

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

**FOTOCRISTALIZAÇÃO DO TELÚRIO EM MATRIZES DE DITELURETO DE
MOLIBDÊNIO (1T') E TELURETO DE CÁDMIO MANGANÊS.**

Matheus Almeida de Souza
Magister Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

MATHEUS ALMEIDA DE SOUZA

**FOTOCRISTALIZAÇÃO DO TELÚRIO EM MATRIZES DE DITELURETO DE
MOLIBDÊNIO (1T') E TELURETO DE CÁDMIO MANGANÊS.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientador: Eduardo N Duarte de Araujo

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

S729f
2024

Souza, Matheus Almeida de, 1998-
Fotocristalização do telúrio em matrizes de ditelureto de molibdênio e telureto de cádmio manganês / Matheus Almeida de Souza. – Viçosa, MG, 2024.
1 dissertação eletrônica (114 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndices.

Orientador: Eduardo Nery Duarte de Araújo.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Física, 2024.

Referências bibliográficas: f. 90-102.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2024.776>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Cristalografia. 2. Compostos de telúrio - Propriedades elétricas. 3. Raman, Espectroscopia de. I. Araújo, Eduardo Nery Duarte de, 1987-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 22. ed. 548.85

MATHEUS ALMEIDA DE SOUZA

**FOTOCRISTALIZAÇÃO DO TELÚRIO EM MATRIZES DE DITELURETO DE
MOLIBDÊNIO (1T') E TELURETO DE CÁDMIO MANGANÊS.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 29 de agosto de 2024.

Assentimento:

Matheus Almeida de Souza
Autor

Eduardo Nery Duarte de Araujo
Orientador

Essa dissertação foi assinada digitalmente pelo autor em 25/11/2024 às 04:37:57 e pelo orientador em 25/11/2024 às 09:04:35. As assinaturas têm validade legal, conforme o disposto na Medida Provisória 2.200-2/2001 e na Resolução nº 37/2012 do CONARQ. Para conferir a autenticidade, acesse <https://siadoc.ufv.br/validar-documento>. No campo 'Código de registro', informe o código **2CLC.5NMS.NRU6** e clique no botão 'Validar documento'.

In memoriam de Manoel de Almeida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por tudo.

Agradeço à minha família. Agradeço, em especial, a meu pai Márcio, a minha mãe Marina, e meu irmão Cleito, pelo amparo incondicional e por todo apoio durante a minha vida.

Agradeço ao professor Eduardo Nery Duarte de Araújo pela orientação acadêmica e por ter me guiado no meio científico, desde minha graduação.

Agradeço à Universidade Federal de Viçosa e aos professores do Departamento de Física da UFV por toda formação no meio científico e pela oportunidade de realizar a pós-graduação.

Agradeço a todos os colaboradores que de alguma forma contribuíram para esse trabalho. Aos professores do Departamento de Física da UFV, Luciano e Leandro, pelas discussões experimentais e teóricas, Sukarno e Leonarde, pelo crescimento das amostras de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Ao professor Juan Carlos e à Maria Ivonete do Departamento de Física da UFMG, pelo crescimento das amostras de MoTe_2 .

Agradeço aos companheiros de grupo de pesquisa. Ao Paulo Victor Sciammarella Maia pela ajuda inicial com as medidas de espectroscopia Raman, e investigação conjunta no MoTe_2 . Ao Ray Nascimento Maronesi pelo auxílio nas medidas de AFM. A Thamires Cordeiro Soares pelos resultados iniciais obtidos para as amostras de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

Agradeço aos colegas, servidores e funcionários do Departamento de Física da UFV e do Centro de Ciências Exatas (CCE) pelo auxílio e convivência.

Agradeço às agências de fomento, CAPES, CNPq e FAPEMIG. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

*"Quando vem o orgulho,
chega a desgraça,
mas a sabedoria está
com os humildes".*

(Provérbios 11:2)

RESUMO

SOUZA, Matheus Almeida de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, agosto de 2024. **Fotocristalização do telúrio em matrizes de ditelureto de molibdênio (1T') e telureto de cádmio manganês..** Orientador: Eduardo Nery Duarte de Araujo.

Nos últimos anos, houve um avanço notável na compreensão das propriedades físicas de sistemas de baixa dimensionalidade. Dentre eles se destaca o telúrio (Te), que é um semicondutor de van der Waals, com uma estrutura atômica quiral unidimensional, o qual apresenta propriedades promissoras para aplicações em eletrônica e optoeletrônica. Trabalhos anteriores mostraram que a incidência de luz visível em materiais à base de telúrio promove o crescimento ordenado da fase trigonal do telúrio cristalino (*t*-Te) em sua superfície. Esse fenômeno é atribuído, principalmente, à presença de precipitados de Te na superfície dos filmes, provenientes do crescimento de filmes finos por técnicas de deposição em fase vapor. Dessa forma, a cristalização fotoinduzida do Te representa um caminho potencial para produção *in situ* de heteroestruturas de dimensão mista (MD) baseadas em *t*-Te. Neste trabalho se investiga a fotocristalização do Te em matrizes de ditelureto de molibdênio semimetálico (1T'-MoTe₂) crescido por sublimação em espaço reduzido (CSS) e telureto de cádmio-manganês (Cd_{1-x}Mn_xTe) crescido por epitaxia por feixe molecular (MBE). A partir de investigações de espectroscopia Raman foi realizada uma análise quantitativa da cristalização, que permitiu monitorar a evolução da intensidade dos modos vibracionais relacionados ao *t*-Te. Observou-se que o fenômeno é consistente com a teoria de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) para o processo de cristalização global. Os expoentes característicos do crescimento (expoentes de Avrami) obtidos indicam que o crescimento fotoinduzido do *t*-Te é controlado por difusão. Para matriz de 1T'-MoTe₂ foi introduzido um modelo mais específico, usando formalismo de equação mestra, considerando os eventos de associação e dissociação. Já na matriz semicondutora foi demonstrado a capacidade de suprimir a cristalização fotoinduzida do telúrio, ajustando a energia de gap do Cd_{1-x}Mn_xTe para valores superiores à energia dos fótons de excitação.

Palavras-chave: fotocristalização; ditelureto de molibidênio; telureto de cádmio-manganês; telúrio cristalino; difusão

ABSTRACT

SOUZA, Matheus Almeida de, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, August, 2024. **Photocrystallization of tellurium in molybdenum ditelluride (1T') and cadmium manganese telluride matrices..** Adviser: Eduardo Nery Duarte de Araujo.

In recent years, there has been a significant advancement in comprehending the physical characteristics of low-dimensional systems. Tellurium (Te) stands out among these systems as a van der Waals semiconductor with a one-dimensional chiral atomic structure. This structure has promising properties for applications in electronics and optoelectronics. Previous works have shown that the incidence of visible light on tellurium-based materials promotes the ordered growth of the trigonal phase of crystalline tellurium (*t*-Te) on its surface. This phenomenon is attributed to Te precipitates on the surface of the films, which result from the growth of thin films by vapor phase deposition techniques. Consequently, photoinduced crystallization of Te represents a potential pathway for *in situ* production of mixed-dimensional (MD) heterostructures based on *t*-Te. The present study examines the photocrystallization of Te in matrices of semimetallic molybdenum ditelluride (1T'- MoTe₂) grown by closed-spaced sublimation (CSS) and cadmium-manganese telluride (Cd_{1-x}Mn_xTe) grown by molecular beam epitaxy (MBE). A quantitative analysis of the crystallization process was conducted via Raman spectroscopy, with the evolution of the intensity of the vibrational modes related to *t*-Te being monitored. The results demonstrated that the observed phenomenon is consistent with the Kolmogorov-Johnson-MehlAvrami (KJMA) theory for global crystallization. The obtained growth characteristic exponents (Avrami exponent) indicate that the photoinduced growth of *t*-Te is controlled by diffusion. In the 1T'-MoTe₂ matrix, we introduce a more specific model using the master equation formalism, which considers the association and dissociation events. In the semiconductor matrix, we demonstrate the ability to suppress the photoinduced crystallization of tellurium by adjusting the band gap energy of Cd_{1-x}Mn_xTe to values higher than the excitation photons energy.

Keywords: photocrystallization; molybdenum ditelluride; cadmium-manganese telluride; crystalline tellurium; diffusion

Sumário

1	Introdução	10
2	Espectroscopia Raman	14
2.1	Espalhamento Raman	14
2.1.1	Teoria macroscópica do espalhamento Raman	14
2.1.2	Teoria microscópica do espalhamento Raman	17
2.2	Raman polarizado	20
2.2.1	Teoria de grupos e regras de seleção de Raman polarizado	21
2.2.2	Espectroscopia Raman polarizado resolvida em ângulo	25
2.3	Instrumentação para Espectroscopia Raman	28
2.3.1	Sistema de Espectroscopia Raman polarizado resolvida em ângulo	30
3	Materiais à base de telúrio, síntese e caracterização	32
3.1	O <i>t</i> -Te	32
3.1.1	Modos de vibração do <i>t</i> -Te	33
3.1.2	Nanofios de Te crescido por epitaxia de paredes quentes	35
3.1.3	Orientação cristalográfica dos nanofio de Te	36
3.2	O MoTe ₂	40
3.2.1	MoTe ₂ crescido por sublimação em espaço reduzido	42
3.2.2	Modos de vibração do 1T'-MoTe ₂	44
3.3	O Cd _{1-x} Mn _x Te	45
3.3.1	Cd _{1-x} Mn _x Te crescido por epitaxia de feixe molecular	47
3.3.2	Modos de vibração do Cd _{1-x} Mn _x Te	49
3.4	Caracterização dos materiais à base de Te	49
3.4.1	MEV e EDS	50
3.4.2	AFM	51

4	Fotocristalização	54
4.1	Fenômenos fotoinduzidos em calcogênios	54
4.2	Cristalização fotoinduzida	55
4.3	Cristalização	56
4.3.1	Força motriz para cristalização	57
4.3.2	Nucleação e crescimento	57
4.3.3	Descrição cinética: teoria KJMA	59
4.4	Espectroscopia micro-Raman aplicada em estudos de fotocristalização de Te	62
5	Resultados e discussões	65
5.1	Fotocristalização do Te em matriz de 1T'-MoTe ₂	65
5.1.1	A matriz de 1T'-MoTe ₂	65
5.1.2	Crescimento fotoinduzido do Te em matriz de 1T'-MoTe ₂	68
5.2	Fotocristalização do Te em matriz de Cd _{1-x} Mn _x Te	76
5.2.1	A matriz de Cd _{1-x} Mn _x Te	76
5.2.2	Crescimento fotoinduzido do Te em matriz de Cd _{1-x} Mn _x Te	77
6	Conclusões e perspectivas	88
	Bibliografia	90
A	Apêndice	103
B	Apêndice	104
C	Apêndice	110
D	Apêndice	112

Introdução

As duas últimas décadas foram marcadas por uma série de estudos e um notável avanço na compreensão das propriedades ópticas e eletrônicas de sistemas de baixa dimensionalidade, impulsionado principalmente pela descoberta do grafeno em 2004, um material semimetálico, que não possui *gap* de energia [1, 2, 3, 4, 5]. Apesar destes materiais interagirem fortemente com a luz [6, 4], algumas restrições, como a baixa absorção em função de sua pequena espessura atômica, dificultam a sua aplicação em optoeletrônica [4, 7]. Uma solução que tem levado esses materiais a condições de absorção de luz adequadas para aplicações em fotodetectores e dispositivos fotovoltaicos, tem sido a produção de heteroestruturas de dimensionalidade mista (MD), que combinam estruturas de dimensão zero (0D), unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e na forma *bulk* (3D) [4].

O telúrio (Te) é um material elementar de van der Waals, semicondutor de banda estreita na forma *bulk* (≈ 350 meV) [8], que tem chamado atenção em função de suas propriedades eletrônicas e ópticas dependentes da espessura e orientação [9, 10]. Os primeiros estudos sobre as propriedades físicas, estrutura e técnicas de crescimento do Te cristalino remetem principalmente à década de 1940 [11]. O telúrio, em sua fase trigonal (*t*-Te), exibe um arranjo no qual os átomos são organizados em cadeias helicoidais por meio de ligações covalentes, ao longo de um eixo principal *c*, formando uma estrutura cristalina quiral quase 1D. Essas cadeias são empacotadas hexagonalmente por meio de forças de van der Waals, ao longo do eixo basal *a*. Formam composições 1D e 2D, que apresentam uma forte anisotropia intrínseca, que surgem naturalmente das estruturas atômicas anisotrópicas e das ligações no plano [12, 8, 13]. A produção de heteroestruturas MD que combina materiais convencionais com o *t*-Te permite a produção de fotodetectores, moduladores e dispositivos lógicos sensíveis à polarização [14, 15, 16].

Na atual corrida por eficiência energética e miniaturização de dispositivos eletrônicos, os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs, da sigla em inglês *transition metal dichalcogenides*) são uma nova classe de materiais 2D, com um potencial de aplicações em diversas áreas [17, 18, 19]. Os TMDs são formados por uma camada atômica de metal de transição ligada covalentemente a duas camadas atômicas de calcogênios (S, Se e Te), e as camadas adjacentes são ligadas por interações fracas de van der Waals [20]. Esses compostos são encontrados na natureza em diferentes fases, desde isolantes a metais. A aplicabilidade dos TMDs se deve a um *gap* variando de 1 a 2 eV, e uma mudança de *gap* indireto para o *gap* direto quando se reduz o número de camadas do TMD *bulk* para as monocamadas [21]. Dentre os TMDs, a fase semimetálica (1T') do ditelureto de molibdênio (MoTe₂) se destaca como um material promissor para aplicações em sensores sensíveis à polarização, plasmônica de superfície polarizada e dispositivos ópticos não lineares [22, 23]. Devido à sua estrutura octaédrica distorcida, o 1T'-MoTe₂ apresenta fortes propriedades optoeletrônicas anisotrópicas, resultando em um comportamento de absorção anisotrópica na região visível do espectro eletromagnético [22, 23].

Adicionalmente, materiais tradicionais como semicondutores magnéticos diluídos (DMS) apresentam propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas interessantes para o atual desenvolvimento tecnológico. Os DMS são ligas semicondutoras dopadas com átomos de metais de transição magnéticos [24]. O telureto de cádmio e manganês (Cd_{1-x}Mn_xTe) é um DMS que exibe um largo *gap* de energia, alta mobilidade de portadores livres, alta resistividade e excelentes propriedades de transporte eletrônico [25], com diversas aplicações [26, 27], incluindo células solares, rotadores de Faraday, isoladores ópticos, lasers, detectores infravermelhos e detectores de radiação de raios-x e raios gama [28, 29, 30, 31, 32, 33]. A incorporação de íons Mn⁺² promove diminuição do parâmetro de rede e o conseqüente aumento do *gap* de energia com aumento da fração molar de manganês *x* [24]. Devido a isso, as ligas ternárias de Cd_{1-x}Mn_xTe são promissoras para produção de poços quânticos e heteroestruturas que envolvem engenharia de *bandgap* [25].

Os materiais citados acima são promissores para diversas aplicações, mas primordialmente, é necessário compreender as suas propriedades físicas. Nas últimas décadas, múltiplos estudos demonstraram que compostos formados por calcogênios exibem grande fotossensibilidade, propiciando alterações em suas propriedades físicas e químicas quando expostos à luz visível [34, 35, 36]. Tanto em materiais 2D quanto *bulk* (3D) à base

de telúrio, observa-se que a incidência prolongada de luz visível promove um efeito de cristalização fotoinduzida do Te. Este fenômeno é evidenciado em medidas de espectroscopia Raman, que mostram a evolução das intensidades dos modos Raman do *t*-Te ao longo do tempo. Alguns autores atribuem esse fenômeno à presença de precipitados de telúrio na superfície dos filmes, resultantes de técnicas de crescimento baseadas em deposição física de vapor, como a sublimação em espaço reduzido (CSS) e a epitaxia por feixe molecular (MBE) [37, 38].

A alta sensibilidade dos calcogênios à luz visível se deve aos seus dois orbitais *p* incompletos, formando apenas duas novas ligações químicas covalentes [39], resultando na formação de estruturas flexíveis que apresentam mudanças quando expostas à iluminação. Alguns trabalhos mostram que a cristalização fotoinduzida de arranjos trigonais de Se ocorre com o eixo *c* perpendicular à direção de polarização da luz incidente, resultando em um crescimento ordenado da fase trigonal do Se [40, 41]. Dessa maneira, explorar o crescimento fotoinduzido de estruturas de telúrio, em matrizes à base deste elemento químico, representa um caminho potencial para a produção *in situ* de heteroestruturas MD baseadas em *t*-Te. Um trabalho anterior mostra que é possível controlar e suprimir a taxa de fotocristalização quando a energia dos fótons incidentes está perto do limite de absorção do material [42].

O presente trabalho tem como propósito investigar o fenômeno de fotocristalização do telúrio em matrizes de 1T'-MoTe₂ (semimetálico) e Cd_{1-x}Mn_xTe (semicondutor). Para tal finalidade, foram crescidos filmes finos de MoTe₂ semimetálico, em colaboração com o Laboratório de Epitaxia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), e filmes finos semicondutores de Cd_{1-x}Mn_xTe em parceria com o Laboratório de Epitaxia da Universidade Federal de Viçosa (UFV). O 1T'-MoTe₂ foi sintetizado por CSS [38], em um processo de telurização, em diferentes tempos, no qual o vapor de telúrio converte óxido de molibdênio (MoO₃) em MoTe₂ [43, 44]. O Cd_{1-x}Mn_xTe foi crescido por MBE, com diferentes concentrações de manganês *x*, o que permitiu o controle do *gap* de energia da matriz [45, 25].

Investigou-se a fotocristalização do telúrio por meio de medidas de espectroscopia micro-Raman, monitorando a evolução das intensidades dos modos de vibração do *t*-Te ao longo do tempo, durante a exposição das matrizes supracitadas à luz visível. Dessa maneira, foi possível estimar a fração de volume de Te cristalizado ao longo do

tempo. O comportamento observado foi consistente com a teoria de Kolmogorov-Johnson Mehl-Avrami (KJMA) para o processo global de cristalização, o que permitiu determinar o expoente característico e a taxa de crescimento [46, 47]. Usando o formalismo de equação mestra, considerou-se um modelo de crescimento mais específico para descrever o fenômeno na matriz de $1T'$ - MoTe_2 , que aplica a difusão e a dissociação do telúrio. A partir de medições de microscopia de força atômica (AFM), foram investigados o papel da rugosidade superficial e das formas precipitadas de telúrio nos parâmetros cinéticos [38]. Na matriz de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ se demonstra que é possível impedir a cristalização do telúrio induzida pela luz quando a energia de *gap* do semiconductor se aproxima do comprimento de onda de excitação.

Uma revisão sobre a técnica de espectroscopia Raman é encontrada no capítulo 2. No capítulo 3 são apresentadas as características do telúrio em sua fase trigonal (*t*-Te), e das matrizes de $1T'$ - MoTe_2 e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, assim como as técnicas de crescimento e caracterização empregadas neste trabalho. O fenômeno de fotocristalização é discutido no capítulo 4. Inicialmente, são mostradas algumas características relacionadas aos fenômenos fotoinduzidos em calcogênios. Posteriormente, há uma revisão do processo de cristalização. Ao final deste capítulo, é descrito o modelo cinético de cristalização baseado na teoria KJMA, bem como o uso da espectroscopia Raman para o monitoramento do volume de telúrio, durante o processo de crescimento fotoinduzido. Os resultados obtidos e as discussões estão no capítulo 5. Por fim, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões e perspectivas do trabalho.

Espectroscopia Raman

2.1 Espalhamento Raman

Quando uma onda eletromagnética com frequência ω_λ incide sobre um material, uma fração será espalhada em todas as direções em decorrência das heterogeneidades (estáticas ou dinâmicas) do meio [48]. Defeitos em um cristal, por exemplo, são heterogeneidades estáticas, nas quais a maior parte da luz sofre espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh) [48]. Neste caso, a onda eletromagnética espalhada apresenta a mesma frequência da onda eletromagnética incidente ($\omega_s = \omega_\lambda$). Já no caso de flutuações dinâmicas, como as variações na densidade do meio associadas às vibrações atômicas com frequência ω_k , uma pequena parte da luz sofre espalhamento inelástico [48]. O espalhamento Raman ocorre quando a onda eletromagnética espalhada apresenta uma frequência ($\omega_s = \omega_\lambda - \omega_k$) menor que a da onda eletromagnética incidente (processo Stokes) ou quando a onda eletromagnética espalhada apresenta uma frequência ($\omega_s = \omega_\lambda + \omega_k$) maior que a da onda eletromagnética incidente (processo anti-Stokes) [48, 49]. O espalhamento inelástico da luz por vibrações moleculares foi observado pela primeira vez por Sir Chandrasekhara V. Raman, em 1928, que recebeu o prêmio Nobel de 1930 pela descoberta do efeito Raman [50, 51]. Atualmente, o espalhamento Raman e o espalhamento Raman ressonante são fenômenos de grande utilidade no estudo de materiais, por meio da técnica de espectroscopia Raman.

2.1.1 Teoria macroscópica do espalhamento Raman

A teoria macroscópica do espalhamento Raman se baseia na descrição da interação da luz incidente com o meio, e é associada às variações na susceptibilidade

elétrica devido as vibrações mecânicas (vibrações atômicas) do meio [49, 52, 53].

Inicialmente, considera-se uma fonte de luz incidente monocromática, com frequência ω_λ e vetor de onda \vec{k}_λ [52]. O campo elétrico da onda eletromagnética incidente, na posição \vec{r} , e no instante t , é descrito por:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_\lambda(\vec{k}_\lambda, \omega_\lambda) \cos(\vec{k}_\lambda \cdot \vec{r} - \omega_\lambda t) \quad (2.1)$$

Em resposta a esse campo elétrico incidente, ocorre uma polarização induzida no meio dada por [48]:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \overset{\leftrightarrow}{\chi}(\vec{k}_\lambda, \omega_\lambda) \vec{E}_\lambda(\vec{k}_\lambda, \omega_\lambda) \cos(\vec{k}_\lambda \cdot \vec{r} - \omega_\lambda t) \quad (2.2)$$

em que $\overset{\leftrightarrow}{\chi}$ é o tensor susceptibilidade elétrica do meio. O tensor $\overset{\leftrightarrow}{\chi}$ é função das distâncias interatômicas, portanto depende das vibrações atômicas [48, 49, 52].

Uma das excitações responsáveis pelo espalhamento da luz são as vibrações atômicas, fônons, que podem ser analisadas como modos normais de vibração de frequências ω_k e vetor de onda \vec{q}_k [48, 52]. Os deslocamentos atômicos $\vec{Q}_k(\vec{r}, t)$ podem ser expressos como ondas planas:

$$\vec{Q}_k(\vec{q}_k, t) = \vec{Q}_k(\vec{q}_k, \omega_k) \cos(\vec{q}_k \cdot \vec{r} - \omega_k t) \quad (2.3)$$

Se o meio estiver a uma temperatura finita, haverá flutuações em $\overset{\leftrightarrow}{\chi}$ devido às vibrações atômicas termicamente excitadas [48]. À temperatura ambiente, as amplitudes dessas vibrações são muito pequenas se comparadas com o parâmetro de rede em um cristal. Assim, a susceptibilidade elétrica $\overset{\leftrightarrow}{\chi}$ pode ser expandida em uma série de Taylor em $\vec{Q}_k(\vec{r}, t)$ [48, 52]:

$$\overset{\leftrightarrow}{\chi}(\vec{k}_\lambda, \omega_\lambda, \vec{Q}_k) = \overset{\leftrightarrow}{\chi}_0(\vec{k}_\lambda, \omega_\lambda, \vec{Q}_k) + \left(\frac{\partial \overset{\leftrightarrow}{\chi}}{\partial \vec{Q}_k} \right)_0 \vec{Q}_k(\vec{r}, t) + \dots, \quad (2.4)$$

assim, tem-se no primeiro termo a susceptibilidade elétrica do meio sem flutuações $\overset{\leftrightarrow}{\chi}_0$, e uma susceptibilidade elétrica oscilante induzida pelas vibrações da rede, $\vec{Q}_k(\vec{r}, t)$, no

segundo termo [48]. Portanto, substituindo a Equação 2.4 na Equação 2.2, se tem:

$$\vec{P}(\vec{r}, t, \vec{Q}_k) = \vec{P}_0(\vec{r}, t) + \vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}_k)$$

$$\vec{P}_0(\vec{r}, t) = \overset{\leftrightarrow}{\chi}_0(\vec{k}_\lambda, \omega_\lambda, \vec{Q}_k) \vec{E}(\vec{k}_\lambda, \omega_\lambda) \cos(\vec{k}_\lambda \cdot \vec{r} - \omega_\lambda t) \quad (2.5)$$

$$\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}_k) = \left(\frac{\partial \overset{\leftrightarrow}{\chi}}{\partial \vec{Q}_k} \right)_0 \vec{Q}_k(\vec{r}, t) \vec{E}(\vec{k}_\lambda, \omega_\lambda) \cos(\vec{k}_\lambda \cdot \vec{r} - \omega_\lambda t) \quad (2.6)$$

onde o primeiro termo $\vec{P}_0(\vec{r}, t)$ é a polarização vibrando em fase com a luz incidente, e descreve o espalhamento Rayleigh [49]. O segundo termo, $\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}_k)$, é uma polarização induzida pela vibração mecânica do meio em resposta à radiação incidente [48]. Portanto, inserindo a Equação 2.3 e a relação $2 \cos(a) \cos(b) = \cos(a + b) + \cos(a - b)$ na Equação 2.6 [52], se tem:

$$\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}_k) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \overset{\leftrightarrow}{\chi}}{\partial \vec{Q}_k} \right)_0 \vec{Q}_k(\vec{q}_k, \omega_k) \vec{E}(\vec{k}_\lambda, \omega_\lambda) \times \{ \cos[(\vec{k}_\lambda + \vec{q}_k) \cdot \vec{r} - (\omega_\lambda + \omega_k)t] \}$$

$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \overset{\leftrightarrow}{\chi}}{\partial \vec{Q}_k} \right)_0 \vec{Q}_k(\vec{q}_k, \omega_k) \vec{E}(\vec{k}_\lambda, \omega_\lambda) \times \{ \cos[(\vec{k}_\lambda - \vec{q}_k) \cdot \vec{r} - (\omega_\lambda - \omega_k)t] \} \quad (2.7)$$

que descreve o espalhamento Raman de primeira ordem [49]. A primeira componente representa o espalhamento *anti-Stokes*, onde a frequência da radiação espalhada é $\omega_s = \omega_\lambda + \omega_k$ e o vetor de onda $\vec{k}_s = \vec{k}_\lambda + \vec{q}_k$ [48]. Já a segunda componente representa o espalhamento *Stokes*, no qual a frequência da radiação espalhada é $\omega_s = \omega_\lambda - \omega_k$ e o vetor de onda é $\vec{k}_s = \vec{k}_\lambda - \vec{q}_k$ [48].

Portanto, a condição para acontecer o espalhamento inelástico da luz é

$$\left(\frac{\partial \overset{\leftrightarrow}{\chi}}{\partial \vec{Q}_k} \right)_0 \neq 0 \quad (2.8)$$

ou seja, é necessário ocorrer uma variação na susceptibilidade elétrica do meio devido aos pequenos deslocamentos dos átomos em torno das suas posições de equilíbrio [52, 53, 54].

A intensidade de espalhamento é obtida por meio da potência média irradiada pelas polarizações induzidas, \vec{P}_{ind} , em um ângulo sólido unitário [48, 52], sendo dada por

$$I_s \propto |\vec{e}_i \cdot \left(\frac{\partial \overset{\leftrightarrow}{\chi}}{\partial \vec{Q}_k} \right)_0 \vec{Q}_k(\omega_k) \cdot \vec{e}_s| \quad (2.9)$$

$$I_s \propto |\vec{e}_i \cdot \overset{\leftrightarrow}{\mathfrak{R}} \cdot \vec{e}_s| \quad (2.10)$$

em que \vec{e}_i é a polarização da luz incidente, \vec{e}_s é a polarização da luz espalhada e $\overset{\leftrightarrow}{\mathfrak{R}}$ é o tensor Raman, representado como

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathfrak{R}} = \left(\frac{\partial \overset{\leftrightarrow}{\chi}}{\partial \vec{Q}_k} \right)_0 \vec{Q}_k(\omega_k) \quad (2.11)$$

O tensor Raman $\overset{\leftrightarrow}{\mathfrak{R}}$ possui informações sobre a simetria do fônon ativo Raman correspondente. A frequência e a simetria de um modo de fônon podem ser determinadas por meio da dependência da intensidade da luz espalhada em função das polarizações da luz incidente e espalhada, constituindo as chamadas regras de seleção Raman [48, 52].

2.1.2 Teoria microscópica do espalhamento Raman

A teoria microscópica do espalhamento Raman se baseia na descrição hamiltoniana das interações que dão origem ao processo de espalhamento por meio da teoria de perturbação. Essa abordagem é mais compreensível ao entendimento acerca das simetrias associadas ao processo de espalhamento e do fenômeno de espalhamento ressonante [52, 53].

Na Figura 2.1 é apresentado um diagrama de Feynman para a sequência de eventos envolvidos no espalhamento Raman de primeira ordem [48]. O espalhamento inelástico da luz nos sólidos ocorre, principalmente, em função das excitações chamadas de fônons [52]. Esse processo é mediado pelos elétrons, cuja densidade permanece inalterada em seu término [48]. Inicialmente um fóton de frequência ω_λ incide sobre o material, criando um par elétron-buraco [54]. Por efeito da interação elétron-radiação, o sistema é excitado de um estado inicial $|i\rangle$ para um estado intermediário $|a\rangle$ [48]. Nesse estado intermediário, o elétron é espalhado inelasticamente por um fônon próximo do ponto $\Gamma(\vec{q} = \vec{0})$, no centro da zona de Brillouin, levando o sistema para outro estado intermediário $|b\rangle$ [48, 54]. Nessa transição de estado, um fônon de frequência ω_k pode ser criado ou aniquilado, em decorrência da interação elétron-fônon, nos processos *Stokes* ou *anti-Stokes* [52], respectivamente. No estado intermediário $|b\rangle$, o par elétron-buraco se recombina radioativamente com a emissão de um fóton de frequência ω_s , e o sistema é levado para o estado final $|f\rangle$ [48, 52].

Os estados $|i\rangle$, $|a\rangle$, $|b\rangle$ e $|f\rangle$ e suas respectivas energias podem ser definidos como [52, 54]:

$$|i\rangle = |n_\lambda, 0, n, \psi_0\rangle \quad (2.12)$$

$$|a\rangle = |n_\lambda - 1, 0, n, \psi_a\rangle \quad (2.13)$$

$$|b\rangle = |n_\lambda - 1, 0, n \pm 1, \psi_b\rangle \quad (2.14)$$

$$|f\rangle = |n_\lambda - 1, 1, n \pm 1, \psi_0\rangle \quad (2.15)$$

$$E_i = n_\lambda \hbar \omega_\lambda + n \hbar \omega_k + E^v \quad (2.16)$$

$$E_a = (n_\lambda - 1) \hbar \omega_\lambda + n \hbar \omega_k + E^c \quad (2.17)$$

$$E_b = (n_\lambda - 1) \hbar \omega_\lambda + (n \pm 1) \hbar \omega_k + E^c \quad (2.18)$$

$$E_f = (n_\lambda - 1) \hbar \omega_\lambda + \hbar \omega_s + (n \pm 1) \hbar \omega_k + E^v \quad (2.19)$$

nos quais cada termo dos kets representa o número de fótons incidentes, o número de fótons espalhados, o número de fônons e o estado eletrônico, respectivamente separados por vírgulas, $\hbar \omega_\lambda$ é a energia do fóton incidente, $\hbar \omega_s$ é a energia do fóton espalhado, $\hbar \omega_k$

Diagramas de Feynman

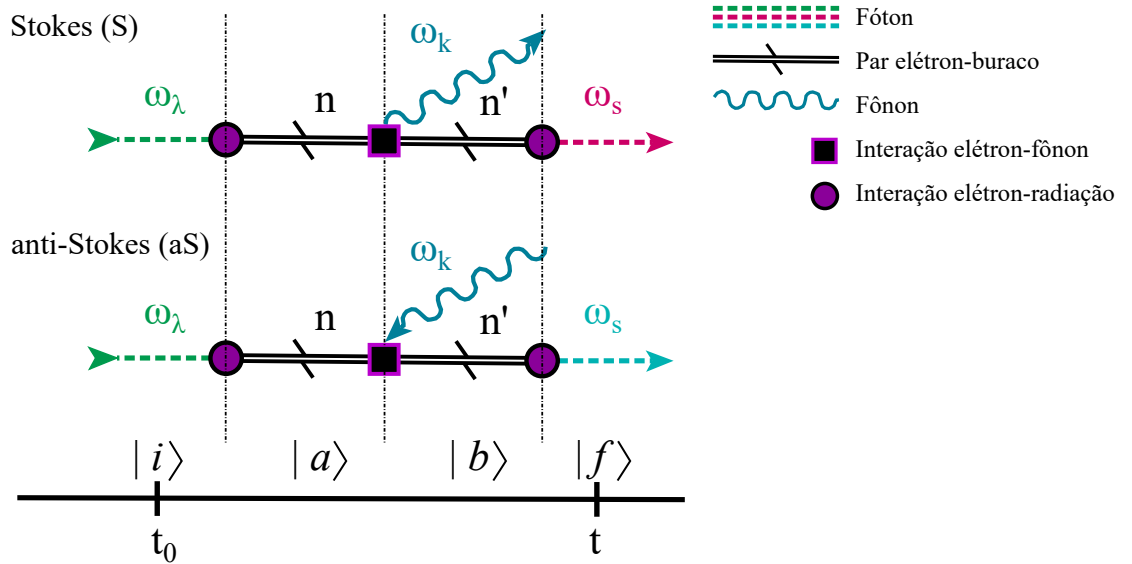


Figura 2.1: Diagramas de Feynman para os processos de espalhamento Raman Stokes (S) e anti-Stokes (aS). A interação do elétron com a radiação, com frequência ω_λ cria um par elétron-buraco que é espalhado inelasticamente por fônons de frequência ω_k e, logo após, se recombina emitindo radiação espalhada, com frequência ω_s . Imagem feita com base na referência [48].

é a energia do fônon, E^v e E^c são as energias do elétron na banda de valência e na banda de condução, respectivamente, em um semiconductor [54]. No processo de espalhamento Raman, ocorre a conservação da energia e do momento, expressos por

$$\hbar\omega_\lambda = \hbar\omega_s \pm \hbar\omega_k \quad (2.20)$$

$$\vec{k}_\lambda = \vec{k}_s \pm \vec{q}_k \quad (2.21)$$

onde o sinal positivo (+) representa criação de um fônon (processo Stokes) e o sinal negativo (-) corresponde à aniquilação de um fônon (processo anti-Stokes) [52].

O espalhamento Raman de primeira ordem é um processo que ocorre em três etapas [54]. Dessa forma, a intensidade de espalhamento pode ser obtida empregando teoria de perturbação dependente do tempo de terceira ordem [48]. A intensidade da radiação espalhada, em função da energia do laser $\hbar\omega_\lambda$, é descrita por:

$$I(\hbar\omega_\lambda) \propto \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | \mathcal{H}_{eR}(\omega_s) | b \rangle \langle b | \mathcal{H}_{ef} | a \rangle \langle a | \mathcal{H}_{eR}(\omega_\lambda) | i \rangle}{[\hbar\omega_\lambda - E_a - i\Gamma_a][\hbar\omega_\lambda - E_b - i\Gamma_b]} \right|^2 \quad (2.22)$$

em que o numerador se refere aos três vértices do diagrama de Feynman, \mathcal{H}_{eR} é o Hamiltoniano de interação elétron-radiação e \mathcal{H}_{ef} é o Hamiltoniano de interação elétron-fônon [52]. No denominador são encontradas as energias E_a dos estados $|a\rangle$ intermediários, as energias E_b dos estados $|b\rangle$ intermediários e as energias dos fótons incidentes $\hbar\omega_\lambda$. Os termos τ_a e τ_b são termos de amortecimento relacionados a um tempo de vida finito dos estados intermediários $|a\rangle$ e $|b\rangle$, associados a processos de decaimento radiativo e não radiativo [48, 52]. Rescrevendo os termos

$$E_i - E_a = \hbar\omega_\lambda - (E^c - E^v) \quad (2.23)$$

$$= \hbar\omega_\lambda - E_g \quad (2.24)$$

$$E_i - E_b = \hbar\omega_\lambda - (E^c - E^v) \mp \hbar\omega_k \quad (2.25)$$

$$= (\hbar\omega_\lambda \mp \hbar\omega_k) - E_g \quad (2.26)$$

$$= \hbar\omega_s - E_g \quad (2.27)$$

onde $E_g = (E^c - E^v)$ é a energia de *gap* do material [54], se tem que a intensidade de

espalhamento é dada por

$$I(\hbar\omega_\lambda) \propto \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | \mathcal{H}_{eR}(\omega_s) | b \rangle \langle b | \mathcal{H}_{ef} | a \rangle \langle a | \mathcal{H}_{eR}(\omega_\lambda) | i \rangle}{[\hbar\omega_\lambda - E_g - i\Gamma_a][\hbar\omega_s - E_g - i\Gamma_b]} \right|^2 \quad (2.28)$$

os dois termos no denominador descrevem as condições de ressonância [54]. Para $E_g = \hbar\omega_\lambda$ a ressonância é do tipo *incoming* e quando $E_g = \hbar\omega_s$ a ressonância é denominada do tipo *outgoing* [48]. Nessas circunstâncias ocorre o espalhamento Raman ressonante, onde a intensidade do sinal Raman pode ser amplificada várias ordens de grandeza [52].

A intensidade do sinal Raman em função do deslocamento em número de onda ν da luz incidente é o gráfico nomeado como espectro Raman. Usualmente, denota-se unidades arbitrárias (u.a.) para a intensidade e o inverso de centímetros (cm^{-1}) como unidade para o Raman *shift* (deslocamento Raman). O espectro Raman dos espalhamentos Stokes e anti-Stokes é mostrado na Figura 2.2. Em materiais que possuem temperatura de Debye acima da temperatura ambiente, observa-se que a banda Stokes é mais intensa que a anti-Stokes [52]. Em consequência da probabilidade de espalhamento, está associado a uma população de N estados vibracionais para uma dada temperatura T conforme a distribuição de Bose-Einsten. Portanto, menos estados vibracionais excitados relacionados ao processo anti-Stokes são encontrados. A razão entre as intensidades anti-Stokes/Stokes é

$$\frac{I_{as}}{I_s} = \left(\frac{\nu_\lambda + \nu_k}{\nu_\lambda - \nu_k} \right)^4 \exp \left(- \frac{hc\nu_k}{k_B T} \right) \quad (2.29)$$

onde ν_λ é o número de onda da luz incidente, ν_k é o número de onda do modo vibracional, T é a temperatura absoluta, h é a constante de Planck e k_B é a constante de Boltzmann.

2.2 Raman polarizado

O espalhamento Raman é um processo mediado por duas transições de dipolo elétrico [52]. As regras de seleção dizem quais transições podem ser observadas no espectro. Em um espectro, são encontradas bandas com intensidades fortes e fracas. As regras de seleção não distinguem o valor da amplitude de um pico Raman observado, apenas determinam quais modos são esperados. As transições previstas para serem observadas no espectro Raman são chamadas de modos Raman ativos [55]. Dependendo da

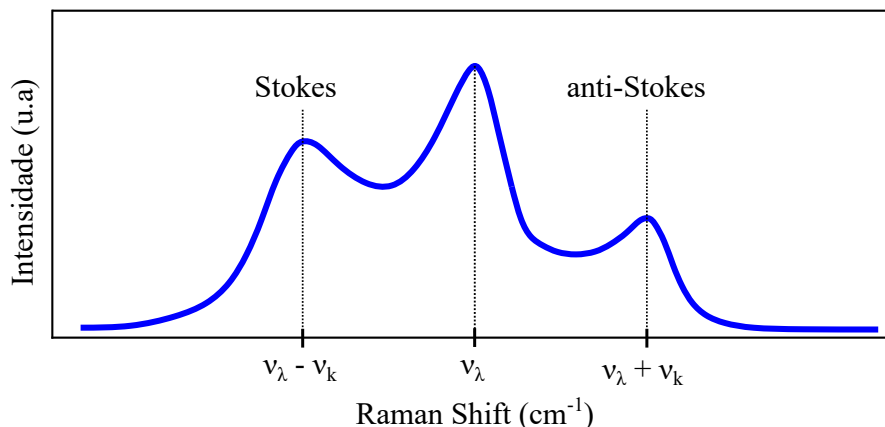


Figura 2.2: Espectro Raman e os espalhamentos inelásticos Stokes e anti-Stokes. Imagem feita com base na referência [52].

simetria da molécula, alguns picos podem aparecer ou não no espectro. Um modo é Raman ativo se a susceptibilidade do material muda durante a vibração, como descrito pela Equação 2.8. Conforme discutido na subseção 2.1.1, a intensidade do sinal (Equação 2.10) depende das direções de polarização da luz incidente e da luz espalhada e do tensor Raman. No tensor Raman (Equação 2.11) são encontradas as informações a respeito da simetria da molécula e mudanças em sua susceptibilidade elétrica [55].

2.2.1 Teoria de grupos e regras de seleção de Raman polarizado

As regras de seleção que governam o espalhamento Raman são consequências da simetria das moléculas, derivadas da teoria de grupos [56]. A teoria de grupos é uma ferramenta matemática muito útil na espectroscopia Raman, pois permite visualizar operações complexas de simetria de forma simples por meio da álgebra linear [57]. Em espectroscopia Raman, um grupo pode ser entendido como um conjunto de operações de simetria (elementos do grupo A, B, C, \dots) que uma molécula ou cristal exibem [58]. Um grupo de simetria é um grupo que preserva uma determinada simetria como, por exemplo, rotações, reflexões e inversões [59]. Os grupos pontuais são aqueles sem translações. Nestes, há pelo menos um ponto que não se move sob todas as operações. Enquanto em grupos espaciais, as operações de translação são incluídas como elementos [57, 59]. As operações de simetria ($R = A, B, C, \dots$) são representadas por matrizes quadradas. Assim, como na análise vetorial, os vetores unitários podem formar qualquer outro vetor. Na teoria de grupos se têm as representações irredutíveis (RI), a partir da qual todas as outras operações de simetria podem ser construídas [59]. As representações irredutíveis

são representadas por Γ_n , em que n rotula a simetria da representação irredutível [57, 60].

Em uma abordagem por mecânica quântica, as regras de seleção do espalhamento Raman são derivadas da análise de um elemento de matriz que envolve uma interação relacionada a dois estados [57]. A teoria de grupos é utilizada para analisar se o elemento de matriz desaparece por simetria ou não. Essa informação pode ser encontrada na tabela de caracteres para determinado grupo pontual ou espacial [56, 61]. Conforme descrito na subseção 2.1.2, o espalhamento Raman ocorre em decorrência dos fônons em um processo mediado pelos elétrons. Embora os estados iniciais $|i\rangle = |n_\lambda, 0, n, \psi_0\rangle$ e final $|f\rangle = |n_\lambda - 1, 1, n \pm 1, \psi_0\rangle$ sejam diferentes, a função de estado do elétron permanece inalterada $\psi_i = \psi_f = \psi_0$, devido à condição de conservação de energia. Para se ter um elemento de matriz $\langle a | \mathcal{H}_{eR} | i \rangle$ não nulo, a RI associada à simetria do estado intermediário $|a\rangle$ deve estar contida no produto direto entre a RI associada à simetria do estado inicial $|i\rangle$ e a RI associada à simetria do Hamiltoniano de interação elétron-irradiação \mathcal{H}_{eR} [57, 53]:

$$\Gamma_a \subset \Gamma_{\mathcal{H}_{eR}} \otimes \Gamma_i \quad (2.30)$$

Portanto, a simetria de um possível estado intermediário $|a\rangle$ é determinada pelas simetrias de \mathcal{H}_{eR} e $|i\rangle$. Desse modo, o elemento de matriz $\langle a | \mathcal{H}_{eR} | i \rangle$ é nulo para os autoestados pertencentes a RIs que não estão contidos no produto $\Gamma_{\mathcal{H}_{eR}} \otimes \Gamma_i$ [53]. De forma similar, o elemento da matriz da interação elétron-fônon $\langle b | \mathcal{H}_{ef} | a \rangle$ não desaparece se

$$\Gamma_b \subset \Gamma_{\mathcal{H}_{ef}} \otimes \Gamma_a \subset \Gamma_{\mathcal{H}_{ef}} \otimes \Gamma_{\mathcal{H}_{eR}} \otimes \Gamma_i \quad (2.31)$$

Finalmente, a simetria para o estado final em $\langle f | \mathcal{H}_{eR} | b \rangle \langle b | \mathcal{H}_{ef} | a \rangle \langle a | \mathcal{H}_{eR} | i \rangle$ obedece

$$\Gamma_f \subset \Gamma_{\mathcal{H}_{ef}} \otimes \Gamma_b \subset \Gamma_{\mathcal{H}_{eR}} \otimes \Gamma_{\mathcal{H}_{ef}} \otimes \Gamma_{\mathcal{H}_{eR}} \otimes \Gamma_i \quad (2.32)$$

que produz as regras de seleção do processo de espalhamento Raman de terceira ordem [53]. A simetria do estado $|f\rangle$ é gerada a partir do estado $|i\rangle$, como os estados eletrônicos dos elétrons permanecem inalterados $\psi_i = \psi_f = \psi_0$ [57], se tem

$$\Gamma_{\psi_0} \subset \Gamma_{\mathcal{H}_{eR}} \otimes \Gamma_{\mathcal{H}_{ef}} \otimes \Gamma_{\mathcal{H}_{eR}} \otimes \Gamma_{\psi_0} \quad (2.33)$$

Esta condição é o mesmo que dizer que um modo ativo em Raman deve obedecer

$$\Gamma_{\mathcal{H}_{eR}} \otimes \Gamma_{\mathcal{H}_{ef}} \otimes \Gamma_{\mathcal{H}_{eR}} \supset \Gamma_1 \quad (2.34)$$

ou seja, para se ter um modo ativo Raman, o produto das RIs deve conter a RI totalmente simétrica Γ_1 [57, 53].

Conforme a regra de seleção da Equação 2.34, a interação elétron-radiação hamiltoniana se transforma como a coordenada linear ao longo da direção da polarização da luz incidente $\Gamma_{\mathcal{H}_{eR}} = \Gamma_m$ e polarização da luz espalhada $\Gamma_{\mathcal{H}_{eR}} = \Gamma_l$, no qual os sobrescritos m e l se referem à coordenada cartesiana a x , y e z [53]. A Equação 2.34 é satisfeita se

$$\Gamma_{\mathcal{H}_{eR}} \otimes \Gamma_{\mathcal{H}_{ef}} \otimes \Gamma_{\mathcal{H}_{eR}} = \Gamma_m \otimes \Gamma_{m \cdot l} \otimes \Gamma_l \supset \Gamma_1 \quad (2.35)$$

como Γ_m e Γ_n são as representações irredutíveis das funções de base x , y e z [53], a condição acima implica que a RI associada aos fônons ativos Raman $\Gamma_{\mathcal{H}_{ef}}$ deve se transformar como um produto de coordenadas ou funções quadráticas do tipo x^2 , y^2 , z^2 , xz , xy , $x^2 - y^2$ entre outras [52, 57, 60].

A simetria da estrutura de um material junto à teoria de grupos forma a base das regras de seleção para absorção no infravermelho e espalhamento Raman [56, 61]. A tabela de caracteres para um determinado grupo de simetria tem consigo muitas informações sobre os modos de vibrações de um material a ser analisado [56]. Os modos ativos Raman são identificados como aqueles que pertencem às mesmas RIs associadas às funções quadráticas nas tabelas de caracteres [57]. Na Tabela 2.1 se tem a tabela de caracteres para o grupo pontual D_3 , da estrutura trigonal do telúrio [60, 58]. Na linha superior da tabela de caracteres se situa representado o número e o tipo de operações de simetria de determinada classe de simetria. Já na primeira coluna da tabela de caracteres são encontradas as espécies de simetria (ver Tabela A.1), representadas por símbolos Mulliken, que compõem o grupo pontual [56]. Nas linhas à direita das espécies de simetria aparecem suas RIs de caracteres, que representam o efeito da operação de simetria (linha superior) em cada espécie de simetria (primeira coluna) [56].

Os modos de vibrações correspondem a alongamentos, curvaturas e outros movimentos dos átomos na estrutura do material, que determinam uma RI para uma espécie de simetria do grupo pontual da molécula [56, 57]. Dessa forma, o resultado de

Tabela 2.1: Tabela de caracteres para o grupo de pontos D_3 [58].

D_3	E	$2C_3$	$3C'_2$	Infravermelho ativo	Raman ativo
A_1	1	1	1		$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z, z	
E	2	-1	0	(x, y) (R_x, R_y)	(xz, yz) $(x^2 - y^2, xy)$

- E = Identidade.
- C_n = rotação através de $2\pi/n$.

uma operação de simetria para um determinado modo de vibração precisa concordar com o caractere daquela RI, para se obter uma descrição correta do modo vibracional correspondente a determinada espécie de simetria [56, 60]. Conforme mostrado na Tabela 2.1, o grupo pontual D_3 possui modos vibracionais de simetria A_1 , A_2 e E . Uma molécula possui modos vibracionais normais que podem ser Raman ativo, infravermelho ativo ou silencioso, mas nem todos são observados por espectroscopia [56]. A penúltima coluna da tabela de caracteres determina quais espécies de simetria serão ativas no infravermelho, designando os eixos ao longo dos quais acontecerá uma mudança no momento de dipolo com a vibração molecular [56, 60]. A última coluna identifica os modos de vibração que serão ativos em Raman, mostrando como a RI, relacionada aos fônons do material, se transforma com funções quadráticas, ou seja, indica a direção ao longo da qual ocorrerá uma mudança na susceptibilidade com a vibração molecular [56, 58]. Somente as espécies de simetria A_2 de modos de vibração no grupo pontual D_3 serão ativas no infravermelho, enquanto que as espécies A_1 e E serão ativas em Raman. De fato, o telúrio trigonal exibe um modo de simetria A_1 e dois modos degenerados de simetria E em medidas de espalhamento Raman, como será abordado no capítulo 3.

Além da tabela de caracteres para a estrutura do telúrio trigonal se traz a tabela de caracteres para os grupos pontuais das estruturas do MoTe_2 (Tabela 2.2) na fase $1T'$ e do $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (Tabela 2.3). O MoTe_2 exibe modos de vibração de simetria A_g e B_g , enquanto o $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ exibe modos longitudinais ópticos e transversais ópticos relacionado à simetria T_2 , como será visto no Capítulo 3.

Tabela 2.2: Tabela de caracteres para o grupo de pontos C_{2h} [58].

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h	Infravermelho ativo	Raman ativo
A_g	1	1	1	1	R_z	x^2, y^2, z^2, xy
B_g	1	-1	1	-1	R_x, R_y	xz, yz
A_u	1	1	-1	-1	z	
B_u	1	-1	-1	1	x, y	

- E = Identidade.
- C_n = rotação através de $2\pi/n$.
- i = inversão que leva $x_i \rightarrow -x_i$.
- σ_h = reflexão em um plano horizontal.

Tabela 2.3: Tabela de caracteres para o grupo de pontos T_d [62].

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	Infravermelho ativo	Raman ativo
A_1	1	1	1	1	1		$x^2 + y^2 + z^2$
A_2	1	1	1	-1	-1		
E	2	-1	2	0	0		$2z^2 - x^2 - y^2, \sqrt{3}(x^2 - y^2)$
T_1	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)	
T_2	3	0	-1	-1	1	(x, y, z)	(xz, yz, xy)

- E = Identidade.
- C_n = rotação através de $2\pi/n$.
- S_n = rotação imprópria através $2\pi/n$.
- σ_d = reflexão em um plano diagonal.

2.2.2 Espectroscopia Raman polarizado resolvida em ângulo

A intensidade de um modo ativo Raman j é proporcional ao seu tensor Raman $\overset{\leftrightarrow}{\mathfrak{R}}_j$, a polarização da luz incidente e a polarização do analisador da luz espalhada, como já discutido. A intensidade Raman total I_s é obtida pela soma da intensidade Raman de cada tensor Raman $\overset{\leftrightarrow}{\mathfrak{R}}_j$ [63]:

$$I_s \propto \sum_j |\vec{e}_i \cdot \overset{\leftrightarrow}{\mathfrak{R}}_j \cdot \vec{e}_s|^2 \quad (2.36)$$

onde \vec{e}_i representa a direção de polarização do laser incidente, $\overset{\leftrightarrow}{\mathfrak{R}}_j$ é o tensor Raman 3×3 do modo ativo Raman j e \vec{e}_s representa a direção de polarização da luz espalhada [63, 64].

A espectroscopia Raman polarizado resolvida em ângulo (ARPR) consiste em controlar os elementos que determinam a intensidade do sinal Raman, a direção de polarização da luz incidente (\vec{e}_i), a orientação da amostra ($\overset{\leftrightarrow}{\mathfrak{R}}_j$) e a direção de polarização do analisador da luz espalhada (\vec{e}_s) [63]. Controlando esses elementos, é possível gerar uma dependência angular na intensidade Raman para obter a simetria dos fônons ativos Raman, com base na estrutura do cristal, nas regras de seleção Raman, e na orientação cristalográfica de materiais anisotrópicos [63, 64].

Os resultados alcançados em medições de ARPR dependem das configurações nas quais a medida foi feita. Nesta técnica é necessário definir as coordenadas do laboratório (x, y, z) e as coordenadas do cristal (x', y', z') a ser analisado, em que z e z' são, respectivamente, perpendiculares aos planos xy e $x'y'$ [63]. A configuração de medida é denotada por duas letras, que indicam as direções de polarização do laser incidente e pela direção do analisador da luz espalhada, sob a condição de retroespalhamento, fixadas ao longo do eixo principal (x, y, z) . Para a polarização na direção vertical se usa V e para a polarização na direção horizontal denota-se H. As configurações podem ser paralelas VV e HH, ou cruzadas VH e HV [64]. O método mais comumente empregado consiste em rotacionar a amostra em relação às direções de polarização fixas, resultando em um ângulo entre a direção de polarização do laser e um eixo das coordenadas do cristal [63].

A Figura 2.3 mostra a configuração na qual a posição angular da amostra é variada, mantendo a polarização do laser incidente ao longo do eixo principal y (na direção V) e a polarização do analisador fixa ao longo de um dos eixos principais y ou x (nas direções V ou H). Ao girar a amostra no plano xy , em torno do eixo z , há um ângulo θ entre as coordenadas do laboratório (x, y, z) e as coordenadas do cristal (x', y', z') [63].

Seja um tensor Raman $\overset{\leftrightarrow}{\mathfrak{R}}_j$ arbitrário de um cristal correspondente às coordenadas:

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathfrak{R}}_j = \begin{pmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

o tensor Raman ($\overset{\leftrightarrow}{\mathfrak{R}}'_j$) é definido segundo as coordenadas do cristal, portanto esse deve ser transformado para as coordenadas do laboratório por meio de uma matriz de trans-

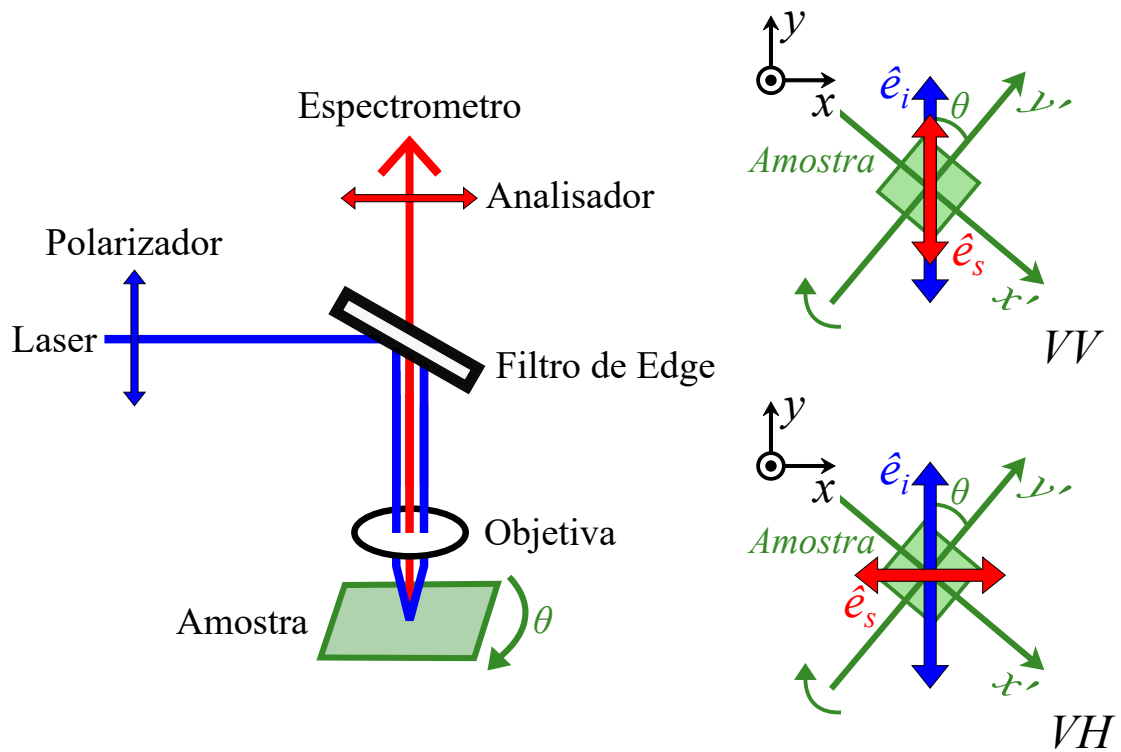


Figura 2.3: Diagramas esquemáticos da configuração de polarização: VV e VH - O polarizador é colocado no caminho do feixe para fazer com que o laser incidente seja polarizado verticalmente. O analisador antes da entrada do espectrômetro seleciona o sinal Raman polarizado vertical ou horizontalmente polarizado a ser detectado. A amostra é girada, resultando em um ângulo θ entre as coordenadas do laboratório (x, y, z) e as coordenadas do cristal (x', y', z') . Imagem feita com base na referência [63].

formação M , ligando as duas coordenadas) [63]:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

$$M = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta & 0 \\ -\sin\theta & \cos\theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

A transformação do tensor Raman $\overset{\leftrightarrow}{\mathfrak{R}}_j$ ocorre segundo a relação

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathfrak{R}}_j = M \cdot \overset{\leftrightarrow}{\mathfrak{R}}'_j \cdot M^T \quad (2.40)$$

Assim, a intensidade Raman segue para

$$I_s \propto \sum_j |\vec{e}_i \cdot M \cdot \overset{\leftrightarrow}{\mathfrak{R}}_j \cdot M^T \cdot \vec{e}_s|^2 \quad (2.41)$$

onde $\vec{e}_i = (0, 1, 0)$ (polarização ao longo do eixo y) e $\vec{e}_s = (0, 1, 0)$ (polarização ao longo do eixo y) para configuração VV . A intensidade Raman é

$$I(VV) = (e \cos^2 \theta - (b + d) \cos \theta \sin \theta + a \sin^2 \theta)^2 \quad (2.42)$$

Já para a configuração VH $\vec{e}_i = (0, 1, 0)$ (polarização ao longo do eixo y) e $\vec{e}_s = (1, 0, 0)$ (polarização ao longo do eixo x) a intensidade é dada por

$$I(VH) = (-b \cos^2 \theta + (a - e) \cos \theta \sin \theta + d \sin^2 \theta)^2 \quad (2.43)$$

Além de rotacionar a amostra, mantendo as polarizações fixas, existem outras configurações típicas de medida, como girar somente a polarização do laser incidente, ou girar simultaneamente ambas as polarizações [63]. O procedimento para obter a intensidade em função dos elementos do tensor Raman é análogo ao descrito acima [63].

2.3 Instrumentação para Espectroscopia Raman

Neste trabalho, o espectrômetro Raman utilizado foi o modelo Micro Raman InVia da Renishaw do Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa. Para realizar medidas de espectroscopia Raman são necessários uma fonte de luz monocromática (lasers) para excitar o material, um sistema dispersivo no qual ocorre a decomposição da luz espalhadas (espectrômetro com uso de filtros e rede de difração) e um detector (CCD, *Charge Coupled Device*) [65].

As amostras foram fotoexcitadas por três linhas de laser com diferentes comprimentos de onda λ_{exc} : 785 nm (tipo diodo), 632,8 nm (He-Ne) e 514,5 nm (Ar). A região de iluminação do laser pode ser estimada como um perfil gaussiano [65], no qual a área mediana é dada por

$$A = \frac{\pi}{4} \left(\frac{1,22 \lambda_{\text{exc}}}{NA} \right)^2 \quad (2.44)$$

na qual NA é a abertura numérica da lente usada, em que se têm lentes objetivas de 5X,

20X, 50X e 100X. Na Tabela 2.4 é mostrada a área do feixe de luz incidente (*spot* do laser) para cada uma das lentes em determinado λ_{exc} .

λ_{exc}	Lente: 5X $NA = 0,12$	20X 0,4	50X 0,75	100X 0,8
514,5 nm	$21,44 \mu m^2$	$1,93 \mu m^2$	$0,54 \mu m^2$	$0,48 \mu m^2$
632,8 nm	$32,52 \mu m^2$	$2,92 \mu m^2$	$0,83 \mu m^2$	$0,73 \mu m^2$
785 nm	$50,02 \mu m^2$	$4,50 \mu m^2$	$1,28 \mu m^2$	$1,12 \mu m^2$

Tabela 2.4: Área do feixe de luz incidente (*spot* do laser) para cada uma das lentes em determinado λ_{exc} .

Na Figura 2.4 é mostrado um esquema do sistema Raman da Renishaw. O feixe de luz incidente (representado em azul) passa por um filtro que garante um feixe monocromático. Este feixe é direcionado por elementos ópticos até o microscópio, no qual será focalizado na amostra por uma lente objetiva. Neste equipamento, a luz espalhada é

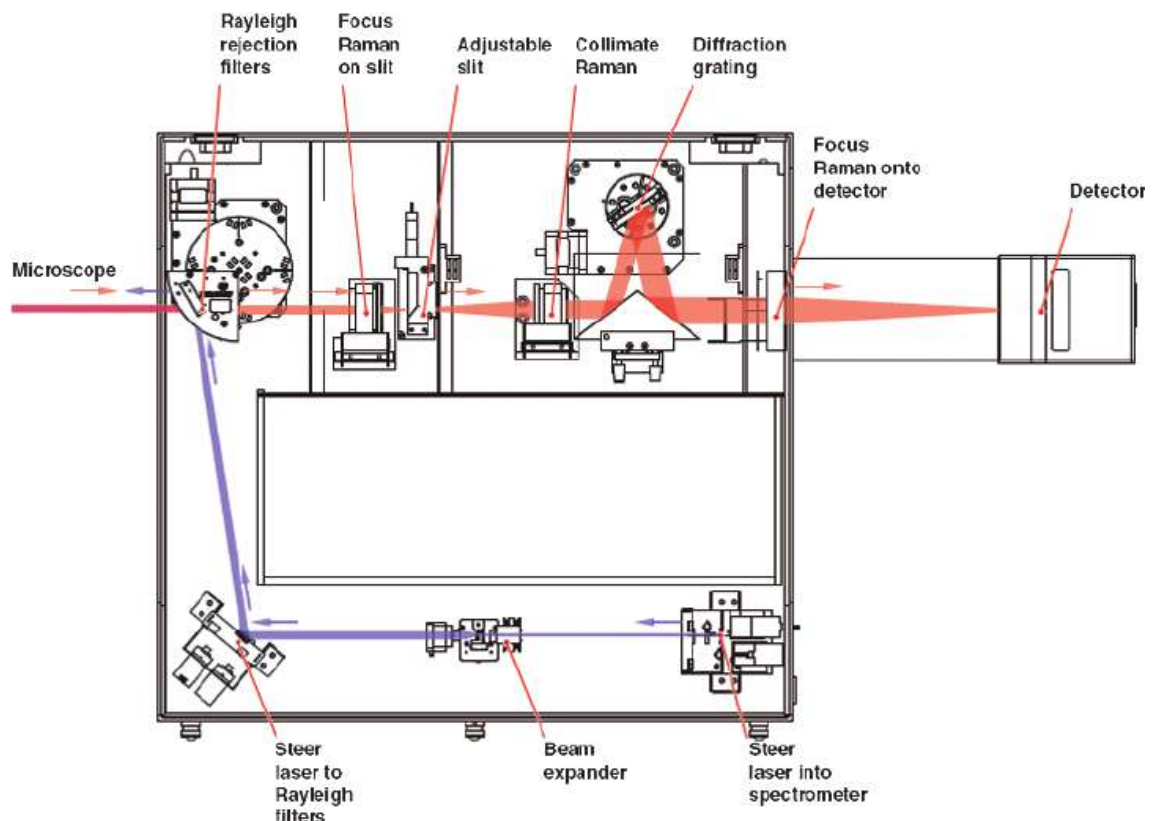


Figura 2.4: Esquema do microscópio Raman da Renishaw inVia composto por: elementos ópticos que direcionam o feixe incidente (em azul) ao microscópio, filtro de rejeição Rayleigh (filtro *Edge*), outros elementos que levam o feixe espalhado (em vermelho) até a grade de difração e o detector (CCD, *Charge Coupled Device*). Imagem retirada da referência [66].

coletada pela mesma lente objetiva, na configuração de retroespalhamento (180°). A luz espalhada (representada em vermelho) é conduzida até o espectrômetro, por meio do qual passa por um filtro *Edge*. O filtro *Edge* permite a passagem somente da luz espalhada inelasticamente, medindo apenas o processo de espalhamento *Stokes*. Após passar pelo filtro *Edge*, o feixe espalhado é focalizado em uma fenda (*slit*). Posteriormente à fenda, a luz espalhada chega à grade de difração que difrata o feixe, separando os comprimentos de ondas diferentes. O sinal Raman então chega ao detector CCD [65, 66].

2.3.1 Sistema de Espectroscopia Raman polarizado resolvida em ângulo

O feixe incidente é polarizado verticalmente V (ao longo eixo z). Colocando uma placa de meia onda em seu caminho, sua polarização se torna horizontal H (ao longo eixo x). A polarização do feixe espalhado é controlada pelo polarizador (analisador) na direção vertical V . A rede de difração (monocromador) tem uma maior eficiência na difração do feixe espalhado na direção vertical V . Adicionando uma placa de meia onda antes do polarizador, consegue-se analisar a luz espalhada polarizada horizontalmente H com maior eficiência. Assim, selecionando os elementos ópticos, polarizador e placa de meia onda, são obtidas as configurações VV , VH , HH e HV . O cristal a ser analisado é colocado em um estágio de rotação, em que é possível girá-lo em relação às polarizações fixas.

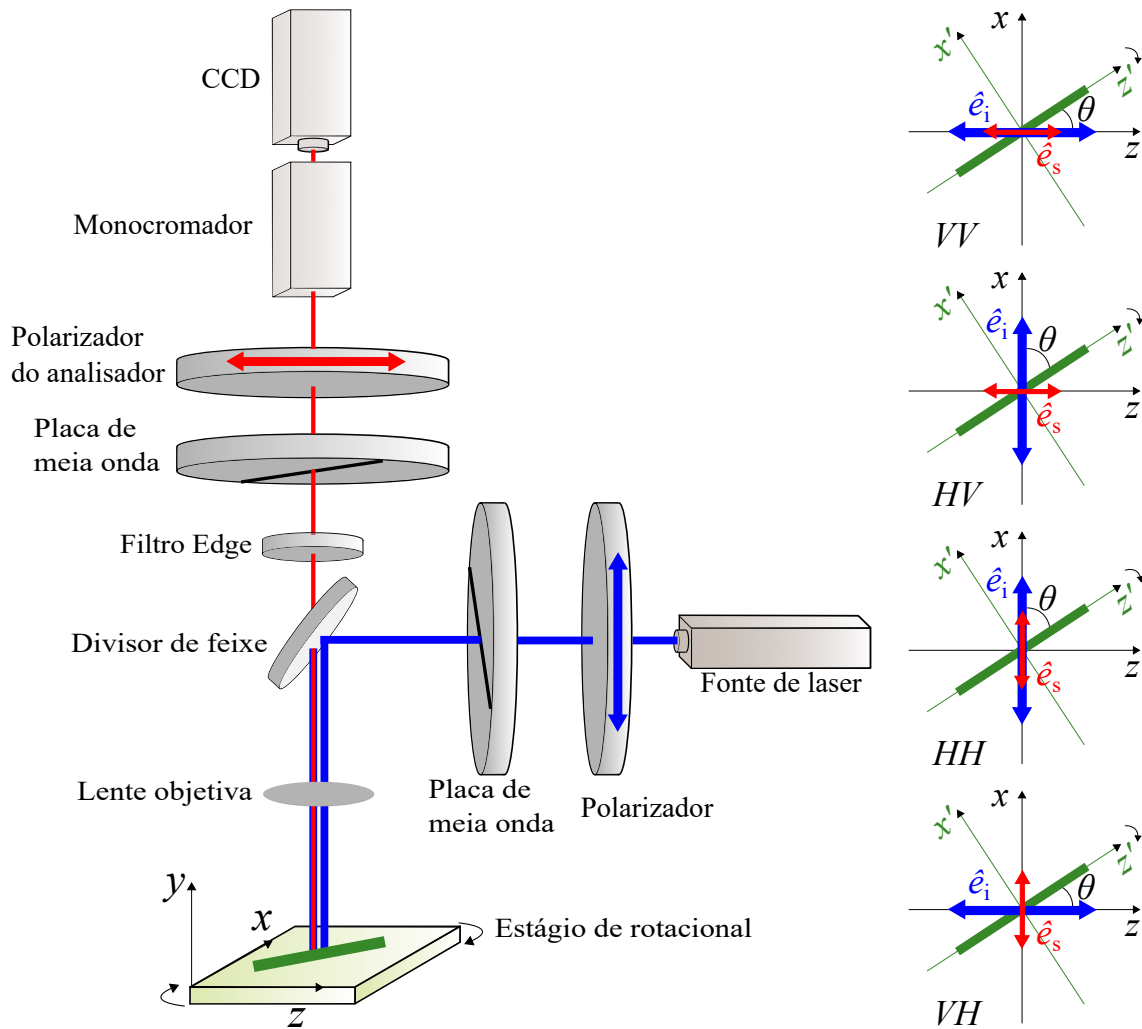


Figura 2.5: Esquema do sistema de medidas de Raman polarizado resolvida em ângulo: O laser incidente (em azul) é polarizado verticalmente, e pode se tornar polarizado horizontalmente adicionando a placa de meia onda no caminho do feixe incidente. A luz incidente é focalizada pela lente objetiva na amostra no estágio de rotação (em verde). A luz espalhada (em vermelho) passa pelo filtro *Edge* e caminha em direção ao monocromador e CCD. Com polarizador antes do monocromador, somente a luz espalhada verticalmente é analisada. Adicionando a placa de meia onda antes do polarizador, somente a luz espalhada horizontalmente é analisada. Controlando os elementos ópticos, polarizador e placa de meia onda, temos as configurações *VV*, *VH*, *HH* e *HV*.

Materiais à base de telúrio, síntese e caracterização

3.1 O *t*-Te

O telúrio (Te) é um calcogênio do grupo VIA da tabela periódica, um semicondutor do tipo *p*, que foi descoberto no final do século XVIII. O seu nome se origina no latim "tellus", que significa "a terra" [10]. A monocamada do Te apresenta uma *gap* da ordem de ≈ 1 eV, e o Te *bulk* possui um *gap* $\approx 0,35$ eV [8]. O telúrio duplamente coordenado exibe um arranjo cristalino trigonal (*t*-Te) [12]. A fase trigonal do telúrio possui uma estrutura cristalina quasi-1D na qual os átomos são organizados em cadeias atômicas helicoidais por ligações covalentes Te-Te, ao longo do eixo *c* [8]. As cadeias atômicas helicoidais são empacotadas hexagonalmente por meio de interações de van der Waals, ao longo do eixo *a*, como mostrado na Figura 3.1a. Ao longo da hélice, os átomos de Te formam um rotação helicoidal de 120° , de forma que a projeção da cadeia em um plano perpendicular à direção do eixo *c* define um triângulo equilátero (Figura 3.1b) [8]. Essa

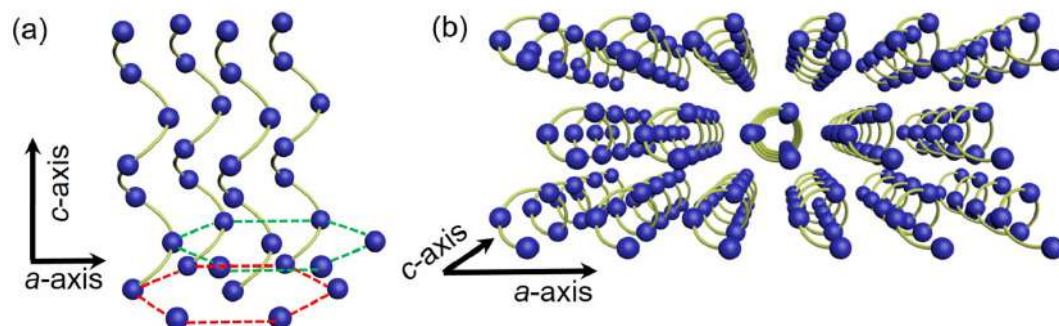


Figura 3.1: Estrutura cristalina do *t*-Te. a) Empacotamento das cadeias helicoidais ao longo do eixo *a*. As forças puras de Van der Waals no plano basal são representadas pelas linhas tracejadas verde e vermelha. b) Projeção das cadeias helicoidais ao longo do eixo *c*, forma um triângulo equilátero no plano basal. Imagem retirada da referência [8].

estrutura do t -Te pertence ao grupo espacial $P3_121$ (D_3^4) ou $P3_221$ (D_3^6), dependendo do sentido de rotação das cadeias helicoidais, *right- or left-handed screw*, respectivamente [12]. Os parâmetros de rede da estrutura do t -Te são $a, b = 4,44 \text{ \AA}$ e $c = 5,91 \text{ \AA}$ [67].

3.1.1 Modos de vibração do t -Te

Na Figura 3.2 é mostrado o espectro Raman de uma camada de Te, com picos relacionados aos modos de vibração do t -Te. O pico mais intenso é associado ao fônon óptico de simetria A_1 ($\approx 122 \text{ cm}^{-1}$). Esse modo A_1 corresponde à expansão da cadeia de Te, na qual cada átomo se move perpendicularmente ao eixo c [8]. Os dois picos restantes são dois modos E degenerados, os fônons ópticos de simetria E(1) ($\approx 91 \text{ cm}^{-1}$) e E(2) ($\approx 141 \text{ cm}^{-1}$). O modo E(1) está relacionado à contração das ligações de Te-Te, causado pela rotação do eixo a . Já o modo E(2) corresponde ao alongamento assimétrico sobretudo ao longo do eixo c das ligações Te-Te [8].

A simetria dos modos de vibração do t -Te é mostrada na Figura 3.3. A espectroscopia Raman polarizado resolvida em ângulo exibe uma clara mudança na intensidade dos modos de vibração do t -Te, a medida que a amostra é girada em passos

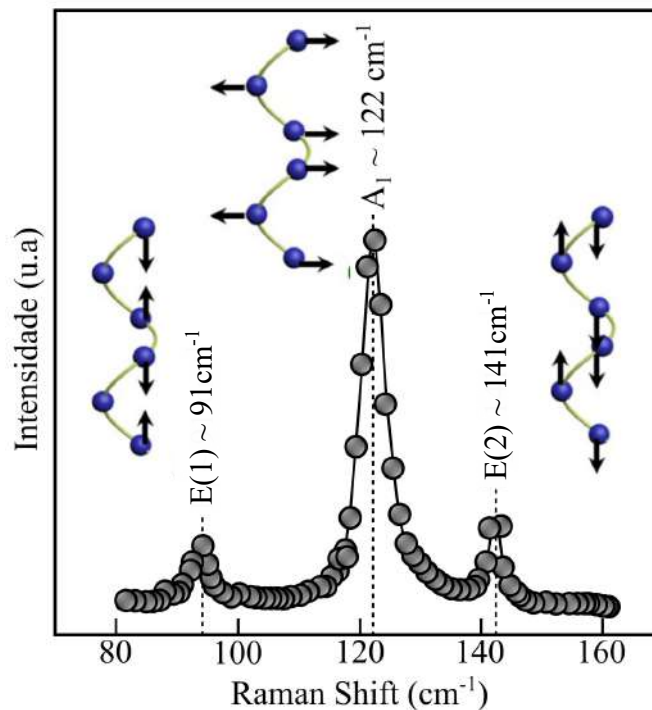


Figura 3.2: Modos de vibração do t -Te. Picos associados aos fônons ópticos de simetria E(1), simetria A_1 e simetria E(2) no espectro Raman do t -Te e suas direções de vibração correspondentes. Imagem feita com base na referência [8].

de 30° , de -90° a 90° em relação às polarizações fixas e paralela da luz incidente e da luz espalhada (Figura 3.3a) [68]. Os mapas polares das intensidades dos picos E(1), A₁ e E(2), em função do ângulo entre o eixo *c* e a direção da polarização do laser incidente, são mostrados nas Figuras 3.3b, 3.3c e 3.3d, respectivamente. Os modos E(1) e A₁ exibem uma simetria de 90° , enquanto o modo E(2) tem um valor máximo em 45° [68]. Como o *t*-Te pertence ao grupo pontual D_3^4 , os tensores Raman de seus modos de vibração são [68]:

$$E(1) = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}, \quad A_1 = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, \quad E(2) = \begin{pmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

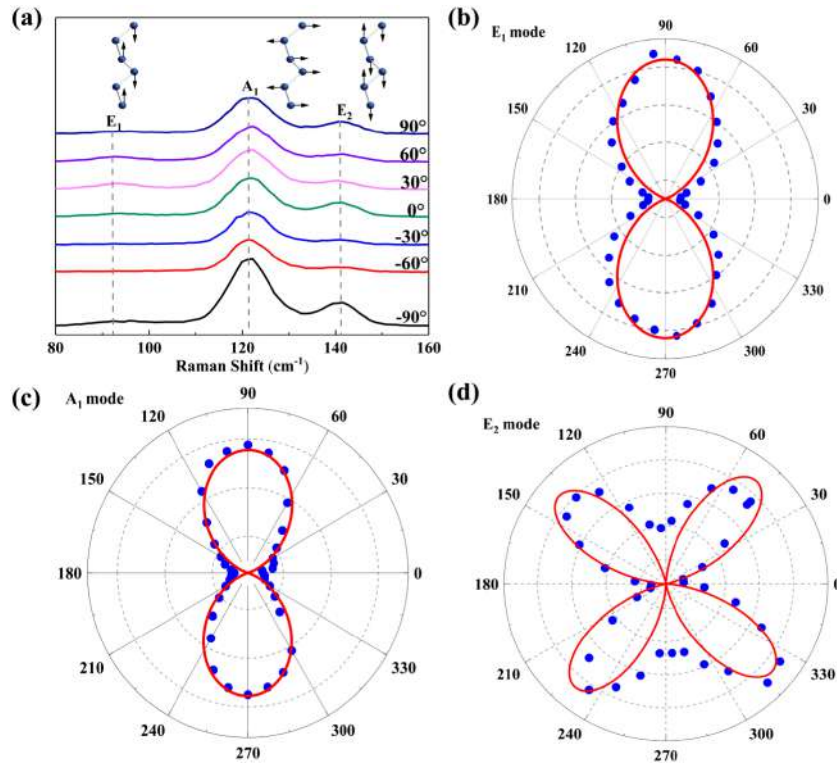


Figura 3.3: Simetria dos modos de vibração do *t*-Te. Espectros Raman resolvidos em ângulo de uma nanofolha de Te com espessura de 20,5 nm. a) Evolução dos espectros Raman com ângulos entre a orientação do cristal e a polarização do laser incidente. Figuras polares de intensidade Raman correspondentes aos modos b) E(1), c) A₁ e d) E(2). Imagem retirada da referência [68].

3.1.2 Nanofios de Te crescido por epitaxia de paredes quentes

Para estudar a simetria dos modos de vibração do telúrio cristalino em nosso sistema de medidas de Raman polarizado, sintetizamos nanofios de telúrio por deposição na fase vapor, em uma sistema de epitaxia de paredes quentes (HWE, *Hot Wall Epitaxy*). Inicialmente, o substrato de Si(111) foi desengordurado em acetona e álcool isopropílico, desoxidado em solução de HF(2%) por 2 minutos e enxaguado em água deionizada. O substrato de Si(111) é então inserido no sistema de crescimento por epitaxia de paredes quentes (HWE), mostrado na Figura 3.4. O sistema HWE é constituído por um reator de tubo de quartzo vertical semifechado. O substrato foi posicionado 10 cm acima do pó de telúrio 99,999%, (*Sigma Aldrich*), localizado no fundo do tubo de quartzo. Neste sistema é possível controlar as temperaturas da fonte e do substrato, que podem ser controladas independentemente. Durante o crescimento, a temperatura do forno substrato foi mantida constante em 25 °C (temperatura ambiente). Já a fonte de Te foi aquecida até 500 °C, e então resfriada até a temperatura ambiente. Com a fonte aquecida, a deposição ocorreu durante 1 min antes do resfriamento. Todo processo ocorreu a uma pressão menor que 1×10^{-3} mTorr. O Te foi depositado sobre o substrato de Si(111) seguindo o fluxo molecular como mostrado na Figura 3.4.

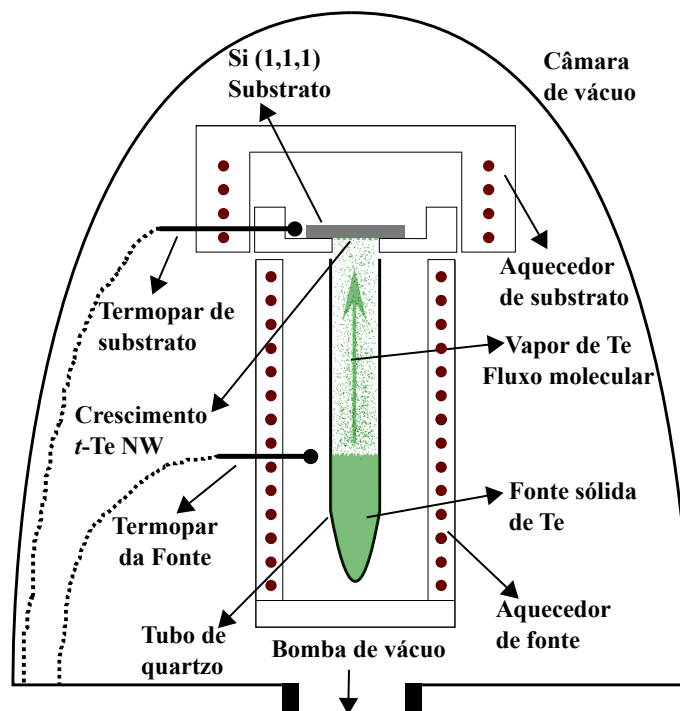


Figura 3.4: Sistema de crescimento por epitaxia de paredes quentes HWE.

3.1.3 Orientação cristalográfica dos nanofios de Te

Realizamos medidas de Raman polarizado resolvida em ângulo nos nanofios de Te, com objetivo de entender a simetria dos modos de vibração do *t*-Te e identificar a direção cristalográfica de crescimento dos nanofios de Te. O fio medido possui um diâmetro da ordem $\approx 1,1 \mu\text{m}$, como mostrado na Figura 3.5a. Como podemos observar, os nanofios crescem alongados em uma direção preferencial, a qual suspeitamos que seja o eixo *c* da cadeia helicoidal da estrutura do *t*-Te. A medição ARPR foi feita na configuração de giro de amostra, mantendo a polarização do laser incidente e a polarização da luz espalhada ao longo do eixo *x*, modo HH Figura 3.5b. O eixo z' nas coordenadas da amostra é o eixo *c* da estrutura. A medida ARPR no modo HH foi realizada coletando um espectro a cada 10° girado, medindo o ângulo θ ente o eixo *c* e polarização da luz incidente.

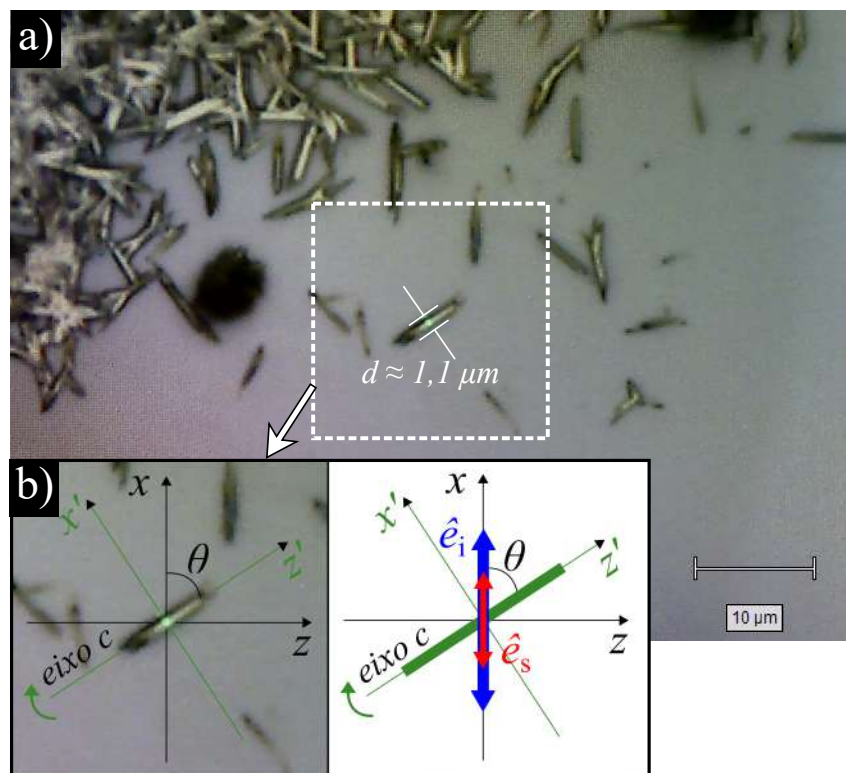


Figura 3.5: a) Imagem do nanofio medido com cerca de $1,1 \mu\text{m}$ de diâmetro. b) Esquema de medida do nanofio. Modo HH, com a polarização horizontal do laser incidente e da luz espalhada ao longo do eixo *x*, girando a amostra e medindo o ângulo ente o eixo *c* e polarização da luz incidente.

Na Figura 3.6 são mostrados os espectros coletados para cada ângulo θ ente o eixo *c* e polarização da luz incidente. Nestas medidas utilizamos o laser $\lambda_{\text{exc}} = 514,5 \text{ nm}$ a uma potência de $0,01 \text{ mW}$. Os espectros foram obtidos com a lente objetiva

100 \times , com seis acumulações de vinte segundos. Podemos observar que a intensidade dos modos E(1), A₁ e E(2) sofrem variação em função do ângulo θ . Ao girar a amostra

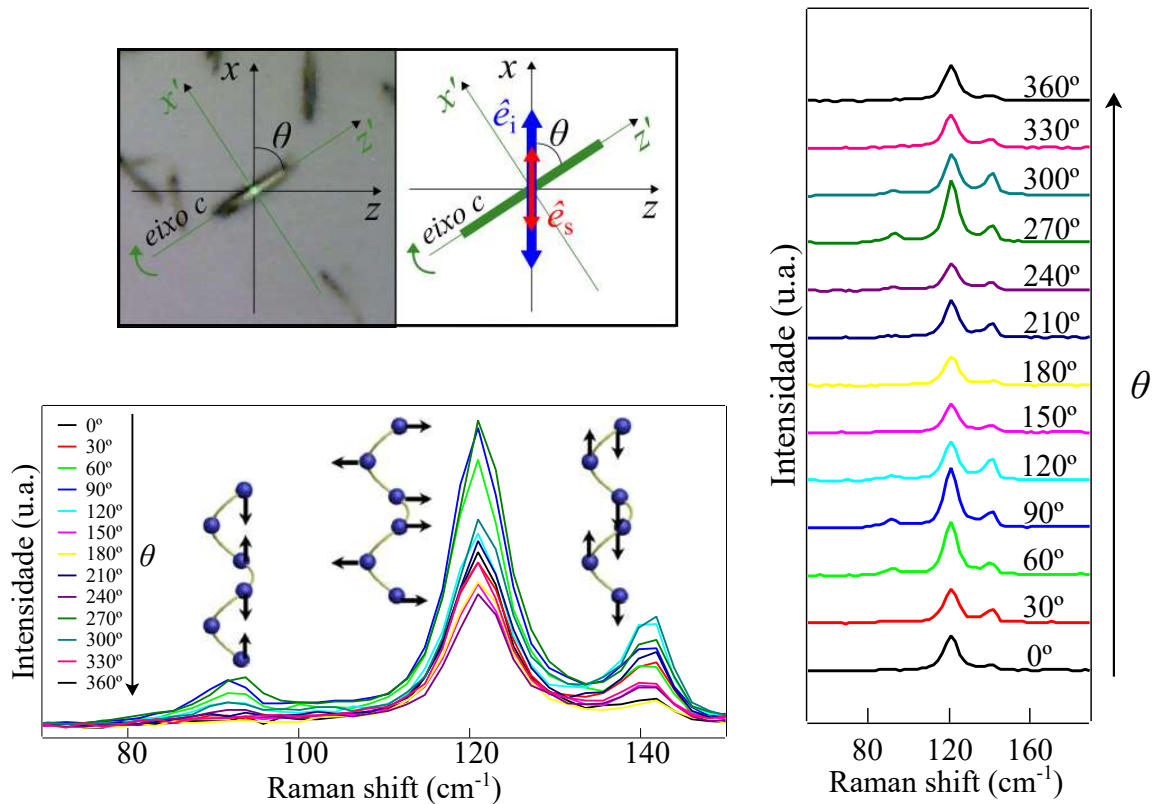


Figura 3.6: Espectro coletados na medida ARPR realizada no nanofio com cerca de $1,1\mu\text{m}$ de diâmetro, plotados a cada 30° .

com o eixo c da estrutura cristalina do Te coincidindo com o eixo z' das coordenadas da amostra, é necessário converter os tensores Raman ($\overset{\leftrightarrow}{\mathfrak{R}}_j$) de um modo para o cristal definido nas coordenadas da amostra para o referencial do laboratório. Nas coordenadas de laboratório, a luz incidente e espalhada se propagam pelo vetor de polarização ao longo do eixo x : $\vec{e}_i = (1, 0, 0)$ e $\vec{e}_s = (1, 0, 0)$. O tensor Raman nas coordenadas do laboratório é transformado por $\overset{\leftrightarrow}{\mathfrak{R}}_j = M \cdot \overset{\leftrightarrow}{\mathfrak{R}}'_j \cdot M^T$, onde M é uma matriz de transformação ligando as duas coordenadas dada por:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

$$M = \begin{pmatrix} -\text{sen}(\theta) & 0 & \text{cos}(\theta) \\ 0 & 1 & 0 \\ \text{sen}(\theta) & 0 & \text{cos}(\theta) \end{pmatrix} \quad (3.3)$$

Portanto, a intensidade Raman é descrita por

$$I_s \propto \sum_j |\vec{e}_i \cdot M \cdot \overset{\leftrightarrow}{\mathfrak{R}}_j \cdot M^T \cdot \vec{e}_s|^2 \quad (3.4)$$

$$I_s \propto \sum_j \left| \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\text{sen}(\theta) & 0 & \text{cos}(\theta) \\ 0 & 1 & 0 \\ \text{sen}(\theta) & 0 & \text{cos}(\theta) \end{pmatrix} \cdot \overset{\leftrightarrow}{\mathfrak{R}}_j \cdot \begin{pmatrix} -\text{sen}(\theta) & 0 & \text{sen}(\theta) \\ 0 & 1 & 0 \\ \text{cos}(\theta) & 0 & \text{cos}(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \right|^2 \quad (3.5)$$

$$I_s \propto \sum_j \left| \begin{pmatrix} -\text{sen}(\theta) & 0 & \text{cos}(\theta) \end{pmatrix} \cdot \overset{\leftrightarrow}{\mathfrak{R}}_j \cdot \begin{pmatrix} -\text{sen}(\theta) \\ 0 \\ \text{cos}(\theta) \end{pmatrix} \right|^2 \quad (3.6)$$

onde $\sum_j \overset{\leftrightarrow}{\mathfrak{R}}_j = \overset{\leftrightarrow}{A}_1 + \overset{\leftrightarrow}{E}(1) + \overset{\leftrightarrow}{E}(2)$. Assim para cada uma dos modos de vibração t -Te temos:

1. Modo A_1 :

$$I_{A_1}(\theta) \propto \left| \begin{pmatrix} -\text{sen}(\theta) & 0 & \text{cos}(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\text{sen}(\theta) \\ 0 \\ \text{cos}(\theta) \end{pmatrix} \right|^2 \quad (3.7)$$

$$I_{A_1}(\theta) \propto |a\text{sen}^2\theta + b\text{cos}^2\theta|^2 \quad (3.8)$$

2. Modo $E(1)$:

$$I_{E(1)}(\theta) \propto \left| \begin{pmatrix} -\text{sen}(\theta) & 0 & \text{cos}(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\text{sen}(\theta) \\ 0 \\ \text{cos}(\theta) \end{pmatrix} \right|^2 \quad (3.9)$$

$$I_{E(1)}(\theta) \propto |c\text{sen}^2\theta|^2 \quad (3.10)$$

3. Modo $E(2)$:

$$I_{E(2)}(\theta) \propto \left| \begin{pmatrix} -\text{sen}(\theta) & 0 & \text{cos}(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\text{sen}(\theta) \\ 0 \\ \text{cos}(\theta) \end{pmatrix} \right|^2 \quad (3.11)$$

$$I_{E(2)}(\theta) \propto |2d \sin\theta \cos\theta|^2 \quad (3.12)$$

Os mapas polares das intensidades em função do ângulo θ para cada um dos modos de vibração do *t*-Te, ajustados segundo as equações das intensidades $I_{A_1}(\theta)$, $I_{E(1)}(\theta)$ e $I_{E(2)}(\theta)$, são mostrados na Figura 3.7. Os parâmetros dos tensores Raman encontrados são $a = (0,95 \pm 0,02)$; $b = (0,65 \pm 0,02)$, $c = (0,97 \pm 0,02)$ e $d = (0,87 \pm 0,05)$. Na Figura 3.7 conseguimos observar as simetrias dos modos de vibração: A_1 (90°), $E(1)$ (90°) e $E(2)$ (45°). Esses resultados demonstram que os nanofios de Te crescem ao longo do eixo *c*.

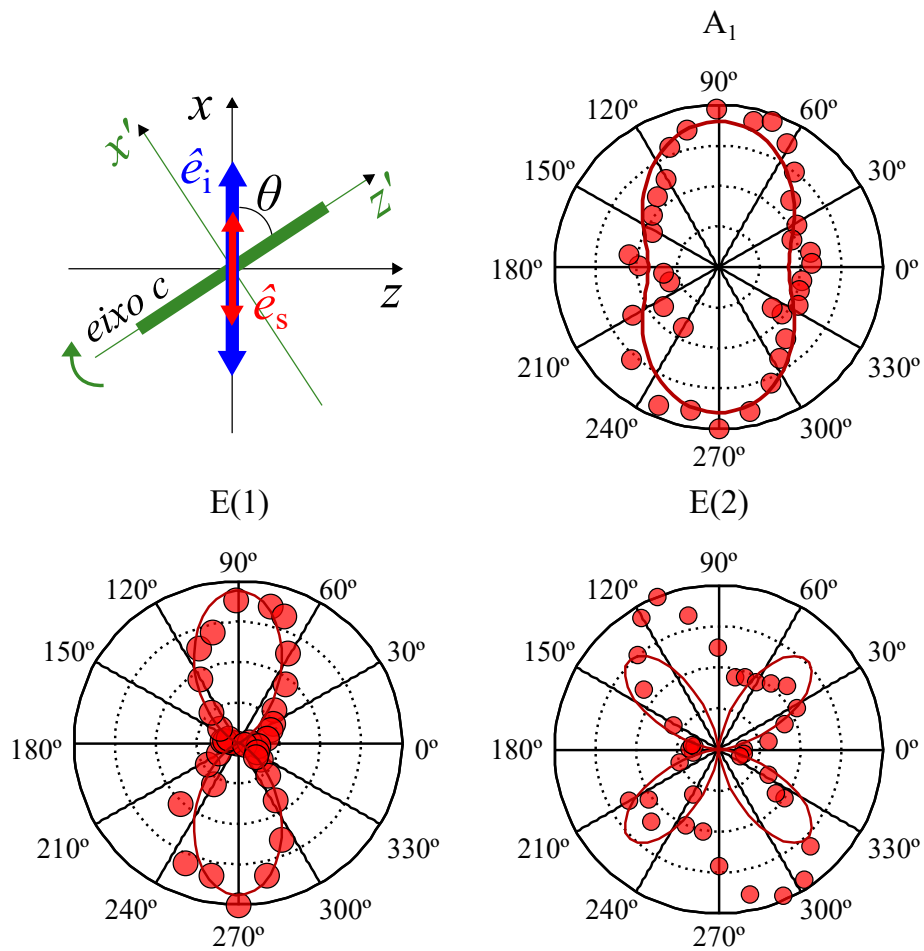


Figura 3.7: Figuras polares da intensidade Raman correspondentes aos modos A_1 , $E(1)$ e $E(2)$. Observa-se as simetrias dos modos de vibração: A_1 (90°), $E(1)$ (90°) e $E(2)$ (45°).

3.2 O MoTe_2

Os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) formam uma nova classe de materiais bidimensionais (2D), na qual se encontra o ditelureto de molibdênio (MoTe_2) [17, 19]. Esses compostos são dispostos em camadas (do tipo MX_2), formados por uma camada de metal de transição ($M = \text{Mo}, \text{W}, \text{Nb}$ e Re) entre duas camadas de calcogênios ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [18, 38], como mostrado na Figura 3.8a. A estrutura *bulk* dos TMDs é formada pelo empilhamento das monocamadas por forças fracas de van der Waals, enquanto as monocamadas são unidas por ligações covalentes X-M-X (Figura 3.8b) [69, 70].

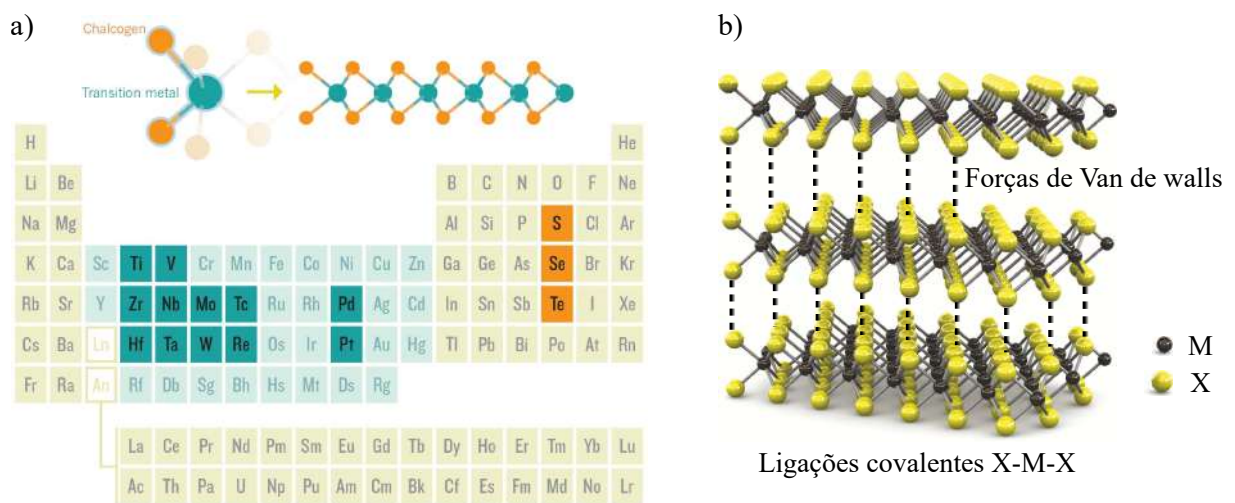


Figura 3.8: Representação da estrutura dos TMDs e os elementos químicos constituintes. a) Tabela periódica destacando a família dos dicalcogenetos de metais de transição, com sua configuração do tipo MX_2 , em que M representa um metal de transição destacado em verde e X um calcogênio destacado em laranja. Imagem retirada da referência [69]. b) Representação da estrutura dos TMDs, em sua forma em camadas MX_2 ligadas por ligações covalentes X-M-X, empilhadas por forças fracas de Van der Waals. Imagem modificada da referência [70].

Na Figura 3.9 são mostradas as fases exibidas pelos TMDs (1H, 2H, 3R, 1T, 1T' e T_d) [71]. Nas estruturas hexagonais (1H monocamada e 2H *bulk*) e romboédrica (3R), semicondutoras, a coordenação do metal de transição M é trigonal prismática. Já a fase 1T (metálica) corresponde à coordenação octaédrica do metal de transição M. A distorção da fase 1T, pela formação de uma cadeia pseudo-hexagonal em zigue-zague da ligação M-M no plano, leva a estrutura monocíclica 1T' (semimetálica) [72]. A fase T_d é semelhante à fase 1T', mas as camadas se empilham de forma direta, resultando em uma estrutura ortorrômbica (semimetálica) [20].

O MoTe_2 é um TMD que exhibe uma fase semicondutora (2H) e duas fases

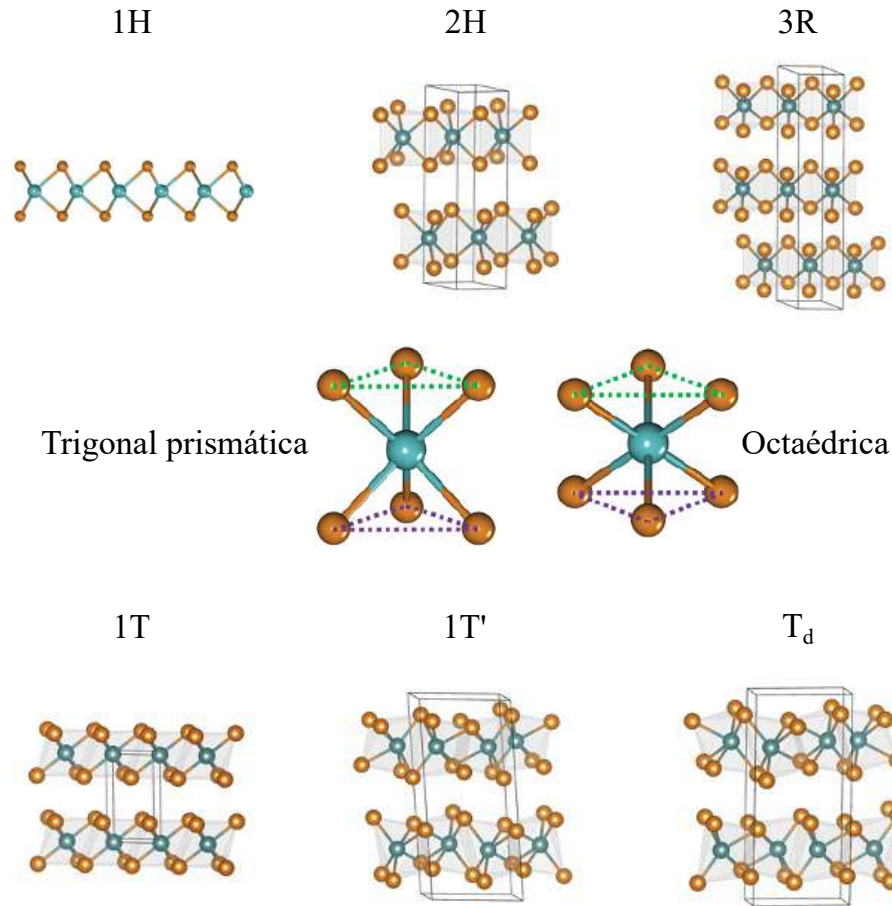


Figura 3.9: Estrutura das fase dos TMDs, H, 2H, 3R com coordenação trigonal prismática, enquanto 1T, 1T' e T_d exibem uma coordenação octaédrica. Imagem modificada da referência [71].

semimetálicas (1T' e T_d) [73]. Na Figura 3.10 é mostrado o polimorfismo para as monocamadas do MoTe₂ (1H, 1T' e T_d) e para o MoTe₂ *bulk* (2H, 1T' e T_d) [74]. Esse material é disposto em camadas de molibdênio (Mo) entre duas camadas de telúrio (Te), ligadas por ligação covalente, como observado na visão lateral das monocamadas de MoTe₂.

Na fase semicondutora, o MoTe₂ *bulk* (2H) possui um *gap* indireto da ordem e 1 eV, enquanto a monocamada (1H) do MoTe₂ tem um *gap* direto da ordem e 1,1 eV. Nesta fase, o MoTe₂ exibe uma estrutura hexagonal (grupo espacial $P6_3/mmc$) [73]. A célula unitária dessa estrutura hexagonal tem como parâmetros de rede $a = 3,519 \text{ \AA}$ e $c = 13,964 \text{ \AA}$, e o comprimento da ligação Mo-Te é cerca $2,73 \text{ \AA}$ [75, 76].

O 1T'-MoTe₂ semimetálico exibe uma estrutura monocíclica (grupo espacial $P2_1/m$), no qual cada átomo de Mo é coordenado de forma octaédrica distorcida por seis átomos de Te [73]. Na fase 1T' ocorre a formação de uma cadeia de ligação Mo-Mo em zigue-zague no plano. O empilhamento das camadas nesta fase 1T' ocorre em um

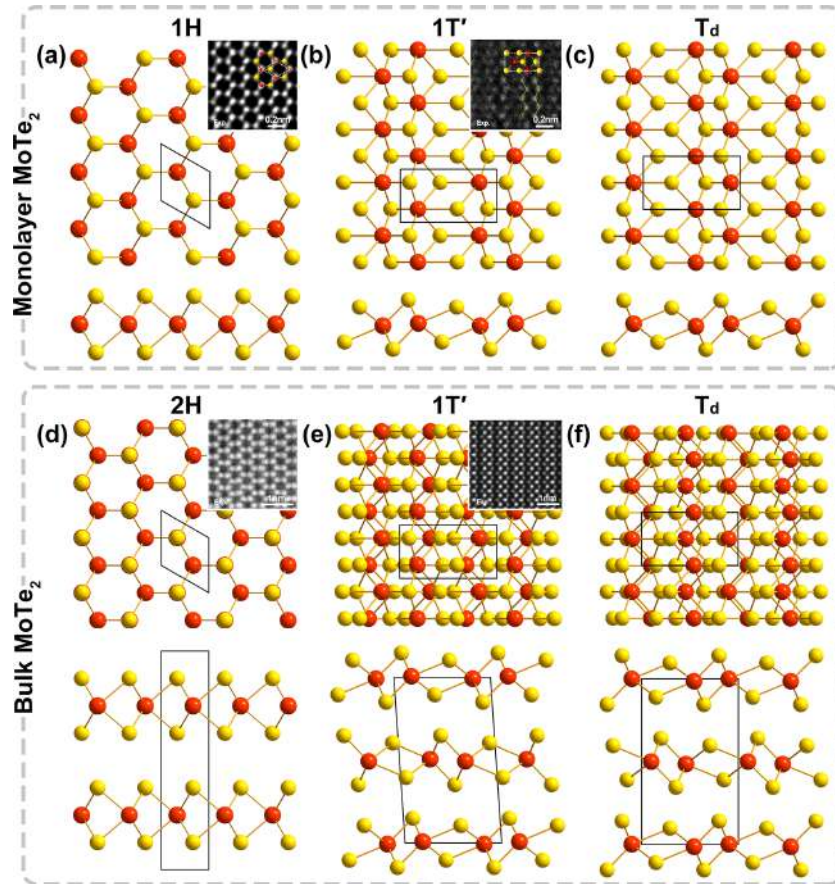


Figura 3.10: Fases do MoTe_2 . Monocamadas de MoTe_2 nas fases a) 1H, b) $1T'$ e c) T_d . MoTe_2 *bulk* nas fases d) 2H, e) $1T'$ e f) T_d . Os átomos de Mo e Te são representados em vermelho e amarelo, respectivamente. A vista superior e lateral são mostradas em cada item, em que os átomos de Mo e Te são representados em vermelho e amarelo, respectivamente. A região da caixa preta indica as células unitárias de cada fase. As inserções são imagens correspondentes de microscopia eletrônica de transmissão de varredura (TEM) de cada fase. Imagem retirada da referência [74].

ângulo monocíclico $93^\circ 55'$, e sua célula unitária tem os parâmetros de rede $a = 6,320 \text{ \AA}$, $b = 3,469 \text{ \AA}$ e $c = 13,86 \text{ \AA}$ [74, 20]. A fase T_d do MoTe_2 , semimetálica, é resultado do resfriamento da fase $1T'$, suas camadas se empilham de forma direta (ângulo monocíclico 90°). O T_d - MoTe_2 exibe uma estrutura ortorrômbica (grupo espacial $Pnm2_1$) [74, 73].

3.2.1 MoTe_2 crescido por sublimação em espaço reduzido

Neste trabalho, os filmes de MoTe_2 foram produzidos sobre substrato de SiO_2/Si em duas etapas. Inicialmente, filmes precursores de molibdênio (Mo) de 5 nm de espessura foram depositados usando a técnica de pulverização catódica (*sputtering*), conforme mostrado nas Figuras 3.11a e 3.11b. A câmara de pulverização catódica foi evacuada em condições de baixo vácuo (10^{-2} mbar) antes da inserção de gás Ar de alta

pureza sob uma pressão de 0,1 mbar. Estas condições promoveram a oxidação do Mo, por efeito de exposição dos filmes de Mo ao ar, formando um filme de MoO_3 , como ilustrado na Figura 3.11c [77, 38]. Em seguida, os filmes de MoO_3 passam pela etapa de *annealing* em ambiente de vapor de Te (telurização) em um sistema de sublimação em espaço reduzido (CSS, do nome em inglês *close-spaced sublimation*) [77]. Neste sistema, a amostra foi colocada ≈ 5 mm acima de um cadinho de grafite com uma fonte de Te (99,9999%) na parte inferior. O cadinho é inserido em um reator de quartzo com fluxo de argônio e hidrogênio (Ar(95%) e H_2 (5%)) como ilustrado na Figura 3.11d. Este cadinho é móvel, permitindo o controle do início e fim do processo de telurização. Dessa maneira, o sistema permite realizar o aquecimento ou resfriamento do substrato, mantendo-o exposto ou não à fonte de Te. A deposição de Te nos filmes de MoO_3 ocorreu com uma temperatura

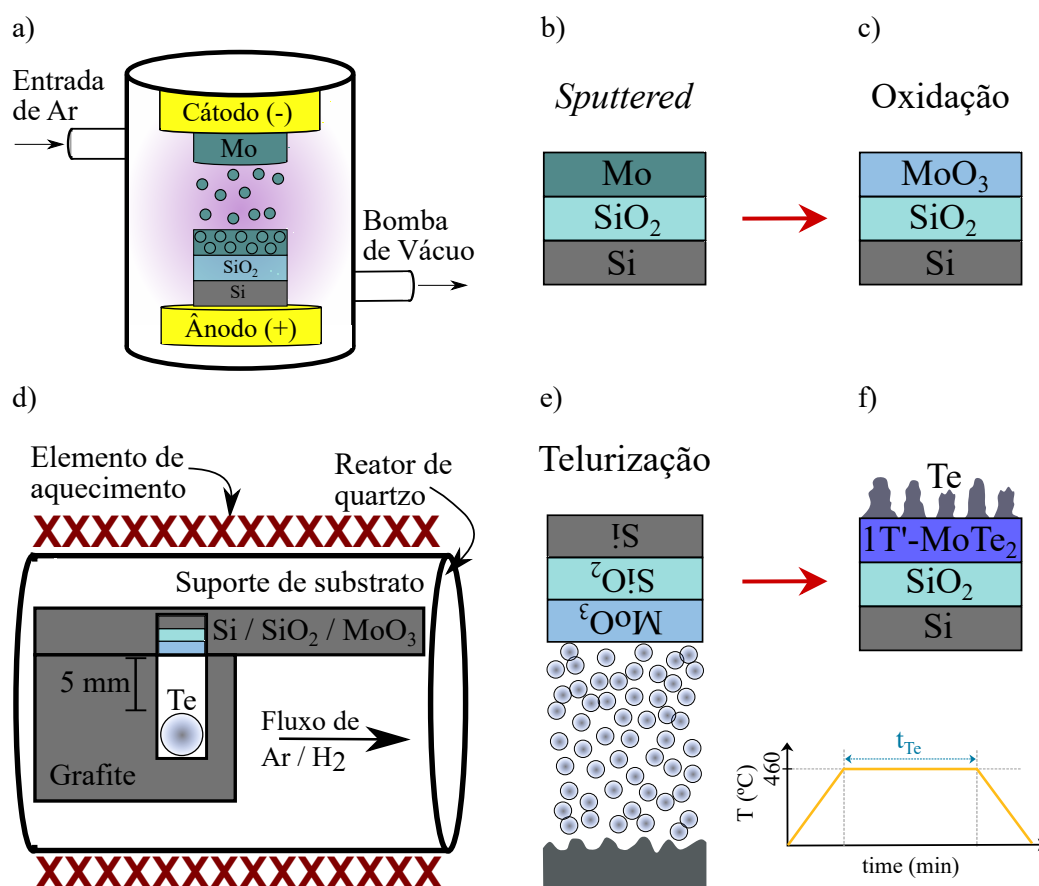


Figura 3.11: a) Sistema *Sputtering*. b) Formação do filme de Mo precursor sobre o substrato de Si/SiO₂. c) Oxidação do Mo precursor devido ao oxigênio, formando um camada de oxido de molibdênio MoO₃. d) Sistema de sublimação em espaço reduzido CSS, no qual ocorre a etapa de telurização. e) Formação da fase 1T' do MoTe₂ pela evaporação de telúrio na etapa de telurização isotérmica. f) Filme fino de 1T' do MoTe₂. Imagem feita com base nas referências [77, 38].

(constante) de 460 °C, com diferentes tempos de exposição (tempo de telurização t_{Te}), como na Figura 3.11e. Foram produzidos filmes de MoTe₂ em quatro tempos de telurização t_{Te} : 30 min, 120 min, 150 min e 180 min. Esta temperatura e tempos garantem que as amostras foram sintetizadas na fase 1T' (Figura 3.11f) [77, 38].

3.2.2 Modos de vibração do 1T'-MoTe₂

A estrutura monocíclica da fase 1T' de MoTe₂, pertencente ao grupo espacial $P2_1/m$ (grupo pontual C_{2h}), permite 18 modos de fônons ativos em Raman listados na Tabela 3.1 com sua respectiva simetria e frequência [72]. O 1T'-MoTe₂ apresenta modos de vibração de simetria A_g (12 modos) e simetria B_g (6 modos) [73], conforme discutido no capítulo 2, quando se apresenta a tabela de caracteres para o grupo pontual C_{2h} . Na Figura 3.12 é mostrado um espectro Raman de um dos filmes de 1T' MoTe₂ produzidos, com os modos de vibração do 1T'-MoTe₂ marcados. Os tensores Raman para os modos de simetria A_g e simetria B_g para a estrutura do 1T'-MoTe₂ são [73]:

$${}^{\leftrightarrow}A_g = \begin{pmatrix} a & 0 & d \\ 0 & b & 0 \\ d & 0 & c \end{pmatrix} \quad (3.13)$$

$${}^{\leftrightarrow}B_g = \begin{pmatrix} 0 & e & 0 \\ e & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix} \quad (3.14)$$

Simetria	Raman <i>shift</i>	Simetria	Raman <i>shift</i>	Simetria	Raman <i>shift</i>
¹ A _g	≈ 78 cm ⁻¹	⁷ A _g	≈ 153 cm ⁻¹	¹ B _g	≈ 91 cm ⁻¹
² A _g	≈ 86 cm ⁻¹	⁸ A _g	≈ 163 cm ⁻¹	² B _g	≈ 95 cm ⁻¹
³ A _g	≈ 109 cm ⁻¹	⁹ A _g	≈ 242 cm ⁻¹	³ B _g	≈ 104 cm ⁻¹
⁴ A _g	≈ 114 cm ⁻¹	¹⁰ A _g	≈ 246 cm ⁻¹	⁴ B _g	≈ 107 cm ⁻¹
⁵ A _g	≈ 127 cm ⁻¹	¹¹ A _g	≈ 256 cm ⁻¹	⁵ B _g	≈ 187 cm ⁻¹
⁶ A _g	≈ 129 cm ⁻¹	¹² A _g	≈ 259 cm ⁻¹	⁶ B _g	≈ 188 cm ⁻¹

Tabela 3.1: Modos Raman ativos do MoTe₂ na fase 1T': fônons ópticos de simetria A_g e simetria B_g e suas respectivas frequências [72, 73].

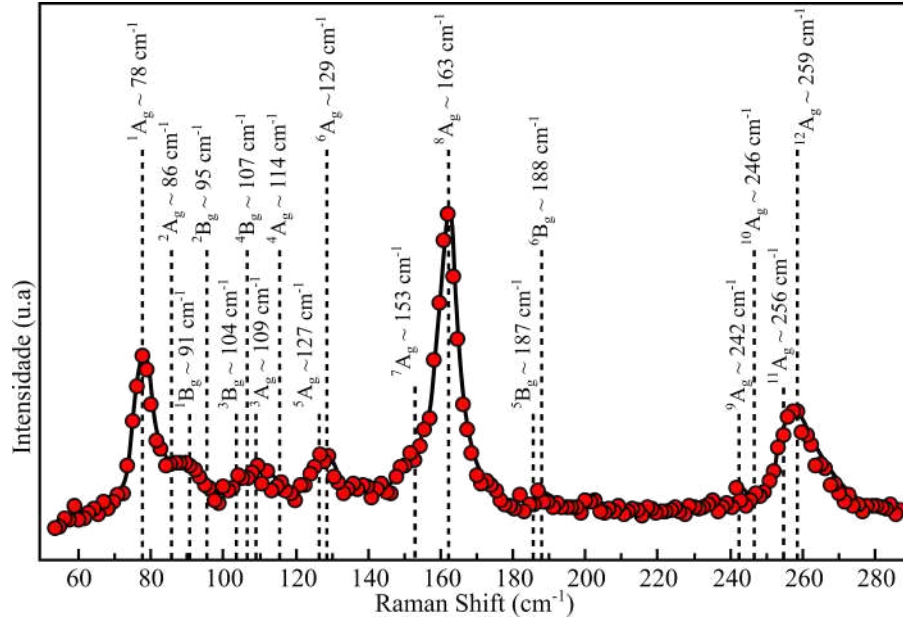


Figura 3.12: Espectro de um dos filmes de MoTe₂ sintetizado coletado a uma potência de 1 mW e a uma temperatura de 300 K, com os modos de vibração do 1T'-MoTe₂ marcados.

3.3 O Cd_{1-x}Mn_xTe

Os semicondutores magnéticos diluídos (DMS) são ligas semicondutoras nas quais parte de sua rede são compostas por íons magnéticos substituindo átomos não magnéticos [24]. Destas combinações, as mais bem compreendidas são as do tipo $A_{1-x}^{II}Mn_xB^{VI}$, onde x representa a fração molar de manganês Mn que substitui um átomo do grupo IIB [24]. A incorporação de íons de Mn⁺² nestas ligas proporciona propriedades magnéticas e promove modificações do parâmetro de rede, da estrutura de bandas, e no *gap* de energia no material [24, 45]. O telureto de cádmio e manganês (Cd_{1-x}Mn_xTe) é DMS à base de telúrio (Te), proveniente da ocupação aleatória de um átomo de manganês (Mn) substituindo um átomo de cádmio (Cd) na rede do telureto de cádmio (CdTe) [78].

O CdTe é um composto semicondutor do grupo IIB-VIA que possui um *bandgap* direto da ordem e 1,5 eV, que foi sintetizado pela primeira vez em 1947 por Frerichs [79]. Em sua forma *bulk*, o CdTe forma uma estrutura do tipo blenda de zinco (*zinc-blende*), representada na Figura 3.13a. A estrutura *zinc-blende* é uma rede cúbica de face centrada (fcc), com uma base de dois átomos, um localizado na origem e o outro deslocado ao longo da diagonal principal por um quarto do parâmetro de rede [80, 81]. Outra forma de visualizar essa estrutura é pela interpenetração de duas sub-redes cúbicas de face centrada deslocadas por $\left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right)$ ao longo do eixo (111), em que a é o parâmetro

de rede [65, 81].

O $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ é uma liga semicondutora formada por ligações tetraédricas ($s - p^3$), envolvendo os dois elétrons da banda de valências (s) do Cd e os seis elétrons da banda de valências (p) do Te [80]. O Mn tem dois elétrons na banda de valência (orbital $4s^2$), porém seu orbital $4d^5$ é parcialmente preenchido. A interação de troca dos elétrons da banda $3d^5$ do Mn com os demais componentes da liga leva a desdobramentos intensos dos níveis eletrônicos do material [78]. A estrutura do $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ é do tipo *zinc-blende* (Figura 3.13b) para concentrações em um intervalo de $0 < x < 0,77$. Para frações molares maiores que $x > 0,77$ ocorre a formação de uma mistura de fases, coexistências de estruturas *zinc-blende* e *wurtzite* [80]. O parâmetro de rede a no $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ diminui à medida que a fração molar x aumenta (Figura 3.14a), sendo determinado pela lei de Vegard:

$$a = (1 - x)a_{\text{II-VI}} + xa_{\text{Mn-VI}} \quad (3.15)$$

onde $a_{\text{II-VI}} = 6,481 \text{ \AA}$ corresponde ao parâmetro de rede do CdTe e $a_{\text{Mn-VI}}$ corresponde ao parâmetro de rede da estrutura hipotética de MnTe em $x = 1$, em que $a_{\text{Mn-Te}} = 6,334 \text{ \AA}$ [24, 78]. Além da redução da distância interatômica, a incorporação dos íons de Mn^{+2} no $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, leva a um aumento *gap* de energia proporcional à concentração de Mn, como mostrado na Figura 3.14b [26, 24]. A variação de energia de *gap* E_g no $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ é considerada linear em composição e para a faixa de composição ($x < 0,77$) pode ser

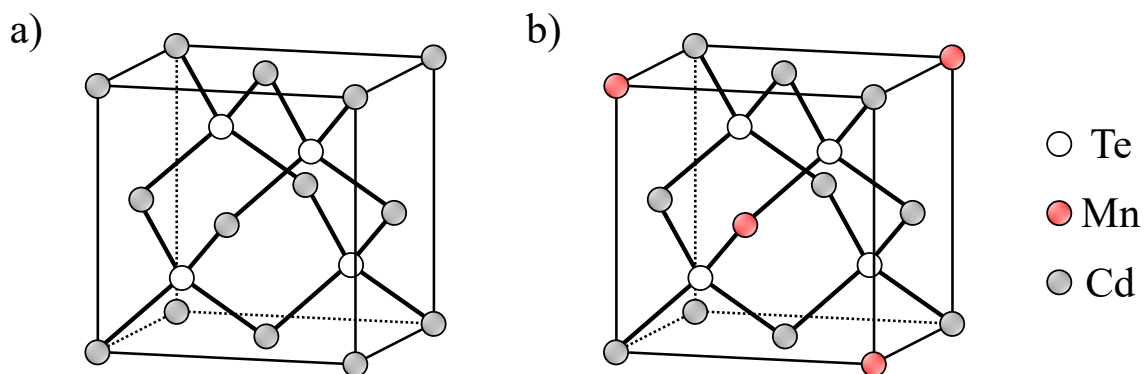


Figura 3.13: a) Estrutura cristalina *zinc-blende* do CdTe. b) Estrutura cristalina *zinc-blende* do $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, para $0 < x < 0,77$. Imagem feita com base na referência [78].

expressa como [24]:

$$E_g(300K) = 1,528 + 1,316x \quad (3.16)$$

$$E_g(4,2K) = 1,606 + 1,592x \quad (3.17)$$

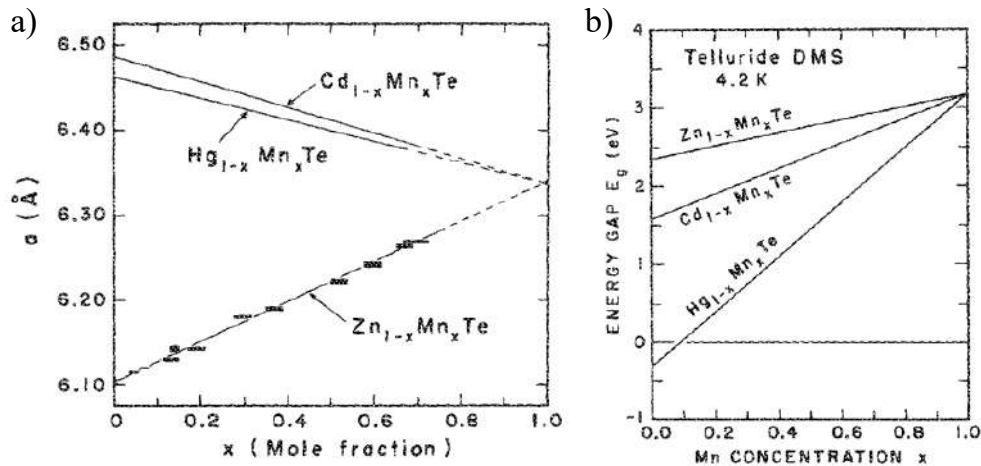


Figura 3.14: a) Parâmetro de rede em função da fração molar de Mn x . b) Energia de gap E_g em função da concentração de Mn x em baixas temperaturas. Para ligas de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ e $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Imagens retiradas da referência [24].

3.3.1 $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crescido por epitaxia de feixe molecular

Neste trabalho, os filmes finos de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ foram crescidos sobre substrato de Si(111) por epitaxia de feixe molecular (MBE). O sistema de epitaxia por feixe molecular utilizado foi o sistema projetado e montado no Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa [82]. Na Figura 3.15a é mostrada uma visão externa do sistema implementado, em que na parte central se tem a câmara de crescimento, na qual ocorre o crescimento epitaxial. Este equipamento possui um sistema de alto-vácuo composto por bombas turbo molecular, mecânica (3×10^{-8} Torr) e iônica. No interior da câmara de deposição (Figura 3.15b), se reúnem os componentes básicos: as células Knudsen (de efusão) (1), onde são colocados os materiais a serem depositados, os obturadores (2) que permitem controlar o feixe molecular e o porta substrato (3). Neste equipamento são encontradas quatro células de efusão, carregadas com fontes sólidas (alta pureza) de manganês, telureto de cádmio, telureto de bismuto e de telúrio [78]. Para o crescimento

dos filmes finos de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ foram acionadas somente as células de efusão de CdTe e Mn dentro da câmara de crescimento, como mostrado na Figura 3.15c. Na primeira zona do MBE ocorre a geração dos feixes moleculares, na qual se tem as células de efusão preenchidas com as fontes sólidas de CdTe e Mn. A célula de efusão de CdTe foi mantida à uma temperatura fixa de $570\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto a célula de efusão de Mn teve sua temperatura variada em uma faixa de 790 a $810\text{ }^\circ\text{C}$. Essa variação de temperatura permitiu crescer filmes de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com diferentes concentrações de manganês, em um intervalo de $0 < x < 0,63$, pois a temperatura da célula governa o fluxo de partículas. Os feixes de moléculas são a fase gasosa das fontes sólidas das células de efusão, que se direcionam ao substrato, que ao deixar as fontes se misturam na segunda zona do MBE, formando uma

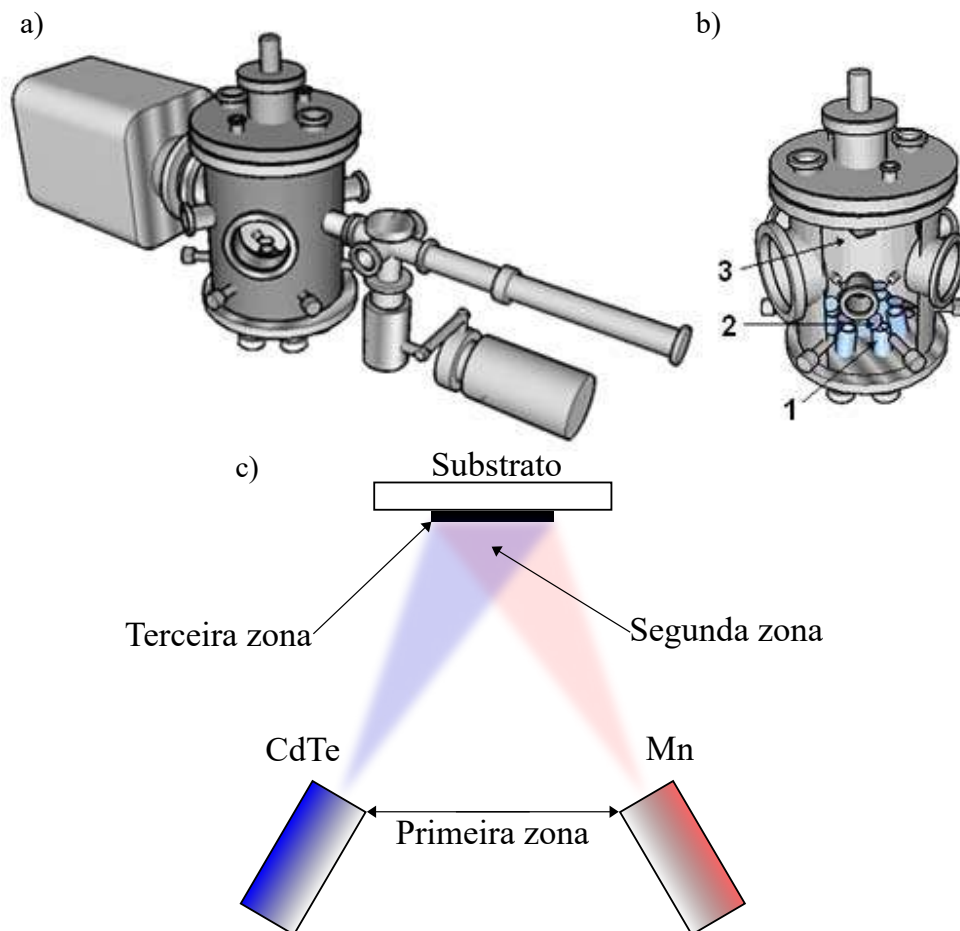


Figura 3.15: Sistema MBE do Departamento de Física da Universidade Federal Viçosa. a) Visão externa do sistema. b) Visão interna da câmara de crescimento, célula de Knudsen (1), obturadores (2) e porta-substrato. Imagens retiradas da referência [82]. c) Esquema das três zonas do MBE, nas quais diferentes fenômenos físicos acontecem. Os feixes moleculares de CdTe e Mn são gerados na primeira zona, na segunda zona os feixes se misturam formando um gás e na terceira zona ocorre a deposição do filme de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ sobre o substrato. Imagem feita com base na referência [82].

espécie de gás [82]. O processo de crescimento epitaxial ocorre na terceira zona do MBE, superfície do substrato. O substrato de Si(111) inicialmente antes da deposição passa por um processo de desoxidação em solução de ácido fluorídrico (HF) e água H₂O (2%). Logo em seguida, a face inferior não espalhada é preenchida com gálio-índio, de modo a estabelecer um contato térmico uniforme entre o substrato e o porta substrato [78].

3.3.2 Modos de vibração do Cd_{1-x}Mn_xTe

O Cd_{1-x}Mn_xTe é um semiconductor ternário que envolve íons de cargas elétricas opostas. O movimento dos átomos de cargas elétricas distintas produz um campo elétrico macroscópico de longo alcance e, portanto, tem-se um termo de polarização na equação de movimento das vibrações. Em consequência da polarização produzida pela vibração da rede, os fônons presentes no Cd_{1-x}Mn_xTe são chamados de fônons ópticos polares [78]. No Cd_{1-x}Mn_xTe se têm modos ópticos polares transversais (TO) e ópticos polares longitudinais (LO), associados às ligações CdTe e MnTe [27]. Na Figura 3.17 é mostrado o espectro Raman para uma das amostras de Cd_{1-x}Mn_xTe crescida por MBE, com seus modos de fônons ópticos polares marcados. Os picos TO₁ ($\approx 142 \text{ cm}^{-1}$) e LO₁ ($\approx 167 \text{ cm}^{-1}$) são os modos do tipo CdTe. E os modos do tipo MnTe são os picos TO₂ ($\approx 185 \text{ cm}^{-1}$) e LO₂ ($\approx 195 \text{ cm}^{-1}$). Uma relação linear entre as frequências dos modos longitudinais LO₁ (tipo CdTe) e LO₂ (tipo MnTe) em função da concentração de manganês é encontrada na literatura [83]. Um trabalho recente desenvolvido no laboratório de espectroscopia Raman da UFV [45] mostra que as frequências dos modos LO₁ e LO₂ desloca de forma linear com fração molar de manganês x para $\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$ (Figura 3.17a) e $\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$ (Figura 3.17c). Já para $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$ (Figura 3.17b) observa-se que o deslocamento dos modos LO₁ e LO₂ acontece até $x \approx 0.33$, após essa concentração, a posição dos picos permanece constante. Dessa forma, as frequências dos modos vibracionais dependem da energia do fóton incidente [45].

3.4 Caracterização dos materiais à base de Te

Neste trabalho, além da Espectroscopia Raman descrita no capítulo 2, são empregadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão em energia de raio-X (EDS) para realizar análise microestrutural das matrizes

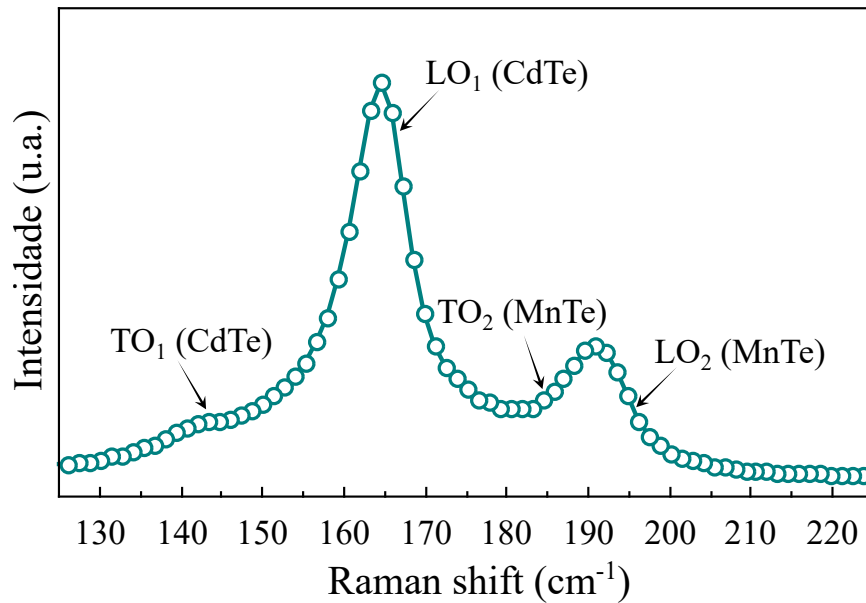


Figura 3.16: Espectro de um dos filmes de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crescidos por MBE com os modos de vibração do $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ indicado. Coletado usando o laser de 785 nm à uma potência de 0,7 mW em temperatura ambiente 300 K.

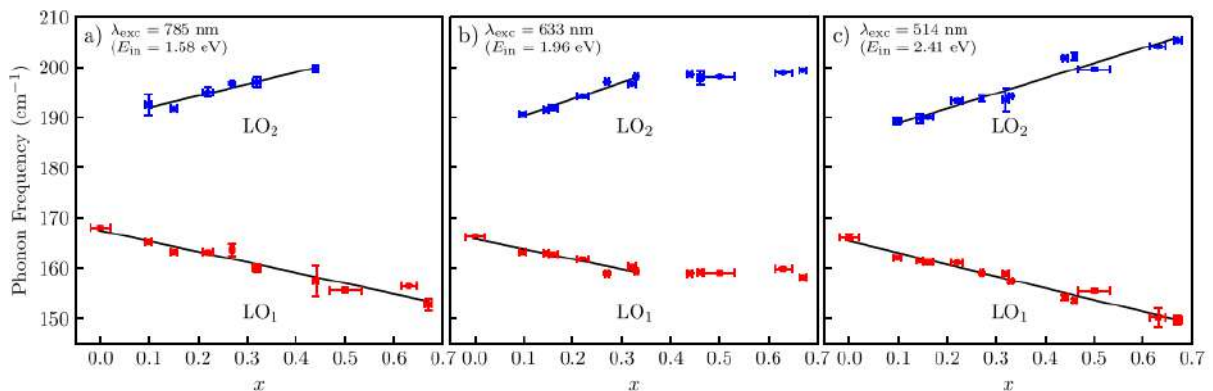


Figura 3.17: Frequência dos fônons longitudinais ópticos LO_1 e LO_2 em função da fração molar de Mn x . a) 785 nm, b) 633 nm e c) 514 nm. Imagem retirada da referência [45].

de MoTe_2 e $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Visando obter um perfil em três dimensões da superfície dos filmes crescidos e sua rugosidade, usou-se a microscopia de força atômica (AFM).

3.4.1 MEV e EDS

A interação de um feixe de elétrons primário com a superfície de um material gera diversos tipos de sinais, utilizados para a formação de imagens e análise da composição química. Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) a formação das imagens se deve principalmente a sinais chamados de elétrons secundários e elétrons retroespalhados

[84]. Os elétrons secundários originam do espalhamento inelástico dos elétrons do feixe primário com elétrons de valência mais externos dos átomos da amostra. Enquanto os elétrons retroespalhados resultam do espalhamento elástico dos elétrons incidentes com os átomos do material analisado [85].

Na espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS), a análise de composição química ocorre por meio do sinal do raio-X característico. O feixe de primário incidente pode promover a ejeção de um elétron de uma camada atômica interna, deixando o átomo com uma lacuna na camada interna [85]. Portanto, o átomo se encontra em um estado excitado, a restauração do estado fundamental ocorre quando o elétron de uma camada mais externa decai para preencher a vacância de uma camada mais interna. No decaimento, esse elétron emite um fóton de energia específica para cada elemento químico, denominado de raio-X. Assim, tem-se uma linha específica de linhas de raio-X característico para cada elemento químico [85].

As imagens de MEV e as caracterizações por EDS foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura, no qual um feixe de elétrons primário varre a superfície da amostra, permitindo uma análise morfológica da superfície. Neste trabalho, o equipamento utilizado foi um microscópio JEOL, modelo 6010LA do Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa, equipado com detector do tipo *Si-drift* para análise de EDS.

3.4.2 AFM

O microscópio de força atômica (AFM), criado em 1986 por Binnig, Quate e Gerber, permite obter um perfil tridimensional em escala nanométrica da superfície de um material [86, 87]. Neste trabalho utilizamos o microscópio de varredura por sonda – Nanosurf do Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa. Na Figura 3.18 são mostrados os principais componentes do AFM. O princípio de funcionamento do AFM consiste na interação por forças atrativas e repulsivas dos átomos da ponta de uma ponteira muito fina com os átomos da superfície da amostra [88, 87]. No AFM a ponteira é fixada a um cantiléver flexível, varre o plano superior da amostra. Durante a varredura, os perfis de tamanhos e alturas da amostra provocam mudanças na interação ponta-amostra, resultando em deflexões no cantiléver. As alterações de posição do cantiléver são captadas por um feixe de laser, refletido por um espelho na parte superior da haste [89]. O feixe

refletido é direcionado a um detector (fotodiodo de quatro quadrantes) [87]. O fotodetector mede as variações de posição e de intensidade da luz devido às deflexões do cantilêver. Os sinais referentes às variações de posição e de intensidade da luz, coletados pelo fotodiodo, são processados pelo computador, gerando um perfil topográfico da superfície [89, 90].

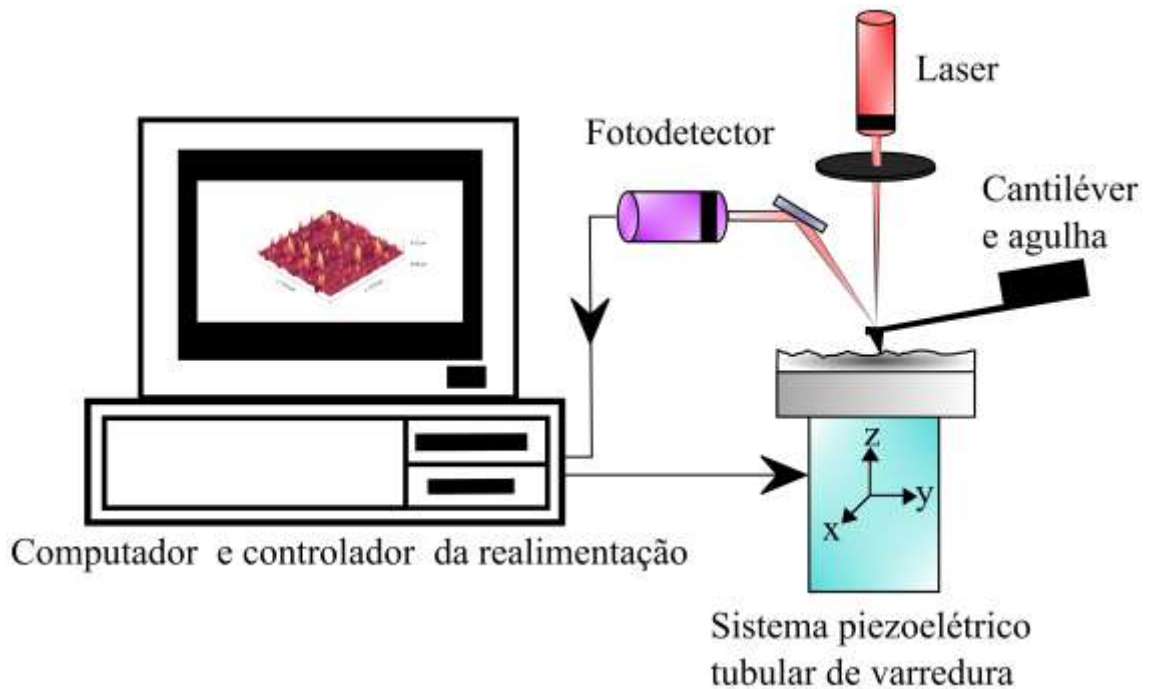


Figura 3.18: Ilustração do princípio de funcionamento do microscópio de varredura por força atômica. Imagem da feita com base na referência [89].

O AFM pode ser operado em três modos diferentes a depender do regime (repulsivo ou atrativo) da curva de força-distância da interação dos átomos [90]. Se as medições forem realizadas na zona repulsiva, o procedimento de operação é chamado de modo contato (Figura 3.19a). No modo contato, a ponta faz um leve contato físico com a superfície do filme [88]. Por outro lado, na região atrativa se tem o modo não contato (Figura 3.19b). No modo não contato, a ponta oscila em sua frequência de ressonância a uma distância da ordem de dezenas a centenas de Å da superfície da amostra [88]. Há também o modo de contato intermitente (Figura 3.19c), que opera no regime de força atrativa em que a ponta vibrante fica mais próxima da amostra, e o cantilêver oscila com sua frequência de ressonância, tocando levemente a amostra [88].

A análise das imagens de AFM proporciona informações qualitativas e quantitativas da superfície, como morfologia, tamanho dos cristais e rugosidade. A rugosidade de um filme está relacionada à textura, relevo e tamanho dos grãos em seu plano su-

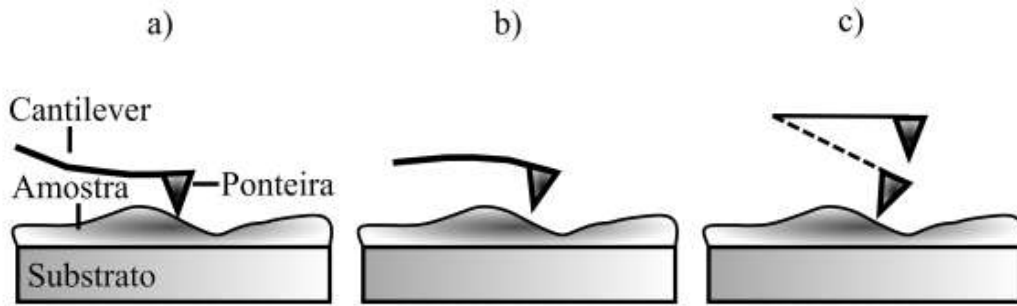


Figura 3.19: Representação esquemática dos modos de operação em AFM: (a) modo contato, (b) modo não-contato e (c) modo contato-intermitente. Imagem da feita com base na referência [88].

perior, caracterizando um conjunto de irregularidades. Uma superfície rugosa pode ser descrita considerando variações de alturas $\Delta z(x_i, y_j) = z(x_i, y_j) - z_0$, da altura $z(x_i, y_j)$ em relação a um valor médio z_0 , para cada par de coordenadas x_i e y_j , no plano, sendo $i = \{1, 2, 3, \dots\}$ [91]. As variações de alturas da área de uma superfície podem ser expressas pela probabilidade $\rho(z)dz$ de encontrar cristais de determinada altura entre z e $z + dz$, em que $\rho(z)$ é a função de densidade de probabilidade de alturas [92]. A função $\rho(z)$ pode ser do tipo gaussiana centralizada em torno de z_0 , quando a superfície possui rugosidade do tipo randômica [91, 93].

A aquisição de imagens de AFM é um processo sensível. Dessa forma, podem ser encontrados dados de AFM com alguns artefatos de medidas, devido a ruídos elétricos ou mecânicos, que não podem ser controlados durante a medida. Os artefatos de medidas podem ser removidos aplicando um método de filtragem por Transformada Rápida de Fourier Bidimensional (2D FFT). A 2D FFT consiste em realizar uma transformada de Fourier das imagens de AFM, gerando um espectro de potência. No espectro de potência, a região simétrica e brilhante próxima à origem corresponde às baixas frequências espaciais, enquanto altas frequências espaciais longe do centro correspondem aos artefatos dos dados analisado. Dessa forma, é possível filtrar somente a região de baixas frequências espaciais e realizar a transformada de Fourier inversa, obtendo imagens de AFM sem ruídos. [94, 95].

Fotocristalização

4.1 Fenômenos fotoinduzidos em calcogênios

Uma série de estudos mostra que materiais à base de calcogênios exibem grande sensibilidade quando expostos à luz [34], manifestando uma série de fenômenos fotoinduzidos, resultando em alterações em suas propriedades físico-químicas [36, 35]. Esses efeitos podem ocorrer de forma reversível ou irreversível [34, 36]. Alguns dos fenômenos induzidos pela luz nos calcogenetos são a fotocristalização, anisotropia fotoinduzida, fotoamorfização, fotodensificação, fotoescurecimento, expansão de mudança de volume fotoinduzida e fotobranqueamento. Esses efeitos são marcados por mudanças na densidade, índice de refração, coeficiente de absorção óptica, *gap* eletrônico, volume e constantes ópticas [36].

Os calcogênios (S, Se e Te) são elementos do grupo VIA da tabela periódica, encontrados nas formas cristalinas, *bulk glasses* e filmes amorfos, e em diversas ligas misturados com demais elementos [35]. A alta fotossensibilidade dos calcogenetos está associada à configuração eletrônica da banda de valência dos calcogênios, que possuem dois elétrons ocupando o orbital s e quatro elétrons ocupando o orbital p na camada de valência ($ns^2 np^4$). Destes, dois elétrons p compartilhados com os átomos vizinhos nos orbitais p_x e p_y , formam ligações covalentes intracadeias fortes e mais curtas, enquanto os outros dois elétrons p formam um par não ligante de elétrons, denominados de par solitário, no orbital p_z fora do plano [39, 35]. O orbital de par solitário (p_z) interage com os lóbulos posteriores dos orbitais que formam as ligações covalentes (p_x e p_y) criando ligações intercadeias mais longas e mais fracas [39]. Conseqüentemente, os calcogênios possuem uma hierarquia em termos de energia, entre as ligações de curto e longo alcance

(intracadeias e intercadeias). Devido a isso, a exposição do material à base de calcogênio à luz visível pode romper as ligações mais fracas, como consequência da fotoexcitação eletrônica, na qual a criação de portadores de carga fora do equilíbrio causa o enfraquecimento das ligações mais longas [39].

4.2 Cristalização fotoinduzida

A fotocristalização é uma mudança irreversível e decorre de uma modificação estrutural [36]. A origem do fenômeno é uma questão muito discutida na literatura, pois além dos efeitos de excitação eletrônica (atêrmicos), podem ocorrer efeitos de aquecimento (têrmicos) ao incidir luz em um semicondutor [35]. Dresner e Stringfellow deram início a compreensão do fenômeno na década de 1960, estudando a cinética de cristalização de filmes de selênio amorfo (*a*-Se) [96]. Eles monitoraram a taxa de crescimento do diâmetro de esferólitos de Se, após exposição de uma lâmpada de mercúrio (Hg) a uma potência de 100 W, e demonstraram que a taxa de crescimento do cristal é controlada por um fluxo de buracos, não de elétrons. Neste modelo, consideraram um mecanismo que, após a geração de pares elétron-buraco, os buracos se difundem, como uma ligação quebrada em movimento, e ficam presos no limite de interface do cristal. Após a aniquilação de um par elétron-buraco, a energia liberada é usada na reorientação das cadeias de Se, resultando na cristalização fotoinduzida [96, 34].

Alguns pesquisadores concentraram seus esforços em medir a anisotropia de filmes de *a*-Se, após a fotocristalização [35]. Poborchii *et al.* [40, 41] investigaram o efeito da polarização do laser incidente na cristalização fotoinduzida em filmes de *a*-Se, revelando que, além da origem óptica (atêrmica), o fenômeno tem contribuição de efeitos térmicos em um processo de duas etapas, *photomelting* e cristalização [35]. Por meio de caracterizações de espectroscopia Raman *in situ*, foi demonstrado que a luz inicialmente quebra somente as ligações intercadeias paralelas à sua polarização, resultando em cadeias quase livres de Se. Logo, à temperatura ambiente, torna-se energeticamente favorável que as cadeias se orientem de forma perpendicular à polarização do laser durante a cristalização [40, 41].

O controle do fenômeno de fotocristalização já foi observado por Roy *et al.*, em filmes *a*-Se [42]. Eles notaram que a taxa de cristalização diminuiu quando o *a*-Se foi simultaneamente exposto à duas fontes de luz com fótons de energia diferentes, tanto

acima quanto abaixo do limiar de absorção óptica (*bandgap*) do selênio. Constatou-se que a supressão da cristalização fotoinduzida depende da polarização mútua dos dois feixes de laser, sendo mais proeminente ao incidirem os dois feixes com polarizações paralelas [42]. A fotocristalização ocorre também em outros materiais e ligas à base de calcogênios [34], bem como em proteínas, evidenciando que o fenômeno é comum a sistemas moleculares quasi-unidimensionais [34, 97].

4.3 Cristalização

A cristalização consiste em uma mudança de fase na qual os átomos ou moléculas se organizam em uma estrutura periódica rígida e bem definida. Esse processo acontecerá espontaneamente se a diferença de energia entre as duas fases for negativa. Considerando um sistema em uma temperatura T , descrito por sua energia livre de Gibbs [65], expressa como

$$G = H - TS \quad (4.1)$$

em que a entalpia H está associada às vibrações atômicas (energia cinética) e ligações atômicas (energia potencial), e a entropia S está associada à desordem do sistema.

A Figura 4.1 ilustra o processo de transformação de fase, mostrando o comportamento da energia livre de Gibbs G em função do arranjo de átomos. As fases inicial e

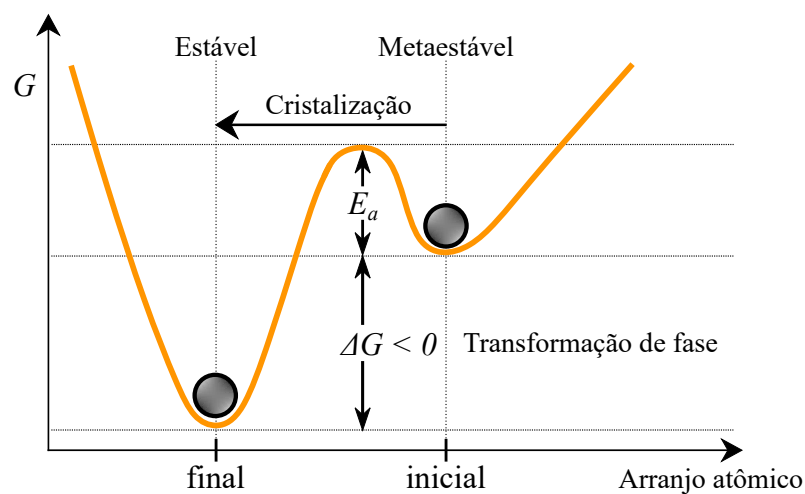


Figura 4.1: Energia livre de Gibbs G em função do arranjo estrutural dos átomos. Imagem feita com base nas referências [65, 46].

final são representadas por mínimos de G , caracterizado pelo equilíbrio estável ($dG = 0$), com profundidades diferentes. A fase final no mínimo mais baixo é o estado mais estável, enquanto que a fase inicial se encontra em um estado metaestável [65, 46]. Nesta situação de metaestabilidade, o sistema pode receber uma certa quantidade de energia E_a , denominada energia de ativação para transição de fase. Após superar essa barreira de energia, o sistema é levado para nova fase (final) [65]. Para que ocorra a transformação o estado inicial deve ser instável em relação ao novo estado, de forma que a variação da energia livre $\Delta G = G_{\text{final}} - G_{\text{inicial}} < 0$, resultando na minimização da energia livre [65, 46]. O processo usual pelo qual a cristalização ocorre é a nucleação da nova fase dentro da fase antiga e o crescimento formando a nova fase.

4.3.1 Força motriz para cristalização

A força motriz termodinâmica para cristalização é uma medida denominada de supersaturação $\Delta\mu$, que representa o ganho de energia por átomo associado à redução da energia livre, passando do estado de mínimo com maior energia livre G_{inicial} para o estado de mínimo com menor energia livre G_{final} [46]. A supersaturação é dada por

$$\Delta\mu = \frac{(G_{\text{inicial}} - G_{\text{final}})}{M} = \mu_{\text{inicial}} - \mu_{\text{final}} \quad (4.2)$$

em que μ_{inicial} é o potencial químico da fase antiga, μ_{final} é o potencial químico da fase nova e M é o número total de moléculas (ou átomos). Somente quando $\Delta\mu > 0$ é possível a nucleação e/ou crescimento dos cristais [46]. A supersaturação pode ser expressa como

$$\Delta\mu = k_B T \ln \left(\frac{C}{C_e} \right) \quad (4.3)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta do meio, C é a concentração de átomos da nova fase e C_e corresponde à solubilidade dos átomos da nova fase no sistema.

4.3.2 Nucleação e crescimento

A dinâmica do processo de cristalização envolve dois estágios: nucleação e crescimento. Primeiramente na nucleação ocorre o surgimento de aglomerados mole-

culares nanoscopicamente pequenos (sítios de nucleação) da fase cristalina, a partir de flutuações momentâneas. Posteriormente estes aglomerados crescem até tamanhos macroscópicos [98]. O tamanho de um aglomerado cristalino pode ser caracterizado pelo número de moléculas n que constituem a nova fase. A formação de um núcleo e seu crescimento está associada a um balanço de energia entre área e volume [46]. O trabalho W para formação do aglomerado de $n = 1, 2, 3$, moléculas é expresso como:

$$W(n) = -n\Delta\mu + \Phi(n) \quad (4.4)$$

onde $W(n) = \Delta G$ é a diferença entre a energia livre do sistema em seus estados final e inicial, $-n\Delta\mu$ é o termo de energia relacionado ao volume de n moléculas, $\Phi(n)$ tem o significado físico do excesso de energia efetivo do aglomerado, que leva em conta a presença de uma interface entre o aglomerado cristalino e a fase inicial [46]. Encontrar uma relação para $\Phi(n)$ requer considerações de modelo [46, 98]. Ao realizar essas considerações, pode-se fazer uma distinção entre nucleação homogênea e heterogênea [98].

A nucleação homogênea (HON) ocorre no volume do sistema, quando os aglomerados cristalinos estão em contato apenas com a fase inicial e com nenhuma outra espécie molecular. Na nucleação heterogênea (HEN) a formação dos núcleos ocorre na superfície do sistema, em contato com a fase inicial e outras espécies moleculares [46]. Na Figura 4.2 é mostrado o trabalho W para formação de um aglomerado em função do número de moléculas n , para os casos de nucleação HON e HEN, conforme descrito pela Equação 4.4. Inicialmente, para pequenos valores de n , o termo $\Phi(n)$ predomina e a variação da energia livre cresce, determinando uma condição de instabilidade para a formação de um núcleo. O aglomerado de átomos cresce até um número crítico de átomos constituintes n^* , superando a barreira de energia, tornando-se um núcleo estável. A partir desse momento, o termo $-n\Delta\mu$ predomina, e a variação da energia livre decresce à medida que n aumenta, caracterizando a condição de estabilidade durante o crescimento da nova fase [46, 98].

Após a nucleação, ocorre o estágio de crescimento da fase cristalina. Este processo depende do mecanismo de transferência de massa e calor, por meio da interface da fase inicial e final, e da estrutura nanoscópica dessa interface [98]. A descrição do crescimento de cristais se baseia em três tipos básicos de nanoestrutura da interface, denominados de modelos de crescimento. Primeiramente, têm-se o crescimento normal (ou

contínuo), no qual a interface é áspera ou rugosa (irregular). Uma segunda possibilidade é o crescimento por nucleação, na qual a interface é considerada lisa e sem defeitos. Finalmente, pode ocorrer também o crescimento por discordâncias em espiral, em que há a presença de pontos de discordâncias em parafuso, a face do cristal é escalonada e exibe crescimento em espiral [46].

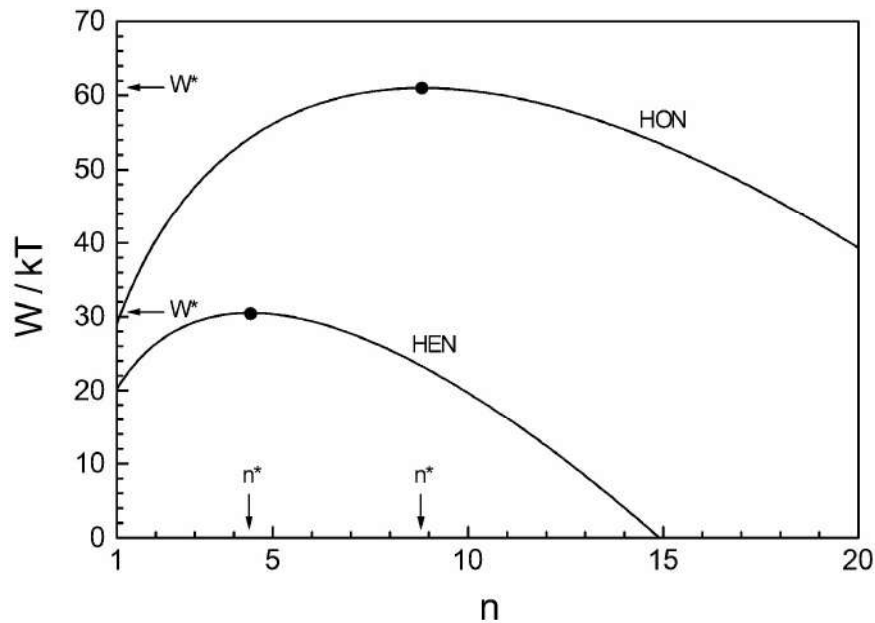


Figura 4.2: Dependência do trabalho para formação de núcleo com número de n átomos para nucleação HON e HEN. Imagem retirada da referencia [98].

4.3.3 Descrição cinética: teoria KJMA

A cinética de cristalização baseadas em processos de nucleação e crescimento, é descrita pela teoria de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (teoria KJMA) [99] formulada com base nos trabalhos de Kolmogorov em 1939 [100], Johnson e Mehl em 1939 [101] e Avrami em 1939 [102], 1940 [103] e 1941 [104]. Essa descrição concentra seus esforços em determinar a fração de volume cristalizado $\alpha = \frac{V_c}{V}$ até um determinado tempo t , onde V_c é o volume da fase cristalina e V é o volume total [46, 99]. Para um sistema fechado, a fração de volume cristalizado pode ser calculada encontrando a distribuição de tamanhos de cristais por meio de uma abordagem de Equação Mestra [46, 105]. Uma Equação Mestra é uma soma de equações diferenciais de primeira ordem, que descrevem a cinética temporal de probabilidades de um sistema ocupar cada um dos conjuntos discretos de estados [105, 106]. No entanto, nem sempre uma solução analítica é simples de

ser encontrada, principalmente após a cristalização, na qual os cristais estão em contato uns com os outros [46, 99].

A teoria KJMA contorna esses problemas, assumindo que o processo de cristalização resulta da nucleação de cristalitos a uma taxa $J(t)$ ($m^{-3}s^{-1}$), que se expandem irreversivelmente a uma taxa de crescimento radial $G(t)$ (m/s), conforme mostrado na Figura 4.3 [46]. Considera-se nesta teoria que todo o volume da fase inicial está disponível para nucleação (HON ou HEN), e que os cristalitos não interagem entre si e são isomórficos durante a crescimento [46, 99]. Dessa forma, a fração de volume cristalizado no tempo $\alpha(t)$ é controlada por dois parâmetros básicos do processo de nucleação, as taxas de nucleação J e crescimento G , sendo descrita pela seguinte equação (equação KJMA)

$$\alpha(t) = 1 - \exp \left\{ -c_g \int_0^t J(t') \left[\int_0^{t-t'} G(t'') dt'' \right]^d dt' \right\} \quad (4.5)$$

onde $d = 1, 2, 3$ é a dimensionalidade do crescimento, c_g (m^{3-d}) é um fator de forma, por exemplo, no caso de crescimento de cristais esféricos $d = 3$, $c_g = 4\pi/3$. Considerando um mecanismo polinuclear, no qual a transformação de fase ocorre a partir da formação de muitos núcleos estatisticamente (Figura 4.3). A Equação 4.5 pode ser resolvida, levando em conta duas manifestações distintas deste mecanismo, a nucleação instantânea (IN) e a nucleação progressiva (PN), com suas respectivas relações para $J(t)$ e considerando $G(t) = \nu G_c^\nu t^{\nu-1}$, em que $\nu > 0$ é um número e G_c é uma constante de crescimento [46]. A

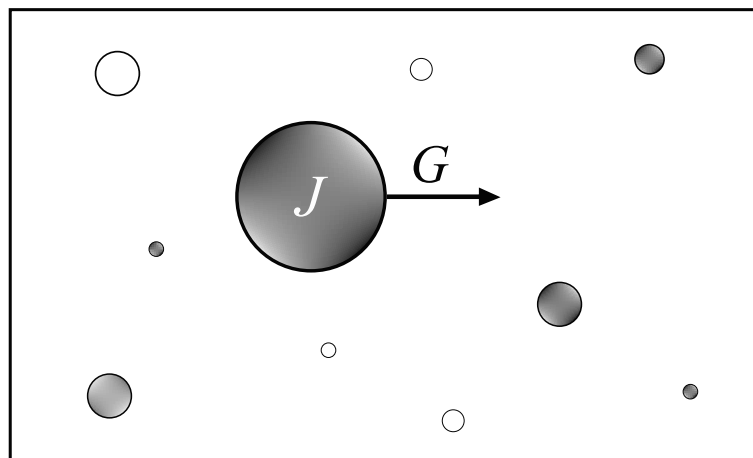


Figura 4.3: Cristalização geral pelo mecanismo polinuclear correspondente ao aparecimento e crescimento de muitos núcleos estatisticamente (os círculos) na fase antiga. Imagem feita com base na referência [46].

IN se refere à situação em que todos os cristais no sistema são nucleados praticamente no momento inicial. Já a PN ocorre quando os cristais são nucleados durante o processo [99]. Para ambos os casos de IN e PN a fração de volume cristalizado no tempo é representada pela seguinte equação KJMA unificada [46], chamada de Equação de Avrami:

$$\alpha(t) = 1 - \exp^{-(\kappa t)^\beta} \quad (4.6)$$

na qual β é o expoente de Avrami que depende do mecanismo e morfologia do crescimento e κ é a constante cinética de Avrami.

A fração de volume cristalizado no tempo, descrito pela Equação 4.6, tem um perfil sigmoidal, como mostrado para um processo de agregação de proteínas na Figura 4.4 [107]. O processo inicia de forma lenta, levando um tempo t_l para formar um número significativo de núcleos estáveis, denominado de *lag-time*. Posteriormente, os cristalitos começam a expandir, dissipando a fase antiga, ao mesmo tempo que mais núcleos cristalinos estão surgindo. Finalmente, a fração de volume cristalizado no tempo atinge um ponto de saturação, pois toda a fase antiga já foi consumida. Uma das formas de obter o coeficiente de Avrami e a constante cinética de Avrami é através da linearização da Equação 4.6, da seguinte maneira:

$$\ln(-\ln(1 - \alpha(t))) = \beta \ln(t) + \beta \ln(\kappa) \quad (4.7)$$

onde o coeficiente angular representa o expoente de crescimento β , e o coeficiente linear está relacionado com a constante cinética κ .

O expoente cinético β é um número entre 0,5 e 4, assumindo a forma $\beta = \nu d$ para IN e $\beta = 1 + \nu d$ para PN. O valor de ν define o tipo de crescimento. Para $\nu = 0,5$ temos um crescimento controlado por difusão de volume, e para $\nu = 1$ temos um crescimento controlado por transferência de interface [46]. A interpretação do valor de β pode ter ambiguidade [99]. Assim, é crucial combinar a análise cinética com observações microestruturais, que permite esclarecer os mecanismos na transformação [46, 99]. A taxa de reação efetiva κ é governada pelo número máximo N_m de cristalitos em IN, expressa como $\kappa = (c_g N_m / V)^{\nu d} G_c$, ou pela taxa de nucleação estacionária J_s em PN, expressa como $\kappa = (c_g G_c^{\nu d} J_s / (1 + \nu d))^{(1 + \nu d)}$. Normalmente, J_s é muito mais sensível às condições experimentais do que G_c e, por essa razão, κ , assim como o processo de cristalização são

regidos principalmente pelo processo de nucleação [46].

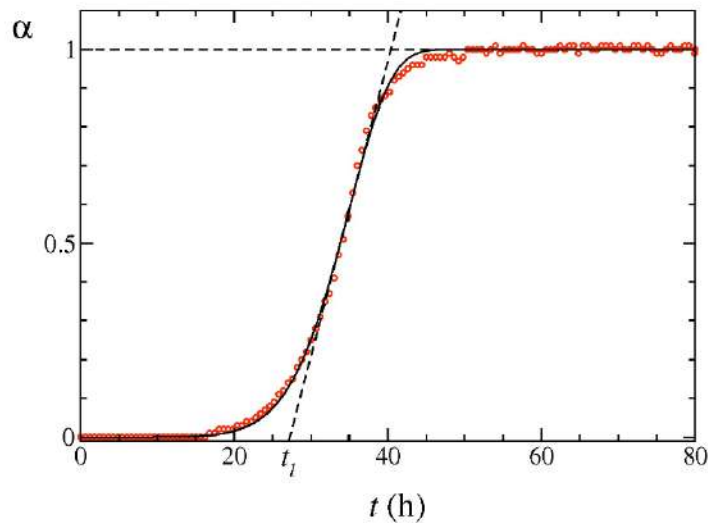


Figura 4.4: Fração de volume cristalizado α versus tempo t . Inicialmente é necessário um tempo t_l (*lag-time*) para a formação de núcleos. Posteriormente, ocorre o crescimento após um tempo t_l , resultando na transformação de fase. Imagem retirada da referência [107].

4.4 Espectroscopia micro-Raman aplicada em estudos de fotocristalização de Te

O telúrio em contraste com os demais calcogênios possui maior sensibilidade a luz, em razão da ligação homonuclear Te-Te, ser mais fraca em relação ao S e Se. As energias das ligações S-S, Se-Se e Te-Te, são 266 kJ mol^{-1} , 192 kJ mol^{-1} e 149 kJ mol^{-1} (2,75 eV, 1,98 eV e 1,54 eV para uma molécula), respectivamente [35]. De fato se observa uma tendência de crescimento de nanoestruturas anisotrópicas de Te sob iluminação de luz visível [108, 109, 110]. O telúrio duplo coordenado se cristaliza em uma forma trigonal (t -Te) em cadeias atômicas helicoidais unidimensionais, como discutido no capítulo 3 [12, 8]. A cristalização fotoinduzida do Te se manifesta no espectro Raman pela evolução da intensidade, ao longo do tempo, dos picos Raman relacionados aos modos de fônons A_1 ($\approx 123 \text{ cm}^{-1}$) e $E(2)$ ($\approx 141 \text{ cm}^{-1}$) [47, 38, 111, 37, 65]. Este efeito já foi observado em diversas matrizes à base de telúrio como MoTe_2 , CdTe , ZnTe , Bi_2Te_3 , TiTe_2 , Sb_2Te_3 , PbTe , GaGeTe e SnSb_2Te_4 [47, 38, 37, 112].

Neste trabalho, foi investigada a fotocristalização do Te em uma matriz bi-dimensional (2D) de MoTe_2 semimetálico e em uma matriz semicondutora de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

na forma *bulk* (3D), crescidas por CSS e MBE, respectivamente, como mostrado no capítulo 3. A evolução da intensidade dos espectros no tempo obtido por caracterizações micro-Raman *in situ* são mostradas nas Figuras 4.5a e 4.5b para filmes de 1T'-MoTe₂ e CdTe puro [47, 73], respectivamente. Pode-se observar que picos $\approx 123 \text{ cm}^{-1}$ e $\approx 141 \text{ cm}^{-1}$ evoluem em intensidade ao longo do tempo. Para a matriz de MoTe₂ na fase 1T', crescida conforme descrito na subseção 3.2.1, observa-se que a intensidade dos picos $\approx 162 \text{ cm}^{-1}$ e $\approx 258 \text{ cm}^{-1}$ e $\approx 520 \text{ cm}^{-1}$ referente ao substrato de silício, permanece constante ao longo do tempo. Já na matriz de CdTe puro, crescida como descrito na subseção 3.3.1, os picos TO₁ ($\approx 142 \text{ cm}^{-1}$) se misturam junto ao modo E(2) do telúrio, enquanto o pico LO₁ ($\approx 167 \text{ cm}^{-1}$) permanece constante ao longo do tempo.

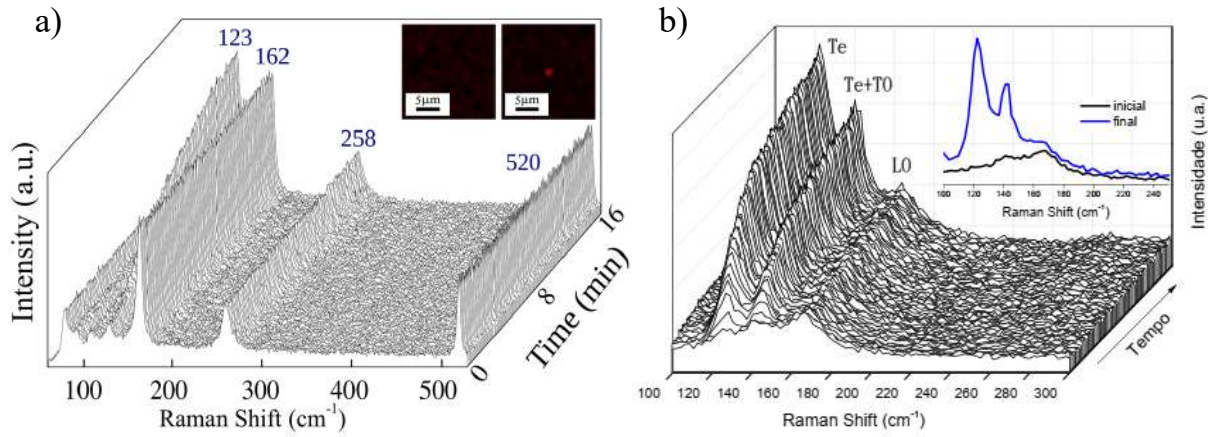


Figura 4.5: a) Evolução temporal do espectro Raman do filme fino de 1T'-MoTe₂. Imagem retirada da referência [47]. b) Evolução temporal do espectro Raman do filme fino CdTe puro. Imagem retirada da referência [73]

No espalhamento Raman, a intensidade da luz espalhada é descrita pela seguinte relação [113, 114, 115]:

$$I(\nu)_R = \frac{2^4 \pi^3}{45 \cdot 3^2 \cdot c^4} \cdot \frac{h I_L N (\nu_0 - \nu)^4}{\mu \nu (1 - e^{-h\nu/KT})} \times [45(\alpha'_a)^2 + 7(\gamma'_a)^2] \quad (4.8)$$

onde c é a velocidade da luz, h é a constante de Plack, I_l é a intensidade de excitação, N é o número de moléculas espalhadas, ν_k é a frequência vibracional molecular em Hertz, ν_λ é a frequência de excitação do laser em Hertz, μ é a massa reduzida dos átomos vibrantes, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, α'_a é o valor médio invariante do tensor de polarizabilidade e γ'_a é o invariante de anisotropia do tensor de polarizabilidade [113, 114, 115].

Conforme a Equação 4.8, a intensidade do espalhamento Raman $I(\nu)_R$ é

diretamente proporcional ao número de moléculas N , portanto, diretamente proporcional ao volume que está sendo analisado. Dessa forma, o volume de telúrio durante o crescimento fotoinduzido pode ser quantificado em termos da intensidade do pico Raman Te (A_1) normalizado pela intensidade de um pico relacionado à matriz de crescimento. Para a matriz de 1T'-MoTe₂, o volume de telúrio cristalizado pode ser descrito em termos da intensidade do pico Raman do Te normalizado para a intensidade do pico c -Si, $\alpha(t) = r(t)/r_{\max}(t)$ com $r(t) = I_{\text{Te}(A_1)}(t)/I_{c\text{-Si}}(t)$ e $r_{\max} = \max[r(t)]$. Enquanto para a matriz de Cd_{1-x}Mn_xTe, o volume de telúrio fotocristalizado pode ser descrito em termos da intensidade do pico Raman do Te (A_1), normalizado para a intensidade do pico do CdTe (LO_1), sendo $\alpha(t) = R(t)/R_{\max}(t)$, com $R(t) = I_{\text{Te}(A_1)}(t)/I_{\text{CdTe}(LO_1)}(t)$ e $R_{\max} = \max[R(t)]$.

Resultados e discussões

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados. O objetivo principal do trabalho foi investigar o fenômeno de fotocristalização em uma matriz semimetálica de MoTe_2 , sintetizada por CSS, e uma matriz semicondutora de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, crescida por MBE. Para tal propósito foi utilizada a técnica de espectroscopia Raman apresentada no Capítulo 2, com intuito de estimar a fração de volume cristalizado no tempo, conforme visto no Capítulo 4. Adicionalmente, foram utilizadas as técnicas de MEV, EDS e AFM, discutidas no Capítulo 3, para identificar características dos filmes que influenciam no processo de cristalização induzida por luz visível.

5.1 Fotocristalização do Te em matriz de $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$

Nesta seção serão mostrados os resultados do trabalho sobre o fenômeno de fotocristalização do telúrio na matriz semimetálica de MoTe_2 . Inicialmente será apresentada a análise da superfície da matriz de $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$, crescido pela técnica de CSS, em diferentes tempos de telurização. Em seguida, será discutido como a exposição à luz visível induz o crescimento de telúrio nos filmes de MoTe_2 . Estes resultados foram publicados nos artigos, *Journal of Alloys and Compounds*, 983, 173830 (2024) [38] e *Journal of Applied Physics*, 135, 025302 (2024) [47].

5.1.1 A matriz de $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$

Nesta subseção serão apresentadas as características da superfície da matriz de MoTe_2 na fase $1\text{T}'$, semimetálica. Os filmes foram crescidos pela técnica de CSS, em quatro tempos de telurização (t_{Te}): 30 min, 120 min, 150 min e 180 min, como descrito no

Capítulo 3. A morfologia da superfície da matriz foi investigada por meio da técnica de MEV, para os diferentes t_{Te} . As imagens de MEV foram realizadas em uma área de $16 \mu\text{m} \times 16 \mu\text{m}$, em um tempo de varredura de 160 s, utilizando uma tensão de aceleração de 10 kV, a uma distância de trabalho $WD = 9 \text{ mm}$. Na Figura 5.1a são mostradas as imagens de MEV dos filmes, que expõem a presença de precipitados de telúrio cristalino (pontos brancos), constatados por análises de espectroscopia Raman e EDS. Em um espectro coletado incidindo o laser diretamente nos pontos brancos (Figura 5.1b), observam-se os picos Raman bem definidos relacionados ao telúrio cristalino, A_1 ($\approx 122 \text{ cm}^{-1}$), $E(1)$ ($\approx 91 \text{ cm}^{-1}$) e $E(2)$ ($\approx 141 \text{ cm}^{-1}$) [8].

Na Figura 5.1c são mostrados espectros Raman das amostras de $1T'$ - MoTe_2 , para os quatro tempos de telurização. Como discutido no Capítulo 3, a estrutura monocíclica do MoTe_2 semimetálico exibe dezoito modos de fônons ativos em Raman (doze modos A_g e seis modos B_g) [73, 72]. Nos filmes deste trabalho foram observados os picos

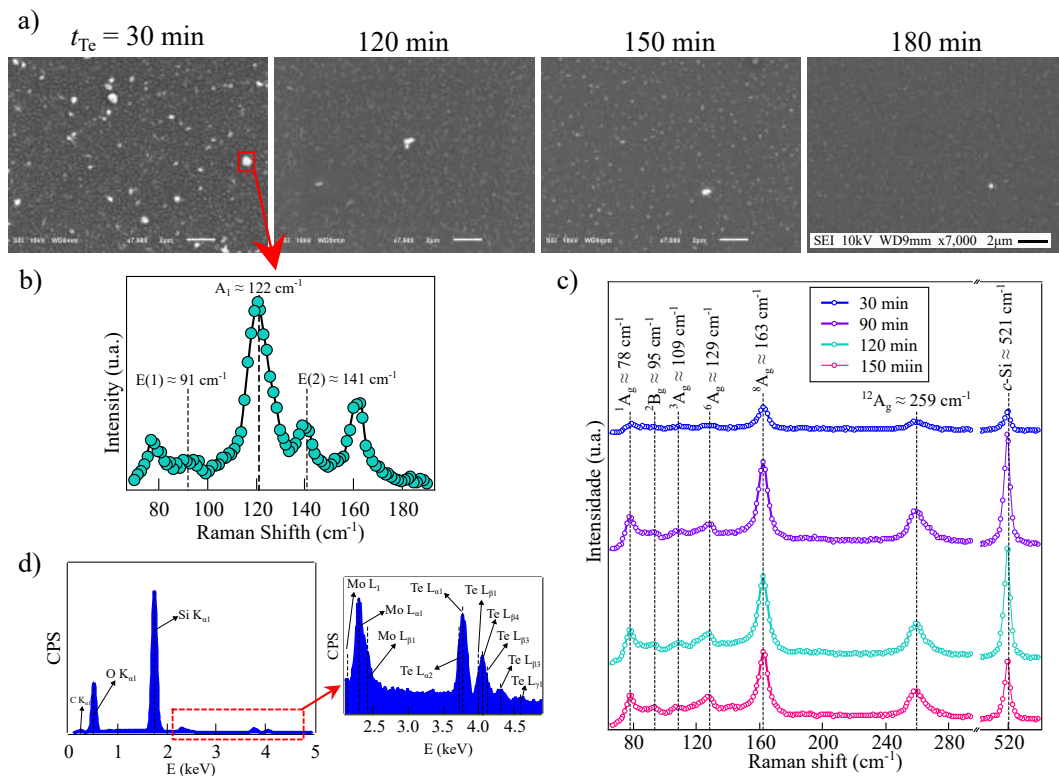


Figura 5.1: a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV), das matizes de $1T'$ - MoTe_2 , obtidas sob uma tensão de aceleração de 10 kV e aproximação de $\times 7000$. Para os tempos de telurização de 30 min, 120 min, 150 min e 180 min. b) Espectro Raman de um cristal de Te na superfície dos filmes, em que são observados modos de vibração do $t\text{-Te}$. c) Espectros Raman dos filmes finos de MoTe_2 sintetizados, com os modos de fônons do $1T'$ MoTe_2 marcados. d) Imagem de EDS correspondente a um dos filmes, mostrando a presença de carbono C, oxigênio O, silício Si, molibdênio Mo e telúrio Te.

Raman de simetria A_g de forma mais intensa, com frequências em 78 cm^{-1} , 109 cm^{-1} , 129 cm^{-1} , 163 cm^{-1} e 259 cm^{-1} . O pico Raman em $520,5\text{ cm}^{-1}$ é um modo longitudinal óptico do silício cristalino ($c\text{-Si}$), referente ao substrato das amostras, usado como um sinal de referência. As análises da composição por EDS (Figura 5.1d) evidenciam a presença de carbono C, oxigênio O, silício Si, molibdênio Mo e telúrio Te na matriz de MoTe_2 , e revelam que os filmes crescidos por CSS possuem uma quantidade ligeiramente maior de telúrio como mostrado na Tabela B.1. A presença de carbono e oxigênio ocorrem em todas as medidas de EDS, pois são contaminantes das amostras.

Imagens adicionais de MEV (ver, Figura B.1) mostram que os cristais de telúrio se tornam menores e mais espalhados pela superfície com o aumento do tempo de telurização. Para avaliar os tamanhos dos precipitados de Te cristalino na face da matriz de $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$, foram realizadas caracterizações por AFM, utilizando o modo de contato intermitente em uma área de $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$. As imagens de AFM para os diferentes t_{Te} são mostradas na Figura 5.2. Em concordância com as análises de MEV foram observadas nas imagens de AFM que o tamanho dos grãos de Te decresce com tempo de telurização, como pode ser observado nas distribuições de alturas (veja, Figura B.2), nas quais o centro da distribuição se desloca para valores menores de $z(x,y)$ à medida que o t_{Te} aumenta. Acredita-se que esse resultado pode ser associado à migração do telúrio durante o *annealing* isotérmico, dentro do sistema CSS [116]. O Te tem uma difusividade maior quando comparado ao Mo, de forma que longos períodos de exposição ao vapor de telúrio levam a uma densidade de precipitado mais uniforme na superfície do filme [38].

Foram realizadas investigações de espectroscopia Raman polarizado resolvida em ângulo (ARPR) antes de estudar a fotocristalização do Te na superfície dos filmes de $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ (ver, Figura B.3). A medida ARPR foi feita no modo HH, girando a amos-

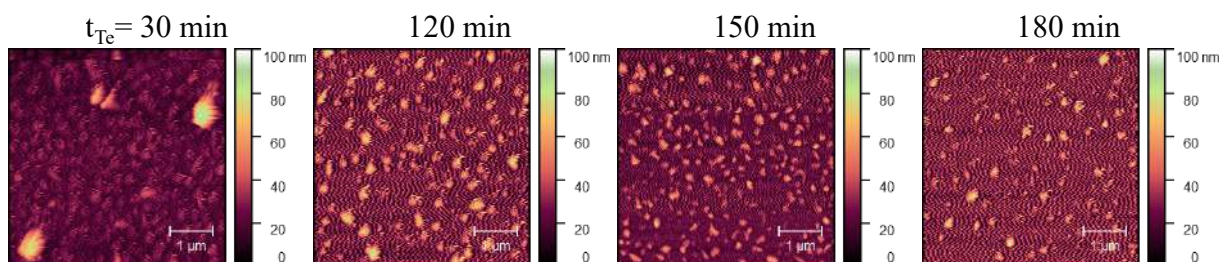


Figura 5.2: Imagem de microscopia de força atômica (AFM) dos filmes finos de $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$, de uma área de $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$, normalizados para mesma escala em z . Para os tempos de telurização de 30 min, 120 min, 150 min e 180 min.

tra e coletando um espectro a cada 10° girado. Os mapas polares das intensidades em função do ângulo θ , dos picos Raman associados ao telúrio (A_1 , E(1) e E(2)) não apresentam a simetria angular esperada relacionado ao t -Te. Esse comportamento revela uma natureza policristalina do Te na superfície da matriz semimetálica de MoTe_2 [111]. As intensidades dos modos mais intensos do MoTe_2 na fase $1T'$ (8A_g e $^{12}A_g$) permanecem constantes com a variação do ângulo θ , evidenciando que os filmes de $1T'$ - MoTe_2 crescida por CSS não tem orientação preferencial [72].

5.1.2 Crescimento fotoinduzido do Te em matriz de $1T'$ - MoTe_2

Na subseção anterior, foram mostradas as características da superfície da matriz semimetálica de MoTe_2 , proveniente de sua síntese por CSS. A telurização isotérmica dos filmes de MoO_3 no sistema de CSS, descrita no Capítulo 3, resultou em diferentes distribuições de precipitados de telúrio cristalino na superfície da matriz, que reduzem de tamanho e se dispersam com o aumento do tempo de telurização. Nesta presente subseção, serão apresentados os resultados referentes à cristalização fotoinduzida do telúrio, como consequência da incidência de luz visível na superfície das amostras descritas anteriormente.

Foram realizadas caracterizações por medições de espectroscopia Raman *in situ* (coletando espectros no mesmo ponto ao longo do tempo) nos filmes semimetálicos de MoTe_2 , conforme mostrado na Figura 5.3. As medidas foram feitas usando uma linha de laser de excitação de 632,8 nm (He-Ne), com uma acumulação a cada cinco segundos. O feixe incidente foi focado por uma lente objetiva de 50x de abertura numérica 0,75, resultando em uma área de iluminação (*spot* do laser) de $\approx 1 \mu\text{m}^2$. Os espectros foram coletados à temperatura ambiente, incidindo o laser à uma potência entre 0,85-1 mW (Figura B.4). Todos experimentos foram realizados, em regiões de $1 \mu\text{m}^2$ entre os cristais maiores de Te na superfície da matriz de MoTe_2 como mostrado na inserção da Figura 5.3.

Na evolução temporal dos espectros dos filmes de $1T'$ - MoTe_2 (Figura 5.3) se observa que as intensidades dos picos Raman associados ao t -Te ($\approx 122 \text{ cm}^{-1}$ e $\approx 141 \text{ cm}^{-1}$) aumentam ao longo do tempo como resultado da exposição à luz do laser. Este fenômeno corresponde ao crescimento da fase cristalina do Te na superfície da matriz $1T'$ - MoTe_2 [111]. Para os diferentes tempos de telurização, as medidas foram realizadas

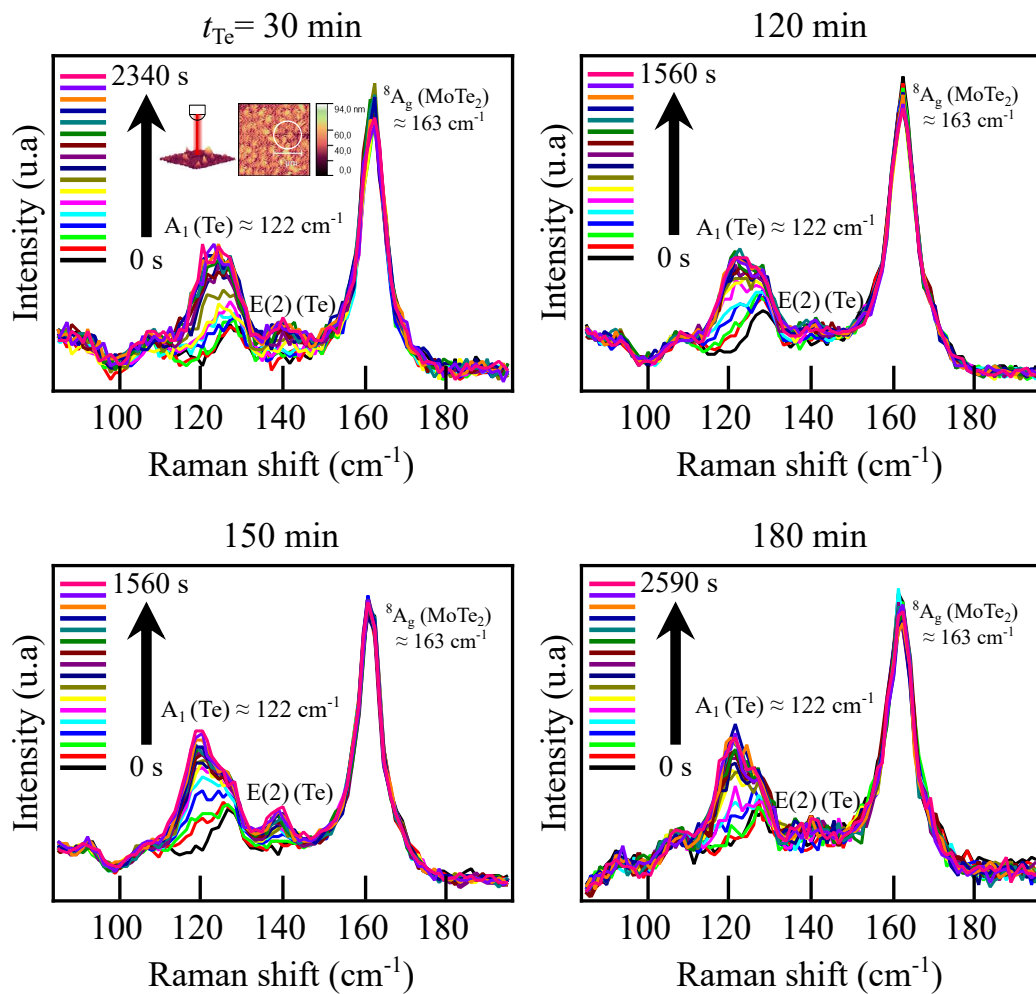


Figura 5.3: Evolução temporal dos espectros de filme fino 1T'-MoTe₂ para tempos de telurização de 30 min, 120 min, 150 min e 180 min. (Inserção: o foco do laser nas regiões de cerca de 1 μm^2 submetidas ao processo fotoinduzido.)

em diferentes pontos da superfície das amostras. Os espectros Raman foram ajustados por lorentzianas como mostrado na Figura B.5 para os espectros inicial e final. A posição dos picos Raman 8A_g ($\approx 163 \text{ cm}^{-1}$) e $^{12}A_g$ ($\approx 259 \text{ cm}^{-1}$) associados à matriz de MoTe₂ semimetálico (Figuras 5.4a e 5.4b), assim como suas intensidades relativas (Figura 5.4c) permanecem constantes ao longo do processo, ressaltando a estabilidade da matriz de MoTe₂ [38]. Em contrapartida, nota-se um deslocamento para frequências Raman mais baixas do modo A_1 ($\approx 123 \text{ cm}^{-1}$) do t -Te, conforme exibido na Figura 5.4d. Este resultado é consistente com o aumento do volume de telúrio, conforme relatado anteriormente na literatura [47, 117]. Ademais, a diminuição das frequências dos modos Raman do t -Te pode estar relacionada a um efeito combinado de mudanças na estrutura das cadeias de Te, em conjunto com mudanças na concentração de portadores de carga durante o

crescimento fotoinduzido do telúrio [117].

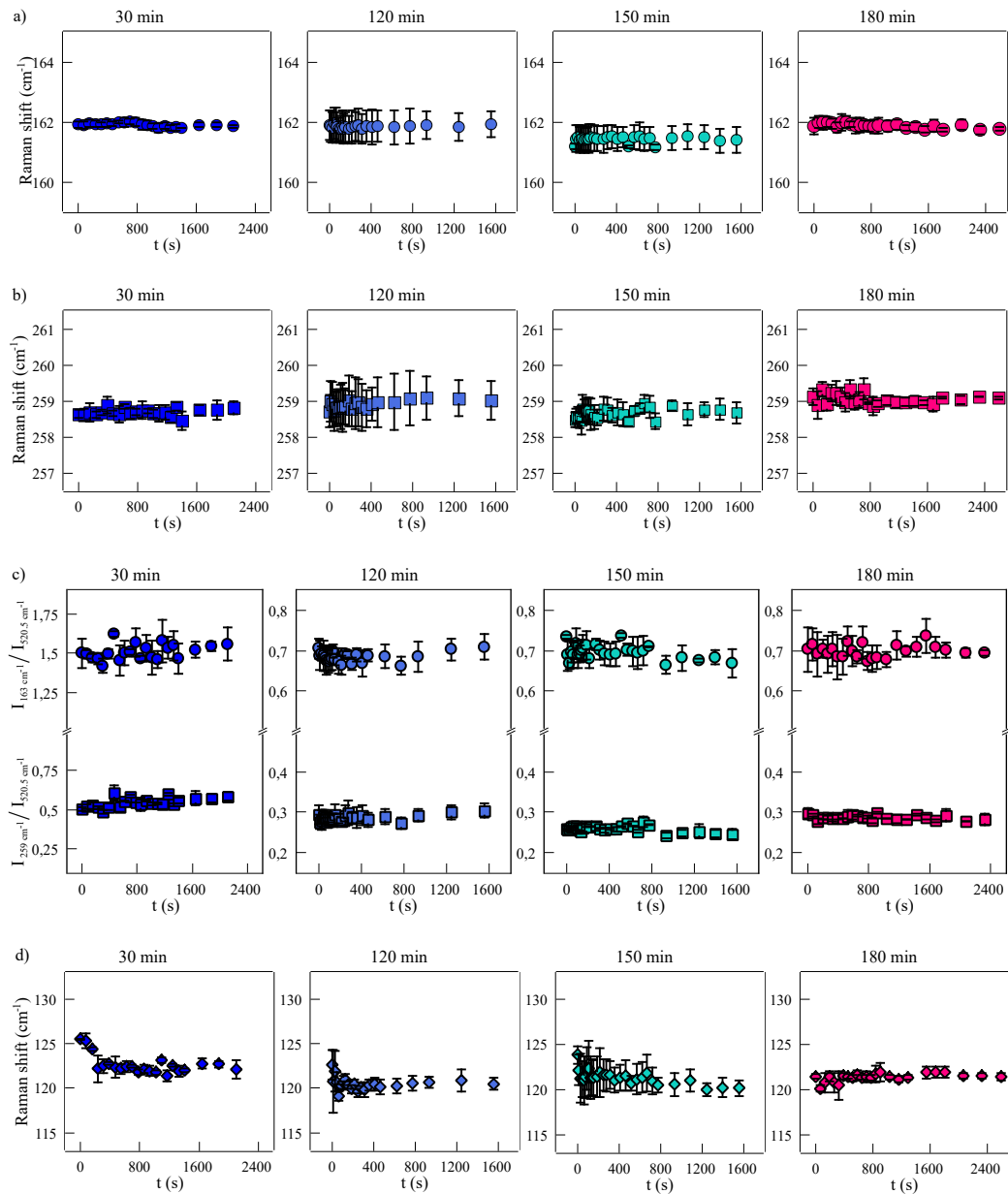


Figura 5.4: a) Posição do pico Raman (Raman *shift*) ao longo do tempo do modo ativo Raman $8A_g$, 163 cm^{-1} no $1T'$ MoTe₂. b) Posição do pico Raman ao longo do tempo do modo ativo Raman $12A_g$, 259 cm^{-1} no $1T'$ -MoTe₂. c) Evolução temporal das intensidades do $1T'$ -MoTe₂ (163 cm^{-1} e 259 cm^{-1}), normalizadas pelo sinal de silício ($520,5\text{ cm}^{-1}$). d) Posição dos picos Raman ao longo do tempo do modo ativo Raman A_1 (Te), 122 cm^{-1} . Para tempos de telurização (t_{Te}) de 30 min, 120 min, 150 min e 180 min.

As características das superfícies da matriz de $1T'$ -MoTe₂ crescidos por CSS, apresentada anteriormente, demonstram a presença de aglomerados de telúrio cristalino antes de expor o material à luz. Os espectros Raman obtidos para as amostras de MoTe₂ semimetálico (Figura 5.1c) não apresentam os dois picos largos ($\approx 90\text{ cm}^{-1}$ e $\approx 157\text{ cm}^{-1}$)

característicos do telúrio amorfo (*a*-Te) [118], pois *a*-Te é instável em temperaturas acima de ≈ 10 °C à pressão atmosférica [119]. Dessa maneira se associa a evolução dos picos Raman do telúrio com a orientação fotoinduzida dos precipitados de telúrio cristalino, presentes inicialmente na superfície das amostras. Conforme mostrado anteriormente por investigações ARPR (ver, Figura B.3), os cristalitos de telúrio são aleatoriamente orientados na superfície dos filmes de 1T'-MoTe₂. A intensidade do modo A₁ do *t*-Te é dependente da polarização do laser, e o seu aumento ao longo do tempo indica que a exposição à luz promove a orientação das cadeias de telúrio [13].

Para investigar a foto-orientação dos precipitados de Te na superfície da matriz foram realizadas caracterizações por espectroscopia Raman polarizado nas direções horizontal (HH) e vertical (VV), antes e após a exposição do material à luz polarizada vertical (V), conforme mostrado na Figura 5.5. As análises nas configurações HH e VV após a excitação demonstraram que as cadeias de Te se orientaram perpendicularmente à polarização do laser. Antes da excitação, a intensidade modo A₁ (≈ 122 cm⁻¹) não exibe alterações para as configurações HH e VV, como observado na Figura 5.5a. No entanto, após a exposição à luz polarizada na direção V (Figura 5.5b), o espectro VV exibe a banda em 122 cm⁻¹, mais intensa que o espectro HH, como mostrado na Figura 5.5c. De fato, quando as polarizações da luz incidente e da luz espalhada são paralelas entre si e perpendiculares ao eixo *c* de *t*-Te, o modo A₁ é mais intenso, conforme as regras de seleção para o grupo pontual D_3^4 . Este resultado é consistente com o trabalho de Poborchii discutido no Capítulo 4 [40, 41], pois, como no selênio, as cadeias de telúrio se orientam com o eixo *c* perpendicular à polarização da luz incidente durante a exposição.

Conforme discutido no Capítulo 4, o processo de cristalização ocorre por meio das etapas de nucleação e crescimento, e sua cinética é descrita pela teoria KJMA [99, 46]. Nessa teoria, o processo é governado pela Equação de Avrami (Equação 4.6) que expressa a fração de volume cristalizado no tempo $\alpha(t)$ como uma função sigmoideal. Para as medidas de evolução temporal dos espectros realizadas na matriz de 1T'-MoTe₂ (Figura 5.3), o volume de telúrio cristalizado no tempo foi estimado como $\alpha(t) = r(t)/r_{\max}(t)$, onde $r(t) = I_{\text{Te}(A_1)}(t)/I_{c\text{-Si}}(t)$, $r_{\max} = \max[r(t)]$, $I_{\text{Te}(A_1)}$ é a intensidades do pico Raman A₁ do Te e $I_{c\text{-Si}}$ é a intensidade do pico Raman do *c*-Si. A quantidade $\alpha(t)$ foi estimada para diferentes pontos da superfície dos filmes. O expoente de Avrami β pode ser obtido ajustando a porção linear do gráfico logarítmico [46], $\ln[\ln(1 - \alpha)]$ versus $\ln(t)$

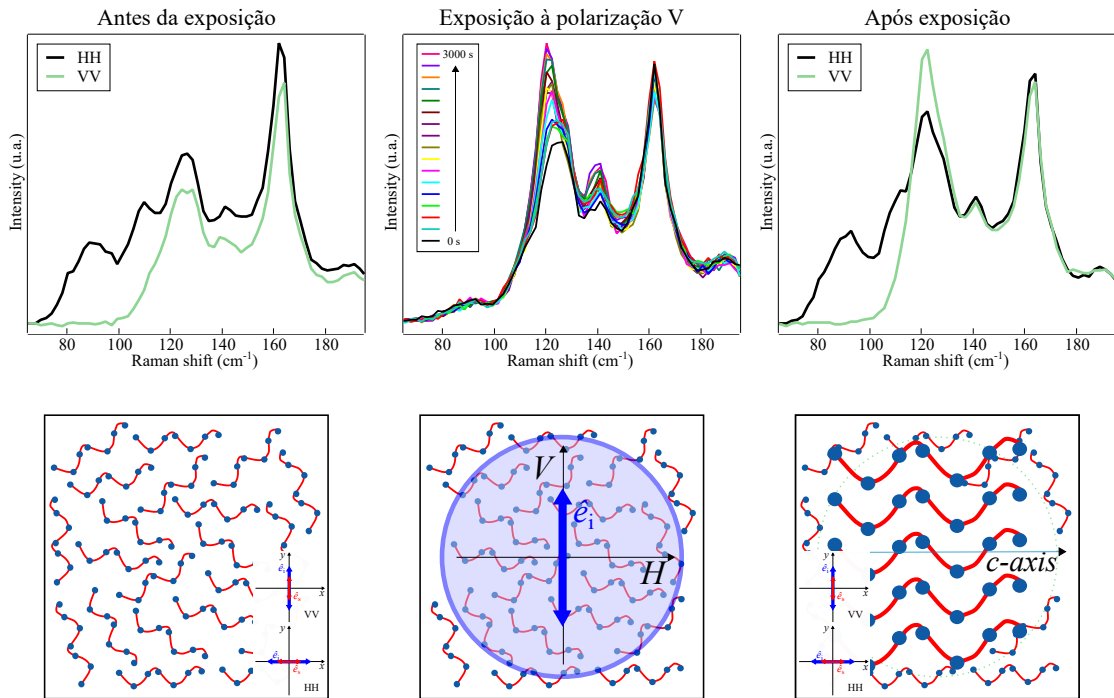


Figura 5.5: a) Análise Raman polarizado realizada antes da exposição nas configurações HH e VV. As cadeias helicoidais de Te cristalino na superfície das amostras são orientadas aleatoriamente. b) Evolução temporal dos espectros durante a exposição à luz polarizada verticalmente V. c) Análise Raman polarizado realizada após exposição HH e VV. No espectro VV, a banda em 122 cm^{-1} é mais intensa que no espectro HH. Isto mostra que as cadeias Te estão agora preferencialmente orientadas com o eixo c perpendicular à polarização da luz incidente durante a excitação. As medições Raman polarizadas foram realizadas em $514,5\text{ nm}$, focada através de uma objetiva de $100\times$.

(Equação 4.7), após o tempo de indução (t_l , *lag-time*), que precede o início da nucleação estável e/ou cinética de crescimento, conforme mostrado na Figura 5.6a. Encontra-se β aproximadamente 1 para todas as amostras (Figura 5.6b). Esse valor é consistente com o crescimento bidimensional controlado por difusão, que está associado à estrutura helicoidal em forma de cadeia do telúrio distribuída na matriz $1T^{\prime}$ - MoTe_2 [8, 120].

Para fundamentar o valor aproximado de β exibido na Figura 5.6b, considere-se um modelo difusivo mais específico para o caso $\beta = 1$. Este modelo, desenvolvido a partir do formalismo de Equação Mestre, descreve a cinética da cristalização fotoinduzida, através de eventos de associação e dissociação das cadeias de telúrio (consulte o Apêndice C) [38, 105]. Nesse caso, a fração de volume cristalizado no tempo é descrita por

$$\alpha(t) = \frac{1}{1 + ((1 - \alpha_0)/\alpha_0)e^{-\kappa\epsilon t}} \quad (5.1)$$

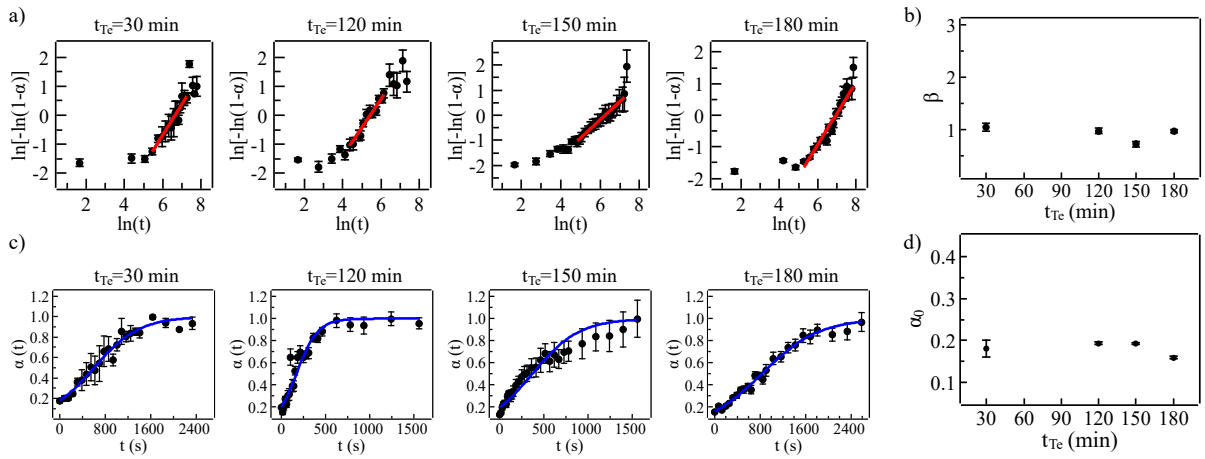


Figura 5.6: a) Linearização da fração $\alpha(t)$ vs. t , ajustada com $\ln[-\ln(1-\alpha(t))] = \beta \ln(t) + \beta \ln(\kappa)$ para os pontos medidos nos filmes finos de MoTe_2 . b) Expoentes β em função do tempo de telurização t_{Te} . c) Fração $\alpha(t)$ vs. t ajustada pela Equação 5.1 denotada por linhas contínuas. d) Fração inicial $\alpha_0 = \alpha(0)$ em função do tempo de telurização t_{Te} .

na qual $\alpha_0 = \alpha(0)$ é a fração de volume cristalizado inicial de cadeias de Te nos cristais da superfície dos filmes e κ_e é uma constante de taxa efetiva que é proporcional tanto ao excesso de cadeias ΔC (em comparação com sua solubilidade) quanto à difusividade D_c das cadeias de telúrio no sistema. Na Figura 5.6c são mostrados os dados $\alpha(t)$ vs t pela Equação 5.1. Os ajustes realizados demonstram que o modelo proposto fornece uma descrição adequada dos dados. Foram encontrados α_0 aproximadamente igual para os quatro tempos de telurização ($\approx 0,2$), como exibido na Figura 5.6d. Os valores obtidos para κ_e apresentam um comportamento diferente para as diferentes amostras, conforme mostrado na Figura 5.7. Considerando que a difusividade D_c das cadeias é independente do tempo de telurização t_{Te} , as mudanças observadas nos valores κ_e poderiam ser atribuídas a quantidade remanescente de Te no sistema (precipitados de Te). Neste contexto, o maior excesso de cadeias de telúrio no sistema aconteceria em $t_{\text{Te}} = 120$ min.

Estudou-se a influência do tamanho inicial dos precipitados de Te, antes da exposição, na constante cinética κ_e . Analisando as imagens de AFM, obtém-se a rugosidade por desvio quadrático médio, definida como $R_{\text{rms}} = \sqrt{A^{-1} \sum_i \sum_j [\Delta z(x_i, y_j)]^2 \Delta x \Delta y}$, onde $\Delta z(x, y)$ é a variação de altura da amostra em relação a um valor médio e A é a área de avaliação da variação de altura. A rugosidade R_{rms} foi estimada para cinco regiões de $1 \mu\text{m}^2$ na superfície de cada amostra entre os cristais maiores de telúrio, em que foi incidido o laser nas medidas de fotocristalização. Para remover os artefatos indesejados associados ao processo de aquisição de imagem de AFM foi aplicado o procedimento de filtragem por

Transformada Rápida de Fourier Bidimensional (2D FFT) descrito no capítulo 3 [94, 95]. Na Figura 5.8 são mostradas as etapas do processo de 2D FFT. A Tabela B.2 compara a rugosidade obtida diretamente das imagens AFM com a obtida da filtragem 2D FFT.

A taxa efetiva κ_e em função da rugosidade da matriz $1T^2$ -MoTe₂ é mostrada na Figura 5.7. As distribuições de alturas dos cristalitos de Te na face superior das amostras afeta a rugosidade R_{rms} da superfície, que diminui com o aumento do t_{Te} (veja a inserção da Figura 5.7). Constata-se que κ_e aumenta com a rugosidade das amostras para $R_{\text{rms}} \lesssim 5$ nm (de $t_{\text{Te}} = 180$ min a 120 min). Após esse valor, κ_e diminui com a rugosidade. A Figura 5.9 apresenta os histogramas das distribuições de tamanhos para áreas de $1\mu\text{m}^2$ entre os maiores aglomerados de Te cristalino, na qual o laser foi incidido nos experimentos de fotocristalização. Para o filme com $t_{\text{Te}} = 30$ min, observa-se uma distribuição de altura mais homogênea, há uma preponderância de cristais de telúrio maiores. Nos demais t_{Te} , observa-se um deslocamento e alargamento das distribuições para valores inferiores de z . Para t_{Te} mais longo, há mais tempo para a migração do Te para o MoTe₂, durante a etapa de telurização, resultando no predomínio de cristais de telúrio menores. O processo de cristalização mais lento (valores mais baixos para κ_e) é observado para os tempos mais curtos e longo de telurização. Enquanto os valores mais altos de κ_e ocorrem para os filmes com $t_{\text{Te}} = 120$ e 150 min, evidenciando que processo de cristalização mais rápido ocorre para as distribuições de tamanhos mais heterogênea, na quais cristalitos de Te menores e

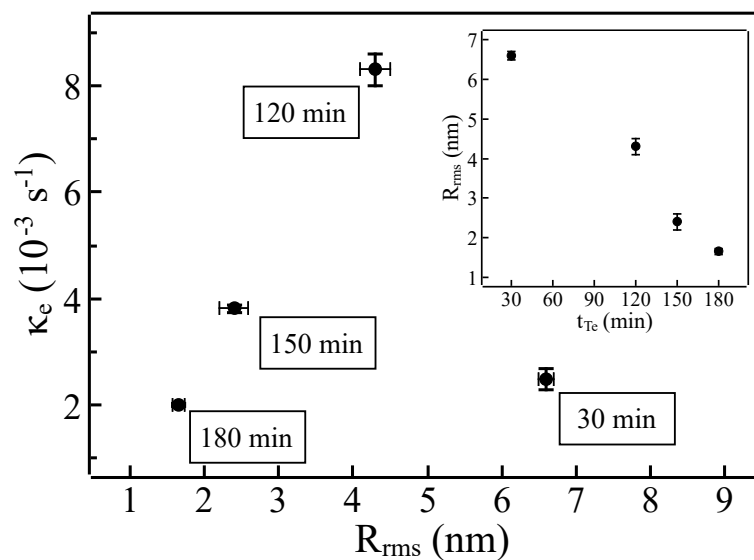


Figura 5.7: Constante de taxa efetiva κ_e obtida a partir dos dados apresentados na Fig. 5.6c através da Equação 5.1 como uma função da rugosidade R_{rms} . (Inserção: rugosidade R_{rms} vs. tempo de telurização t_{Te}).

maiores são encontrados simultaneamente na superfície da matriz.

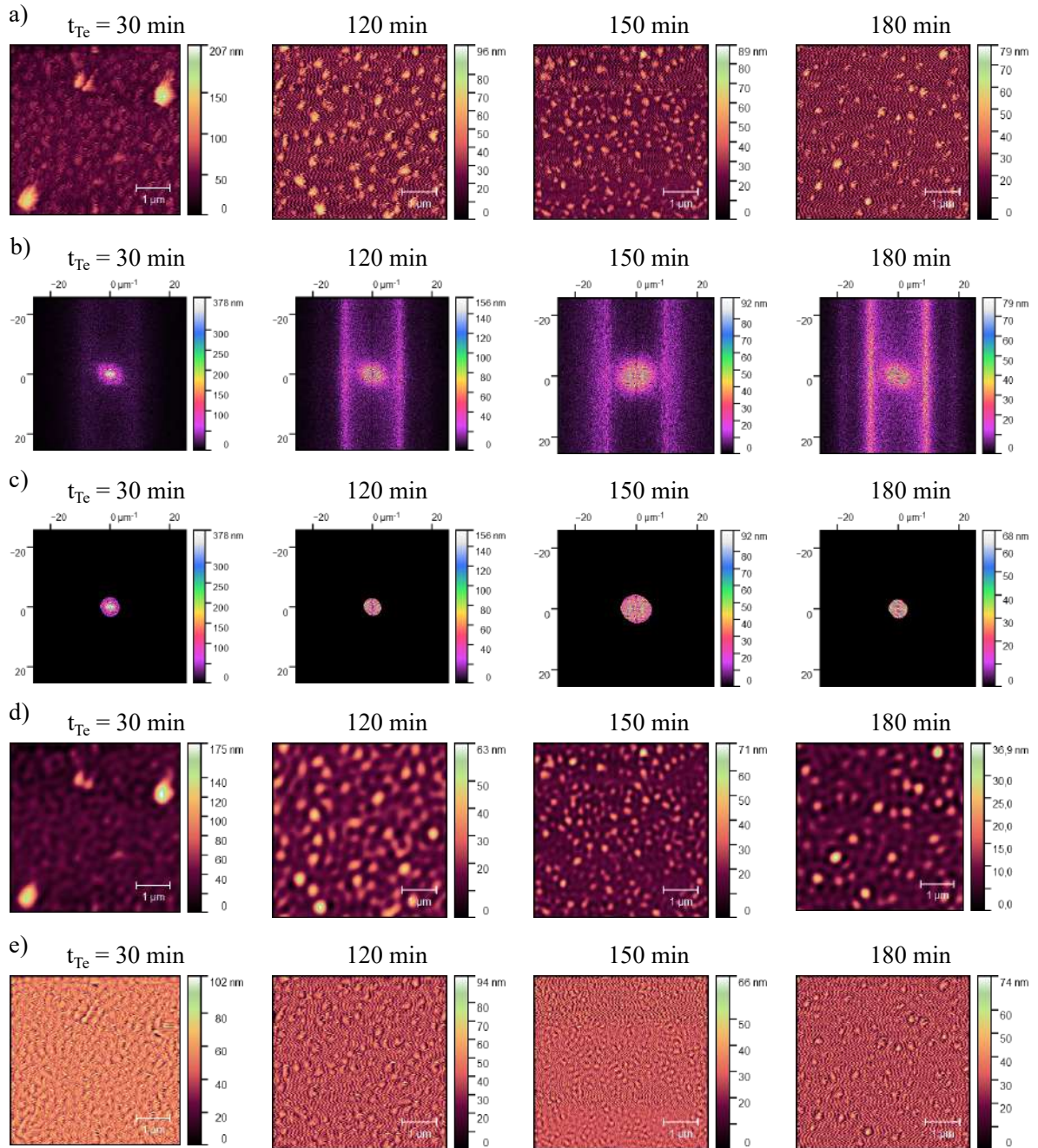


Figura 5.8: a) Imagens originais de microscopia de força atômica (AFM) de filmes finos de $1T'$ - MoTe_2 , de uma área de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, em t_{Te} de 30 min, 120 min, 150 min e 180 min. b) Espectro de potência das imagens de AFM do item a), obtido por Transformada Rápida de Fourier Bidimensional (2D FFT). c) Espectro de potência das imagens de AFM do item a), com baixas frequências filtradas por 2D FFT. d) Imagens de AFM de filmes finos de $1T'$ - MoTe_2 filtradas por 2D FFT, obtidas pela transformada inversa da região central do item (b), filtrada no item (c), relacionada a baixas frequências. Disso se obtém a rugosidade dos filmes. e) Imagens de AFM de filmes finos de $1T'$ - MoTe_2 , relacionadas a altas frequências, associadas aos artefatos.

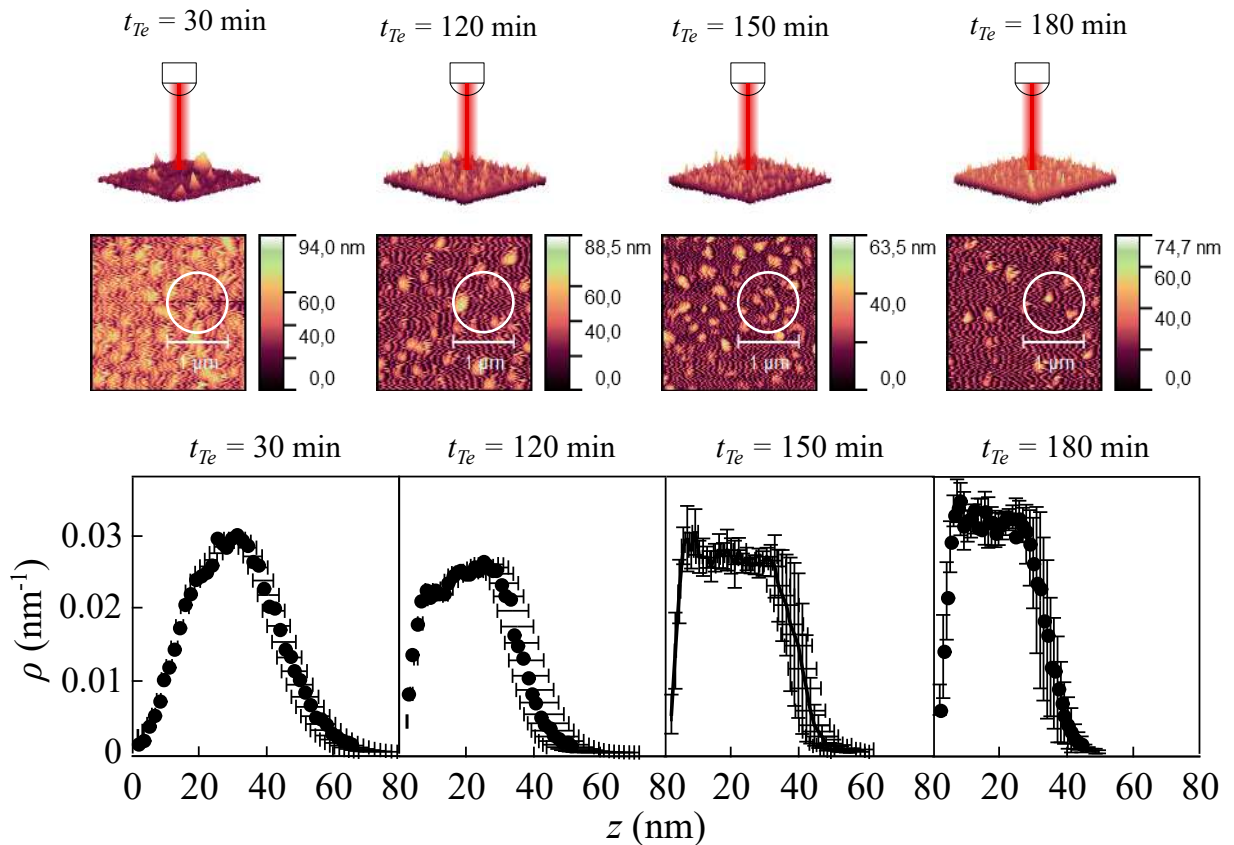


Figura 5.9: Imagem de microscopia de força atômica (AFM) de filmes finos de $1T'$ - MoTe_2 . Foco do laser entre os cristais maiores. Área de $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$, os círculos brancos com diâmetro de $1 \mu\text{m}$ representando a área do feixe de luz incidente. Distribuição de altura $\rho(z)$ das regiões de fotocristalização de cerca de $1 \mu\text{m}^2$ de filmes finos de $1T'$ - MoTe_2 . Estima-se a distribuição de altura $\rho(z)$ de regiões de $1 \mu\text{m}^2$ na superfície da amostra por meio da média de cinco regiões. Para tempos de telurização de 30 min, 120 min, 150 min e 180 min.

5.2 Fotocristalização do Te em matriz de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Esta seção se dedica a apresentar os resultados referentes ao estudo do fenômeno de cristalização fotoinduzida em matriz de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Primeiramente são salientadas as características da matriz de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, crescida por MBE. Em seguida, os resultados da fotocristalização do telúrio, para os filmes $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com diferentes concentrações de manganês, excitados com três comprimentos de onda diferentes.

5.2.1 A matriz de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Nesta subseção são apresentadas as propriedades da matriz semicondutora de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Conforme discutido no Capítulo 3, os filmes finos de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ (com $\approx 100 \text{ nm}$ de espessura), foram crescidos em substrato Si (111) por epitaxia de feixe

molecular (MBE), em um sistema MBE. A temperatura da célula de efusão de Mn foi variada de 790 °C até 810 °C, resultando em nove amostras com concentração de manganês variando de $x = 0$ até $x = 0,63$. A composição elementar da matriz foi obtida usando a técnica de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDX). Detalhes do crescimento das amostras e caracterização podem ser encontrados nos trabalhos de Soares *et al.* [45, 78]. Para frações molares de manganês entre $0 < x < 0,77$, o $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ exibe uma estrutura do tipo blenda de zinco [24]. Estudos anteriores demonstraram que o parâmetro de rede da estrutura apresenta uma tendência decrescente à medida que o valor de x aumenta [24]. O comportamento linear do parâmetro de rede [$a(x) = -0.135x + 6.492$] Å, obtido por difração de raios-X, para os filmes de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ produzido por MBE, é consistente com a lei de Vegard [78, 24]. Adicionalmente, a incorporação de íons Mn^{+2} no $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ leva a um aumento proporcional no *bandgap* de energia em relação à fração molar x [26, 24]. A relação empírica entre o *gap* de energia e a concentração de manganês é dada por [$E_{g(x)} = 1.303x + 1.458$] [121].

5.2.2 Crescimento fotoinduzido do Te em matriz de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$

Na subseção anterior, foi relatado de forma breve as características da matriz semicondutora de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Nesta subseção, serão apresentados os resultados referentes à fotocristalização do telúrio nesta estrutura. As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas usando três linhas de laser polarizadas: 785 nm (tipo diodo), 633 nm (He-Ne) e 514 nm (Ar) focadas por uma lente objetiva de 50× com uma abertura numérica de 0,75. Os espectros Raman foram coletados em temperatura ambiente, realizando uma acumulação a cada cinco segundos, com a mesma densidade de potência de 0,5 $\text{mW}\mu\text{m}^{-2}$ para os três comprimentos de onda de excitação. Foi usada uma densidade de potência baixa fixa para diminuir a contribuição de efeitos térmicos e estudar somente a influência do *gap* de energia do material semicondutor no processo de fotocristalização.

A Figura 5.10 mostra os espectros Raman obtidos ao longo do tempo de exposição, nas amostras com diferentes concentrações de manganês para os três diferentes comprimentos de onda de excitação λ_{exc} . Em todas as amostras e comprimentos de onda de excitação, são observados os modos ópticos polares transversais (TO) e longitudinais (LO) associados a matriz de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$. Os picos TO_1 ($\approx 142 \text{ cm}^{-1}$) e LO_1 ($\approx 167 \text{ cm}^{-1}$) correspondem a modos ópticos de fônons do tipo CdTe, e os picos TO_2 (≈ 185

cm^{-1}) e LO_2 ($\approx 195 \text{ cm}^{-1}$) atribuídos a modos ópticos de fônons do tipo MnTe, como apresentado no Capítulo 3. Por outro lado, a fotocristalização do telúrio, caracterizada

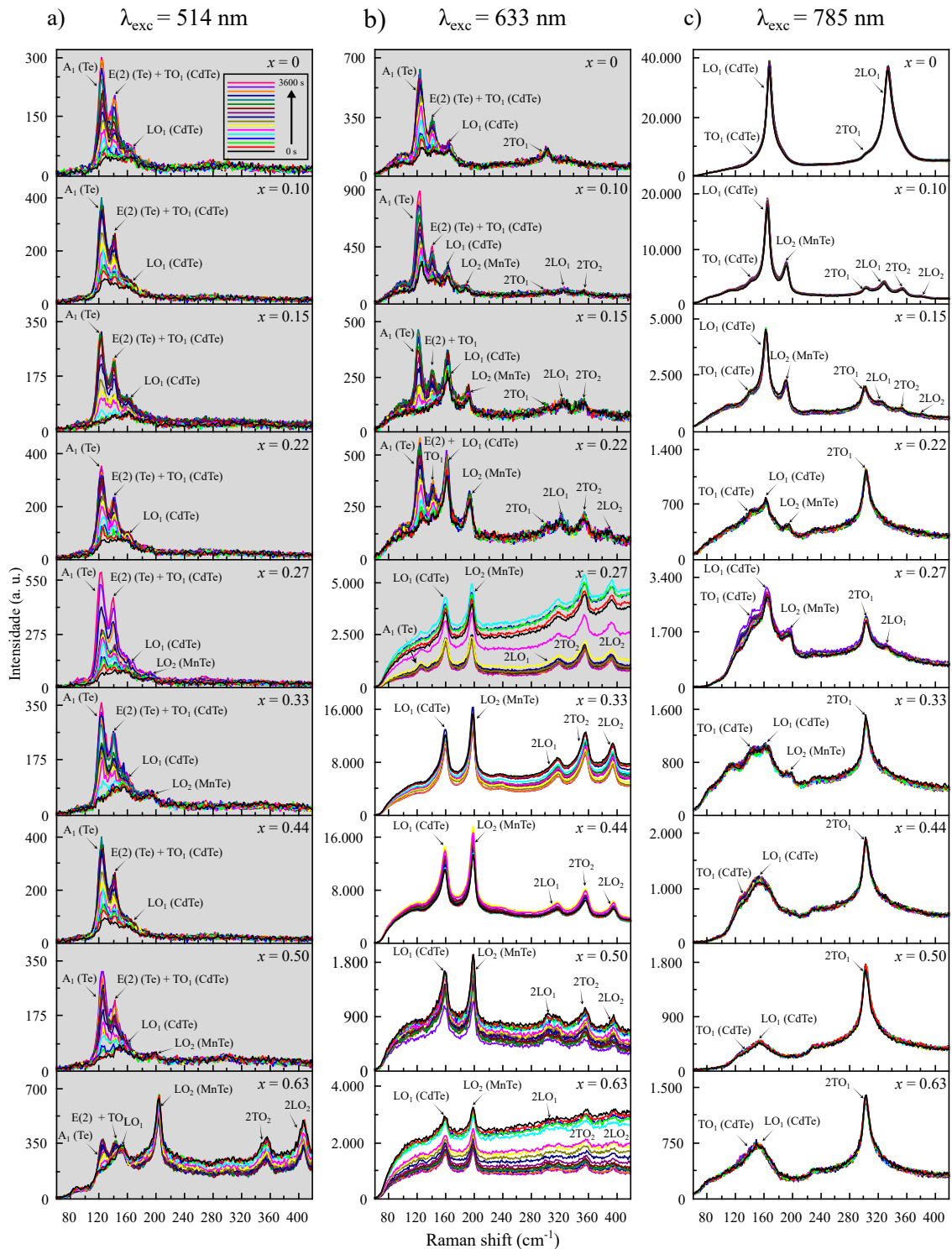


Figura 5.10: Evolução temporal do espectro Raman do filme fino de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$, para diferentes concentrações de manganês x medidas a) 514, b) 633 e c) 785 nm. Os gráficos em um fundo cinza representam as amostras nas quais o processo de crescimento fotoinduzido do telúrio foi observado. Isso foi evidenciado pela evolução da intensidade ao longo do tempo dos modos $A_1(\text{Te})$ ($\approx 123 \text{ cm}^{-1}$) e $E(2)(\text{Te})$ ($\approx 141 \text{ cm}^{-1}$).

pela evolução das intensidades das bandas em $\approx 122 \text{ cm}^{-1}$ (modo A_1) e $\approx 141 \text{ cm}^{-1}$ (modo $E(2)$) do t -Te [68], foi observada somente quando a energia do laser incidente era maior que o *gap* de energia da matriz semicondutora, indicado pelos gráficos em fundo cinza na Figura 5.10.

Para linha de laser de 514 nm (2,41 eV) o fenômeno de cristalização fotoinduzida é observado para todas as concentrações de manganês, como exposto na Figura 5.10a. É observado que as intensidades dos modos de fônons do tipo CdTe e do tipo MnTe permanecem constantes ao longo do tempo de exposição. A posição dos picos Raman A_1 ($\approx 123 \text{ cm}^{-1}$), $E(2) + \text{TO}_1$ ($\approx 141 \text{ cm}^{-1}$), LO_1 ($\approx 167 \text{ cm}^{-1}$) e LO_2 ($\approx 195 \text{ cm}^{-1}$) ao longo do tempo para $\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$, é mostrada na Figura 5.11. A frequência Raman do modo A_1 ($\approx 123 \text{ cm}^{-1}$) se desloca para valores menores do número de onda ao longo do tempo. Esse resultado é associado ao aumento do volume de telúrio, conforme já discutido [117]. Por outro lado, a posição dos picos Raman associados à matriz $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($E(2) + \text{TO}_1$, LO_1 e LO_2) permanece constante ao longo do tempo, evidenciando que não há efeitos de aquecimento das amostras durante as medidas [47].

Os espectros apresentados na Figura 5.10b correspondem às medidas realizadas no comprimento de onda de excitação de 633 nm (1,96 eV). Nesta linha de laser, o fenômeno de fotocristalização ocorre nas concentrações de $x = 0$ até $x = 0,27$. A partir de $x = 0,33$ a cristalização fotoinduzida é suprimida, e o espalhamento Raman ressonante é observado. Como mencionado no Capítulo 3, a frequência dos modos de fônons LO_1 (CdTe) e LO_2 (MnTe) variam linearmente com concentração de manganês [83]. Soares *et al.* constataram que na condição de ressonância para $\lambda_{\text{exc}} = 633 \text{ nm}$, acima de $x = 0,33$, a posição dos picos permanece constante à medida que a concentração de Mn aumenta [45]. Observa-se que a cristalização induzida por luz não ocorre na situação de espalhamento Raman ressonante. Dessa maneira, a posição dos picos Raman $A_1(\text{Te})$ e $E(2)(\text{Te}) + \text{TO}_1(\text{CdTe})$ apresentam um deslocamento para valores de frequência menores até $x = 0,27$, e fica constante nas demais amostras (Figura 5.12). A posição dos picos Raman $\text{LO}_1(\text{CdTe})$ e LO_2 (MnTe) mantém-se estável em todas as amostras. Já para o laser de 785 nm (1,58 eV), o fenômeno é suprimido para todas as frações molares x , como mostrado na Figura 5.10c. A condição de ressonância do processo de espalhamento Raman resultam na anulação do crescimento fotoinduzido do telúrio. As frequências Raman dos modos $A_1(\text{Te})$, $E(2)(\text{Te}) + \text{TO}_1(\text{CdTe})$, $\text{LO}_1(\text{CdTe})$ e $\text{LO}_2(\text{MnTe})$ permanecem

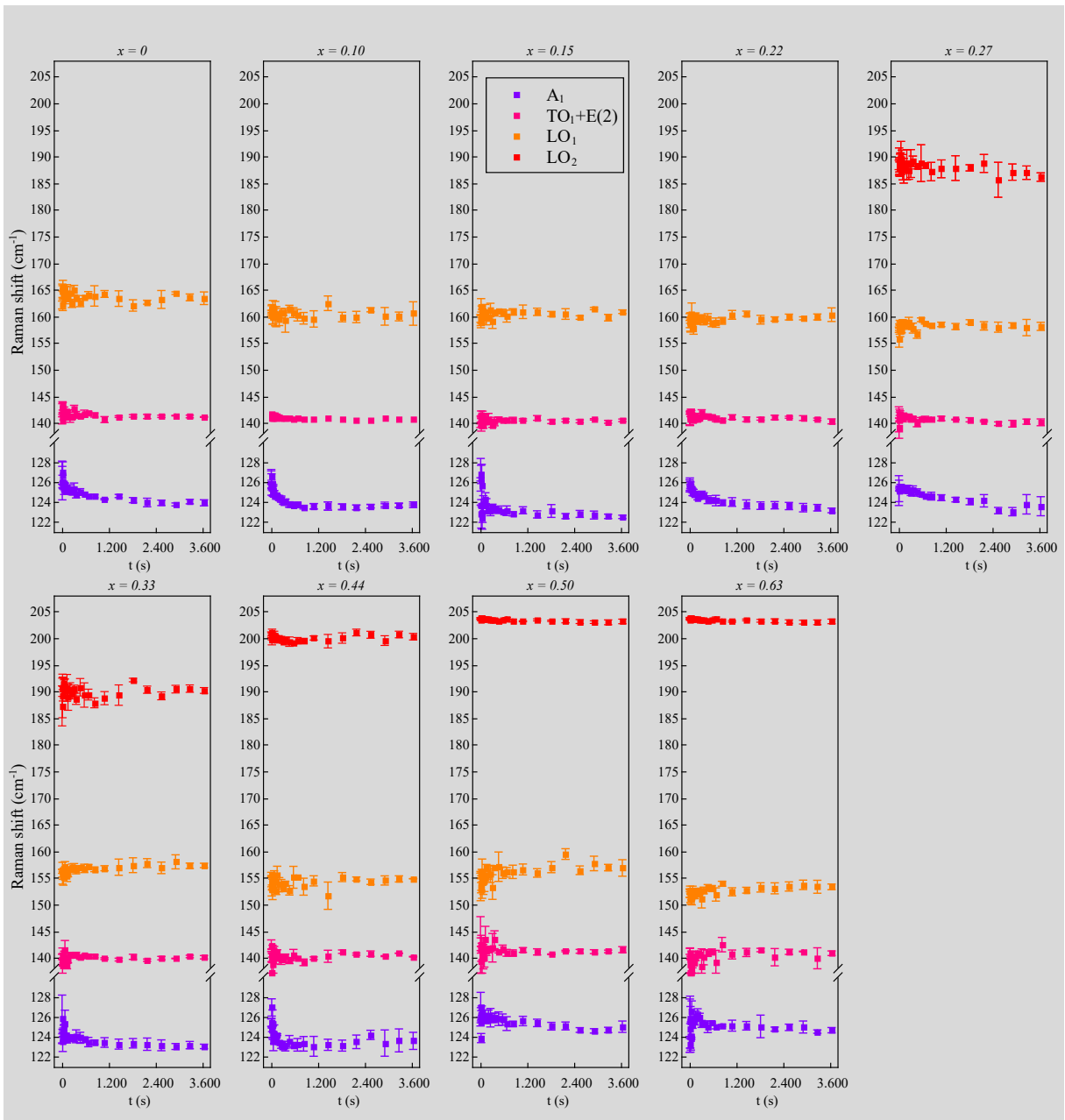


Figura 5.11: Posição do pico Raman (deslocamento Raman) ao longo do tempo dos modos ativos Raman $A_1(\text{Te}) \approx 123 \text{ cm}^{-1}$, $\text{TO}_1(\text{CdTe}) + \text{E}(2)(\text{Te}) \approx 141 \text{ cm}^{-1}$, $\text{LO}_1(\text{CdTe}) \approx 167 \text{ cm}^{-1}$ e $\text{LO}_2(\text{MnTe}) \approx 195 \text{ cm}^{-1}$. Para diferentes concentrações de manganês x medidas em laser de linha de 514 nm.

inalteradas ao longo do tempo em todas as amostras, como mostrado na Figura 5.13.

A evolução das intensidades dos modos A_1 e $\text{E}(2)$ do telúrio é consistente com a fotorientação de precipitados de Te cristalino distribuídos aleatoriamente na superfície das amostras, remanescentes do crescimento por MBE [38]. Análises de ARPR realizadas antes do crescimento fotoinduzido revelam a natureza policristalina do telúrio em filmes de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crescidos por MBE. Conforme mostrado na Figura D.1, no

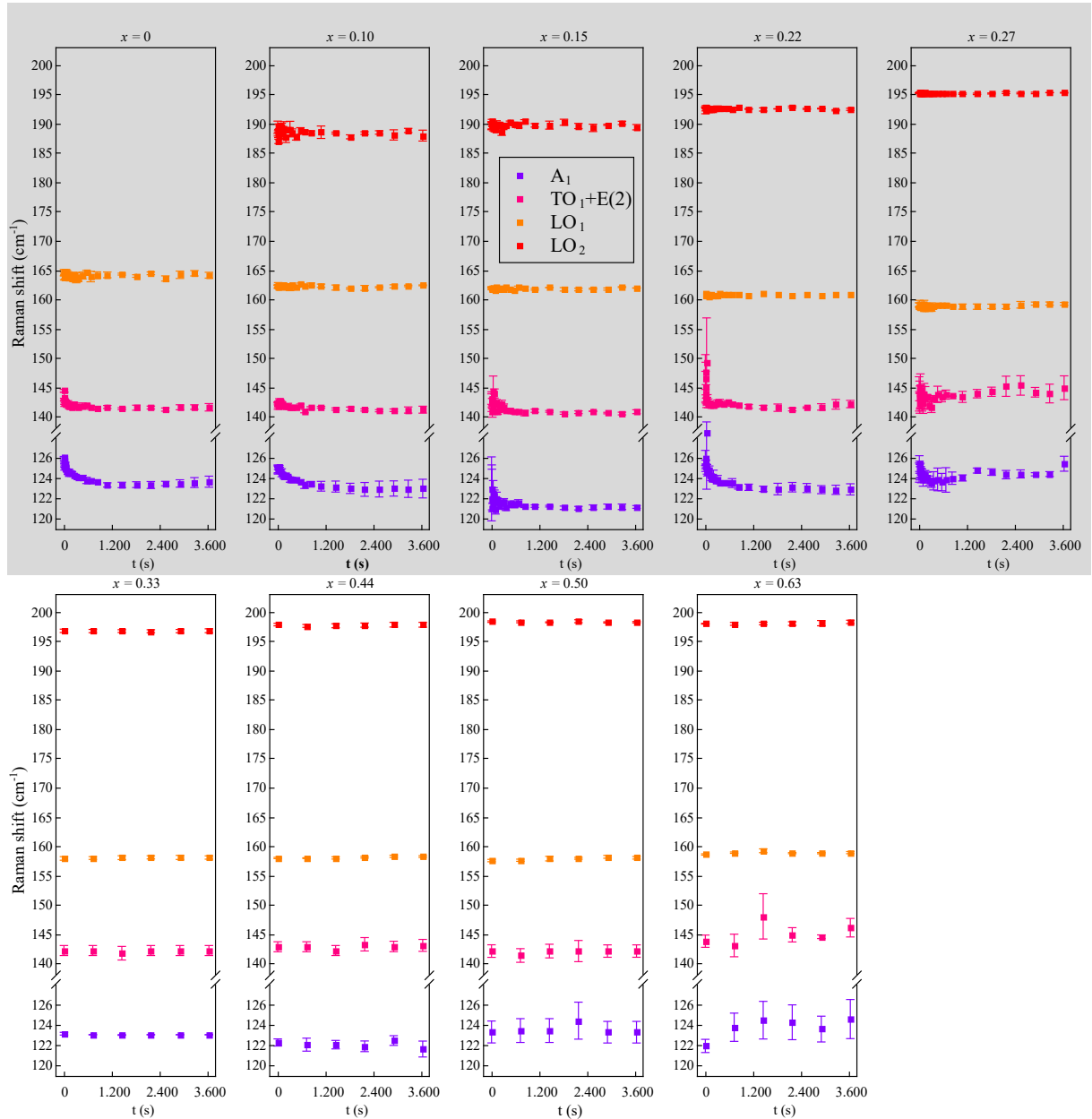


Figura 5.12: Posição do pico Raman (deslocamento Raman) ao longo do tempo dos modos ativos Raman $A_1(\text{Te}) \approx 123 \text{ cm}^{-1}$, $\text{TO}_1(\text{CdTe}) + \text{E}(2)(\text{Te}) \approx 141 \text{ cm}^{-1}$, $\text{LO}_1(\text{CdTe}) \approx 167 \text{ cm}^{-1}$ e $\text{LO}_2(\text{MnTe}) \approx 195 \text{ cm}^{-1}$. Para diferentes concentrações de manganês x medidas em laser de linha de 633 nm.

apêndice D, as intensidades dos picos Raman A_1 e $\text{E}(2)$ não exibem a simetria angular típica da fase trigonal do Te [38, 111]. Medidas de Raman polarizado nas direções horizontal (HH) e vertical (VV), após iluminar a matriz com luz polarizada na direção horizontal (H) (Figura 5.14a), demonstram que o eixo c das cadeias t -Te se torna orientado perpendicularmente à polarização da luz incidente durante a excitação (Figura 5.14b). Após a excitação, no espectro HH, as bandas em 123 cm^{-1} e 141 cm^{-1} são mais intensas do que no espectro VV (Figura 5.14b). De acordo com as regras de seleção para o grupo espacial D_3^4 ,

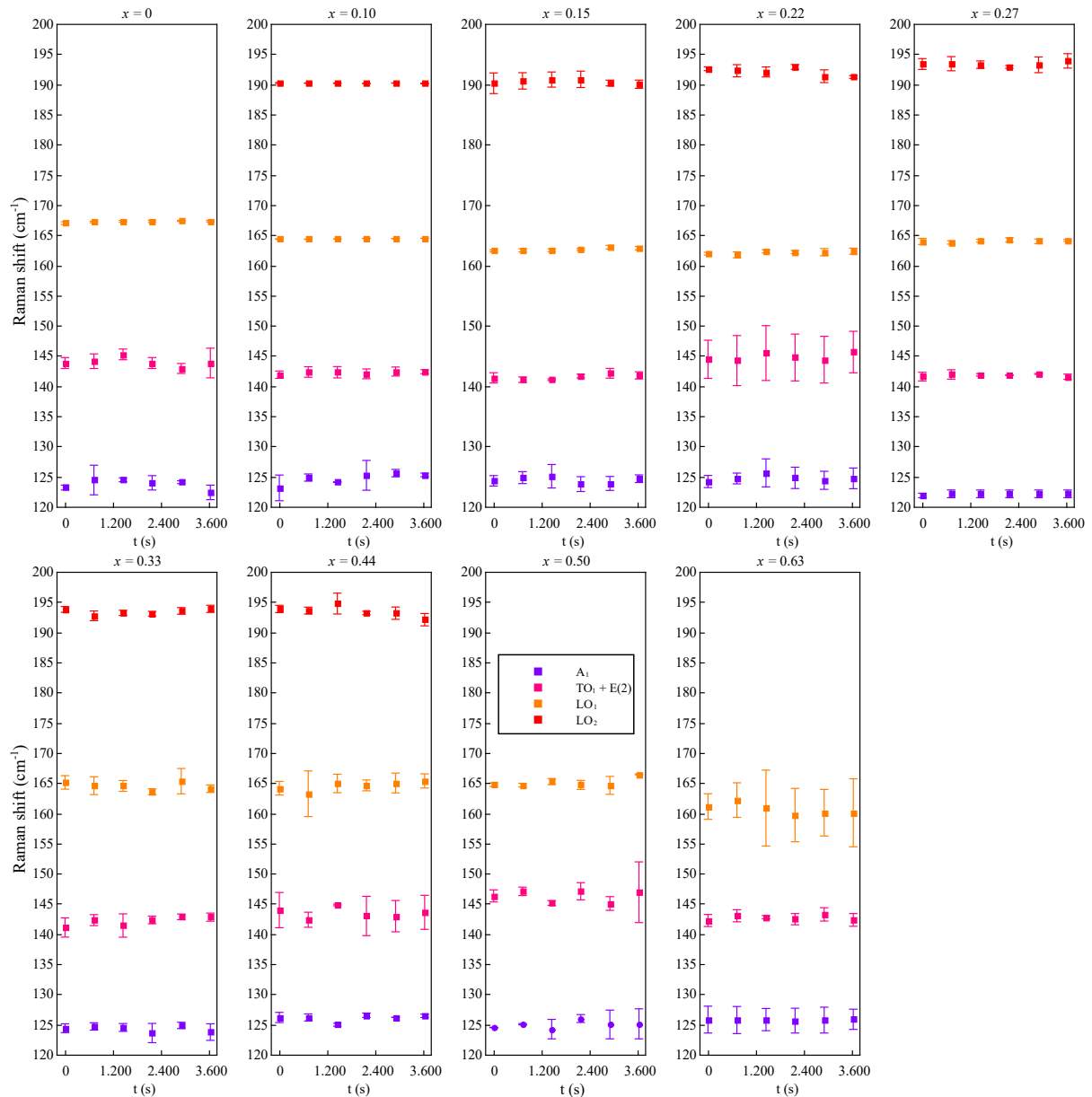


Figura 5.13: Posição do pico Raman (deslocamento Raman) ao longo do tempo dos modos ativos Raman $A_1(\text{Te}) \approx 123 \text{ cm}^{-1}$, $\text{TO}_1(\text{CdTe}) + \text{E}(2)(\text{Te}) \approx 141 \text{ cm}^{-1}$, $\text{LO}_1(\text{CdTe}) \approx 167 \text{ cm}^{-1}$ e $\text{LO}_2(\text{MnTe}) \approx 195 \text{ cm}^{-1}$. Para diferentes concentrações de manganês x medidas em laser de linha de 785 nm.

os modos $A_1(\text{Te})$ e $\text{E}(2)(\text{Te})$ são mais intensos quando as polarizações da luz incidente e espalhada são paralelas entre si e perpendiculares ao eixo c do $t\text{-Te}$ [68]. Portanto, assim como discutido anteriormente para o MoTe_2 , as cadeias de telúrio se cristalizam com o eixo c perpendicular à polarização da luz incidente.

A cinética de crescimento do telúrio cristalino pode ser investigada em termos da intensidade do pico Raman associado ao modo A_1 do $t\text{-Te}$, normalizada pela intensidade do pico Raman de CdTe (LO_1), expressa pela razão $R(t) = I_{\text{Te}(A_1)}(t)/I_{\text{CdTe}(\text{LO}_1)}(t)$,

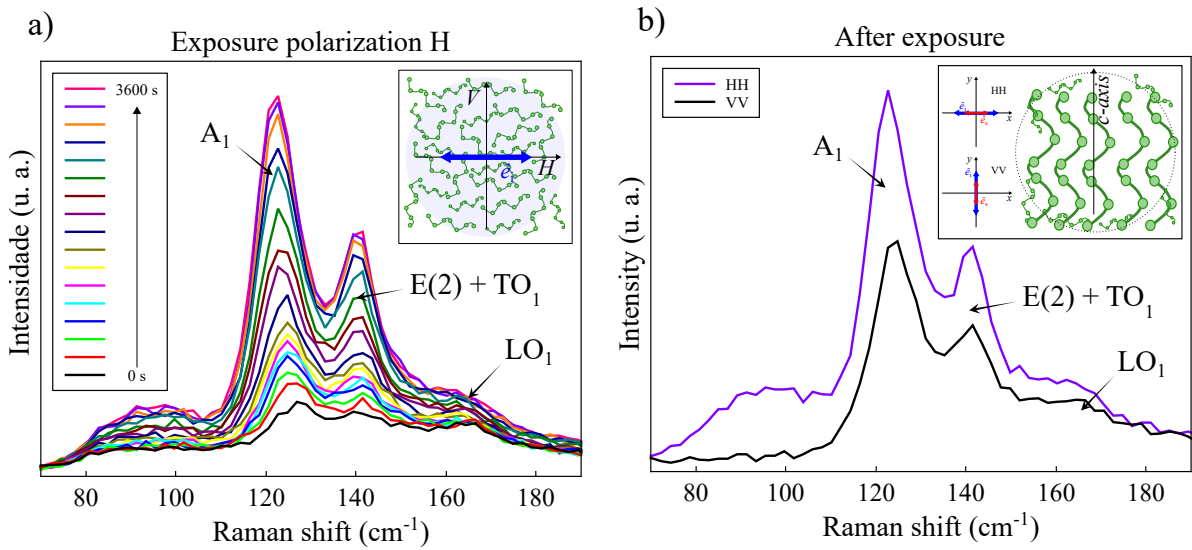


Figura 5.14: a) Evolução temporal dos espectros durante a exposição à luz polarizada horizontalmente. (Insero: laser focando na superfície dos filmes polarizados na direção H horizontal. Inicialmente, as cadeias de telúrio são desorientadas na superfície dos filmes). b) Análise Raman conduzida após a exposição usando polarizações HH e VV. No espectro HH, as bandas em 122 cm^{-1} e 141 cm^{-1} são mais intensas do que no espectro VV. (Inserção: Configuração de medidas Raman usando polarizações HH e VV. Representação das cadeias Te orientadas com o eixo c perpendicular à polarização da luz incidente após excitação). Medidas Raman polarizadas foram realizadas usando uma linha de laser de excitação polarizada de $514,5 \text{ nm}$ focada através de uma objetiva de $50\times$ com uma abertura numérica de $0,75$. Os espectros foram coletados em temperatura ambiente com uma densidade de potência de $0,5 \text{ mW}\mu\text{m}^{-2}$, com 1 acumulação de 20 s .

conforme mostrado na Figura 5.15. O processo de cristalização fotoinduzida foi quantificado em vários pontos na superfície das amostras durante um período de exposição à luz de 3600 segundos (1h). Na linha de laser de 514 nm ($2,41 \text{ eV}$), a evolução da intensidade do modo A_1 do Te é observada para todas as amostras (Figura 5.15a). No comprimento de onda de excitação de 633 nm ($1,96 \text{ eV}$), o aumento da razão $R(t)$ ocorre até $x = 0,27$, após o qual o fenômeno é suprimido e $R(t)$ se aproxima de zero (Figura 5.15b). Para $\lambda_{\text{exc}} = 785 \text{ nm}$ ($1,58 \text{ eV}$), nenhum aumento significativo em $R(t)$ é notado, como mostrado na Figura 5.15c.

A supressão da fotocristalização pode ser expressa pela variação percentual de $R(t)$ normalizada por seu valor inicial, expressa como $\Delta R/R_0 = (R_{\text{max}} - R_0)/R_0$, onde $R_{\text{max}} = \max[R(t)]$ e $R_0 = R(t = 0)$. Na Figura 5.16a é mostrado $\Delta R/R_0$ em função da concentração de manganês x para os três comprimentos de onda de excitação. A supressão do fenômeno pode ser entendida em termos da energia dos lasers incidentes e da energia de gap do material, conforme esquematizado na Figura 5.16b. Para $\lambda_{\text{exc}} = 514 \text{ nm}$, os fótons

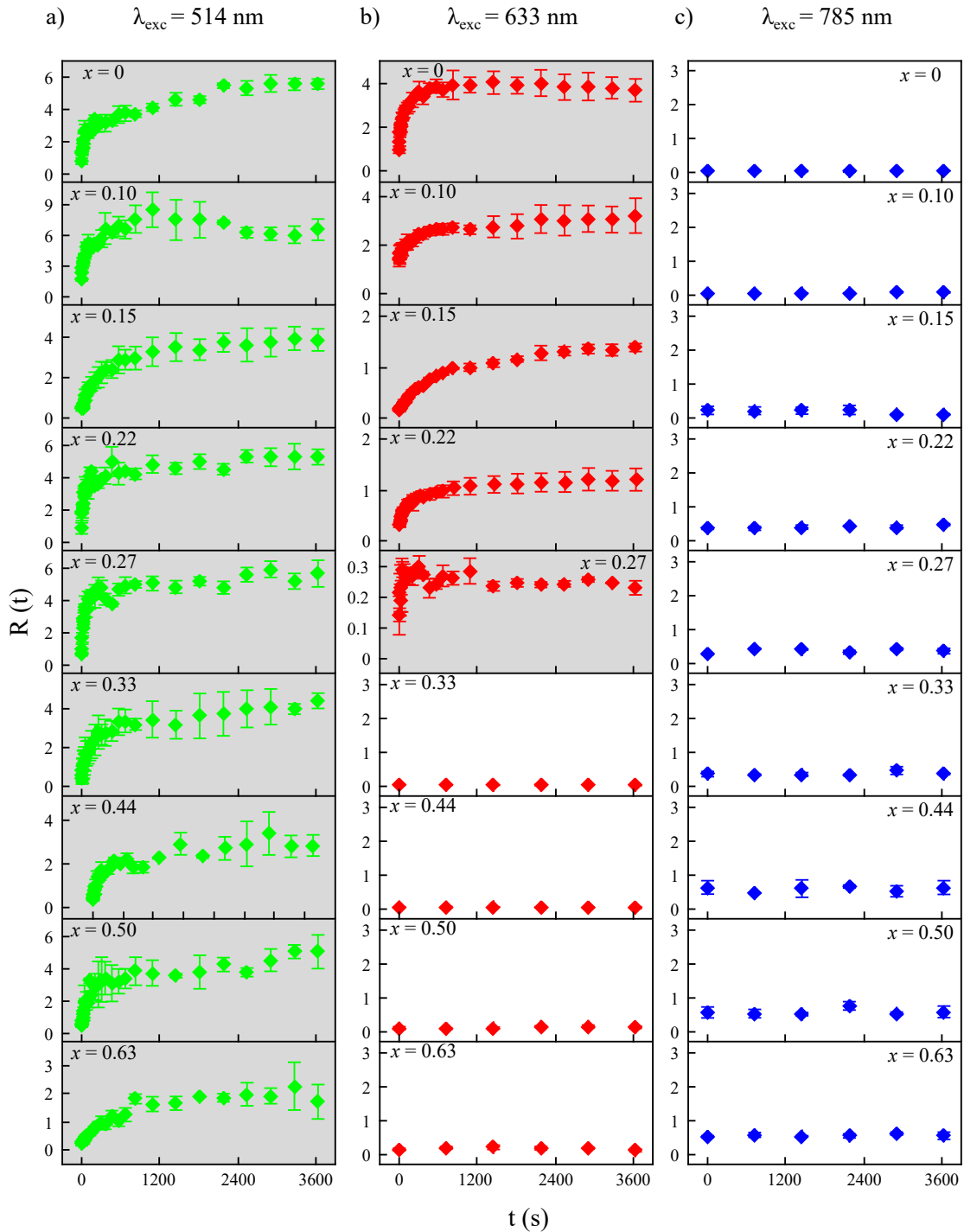


Figura 5.15: $R(t)$ vs. t para diferentes concentrações de manganês x em linhas de laser a) 785, b) 633 e c) 514 nm.

incidentes possuem energia da ordem 2,41 eV, superior ao *gap* de todas as amostras. Dessa forma, os fótons são absorvidos e promovem a excitação de elétrons da banda de valência para banda de condução. De fato, fenômenos fotoinduzidos em semicondutores estão associados a produção e migração de portadores de carga foto gerados [65]. Nesta situação, no $\lambda_{\text{exc}} = 514$ nm, é observado um valor expressivo de $\Delta R/R_0$ para todos os filmes. Para

$\lambda_{exc} = 633$ nm a variação percentual $\Delta R/R_0$ é significativa até $x = 0,27$. A partir de $x = 0,33$ se torna nula, pois a energia dos fótons incidente 1,96 eV torna-se próxima e inferior ao *gap* de energia da matriz semicondutora. Neste caso os fótons atravessam os filmes sem absorção por transição entre as bandas e, portanto, sem a formação de pares de portadores de carga elétrica foto gerado (Figura 5.16b). Para $\lambda_{exc} = 785$ nm, os fótons incidentes possuem energia (1,58 eV) próxima e inferior ao *gap* das amostras (Figura 5.16b). Dessa forma, $\Delta R/R_0$ é próxima a zero, e o fenômeno de fotocristalização é suprimido em todas as frações molares de manganês (Figura 5.16a). Conforme dito no Capítulo 4, a ligação Te-Te possui energia (1,54 eV) próxima à energia do $\lambda_{exc} = 785$ nm. Portanto, em função do material não absorver energia na linha de 785 nm, não ocorre cristalização. Os resultados demonstram que a fotocristalização do telúrio ocorre somente quando a energia do laser incidente é maior que o *gap* de energia da matriz semicondutora de $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

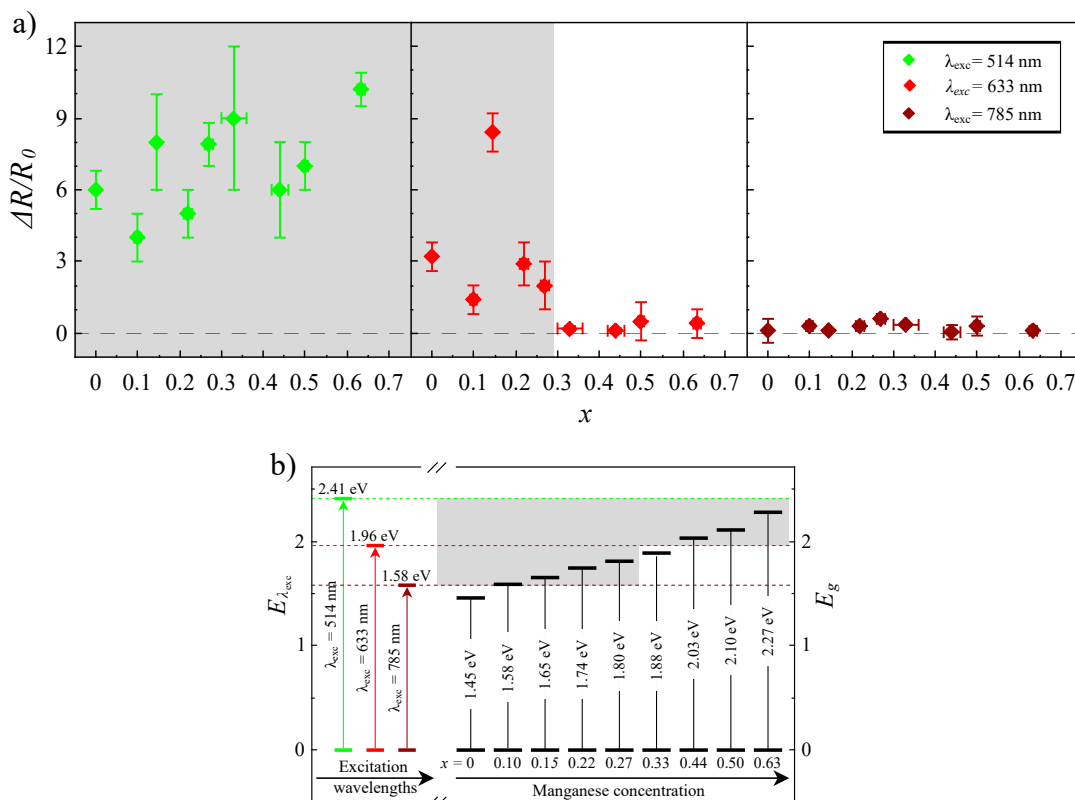


Figura 5.16: a) $\Delta R/R_0$ como uma função das concentrações de manganês x . Para linhas de laser 514, 633 e 785nm, respectivamente. b) Diagrama de energia de interação dos fótons incidentes, para os diferentes comprimentos de onda, com os filmes semicondutores de $Cd_{1-x}Mn_xTe$, com energia de *gap* expressa por $[E_{g(x)} = 1.303x + 1.458]$ [121].

Conforme já discutido anteriormente, o fenômeno de fotocristalização é consistente com a teoria geral de cristalização de Kolmogorov, Johnson, Mehl e Avrami (KJMA), que descreve a cinética de cristalização com base Equação de Avrami (Equação 4.6). Para matriz de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ a fração de volume do telúrio durante o crescimento pode ser estimado como $\alpha(t) = R(t)/R_{\max}$. Os parâmetros β e κ podem ser obtidos ajustando o modelo aos dados experimentais $\alpha(t)$ vs t por meio da Equação 4.6, como exposto na Figura 5.17. Na Figura 5.18 é mostrado β em função das concentrações de manganês x . Encontra-se β próximo a 0,5 para todas as amostras. Esse valor é consistente com o crescimento unidimensional controlado por difusão, que está associado à estrutura em forma de cadeia helicoidal do t -Te [8, 46, 47]. Os valores de κ obtidos para as linhas de laser de 633 e 514 nm são exibidos na Fig. 5.19. Observa-se a constante cinética κ se torna mais lenta a medida que a concentração de manganês aumenta. Na amostra de $x = 0,27$ para o laser de 633 nm é observado um desvio desse comportamento no valor

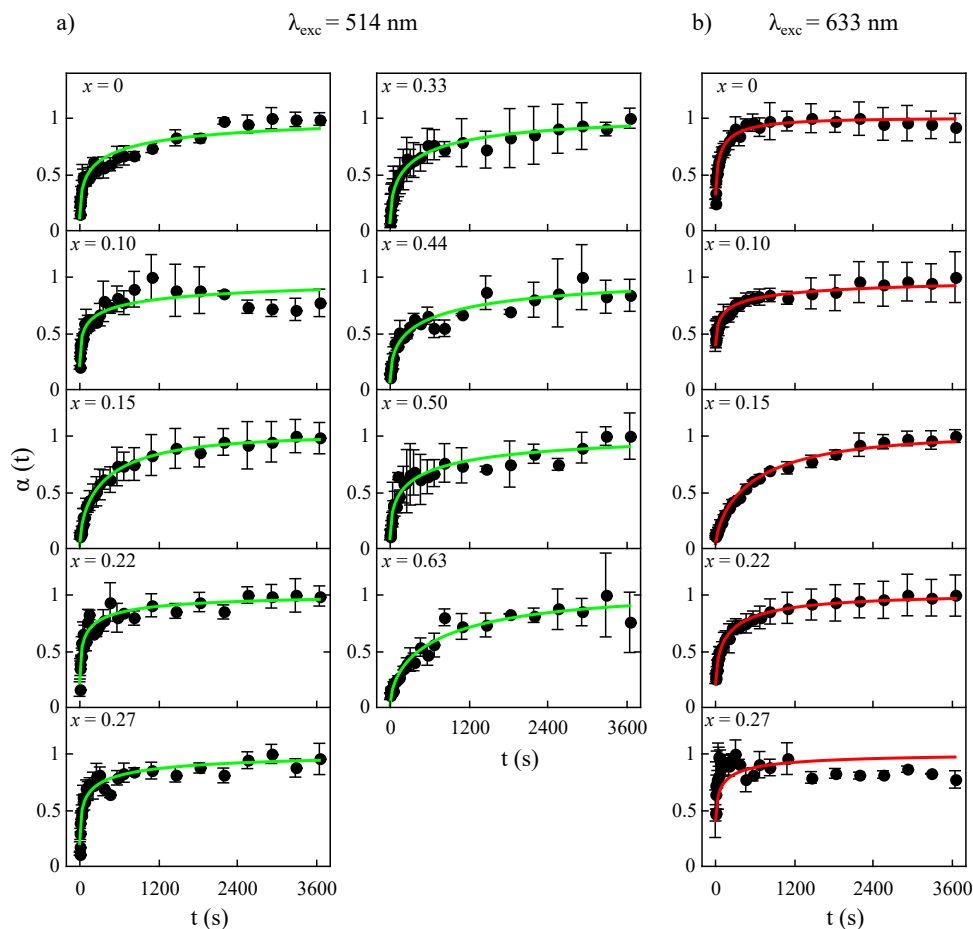


Figura 5.17: Fração $\alpha(t)$ vs. t ajustada pela Equação 4.6 denotada por linhas contínuas. Para concentrações de manganês x em que ocorre crescimento fotoinduzido, medido em a) 514 e b) 633 nm..

de κ , em função da mudança de comportamento que ocorrer neste comprimento de onda de excitação, no qual da transição de $x = 0,27$ para $x = 0,33$, em diante, não se observa mais cristalização fotoinduzida. Além dos ajustes apresentados na Figura 5.17, realiza-se a linearização da fração $\alpha(t)$ vs t (Figura D.2) e ajustando os pontos conforme relação linear $\ln[-\ln(1 - \alpha(t))] = \beta \ln(t) + \beta \ln(\kappa)$. Por este procedimento foram encontrados os mesmos valores de β próximo a 0,5 (Figura D.3), e κ também exibe o mesmo comportamento (Figura D.4).

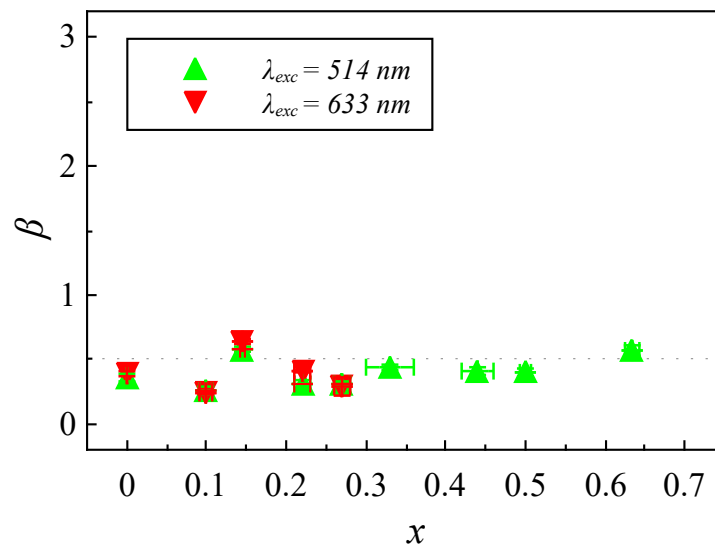


Figura 5.18: Expoentes β em função das concentrações de manganês x , medidas em 514 e 633 nm.

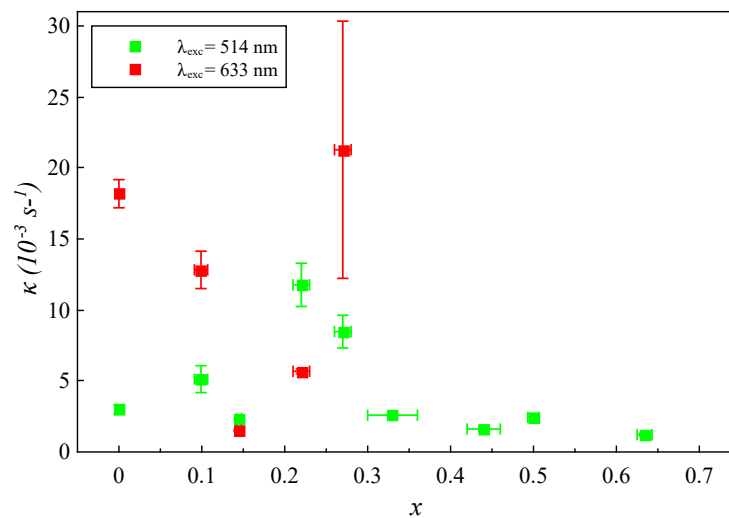


Figura 5.19: Constante cinética κ em função das concentrações de manganês x , medidas em 514 e 633 nm.

Conclusões e perspectivas

Neste trabalho, foi investigada a fotocristalização do telúrio em uma matriz semimetálica de MoTe_2 crescida por telurização isotérmica do óxido de molibdênio em um sistema de CSS. O mesmo fenômeno foi investigado em matriz semicondutora de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ crescida por MBE. A partir de investigações de espectroscopia Raman, o estudo foi capaz de mostrar que a exposição prolongada à luz linearmente polarizada promove o crescimento da fase trigonal do telúrio. A cinética da transformação de fase apresentada aqui, descrita pela evolução temporal das intensidades dos modos de fônons associados ao telúrio trigonal, é consistente com a teoria KJMA para cristalização. Os parâmetros cinéticos obtidos sugerem que a cristalização fotoinduzida corresponde a um processo de crescimento controlado por difusão. Com base no expoente de Avrami identificado para a matriz $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$, um modelo de difusão mais específico foi aplicado. Este modelo, obtido por formalismo de Equação Mestre, considera a presença prévia de cristais de telúrio na superfície do material no instante inicial, e que a dinâmica inclui tanto a associação quanto a dissociação de cadeias de telúrio na cinética de crescimento. Usando microscopia de força atômica mostrou-se que a distribuição de alturas dos cristais de telúrio desempenha um papel importante na taxa de crescimento fotoinduzida. Observou-se que a cristalização fotoinduzida é mais rápida nas amostras com distribuição de tamanhos de precipitados de telúrio mais heterogênea. Na matriz semicondutora foi demonstrado que o processo de fotocristalização é suprimido quando a energia de *gap* do $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ é próxima ao comprimento de onda de excitação. O crescimento de filmes de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ com diferentes concentrações de manganês permitiu ajustar o *gap* de energia da matriz.

Como perspectiva futura, planeja-se efetuar a síntese de outras matrizes à base de telúrio e explorar o fenômeno de fotocristalização do telúrio. Além disso,

pretende-se realizar investigações da estrutura microscópica formada durante o crescimento fotoinduzido, por meio de técnicas de espectroscopia local, como a espectroscopia de tunelamento (STS), bem como usar a técnica de difração de elétrons retroespalhados (EBSD), de modo a obter uma melhor compreensão da dimensionalidade do cristal formado na superfície da matriz. Ademais, pretende-se realizar caracterizações dos espalhamentos Raman Stokes e anti-Stokes para avaliar efeitos de temperatura no processo de fotocristalização. Finalmente, pretende-se estudar fenômenos de cristalização induzidas por elétrons, usando o próprio feixe de elétrons primário do microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Adicionalmente, pode ser feito o uso de simulações para obter um melhor entendimento ao nível microscópico do fenômeno de fotocristalização, modelando as interações e os mecanismos envolvidos no processo, assim como a difusão dos monômeros do sistema. A análise das influências das distribuições de tamanhos de precipitados de Te na superfície da matriz e da sua energia de *gap* na dinâmica da cristalização fotoinduzida, também pode ser obtida por meio de técnicas de simulação. Visa-se investigar qual a energia depositada pelo laser para que o fenômeno aconteça, assim como quais são as menores estruturas do sistema (monômeros), e como esses agregados interagem com os mais próximos (ou com todos da estrutura).

Bibliografia

- [1] R. Mas-Balleste, C. Gomez-Navarro, J. Gomez-Herrero, and F. Zamora, “2D materials: to graphene and beyond,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 1, pp. 20–30, 2011.
- [2] H. Qiao, H. Liu, Z. Huang, R. Hu, Q. Ma, J. Zhong, and X. Qi, “Tunable Electronic and Optical Properties of 2D Monoelemental Materials Beyond Graphene for Promising Applications,” *Energy & Environmental Materials*, vol. 4, no. 4, pp. 522–543, 2021.
- [3] G. Fiori, F. Bonaccorso, G. Iannaccone, T. Palacios, D. Neumaier, A. Seabaugh, S. K. Banerjee, and L. Colombo, “Electronics based on two-dimensional materials,” *Nature Nanotechnology*, vol. 9, no. 10, pp. 768–779, 2014.
- [4] D. Somvanshi and S. Jit, “Advances in 2D materials based mixed-dimensional heterostructures photodetectors: Present status and challenges,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 164, p. 107598, 2023.
- [5] G. Faraone, E. Balduzzi, C. Martella, C. Grazianetti, A. Molle, and E. Bonera, “Thickness determination of anisotropic van der Waals crystals by Raman spectroscopy: The case of black phosphorus,” *Nanotechnology*, vol. 31, no. 41, p. 415703, 2020.
- [6] F. Bonaccorso, Z. Sun, T. Hasan, and A. C. Ferrari, “Graphene photonics and optoelectronics,” *Nature Photonics*, vol. 4, no. 9, pp. 611–622, 2010.
- [7] T. Mueller, F. Xia, and P. Avouris, “Graphene photodetectors for high-speed optical communications,” *Nature Photonics*, vol. 4, no. 5, pp. 297–301, 2010.

- [8] Y. Du, G. Qiu, Y. Wang, M. Si, X. Xu, W. Wu, and P. D. Ye, “One-Dimensional van der Waals Material Tellurium: Raman Spectroscopy under Strain and Magneto-Transport,” *Nano Letters*, vol. 17, no. 6, pp. 3965–3973, 2017.
- [9] C. Zhao, H. Batiz, B. Yasar, W. Ji, M. C. Scott, D. C. Chrzan, and A. Javey, “Orientated Growth of Ultrathin Tellurium by van der Waals Epitaxy,” *Advanced Materials Interfaces*, vol. 9, no. 5, p. 2101540, 2022.
- [10] G. Qiu, A. Charnas, C. Niu, Y. Wang, W. Wu, and P. D. Ye, “The resurrection of tellurium as an elemental two-dimensional semiconductor,” *npj 2D Materials and Applications*, vol. 6, no. 1, p. 17, 2022.
- [11] A. Von Hippel, “Structure and conductivity in the VI_b group of the periodic system,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 16, no. 4, pp. 372–380, 1948.
- [12] H. Peng, N. Kioussis, and G. J. Snyder, “Elemental tellurium as a chiral *p*-type thermoelectric material,” *Physical Review B*, vol. 89, no. 19, p. 195206, 2014.
- [13] L. Tong, X. Huang, P. Wang, L. Ye, M. Peng, L. An, Q. Sun, Y. Zhang, G. Yang, Z. Li, *et al.*, “Stable mid-infrared polarization imaging based on quasi-2D tellurium at room temperature,” *Nature Communications*, vol. 11, no. 1, p. 2308, 2020.
- [14] Z.-D. Shui, S. Wang, Z. Yang, D. Wang, B.-Z. Tian, S. Luo, Z. Wang, and L. Yang, “Polarization-sensitive self-powered tellurium microwire near-infrared photodetector,” *Applied Physics Letters*, vol. 122, no. 10, 2023.
- [15] T. Zheng, M. Yang, Y. Sun, L. Han, Y. Pan, Q. Zhao, Z. Zheng, N. Huo, W. Gao, and J. Li, “A solution-fabricated tellurium/silicon mixed-dimensional van der Waals heterojunction for self-powered photodetectors,” *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 10, no. 18, pp. 7283–7293, 2022.
- [16] T. Zhu, Y. Zhang, X. Wei, M. Jiang, and H. Xu, “The rise of two-dimensional tellurium for next-generation electronics and optoelectronics,” *Frontiers of Physics*, vol. 18, no. 3, p. 33601, 2023.
- [17] E. Chen, W. Xu, J. Chen, and J. Warner, “2D layered noble metal dichalcogenides (Pt, Pd, Se, S) for electronics and energy applications,” *Materials Today Advances*, vol. 7, p. 100076, 2020.

- [18] S. Joseph, J. Mohan, S. Lakshmy, S. Thomas, B. Chakraborty, S. Thomas, and N. Kalarikkal, "A review of the synthesis, properties, and applications of 2D transition metal dichalcogenides and their heterostructures," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 297, p. 127332, 2023.
- [19] X. Song, J. Hu, and H. Zeng, "Two-dimensional semiconductors: recent progress and future perspectives," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 1, no. 17, pp. 2952–2969, 2013.
- [20] Y. Qi, P. G. Naumov, M. N. Ali, C. R. Rajamathi, W. Schnelle, O. Barkalov, M. Hanfland, S.-C. Wu, C. Shekhar, Y. Sun, *et al.*, "Superconductivity in Weyl semimetal candidate MoTe_2 ," *Nature Communications*, vol. 7, no. 1, p. 11038, 2016.
- [21] Y. Sun, D. Wang, and Z. Shuai, "Indirect-to-Direct Band Gap Crossover in Few-Layer Transition Metal Dichalcogenides: A Theoretical Prediction," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, no. 38, pp. 21866–21870, 2016.
- [22] J. Lai, X. Liu, J. Ma, Q. Wang, K. Zhang, X. Ren, Y. Liu, Q. Gu, X. Zhuo, W. Lu, *et al.*, "Anisotropic Broadband Photoresponse of Layered Type-II Weyl Semimetal MoTe_2 ," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 22, p. 1707152, 2018.
- [23] M. Zhu, Y. Zhao, Q. Feng, H. Lu, S. Zhang, N. Zhang, C. Ma, J. Li, J. Zheng, J. Zhang, *et al.*, "Linear Dichroism and Nondestructive Crystalline Identification of Anisotropic Semimetal Few-Layer MoTe_2 ," *Small*, vol. 15, no. 44, p. 1903159, 2019.
- [24] J. K. Furdyna, "Diluted magnetic semiconductors," *Journal of Applied Physics*, vol. 64, no. 4, pp. R29–R64, 1988.
- [25] S. Ghosh, L. N. Rodrigues, L. G. Moura, and S. O. Ferreira, "Epitaxial growth and characterization of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ films on Si(111) substrates," *Journal of Crystal Growth*, vol. 522, pp. 25–29, 2019.
- [26] J. Furdyna, "Diluted magnetic semiconductors: An interface of semiconductor physics and magnetism," *Journal of Applied Physics*, vol. 53, no. 11, pp. 7637–7643, 1982.

- [27] S. Venugopalan, A. Petrou, R. Galazka, A. Ramdas, and S. Rodriguez, “Raman scattering by phonons and magnons in semimagnetic semiconductors: $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$,” *Physical review B*, vol. 25, no. 4, p. 2681, 1982.
- [28] N. Booth and A. Smith, “Infrared Detectors, 241–248 Goodwin House Publishers,” *New York & Boston*, 1997.
- [29] Y. Cui, A. Bolotnikov, A. Hossain, G. Camarda, A. Mycielski, G. Yang, D. Kochanowska, M. Witkowska-Baran, and R. James, “CdMnTe in X-ray and gamma-ray detection: potential applications,” tech. rep., Brookhaven National Lab.(BNL), Upton, NY (United States), 2008.
- [30] A. Rohatgi, S. Ringel, R. Sudharsanan, P. Meyers, C. Liu, and V. Ramanathan, “Investigation of polycrystalline CdZnTe, CdMnTe, and CdTe films for photovoltaic applications,” *Solar Cells*, vol. 27, no. 1-4, pp. 219–230, 1989.
- [31] A. Mycielski, A. Burger, M. Sowinska, M. Groza, A. Szadkowski, P. Wojnar, B. Witkowska, W. Kaliszek, and P. Siffert, “Is the (Cd, Mn) Te crystal a prospective material for X-ray and γ -ray detectors?,” *physica status solidi (c)*, vol. 2, no. 5, pp. 1578–1585, 2005.
- [32] G. Yang, A. Bolotnikov, L. Li, G. Camarda, Y. Cui, A. Hossain, K. Kim, V. Carcelen, R. Gul, and R. James, “Investigation of Cadmium Manganese Telluride Crystals For Room-Temperature Radiation Detection,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 39, pp. 1053–1057, 2010.
- [33] O. Olusola, M. Madugu, A. Ojo, and I. Dharmadasa, “Development of CdMnTe thin films using electroplating technique for opto-electronic device applications,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, no. 24, pp. 22151–22161, 2020.
- [34] K. Tanaka and K. Shimakawa, *Amorphous chalcogenide semiconductors and related materials*. Springer, 2011.
- [35] S. N. Yannopoulos, “Structure and photo-induced effects in elemental chalcogens: a review on Raman scattering,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, no. 10, pp. 7565–7595, 2020.

- [36] A. Kumar, R. Shukla, A. Kumar, and R. Gupta, "Light induced effects & defects in chalcogenide glassy semiconductors: A review," *Infrared Physics & Technology*, vol. 102, p. 103056, 2019.
- [37] S. Shin, J. Bajaj, L. Moudy, and D. Cheung, "Characterization of Te precipitates in CdTe crystals," *Applied Physics Letters*, vol. 43, no. 1, pp. 68–70, 1983.
- [38] M. A. de Souza, P. V. Sciammarella, L. G. Rizzi, R. N. Maronesi, L. de Moura Guimarães, M. I. N. da Silva, J. C. G. Pérez, and E. N. D. de Araújo, "Effect of the roughness on the photoinduced growth of crystalline tellurium on MoTe₂ matrix," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 983, p. 173830, 2024.
- [39] A. V. Kolobov, P. Fons, and J. Tominaga, "Athermal amorphization of crystallized chalcogenide glasses and phase-change alloys," *physica status solidi (b)*, vol. 251, no. 7, pp. 1297–1308, 2014.
- [40] V. V. Poborchii, A. V. Kolobov, and K. Tanaka, "An *in situ* Raman study of polarization-dependent photocrystallization in amorphous selenium films," *Applied Physics Letters*, vol. 72, no. 10, pp. 1167–1169, 1998.
- [41] V. V. Poborchii, A. V. Kolobov, and K. Tanaka, "Photomelting of selenium at low temperature," *Applied Physics Letters*, vol. 74, no. 2, pp. 215–217, 1999.
- [42] A. Roy, A. V. Kolobov, and K. Tanaka, "Laser-induced suppression of photocrystallization rate in amorphous selenium films," *Journal of Applied Physics*, vol. 83, no. 9, pp. 4951–4956, 1998.
- [43] L. Zhou, A. Zubair, Z. Wang, X. Zhang, F. Ouyang, K. Xu, W. Fang, K. Ueno, J. Li, T. Palacios, *et al.*, "Synthesis of high-quality large-area homogenous 1T'-MoTe₂ from chemical vapor deposition," *Advanced materials*, vol. 28, no. 43, pp. 9526–9531, 2016.
- [44] L. Zhou, K. Xu, A. Zubair, A. D. Liao, W. Fang, F. Ouyang, Y.-H. Lee, K. Ueno, R. Saito, T. Palacios, *et al.*, "Large-Area Synthesis of High-Quality Uniform Few-Layer MoTe₂," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 37, pp. 11892–11895, 2015.

- [45] T. Soares, L. N. Rodrigues, L. Moura, S. Ferreira, S. Mello, P. Sciammarella, G. Massardi, and E. Araujo, “Effect of Mn concentration on the polar optical phonons frequencies in $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ thin films,” *Applied Physics Letters*, vol. 123, no. 7, 2023.
- [46] D. Kashchiev, *Nucleation: Basic Theory with Applications*. Butterworth & Heinemann, 2000.
- [47] P. V. Sciammarella, M. Almeida de Souza, L. de Moura Guimarães, M. I. Nogueira da Silva, J. C. González Pérez, L. Gutierrez Rizzi, and E. N. Duarte Araujo, “Photoinduced growth of the crystalline phase of tellurium on a 1T'- MoTe_2 matrix,” *Journal of Applied Physics*, vol. 135, no. 2, 2024.
- [48] Y. Peter and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [49] A. D. G. Rodrigues and J. C. Galzerani, “Infrared, Raman and photoluminescence spectroscopies: potentialities and complementarities,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 34, p. 4309, 2013.
- [50] C. V. Raman and K. S. Krishnan, “A new type of secondary radiation,” *Nature*, vol. 121, no. 3048, pp. 501–502, 1928.
- [51] O. Sala, *Fundamentos da espectroscopia raman no infravermelho*. São Paulo: Universidade Estadual Paulista, 1996.
- [52] L. G. de Moura, *Perfis de espalhamento Raman ressonante em estruturas unidimensionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmemente enriquecidos*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, 2011.
- [53] L. G. d. O. L. Cançado, *Raman spectroscopy of nanographites*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, 2006.
- [54] C. F. Leite, *Estudo de Elétrons e Fônons em nanotubos de carbono por espalhamento raman ressonante*. PhD thesis, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, 2005.

- [55] D. C. Harris and M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy: An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy*. Courier Corporation, 1989.
- [56] D. Tuschel, “Practical Group Theory and Raman Spectroscopy, Part I: Normal Vibrational Modes,” *Spectroscopy*, vol. 29, no. 2, pp. 14–21, 2014.
- [57] A. Jorio, M. S. Dresselhaus, R. Saito, and G. Dresselhaus, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. John Wiley & Sons, 2011.
- [58] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio, *Applications of Group Theory to the Physics of Solids*. Springer New York, 2008.
- [59] G. Arfken and H. H. Weber, *Física Matemática: Métodos Matemáticos para Engenharia e Física*. Elsevier, 2007.
- [60] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and A. Jorio, *Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [61] D. Tuschel, “Practical Group Theory and Raman Spectroscopy, Part II: Application of Polarization,” *Spectroscopy*, vol. 29, no. 3, pp. 15–22, 2014.
- [62] P. W. Atkins, M. S. Child, and C. S. G. Phillips, *Tables for Group Theory*. Oxford: Oxford University Press, 1970.
- [63] X.-L. Liu, X. Zhang, M.-L. Lin, and P.-H. Tan, “Different angle-resolved polarization configurations of Raman spectroscopy: A case on the basal and edge plane of two-dimensional materials,” *Chinese Physics B*, vol. 26, no. 6, p. 067802, 2017.
- [64] B. Xu, N. Mao, Y. Zhao, L. Tong, and J. Zhang, “Polarized Raman Spectroscopy for Determining Crystallographic Orientation of Low-Dimensional Materials,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 12, no. 31, pp. 7442–7452, 2021.
- [65] P. V. S. Maia, “Efeitos fotoinduzidos em filmes de CdTe sob medidas micro Raman,” Master’s thesis, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brasil, 2016.
- [66] E. Vargis, Y.-W. Tang, D. Khabele, and A. Mahadevan-Jansen, “Near-infrared Raman Microspectroscopy Detects High-risk Human Papillomaviruses,” *Translational Oncology*, vol. 5, no. 3, pp. 172–179, 2012.

- [67] R. H. Asendorf, "Space Group of Tellurium and Selenium," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 27, no. 1, pp. 11–16, 1957.
- [68] H. Wang, Y. Mao, I. M. Kislyakov, N. Dong, C. Chen, and J. Wang, "Anisotropic Raman scattering and intense broadband second-harmonic generation in tellurium nanosheets," *Optics Letters*, vol. 46, no. 8, pp. 1812–1815, 2021.
- [69] E. Gibney, "The super materials that could trump graphene.," *Nature*, vol. 522, no. 7556, 2015.
- [70] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, and A. Kis, "Single-layer MoS₂ transistors," *Nature Nanotechnology*, vol. 6, no. 3, pp. 147–150, 2011.
- [71] H. Yang, S. W. Kim, M. Chhowalla, and Y. H. Lee, "Structural and quantum-state phase transitions in van der Waals layered materials," *Nature Physics*, vol. 13, no. 10, pp. 931–937, 2017.
- [72] Q. Song, H. Wang, X. Pan, X. Xu, Y. Wang, Y. Li, F. Song, X. Wan, Y. Ye, and L. Dai, "Anomalous in-plane anisotropic Raman response of monoclinic semimetal 1T'-MoTe₂," *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 1758, 2017.
- [73] X. Ma, P. Guo, C. Yi, Q. Yu, A. Zhang, J. Ji, Y. Tian, F. Jin, Y. Wang, K. Liu, *et al.*, "Raman scattering in the transition-metal dichalcogenides of 1T-MoTe₂, T_d-MoTe₂, and T_d-WTe₂," *Physical Review B*, vol. 94, no. 21, p. 214105, 2016.
- [74] Y. Deng, X. Zhao, C. Zhu, P. Li, R. Duan, G. Liu, and Z. Liu, "MoTe₂: Semiconductor or Semimetal?," *ACS Nano*, vol. 15, no. 8, pp. 12465–12474, 2021.
- [75] D. Puotinen and R. Newnham, "The crystal structure of MoTe₂," *Acta Crystallographica*, vol. 14, no. 6, pp. 691–692, 1961.
- [76] B. Mortazavi, G. R. Berdiyrov, M. Makaremi, and T. Rabczuk, "Mechanical responses of two-dimensional MoTe₂; pristine 2H, 1T and 1T' and 1T'/2H heterostructure," *Extreme Mechanics Letters*, vol. 20, pp. 65–72, 2018.
- [77] E. Sánchez-Montejo, G. Santana, A. Domínguez, L. Huerta, L. Hamui, M. López-López, H. Limborço, F. Matinaga, M. da Silva, A. de Oliveira, *et al.*, "Phase stability

- in MoTe_2 prepared by low temperature Mo tellurization using close space isothermal Te annealing,” *Materials Chemistry and Physics*, vol. 198, pp. 317–323, 2017.
- [78] T. C. Soares, “Efeito da concentração de Manganês na frequência dos fônons ópticos polares em ligas de CdMnTe ,” Master’s thesis, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brasil, 2023.
- [79] R. Frerichs, “The photo-conductivity of "incomplete phosphors",” *Physical Review*, vol. 72, no. 7, p. 594, 1947.
- [80] S. F. C. d. Silva, “Caracterização ótica de filmes finos de CdMnTe crescidos pela técnica de epitaxia por feixe molecular,” Master’s thesis, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brasil, 2012.
- [81] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Física do estado sólido*. Cengage Learning, 2011.
- [82] J. P. Gomes, “Projeto e construção de um sistema de crescimento epitaxial por feixe molecular,” Master’s thesis, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brasil, 2009.
- [83] Z. Feng, S. Perkowitz, and J. Dubowski, “Raman scattering studies of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ films grown on GaAs by pulsed laser evaporation and epitaxy,” *Journal of applied Physics*, vol. 69, no. 11, pp. 7782–7787, 1991.
- [84] B. A. Dedavid, C. I. Gomes, and G. Machado, *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. EdiPUCRS, 2007.
- [85] A. M. Maliska, “Microscopia eletrônica de varredura e microanálise,” *UFSC, Santa Catarina*, 2004.
- [86] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, “Atomic Force Microscope,” *Physical Review Letters*, vol. 56, no. 9, p. 930, 1986.
- [87] F. V. Costa, “Efeito do recozimento na formação de domínios cristalográficos em filmes finos de telureto de cádmio sintetizados por epitaxia de paredes quentes,” Master’s thesis, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, Brasil, 2020.

- [88] A. A. P. Ferreira and H. Yamanaka, “Microscopia de força atômica aplicada em imunoenaios,” *Química Nova*, vol. 29, no. 9, pp. 137–142, 2006.
- [89] P. S. Herrmann, M. A. da Silva, R. Bernardes F^o, A. E. Job, L. A. Colnago, J. E. Frommer, and L. H. Mattoso, “Scanning force microscopy: a powerful tool on the study of polymers,” *Polímeros*, vol. 7, pp. 51–61, 1997.
- [90] B. Voigtländer, *Atomic force microscopy*. Springer, 2019.
- [91] A. A. d. Silva, *Efeitos topográficos em espectros RBS*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 1999.
- [92] P. Grosfils and J. F. Lutsko, “Impact of Surface Roughness on Crystal Nucleation,” *Crystals*, vol. 11, no. 1, p. 4, 2020.
- [93] C. S. de Almeida, *Aplicação de medidas de rugosidade para a caracterização de imagens de microscopia*. Universidade Estadual de Feira de Santana, 2013.
- [94] W. R. Bowen and T. A. Doneva, “Artefacts in AFM studies of membranes: correcting pore images using fast fourier transform filtering,” *Journal of Membrane Science*, vol. 171, no. 1, pp. 141–147, 2000.
- [95] A. Sikora, T. Gotszalk, R. Szeloch, J. Serafińczuk, G. Józwiak, and P. Szecówka, “Application of FFT transformation for correlation analysis of near field microscopy measurements,” in *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 146, p. 012037, IOP Publishing, 2009.
- [96] J. Dresner and G. Stringfellow, “Electronic processes in the photo-crystallization of vitreous selenium,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 29, no. 2, pp. 303–311, 1968.
- [97] R. Murai, H. Y. Yoshikawa, Y. Takahashi, M. Maruyama, S. Sugiyama, G. Sazaki, H. Adachi, K. Takano, H. Matsumura, S. Murakami, *et al.*, “Enhancement of femtosecond laser-induced nucleation of protein in a gel solution,” *Applied Physics Letters*, vol. 96, no. 4, 2010.
- [98] D. Kashchiev and G. Van Rosmalen, “Nucleation in solutions revisited,” *Crystal Research and Technology*, vol. 38, no. 7-8, pp. 555–574, 2003.

- [99] J. S. Blázquez, F. J. Romero, C. F. Conde, and A. Conde, “A Review of Different Models Derived from Classical Kolmogorov, Johnson and Mehl, and Avrami (KJMA) Theory to Recover Physical Meaning in Solid-State Transformations,” *physica status solidi (b)*, vol. 259, no. 6, p. 2100524, 2022.
- [100] A. N. Kolmogorov, “Bull. Acad. Scis. URSS,” *Phys. Ser*, vol. 3, no. 1, pp. 355–359, 1937.
- [101] W. A. Johnson and R. F. Mehl *Trans. AIME*, vol. 135, pp. 416–458, 1939.
- [102] M. Avrami, “Kinetics of Phase change. I General Theory,” *The Journal of chemical physics*, vol. 7, no. 12, pp. 1103–1112, 1939.
- [103] M. Avrami, “Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 8, no. 2, pp. 212–224, 1940.
- [104] M. Avrami, “Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change. III,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 9, no. 2, pp. 177–184, 1941.
- [105] L. M. Sousa and L. G. Rizzi, “Effects of the concentration of seeds, finite time-dependent supersaturations, and viscosity on the crystallization kinetics of monosodium urate monohydrate,” *Journal of Molecular Modeling*, vol. 30, no. 8, pp. 1–9, 2024.
- [106] T. C. Correra and A. d. C. Frank, “A Equação-Mestra: atingindo o equilíbrio,” *Química Nova*, vol. 34, pp. 346–353, 2011.
- [107] S. Auer and D. Kashchiev, “Insight into the correlation between lag time and aggregation rate in the kinetics of protein aggregation,” *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics*, vol. 78, no. 11, pp. 2412–2416, 2010.
- [108] T. Vasileiadis, V. Dracopoulos, M. Kollia, and S. N. Yannopoulos, “Laser-Assisted Growth of *t*-Te Nanotubes and their Controlled Photo-induced Unzipping to ultrathin core-Te/sheath-TeO₂ Nanowires,” *Scientific Reports*, vol. 3, no. 1, p. 1209, 2013.

- [109] T. Vasileiadis, V. Dracopoulos, M. Kollia, L. Sygellou, and S. N. Yannopoulos, “Synthesis of *t*-Te and *a*-Se nanospheres using continuous wave visible light,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 21, no. 10, p. 218, 2019.
- [110] T. Vasileiadis and S. N. Yannopoulos, “Photo-induced oxidation and amorphization of trigonal tellurium: A means to engineer hybrid nanostructures and explore glass structure under spatial confinement,” *Journal of Applied Physics*, vol. 116, no. 10, 2014.
- [111] S.-Y. Chen, C. H. Naylor, T. Goldstein, A. C. Johnson, and J. Yan, “Intrinsic Phonon Bands in High-Quality Monolayer T’ Molybdenum Ditelluride,” *ACS Nano*, vol. 11, no. 1, pp. 814–820, 2017.
- [112] M. J. Soares, J. C. Lopes, M. C. Carmo, and A. Neves, “Micro-Raman study of laser damage in CdTe,” *physica status solidi (c)*, vol. 1, no. 2, pp. 278–280, 2004.
- [113] M. J. Pelletier, “Quantitative Analysis Using Raman Spectrometry,” *Applied Spectroscopy*, vol. 57, no. 1, pp. 20A–42A, 2003.
- [114] G. Placzek, *The rayleigh and raman scattering*, vol. 526. Lawrence Radiation Laboratory, 1959.
- [115] D. A. Long, “Raman spectroscopy,” *New York*, vol. 1, p. 310, 1977.
- [116] Z.-D. Zhang, C.-L. Ren, M.-L. Tan, Y.-Q. Yang, Y.-R. Yin, C.-Y. Wang, H. Han, and P. Huai, “Migration behavior of tellurium in bcc iron against typical alloying elements: A first-principles study,” *Computational Materials Science*, vol. 181, p. 109571, 2020.
- [117] R. A. Yadav, N. Padma, S. Sen, K. Chandrakumar, H. Donthula, and R. Rao, “Anomalous vibrational behavior of two dimensional tellurium: Layer thickness and temperature dependent Raman spectroscopic study,” *Applied Surface Science*, vol. 531, p. 147303, 2020.
- [118] M. Brodsky, R. Gambino, J. Smith Jr, and Y. Yacoby, “The Raman Spectrum of Amorphous Tellurium,” *physica status solidi (b)*, vol. 52, no. 2, pp. 609–614, 1972.

- [119] J. Stuke, “Review of optical and electrical properties of amorphous semiconductors,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 4, pp. 1–26, 1970.
- [120] M. Kotkata and E. Mahmoud, “Non-isothermal crystallization kinetic studies on amorphous chalcogenide semiconductors,” *Materials Science and Engineering*, vol. 54, no. 2, pp. 163–168, 1982.
- [121] K. Kim, A. Bolotnikov, G. Camarda, G. Yang, A. Hossain, Y. Cui, R. James, J. Hong, and S. Kim, “Energy-gap dependence on the Mn mole fraction and temperature in CdMnTe crystal,” *Journal of Applied Physics*, vol. 106, no. 2, 2009.



Apêndice

Tabela A.1: Os símbolos Mulliken usados para descrever as espécies de simetria de grupos de pontos, incluindo seu significado em relação à simetria molecular [56].

Símbolos Mulliken - Significado das espécies de simetria	
<i>A</i>	Simétrico em relação ao eixo principal de simetria
<i>B</i>	Antissimétrico em relação ao eixo principal de simetria
<i>E</i>	Duplamente degenerado, representação irredutível bidimensional
<i>T</i>	Triplamente degenerado, representação irredutível tridimensional
<i>g</i>	Simétrico em relação a um centro de simetria
<i>u</i>	Antissimétrico em relação a um centro de simetria
1	Antissimétrico em relação a um eixo C_2 perpendicular ao eixo principal, em que não existe tal eixo, o subscrito indica que a reflexão em um plano de simetria σ_v é antissimétrica.
2	Simétrico em relação a um eixo C_2 perpendicular ao eixo principal, em que não existe tal eixo, o subscrito indica que a reflexão em um plano de simetria σ_v é simétrica.
'	Simétrico em relação à reflexão em um plano horizontal de simetria
"	Antissimétrico em relação à reflexão em um plano horizontal de simetria



Apêndice

Tabela B.1: Composição elementar das amostras de Mo_xTe_y para diferentes tempos de telurização t_{Te} , obtidas a partir da análise EDS.

Elemento	$t_{\text{Te}} = 30 \text{ min}$	120 min	150 min	180 min
Mo	1.6 ± 0.08	0.55 ± 0.07	0.67 ± 0.07	0.62 ± 0.07
Te	3.36 ± 0.17	1.32 ± 0.13	1.35 ± 0.13	1.44 ± 0.13
y/x	2.1 ± 0.1	2.4 ± 0.4	2.0 ± 0.3	2.3 ± 0.3

Tabela B.2: Comparação de medidas de rugosidade de superfície R_{rms} obtidas de imagens de microscópio de força atômica (AFM) e aplicando a filtragem de Transformada Rápida de Fourier Bidimensional (2D FFT), descrita na Fig. 5.8. Para t_{Te} de 30 min, 120 min, 150 min e 180 min. Estimamos a rugosidade R_{rms} de $1 \mu\text{m}^2$ regiões na superfície da amostra por meio da média de cinco regiões.

t_{Te}	AFM	Com 2D FFT
	R_{rms} (nm)	R_{rms} (nm)
30 min	12.5 ± 0.2	6.6 ± 0.1
120 min	11.2 ± 0.2	4.3 ± 0.2
150 min	10.2 ± 0.3	2.4 ± 0.2
180 min	9.2 ± 0.1	1.65 ± 0.08

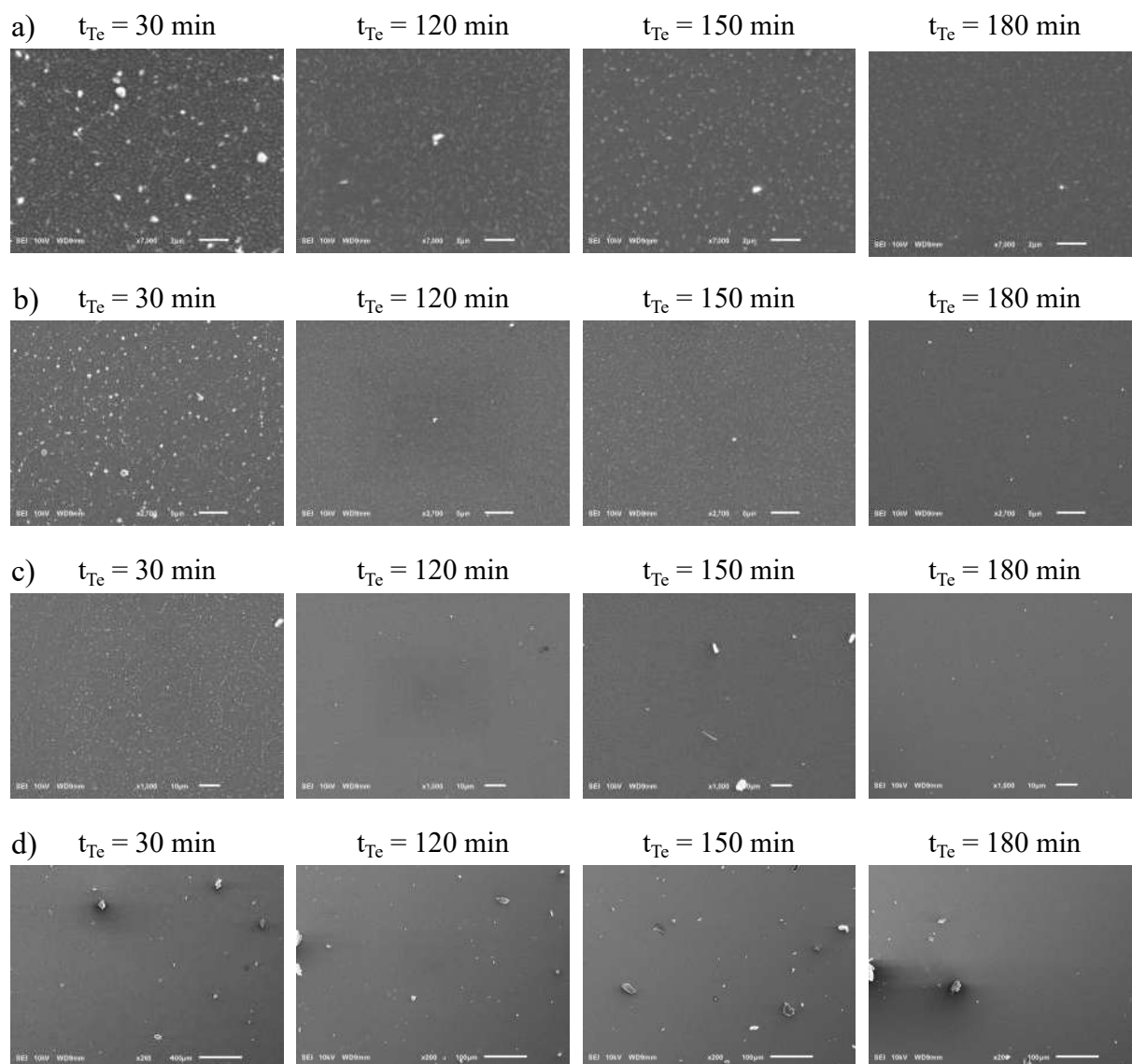


Figura B.1: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de filmes finos de 1T'-MoTe₂ em tempos de telurização de 30 min, 120 min, 150 min e 180 min. a) Aproximação de x7000. b) Aproximação de x2700. c) Aproximação de x1000. d) Aproximação de x200.

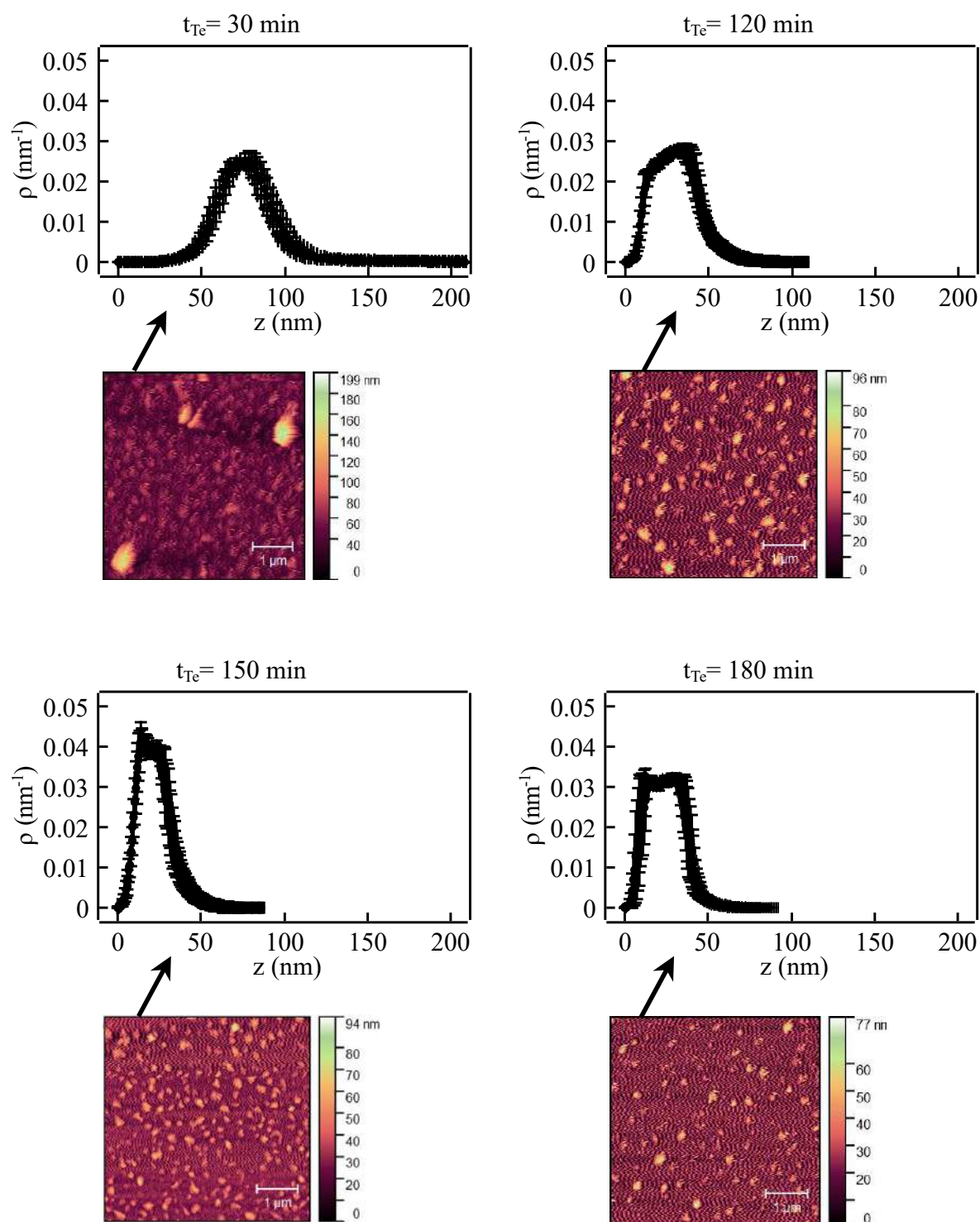


Figura B.2: Distribuição de altura $\rho(z)$ das regiões $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ de filmes finos de $1T'$ - MoTe_2 . Para tempos de telurização de 30 min, 120 min, 150 min e 180 min.

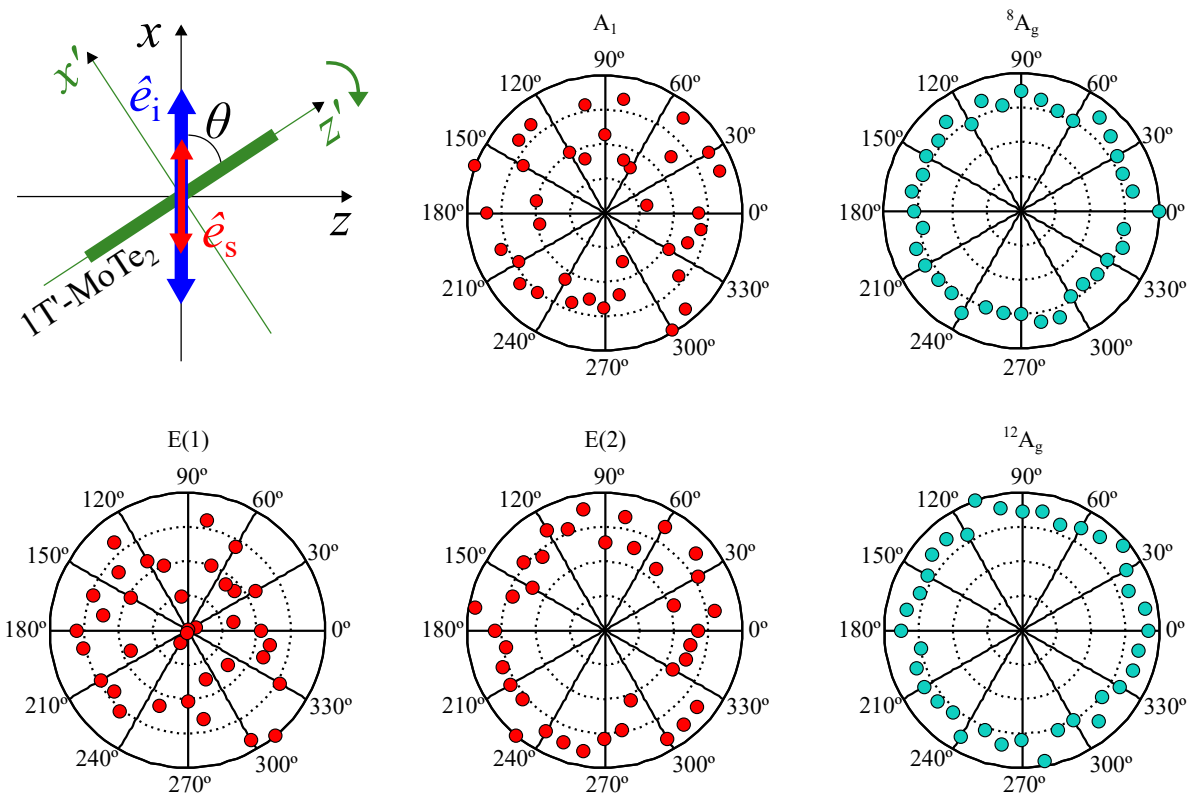


Figura B.3: Gráficos polares das intensidades Raman dependentes de ângulo na configuração de polarização HH. Modos Raman-ativos A_1 , 122 cm^{-1} , $E(1)$, 91 cm^{-1} e $E(2)$, 141 cm^{-1} associados ao telúrio trigonal. Modos Raman-ativos 8A_g , 163 cm^{-1} e ${}^{12}A_g$, 259 cm^{-1} associados ao $1T'$ MoTe_2 . As polarizações da luz incidente (\hat{e}_i) e espalhada (\hat{e}_s) são fixas e paralelas entre si, enquanto a amostra é girada pelo ângulo. As medidas Raman polarizadas com resolução angular foram realizadas usando uma linha de laser de $514,5\text{ nm}$, com uma lente objetiva de $100\times$ com abertura numérica de $0,80$ e uma potência de $1,4\text{ mW}$ na amostra.

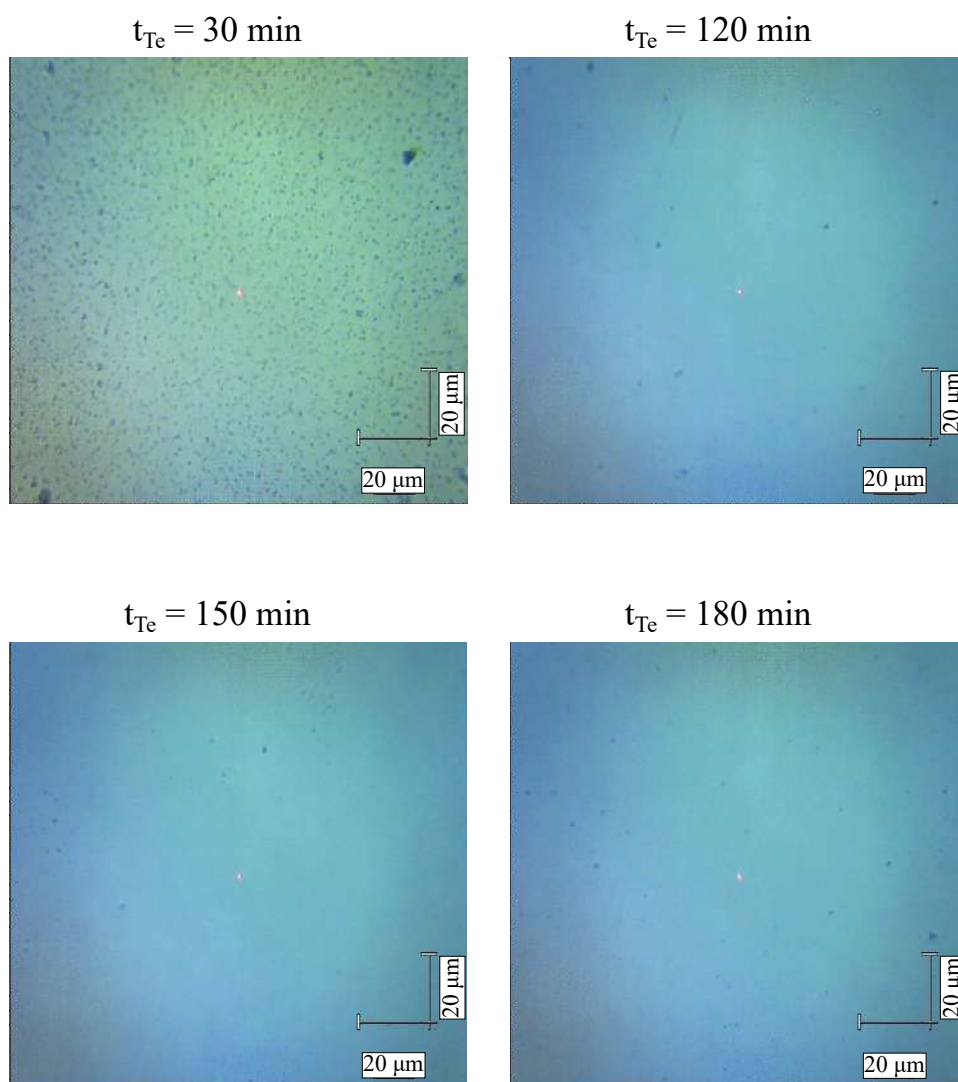


Figura B.4: Imagem de microscopia óptica de filmes finos de $1T'$ - MoTe_2 em tempos de telurização de 30 min, 120 min, 150 min e 180 min. Mostrando o ponto de laser na superfície da amostra entre os cristais maiores de Te. Os cristais de Te são os pontos pretos na superfície das imagens.

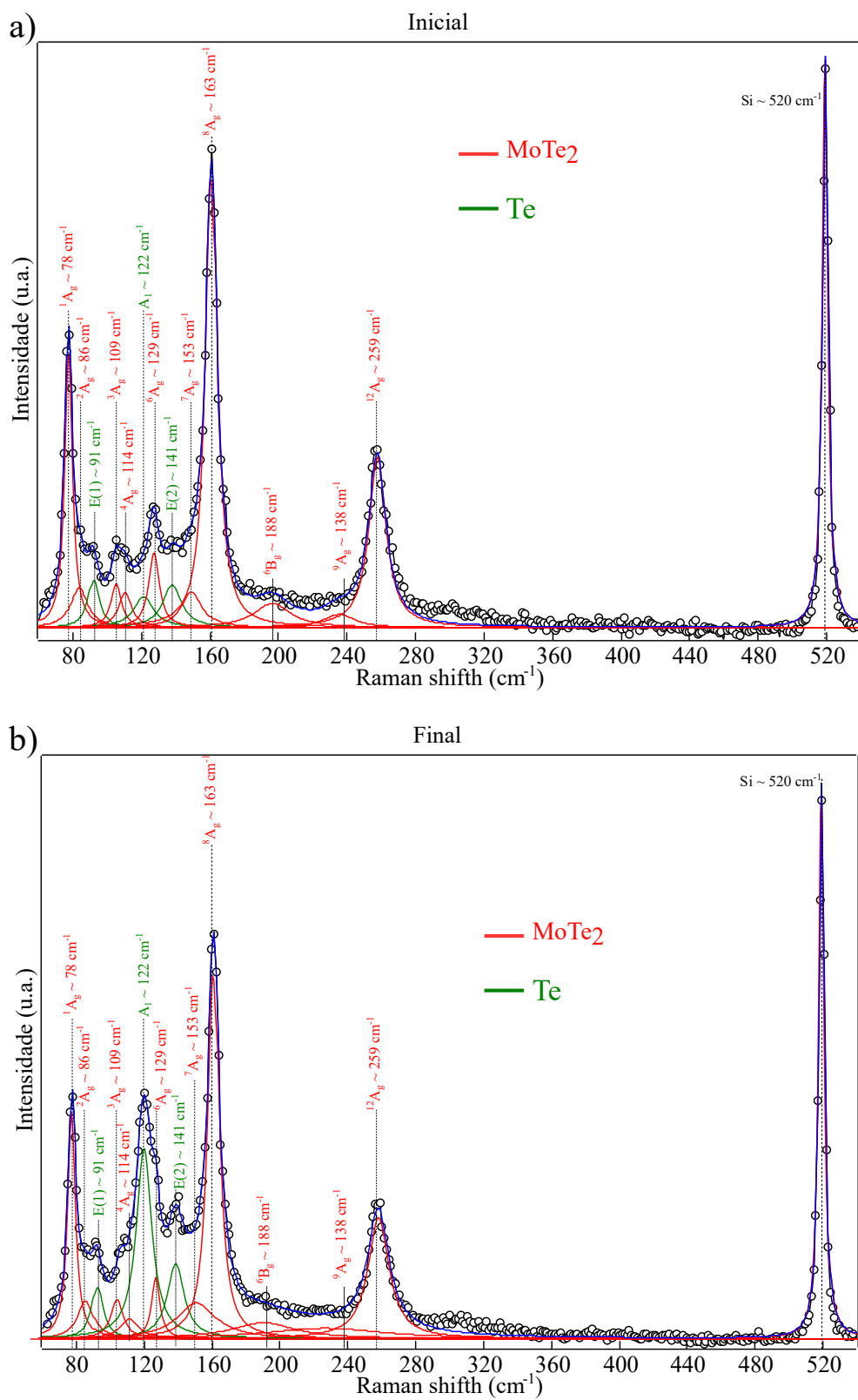


Figura B.5: Desconvolução dos espectros Raman: a) inicial e b) final das medições de espectroscopia Raman *in situ* nos filmes semimetálicos de MoTe₂, mostrando a presença dos picos característicos do MoTe₂, *t*-Te e *c*-Si.



Apêndice

Descrição da cinética de fotocristalização por formalismo de equação mestra

Visando descrever a cinética de cristalização fotoinduzida das cadeias de telúrio na matriz MoTe_2 . Considera-se um modelo que leva em conta a difusividade das cadeias de telúrio, por abordagem de Equação Mestra, que assume que o processo de fotocristalização ocorre por meio de eventos de associação/dissociação, sendo descrito pela seguinte equação [46, 38]:

$$\frac{dC_1(t)}{dt} = - \sum_{n=1}^{\infty} A_{1,n \rightarrow n+1} C_1(t) C_n(t) + \sum_{n=1}^{\infty} F_{n+1 \rightarrow 1,n} C_{n+1}(t) \quad , \quad (\text{C.1})$$

em que $A_{i,j \rightarrow i+j}$ e o *kernels* de associação, $F_{i+j \rightarrow i,j}$ e o *kernels* de dissociação, $C_n(t)$ correspondem às concentrações numéricas de aglomerados cristalinos de tamanho n , $C_1(t)$ é concentração numérica cadeias monoméricas (ou seja, as menores) dispersas na matriz [38].

Conforme discutido no capítulo 3, o telúrio trigonal ($t\text{-Te}$) cresce como estruturas unidimensionais [8]. Dessa maneira, considera-se que ambos os *kernels* apresentam uma dependência linear em n . Assim, $A_{1,n \rightarrow 1+n} = k_e n$ e $F_{n+1 \rightarrow 1,n} = C_{1,e} k_e n$ para $n \geq 2$, com k_e sendo uma constante de taxa efetiva que é proporcional à difusividade D_c , e $C_{1,e}$ corresponde à solubilidade das cadeias de Te no sistema sob iluminação [38]. Ademais, assume-se um número fixo de cadeias $M_{\text{tot}} = M_{1,0} + M_{s,0}$ cadeias na região iluminada, em que $M_{1,0}$ é o número de cadeias de Te monoméricas, enquanto $M_{s,0}$ é o número de cadeias de Te em todas as sementes cristalinas no instante inicial do processo de cristalização fotoinduzida ($t = t_0$) [38]. Portanto, essas suposições permitem reescrever a Equação C.1

como [105]:

$$\frac{dC_1(t)}{dt} = -\kappa_e [C_{\text{tot}} - C_1(t)] [C_1(t) - C_{1,e}] \quad , \quad (\text{C.2})$$

onde $C_{\text{tot}} = M_{\text{tot}}/V$ é a concentração numérica total de cadeias de Te no sistema. A partir da Equação C.2 é possível encontrar uma solução exata para $C_1(t)$. Dessa forma, a fração de volume cristalizado no tempo pode ser estimada como a razão entre o número de cadeias que estão na fase cristalina no tempo t e o número máximo de cadeias que podem estar nessa fase, ou seja, $\alpha(t) = (C_{\text{tot}} - C_1(t))/(C_{\text{tot}} - C_{1,e})$ [38]. Como resultado da solução da Equação C.2 encontra-se a Equação 5.1 no texto principal:

$$\alpha(t) = \frac{1}{1 + ((1 - \alpha_0)/\alpha_0)e^{-\kappa_e t}} \quad (\text{C.3})$$

onde $\kappa_e = k_e \Delta C = k_e (C_{\text{tot}} - C_{1,e})$ e $\alpha_0 = \alpha(t_0) = (C_{\text{tot}} - C_{1,0})/(C_{\text{tot}} - C_{1,e})$, com $C_{1,0} = C_1(t_0) = M_{1,0}/V$.



Apêndice

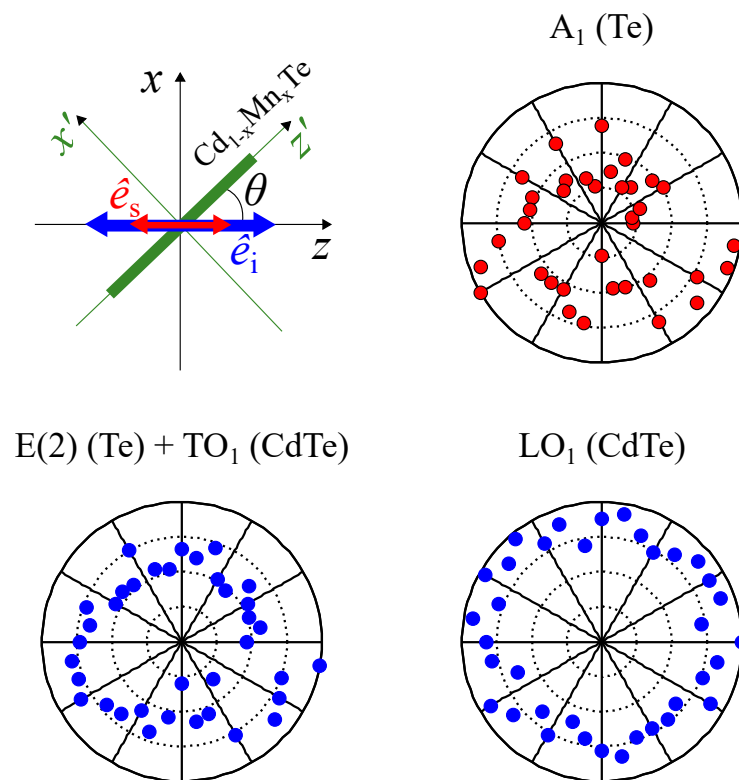


Figura D.1: Gráficos polares das intensidades Raman dependentes de ângulo na configuração de polarização VV. Modos Raman ativos $A_1(\text{Te})$, 122 cm^{-1} , e $E(2)(\text{Te}) + \text{TO}_1(\text{CdTe})$, 141 cm^{-1} e LO_1 , 167 cm^{-1} . As polarizações da luz incidente (\hat{e}_i) e espalhada (\hat{e}_s) são fixas e paralelas entre si, enquanto a amostra é girada pelo ângulo. As medições Raman polarizadas com resolução de ângulo foram realizadas usando uma linha de laser de $514,5 \text{ nm}$, com uma lente objetiva de $100\times$ de abertura numérica de $0,80$ e uma densidade de potência de $0,25 \text{ mW}\mu\text{m}^{-2}$ na amostra.

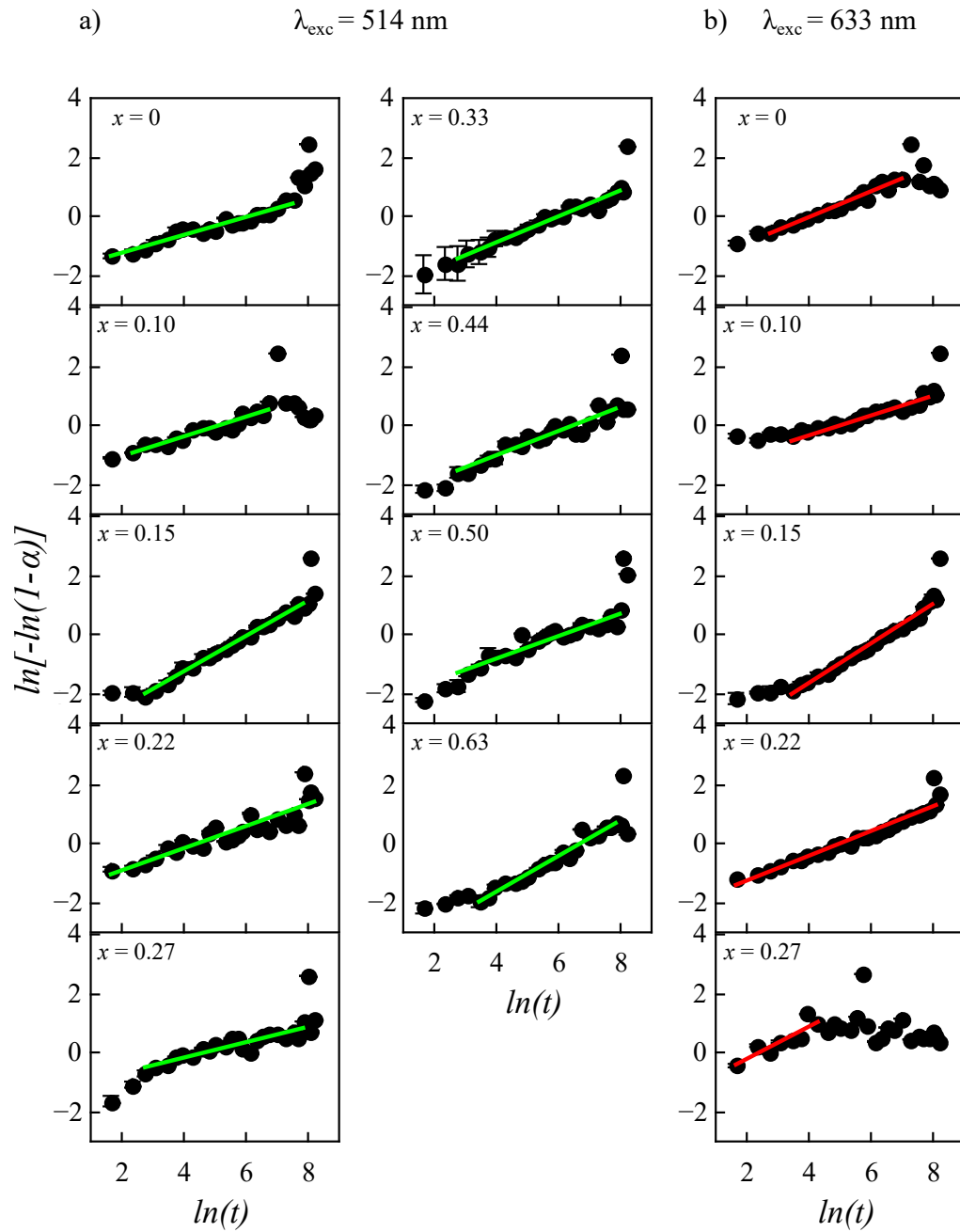


Figura D.2: Linearização da fração $\alpha(t)$ vs. t , ajustada com $\ln[-\ln(1-\alpha(t))] = \beta \ln(t) + \beta \ln(\kappa)$ para os pontos medidos nos filmes finos de Cd_{1-x}Mn_xTe em a) 514 e b) 633 nm.

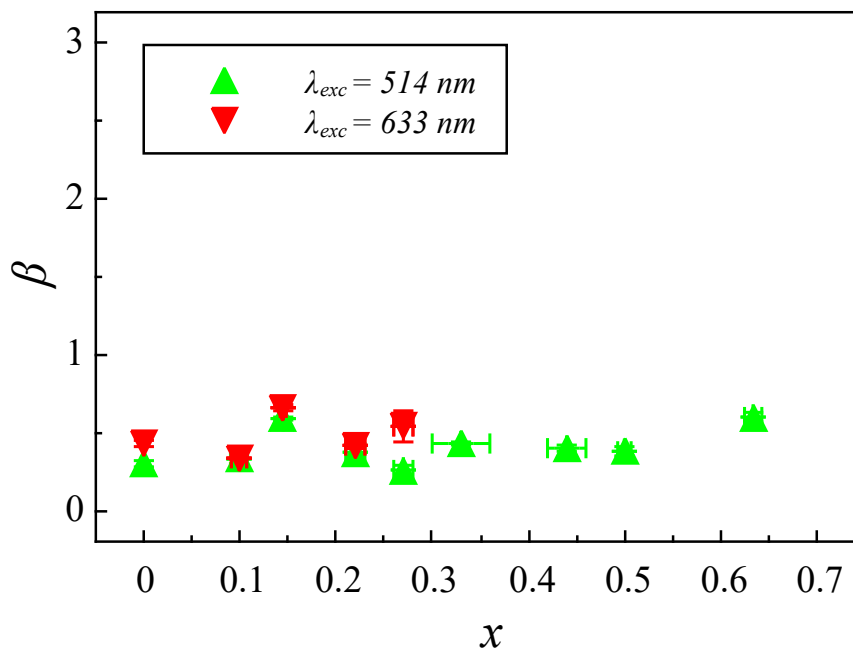


Figura D.3: Expoentes de Avrami β em função das concentrações de manganês x , medidas em 514 e 633 nm. Obtidos pelo ajuste da linearização da fração $\alpha(t)$ vs. t , ajustada com $\ln[-\ln(1 - \alpha(t))] = \beta \ln(t) + \beta \ln(\kappa)$.

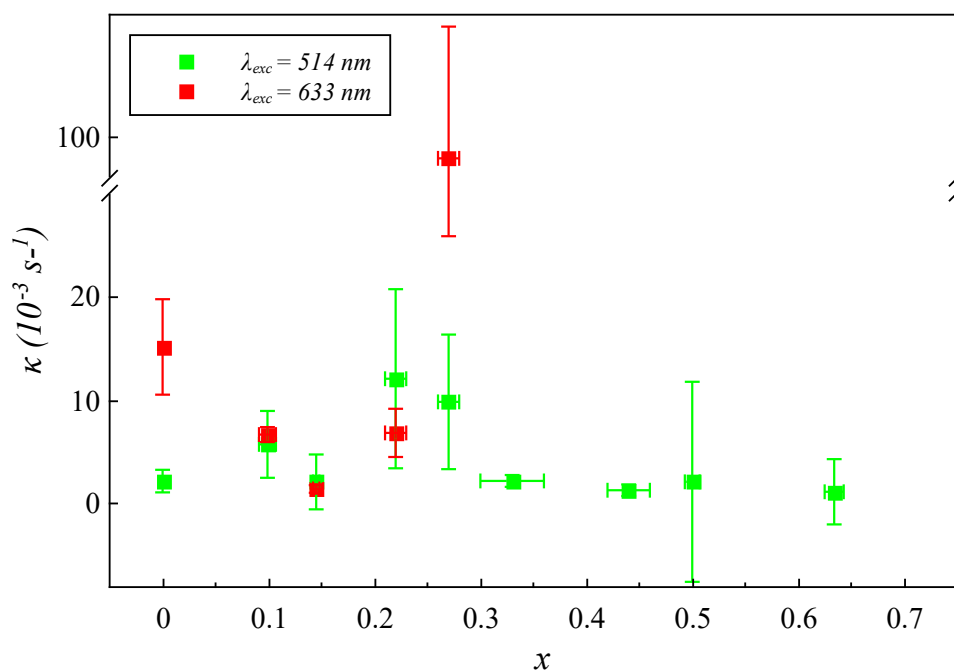


Figura D.4: Constante cinética de Avrami κ em função das concentrações de manganês x , medidas em 514 e 633 nm. Obtidas pelo ajuste da linearização da fração $\alpha(t)$ vs. t , ajustada com $\ln[-\ln(1 - \alpha(t))] = \beta \ln(t) + \beta \ln(\kappa)$.