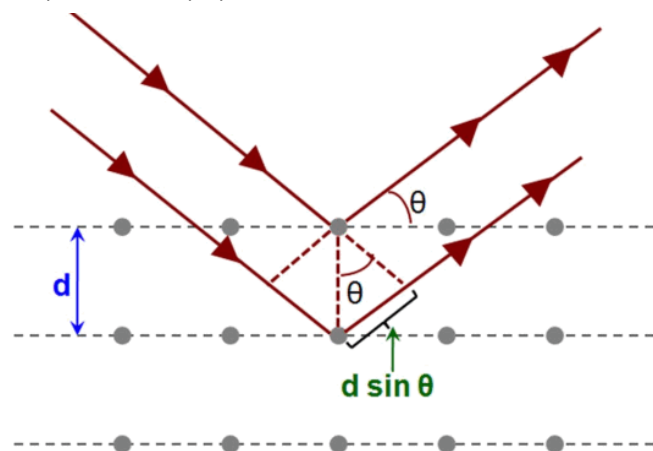


Figura 27. Representação esquemática da diferença de caminho percorrida pelos raios X incidente em planos cristalinos paralelos. Imagem reproduzida de [81].

A realização da medida do padrão de difração de raios X está descrita na Figura 28. O feixe de raios X incide na amostra formando um ângulo  $\theta$ , difrata e medimos o sinal com o detector. No geral, a fonte de raios X é mantida fixa e a amostra e o detector giram, variando o ângulo de incidência. Para que a lei de Bragg seja satisfeita o ângulo entre o feixe e a amostra precisa ser igual ao ângulo entre o detector e a amostra, ou seja, quando a amostra é girada de  $\theta$  o detector precisa girar  $2\theta$ . Desta forma a interferência dos raios X é sempre construtiva aumentando a contagem de fótons no detector.

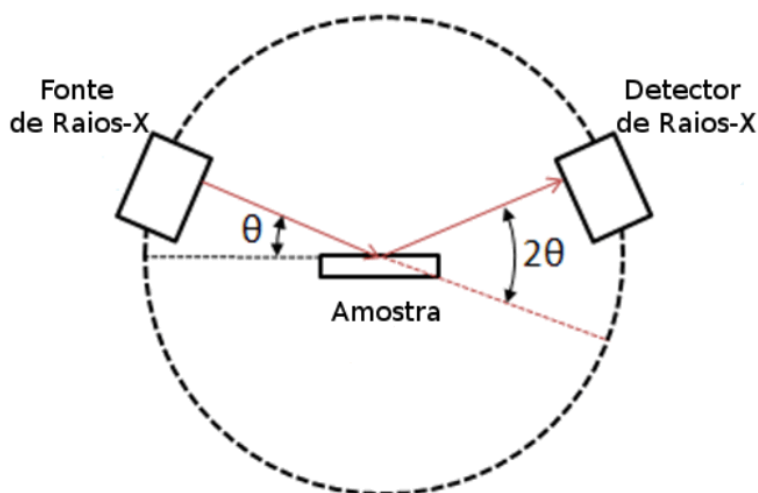


Figura 28. Esquema representativo da montagem experimental da medida de difração de raios X. Imagem reproduzida de [82].

Neste trabalho, utilizamos a difração de raios X para verificar a eficiência do processo de tratamento térmico do pó precursor de SnS. As medidas foram realizadas no Laboratório de Cristalografia (LabCri) da UFMG com o difratômetro Empyrean utilizando radiações  $\text{Cu K}\alpha_1$  ( $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$ ) e  $\text{K}\alpha_1$  ( $\lambda = 1,544426 \text{ \AA}$ ) no modo convencional de escaneamento  $\theta/2\theta$ .

## 4. Resultados experimentais

Neste capítulo, apresentaremos os principais resultados referentes à síntese do SnS por meio do método de deposição a partir da fase de vapor. Analisaremos os resultados sobre o crescimento dos filmes e dos cristais de SnS preparados com diferentes parâmetros experimentais, e como esses parâmetros influenciam a morfologia do material sintetizado.

### 4.1. Resultados e discussões

A temperatura da barca com SnS e dos substratos desempenha um papel importante na formação das nanoestruturas de SnS com diferentes morfologias. Nas próximas seções apresentaremos algumas séries de amostras que foram sintetizadas com diferentes temperaturas entre a zona quente e a zona fria do forno.

#### 4.1.1. Série com grande variação de temperatura entre as zonas do forno

Primeiramente, realizamos o processo de deposição com apenas a primeira zona do forno ligada. A Amostra 1 foi sintetizada aquecendo a zona quente com uma rampa de aquecimento de 15 min até atingir 500°C e mantendo nesse valor por 60 minutos. Ao realizarmos alguns outros testes percebemos que o processo poderia ser otimizado e mudamos a rampa de 15 para 30 minutos e a deposição de 60 para 10 minutos, sem mudanças nas características gerais das amostras. Outras duas amostras foram sintetizadas nesse novo regime, mantemos a zona quente em 550°C para Amostra 2, para Amostra 3 550°C para zona quente e aquecendo agora a segunda zona com a mesma rampa até 200°C para a deposição. Na Tabela 2, são apresentados os parâmetros experimentais utilizados para cada amostra. Na Figura 29, o esquema de distribuição da barca e dos substratos podem ser melhor observados junto ao perfil térmico de um dos processos.

| Série 1   | Zona 1 | Zona 2 | Rampa de aquecimento | Tempo de deposição | Fluxo de argônio |
|-----------|--------|--------|----------------------|--------------------|------------------|
| Amostra 1 | 500°C  | X      | 15 min               | 60 min             | 110 sccm         |
| Amostra 2 | 550°C  | X      | 30 min               | 10 min             | 110 sccm         |
| Amostra 3 | 550°C  | 200°C  | 30 min               | 10 min             | 110 sccm         |

Tabela 2. Configuração experimental utilizada para cada amostra sintetizada nesta série.

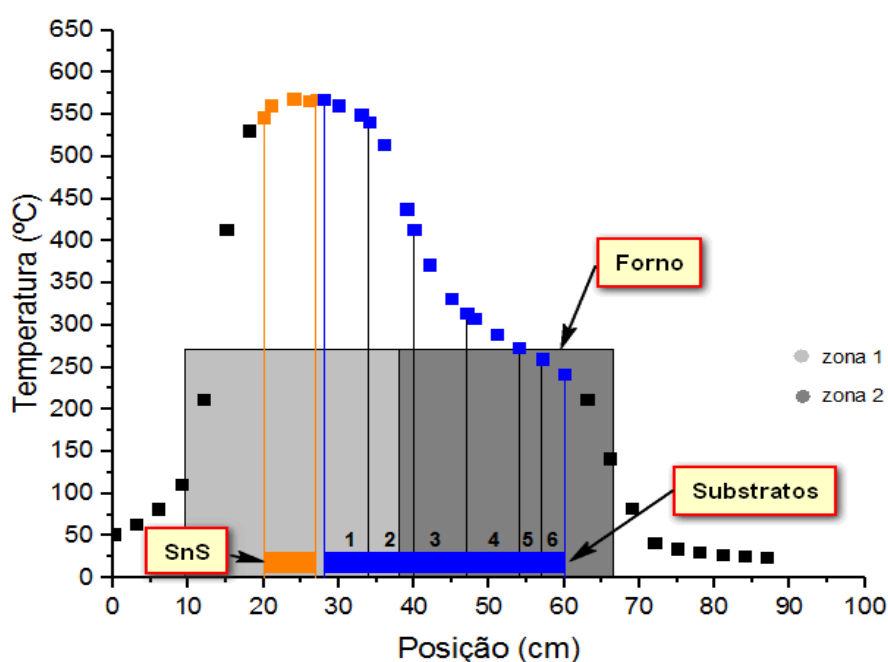


Figura 29. Perfil térmico do forno junto à posição da barca contendo o pó precursor de SnS e dos substratos utilizados para deposição.

Na Figura 30 podemos ver os espectros Raman, medidos no WITEC, dos cristais e dos filmes sintetizados nesta série. Os picos Raman detectados em aproximadamente 95, 160, 190 e 220  $\text{cm}^{-1}$  condizem com os picos de cristais isolados de SnS que são observados em 95, 164, 192 e 218  $\text{cm}^{-1}$  [25], [83]. Esse resultado confirma a pureza do material sintetizado, sem apresentar contaminação das outras fases  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  e  $\text{SnS}_2$  que possuem seus picos mais fortes em aproximadamente 307 e 312  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente [84], [85].

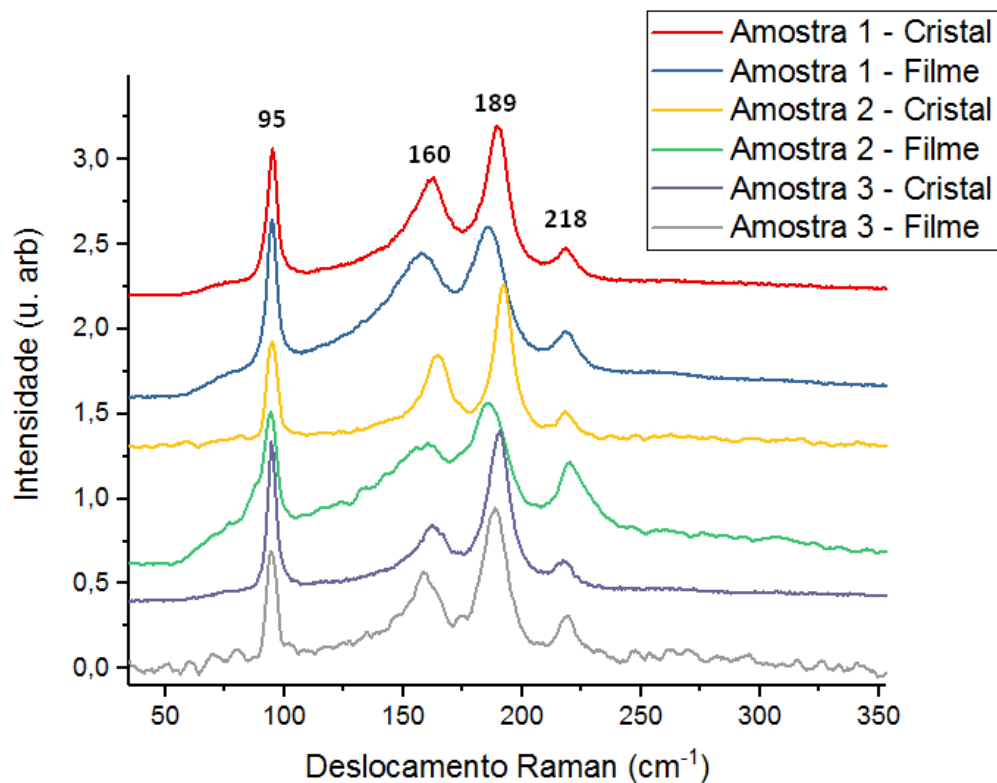


Figura 30. Espectros Raman dos filmes e cristais das amostras 1, 2 e 3.

O mosaico exibido na Figura 31 mostra as características gerais do crescimento das amostras sintetizadas nesta série. Nos substratos 1 (um) de cada amostra, onde o gradiente de temperatura é pequeno, como mostrado no perfil térmico na Figura 38, houve crescimento de cristais isolados com forma bem definida. Com o aumento do gradiente de temperatura os cristais se aglomeraram na parte direita dos substratos 1 (um) aumentando significativamente a quantidade de cristais depositados. Apesar da maior quantidade, o formato ortorrômbico dos cristais se manteve. Nos substratos 2 (dois), no qual o gradiente de temperatura é bem maior, ocorreu a transição do crescimento de cristais para filmes contínuos sem formatos bem definidos. Nos substratos seguintes não houve crescimento significativo.

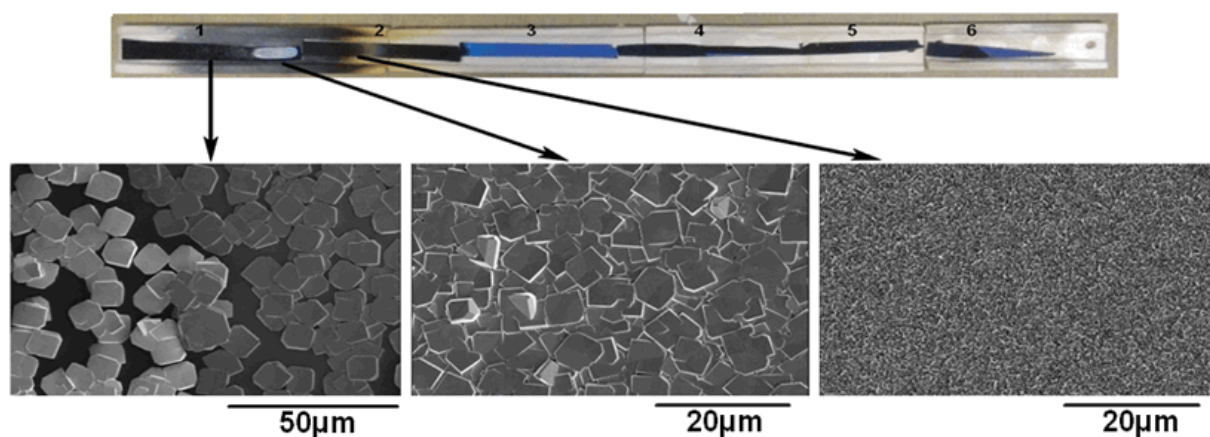


Figura 31. Imagens MEV de diferentes regiões de uma amostra típica desta série.

Podemos atribuir essa variação de características de um substrato para o outro à diferença entre os gradientes de temperatura. No substrato 1 (um), em que o gradiente de temperatura é pequeno, a pressão de vapor do material sublimado é próxima à pressão de equilíbrio do sistema, o que leva a uma baixa supersaturação e uma baixa taxa de nucleação do material. Ou seja, o crescimento dos cristais se dão próximo ao equilíbrio termodinâmico e os seus formatos ortorrômnicos são bem explicados pela teoria de Wulff descrita na Seção 2.5.3. Por outro lado, no substrato 2 (dois), onde há um grande gradiente de temperatura, a pressão de vapor do material sublimado tende a ficar muito maior que a pressão de equilíbrio do sistema, aumentando então a supersaturação e a taxa de nucleação fazendo com que mais material se deposite sobre o substrato facilitando a formação dos filmes. Com a supersaturação alta o crescimento se dá longe do equilíbrio termodinâmico e o formato aleatório do material depositado é dominado pela cinética.

Outro parâmetro experimental que levamos em consideração em nossas análises é a distância entre os substratos e a barca contendo o SnS. Percebemos que nas três amostras, houve uma diminuição do tamanho dos grãos isolados no substrato 1 (um) e uma diminuição na rugosidade na superfície dos filmes no substrato 2 (dois) com o aumento dessa distância, como é mostrado na Figura 32.

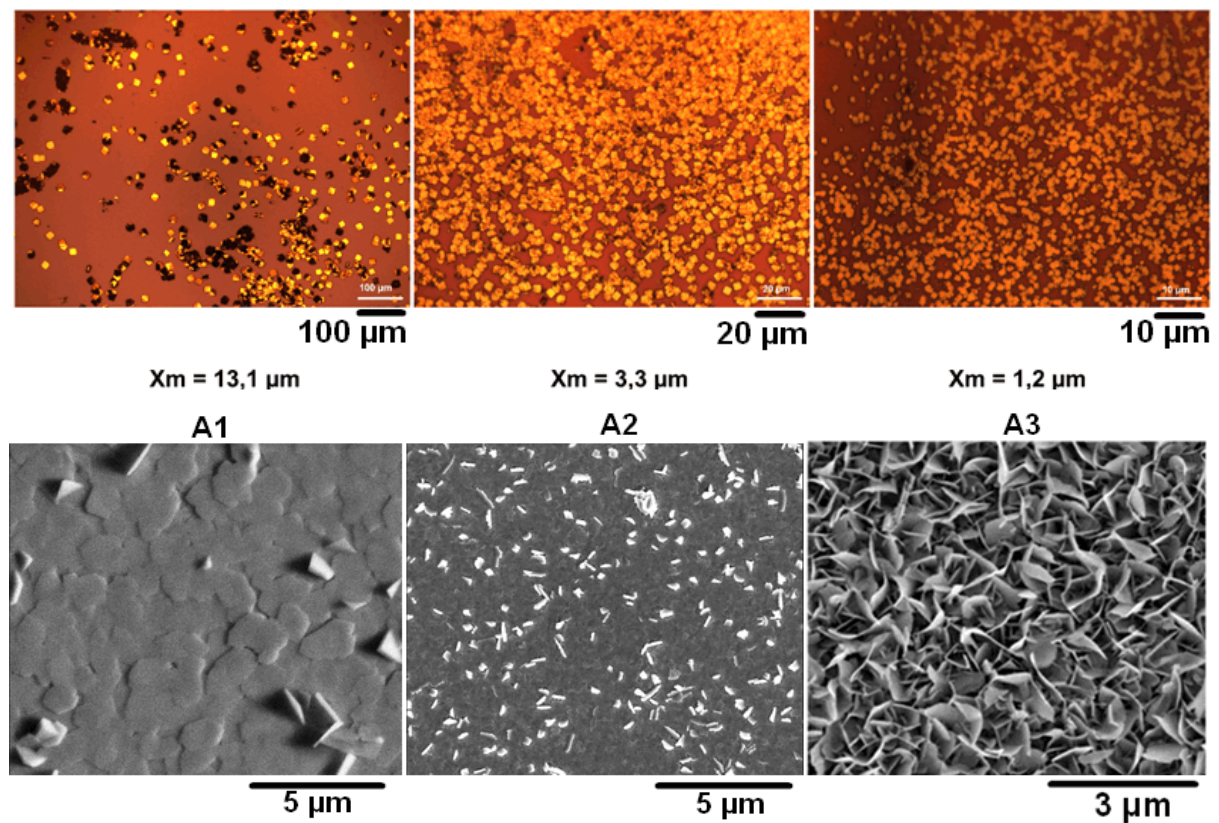


Figura 32. Imagens de microscopia óptica mostrando a variação do tamanho dos cristais (superior) e MEV mostrando a variação rugosidade dos filmes (inferior) em relação a distância entre os substratos e a barra contendo o SnS.

Devika *et al.*[86], utilizando um método de evaporação térmica, estudaram a variação de características de filmes de SnS relacionados à distância entre a fonte e os substratos. A Figura 33, mostra imagens de MEV de filmes sintetizados com diferentes distâncias: (a) 5, (b) 15 e (c) 25 cm, respectivamente. Podemos observar que a estrutura superficial dos filmes mudou bastante com a mudança da distância. Os filmes crescidos em distâncias menores apresentam grãos maiores, com formas e tamanhos aleatórios. Quando é aumentada a distância, o tamanho dos grãos e a rugosidade dos filmes diminuem.

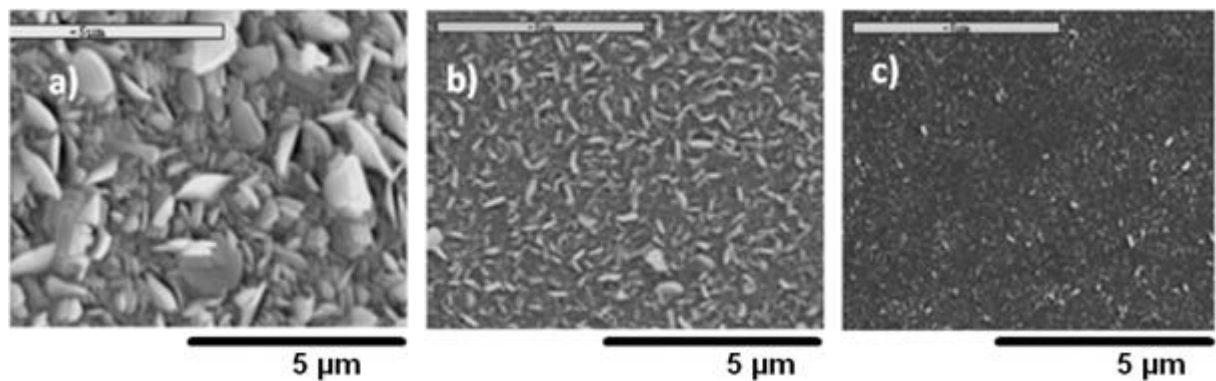


Figura 33. Imagens de MEV dos filmes com variação na rugosidades para diferentes distâncias entre a fonte de SnS e os substratos (a)5 cm (b)10 cm e (c)25 cm. Imagem reproduzida de [86].

Arulanantham *et al.*[87] também obtiveram resultados similares aos nossos. Eles sintetizaram filmes de SnS por spray pirólise, variando temperatura do substrato. Foram realizados crescimentos a 300°C 325°C e 350°C. As imagens de MEV mostradas na Figura 34, mostram que a morfologia dos filmes foi afetada com a variação de temperatura, obtendo grãos maiores para temperaturas maiores.

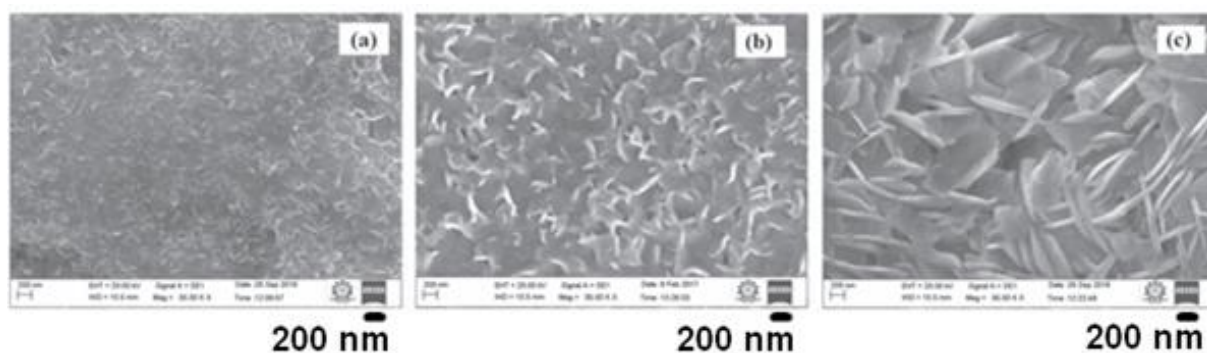


Figura 34. Imagens de MEV dos filmes com variação da rugosidade em relação a temperatura substratos (a)300°C (b)325°C e (c)350°C. Imagem reproduzida de [87].

Ao compararmos estes resultados obtidos com nossos filmes sintetizados (Figura 31), percebemos características bastante semelhantes. Corroborando com nossas conclusões, que a variação da rugosidade dos filmes além de estar relacionada com o gradiente de temperatura entre as regiões de sublimação e deposição do material, também é influenciada pela distância entre a fonte e os substratos.

#### 4.1.2. Série com pequena variação de temperatura entre as zonas do forno

Ao realizarmos a série anterior percebemos que, na região do forno onde se encontrava os substratos 1 (um), o gradiente de temperatura pequeno (Figura 29) favoreceu o crescimento de cristais isolados com forma ortorrômbica bem definida. Nessa série decidimos explorar essa região para entendermos melhor a síntese de cristais próximo ao equilíbrio termodinâmico. Realizamos a síntese de três amostras, usando o mesmo regime que foi otimizado para o processo na série anterior, mas agora com as duas zonas do forno ligadas para todas as amostras. Para a primeira amostra configuramos o forno para 600°C na zona 1 (um) e 400°C na zona 2 (dois), na segunda amostra utilizamos 650°C na zona 1 (um) e

400°C na zona 2 (dois) e para última amostra, 600°C na zona 1 (um) e 500°C na zona 2. Na Tabela 3, são apresentados os parâmetros experimentais utilizados para cada amostra desta série. Na Figura 35 o esquema de distribuição da barca e dos substratos podem ser melhor observados junto ao perfil térmico de um dos processos.

| Série 2   | Zona 1 | Zona 2 | Rampa de aquecimento | Tempo de deposição | Fluxo de argônio |
|-----------|--------|--------|----------------------|--------------------|------------------|
| Amostra 4 | 600°C  | 400°C  | 30 min               | 10 min             | 110 sccm         |
| Amostra 5 | 650°C  | 400°C  | 30 min               | 10 min             | 110 sccm         |
| Amostra 6 | 600°C  | 500°C  | 30 min               | 10 min             | 110 sccm         |

Tabela 3. Configuração experimental utilizada para cada amostra sintetizada nesta série.

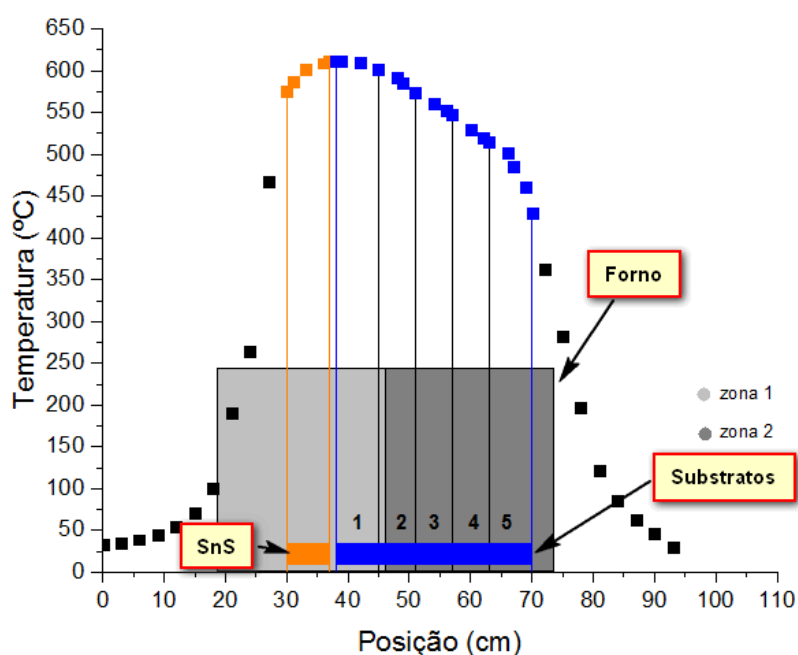


Figura 35. Perfil térmico do forno junto à posição da barca contendo o pó precursor de SnS e dos substratos utilizados para deposição.

Realizamos espectroscopia Raman para confirmar a pureza do material sintetizado, como na série anterior. Na Figura 36 podemos ver que os picos dos espectros Raman, também coincidem com os de cristais isolados de SnS, como mostrados na Figura 30, confirmando a pureza do material.

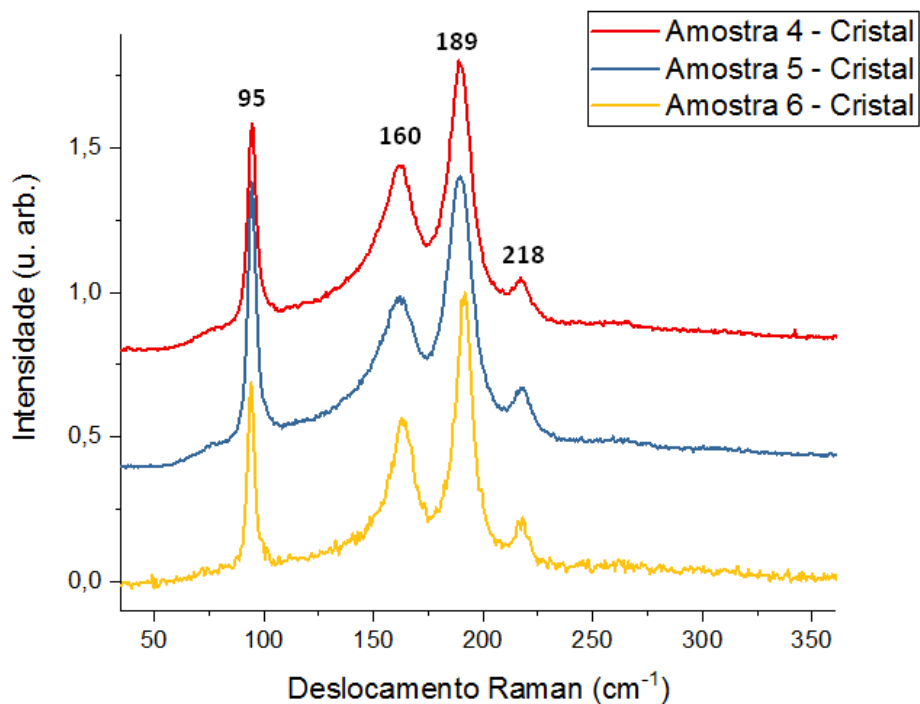


Figura 36. Espectros Raman dos cristais das amostras 4, 5 e 6.

Como esperado, as características das amostras desta série são parecidas com as obtidas nos substratos 1 ( $\mu\text{m}$ ) das amostras da série anterior. Nas três amostras vemos o crescimento de cristais isolados com forma ortorrômbica bem definida. Com o aumento da distância entre a barca de SnS e o substrato a densidade de cristais diminui. Na Figura 37 podemos ver a distribuição do material sintetizado.

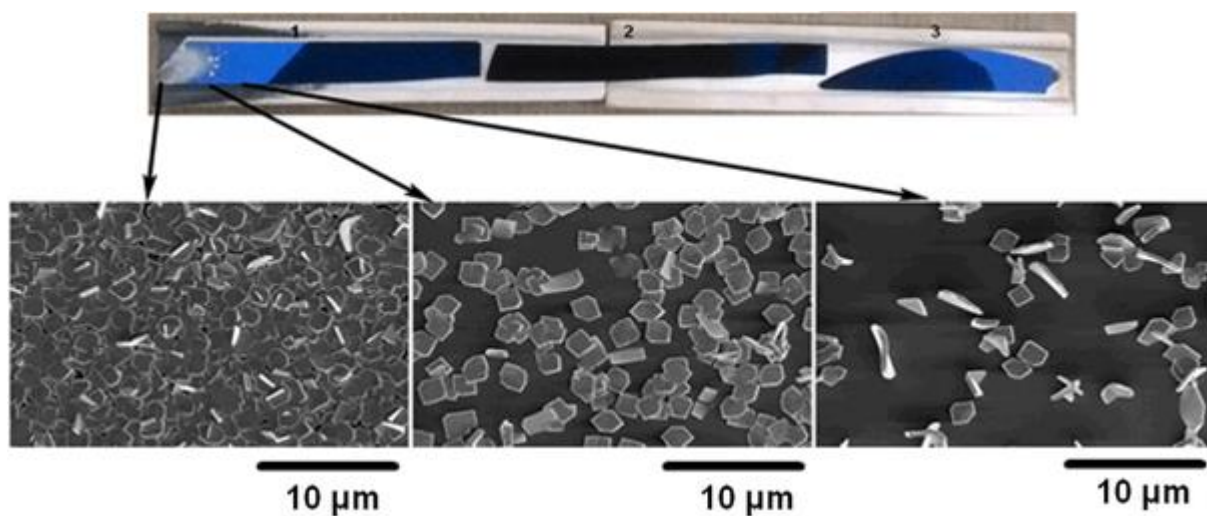


Figura 37. Imagens MEV de diferentes regiões de uma amostra típica desta série.

O crescimento de cristais com forma bem definida, ao longo dos substratos das amostras desta série e a não formação de filmes, confirma que a síntese se deu próxima do equilíbrio termodinâmico. Como nos substratos 1 ( $\mu\text{m}$ ), os cristais cresceram reproduzindo a mesma forma da célula unitária do SnS, nesta condição seus formatos são descritos pela teoria de Wulff, apresentada no Capítulo 2. Na Figura 38 podemos ver cristais típicos sintetizados próximo do equilíbrio termodinâmico.

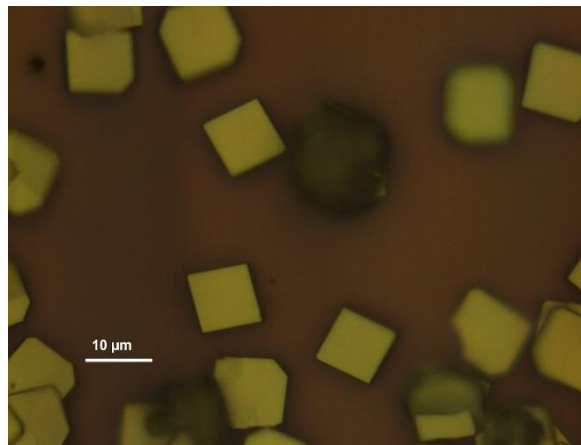


Figura 38. Cristais de SnS com formato ortorrômbico.

Corroborando com nossos resultados, Tian *et al.*[21], também sintetizaram cristais isolados de SnS usando o método de deposição na fase vapor, com pequena variação de temperatura ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ) entre as regiões de sublimação e deposição do material. Eles obtiveram cristais isolados com formato ortorrômbico bem definido (Figura 39), que é uma característica de crescimento próximo do equilíbrio termodinâmico.

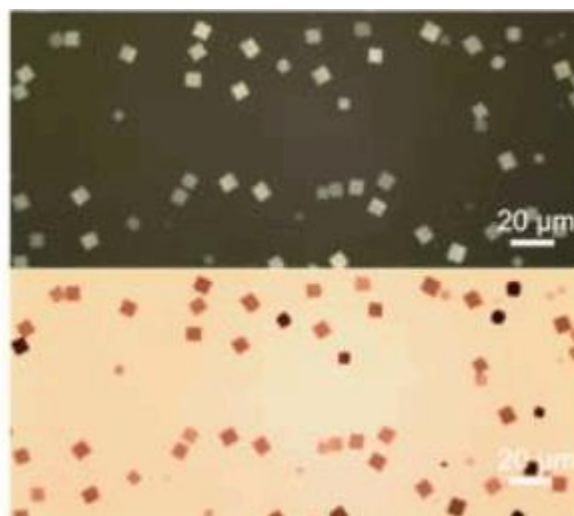


Figura 39. Imagens de microscopia óptica dos grãos de SnS crescidos sobre substrato de mica. Imagem superior foi obtida pelo modo de reflexão e a imagem inferior pelo modo de transmissão do microscópio. Imagem reproduzida de [21].

Em 2014, Kaxiras *et al.*[88], usando cálculos de primeiros princípios na teoria de densidade funcional, estudaram as energias superficiais para superfícies de baixo índice do SnS. Na Tabela 4 podemos conferir os valores encontrados. Baseados nesses valores apresentados, elaboramos a construção de Wulff para o SnS. Na Figura 40, podemos ver a comparação entre a construção de Wulff e um cristal típico obtido nos nossos experimentos. Percebemos que o formato de equilíbrio obtido pela construção de Wulff é bastante similar ao formato dos cristais experimentais.

Tabela 4. Energia superficial  $\gamma$ , para superfícies de baixo índice do SnS. Tabela reproduzida de [88].

| Surface                      | [100] | [010] | [001] | [110] | [101] | [011] |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\gamma$ (J/m <sup>2</sup> ) | 0.26  | 0.57  | 0.58  | 0.58  | 0.63  | 0.38  |

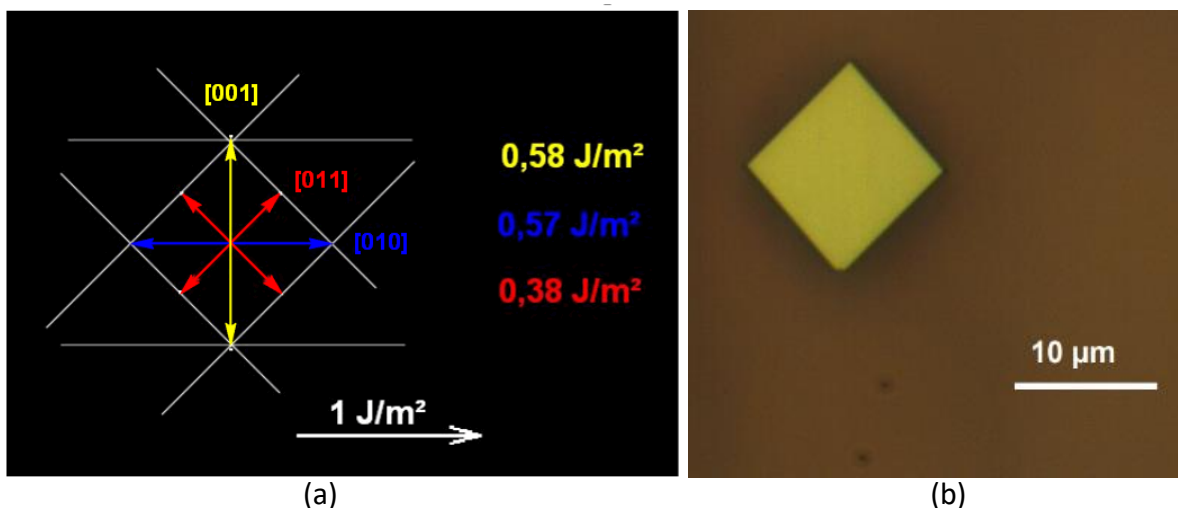


Figura 40. (a) Construção de Wulff para os cristais de SnS baseada nos valores energias superficiais apresentados na Tabela 4. (b) Cristal típico de SnS.

Para estudarmos os planos cristalinos dos cristais sintetizados, utilizamos o software Mercury para simular os planos cristalinos do material. Comparamos os ângulos entre os planos cristalinos simulados pelo software com os ângulos dos cristais obtidos experimentalmente. Na Figura 41, percebemos que os planos cristalinos coincidem exatamente com os planos apresentados pela Tabela 4 e pela construção de Wulff na Figura 40.

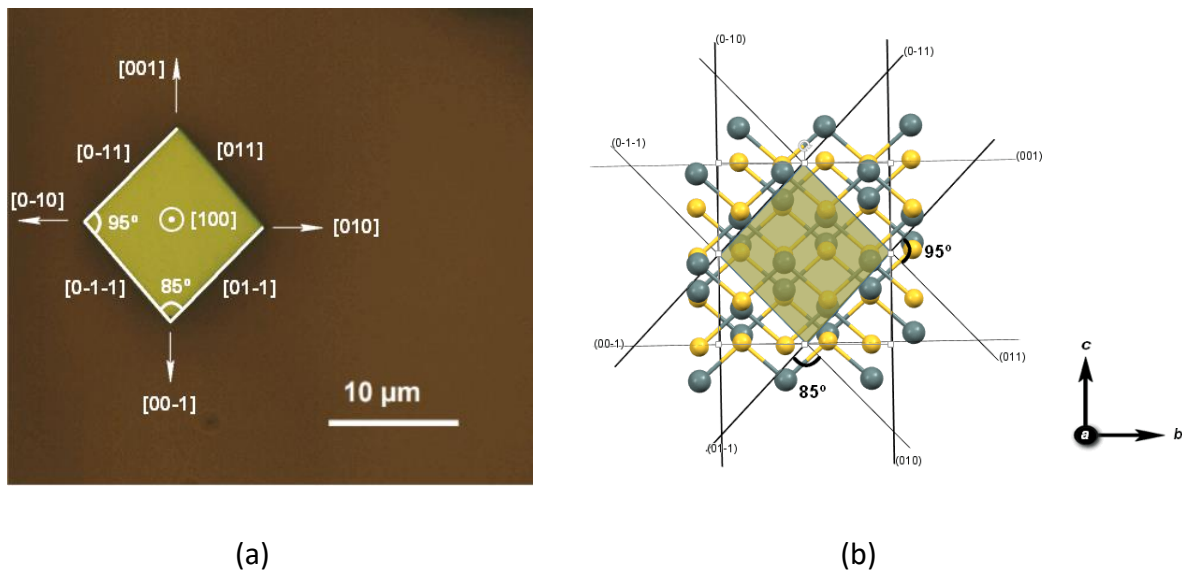


Figura 41. (a) Cristal típico de SnS com indicação dos planos cristalinos e ângulos das quinas do cristal. (b) Estrutura do SnS simulada pelo software Mercury com indicação dos planos cristalinos e dos ângulos entre eles.

Estudos anteriores[65] mostraram que a intensidade do pico referente ao modo  $A_g$ , no espectro Raman polarizado, pode ser usado para determinar as direções cristalográficas do cristal. Quando incidimos luz com a polarização paralela na amostra, e a luz espalhada é analisada também na direção paralela, apenas os modos  $A_g$  são selecionados, tendo sua intensidade variando entre um valor máximo para o ângulo igual a  $0^\circ$  (zero), que corresponde à direção  $[001]$ , e mínimo para  $90^\circ$  (noventa), que corresponde a direção  $[010]$ . Na Figura 42, são apresentados nossos resultados comparados com os resultados obtidos por Tian *et al.*[21] que ajudam a confirmar a orientação cristalográfica dos nossos grãos.

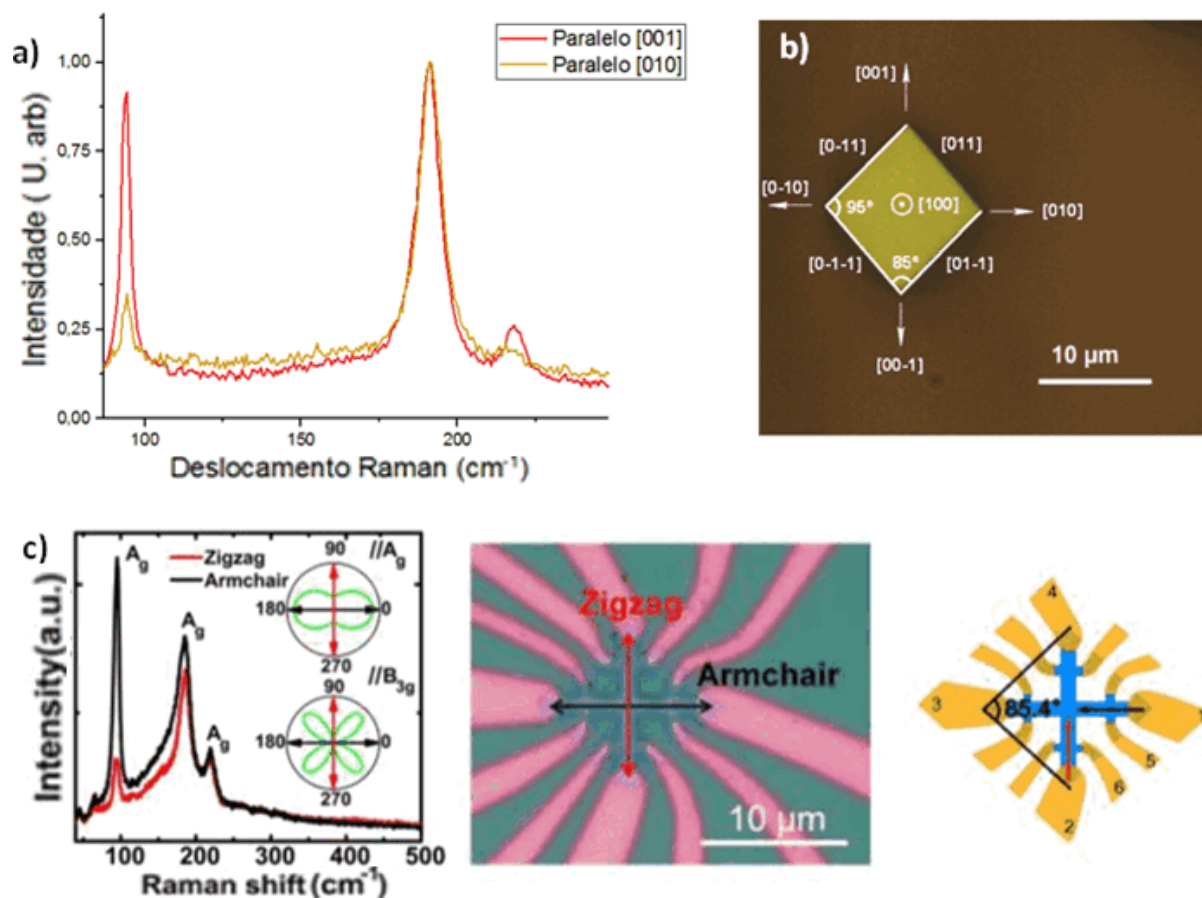


Figura 42. (a) Espectro Raman polarizado com polarização da luz incidente paralela a luz espalhada medido pelo Laboratório de Espectroscopia Raman da UFMG. (b) Cristal de SnS com orientações cristalográficas indicadas. (c) Espectro Raman com polarização paralela medido por Tian et al.[21] e orientação do cristais de SnS, sendo a direção [001] equivalente à armchair e [010] à zigzag.

#### 4.1.3. Grãos atípicos

Ainda com pequena variação de temperatura entre as zonas do forno, sintetizamos duas amostras que não se enquadram nas características da série anterior. Como essas amostras foram obtidas com pequeno gradiente o crescimento de grãos isolados foi favorecido, não havendo crescimento de filmes. Porém estes grãos possuem formatos não ortorrômnicos que um aspecto característico do crescimento próximo do equilíbrio termodinâmico. As duas amostras foram sintetizadas a 550°C para zona 1 e 400°C para zona 2, variando apenas a rampa de aquecimento entre elas, sendo 15 min para Amostra 7 e 30 min para Amostra 8, como pode ser visto na Tabela 5. A variação no tempo da rampa de aquecimento não causou mudanças significativas nos grãos obtidos nas amostras como veremos mais adiante.

| Série 3   | Zona 1 | Zona 2 | Rampa de aquecimento | Tempo de deposição | Fluxo de argônio |
|-----------|--------|--------|----------------------|--------------------|------------------|
| Amostra 7 | 550°C  | 400°C  | 15 min               | 10 min             | 110 sccm         |
| Amostra 8 | 550°C  | 400°C  | 30 min               | 10 min             | 110 sccm         |

Tabela 5. Configuração experimental utilizada para cada amostra sintetizada nesta série.

Mais uma vez utilizamos a espectroscopia Raman para confirmar a pureza e fase do material. Os espectros mostrados na Figura 43, mostram que os picos apresentados coincidem com os de cristais isolados de SnS, como na Figura 30 confirmando que os grãos, apesar de possuírem formatos atípicos são de SnS.

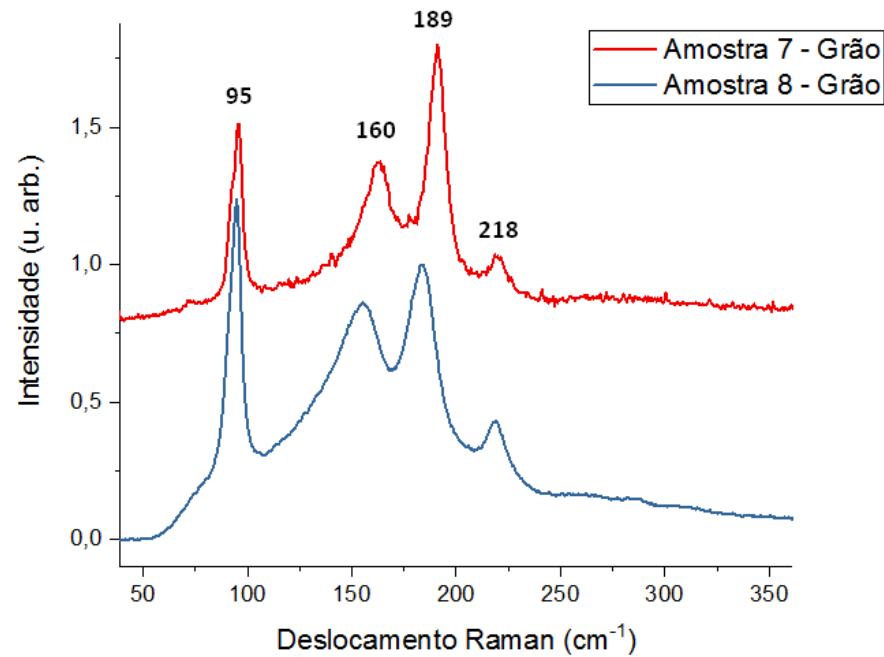


Figura 43. Espectros Raman dos grãos das amostras 7 e 8.

Na Figura 44, podemos ver as imagens de MEV e microscopia óptica dos grãos das Amostras 7 e 8. Os grãos apresentam formas de semicírculos com espessura inferior aos cristais ortorrômbicos, como pode ser visto nitidamente nas Figuras 44(c) e (d).

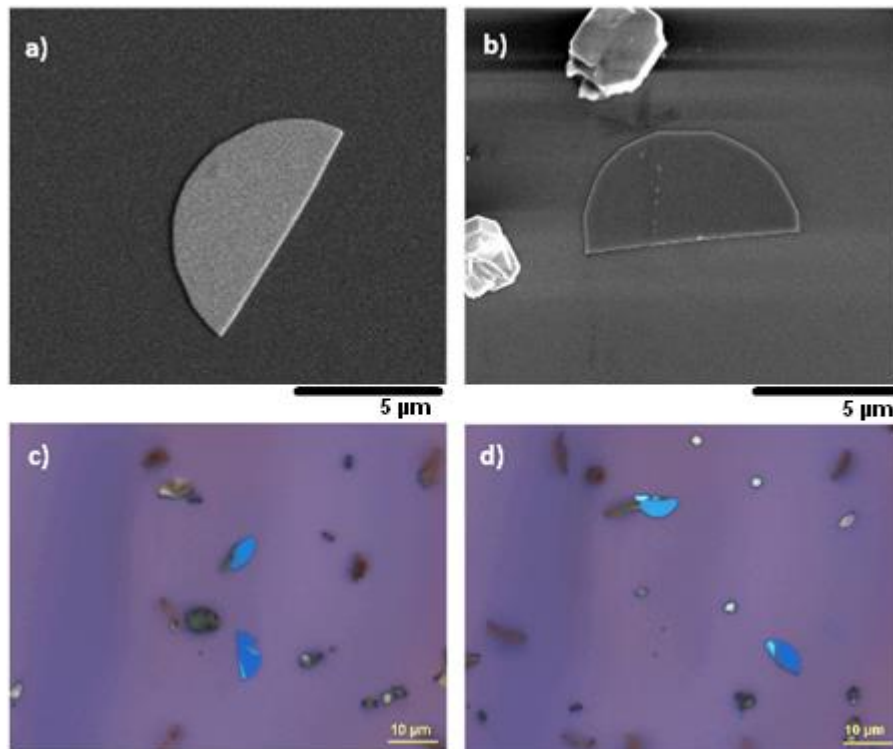


Figura 44. (a) e (b) Imagens de MEV dos grãos semicirculares. Imagens de microscopia óptica dos grãos semicirculares (c) junto aos cristais ortorrômnicos (d).

Analisamos os ângulos da região oposta à face arredondadas dos grãos percebemos que alguns deles também possuem os ângulos de  $85^\circ$  e  $95^\circ$  (Figura 45), como os cristais ortorrômnicos, o que nos dá uma ideia de que o crescimento desses grãos atípicos pode ter evoluído de cristais típicos.

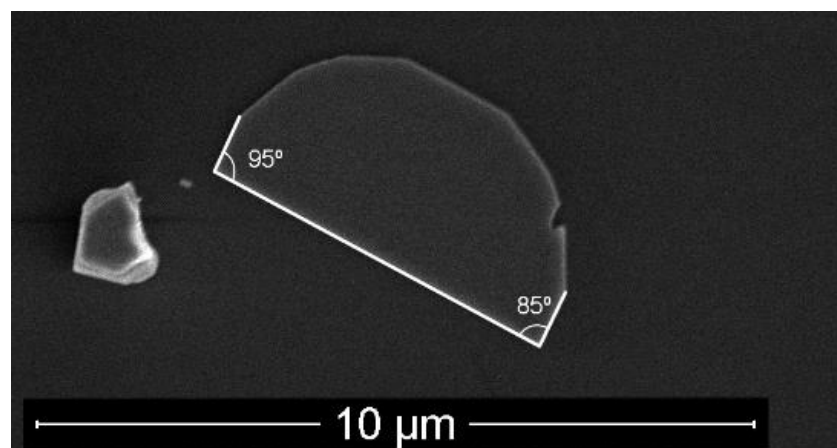


Figura 45. Imagens de MEV mostrando os ângulos do grão semicircular.

Outra característica que percebemos foi que muitos destes grãos se encontram perpendiculares à superfície do substrato, como pode ser visto na Figura 46. Baseado nisso, levantamos a hipótese que o crescimento desses grãos pode acontecer na vertical e depois caírem, ficando paralelos à superfície do substrato.

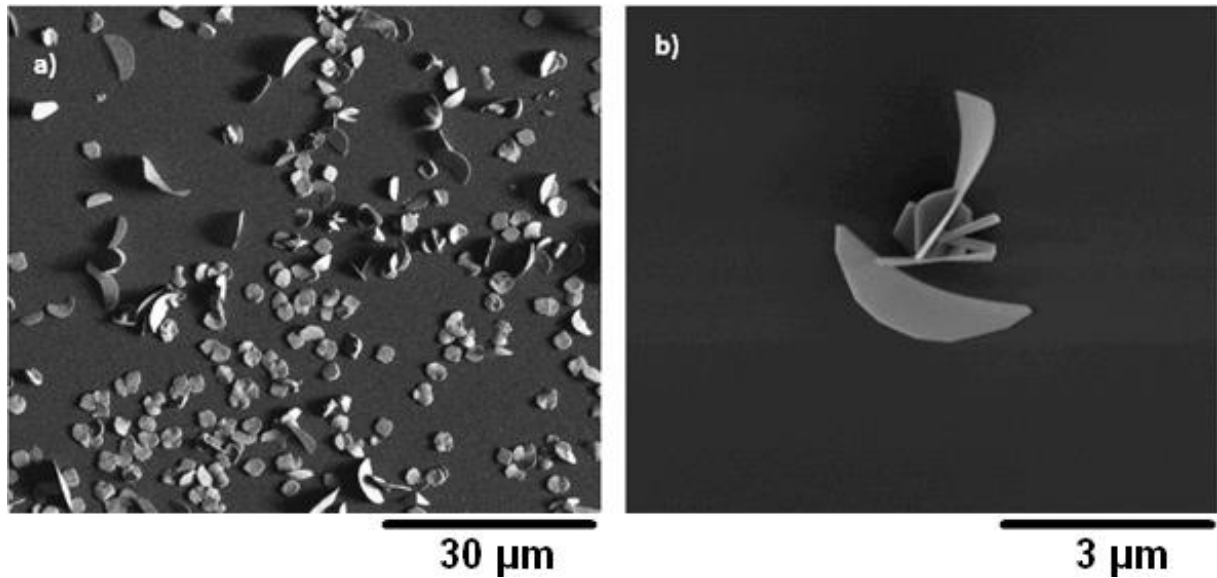


Figura 46. Imagens de MEV mostrando os grãos semicirculares perpendiculares à superfície do substrato.

## 5. Conclusões

Apresentamos nessa dissertação estudos referentes à síntese e caracterização de sulfeto de estanho (SnS). A técnica utilizada para o crescimento do material foi a deposição por fase vapor sob pressão controlada. Concluímos que a variação da temperatura entre a região de sublimação e a deposição do material é um fator crucial para obtenção de nanoestruturas com diferentes morfologias, em um mesmo processo de crescimento conseguimos obter cristais isolados em uma região do substrato e filme em outra. Sendo o crescimento dos cristais isolados favorecido por um pequeno gradiente de temperatura e os filmes por um grande gradiente de temperatura entre as regiões. Outro fator que influencia na estrutura das amostras é a distância entre a fonte de SnS e os substratos usados para crescimento. Percebemos que quanto maior essa distância, menos rugosos são os filmes e menores são os cristais isolados. Além dos cristais com formato ortorrômbico característico, em uma série de amostras obtivemos grãos isolados com formatos atípicos semicirculares que no geral possuem espessura menor que dos cristais típicos.

As microscopias óptica e eletrônicas de varredura nos permitiram estudar a microestrutura das amostras, que foi fundamental para identificação dos planos cristalinos do material. A espectroscopia Raman, nos ajudou a confirmar a pureza das amostras sintetizadas. Os espectros Raman medidos, apresentaram apenas picos referentes apenas a fase SnS, confirmando a não existências de outras fases indesejadas. Além disso a técnica de Raman polarizado, através da variação da intensidade do pico do modo  $A_g$ , nos ajudou a confirmar a orientação cristalográfica dos cristais ortorrômbicos, que havíamos encontrado pelo estudo dos planos cristalinos do SnS.

Em resumo, demonstramos neste trabalho que por meio de um método de deposição relativamente simples, podemos obter cristais e filmes de boa qualidade. Entendemos como a variação da configuração experimental nos levou a obter filmes e cristais em diferentes regiões de crescimento do substrato. Conseguimos obter filmes e cristais isolados com diferentes características em uma mesma amostra. Esses resultados podem ser úteis para estudos futuros de propriedades ópticas e elétricas do SnS e pode ser um bom guia para realização de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos.

## Referências

- [1] BP, “67 th edition Contents is one of the most widely respected,” *Stat. Rev. World Energy*, pp. 1–56, 2018.
- [2] S. F. Wang, W. Wang, W. K. Fong, Y. Yu, and C. Surya, “Tin Compensation for the SnS Based Optoelectronic Devices,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 39704, Dec. 2017.
- [3] H. Choi *et al.*, “Fabrication of high crystalline SnS and SnS<sub>2</sub> thin films, and their switching device characteristics,” *Nanotechnology*, vol. 29, no. 21, p. 215201, May 2018.
- [4] P. Sinsermsuksakul *et al.*, “Overcoming Efficiency Limitations of SnS-Based Solar Cells,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 15, pp. 1–7, 2014.
- [5] N. Koteeswara Reddy, M. Devika, and E. S. R. Gopal, “Review on Tin (II) Sulfide (SnS) Material: Synthesis, Properties, and Applications,” *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 40, no. 6, pp. 359–398, 2015.
- [6] Y. Zhang, J. Lu, S. Shen, H. Xu, and Q. Wang, “Ultralarge single crystal SnS rectangular nanosheets,” *Chem. Commun.*, vol. 47, no. 18, p. 5226, 2011.
- [7] M. Parenteau and C. Carlone, “Influence of temperature and pressure on the electronic transitions in SnS and SnSe semiconductors,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, no. 8, pp. 5227–5234, Mar. 1990.
- [8] D. Avellaneda, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, “Polymorphic Tin Sulfide Thin Films of Zinc Blende and Orthorhombic Structures by Chemical Deposition,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 7, p. D517, 2008.
- [9] R. E. Banai *et al.*, “Optical Properties of Sputtered SnS Thin Films for Photovoltaic Absorbers,” *IEEE J. Photovoltaics*, vol. 3, no. 3, pp. 1084–1089, 2013.
- [10] S. Hori, T. Suzuki, T. Suzuki, T. Suzuki, and S. Nonomura, “Synthesis and characterization of tin monosulfide nanosheets,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 2, p. 021801, Feb. 2014.
- [11] Q. Long, S. A. Dinca, E. A. Schiff, M. Yu, and J. Theil, “Electron and hole drift mobility measurements on thin film CdTe solar cells,” vol. 042106, no. May 2014, 2017.
- [12] S. M. F. Hasan, M. A. Subhan, and K. M. Mannan, “The optical and electrical properties of copper indium di-selenide thin films,” vol. 14, 2000.

- 
- [13] V. Steinmann *et al.*, “3.88% Efficient Tin Sulfide Solar Cells using Congruent Thermal Evaporation,” *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 44, pp. 7488–7492, Nov. 2014.
- [14] “First Solar,” *Press Release February 25th.*, 2014. [Online]. Available: <http://www.firstsolar.com>.
- [15] “Solar Frontier,” *Press Release April 2nd.*, 2014. [Online]. Available: <http://www.solar-frontier.com>.
- [16] C. Park, J. E. Park, and H. C. Choi, “Crystallization-Induced Properties from Morphology-Controlled Organic Crystals,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 47, no. 8, pp. 2353–2364, Aug. 2014.
- [17] B. R. C. Sharma, Y. A. Chang, and E. Diagram, “The S-Sn (Sulfur-Tin) System 32.06 118.69,” vol. 7, no. 3, pp. 269–273, 1986.
- [18] G. Lindwall, S. Shang, N. R. Kelly, T. Anderson, and Z. Liu, “ScienceDirect Thermodynamics of the S – Sn system : Implication for synthesis of earth abundant photovoltaic absorber materials,” *Sol. Energy*, vol. 125, pp. 314–323, 2016.
- [19] L. A. Burton and A. Walsh, “Phase Stability of the Earth-Abundant Tin Sulfides SnS, SnS<sub>2</sub>, and Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 45, pp. 24262–24267, Nov. 2012.
- [20] H. Wiedemeier and H. G. von Schnering, “Refinement of the structures of GeS, GeSe, SnS and SnSe,” *Zeitschrift für Krist.*, vol. 148, no. 3–4, pp. 295–303, Jan. 1978.
- [21] Z. Tian, C. Guo, M. Zhao, R. Li, and J. Xue, “Two-Dimensional SnS: A Phosphorene Analogue with Strong In-Plane Electronic Anisotropy,” *ACS Nano*, vol. 11, no. 2, pp. 2219–2226, Feb. 2017.
- [22] V. Stevanović, K. Hartman, R. Jaramillo, S. Ramanathan, T. Buonassisi, and P. Graf, “Variations of ionization potential and electron affinity as a function of surface orientation: The case of orthorhombic SnS,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 21, p. 211603, May 2014.
- [23] R. Guo, X. Wang, Y. Kuang, and B. Huang, “First-principles study of anisotropic thermoelectric transport properties of IV-VI semiconductor compounds SnSe and SnS,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 92, no. 11, pp. 1–13, 2015.
- [24] W. Albers, C. Haas, H. J. Vink, and J. D. Wasscher, “Investigations on SnS,” *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 10, pp. 2220–2225, Oct. 1961.
- [25] P. Sinsermsuksakul, J. Heo, W. Noh, A. S. Hock, and R. G. Gordon, “Atomic Layer

- Deposition of Tin Monosulfide Thin Films,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 6, pp. 1116–1125, Nov. 2011.
- [26] I. Lefebvre, M. A. Szymanski, J. Olivier-Fourcade, and J. C. Jumas, “Electronic structure of tin monochalcogenides from SnO to SnTe,” *Phys. Rev. B*, vol. 58, no. 4, pp. 1896–1906, Jul. 1998.
- [27] J. Vidal *et al.*, “Band-structure, optical properties, and defect physics of the photovoltaic semiconductor SnS,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 3, pp. 10–14, Jan. 2012.
- [28] L. Makinistian and E. A. Albanesi, “solidi,” vol. 191, no. 1, pp. 183–191, 2009.
- [29] K. Norton *et al.*, “Chemical Science tuneable optoelectronic properties from a potentially scalable reaction pathway †,” vol. 10, pp. 1035–1045, 2019.
- [30] N. A. Economou, “EDGE IN SnS,” vol. 35, pp. 537–541, 1974.
- [31] T. Sorgenfrei, F. Hofherr, T. Jauß, and A. Cröll, “Synthesis and single crystal growth of SnS by the Bridgman-Stockbarger technique,” *Cryst. Res. Technol.*, vol. 48, no. 4, pp. 193–199, Apr. 2013.
- [32] Z. Zainal, M. Z. Hussein, and A. Ghazali, “Cathodic electrodeposition of SnS thin films from aqueous solution,” vol. 40, pp. 347–357, 1996.
- [33] D. Avellaneda, G. Delgado, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, “Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 5771–5776, May 2007.
- [34] R. W. Miles, O. E. Ogah, G. Zoppi, and I. Forbes, “Thermally evaporated thin films of SnS for application in solar cell devices,” *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 17, pp. 4702–4705, Jul. 2009.
- [35] H. Noguchi, A. Setiyadi, H. Tanamura, T. Nagatomo, and O. Omoto, “Characterization of vacuum-evaporated tin sulfide film for solar cell materials,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 35, no. C, pp. 325–331, Sep. 1994.
- [36] M. Devika *et al.*, “Microstructure dependent physical properties of evaporated tin sulfide films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 2, p. 023518, Jul. 2006.
- [37] C. Cifuentes, M. Botero, E. Romero, and G. Gordillo, “Optical and Structural Studies on SnS Films Grown by Co-Evaporation,” vol. 36, no. 3, pp. 1046–1049, 2006.
- [38] K. T. R. Reddy, P. P. Reddy, P. K. Datta, and R. W. Miles, “Formation of polycrystalline

- 
- SnS layers by a two-step process,” vol. 404, pp. 116–119, 2002.
- [39] F. Jiang, H. Shen, W. Wang, and L. Zhang, “Preparation of SnS Film by Sulfurization and SnS/a-Si Heterojunction Solar Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 159, no. 3, pp. H235–H238, Jan. 2012.
- [40] K. T. Ramakrishna Reddy, N. Koteswara Reddy, and R. W. Miles, “Photovoltaic properties of SnS based solar cells,” *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 18–19, pp. 3041–3046, Nov. 2006.
- [41] W. Shockley and H. J. Queisser, “Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510–519, Mar. 1961.
- [42] “Wikipédia: a enciclopédia livre Acesso em: 24 dez 2018.” [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Shockley-Queisser\\_limit#cite\\_note-Ruhle-2](https://en.wikipedia.org/wiki/Shockley-Queisser_limit#cite_note-Ruhle-2).
- [43] S. F. and P. S. V. Piacente, “Sublimation study of the tin sulphides SnS<sub>2</sub>, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and SnS,” *J. Alloys Compd.*, vol. 177, pp. 17–30, 1991.
- [44] Heribert Wiedemeier and Frank J. Csillag, “Equilibrium Sublimation and Thermodynamic Properties of SnS\*,” *Thermochim. Acta*, vol. 34, pp. 257–265, 1979.
- [45] I. Langmuir, “Vapor Pressures Evaporation, Condensation and Adsorption,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 1918, 1932.
- [46] G. M. Pound, “Selected Values of Evaporation and Condensation Coefficients for Simple Substances,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 1, no. 1, pp. 135–146, Jan. 1972.
- [47] J. H. Werner, J. Mattheis, and U. Rau, “Efficiency limitations of polycrystalline thin film solar cells: case of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>,” *Thin Solid Films*, vol. 480–481, no. 12, pp. 399–409, Jun. 2005.
- [48] U. Rau and J. H. Werner, “Radiative efficiency limits of solar cells with lateral band-gap fluctuations,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 19, pp. 3735–3737, 2004.
- [49] R. Jaramillo *et al.*, “Transient terahertz photoconductivity measurements of minority-carrier lifetime in tin sulfide thin films: Advanced metrology for an early stage photovoltaic material,” *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 3, p. 035101, Jan. 2016.
- [50] N. M. Mangan *et al.*, “A path to 10% efficiency for tin sulfide devices,” *2014 IEEE 40th Photovolt. Spec. Conf. PVSC 2014*, pp. 2373–2378, 2014.
- [51] L. A. Burton *et al.*, “Synthesis, Characterization, and Electronic Structure of Single-Crystal SnS, Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, and SnS<sub>2</sub>,” *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 24, pp. 4908–4916, Dec.

- 
- 2013.
- [52] N. K. Reddy and K. T. R. Reddy, "SnS films for photovoltaic applications: Physical investigations on sprayed SnxSy films," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 368, no. 1–4, pp. 25–31, Nov. 2005.
- [53] T. H. Sajeesh, A. R. Warriar, C. S. Kartha, and K. P. Vijayakumar, "Optimization of parameters of chemical spray pyrolysis technique to get n and p-type layers of SnS," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 15, pp. 4370–4374, May 2010.
- [54] N. Koteswara Reddy and K. . Ramakrishna Reddy, "Growth of polycrystalline SnS films by spray pyrolysis," *Thin Solid Films*, vol. 325, no. 1–2, pp. 4–6, Jul. 1998.
- [55] N. Koteswara Reddy and K. T. Ramakrishna Reddy, "Preparation and characterisation of sprayed tin sulphide films grown at different precursor concentrations," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 102, no. 1, pp. 13–18, Mar. 2007.
- [56] K. Takeuchi, M. Ichimura, E. Arai, and Y. Yamazaki, "SnS thin films fabricated by pulsed and normal electrochemical deposition," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 75, no. 3–4, pp. 427–432, Feb. 2003.
- [57] B. Ghosh, R. Roy, S. Chowdhury, P. Banerjee, and S. Das, "Synthesis of SnS thin films via galvanostatic electrodeposition and fabrication of CdS/SnS heterostructure for photovoltaic applications," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, no. 13, pp. 4328–4333, Apr. 2010.
- [58] Wei Guang-Pu *et al.*, "Investigation on SnS film by RF sputtering for photovoltaic application," in *Proceedings of 1994 IEEE 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion - WCPEC (A Joint Conference of PVSC, PVSEC and PSEC)*, 1994, vol. 1, pp. 365–368.
- [59] K. Hartman *et al.*, "SnS thin-films by RF sputtering at room temperature," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 21, pp. 7421–7424, Aug. 2011.
- [60] M. G. Sousa, A. F. da Cunha, and P. A. Fernandes, "Annealing of RF-magnetron sputtered SnS<sub>2</sub> precursors as a new route for single phase SnS thin films," *J. Alloys Compd.*, vol. 592, pp. 80–85, Apr. 2014.
- [61] M. El-Nahass, H. Zeyada, M. Aziz, and N. El-Ghamaz, "Optical properties of thermally evaporated SnS thin films," *Opt. Mater. (Amst.)*, vol. 20, no. 3, pp. 159–170, Oct. 2002.
- [62] M. Devika, N. K. Reddy, K. Ramesh, K. R. Gunasekhar, E. S. R. Gopal, and K. T. R. Reddy, "Influence of annealing on physical properties of evaporated SnS films," *Semicond. Sci.*

- 
- Technol.*, vol. 21, no. 8, pp. 1125–1131, Aug. 2006.
- [63] “Wikipédia: a enciclopédia livre Acesso em: 07 jan 2019.” [Online]. Available: [https://en.wikipedia.org/wiki/Bridgman–Stockbarger\\_technique](https://en.wikipedia.org/wiki/Bridgman–Stockbarger_technique).
- [64] “Sigma Aldrich Acesso em: 07 jan 2019.” [Online]. Available: [https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/product9/163/pvd\\_schematic\\_l.eps/\\_jcr\\_content/renditions/pvd\\_schematic\\_l-medium.jpg](https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/product9/163/pvd_schematic_l.eps/_jcr_content/renditions/pvd_schematic_l-medium.jpg).
- [65] J. Xia *et al.*, “Physical vapor deposition synthesis of two-dimensional orthorhombic SnS flakes with strong angle/temperature-dependent Raman responses,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 4, pp. 2063–2070, 2016.
- [66] D. Bonnet, “Manufacturing of CSS CdTe solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 361–362, pp. 547–552, Feb. 2000.
- [67] C. Ye, X. Fang, Y. Hao, X. Teng, and L. Zhang, “Zinc Oxide Nanostructures: Morphology Derivation and Evolution,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 42, pp. 19758–19765, Oct. 2005.
- [68] I. V. Markov, *Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1995.
- [69] “Gibbs, J. W. On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. In Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences, 1876,III, pp. 108-248, Oct. 1875-May 1876, and pp. 343-524, May 1877-July 1878 Gibbs, J. W. On the Equilibrium of Heterogeneous S.”
- [70] M. P. Curie, “Sur la formation des cristaux et sure les constantes capillaires de leurs différentes faces,” *Bull. la Société française minéralogie Cristallogr.*, vol. 8, p. 145, 1885.
- [71] G. Wulff, “XXV. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Krystallflächen,” *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 34, no. 1–6, Jan. 1901.
- [72] G. Guisbiers and M. José-Yacamán, “Use of Chemical Functionalities to Control Stability of Nanoparticles,” in *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, no. January, Elsevier, 2017, pp. 0–11.
- [73] Z. Mutlu *et al.*, “Phase Engineering of 2D Tin Sulfides,” *Small*, vol. 12, no. 22, pp. 2998–3004, Jun. 2016.

- 
- [74] L. G. de O. L. Cancado, "RAMAN SPECTROSCOPY of NANOGRAFITES," 2006.
- [75] K. Ismail and K. Ismail, "Fabrication and characterisation of SERS substrates through photo-deposition of Gold Nanoparticles," 2015.
- [76] M. Li *et al.*, "Revealing anisotropy and thickness dependence of Raman spectra for SnS flakes," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 77, pp. 48759–48765, 2017.
- [77] J. Kim *et al.*, "Anomalous polarization dependence of Raman scattering and crystallographic orientation of black phosphorus," *Nanoscale*, vol. 7, no. 44, pp. 18708–18715, 2015.
- [78] "Canadian Centre for Welding Joining. Acesso em: 09 jan 2019." [Online]. Available: <https://sites.ualberta.ca/~ccwj/teaching/microscopy/%3E>.
- [79] "Fap USP. > Acesso em: 09 jan 2019." [Online]. Available: <http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>.
- [80] L. P. De Souza, "Híbridos de Nanotubos de Carbono e Hematita : Síntese e Caracterização," 2011.
- [81] S. Baskaran, "Structure and regulation of yeast glycogen synthase," 2010.
- [82] "Laboratório de Física Moderna, Instituto de Física 'Gleb Wataghin'. Acesso em: 09 jan 2019." [Online]. Available: <https://sites.ifi.unicamp.br/lfmoderna/conteudos/difracao-de-raio-x>.
- [83] H. R. Chandrasekhar, R. G. Humphreys, U. Zwick, and M. Cardona, "Infrared and Raman spectra of the IV-VI compounds SnS and SnSe," *Phys. Rev. B*, vol. 15, no. 4, pp. 2177–2183, Feb. 1977.
- [84] Y.-B. Yang *et al.*, "Large Single Crystal SnS<sub>2</sub> Flakes Synthesized from Coevaporation of Sn and S," *Cryst. Growth Des.*, vol. 16, no. 2, pp. 961–973, Feb. 2016.
- [85] A. J. Clayton, C. M. E. Charbonneau, W. C. Tsoi, P. J. Siderfin, and S. J. C. Irvine, "One-step growth of thin film SnS with large grains using MOCVD," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 19, no. 1, pp. 153–159, Dec. 2018.
- [86] M. Devika *et al.*, "Optimization of the distance between source and substrate for device-grade SnS films grown by the thermal evaporation technique," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 30, p. 306003, Aug. 2007.
- [87] A. M. S. Arulanantham, S. Valanarasu, A. Kathalingam, M. Shkir, and H.-S. Kim, "Influence of substrate temperature on the SnS absorber thin films and SnS/CdS

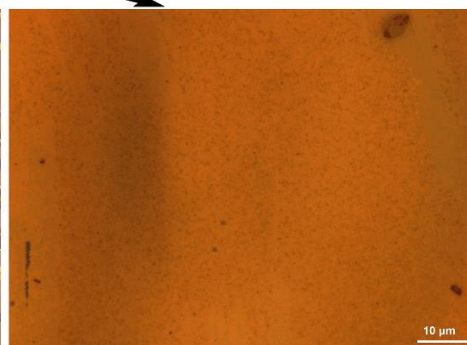
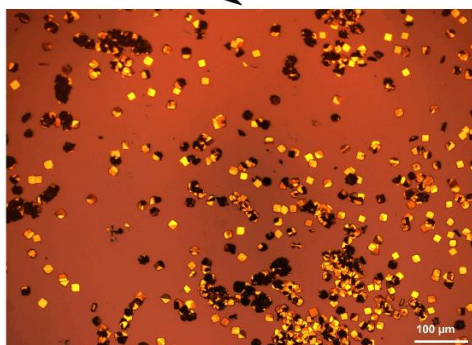
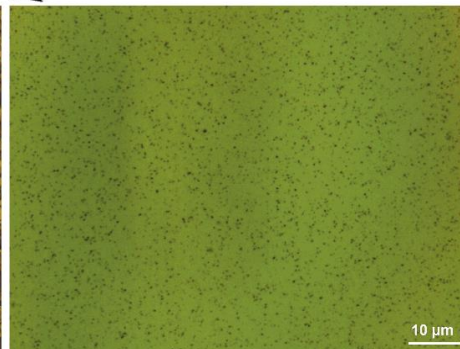
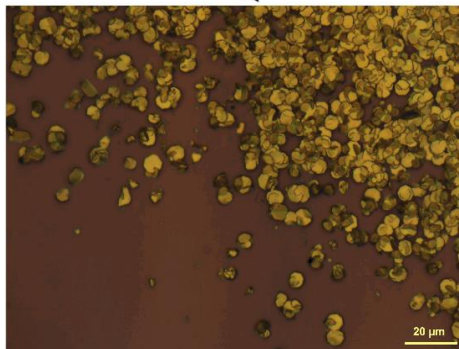
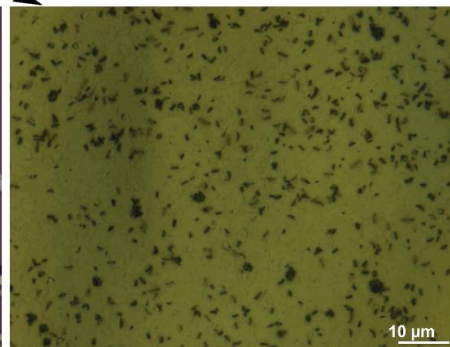
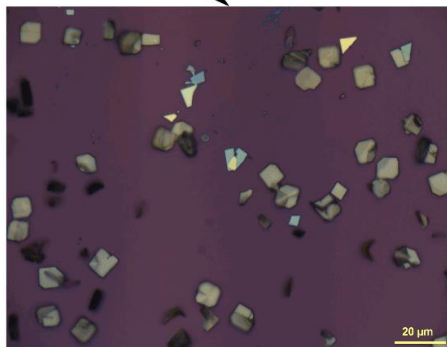
- 
- heterostructure prepared through aerosol assisted nebulizer spray pyrolysis," *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 2, p. 026412, Nov. 2018.
- [88] G. A. Tritsarlis, B. D. Malone, and E. Kaxiras, "Structural stability and electronic properties of low-index surfaces of SnS," *J. Appl. Phys.*, vol. 115, no. 17, p. 173702, May 2014.

## Anexos



## ANEXO A – Amostras sintetizadas

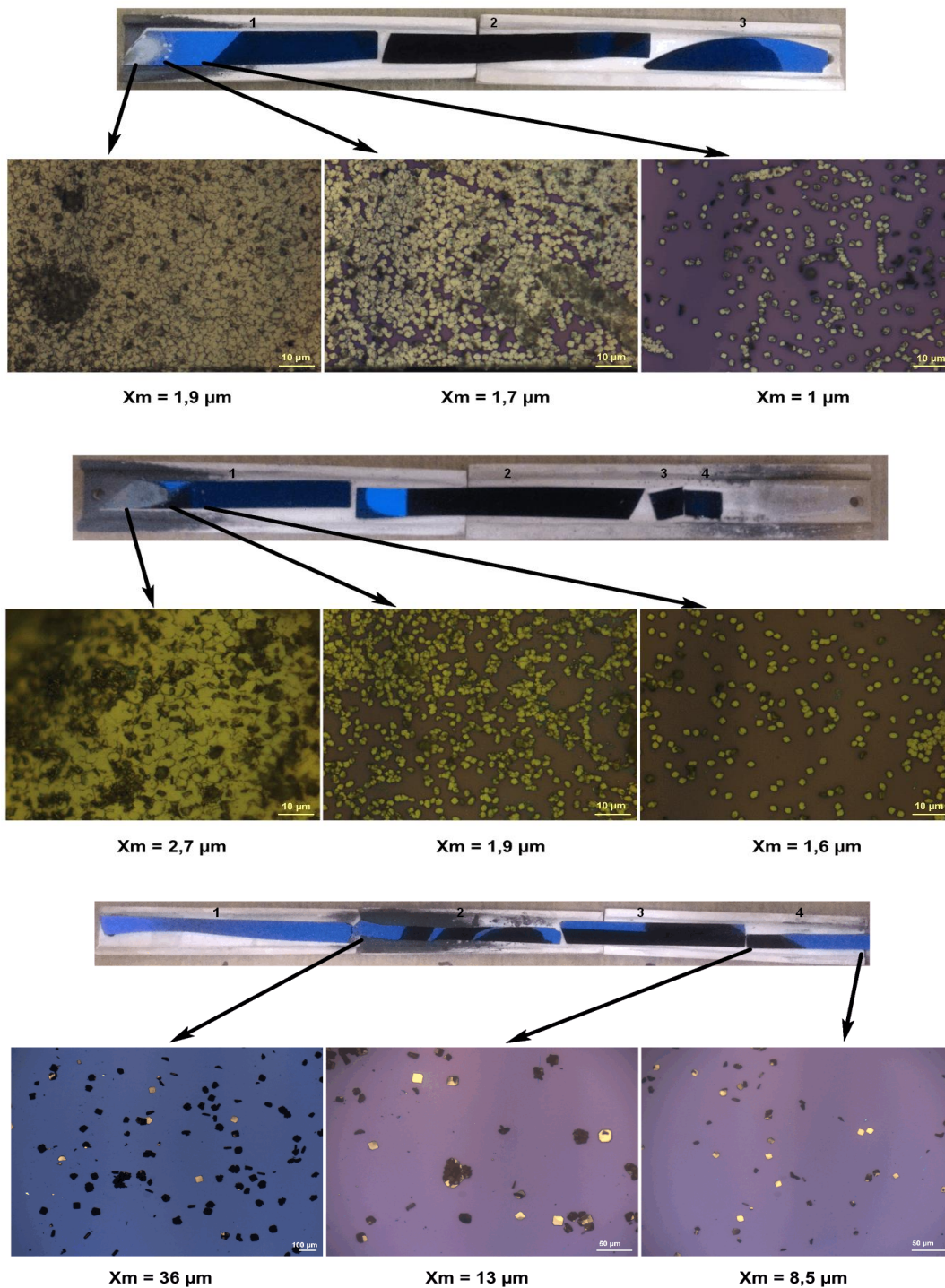
Série com grande variação de temperatura entre as zonas do forno



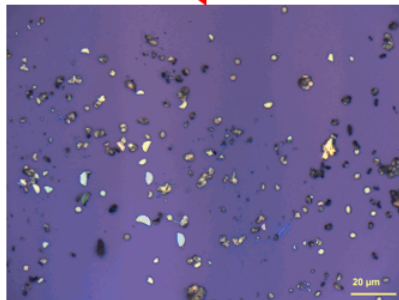
---

**Série com pequena variação de temperatura entre as zonas do forno**

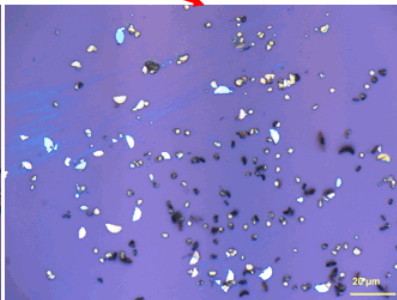
---



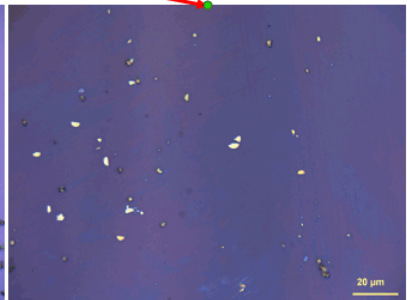
## Grãos atípicos



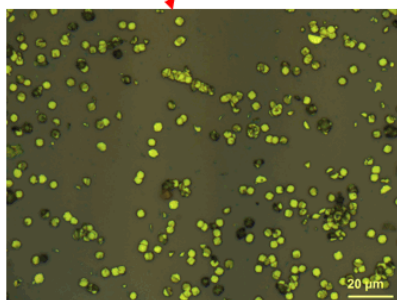
$X_m$  (Quadrado) =  $1,9 \mu\text{m}$   
 $R_m$  (semicírculo) =  $2,7 \mu\text{m}$



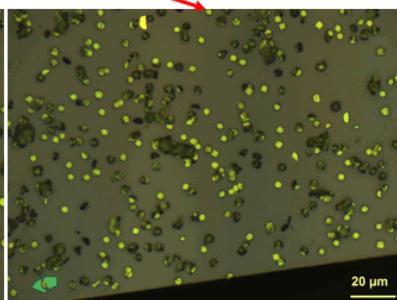
$X_m$  (Quadrado) =  $1,6 \mu\text{m}$   
 $R_m$  (semicírculo) =  $2,6 \mu\text{m}$



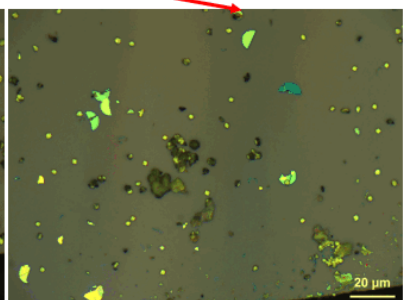
$X_m$  (Quadrado) =  $1,4 \mu\text{m}$   
 $R_m$  (semicírculo) =  $1,8 \mu\text{m}$



$X_m = 2,9 \mu\text{m}$



$X_m = 2,2 \mu\text{m}$



$X_m = 1,6 \mu\text{m}$