

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

**Crescimento fotoinduzido da fase cristalina de telúrio sobre a matriz de 1T'-
MoTe₂**

Paulo Victor Sciammarella Maia
Doctor Scientiae

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

PAULO VICTOR SCIAMMARELLA MAIA

**Crescimento fotoinduzido da fase cristalina de telúrio sobre a matriz de 1T'-
MoTe 2**

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

Orientador: Luciano de Moura Guimaraes

Coorientador: Eduardo N. D. de Araujo

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2024**

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

T

M217c
2024
Maia, Paulo Victor Sciammarella, 1979-
Crescimento fotoinduzido da fase cristalina de telúrio sobre
a matriz de 1T'-MoTe₂ / Paulo Victor Sciammarella Maia. –
Viçosa, MG, 2024.
1 tese eletrônica (89 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Luciano de Moura Guimarães.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Física, 2024.
Referências bibliográficas: f. 79-89.
DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2024.619>
Modo de acesso: World Wide Web.

1. Raman, Espectroscopia de. 2. Compostos de telúrio -
Espectros. 3. Cristalização. I. Guimarães, Luciano de Moura,
1980-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 22. ed. 535.846

PAULO VICTOR SCIAMMARELLA MAIA

**Crescimento fotoinduzido da fase cristalina de telúrio sobre a matriz de 1T'-
MoTe 2**

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

APROVADA: 19 de janeiro de 2024.

Assentimento:

Paulo Victor Sciammarella Maia
Autor

Luciano de Moura Guimaraes
Orientador

Essa tese foi assinada digitalmente pelo autor em 12/02/2025 às 11:14:27 e pelo orientador em 12/02/2025 às 21:49:17. 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 **MUYK.K4PZ.XVLE** e clique no botão 'Validar documento'.

Este trabalho é dedicado à Carolina.

AGRADECIMENTOS

À Carolina, com todo meu amor. Sua existência faz com que o papai seja uma pessoa melhor.

Aos meus pais, Paulo e Vitória, e meu irmão Guilherme por absolutamente tudo. É um privilégio tê-los nesta vida.

Ao meu orientador, Luciano, e ao coorientador, Eduardo, pela liberdade, paciência e dedicação em todas as etapas do processo. Dois seres humanos especiais, certamente.

Ao professor Leandro por todo suporte com a teoria KJMA e leitura atenta do trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa e ao seu Departamento de Física, pela oportunidade de cursar a pós-graduação.

À CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro no presente trabalho.

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

RESUMO

MAIA, Paulo Victor Sciammarella, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, janeiro de 2024. **Crescimento fotoinduzido da fase cristalina de telúrio sobre a matriz de 1T'-MoTe₂**. Orientador: Luciano de Moura Guimaraes. Coorientador: Eduardo Nery Duarte de Araujo.

O ditelureto de molibdênio (MoTe₂) na forma 2D é um material promissor para ser usado em dispositivos de memória, pois exhibe propriedades que podem ser controladas por meio de sua interação com a luz visível. De forma geral, os materiais baseados em telúrio são sensíveis à luz e podem ter características intrínsecas modificadas a partir desta interação. Entretanto, a origem destas transformações tem sido discutida na literatura e ainda não há um consenso se sua causa se deve a efeitos térmicos, ópticos ou ambos agindo simultaneamente. A técnica de espalhamento Raman é uma poderosa ferramenta na investigação e caracterização de materiais onde utiliza-se um laser para este fim. Aqui neste trabalho, espectros de MoTe₂ na fase 1T' foram obtidos com lasers de comprimento de onda nas regiões do visível e infravermelho próximo. Potências relativamente baixas foram utilizadas com o intuito de mitigar efeitos térmicos. Em outro momento, potências relativamente altas foram utilizadas justamente para evidenciar tais efeitos. Por meio dos espectros Raman, foram observadas mudanças relacionadas à cristalização do telúrio. Foi discutido o papel do oxigênio presente no ar para estas transformações, bem como se a origem deste fenômeno tem natureza puramente térmica. Foi verificado que as transformações observadas dependem do comprimento de onda utilizado na fotoexcitação do MoTe₂ na fase 1T'. Por fim, as transformações verificadas por meio dos espectros Raman foram interpretadas através do formalismo KJMA – uma teoria abrangente que é capaz de fornecer informações sobre a velocidade e natureza do processo de cristalização. Os resultados obtidos por este trabalho sugerem um componente de natureza atérmica para a transformação observada bem como o crescimento de cadeias unidimensionais de telúrio na região exposta ao laser durante o experimento Raman.

Palavras-chave: raman; telúrio; cristalização fotoinduzida

ABSTRACT

MAIA, Paulo Victor Sciammarella, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, January, 2024. **Photoinduced growth of the crystalline phase of tellurium on a 1T'-MoTe₂**. Adviser: Luciano de Moura Guimaraes. Co-adviser: Eduardo Nery Duarte de Araujo.

Molybdenum ditelluride (MoTe₂) in 2D form is a promising material for use in memory devices, as it exhibits properties that can be controlled through its interaction with visible light. In general, tellurium-based materials are quite sensitive to light and may have their intrinsic characteristics modified by this interaction. However, the origin of these transformations has been discussed in the literature and there is still no consensus as to whether their cause is due to thermal or optical effects or both acting simultaneously. The Raman technique is a powerful tool in the investigation and characterization of materials where lasers are used for this purpose. Here in this work, spectra of (MoTe₂) in the 1T' phase were obtained with lasers with wavelengths in the visible and near-infrared regions. Relatively low powers were used to mitigate thermal effects. At another time, relatively high powers were used precisely to highlight such effects. Through the Raman spectra, changes related to tellurium crystallization were observed. The role of oxygen present in the air for these transformations was discussed, as well as whether the origin of this phenomenon is purely thermal in nature. It was verified that the observed transformations depend on the wavelength used in the illumination of (MoTe₂) in the 1T' phase. Finally, the transformations verified by means of the Raman spectra were interpreted through the KJMA formalism – a very comprehensive theory that can provide information about the speed and nature of the crystallization process. The results obtained by this work suggest an athermal component for the observed transformation as well as the growth of one-dimensional tellurium chains in the region illuminated by the laser during the Raman experiment.

Keywords: raman; tellurium; crystallization

Sumário

1	Introdução.....	9
2	Espalhamento Raman.....	12
2.1	Aspectos teóricos	12
2.1.1	Tratamento clássico para o espalhamento Raman	13
2.1.2	Tratamento quântico para o espalhamento Raman	16
2.2	Aspectos experimentais	18
2.3	Efeitos da temperatura no espectro Raman.....	20
3	Materiais.....	22
3.1	Os dicalcogenetos de metais de transição.....	22
3.1.1	Ditelureto de molibdênio (MoTe ₂).....	24
3.2	Calcogênios.....	28
3.2.1	Telúrio.....	28
3.3	Amostra do trabalho.....	33
4	Fenômenos fotoinduzidos	35
4.1	Sobre a estimulação de um material pela luz visível.....	35
4.2	Materiais baseados em telúrio e sua interação com a luz	35
4.3	Surgimento e intensificação do sinal do Te cristalino	37
4.4	Fotocristalização	42
4.4.1	Excitação eletrônica	46
4.4.2	Teoria KJMA	48
5	Resultados	54
5.1	Sobre a ruptura de ligações químicas.....	61
5.2	Sobre a incorporação do oxigênio	62
5.3	Sobre o aquecimento.....	65
5.3.1	Aquecimento devido a influência do laser.....	65

5.3.2	Aquecimento das amostras.....	69
5.4	Sobre a reversibilidade.....	71
5.5	Sobre a evolução do sinal do telúrio	73
6	Conclusão.....	78
7	Referências.....	79

1 Introdução

O século 21 tem se caracterizado por um conteúdo digital avassalador na forma de texto, imagem ou vídeo. O armazenamento de grande volume de informações e aumento de velocidade na transmissão de dados é um grande desafio para a ciência e a tecnologia. Além disso, o modo como os dados são armazenados mudou bastante, principalmente a partir da segunda metade do século 20.

No fim da década de 1960, houve uma revolução no armazenamento de informações. Ovshinsky *et al.* (1) descobriram que era possível armazenar informações em materiais explorando a mudança de fase entre os estados amorfo e cristalino. Isto é possível devido ao grande contraste nas propriedades ópticas e elétricas entre estes estados. Tal contraste é marcante para materiais baseados em telúrio e a comutação entre as fases era feita via incidência de laser ou pulso elétrico. A partir da miniaturização dos lasers, logo surgiram os CDs e DVDs regraváveis para uso comercial.

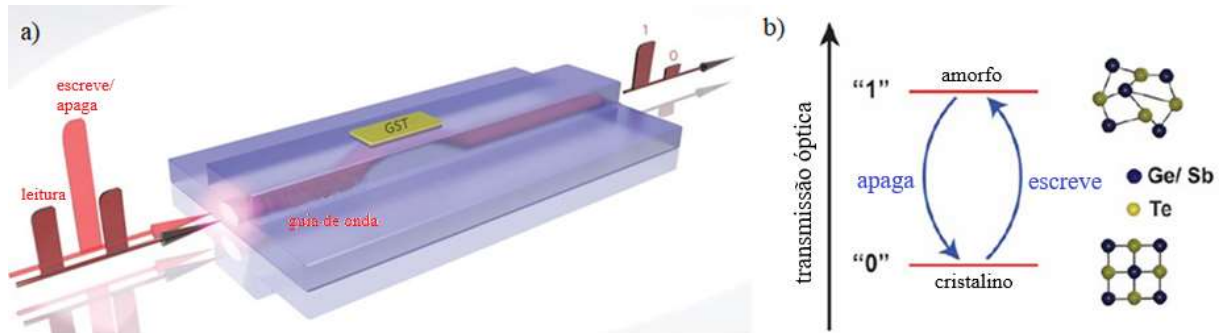
Ainda no contexto do armazenamento de informações e velocidade de transmissão de dados, em 2020 foi fabricado um chip no qual os sinais eletrônicos são convertidos em luz de maneira mais rápida e eficiente (2). Até então essa conversão acontecia em diferentes chips, gerando perda de sinal e menor velocidade. Em virtude disso, tem-se buscado um tipo de memória totalmente fotônica, não volátil, e isto está associado ao melhor desempenho de computadores. Uma transferência óptica de informações entre processador e memória elimina a conversão de sinais elétricos em ópticos (e vice-versa), gerando maior velocidade no processo, menor consumo de energia e redução de custos devido a não necessidade de conversores optoeletrônicos.

A viabilidade de uma memória totalmente fotônica foi demonstrada em 2015 (3). A luz que viaja num guia de ondas interage com material GST (liga formada por germânio, antimônio e telúrio - onde o telúrio é o elemento base), muito semelhante àquele desenvolvido no fim da década de 1960, modificando pontualmente propriedades físicas deste material (Figura 1.1a). Tendo o coeficiente de transmissão cambiável por meio desta interação, configurações amorfas ou cristalinas podem ser obtidas (Figura 1.1b), possibilitando escrita e apagamento de informações. A leitura das informações armazenadas é feita com pulsos de baixa potência.

É possível controlar, inclusive espacialmente, a formação da fase cristalina resultando num material com diferentes propriedades ópticas (Figura 1.2). Como mostrado por Siskin (4), a interação da luz com o material na técnica de espalhamento Raman pode modificar

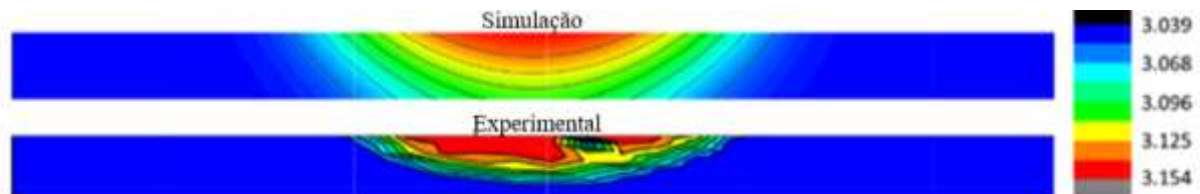
intrinsecamente a região exposta ao laser, causando um gradiente no índice de refração do material em tal região. Nesse contexto, a espectroscopia Raman é uma ferramenta poderosa para estudar a cristalização e sua distribuição espacial.

Figura 1.1 - Princípios de uma memória totalmente fotônica. Guia de ondas onde a luz é levada a interagir com um filme baseado em telúrio (a) e processo de escrita e apagamento de informação associado a capacidade de transmissão do filme de GST (b).



Fonte: Adaptado de (3)

Figura 1.2 - Controle da cristalização e obtenção local de vários índices de refração representado aqui por cores diferentes, com precisão da ordem de microns.



Fonte: Adaptado de (4)

Materiais que exibem um gradiente no índice de refração têm recebido atenção devido a possibilidade de redução no número e tamanho de componentes ópticos do sistema, sem perda de performance. A teoria KJMA (Kolmogorov – Johnson – Mehl – Avrami), nome dado em homenagem as iniciais dos seus idealizadores e desenvolvida no final dos anos 1930, é muito utilizada no estudo da cristalização e pode fornecer parâmetros cinéticos importantes para o entendimento do fenômeno.

Embora aplicações sejam conhecidas e utilizadas há bastante tempo (mídias regraváveis como CDs, DVDs, etc.), o entendimento do processo de cristalização em materiais baseados em telúrio não está completo (5). A cristalização é um fenômeno cuja origem é complexa e

pode envolver processos térmicos e atérmicos (5). Simulações computacionais têm demonstrado que a excitação eletrônica não pode ser desprezada na compreensão desse fenômeno (6, 7). Assim, novos estudos envolvendo física básica tornam-se necessários.

Este trabalho poderá contribuir na investigação da fotocristalização do telúrio presente no $1T'$ - MoTe_2 obtido pela técnica CSS (*Close Space Sublimation*). Este material é um dicalcogeneto de metal de transição que pode apresentar efeitos relacionados à baixa dimensionalidade, sendo flexível e cotado para uso na próxima geração de dispositivos eletrônicos (8, 9). Além disso, é candidato para tecnologia de armazenamento de informações envolvendo mudança de fase (6, 10), embora o mecanismo por trás deste fenômeno seja ainda debatido na literatura (5). A incidência do laser sobre o filme de MoTe_2 nos experimentos de espectroscopia Raman pode causar o surgimento e a intensificação do sinal do telúrio cristalino.

Neste trabalho foi feito um estudo dos processos fotoinduzidos observados durante medidas de espectroscopia Raman em diteluretos de molibdênio na fase $1T'$. Identificou-se que se trata da fotocristalização de telúrio presente na estrutura cristalina do material. Esse processo também ocorre em vários materiais baseados em telúrio e apresenta literatura controversa (5, 11). No capítulo 2 é feita uma breve introdução sobre a técnica de espalhamento Raman e o equipamento utilizado neste trabalho. No capítulo 3 será apresentada uma descrição das peculiaridades da classe de materiais que pertence o MoTe_2 . Serão discutidas as estruturas eletrônicas e de fônon do MoTe_2 . Discute-se também as características do telúrio, um material da família dos calcogênios que apresenta bastante flexibilidade ao interagir com a luz. A interação de materiais baseados em telúrio e sua interação com a luz é discutida no capítulo 4. Neste capítulo também são explorados a cristalização e suas peculiaridades, além de abordar uma teoria usada para caracterizar este fenômeno, que é a teoria KJMA. No capítulo 5, serão apresentados os resultados e as discussões correlatas e, por fim, no capítulo 6 a conclusão e considerações finais.

2 Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica baseada em espalhamento inelástico de luz e é capaz de fornecer informações de caráter químico, estrutural e eletrônico dos materiais. O espalhamento inelástico de luz foi previsto teoricamente em 1923 por Smekal (12), e verificado experimentalmente por dois grupos independentes em 1928: Raman (13), na Índia, e Landsberg e Mandelstam (14), na Rússia. Mas foi o indiano, Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970), que recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1930 em reconhecimento por esta descoberta.

2.1 Aspectos teóricos

De forma geral, técnicas espectroscópicas utilizam a luz para obter informações de uma amostra de interesse. E, basicamente, o “efeito Raman” é uma modificação na cor da luz espalhada por moléculas ou estruturas cristalinas, que normalmente tem baixíssima intensidade e é praticamente imperceptível a olho nu. A reflexão de uma luz monocromática por um objeto essencialmente não altera o comprimento de onda da radiação que incide sobre ele (espalhamento elástico ou Rayleigh), entretanto uma fração muito pequena da radiação (cerca de um a cada 10^7 fótons) pode ser espalhada com modificações em sua cor (espalhamento inelástico).

Na interação com o material, o fóton incidente pode ser absorvido elevando o nível energético de um sistema. Após um certo tempo neste estado excitado, o sistema decai para um estado inferior, emitindo luz. Essencialmente, no caso da espectroscopia Raman, o fóton é absorvido levando o sistema para um estado que pode ser real ou virtual. Logo em seguida, o sistema decai para um estado diferente do original liberando um fóton com energia diferente da do fóton inicial.

O espalhamento inelástico, também chamado de espalhamento Raman, pode ser abordado teoricamente por três formas diferentes: clássica, semi-clássica e quântica. A abordagem clássica leva em consideração a luz como uma onda eletromagnética e o material de interesse como sendo formado por um conjunto de osciladores clássicos independentes. A semi-clássica se diferencia da primeira porque aborda quanticamente o material. É, portanto, um método híbrido que mistura elementos clássicos e quânticos na descrição do espalhamento inelástico. Por fim, matéria e radiação são quantizados e temos a abordagem quântica.

2.1.1 Tratamento clássico para o espalhamento Raman

Do ponto de vista clássico, o efeito Raman está associado ao momento dipolo elétrico induzido \vec{P} no material causado pelo campo \vec{E} da radiação incidente, escrito como (15)

$$\vec{P} = \vec{\zeta} \cdot \vec{E} \quad 2.1$$

onde $\vec{\zeta}$ é o tensor polarizabilidade eletrônica. De forma geral, a polarizabilidade depende da coordenada \vec{Q}_k de um modo normal de vibração e fisicamente mede a facilidade de um campo elétrico distorcer a distribuição de cargas em uma molécula. Sendo \vec{k}_i e ω_i o vetor de onda e frequência da radiação incidente, e ω_k a frequência do modo de vibração, podemos escrever \vec{E} e \vec{Q}_k nas formas

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \quad 2.2$$

e

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

Onde \vec{q}_k é o vetor de onda do modo normal de vibração da molécula. A polarizabilidade pode ser desenvolvida em série de Taylor

$$\vec{\zeta}(\vec{k}_i, \omega_k, \vec{Q}_k) = \vec{\zeta}_0(\vec{k}_i, \omega_k, \vec{Q}_k) + \left(\frac{\partial \vec{\zeta}}{\partial \vec{Q}_k} \right)_0 \vec{Q}_k(\vec{r}, t) + \dots, \quad 2.4$$

onde a derivada é tomada em relação a posição de equilíbrio e os termos de ordem mais alta podem ser desprezados quando se considera pequenas oscilações. O primeiro termo da equação 2.4 é chamado de polarizabilidade intrínseca e está associado ao espalhamento elástico (*Rayleigh*).

Substituindo as equações (2.2), (2.3) e (2.4) em (2.1), temos

$$\begin{aligned} \vec{P}(\vec{r}, t, \vec{Q}_k) &= \vec{\zeta}_0(\vec{k}_i, \omega_k, \vec{Q}_k) \vec{E}_0(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) + \\ &\left(\frac{\partial \vec{\zeta}}{\partial \vec{Q}_k} \right)_0 \vec{Q}_k(\vec{q}_k, \omega_k) \cos(\vec{q}_k \cdot \vec{r} - \omega_k t) \vec{E}_0(\vec{k}_i, \omega_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t) \end{aligned} \quad 2.5$$

Se utilizarmos a relação trigonométrica $2 \cos(x) \operatorname{sen}(y) = \cos(x + y) \cos(x - y)$, a expressão (2.5) adquire a seguinte forma

$$\vec{P}(\vec{r}, t, \vec{Q}_k) = \vec{P}_0(\vec{r}, t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \vec{\zeta}}{\partial \vec{Q}_k} \right)_0 \vec{Q}_k(\vec{q}_k, \omega_k) \cdot \vec{E}(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot \left[\cos((\vec{k}_i + \vec{Q}_k) \cdot \vec{r} - (\omega_i + \omega_k)t) \cos((\vec{k}_i - \vec{Q}_k) \cdot \vec{r} - (\omega_i - \omega_k)t) \right] \quad 2.6$$

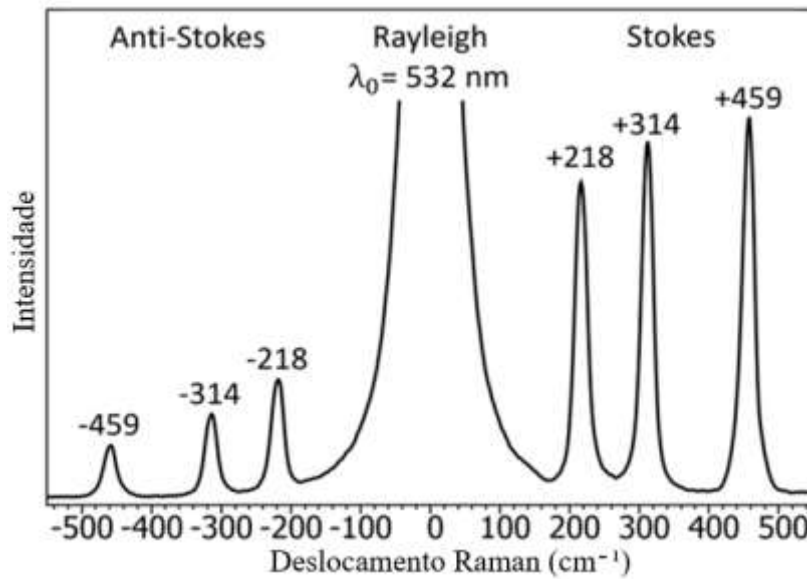
onde $\vec{P}_0(\vec{r}, t) = \vec{\zeta}_0(\vec{k}_i, \omega_k, \vec{Q}_k) \cdot \vec{E}_0(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)$, que é o primeiro termo da expressão (2.6), contém a radiação com mesma frequência da radiação incidente – conhecido como espalhamento *Rayleigh* (espalhamento elástico). As frequências $(\omega_i - \omega_k)$ e $(\omega_i + \omega_k)$, menor e maior que a radiação incidente, respectivamente, dão origem ao espalhamento Raman (também chamado de espalhamento inelástico). Se a frequência é menor, ou seja $(\omega_i - \omega_k)$, o espalhamento é dito *Stokes*. Caso seja maior, ou seja $(\omega_i + \omega_k)$, o espalhamento é dito anti-*Stokes*. Para que haja sinal Raman é necessário então que

$$\left(\frac{\partial \vec{\zeta}}{\partial \vec{Q}_k} \right)_0 \neq 0 \quad 2.7$$

isto é, a polarizabilidade deve variar em torno da posição de equilíbrio.

A diferença entre o número de onda da luz incidente e a espalhada é conhecida como deslocamento Raman (*Raman Shift*) e, por esta razão, pode ser medida com a unidade cm^{-1} . A técnica Raman fornece um espectro, isto é, um gráfico que relaciona o número de fótons espalhados inelasticamente e o deslocamento Raman. A título de exemplo, na Figura 2.1 vemos um espectro obtido por meio da técnica Raman. Na região central temos um pico muito intenso associado ao espalhamento *Rayleigh*. Os outros picos correspondem ao espalhamento inelástico e sua distância ao pico central estão associados às frequências dos modos normais de vibração do material.

Figura 2.1 - Exemplo de espectro Raman (tetracloreto de carbono (CCl_4) obtido com laser $\lambda = 532 \text{ nm}$).

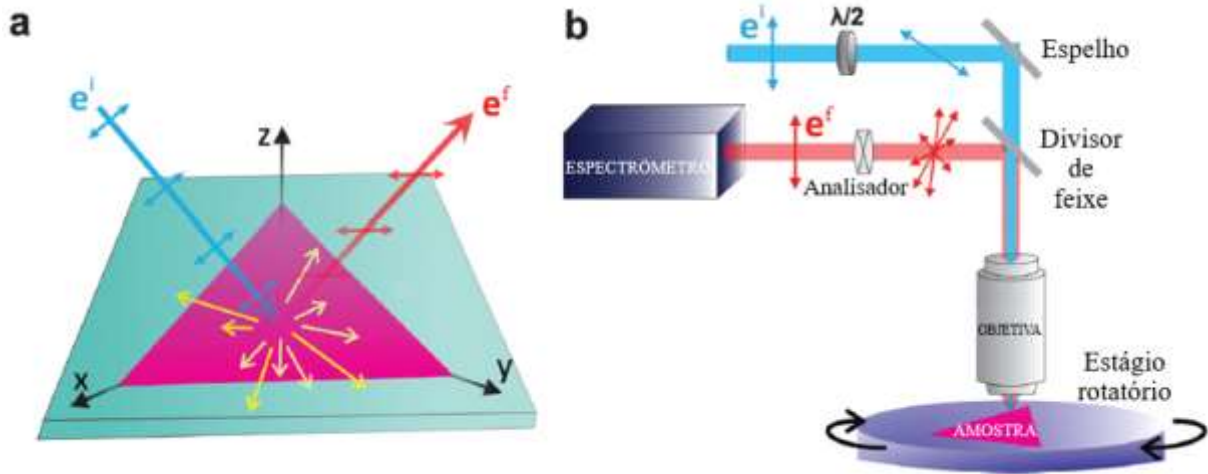


Fonte: Adaptado de (16).

Em sólidos, a intensidade (I) da luz espalhada inelasticamente depende das polarizações das radiações incidente e espalhada em relação aos eixos cristalográficos, e do tensor Raman $\vec{R} = \left(\frac{\partial \vec{\zeta}}{\partial \vec{Q}_k} \right)_0 \vec{Q}_k(\vec{q}_k, \omega_k)$, que está associado a simetria do material (17). Este último pode ser obtido a partir da teoria de grupos (18) e foi tabelado por Loudon para todas as simetrias cristalinas possíveis (19). Imagine, por exemplo, que a radiação incidente tenha uma polarização (e^i), Figura 2.2a. Do ponto de vista experimental, pode-se utilizar uma placa de meia onda para ajustar a polarização inicial desejada e também escolher a polarização da radiação espalhada por meio de um analisador, Figura 2.2b. Se a luz é espalhada em todas as direções, diz-se que houve uma despolarização da radiação. O valor de cada componente dependerá dos respectivos componentes do tensor polarizabilidade. Caso a radiação incidente e espalhada tenha componentes na mesma direção apenas, diz-se que a despolarização é nula. Assim sendo, por meio do analisador da Figura 2.2b, apenas a direção específica (e^f) da radiação espalhada pode ser selecionada para análise. Um resultado semelhante pode ser obtido por meio de rotação da amostra de trabalho através de um suporte rotacional apropriado, Figura 2.2b.

Portanto, a eficiência do espalhamento Raman, do ponto de vista clássico, depende do tensor Raman e a configuração de polarização da radiação incidente e espalhada, e geralmente é escrita como $I \propto |e^i \cdot \vec{R} \cdot e^f|^2$ para um determinado modo vibracional (17). O símbolo de proporcionalidade é devido ao fato que a intensidade também depende de fatores experimentais como a abertura numérica (NA, *numerical aperture*) da lente objetiva, a intensidade da luz incidente, eficiência do espectrômetro etc.

Figura 2.2 – Radiação incidente (azul) e espalhada (vermelho) e suas respectivas polarizações. (a). Aparato experimental básico da espectroscopia Raman (b).



Fonte: Adaptado de (17)

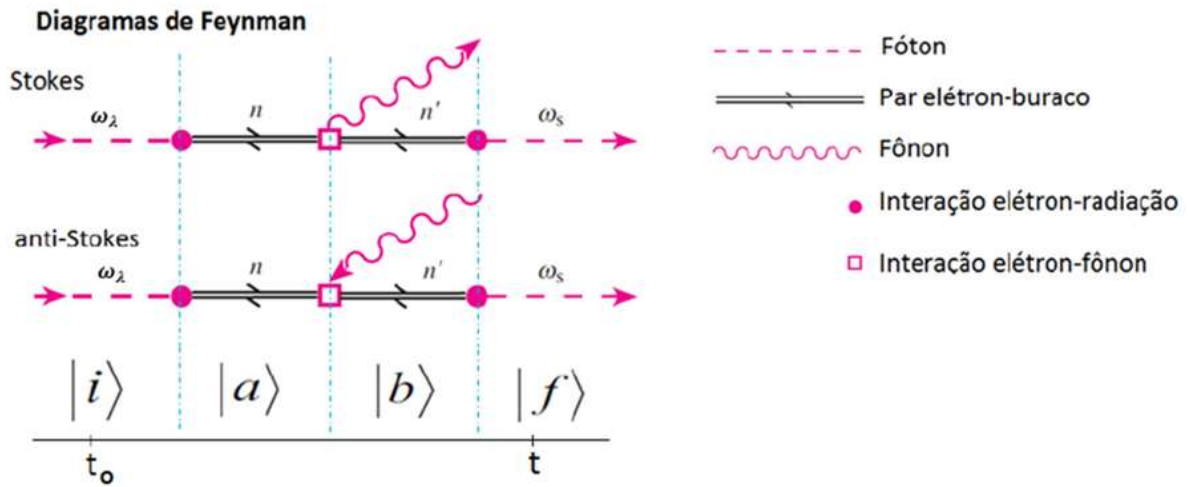
De forma geral, a abordagem clássica fornece uma boa descrição do fenômeno Raman. Mas há problemas que esta abordagem não consegue explicar. Por exemplo, as diferenças entre as intensidades das bandas *Stokes* e *anti-Stokes* (Figura 2.1). Para isso, precisamos de uma abordagem mais completa do espalhamento Raman: a abordagem quântica.

2.1.2 Tratamento quântico para o espalhamento Raman

O espalhamento Raman pode ser descrito quanticamente através dos diagramas de Feynman, visto na Figura 2.3. Um fóton de frequência ω_λ interage com a amostra criando um par elétron-buraco. A interação deste par com a rede pode originar um fônon de energia

$\hbar\omega_{f\hat{onon}}$ e então o par se recombina emitindo um fóton de energia $\hbar\omega_\lambda - \hbar\omega_{f\hat{onon}}$. Neste processo, o fóton espalhado possui energia menor que o fóton incidente e o processo é chamado espalhamento Raman Stokes. De forma semelhante, na interação do par elétron-buraco com a rede, um fônon pode ser absorvido e o par elétron-buraco se recombina emitindo um fóton com energia $\hbar\omega_\lambda + \hbar\omega_{f\hat{onon}}$. Neste caso o processo é chamado de espalhamento Raman *anti-Stokes*.

Figura 2.3 - Diagramas de Feynman para os espalhamentos inelásticos Stokes e *anti-Stokes*. Esse é o espalhamento Raman de 1ª ordem, quando envolve apenas um fônon.



Fonte: (20).

A intensidade dos fótons inelasticamente espalhados é dada pela probabilidade do espalhamento Raman acontecer e pode ser calculada através da teoria de perturbação dependente do tempo de terceira ordem que resulta na equação (21):

$$I \propto \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f|H_{eR}|b\rangle \langle b|H_{ef}|a\rangle \langle a|H_{eR}|i\rangle}{[\hbar\omega_\lambda - E_g + i\Gamma_a][\hbar\omega_\lambda - (E_g \pm \hbar\omega_{f\hat{onon}}) + i\Gamma_b]} \right|^2 \quad 2.8$$

Os termos no numerador referem-se aos elementos de matriz do hamiltoniano de interação, referentes aos três vértices do diagrama de Feynman, com as respectivas energias no denominador. H_{eR} e H_{ef} são os hamiltonianos elétron-radiação e elétron-fônon, respectivamente. $|i\rangle$ e $|f\rangle$ são os estados inicial e final enquanto $|a\rangle$ e $|b\rangle$ são estados intermediários do processo. E_g é a energia do gap. Os termos Γ_a e Γ_b são inseridos para evitar divergência e podem ser relacionados ao tempo de vida finito do par elétron-buraco (20).

Note que a intensidade do espalhamento Raman depende fortemente da energia dos fótons envolvidos. Quando esta energia coincide com E_g , ou combinações de $E_g \pm \hbar\omega_{f\acute{o}non}$, a intensidade passa por um máximo. Esta situação corresponde ao chamado Raman ressonante que pode intensificar o espalhamento num fator da ordem de 10^5 (15). Fora desta condição, em geral, o espalhamento é um processo de baixíssima intensidade.

O espectro Raman é definido como um gráfico de intensidade pela variação do número de onda (em cm^{-1}) dos fótons espalhados em relação aos fótons incidentes. Se verifica que as bandas Stokes são mais intensas que as anti-Stokes, como vimos na Figura 2.1. A intensidade do sinal Raman está relacionada com a probabilidade de um fónon ser criado ou destruído e essa probabilidade está relacionada com a distribuição de Bose-Einstein (20). Portanto, há exponencialmente uma menor população de fónons em estados de energia mais elevada o que dá origem a diferença de intensidade entre as bandas Raman *Stokes* e anti-*Stokes*. A relação entre essas intensidades é dada por (15):

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left(\frac{\omega_\lambda + \omega}{\omega_\lambda - \omega}\right)^4 \exp\left(-\frac{hc\omega}{k_B T}\right) \quad 2.9$$

Esta relação entre as intensidades *Stokes* e anti-*Stokes* pode ser utilizada para determinar a temperatura no exato ponto de medida. Nesta expressão, h e k_B são as constantes de Planck e Boltzman, respectivamente.

2.2 Aspectos experimentais

De forma geral, a técnica Raman necessita de três componentes fundamentais: fonte de luz intensa e essencialmente monocromática, sistema dispersivo (para decompor a radiação espalhada) e o detector. Inicialmente o físico indiano Raman utilizou a luz solar como fonte de excitação para suas amostras, essencialmente líquidos. Por meio de filtros, buscou obter uma radiação monocromática. Um telescópio foi utilizado para focalizar a luz sobre suas amostras. Com o tempo, lâmpadas de vapor de mercúrio foram utilizadas como fonte de excitação. Essas fontes possuem forte emissão que varia do UV ao verde (253.7, 365.4, 404.7, 435.8, 546.1 e 578.0 nm). Filtros eram necessários para selecionar a banda desejada e evitar espectros sobrepostos. Uma enorme alavancada da técnica ocorreu no início da década de 1960 quando

Sérgio Porto, brasileiro que trabalhava nos Laboratórios Bell em Nova Jersey, nos EUA, num trabalho pioneiro, utilizou o laser para excitar amostras na técnica Raman.

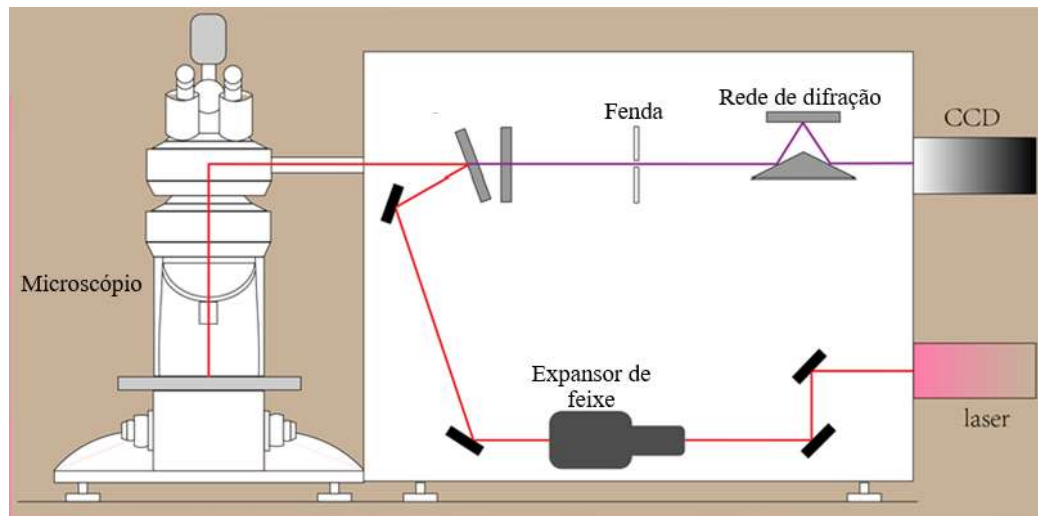
Normalmente os espectrômetros Raman são acoplados a microscópios. Quando isso acontece a técnica é chamada de micro-Raman. Isso possibilita investigar e coletar pontualmente espectros de qualquer parte da amostra por meio de um estágio motorizado. Se o comprimento de onda do laser utilizado estiver na região do visível, por exemplo, a resolução espacial pode chegar a ordem de 1 micrômetro (22), que é permitido por meio de lentes objetivas no equipamento.

Uma outra vantagem do acoplamento do microscópio é a possibilidade de utilização de baixas potências do laser durante o experimento, visto que a focalização numa pequena área da amostra pode significar alta densidade de potência sobre o material.

O equipamento utilizado nas medidas apresentadas neste trabalho é o modelo Micro-Raman InVia da Renishaw. Este modelo é mostrado de forma esquemática na Figura 2.4. O microscópio possui objetivas com diferentes aberturas numéricas (NA, *numerical aperture*). Para excitar as amostras, o equipamento dispõe de lasers de comprimentos de onda (energias): 514.5 nm (2.41 eV), 632.8 nm (1.96 eV) e 785 nm (1.56 eV).

Antes de chegar à amostra, o laser passa por um filtro, cuja função é eliminar as frequências de plasma e garantir um feixe monocromático. Espelhos direcionam o feixe até a lente no microscópio óptico que permite analisar a região de interesse da amostra de trabalho. A radiação espalhada é coletada pela objetiva na configuração de retroespalhamento e conduzida até a entrada do espectrômetro, onde passa por um filtro conhecido como Edge. Esse filtro bloqueia o laser transmitindo apenas parte da radiação inelasticamente espalhada. Após o filtro, o feixe passa por uma lente para focalizá-lo numa fenda (*slit*), cuja abertura está associada à resolução espectral – menor fenda, maior resolução espectral. Em seguida, a radiação espalhada atinge uma grade de difração que promove a separação em vários comprimentos de onda que então são projetados em pixels distintos da CCD, onde fotoelétrons são criados gerando um sinal elétrico que é processado pelo sistema de software integrado.

Figura 2.4 - Equipamento Raman inVia da Renishaw utilizado nas medidas deste trabalho.



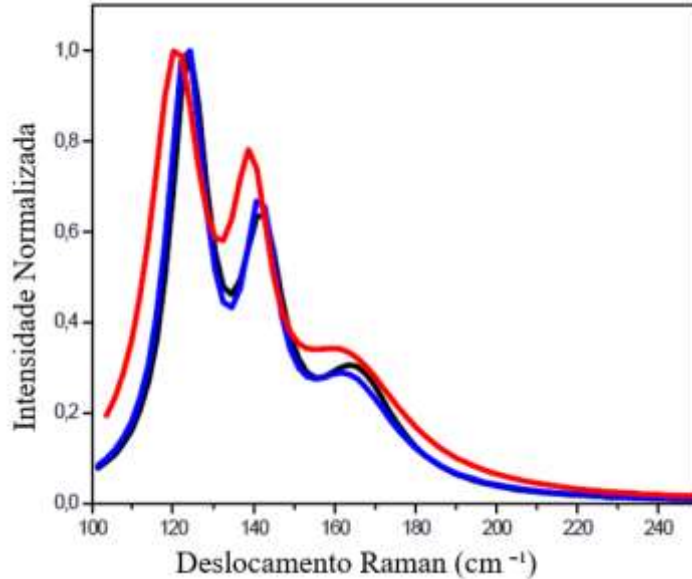
Fonte: Adaptado de (23)

2.3 Efeitos da temperatura no espectro Raman

O espectro Raman pode ser utilizado para determinação da temperatura superficial da amostra no local de incidência do laser. Para isso, é necessária verificação das intensidades dos modos Stokes e anti-Stokes e suas respectivas frequências, como apresentado na equação 2.8. Entretanto, é possível ter um indicativo visual da existência de efeitos térmicos a partir de apenas a parte Stokes do espectro Raman.

A Figura 2.5 representa o espectro Raman do telureto de cádmio (CdTe) medido com excitação acima do gap ($\lambda = 514 \text{ nm}$). Foram coletados três espectros em pontos distintos da amostra, cada um com uma potência de excitação, representados aqui por cores diferentes. Com a maior potência utilizada, representada aqui na cor vermelha, é possível verificar um pequeno deslocamento do perfil no sentido de menor energia, fenômeno conhecido como desvio para o vermelho (*redshift*). Nota-se também um alargamento destas bandas quando a mais alta potência foi utilizada.

Figura 2.5 - Espectros do CdTe com laser 514 nm. Espectros azul, preto e vermelho com 0.1; 0.3; e 1 mW, respectivamente. A intensidade foi normalizada pelo seu valor máximo para deixar mais nítido o *redshift*.



Fonte: autoria própria.

O aumento de temperatura é acompanhado por modificações na frequência dos fônons num sólido cristalino. Loudon mostrou que, nesta circunstância, além da expansão térmica da rede, acoplamentos anarmônicos entre fônons resultam numa diminuição na frequência destes fônons (19). Isto explica o *redshift* observado quando a temperatura aumenta. Outra consequência do aumento da interação fônon-fônon é que seu tempo de vida diminui. A largura da banda Raman (FWHM – *full width at half maximum*) está associada ao tempo de vida do fônon, de acordo com o Princípio de Incerteza de Heisenberg (19).

3 Materiais

3.1 Os dicalcogenetos de metais de transição

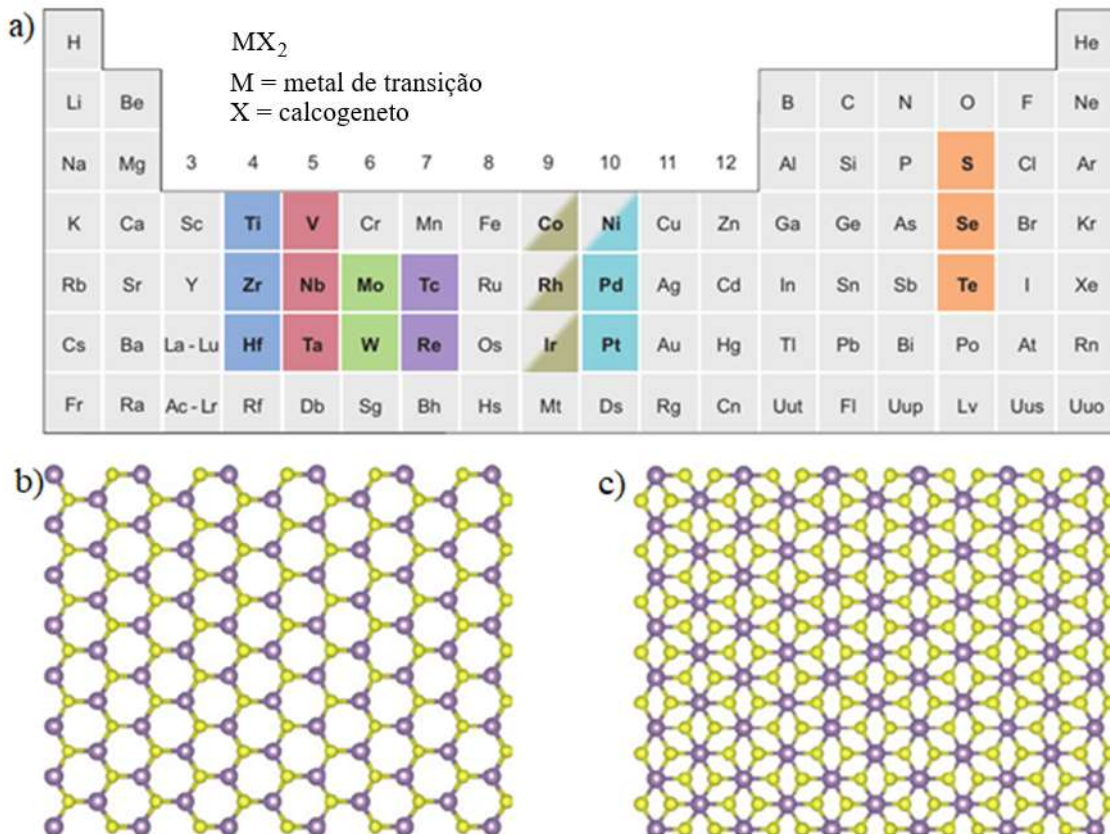
Nos últimos anos a comunidade científica deu grande atenção ao grafeno devido suas propriedades e grande potencial de aplicação. Recentemente os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs, como são chamados os *transition metal dichalcogenides*) também surgem como alternativas para aplicações no campo de nanodispositivos semicondutores. Os TMDs podem ser quase tão finos, transparentes e flexíveis quanto o grafeno (24) e, tal como ele, podem ser apresentados como materiais bidimensionais (2D) que têm amplas possibilidades de aplicação (25).

O grafeno tem *band gap* zero (26) o que limita sua aplicação em sistemas que necessitem de semicondutores como no caso dos dispositivos optoeletrônicos (células solares e diodos, por exemplo). Já os TMDs podem ter uma natureza semicondutora e alto potencial para serem usados como transistores e com baixo consumo energético sendo, inclusive, mais eficientes que os baseados em silício (27). Na sua forma *bulk*, os TMDs exibem normalmente *gap* indireto, mas na sua forma de monocamada apresentam *gap* direto. A dependência do *gap* ao número de camadas é acompanhado de uma forte luminescência (PL) e grande energia de ligação de éxciton, tornando esses materiais candidatos promissores em dispositivos optoeletrônicos como células solares, fotodetectores, diodos emissores de luz e fototransistores (28-31). A grande razão superfície/volume confere ao 2D-TMDs alta sensibilidade e baixo consumo energético (32). Além disso, podem ser depositados em substratos flexíveis e tem grande capacidade de resistir a estresses e tensões (33, 34).

Os materiais TMDs são compostos por dois elementos, um metal de transição (M) e um calcogênio (X), e normalmente são representados pela fórmula química MX_2 (Figura 3.1a). Os calcogênios utilizados são selênio (Se), telúrio (Te) e enxofre (S), que combinados aos metais de transição possibilitam a formação de mais 40 compostos diferentes (35) com ampla variedade de propriedades ópticas e eletrônicas. Comportamentos metálicos (36), semimetálicos (37), semicondutores (38) e supercondutores (39) podem ser obtidos dependendo dos elementos químicos presentes nos compostos. Além disso, TMDs exibem polimorfismo (40), isto é, podem se apresentar em diferentes estruturas cristalinas e as fases mais comuns são: 1T (trigonal), 2H (hexagonal) e 3R (romboédrico). Os numerais estão relacionados com o número de ligações X-M-X presentes na célula unitária. Nas Figuras 3.1b e 3.1c estão

representadas as estruturas trigonal prismática (característica das fases 2H e 3R) e octaédrica (fase 1T), respectivamente. A fase T normalmente apresenta um caráter metálico enquanto a fase H é semicondutora.

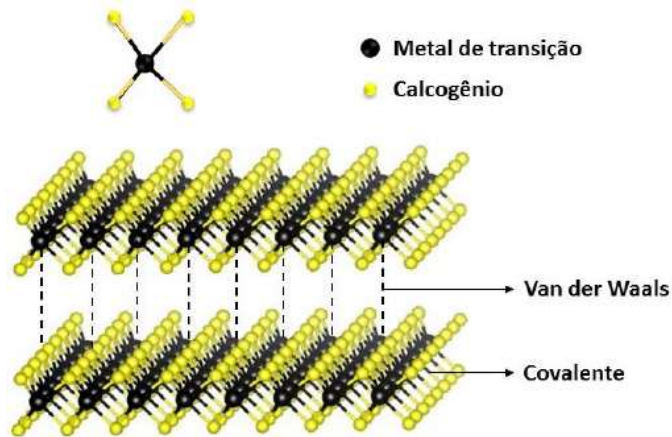
Figura 3.1 - Membros da família dos metais de transição e calcogênios (a) e representação de coordenação prismática (b) e octaédrica (c). Os metais são representados pelas esferas da cor roxa e os calcogênios são representados pelas amarelas.



Fonte: Adaptado de (41).

Na Figura 3.2 observa-se que cada camada de TMD tem estrutura tipo X-M-X, ou seja, o metal de transição está posicionado entre dois calcogênios. Normalmente esta estrutura tem espessura de 6-7 Å (35). Os metais e calcogênios são fortemente ligados (ligação covalente). A ligação entre camadas é do tipo van der Waals, fraca, o que permite que o material seja esfoliado (química ou mecanicamente) para sua forma 2D.

Figura 3.2 - Tipos de ligações nos TMDs.



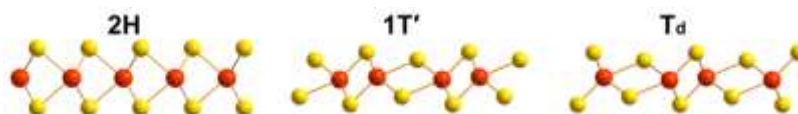
Fonte: (42)

3.1.1 Ditelureto de molibdênio (MoTe_2)

O ditelureto de molibdênio (MoTe_2) é formado por uma camada de molibdênio, que é um metal de transição, situada entre duas camadas de telúrio (calcogênio), como mostrado na Figura 3.2. Esse TMD tem sido cotado para uso como material de mudança de fase (43, 44), fotodetector (10, 45) e memória (46).

O MoTe_2 pode existir nas fases 2H, $1T'$ e Td (47). A Figura 3.3 mostra estas três estruturas. Na fase 2H ($2H\text{-MoTe}_2$), o MoTe_2 apresenta um comportamento semicondutor. Na forma de *bulk*, tem *band gap* indireto de 0.8 eV (45). Na forma monocamada é 1.1 eV, direto (48). Este valor é próximo do *bulk* do silício e isso faz do $2H\text{-MoTe}_2$ em monocamada altamente promissor em futuras aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos (48, 49). As estruturas $1T'$ e Td apresentam similaridades e são semimetálicas (50). O comportamento metálico do $1T'$ é conhecido há bastante tempo, pelo menos desde 1978 (51).

Figura 3.3 - As fases (estruturas) do MoTe_2 em uma monocamada. A esfera vermelha representa o molibdênio e as amarelas o telúrio.

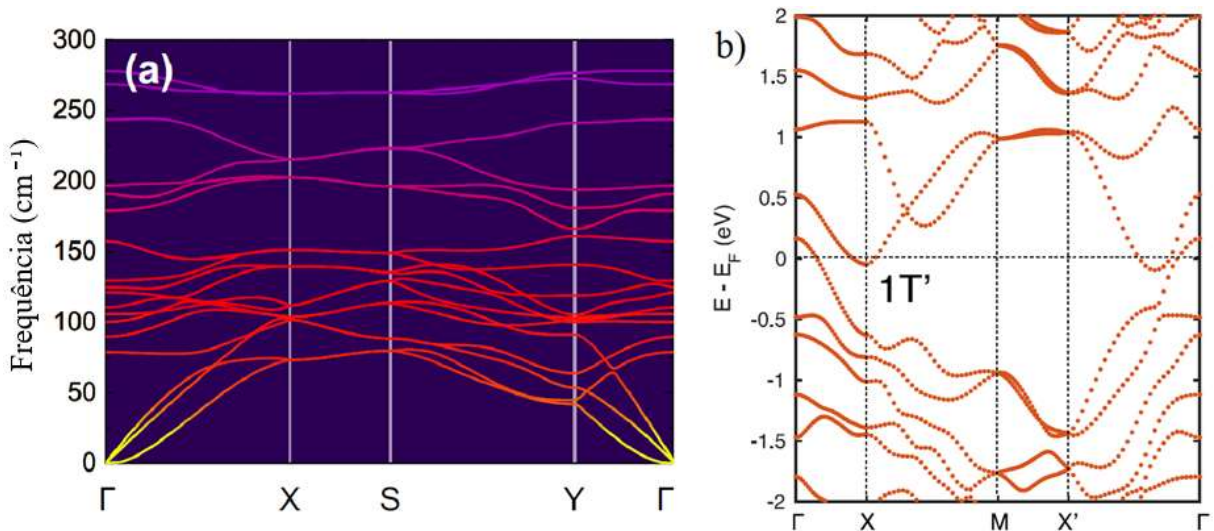


Fonte: (52)

O MoTe₂ é o único dos TMDs que é estável tanto na forma 2H quanto na 1T', possibilitando a utilização destes materiais em heterojunções úteis em aplicações envolvendo mudança de fase, como em memórias (10, 53). A diferença de energia entre estas fases é relativamente pequena (~ 35 meV) (10, 45), permitindo que a transição 2H para 1T' no MoTe₂ possa ser induzida termicamente, quando a amostra é exposta a uma temperatura de 900 °C (54, 55).

Na Figura 3.4, podemos verificar as curvas de dispersão de fônons e eletrônica do 1T'-MoTe₂. Os pontos de alta simetria da zona de Brillouin são representados pelas letras Γ , X e L. Os modos normais de vibração são importantes, bem como a dispersão eletrônica, pois eles se relacionam às propriedades térmicas e mecânicas de um material.

Figura 3.4 - Dispersão de fônons (a) eletrônica (b) do 1T'-MoTe₂ em monocamada.

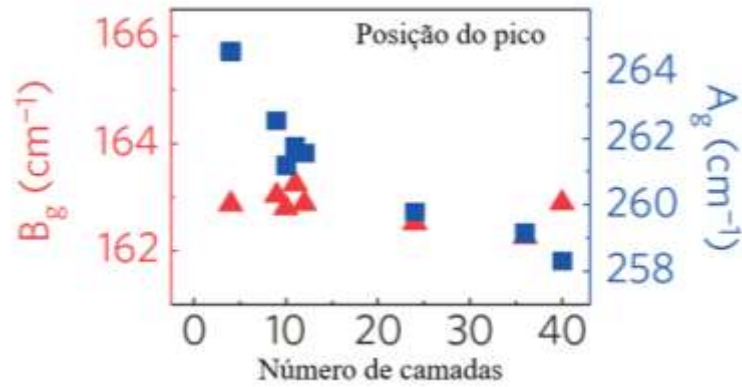


Fonte: Adaptado de (56, 57).

O 1T'-MoTe₂ tem uma estrutura monoclinica associada ao grupo espacial P2₁/m (47) e 18 modos ativos em Raman (12 A_g + 6 B_g). A técnica Raman pode ser utilizada na investigação de TMDs. A posição de algumas bandas varia com o número de camadas, o que torna possível estimar também a baixa dimensionalidade do material através da técnica (58, 59). Por meio da deconvolução do espectro obtido, é possível estabelecer a frequência Raman das bandas de interesse. Na Figura 3.4b também podemos verificar o caráter metálico para uma monocamada de 1T'-MoTe₂. Na Figura 3.5 vemos como varia a frequência Raman das duas bandas dominantes do 1T'-MoTe₂ em função do número de camadas presentes no material. O

deslocamento das bandas observado na Figura 3.5 ocorre devido ao acoplamento entre camadas (58).

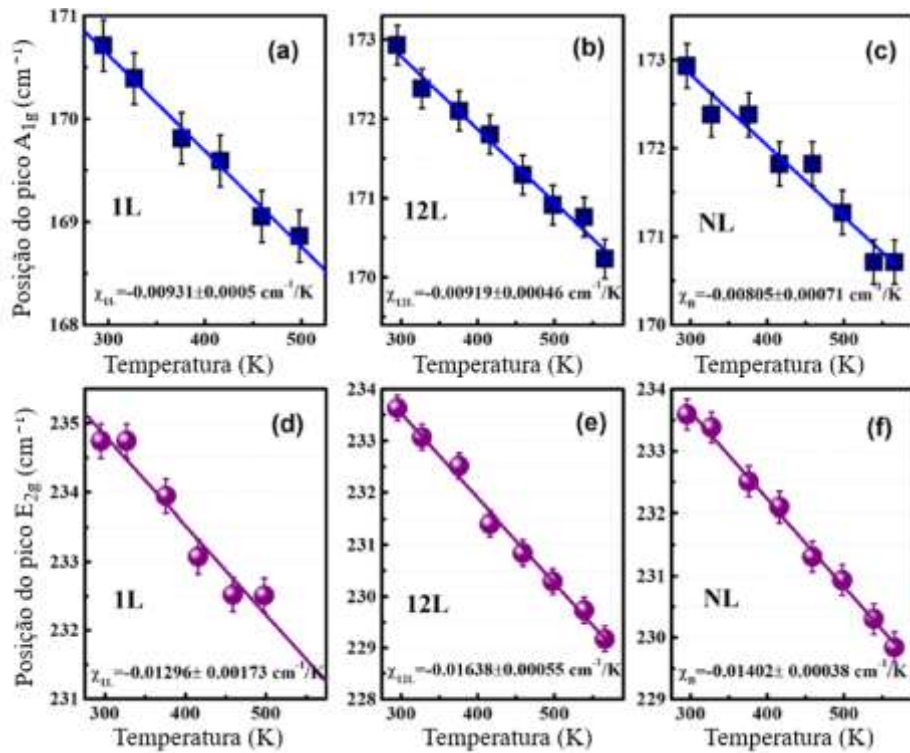
Figura 3.5 - A posição das bandas no espectro Raman é dependente do número de camadas do 1T'-MoTe₂.



Fonte: Adaptado de (59).

Além de variar com o número de camadas, a posição das bandas também é função da temperatura da amostra, como visto na seção 2.3. A Figura 3.6 mostra uma dependência linear da posição das bandas do MoTe₂ com a temperatura para monocamada (Figura 3.6a e Figura 3.6d), para amostra com 12 camadas (Figura 3.6b e Figura 3.6e) e para o bulk (Figura 3.6c e Figura 3.6f).

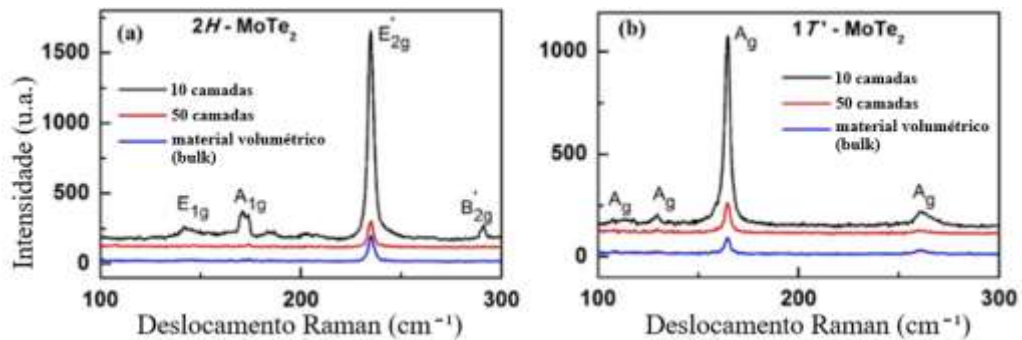
Figura 3.6 - A posição das bandas no espectro Raman varia de forma linear com a temperatura da amostra.



Fonte: Adaptado de (60)

O espectro Raman também permite a identificação das fases do MoTe₂. A Figura 3.7 apresenta os espectros Raman relacionados as estruturas 2H e 1T'. Diferentemente da estrutura 1T', o 2H-MoTe₂ possui bandas proeminentes em torno de 234 e 174 cm⁻¹, modos E_{2g}¹ e A_{1g}, respectivamente (61, 62).

Figura 3.7 - Espectros Raman das fases 2H e 1T' obtidos em temperatura ambiente.



Fonte: Adaptado de (62).

3.2 Calcogênios

Os calcogênios são os elementos do grupo 6A da tabela periódica: selênio (Se), telúrio (Te), enxofre (S), oxigênio (O) e polônio (Po). Os dois últimos geralmente não são nem mencionados na literatura. O polônio é radioativo e o oxigênio é muito diferente dos outros da família por ser mais eletronegativo. Desta forma, as ligações químicas envolvendo oxigênio têm maiores contribuições iônicas enquanto o restante do grupo é essencialmente covalente.

Os calcogênios possuem 6 elétrons em sua camada de valência e sua configuração eletrônica termina com s^2p^4 . Nesta configuração, o estado p é o de maior energia e responsável pela ligação química na maior parte dos casos. O estado p possui três orbitais (p_x, p_y, p_z) onde cada um destes tem capacidade de receber dois elétrons, um com spin para cima e outro para baixo. Então os quatro elétrons do estado p vão dar origem a um orbital totalmente preenchido (segundo a regra de *Hund*) e outros dois semipreenchidos. Portanto, esses orbitais p não ligados, chamado de '*lone-pair*', no topo da camada de valência podem participar de novas ligações químicas, predominantemente covalentes. Estes estados são facilmente excitados e isso dá aos calcogênios uma certa flexibilidade estrutural sob estímulo externo como a luz.

3.2.1 Telúrio

O telúrio é um elemento de número atômico 52. Foi descoberto por Muller von Reichenstein em 1782 e isolado em 1798. É um semicondutor tipo p e sua condutividade aumenta quando exposto à luz (63). Seu gap é relativamente pequeno, cerca de 0.33 eV (63). O telúrio é um importante componente de dispositivos de armazenamento de dados com base em característica de mudança de fase e fotodetectores. Formando ligas com outros materiais, pode ser usado em painéis solares, detectores de radiação e memória de mudança de fase. Estes usos comerciais consomem uma fração considerável da produção de Te. Apesar disso, o telúrio é o menos estudado dos elementos calcogênios. Isto se deve a sua baixa capacidade de formar estruturas vítreas (*glass*): filmes amorfos de Te são muito instáveis e cristalizam espontaneamente a temperatura ambiente (64, 65).

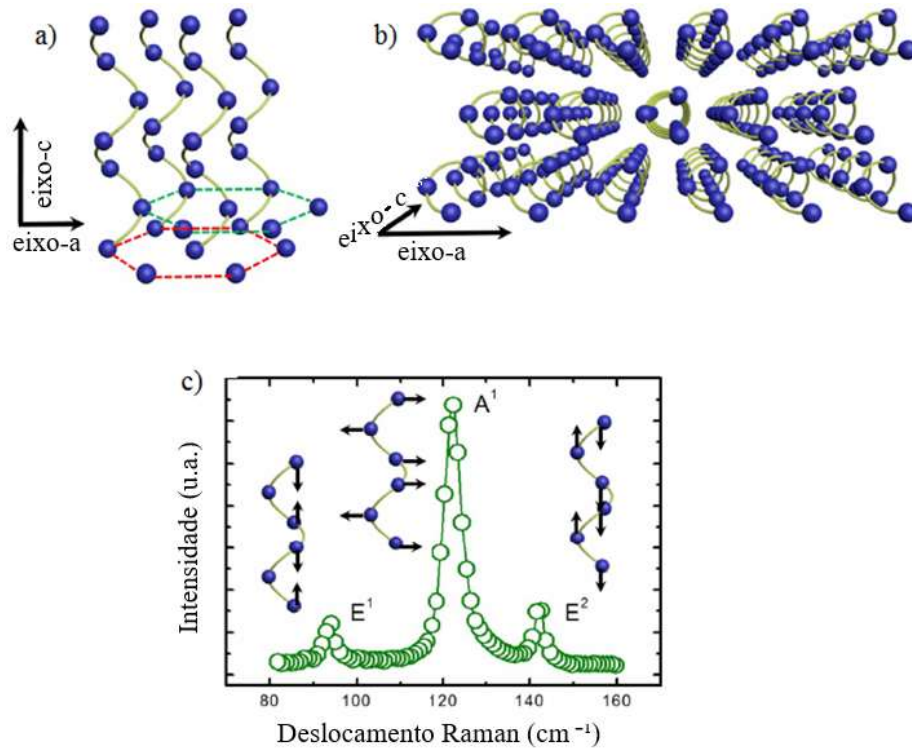
Inicialmente o *bulk* de telúrio não era tido como um material em camadas até que foi verificado como estável na forma 2D e chamado de telureno (66, 67). Previsões teóricas

mostraram que existem três configurações possíveis para o telureno (duas semicondutoras e uma metálica) (66). A verificação de propriedades como termoelectricidade, fotocondutividade e piezoelectricidade de filmes finos de Te logo teve início (27, 68-70) uma vez que o material em camadas possui propriedades eletrônicas que dependem de sua espessura (71). O *bulk* do Te tem um *band gap* no infravermelho médio enquanto a monocamada está na região do infravermelho próximo (~ 1.13 eV) (71).

A fase cristalina do telúrio possui três átomos de Te dispostos de forma helicoidal em torno do eixo *c*, formando uma estrutura hexagonal na direção radial, como se pode ver na Figura 3.8a. As linhas sólidas representam ligações covalentes e cadeias helicoidais unidimensionais são formadas ao longo do eixo *c*. Cada átomo de telúrio faz ligações covalentes com seus dois vizinhos próximos na cadeia, que distam 2.86 \AA um do outro (72). Na Figura 3.8b, temos uma estrutura 2D onde as cadeias de telúrio interagem entre si ao longo da direção ‘*c*’ via interação de van der Waals. A distância entre os quatro vizinhos mais próximos nas cadeias adjacentes é de 3.46 \AA (72). Como a ligação entre os átomos da própria cadeia é mais intensa que entre cadeias próximas, o material pode ser clivado paralelamente ao eixo *c*.

A teoria de grupos prevê 9 modos vibracionais dos quais três são acústicos e seis ópticos (73). O modo mais intenso é o A_1 , ativo em Raman em torno de 121 cm^{-1} , e está associado à expansão da cadeia onde cada átomo se move no plano basal (74). Os modos E, duplamente degenerados, apresentam bandas localizadas próximas de $94 (E_1)$ e $142 (E_2) \text{ cm}^{-1}$; o primeiro associado à flexão e o segundo com o estiramento da ligação (74). Há ainda um modo A_2 , que é ativo no infravermelho e não visível no Raman (73). Na Figura 3.8c temos o espectro Raman mostrando os três fônons ativos do telúrio cristalino e as vibrações dos átomos de telúrio em seus respectivos modos vibracionais.

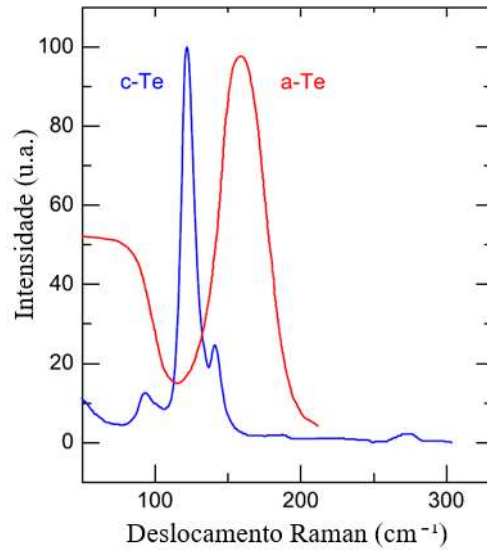
Figura 3.8 - Estrutura cristalina do telúrio mostrando arranjos com formato hexagonal de cadeias (detalhe verde e vermelho) que interagem por forças de van der Walls no plano basal (a). Plano perpendicular à direção da cadeia 1D de telúrio (b). Espectro Raman do Te (c).



Fonte: Adaptado de (75).

A técnica de espalhamento Raman pode ser bastante útil na caracterização de materiais. A identificação das fases amorfa e cristalina do telúrio pode ser facilitada, pois possuem características distintas, como visto na Figura 3.9. O telúrio amorfo (a-Te) apresenta duas bandas distintas, uma em 175 cm^{-1} e outra em 90 cm^{-1} (76). A desordem estrutural relativa à fase amorfa é caracterizada, no espectro Raman, por mudanças na frequência e alargamento de banda em relação a contraparte cristalina (76). Em relação ao telúrio amorfo, a literatura aponta para uma baixa temperatura de cristalização (77, 78), o que significa que é extremamente improvável encontrar telúrio amorfo em temperatura ambiente.

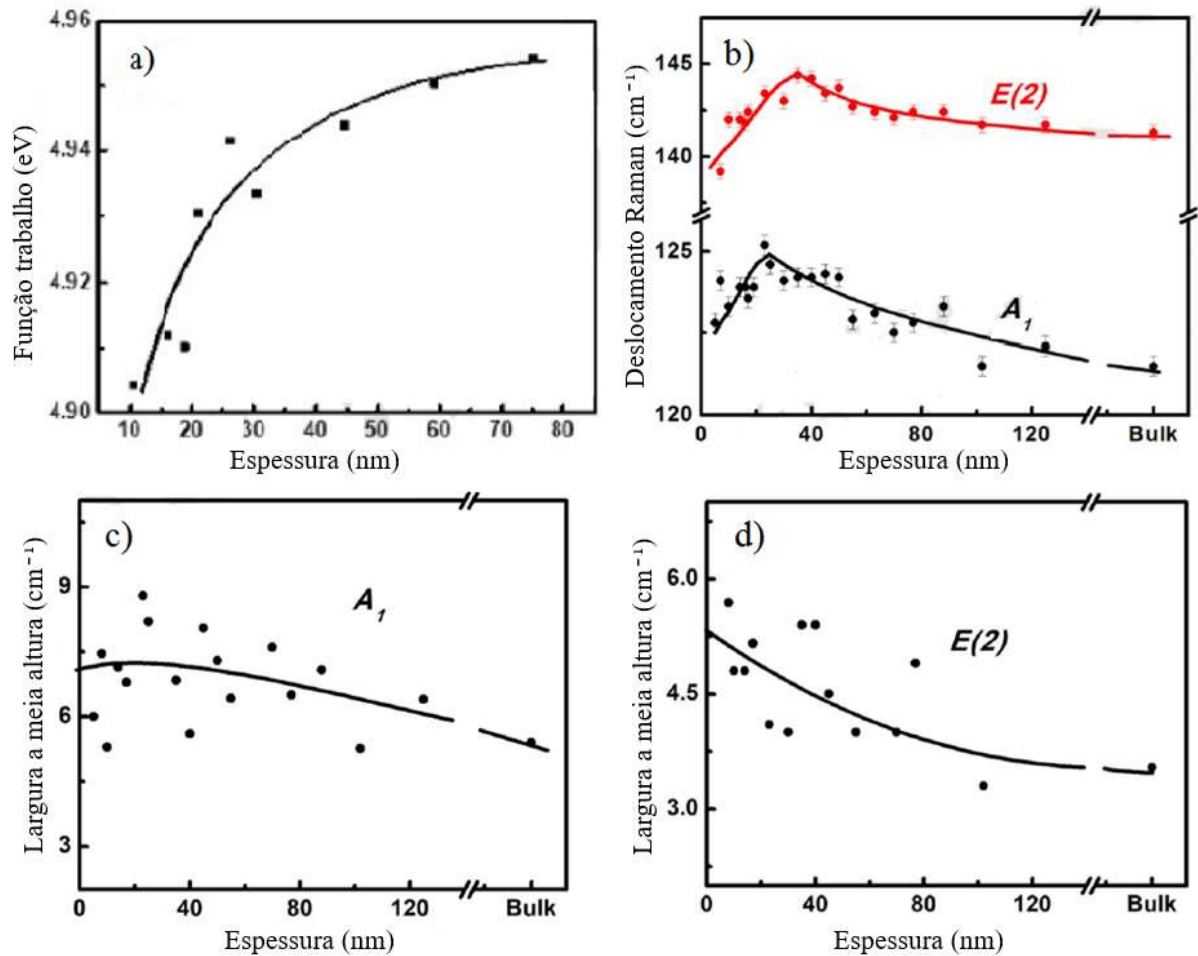
Figura 3.9 - Espectros Raman do telúrio amorfo (vermelho) e cristalino (azul).



Fonte: Adaptado de (79).

Num trabalho relativamente recente, de 2020, Yadav *et al.* estudaram a função trabalho e o sinal Raman do telúrio cristalino (80) com espessuras a partir de 7 nm, medidos por meio da microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscope*). A função trabalho está associada a concentração de cargas numa nano região de interesse e foi determinada pela microscopia de sonda Kelvin (KPFM - *Kelvin Probe Force Microscopy*). O resultado pode ser visto na Figura 3.10a. Os autores atribuíram o aumento de 0.15 eV na função trabalho ao aumento no número de buracos, uma vez que o Te é um semicondutor tipo p. A frequência e FWHM dos modos principais do Te cristalino também são dependentes da espessura dos *flakes*, como pode ser visto na Figura 3.10b e Figura 3.10c. Há um aumento inicial na frequência Raman (chamado de *blue shift*) seguida por uma diminuição (*red shift*) deste valor com o aumento da espessura dos *flakes*. Este comportamento foi atribuído a deformações nas cadeias de Te e comprimentos de ligação dos átomos de Te e confirmado por cálculos de primeiros princípios (80).

Figura 3.10 - (a) função trabalho, (b) frequência Raman, (c), (d) FWHM de *flakes* de telúrio em função de sua espessura.



Fonte: Adaptado de (80).

Estudos anteriores ao trabalho do Yadav *et al.* já haviam sinalizado sobre essa mudança dos modos A₁ e E(2) com o aumento da espessura dos *flakes* de telúrio (68, 71, 81). O *redshift* observado em ambos os modos quando a espessura diminui (Figura 3.10b) pode estar associado com a interação das cadeias de telúrio com o substrato, além de uma possível deformação da cadeias, alterando o comprimento da ligação Te -Te, em virtude da diminuição das interações de Van der Waals (80). Mas essa questão ainda não é totalmente compreendida, uma vez que esse comportamento do telúrio é diferente do de outros materiais 2D e o *redshift* observado em Te para pequenas espessuras não pode ser unicamente atribuído às forças intracadeia e van der Waals (71). Além disso, como visto no gráfico da Figura 3.10a, há uma grande diminuição na concentração de portadores de carga quando o *flake* tem menos de 30 nm. Essa variação dos

portadores de carga pode afetar tanto a frequência quanto o FWHM dos fônons (82). É possível que o efeito combinado da mudança tanto estrutural quanto da concentração dos portadores de carga sejam a razão daquela diminuição inicial da frequência de ambos os modos verificado na Figura 3.10b.

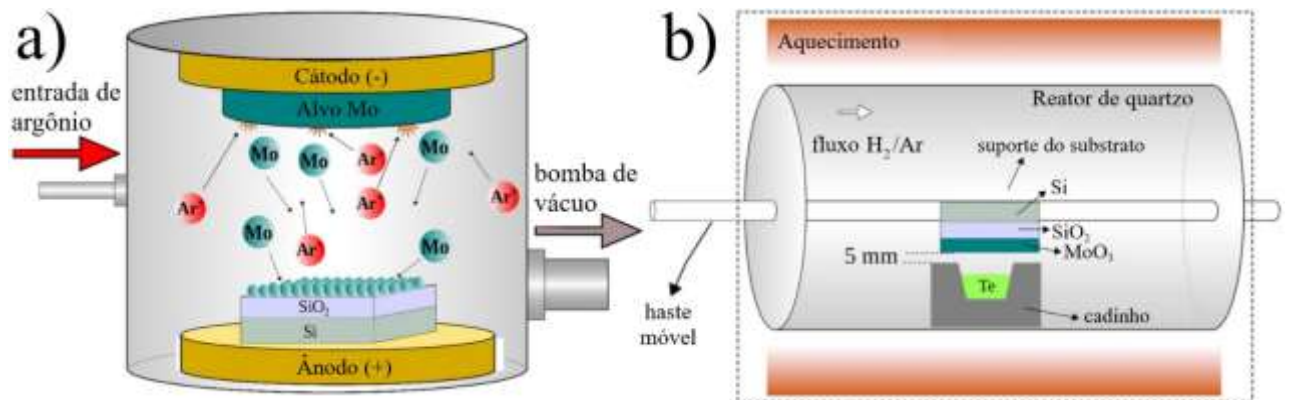
3.3 Amostra do trabalho

As amostras de TMDs normalmente são obtidas por esfoliação ou por técnicas de evaporação (25). Para este trabalho, o molibdênio (Mo) foi depositado por *sputtering* sobre silício num baixo vácuo, Figura 3.11a, formando uma camada de 5 nm de Mo que, exposta à atmosfera, evoluiu para o óxido de molibdênio (MoO_3). É comum as amostras de $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ conterem óxido de Mo e não apenas Mo. A literatura registra que amostras de $1\text{T}'\text{-MoTe}_2$ crescidos com o óxido de Mo têm melhor qualidade e são mais homogêneas do que se o oxigênio não estivesse presente, resultando em um filme mais uniforme e menos rugoso (83).

Em seguida, o substrato com MoO_3 passou por um processo de telurização realizado pela técnica CSS (*Close Space Sublimation*). O telúrio, colocado em um cadinho, foi aquecido até $460\text{ }^\circ\text{C}$, sublimado e transportado por difusão até chegar ao substrato, localizado a 5 mm acima do cadinho, Figura 3.11b. O substrato também foi aquecido, mas numa temperatura inferior à do cadinho, fazendo o telúrio ressublimar e formar um filme (84).

O substrato foi exposto a um tempo de telurização de 30 minutos no total. Este parâmetro é importante pois está associado a fase do MoTe_2 a ser obtida (61). Baixos tempos de telurização estão associados à fase $1\text{T}'$. Com o prosseguimento da telurização, é possível obter amostras com as estruturas 2H e $1\text{T}'$ simultaneamente e, com tempo suficiente de telurização, apenas a fase semicondutora 2H é obtida (61).

Figura 3.11 - (a) Depósito de molibdênio por *sputtering*. (b) Processo de telurização pela técnica CSS.



Fonte: Autoria própria.

4 Fenômenos fotoinduzidos

4.1 Sobre a estimulação de um material pela luz visível

Os materiais que apresentam variação de alguma propriedade quando estimulados por luz são chamados de fotossensíveis. A irradiação de luz pode promover mudanças na estrutura interna do material levando a alterações nas distâncias e ângulos das ligações químicas, o que pode induzir a reorganização atômica (fotocristalização) ou desordenamento da rede (fotoamorfização) (85). Os calcogênios constituem uma classe de materiais que, devido à sua flexibilidade estrutural, apresentam alta sensibilidade à luz. A partir da década de 1970, uma série de fenômenos fotoinduzidos foram observados em calcogênios provendo mudanças ópticas, estruturais, elétricas, químicas e relacionadas ao spin (86, 87).

A física da matéria condensada lida, basicamente, com materiais e pode ser dividida em dois grupos: cristal e não cristal. O primeiro é caracterizado por estruturas atômicas posicionadas periodicamente enquanto o segundo é caracterizado por uma estrutura desordenada. Entretanto, o que se observa na prática é que os cristais apresentam defeitos e/ou impurezas que, em grandes proporções, tendem a destruir a periodicidade atômica. Sólidos não cristalinos e materiais amorfos podem ser considerados sinônimos (88).

A periodicidade da estrutura atômica facilita o estudo das estruturas cristalinas. Mas as restrições impostas às posições que os átomos podem ocupar devido a periodicidade da rede nos cristais, tornam, por exemplo, limitadas algumas possibilidades após a interação com a luz. É o caso de rearranjo estrutural, por exemplo. Em contraste, calcogênios (e semicondutores amorfos) podem exibir uma ampla variedade de efeitos fotoinduzidos devido a sua flexibilidade da estrutura atômica e à desordem estrutural. Em ambientes desordenados, elétrons e buracos tendem a ficar localizados nas bordas das bandas (88), o que aumenta a probabilidade de alterações metaestáveis ocorrerem. Estas alterações são mais difíceis em cristais. Na realidade, o efeito da radiação é mais proeminente no material não cristalino (89).

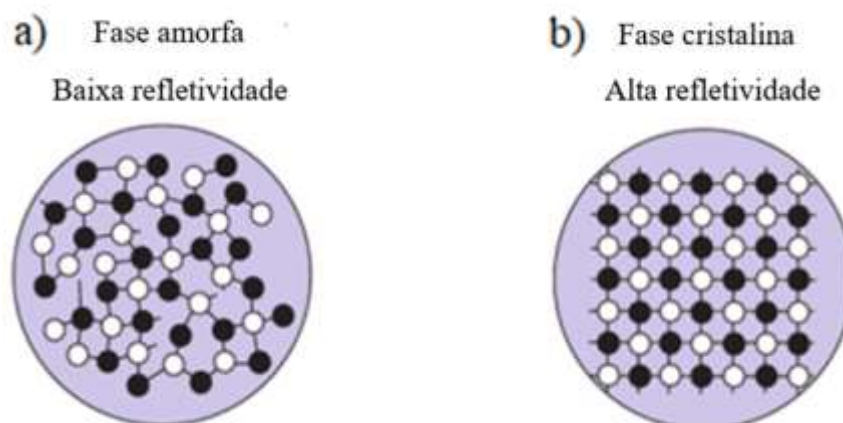
4.2 Materiais baseados em telúrio e sua interação com a luz

No fim da década de 1960, foi mostrado (1, 90, 91) ser possível armazenar informações explorando a mudança de fase amorfa-cristalina de filmes finos numa liga rica em telúrio ($\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{Sb}_2\text{S}_2$). A comutação de fases era obtida por meios elétricos e ópticos. Entretanto, a

velocidade desta transição de fase era lenta na década de 1970, pois era difícil lasers compactos gerarem a potência necessária para esta operação (11). A mudança de fase óptica era conseguida com grandes lasers a gás (Ar e Kr). Obviamente estes lasers não podiam ser utilizados em produtos comerciais. Por essas razões, essa tecnologia envolvendo mudança de fase começou a ser deixada de lado. Em 1991 Yamada *et al.* (92) mostraram que ligas ternárias de Ge-Sb-Te, também chamada de GST, exibiam rápidas cristalizações. Por exemplo, o GST 225 ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) cristaliza em um tempo menor que 50 ns quando excitado por um laser pulsado (11). A partir daí, juntamente com a miniaturização dos lasers, logo surgiram os CDs e DVDs regraváveis para uso comercial.

Os materiais utilizados no armazenamento óptico de dados - chamados na literatura de PCMs (*phase-change materials*) - são óxidos de metais de transição (VO_2 , V_4O_7 , NdNiO_3 , PrNiO_3) e ligas baseadas em calcogênios (GeTe , GeSb_2Te_4 , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) em que o telúrio é o elemento dominante. Eles permitem que operações do tipo escrita, leitura e apagamento de informações possam ser realizadas em qualquer permutação desejada. Esses materiais têm algumas características em comum que permitem que sejam usados para este fim. Há um alto contraste em suas propriedades ópticas e elétricas entre as fases amorfa e cristalina, como exemplificado na Figura 4.1. Para ser viável, a mudança de estado precisa ser rápida e reversível. Ligas baseadas em telúrio são cristalizadas em 10-100 ns (5, 93, 94) e com ciclos de mais de 100.000 transições (5). Além disso, é necessário que este tipo de memória seja não volátil, isto é, não necessite de fluxo constante de energia para manter a informação.

Figura 4.1 - Estruturas e características das fases amorfa (a) e cristalina (b).



Fonte: Adaptado de (5).

O processo de escrita e apagamento de uma informação pode ser obtido por irradiação de laser ou aquecimento ôhmico entre as fases cristalina e amorfa do PCM escolhido. É geralmente aceito que os efeitos térmicos, causados por laser ou pulsos elétricos, sejam responsáveis por esta transição (o papel da excitação eletrônica neste processo será apresentado na seção 4.4.1). Nos dispositivos atuais, não há dúvida que o aquecimento domina a questão (5) e tanto laser quanto pulso elétrico servem como fonte de calor externa no processo. Para registrar uma informação num filme GST, por exemplo, o filme é aquecido acima do seu ponto de fusão (~ 600 °C) e rapidamente resfriado. Desta forma, o material não tem tempo de se reorganizar e as informações estão escritas. O apagamento está associado a cristalização. O filme amorfo é então aquecido até a temperatura de cristalização (~ 150 °C) e resfriado até a temperatura ambiente. A comutação de fases em filmes telurizados modifica a resistência elétrica por 4 ordens de magnitude e a refletividade óptica por ~ 5% (3, 11, 95). A leitura é feita com luz fraca.

Como dito anteriormente, têm se buscado um tipo de memória não volátil totalmente fotônica utilizando material baseado em telúrio. No trabalho reportado na referência (3), a informação é armazenada através do acoplamento evanescente entre a luz que viaja em um guia de ondas contendo o material GST. Essa interação modifica a capacidade de transmissão desse filme pontualmente: mais absorvente está associado ao estado cristalino e menos absorvente ao estado não cristalino. O processo de escrita é feito com um pulso com energia mais alta. Ao controlar cuidadosamente este pulso, vários estados intermediários puderam ser alcançados permitindo a operação em vários níveis. Portanto, os dados armazenados são codificados de acordo com a quantidade de luz transmitida que sai pelo guia de ondas, já que o estado da fase (cristalino ou não) influencia as propriedades ópticas da propagação da luz. A leitura é feita com pulsos de baixa potência para evitar aquecimento e efeitos não lineares.

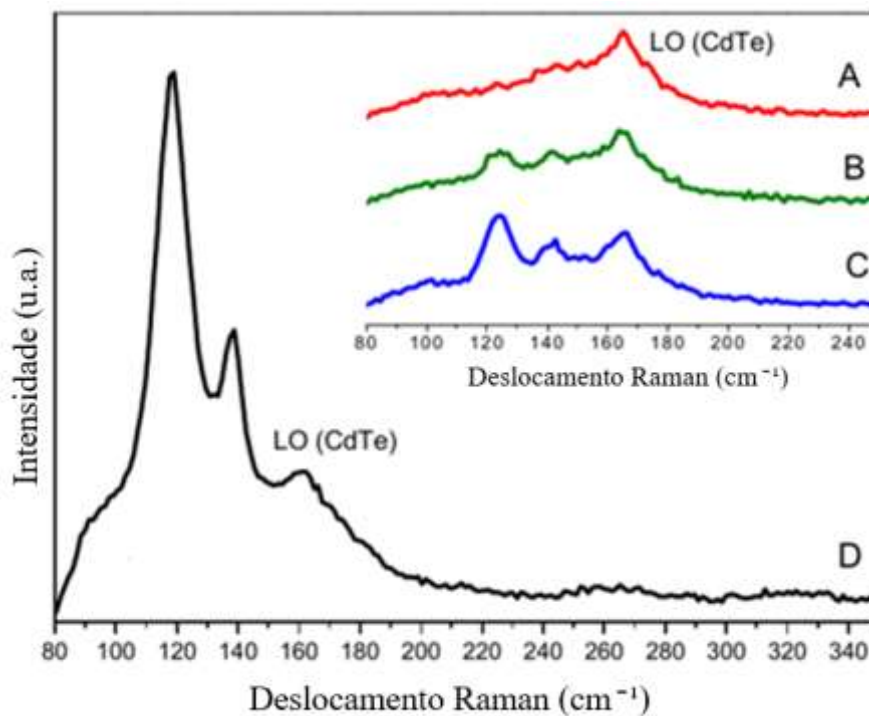
4.3 Surgimento e intensificação do sinal do Te cristalino

Materiais baseados em telúrio, seja na forma *bulk* ou 2D, binários ou ternários, ao interagirem com a luz, podem apresentar 2 bandas entre 115 e 145 cm^{-1} em seu espectro Raman. Elas podem surgir e se intensificar durante a fotoexcitação. Este fenômeno foi verificado em várias matrizes com diferentes composições e estruturas cristalinas: 1T'-MoTe₂ (58), CdTe (97, 98), ZnTe (98), CdZnTe (99), Bi₂Te₃ (100), TiTe₂ (101), Sb₂Te₃ (102), PbTe (103), GaGeTe (104), SnSb₂Te₄ (105), etc. O surgimento destas bandas também pode ser induzido com um

feixe eletrônico (106). Em alguns casos essas bandas tornam-se tão proeminentes que dificultam até a observação dos modos vibracionais do próprio material em questão.

Na Figura 4.2, podem ser observados quatro espectros Raman de um filme fino de telureto de cádmio (CdTe) obtidos com um laser de comprimento de onda de 514 nm em função do tempo de exposição, para um dado ponto da amostra. A banda próxima de 165 cm^{-1} corresponde ao modo longitudinal óptico (LO) do CdTe (97). Os espectros A e D são, respectivamente, mais curto e o mais longo tempo de exposição ao laser, enquanto B e C representam situações intermediárias. Fica evidente o surgimento e a intensificação de duas bandas centradas em torno de 122 e 140 cm^{-1} , como relatado no parágrafo anterior.

Figura 4.2 -Evolução temporal do espectro Raman do CdTe onde destacam-se o surgimento e evolução do perfil cristalino do telúrio. Na inserção vemos o primeiro e o último espectro desta sequência. Medida feita com laser de 514 nm, $6,6 \cdot 10^4 \text{ W/cm}^2$ e 12 minutos de exposição total.



Fonte: Autoria própria.

Entretanto, a origem deste fenômeno é debatida na literatura carece de consenso (5, 11). Provavelmente o primeiro trabalho que buscou explicar a origem da evolução do sinal do telúrio cristalino no espectro Raman foi publicado em 1983 (96). Nesse trabalho pioneiro, amostras de telureto de cádmio foram estudadas a partir de medidas Raman e outras técnicas (difração de raios X e Auger). O autor atribuiu o processo de evolução do sinal Raman a precipitados de

telúrio espalhados pela amostra. Os precipitados são pequenos aglomerados de telúrio observados em amostras crescidas por técnicas de evaporação envolvendo altas temperaturas. Durante o processo de esfriamento, pequenos desvios do equilíbrio termodinâmico podem ocorrer. Essas flutuações térmicas podem levar à criação de gotículas de telúrio (107) por meio de um processo de difusão térmica (108) com uma grande variedade de tamanhos. Já foram encontrados precipitados com 60 \AA (109) até $30 \mu\text{m}$ (110). A presença destes precipitados é associada a defeitos que deformam a rede cristalina e, dependendo do tamanho, podem inutilizar, por exemplo, o uso de compostos baseados em telúrio como detector de radiação (110, 111).

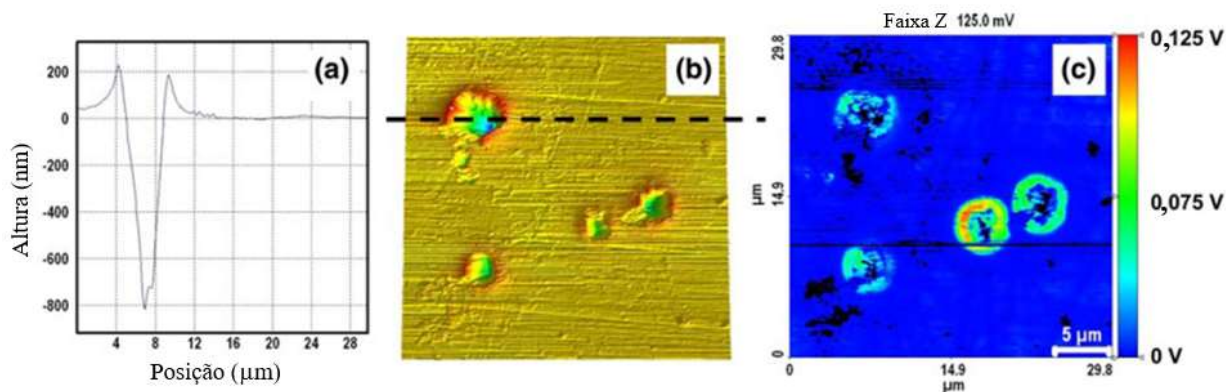
No ano seguinte, 1984, Amirtharaj e Pollak questionaram a existência dos precipitados de telúrio sobre o CdTe (112). Esses autores concluíram que sobre a superfície do filme havia uma fina camada de telúrio (com espessura de $10 - 40 \text{ \AA}$) e que a mesma poderia ser retirada com tratamento químico de KOH em metanol. Após este tratamento, apenas os modos do CdTe eram observados no espectro Raman da amostra.

Com o passar do tempo, a existência dos precipitados de telúrio se consolidou na literatura (113, 114), inclusive para o CdTe. Diversas propriedades, elétricas inclusive, de amostras de CdTe com excesso de telúrio e outras com excesso de cádmio foram investigadas (115). As ricas em telúrio apresentavam modos Raman correspondentes ao telúrio cristalino ao passo que as amostras ricas em cádmio não. Segundo a referência (115), as amostras de CdTe crescidas por *sputtering* apresentam pequenos precipitados de telúrio que vão diminuindo de acordo com o aumento da concentração de cádmio no composto.

No trabalho de Teague *et al.* (99), publicado em 2009, além de mostrar a intensificação dos modos do telúrio cristalino sobre o CdZnTe por meio de medidas Raman, informações adicionais sobre a região de interação do laser com a amostra foram verificadas pela aplicação de uma ddp (diferença de potencial) entre uma ponta de AFM (*atomic force microscopy*) e a superfície da amostra. Essa variante da técnica original é chamada de C-AFM (*conducting atomic force microscopy*). A Figura 4.3 mostra medidas de AFM e C-AFM para 4 regiões na amostra de CdZnTe anteriormente expostas ao laser em uma medida Raman. Na Figura 4.3a, temos o perfil de uma área intencionalmente danificada por um laser de 632.8 nm com alta potência (11 mW), resultando num buraco de $\sim 4 \mu\text{m}$ de abertura e $\sim 800 \text{ nm}$ de profundidade. Na Figura 4.3b, é mostrado a imagem topográfica 3D das 4 regiões mencionadas anteriormente. Interessante a Figura 4.3c, no qual os autores sinalizaram que as regiões expostas ao laser Raman apresentam uma maior condutividade elétrica e atribuíram à presença de telúrio cristalino e a sua natureza metálica. Concluíram que o cádmio poderia ter evaporado destas regiões em virtude da alta potência utilizada e/ou átomos de Te livres poderiam ter migrado

para estas regiões. Ou seja, a origem do sinal do telúrio no espectro Raman poderia ter uma origem térmica.

Figura 4.3 - (a) e (b) Perfil topográfico de uma região intencionalmente danificada pela iluminação. Em (c) região exposta ao laser apresenta maior condutividade.



Fonte: Adaptado de (99)

A ideia de migração do telúrio havia sido proposta em 1993 por Vydyanath *et al.* (116). Eles perceberam que, havendo um gradiente de temperatura, precipitados de telúrio poderiam migrar na direção desse gradiente. Este processo ocorria quando a temperatura superficial atingia um determinado valor. No caso do CdTe, os autores perceberam que a temperatura deveria ser superior a 450 °C e poderia assim explicar o aumento do sinal do telúrio cristalino observado. Devido a esta condição térmica, o fenômeno ficou conhecido como termomigração.

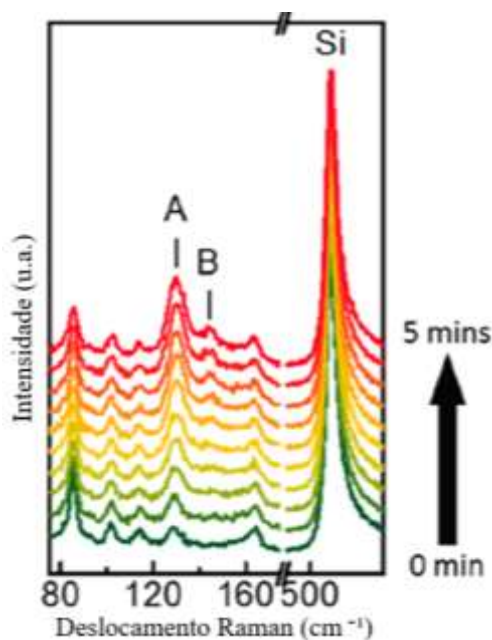
O aumento de temperatura no local de irradiação do laser pode, também, originar outro fenômeno. Alguns materiais baseados em telúrio poderiam ter ligações químicas rompidas devido ao excesso de temperatura na região. Por exemplo, foi mostrado que a ligação telúrio-cádmio poderia romper caso a temperatura local atingisse 1092 °C (ponto de fusão do CdTe) (117, 118). No caso deste rompimento, o cádmio, por ter um coeficiente de difusão maior que o telúrio, vaporizaria para a atmosfera e as vacâncias seriam ocupadas por átomos de telúrio – processo semelhante a ablação por laser (119). Isso também poderia justificar o aumento do sinal do telúrio no espectro Raman observado.

Mas há na literatura outros trabalhos que atribuem o surgimento dos modos vibracionais do telúrio no espectro Raman a um fenômeno fotoinduzido. Sugai, por exemplo, obteve espectros Raman de CdTe numa faixa de temperaturas de 30 K até 400 K utilizando um laser de 514 nm e verificou que a banda principal do telúrio cristalino em 122 cm⁻¹ tinha uma origem fotoinduzida, descartando origem térmica para o fenômeno (120). Soares, utilizando um laser

acima e abaixo do gap do CdTe (514 nm e 1064 nm, respectivamente), mostrou que o sinal do telúrio cristalino no espectro Raman do CdTe era visível apenas sob excitação acima do gap (97). Além disso, por meio da relação entre as intensidades Stokes e anti-Stokes do espectro Raman (equação 2.9), Soares obteve importantes informações sobre a temperatura na região de incidência do laser. Com excitação acima do gap, verificou que a temperatura local foi 200 °C acima da temperatura ambiente. Sendo este valor muito inferior à temperatura de fusão do CdTe (1092 °C), o autor descartou a quebra de ligação e evaporação do cádmio como responsável pelo surgimento e intensificação do sinal do telúrio cristalino observado.

A evolução dos modos Raman do telúrio já foi verificada no MoTe₂ na fase 1T' (58). Na Figura 4.4, podemos perceber que estes modos, nomeados neste trabalho de A e B, aumentam de intensidade com o tempo de exposição ao laser – um comportamento semelhante ao descrito nas outras matrizes. O pico dominante pertence ao silício, substrato no qual a amostra foi depositada. Os autores também monitoraram, via medidas de Raman polarizado, a dependência angular dos modos do telúrio e do MoTe₂ e concluíram que havia propriedades de simetria diferentes entre o telúrio e o MoTe₂. Interessante que, ainda neste trabalho, os autores verificaram semelhança nas dependências angulares dos picos do telúrio no espectro do MoTe₂ com o do telúrio puro na forma de pó (58) e atribuíram a existência dos picos A e B a aglomerados de telúrio na amostra de MoTe₂.

Figura 4.4 - Surgimento e intensificação dos modos do telúrio cristalino (aqui nomeados A e B) em 1T'-MoTe₂.



Fonte: Adaptado de (58).

4.4 Fotocristalização

Há muitos registros na literatura de mudanças nas propriedades físicas e estruturais induzidas por luz em calcogênios. Os primeiros trabalhos são, provavelmente, do início dos anos 1970 envolvendo: mudanças na densidade, propriedades reológicas, decomposição, taxa de dissolução, propriedades elétricas, propriedades ópticas, cristalização, etc. Essas modificações fotoinduzidas podem ser reversíveis, parcialmente reversíveis ou irreversíveis e dependem de condições experimentais e da composição do material estudado.

Um dos primeiros estudos envolvendo cristalização fotoinduzida em um calcogênio foi em 1968 (121), em selênio. Desde então, a investigação deste fenômeno tem se mostrado um grande desafio na tentativa de entender se é ou não um fenômeno de natureza puramente térmica.

A investigação sistemática revelou resultados interessantes sobre este tema. Em 1972 foi verificado que a irradiação de filmes baseados em telúrio ($\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{As}_4$) com laser na faixa do visível induz modificações estruturais (122). Pequenas regiões cristalinas e novas propriedades ópticas foram registradas na área exposta ao laser. Foi mostrado (1) que há um aumento gradual na concentração de portadores de carga, relacionados à quebra de ligações covalentes, quando diferentes energias de excitação eram utilizadas. A quebra de ligações foi associada ao aumento da taxa de cristalização.

O fenômeno da fotocristalização de calcogênios amorfos tem início a partir de uma densidade mínima de energia (123). Acima deste valor limite, uma parte da energia é gasta em transições eletrônicas (e possível quebra de ligações) ou transições mecânicas (vibrações e rotações de *clusters*). Mudanças estruturais surgem a partir daí, desde a formação de cristalitos e micro cristalitos, e estão relacionadas à intensidade da luz utilizada e o tempo de exposição.

Foi verificado que a taxa de cristalização é afetada pela concentração de portadores de carga e não pela energia absorvida pelo material irradiado (pelo menos para uma faixa do espectro) (121). A polarização da luz também produz efeitos interessantes nos calcogênios. Quando a fotoexposição se dá com luz linearmente polarizada, pode-se obter cristalização orientada: os cristais crescem de forma anisotrópica a partir dos núcleos (124). Outros fenômenos anisotrópicos também podem ser observados como o dicroísmo fotoinduzido e birrefringência. O dicroísmo fotoinduzido deixa de existir se o material irradiado é exposto, numa etapa posterior, com luz não polarizada ou circularmente polarizada (levando a uma anisotropia circular). Efeitos anisotrópicos fotoinduzidos são interessantes por também ocorrerem envolvendo fótons de energia abaixo do gap (85).

A fotocristalização de selênio revelou um resultado interessante. Filmes de Se iluminados com uma lâmpada de mercúrio a ~ 50 °C apresentaram forte cristalização (121). Sob estas condições experimentais, o aumento de temperatura pode ser negligenciado, como argumentaram os autores. Além disso, a fotoexcitação em baixas temperaturas não era capaz de cristalizar o filme, apenas melhoraria o processo de cristalização térmica. Ou seja, o termo ‘foto-aprimoramento’ talvez fosse mais conveniente que o ‘fotoinduzido’ neste caso. Feinleib (1), usando um laser de 514 nm em filmes baseados em telúrio ($\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{Sb}_2\text{S}_2$), verificou a cristalização, mudanças na reflexão e transmissão destes materiais, concluiu que a cristalização é um fenômeno óptico e não térmico.

Ainda não há prova definitiva do caráter puramente óptico da fotocristalização (125, 126). O entendimento deste fenômeno têm sido um grande desafio (127, 128) ao longo das últimas décadas e muitas informações importantes foram obtidas neste aspecto. O entendimento microscópico deste fenômeno permanece em discussão, mas pode ser estudado por duas abordagens principais.

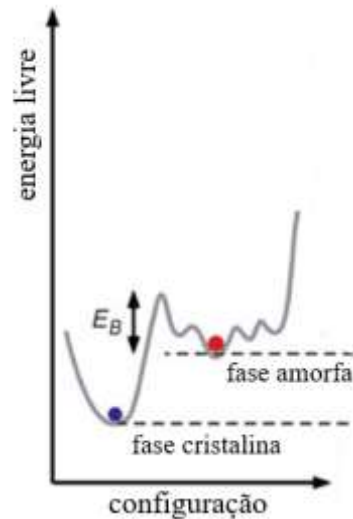
A primeira utiliza modelos para explicar, ao menos de forma fenomenológica, as transformações fotoestruturais de um modo geral (11). Normalmente estes modelos baseiam-se em dois estados para o sistema separados por uma barreira de energia (Figura 4.5). No caso da cristalização, o estado inicial é desordenado (amorfo) e, mediante estímulo externo (laser), pode transpor a barreira de energia (E_B) e atingir o estado ordenado (cristalino). Esta abordagem é capaz de explicar e prever alguns resultados experimentais, mas não fornece informações sobre o mecanismo microscópico da transformação.

De maneira geral, o estado termodinâmico de um sistema pode ser caracterizado pela sua energia livre de Gibbs G , que está relacionada com a entalpia H e a temperatura T através da expressão:

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

em que S é o estado de “desordem” (entropia). A entalpia está relacionada à quantidade de energia de um sistema: uma parte desta energia é devida as vibrações térmicas (cinética) e outra devido a interações/ligações atômicas (potencial). A Figura 4.5 mostra o gráfico de G em função do arranjo atômico, que é normalmente utilizada neste tipo de abordagem.

Figura 4.5 - Energia livre em função do arranjo estrutural.



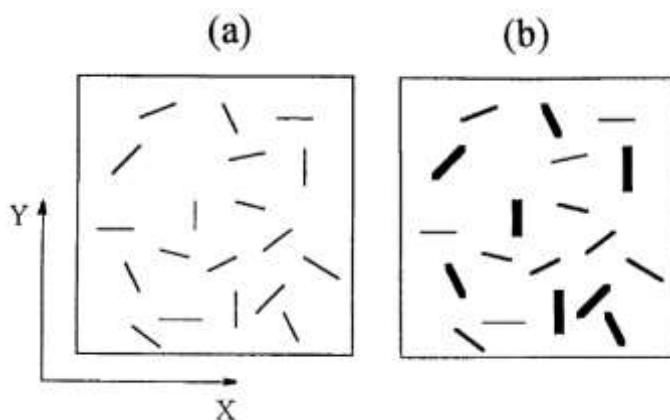
Fonte: Adaptado de (11).

Um sistema está em equilíbrio termodinamicamente estável quando sua energia livre de Gibbs é mínima, que corresponde ao estado cristalino. O estado desordenado de átomos/moléculas, característico da fase amorfa, é um estado de equilíbrio metaestável. Este tipo de sistema é facilmente afetado por influências externas como luz, calor e pressão, dando origem a novos estados, estáveis ou metaestáveis.

Uma transição em que um sistema vai de um estado metaestável para uma configuração de equilíbrio termodinamicamente mais estável é conhecido como transição de fase de primeira ordem. É o que ocorre na cristalização, isto é, um reordenamento da estrutura atômica a partir de uma estrutura inicialmente desordenada. Há, portanto, no processo de cristalização, uma redução na energia livre de Gibbs que é a condição para que a transformação possa ocorrer. Note que é preciso um fornecimento mínimo de energia ao sistema que envolve uma barreira de energia ou energia de ativação (E_B), para viabilizar a transição (129).

A segunda abordagem enfatiza que não há necessariamente uma simples mudança da fase amorfa para cristalina e sim uma mudança na configuração estrutural complexa do sistema. Alguns trabalhos mostraram que a polarização da luz incidente sobre o selênio poderia modificar algumas ligações (130, 131). Assim como o telúrio, o selênio pertence à família dos calcogênios e forma estruturas cristalinas como cadeias unidimensionais (como descrito na seção 3.2.1). Inicialmente com uma distribuição aleatória, como mostrado na Figura 4.6a, o material é foto excitado com laser de comprimento de onda de 632.8 nm e polarização linear (131), resultando em filmes fotocristalizados de selênio com cadeias orientadas de forma perpendicular à polarização da luz, como visto na Figura 4.6b.

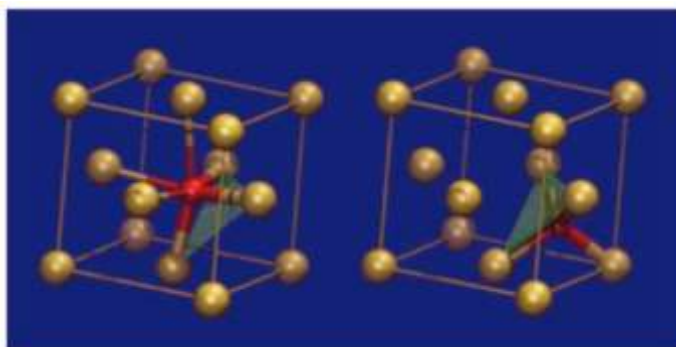
Figura 4.6 - Orientação das cadeias unidimensionais de selênio (a) antes e (b) depois da iluminação.



Fonte: (131).

Outras mudanças de configuração foram previstas para calcogenetos. Com base em simulações computacionais para a interação da luz com o GST, uma mudança na configuração octaédrica para tetraédrica dos átomos de Ge ligados ao telúrio sinalizam um encurtamento destas ligações e um ordenamento de curto alcance (Figura 4.7).

Figura 4.7 - Estrutura atômica modificada pela luz.



Fonte: (132).

As simulações computacionais têm se tornado indispensáveis nos estudos envolvendo efeitos fotoinduzidos. No início dos anos 1990, estruturas de ligas de materiais calcogênios amorfos eram simuladas utilizando mecânica newtoniana e potenciais empíricos. Os cálculos de dinâmica molecular atuais utilizam a equação de Schrödinger e as funções de onda relevantes em cada caso específico (11). O sistema modelado tem um limite de 200 a 300 átomos contidos

num cubo da ordem de nanômetros onde se aplica uma condição de contorno periódica. O objetivo é estudar a estrutura e suas variações, mas algumas limitações são encontradas. Estruturas de curto alcance podem ser caracterizadas, mas ainda não é possível obter informações sobre a estrutura de médio alcance.

Em processos fotoinduzidos, a energia necessária para uma nova configuração do sistema vem dos fótons que interagem com a amostra em estudo. É comumente aceito que efeitos térmicos, oriundos desta interação, possam interferir ou até mesmo conduzir os processos de cristalização. O laser (ou pulso elétrico em alguns dispositivos) é muitas vezes utilizado apenas como fonte de calor externa.

4.4.1 Excitação eletrônica

Alguns autores mostraram que a incidência do laser pode induzir novas configurações atômicas nos quais o papel eletrônico é decisivo no processo. Além da questão térmica e a relativa à polarização da luz levando a novas configurações estruturais, a fotoexcitação com laser de energia próxima ao gap do material pode criar um par elétron-buraco e, a partir daí, estar submetido a diferentes processos (133).

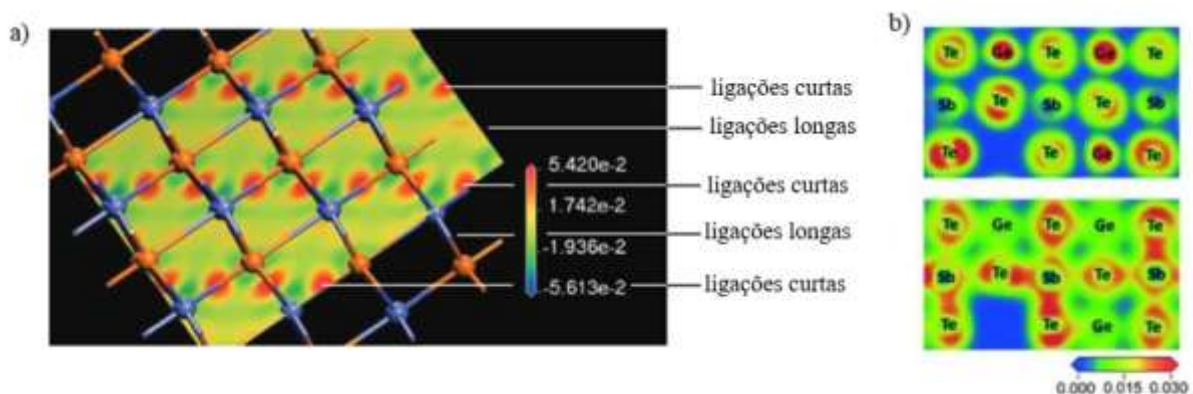
A recombinação do elétron com o buraco normalmente acontece cerca de 10 ps a 10 ns após a excitação inicial. Portanto, antes que o elétron e o buraco se recombinem radiativa ou não radiativamente, o sistema sob estímulo externo é um ambiente fora do equilíbrio. Trata-se de um intervalo de tempo muito curto em que o elétron e o buraco coexistem no material (7). O excesso de portadores de carga modifica o potencial de interação entre os átomos do sistema afetando as ligações químicas, podendo até ocorrer um processo de fusão mesmo com a temperatura da rede abaixo do ponto de fusão. Esse processo é conhecido como fusão eletrônica (*electronic melt*).

Van Vechten, em 1979, foi o primeiro a observar a importância do papel da excitação eletrônica em processos desta natureza ao investigar *annealing* em silício por um laser pulsado (134, 135). Avanços nas últimas décadas na geração de pulsos de laser ultracurtos têm possibilitado observar fenômenos ultrarrápidos. Inicialmente utilizando escala de tempo de picosegundos (136), passamos para femtosegundos e mais recentemente em attosegundos ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ seg}$) (137).

A Figura 4.8a mostra que existe uma densidade de carga maior nas ligações mais curtas, ou seja, há menos elétrons ao longo das ligações mais longas. Isto significa que estas ligações terão respostas diferentes ao calor e/ou excitações eletrônicas. Há então uma espécie de

hierarquia na energia de ligação, como foi destacado no trabalho de referência (138). No caso do GST baseado em telúrio, foi mostrado que a absorção da excitação é seletiva, Figura 4.8b, onde os elétrons residem principalmente próximo do Ge e nos arredores do Te. Após a excitação, residem principalmente próximos do Sb e circundando Te.

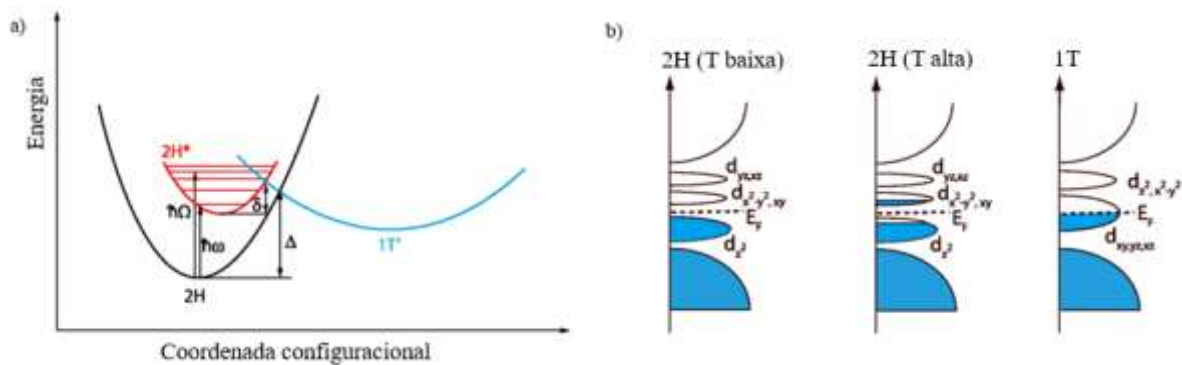
Figura 4.8 – (a) Densidade eletrônica maior em ligações mais curtas. (b) Ao topo é mostrado que a distribuição dos elétrons antes da excitação é maior em torno dos átomos de Ge e no entorno de Te. Aumentando a energia de excitação, figura abaixo, os elétrons se concentram próximos de Sb e Te.



Fonte: Adaptado de (7, 138).

No caso do MoTe_2 , a literatura mostra que é possível induzir uma mudança de fase 2H para 1T' termicamente, quando o material é exposto a uma temperatura de 900 °C (139, 140). Na Figura 4.9a, temos o diagrama de transição de fase tradicional onde a curva preta corresponde ao estado fundamental da fase 2H. Os estados eletronicamente excitados 2H* e o metaestável 1T' são representados pelas curvas vermelha e azul, respectivamente. Como pode ser observado na Figura 4.9a, a absorção de fótons de energia compatível com o gap do material não é suficiente para vencer a barreira entre as fases 2H e 1T'. Para que o estado 1T' seja alcançado por excitações ópticas, os fótons precisam ser significativamente mais energéticos que o gap do MoTe_2 e o papel dos fônons ou excitações vibracionais também é crucial. Na Figura 4.9b, podemos observar a estrutura eletrônica correspondente às fases semicondutora e metálica. Num processo térmico, o autor mostrou que cada vez mais elétrons são transferidos para a banda de condução criando uma inversão de população e fazendo com que a fase 2H seja menos favorável que a fase metálica, levando a uma transição estrutural do sistema. Por meio de simulações, verificou-se também que a excitação eletrônica por si só não é capaz de mudar o sistema para a fase 1T', mas diminui consideravelmente a barreira de energia entre as duas fases.

Figura 4.9 - (a) Diagrama de configuração das fases 2H e 1T'. A barreira de energia entre as fases 2H e 1T' é Δ . A excitação eletrônica muda a energia configuracional do sistema reduzindo a barreira de energia para a fase a 1T' para δ e (b) estrutura eletrônica para as fases 2H, 1T e estrutura intermediária.



Fonte: Adaptado de (6).

Não existe apenas o caminho térmico para o rearranjo estrutural. Mecanismos eletrônicos e atômicos têm sido sugeridos e demonstrados há bastante tempo (1, 141, 142). Algumas ligações atômicas podem mudar numa escala de picosegundos após a excitação fotoeletrônica antes do aumento da temperatura da rede. O enfraquecimento e rupturas das ligações em calcogenetos já foram registrados na literatura (132, 143). Se os processos envolvendo excitação eletrônica forem entendidos e dominados plenamente, a velocidade de operação na comutação de fase se tornaria mais rápida em 3 ou 4 ordens de grandeza do que a atual (11).

4.4.2 Teoria KJMA

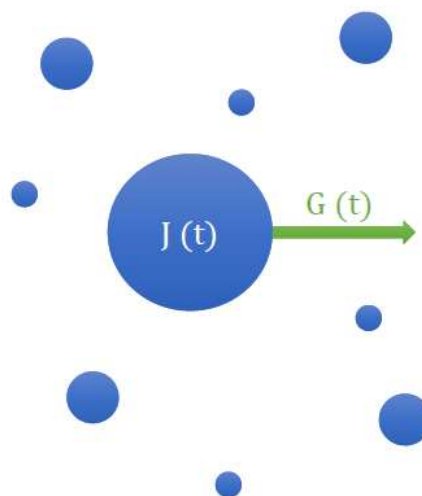
A cristalização pode ser associada a dois processos complexos agindo simultaneamente: a nucleação e o crescimento (144). A agitação térmica dos átomos da rede pode resultar em pequenas regiões ordenadas (cristalinas) num determinado instante de tempo. Essas regiões ocasionais, chamadas de aglomerados ou embriões, são formadas e destruídas durante este movimento e possuem tamanhos variados. Além disso, podem possuir densidade próxima à densidade da nova fase e capacidade de crescimento. Como são inicialmente instáveis, podem ser dissolvidos na fase antiga ou então se desenvolver e adquirir um tamanho crítico que lhe confere estabilidade termodinâmica. Neste caso, diz-se que um núcleo foi formado. Portanto,

um núcleo ‘nasce’ a partir de flutuações de densidade locais (embriões) que se desenvolvem até atingir um tamanho crítico.

Encontrar uma expressão para a fração do volume transformado (cristalizado) torna-se importante no estudo da cristalização de materiais. A teoria KJMA, chamada assim em homenagem aos seus idealizadores (Kolmogorov – Johnson – Mehl – Avrami) e desenvolvida entre os anos de 1937 a 1941, fornece tal expressão (144). Originalmente foi desenvolvida para quantificar a cinética da transição de fase em metais, mas tem sido largamente utilizada em uma ampla variedade de materiais. A principal vantagem deste modelo é sua capacidade de fornecer informações sobre a natureza do processo de crescimento de cristais.

A teoria KJMA é capaz de fornecer uma expressão para a fração do volume cristalizado por meio de alguns pressupostos. O primeiro é que o sistema passível de transformação tenha, necessariamente, embriões da nova fase. Nesse sentido, a literatura mostra que as transições de fase de 1ª ordem, onde o sistema vai do metaestável para o estável, são muito mais prováveis de ocorrer através de flutuações de densidade locais do que por mudanças uniformes de densidade da fase antiga como um todo (144). Os demais pressupostos exigem um ambiente isotérmico onde a nucleação ocorre de forma randômica num volume V e numa taxa constante até ocorrer o *impingement* - termo usado na literatura para indicar o encontro entre as superfícies em crescimento. A transformação cessa quando ocorre este contato entre as superfícies em crescimento.

Figura 4.10 - Representação do mecanismo polinuclear, com surgimento e crescimento de vários núcleos em posições aleatórias no volume transformado. Na teoria KJMA as taxas de nucleação (J) e crescimento (G) são constantes.



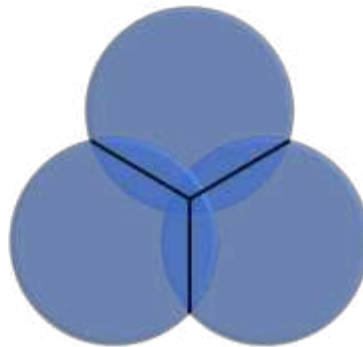
Fonte: adaptada de (144).

Então, utilizando as premissas do formalismo KJMA, o volume transformado V^{tr} é dado por

$$dV^{tr} = \left[1 - \left(\frac{V^{tr}}{V} \right) \right] dV^{ex}, \quad 4.2$$

onde V^{ex} é o volume estendido, virtual, e representa a sobreposição das partículas em crescimento sem considerar o contato entre elas, Figura 4.11.

Figura 4.11 - Crescimento de partículas cessa no *impingement*, indicado pela linha escura.



Fonte: Autoria própria.

A integração da equação 4.2 nos dá

$$r = 1 - \exp(-r^{ex}) \quad 4.3$$

com

$$r = \frac{v^{tr}}{v} \quad \text{e} \quad r^{ex} = \frac{v^{ex}}{v} \quad 4.4$$

Então r é a fração do volume transformado. Se a nucleação é, por exemplo, de grãos esféricos de raio R e densidade N , a taxa de crescimento volumétrico pode ser escrita como

$$\frac{dV^{ex}}{dt} = 4\pi R^2 N V \frac{dR}{dt} \quad 4.5$$

Integrando 4.5, como foi demonstrado em (144), chega-se a equação de KJMA que pode ser escrita como:

$$r = 1 - \exp[-(kt)^\beta], \quad 4.6$$

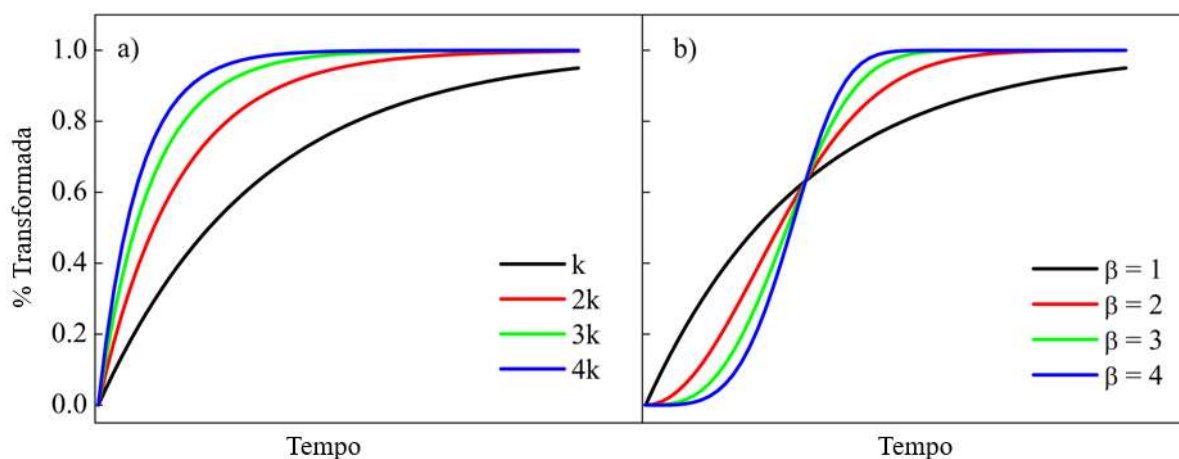
com taxa de crescimento k dependente da temperatura do processo sendo

$$k(T) = \nu \exp\left(-\frac{E_B}{RT}\right). \quad 4.7$$

Assim, a fração transformada r pode ser relacionada com k , uma constante, e com β , que é conhecido como expoente de Avrami (144). De acordo com Kolmogorov, r pode ser interpretado como a probabilidade para cristalizar parte da amostra após o início do processo de cristalização (144). Na equação 4.7, ν é chamado de fator de frequência, E_B representa a barreira de energia, também chamada de energia de ativação, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

Os parâmetros k e β fornecem informações sobre a natureza do processo de cristalização. A taxa de cristalização, k , está relacionada com a velocidade da transformação do material. Isto fica claro na Figura 4.12a onde tem-se a evolução da fração cristalizada para valores de k mantendo β fixo no decorrer do tempo. O expoente de Avrami é associado ao mecanismo de nucleação e dimensionalidade de crescimento da nova fase (144). Em processos isotérmicos, o gráfico da fração cristalizada em função do tempo pode ter uma forma sigmoidal (Figura 4.12b). Nestas situações, a nova fase tem início lento seguido por um aumento grande na taxa de cristalização e, finalmente, atinge o fim da transformação em lenta razão novamente. Percebe-se claramente que a morfologia de crescimento dos cristais, associado ao parâmetro β , influencia a forma da curva obtida pelo formalismo KJMA. Através de programas de análise de dados, pode-se ajustar essa curva e obter estimativas para os parâmetros cinéticos de cristalização k e β .

Figura 4.12 - Influência dos parâmetros k e β sobre a evolução da fração cristalizada do material.



Fonte: Autoria própria.

A teoria KJMA vem sendo testada para uma ampla variedade de materiais e condições. Por meio de simulações computacionais, um ou mais dos pressupostos do formalismo KJMA são modificados e os resultados ainda continuam consistentes com a equação 4.6. Por exemplo, foi mostrado, via simulações de Monte Carlo, que a teoria KJMA continua válida para o crescimento anisotrópico de cristais e nucleação não aleatória (145). Continua válida também para distribuição randômica e não randômica de núcleos em 2D (146); a cinética de Avrami é solução correta para ambas as nucleações desde que se inclua os chamados núcleos fantasmas no volume transformado, definido anteriormente como V^{ex} . Os núcleos fantasmas são estruturas, no escopo da teoria, que não contribuem para o volume real transformado (147). Se for considerado um *soft-impingement* (diminuição gradual do crescimento da nova fase cristalina, violando assim um dos pressupostos da teoria KJMA, que é a taxa de crescimento constante) aliado a uma nucleação não aleatória (148), a equação 4.6 ainda continua válida.

Os métodos de Kissinger (149) e Ozawa (150), obtidos a partir do formalismo KJMA, são muito utilizados na obtenção da energia de ativação para a cristalização em regimes não isotérmicos. Foi mostrado que a KJMA permanece válida em regimes não isotérmicos quando a cristalização ocorre sob aquecimento constante (151). Na Figura 4.13, tem-se algumas imagens de regiões cristalinas retiradas da literatura.

Figura 4.13 - (a) cristalização de selênio, (b) esferulites com diâmetro de ~ 0.1 mm sobre a superfície de um filme a-Se (c). Imagens de microscopia eletrônica.



Fonte: (11, 121).

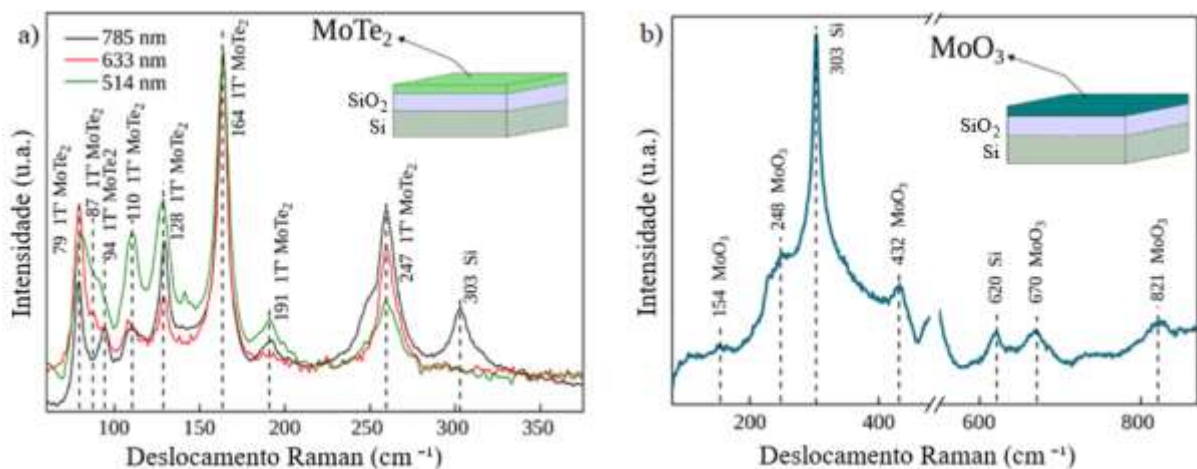
5 Resultados

Materiais baseados em telúrio, quando fotoestimulados a partir de uma determinada energia, apresentam alterações em seu espectro Raman com o surgimento e intensificação dos modos vibracionais do telúrio em sua fase cristalina. Apesar de ser um fenômeno conhecido desde a década de 1980 (96), possui literatura controversa, e sua origem geralmente é atribuída a causas térmicas ou ópticas.

Grande parte das medidas de espectroscopia Raman neste trabalho foram realizadas em temperatura ambiente. E todas elas foram obtidas utilizando o equipamento descrito na seção 2.2. Os lasers utilizados têm comprimentos de onda de 514, 633 e 785 nm. A lente utilizada para as medições foi uma objetiva de 50X, com abertura numérica (NA - *Numerical Aperture*) de 0.75, resultando num *spot* da ordem de 1 μm de diâmetro.

O espectro Raman da amostra de trabalho revela bandas correspondentes ao MoTe_2 em sua fase metálica $1T'$, como mostrado na Figura 5.1a. Vários pontos distintos apresentaram este mesmo padrão, o que significa que a fase $2H$ não foi detectada neste trabalho. Pode-se dizer que esta amostra contém apenas a fase $1T'$. O modo observado em $\sim 303 \text{ cm}^{-1}$ pertence ao substrato de silício. A Figura 5.1b apresenta o espectro Raman da região fora do depósito, nas bordas da amostra, confirmando a presença de MoO_3 sobre o silício conforme descrito na seção 3.3. Os picos característicos do óxido de molibdênio na fase $1T'$ são 154, 248, 432, 670 e 821 cm^{-1} (152).

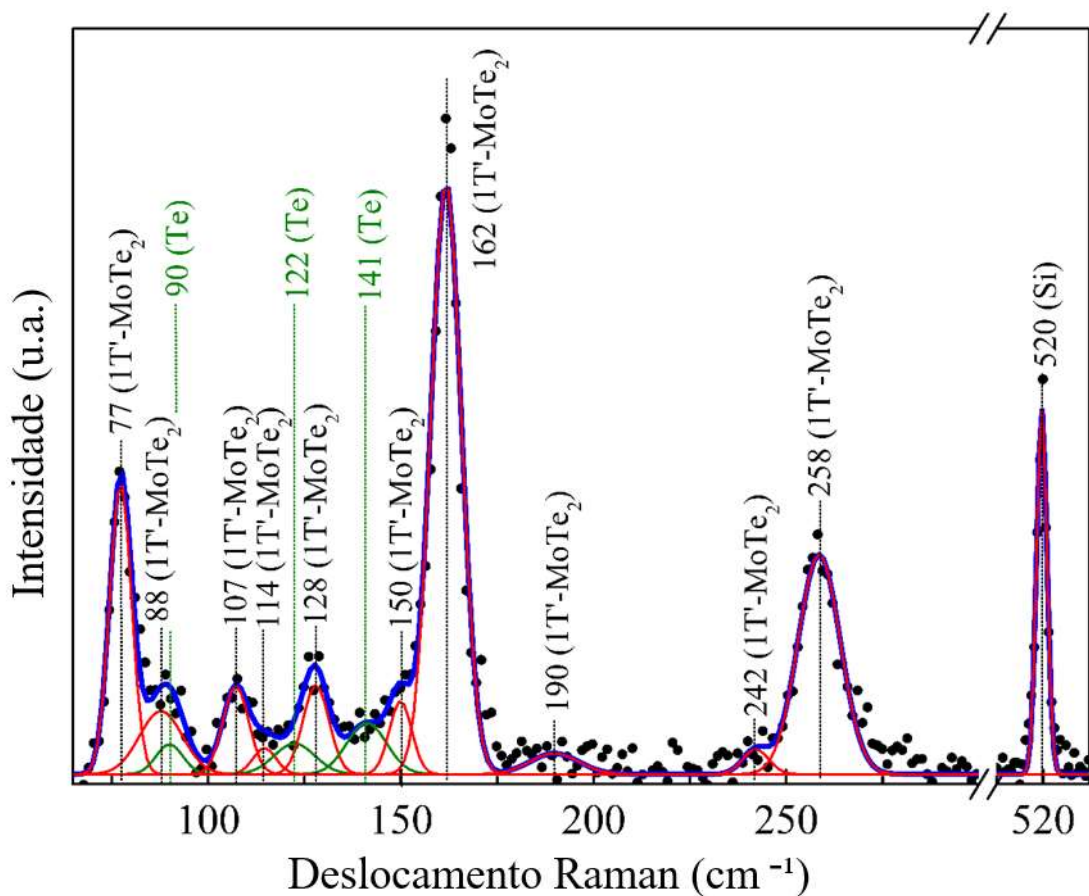
Figura 5.1 - Espectro Raman da amostra de trabalho para as três excitações disponíveis revelam os modos vibracionais do $1T'$ - MoTe_2 (a) e modos vibracionais do MoO_3 , na região fora do depósito (b).



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 5.2, podemos verificar a deconvolução do espectro da amostra. As bandas foram ajustadas por lorentzianas. Este perfil é adequado quando o espalhamento Raman envolve apenas um fônon. A banda localizada próximo a 520 cm^{-1} pertence ao substrato de silício (153) no qual o MoTe_2 foi depositado.

Figura 5.2 - Deconvolução do espectro da amostra de trabalho. Em vermelho as bandas do MoTe_2 na fase $1T'$ e do substrato de silício em torno de 520 cm^{-1} ; em verde as bandas correspondentes ao telúrio. A superposição destas bandas é representada pela curva azul.



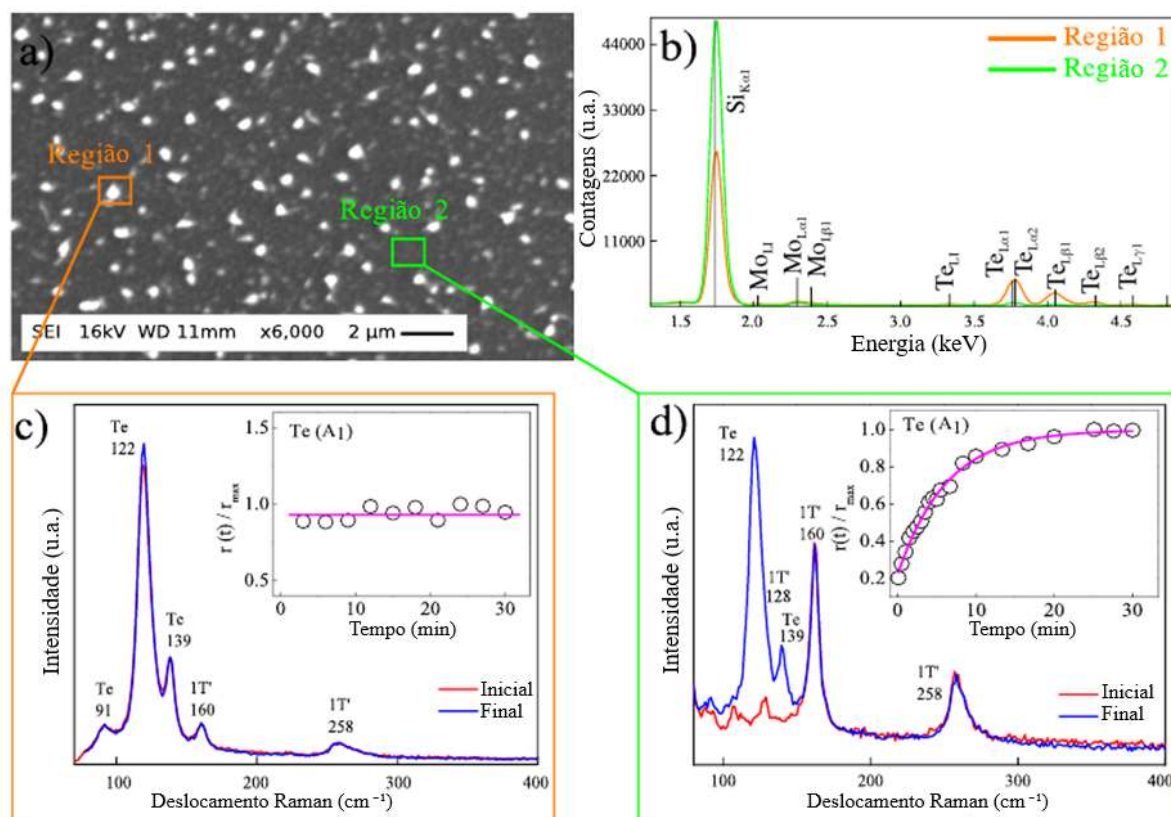
Fonte: Autoria própria.

Outras técnicas foram utilizadas na caracterização da amostra de trabalho. Na Figura 5.3a, temos a imagem obtida por microscopia eletrônica (MEV) onde há duas regiões distintas bem definidas, chamadas aqui de regiões 1 e 2. O EDS (*Energy Dispersion Spectroscopy*) registrou uma concentração de telúrio relativamente grande na região 1 (Figura 5.3b). O espectro Raman desta região apresenta um intenso sinal referente aos fônons do telúrio cristalino e picos de menor intensidade atribuídos ao MoTe_2 na fase $1T'$ (Figura 5.3c). Diante

destas informações (EDS e Raman), podemos afirmar que a região 1 é rica em telúrio. Os espectros obtidos com 6 segundos (vermelho) e 1800 segundos (azul) de exposição ao laser de 633 nm, num mesmo ponto da amostra, são praticamente idênticos para essa região. A inserção da Figura 5.3c mostra que não há evolução temporal do modo Te (A_1) do telúrio durante a fotoexposição.

A Figura 5.3d apresenta espectro Raman da região 2, onde os modos vibracionais do MoTe_2 na fase $1T'$ são dominantes inicialmente (em vermelho). Após 1800 segundos de exposição, o espectro Raman apresenta forte sinal do telúrio cristalino. Na inserção desta figura, vemos como se dá a evolução do modo Te (A_1), normalizado pelo valor máximo, em função do tempo. Portanto, a região 2, que possui uma concentração de telúrio menor que a região 1, é afetada pelo laser de forma que o espectro Raman registra um aumento significativo do sinal do telúrio cristalino durante a fotoexcitação. A Tabela 5-1 apresenta os dados obtidos por EDS para as regiões 1 e 2 acima definidas. As informações estequiométricas registram, para a região 2, cerca de duas vezes mais telúrio que o verificado para o molibdênio. Esta proporção está de acordo com o esperado para uma amostra de MoTe_2 . A região 1 apresenta uma concentração de telúrio quatro vezes superior ao encontrado em molibdênio.

Figura 5.3 - Imagem obtida por espectroscopia eletrônica (a); EDS das regiões 1 e 2 (b); espectro Raman e a evolução do modo Te (A_1) das regiões 1 e 2 em (c) e (d), respectivamente. Nas inserções, $r(t)/r_{max}$ é a intensidade do pico do telúrio normalizado pelo maior valor observado no decorrer das medidas.



Fonte: Autoria própria.

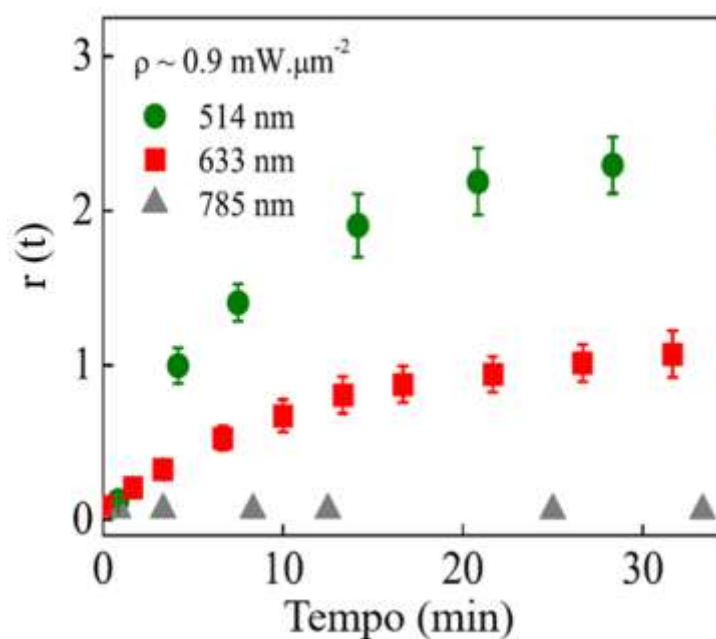
Tabela 5-1 – Estequiometria nas regiões 1 e 2 da amostra de trabalho.

Elemento	Região 1	Região 2
Mo	1.65 ± 0.08	1.64 ± 0.08
Te	6.34 ± 0.18	3.72 ± 0.16
y/x	3.8 ± 0.3	2.3 ± 0.2

Fonte: Autoria própria.

Os três lasers disponíveis (comprimento de onda de 514, 633 e 785 nm) foram utilizados para verificar os modos do telúrio que surgem no espectro do MoTe₂. Então normalizamos a intensidade do modo mais intenso do telúrio (A_1) pelo sinal do silício (banda dominante em torno de 520 cm⁻¹). Este procedimento é comum devido ao sinal do substrato ser constante e serve de balizador neste tipo de análise (154). Nomeamos então como $r(t)$ o sinal correspondente a intensidade do telúrio normalizado pelo silício. A potência de cada laser foi ajustada para que obtivéssemos a mesma densidade de potência sobre a amostra e o tempo de fotoexposição foi de 30 minutos para os três lasers. O resultado pode ser visto na Figura 5.4, onde fica caracterizado que o fenômeno de surgimento dos modos do telúrio sobre o MoTe₂ depende da energia do fóton incidente. Para a excitação de 785 nm (1.58 eV), nenhuma mudança foi observada, ao contrário do que se registra para as outras fontes de laser de 633 nm (1.96 eV) ou 514 nm (2.41 eV).

Figura 5.4 - Evolução do sinal do telúrio normalizado pelo silício para lasers com diferentes comprimentos de onda.

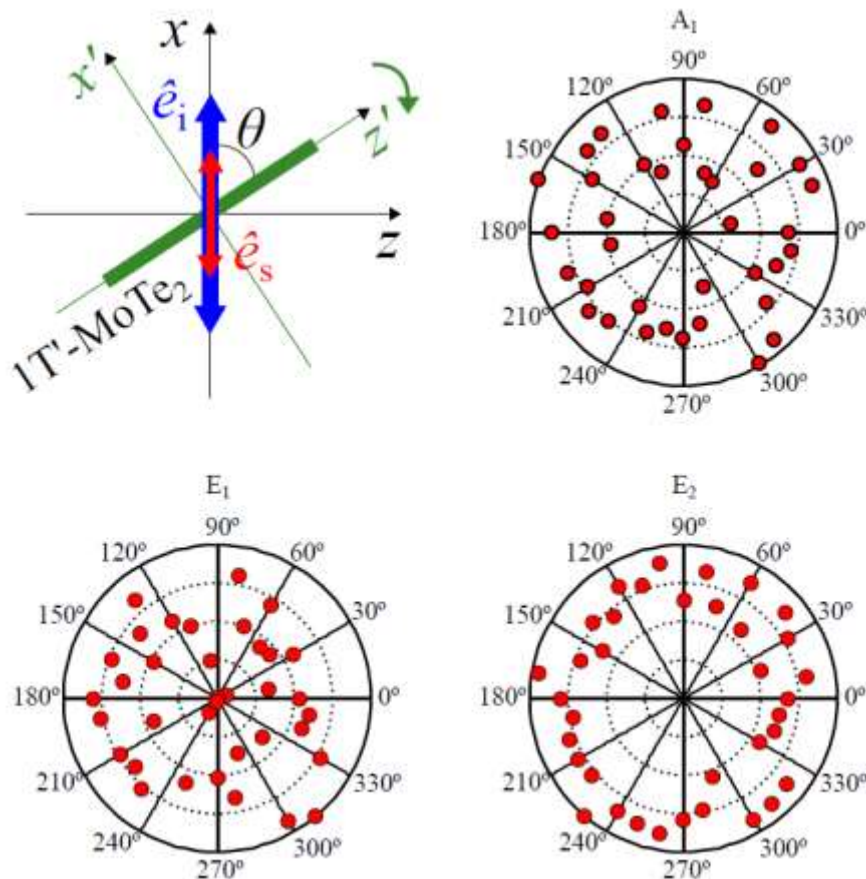


Fonte: Autoria própria.

Na seção 4.3 vimos que amostras crescidas por técnicas de evaporação podem conter precipitados de telúrio de tamanhos variados aleatoriamente distribuídos pelo material. A Figura 5.3a confirmou a heterogeneidade da amostra de trabalho devido a precipitados de telúrio. Medidas Raman variando o ângulo de polarização da luz em relação à amostra são normalmente feitas para investigar anisotropias. O resultado desta análise (feita na nomeada

região 2) pode ser observado na Figura 5.5 para os modos vibracionais do telúrio (A_1 , E_1 e E_2). Este resultado contrasta com o que a literatura mostra para o telúrio trigonal (155). Podemos concluir que o telúrio está presente na região 2 de maneira policristalina. Este resultado também foi verificado por Chen *et al.* (58).

Figura 5.5 - Medidas de espalhamento Raman polarizado confirmam a natureza policristalina no telúrio presente na matriz de MoTe_2 .

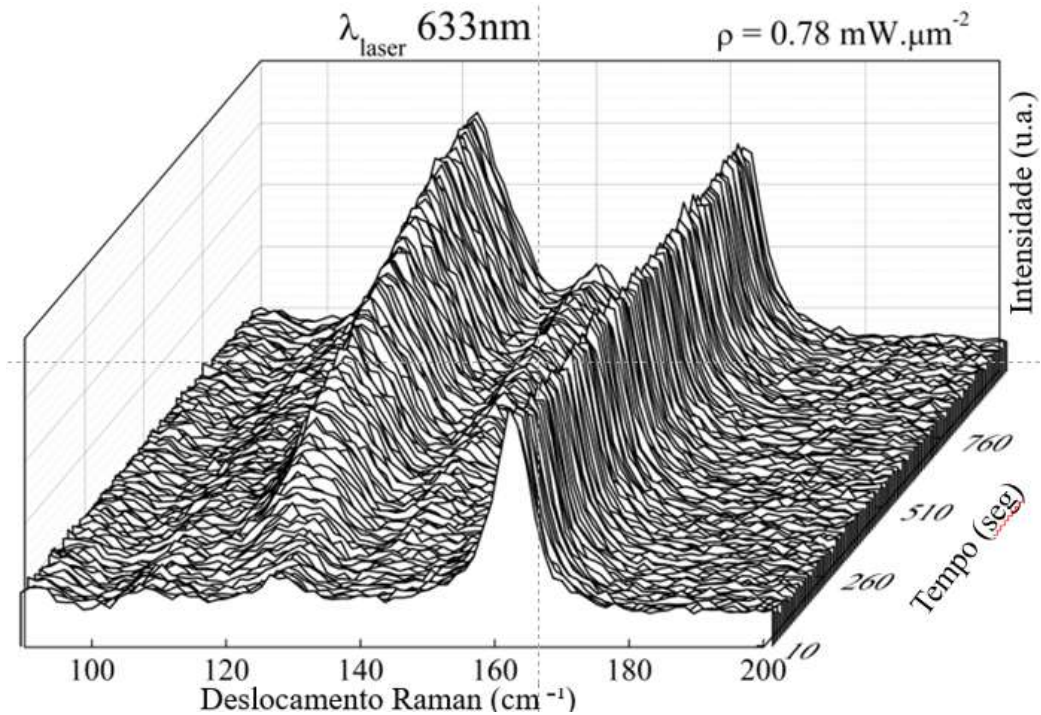


Fonte: Autoria própria.

O fenômeno estudado neste trabalho pode ser visto na Figura 5.6. Trata-se de um mapa temporal usando laser com comprimento de onda de 633 nm (1.96 eV), potência 0.65 mW e um tempo total de exposição de 1000 segundos. O mapa temporal apresenta vários espectros coletados num mesmo ponto da amostra e organizados sequencialmente no tempo. A ideia é identificar possíveis transformações no espectro Raman do material de estudo durante a fotoexcitação. Portanto, o espectro inicial deste mapa vemos os modos vibracionais do $1T'$ - MoTe_2 em torno de 110, 128 e 160 cm^{-1} . À medida em que a fotoexcitação prossegue, duas bandas surgem e se intensificam. Estas bandas pertencem ao telúrio cristalino, modos A_1 (~122

cm^{-1}) e E_{TO} ($\sim 140 \text{ cm}^{-1}$), como foi visto na seção 3.2.1. O crescimento mais pronunciado é o do modo A_1 . Note que o modo dominante do MoTe_2 ($\sim 160 \text{ cm}^{-1}$) apresenta uma intensidade praticamente constante no mapa. Um comportamento semelhante ocorre quando o laser de 514 nm (2.41 eV) é utilizado.

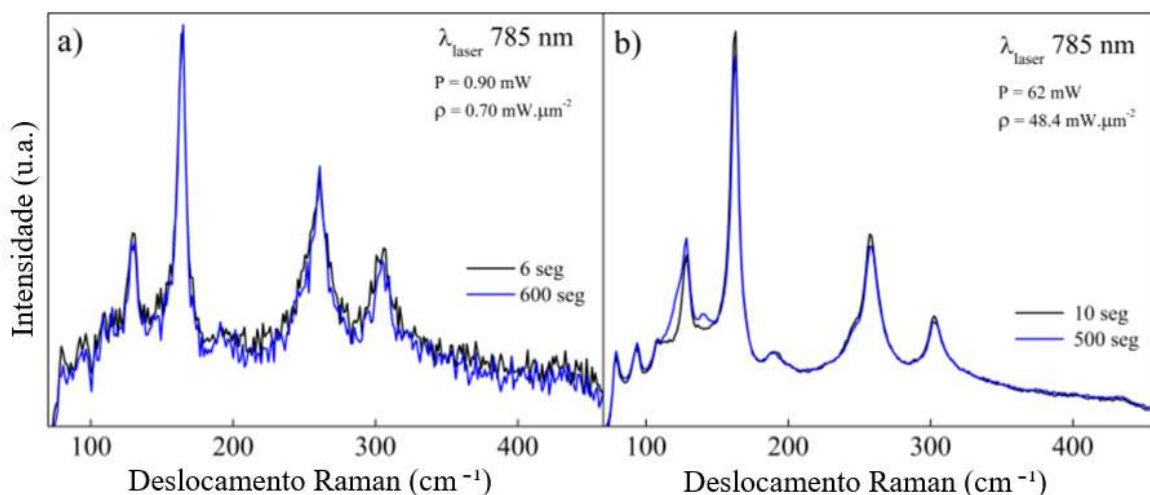
Figura 5.6 - Mapa temporal da amostra de trabalho onde claramente é possível notar o surgimento e intensificação de duas bandas na região entre 120 e 140 cm^{-1} e que são atribuídas ao telúrio cristalino.



Fonte: Autoria própria.

Utilizando o laser com comprimento de onda de 785 nm (1.58 eV) este fenômeno não acontece como anteriormente registrado na Figura 5.4. Na Figura 5.7a tem-se o primeiro e o último espectro de um mapa temporal utilizando uma densidade de potência próxima à que foi registrada na Figura 5.6. Não há nenhuma alteração relevante quando o laser 785 nm é utilizado na Figura 5.7a. Os modos distintos nesta figura são do MoTe_2 (128, 162 e 258 cm^{-1}) e do silício (303 cm^{-1}). Na Figura 5.7b, a amostra foi exposta a uma potência relativamente alta. A única alteração percebida é na região entre 120 e 140 cm^{-1} . Além do surgimento do modo próximo de 140 cm^{-1} , há também um “ombro” próximo a banda 128 cm^{-1} e que a deconvolução registra em 122 cm^{-1} . Portanto, quando utilizado uma densidade de potência comparativa elevada, os modos do telúrio são percebidos no MoTe_2 .

Figura 5.7 - Espectros obtidos com laser de 785 nm não revelam alteração significativa com o tempo de exposição (a). Em (b) foi utilizada potência muito maior e os modos do telúrio cristalino surgem.



Fonte: Autoria própria.

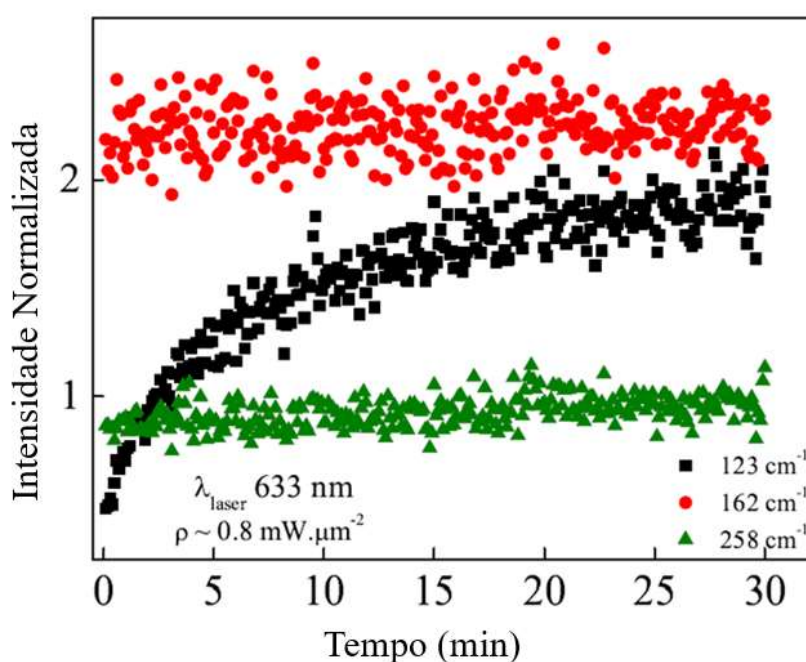
5.1 Sobre a ruptura de ligações químicas

Alguns autores atribuíram o surgimento e intensificação das bandas em ~ 120 e ~ 140 cm^{-1} , em materiais baseados em telúrio, à quebra de ligação devido a efeitos térmicos causados pela incidência do laser (117, 118). Sob fotoexcitação, o CdTe, por exemplo, poderia ter a ligação telúrio-cádmio rompida e o cádmio, por ter um coeficiente de difusão maior que a do telúrio, vaporizaria para a atmosfera e as vacâncias seriam ocupadas por átomos de telúrio num processo semelhante a ablação por laser (119). Isto explicaria o aumento do sinal do telúrio no espectro Raman observado nas amostras destes autores.

Com intuito de investigar a possibilidade da quebra de ligação Mo-Te durante a incidência do laser na amostra de trabalho, a Figura 5.8 mostra a intensidade do modo Te (A_1) e as duas principais bandas do $1T'$ - MoTe_2 (~ 160 e 258 cm^{-1}) em função do tempo de exposição. Estas intensidades estão normalizadas pelo sinal do silício. A normalização feita em função da intensidade da banda Raman do silício (520 cm^{-1}) é importante, pois o sinal deste último é constante no tempo e funciona como balizador neste tipo de estudo. O laser utilizado foi o 633 nm, potência 0.65 mW e o tempo total de exposição foi de 1800 segundos. Nota-se claramente o rápido surgimento e desenvolvimento do sinal do telúrio seguido por uma tendência à saturação. Ao mesmo tempo, as bandas do $1T'$ - MoTe_2 permanecem com intensidade constante durante este processo. Caso a intensificação do sinal do telúrio tivesse relação com a quebra de

ligação Mo-Te, haveria necessariamente, uma diminuição da intensidade das bandas do MoTe₂ com o tempo de exposição - o que não acontece. Assim, concluímos que o sinal do telúrio não é oriundo desta ruptura e deve ter outra origem.

Figura 5.8 - Evolução da intensidade (normalizada pelo sinal do silício) dos modos do MoTe₂ (162 e 258 cm⁻¹) e telúrio (123 cm⁻¹).



Fonte: Autoria própria.

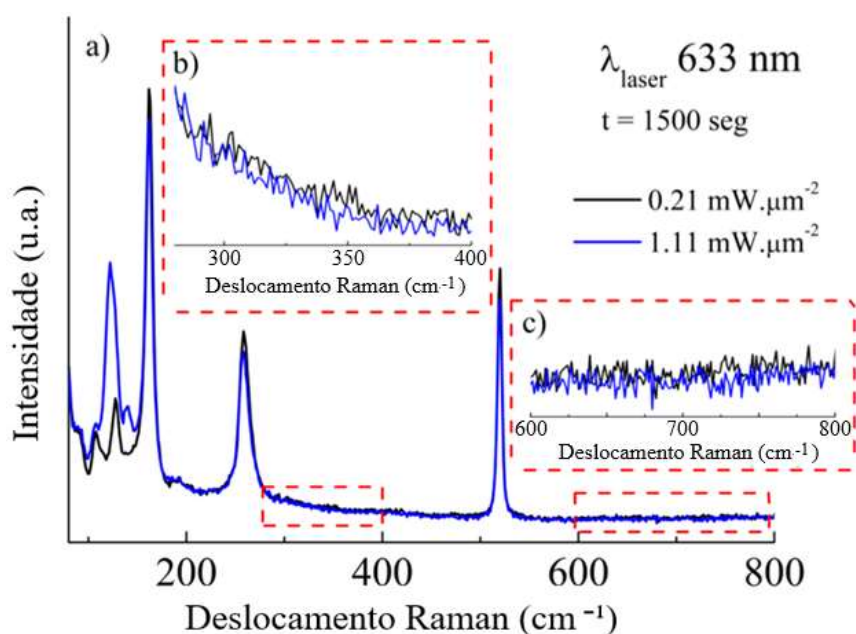
5.2 Sobre a incorporação do oxigênio

Verificamos se o oxigênio desempenha algum papel na origem e intensificação dos modos do telúrio cristalino no MoTe₂. De forma geral, a foto-oxidação pode ocorrer quando a amostra é posta em contato com o oxigênio da atmosfera. Nesta condição, o oxigênio está no estado tripleto, que é o de menor energia (fundamental), e esta configuração não permite interação com a maioria das moléculas. Os fótons na região do visível não têm energia suficiente para excitar o oxigênio, mas o fazem em materiais baseados em telúrio. A absorção do fóton pode modificar as ligações moleculares resultando em átomos de telúrio com elétrons desemparelhados levando a molécula do estado singleto para o duplete (caso do telúrio cristalino, por exemplo). Estando no estado duplete, as redes de telúrio podem interagir com o oxigênio no estado tripleto, dando origem ao fenômeno de foto-oxidação.

Num trabalho relativamente recente, foi verificado o surgimento e intensificação de uma nova banda próxima de 660 cm^{-1} no espectro Raman e atribuído ao dióxido de telúrio (TeO_2) (156). A importância de se verificar se houve incorporação do oxigênio durante o processo de fotocristalização se dá no sentido de que este fenômeno (foto-oxidação) pode agir, por exemplo, como catalisador para outros fenômenos fotoinduzidos, como o foto-escurecimento (157). E, de forma geral, os TMDs são sensíveis a condições ambientes e poucos minutos de exposição são suficientes para que os efeitos da oxidação sejam notados (158, 159). Dentro da família dos TMDs, os teluretos são ainda mais sensíveis que selenetos e sulfetos (160, 161).

A Figura 5.9a apresenta dois espectros com densidades de potência consideravelmente diferentes. O tempo que a amostra foi submetida ao laser de 633 nm é de 1500 segundos para ambos os casos. Além do dióxido de telúrio ($\text{TeO}_2 \sim 660\text{ cm}^{-1}$), a literatura registra bandas em $326, 364, 703$ e 758 cm^{-1} para o TeO_3^{-2} (162). Nas Figura 5.9b e Figura 5.9c as regiões de interesse são ampliadas e as medidas por espectroscopia Raman não registram a incorporação do oxigênio durante a exposição ao laser. É plausível que haja oxigênio incorporado a amostra de trabalho em virtude das condições ambientais em que foi exposta, mas a camada oxidada pode ser muito fina a ponto de não ser detectada nas medidas Raman.

Figura 5.9 - Espectros Raman coletados com o mesmo tempo de exposição, 1500 segundos, e diferentes potências: 0.18 mW ($\rho = 0.21\text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$) e 0.93 mW ($\rho = 1.11\text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$) (a). Ampliação das faixas $280\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ e $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ (b) e (c) não registram incorporação do oxigênio à rede nestas condições experimentais.

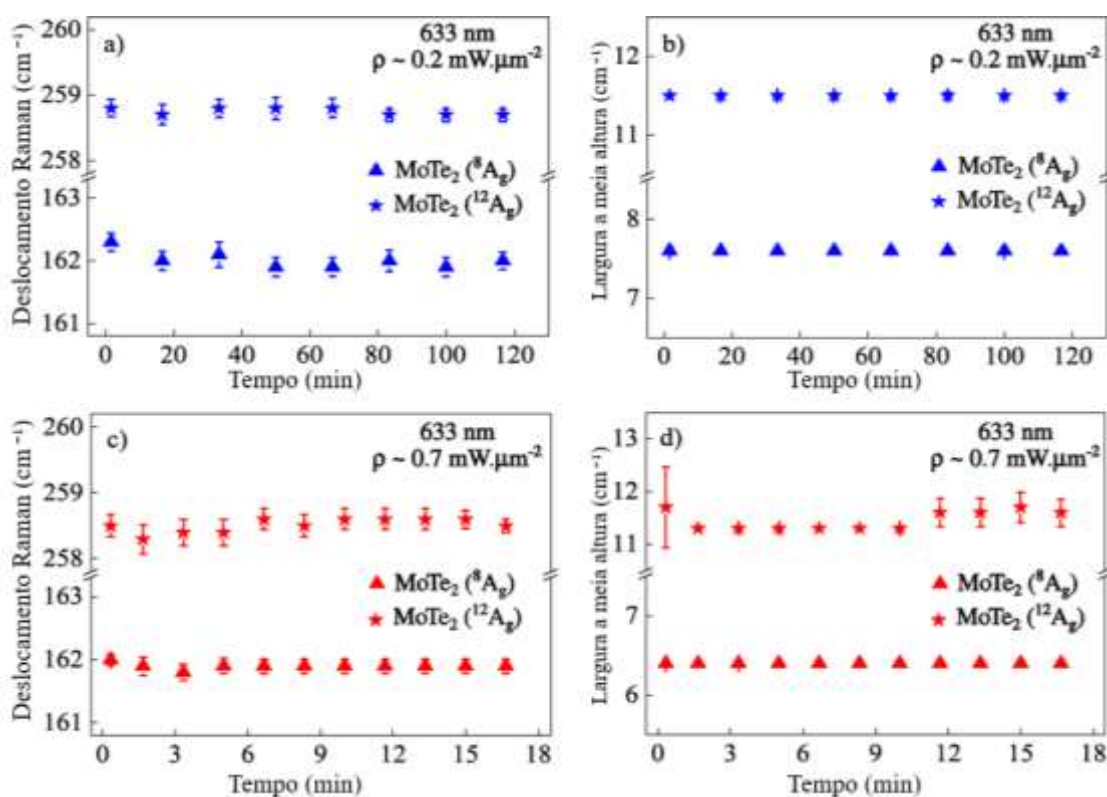


Fonte: Autoria própria.

A intensidade da principal banda do 1T'-MoTe₂ (~ 162 cm⁻¹) em medidas Raman, normalizada pelo sinal do substrato (silício), também pode ser utilizada para investigar o grau de oxidação conforme foi verificado por Pace *et al.* (154). No referido trabalho, Pace mostrou que este sinal normalizado diminui sua intensidade com o tempo de exposição da amostra em condições ambientes, caracterizando a incorporação do oxigênio quando suas amostras eram fotoexcitadas. Como mostra a Figura 5.8, não registramos diminuição do sinal do MoTe₂ durante o fenômeno fotoinduzido relatado neste trabalho. Portanto, podemos concluir que as medidas Raman não detectaram incorporação do oxigênio durante a iluminação.

Na Figura 5.10 utilizamos duas densidades de potência diferentes para investigar a evolução dos modos principais do MoTe₂ na fase 1T' em função do tempo. Os parâmetros observados são a frequência Raman e FWHM. Os pontos na cor azul correspondem a informações obtidas com a densidade de potência relativamente baixa. Os pontos em vermelho correspondem a densidades de potência alta. O laser utilizado foi o de 633 nm. Verifica-se que em ambos os casos não há variação dos parâmetros analisados em função do tempo de exposição.

Figura 5.10 - Evolução da frequência Raman e FWHM em função do tempo.



Fonte: Autoria própria.

5.3 Sobre o aquecimento

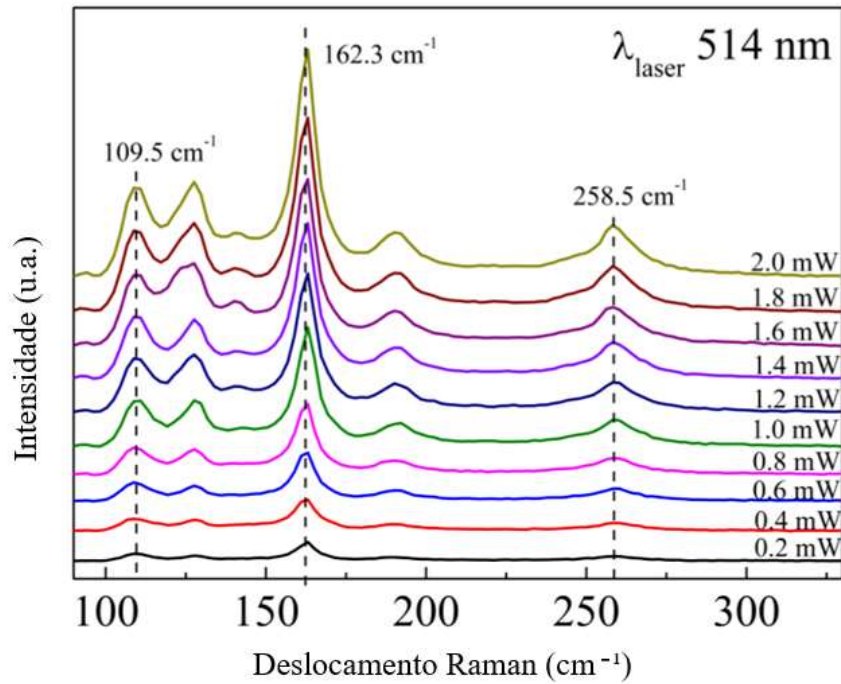
Aqui nesta seção vamos investigar o espectro Raman das amostras de 1T'-MoTe₂ no que diz respeito ao aquecimento. Uma forma de aquecimento a ser verificada é devida à interação com o laser. E, posteriormente e de forma complementar, a amostra foi exposta a temperaturas superiores a 100 °C e os espectros foram coletados e analisados nesta seção.

5.3.1 Aquecimento devido a influência do laser

A técnica de espalhamento Raman permite obter informações sobre a temperatura no local de incidência do laser. Para isso, utiliza-se a razão entre as intensidades Stokes e anti-Stokes como na equação 2.9. O equipamento utilizado neste trabalho possui um filtro chamado Edge que bloqueia o laser e todo sinal anti-Stokes, permitindo passagem apenas do sinal Stokes. Portanto, este tipo de análise é impossibilitado com as condições experimentais que dispúnhamos. Ainda assim é possível identificar efeitos térmicos uma vez que o aumento de temperatura no local de incidência do laser pode ocasionar um deslocamento para frequências mais baixas das bandas (*redshift*) e aumento da largura a meia altura (*full width at half maximum* – FWHM) (19), como foi apresentado na seção 2.3.

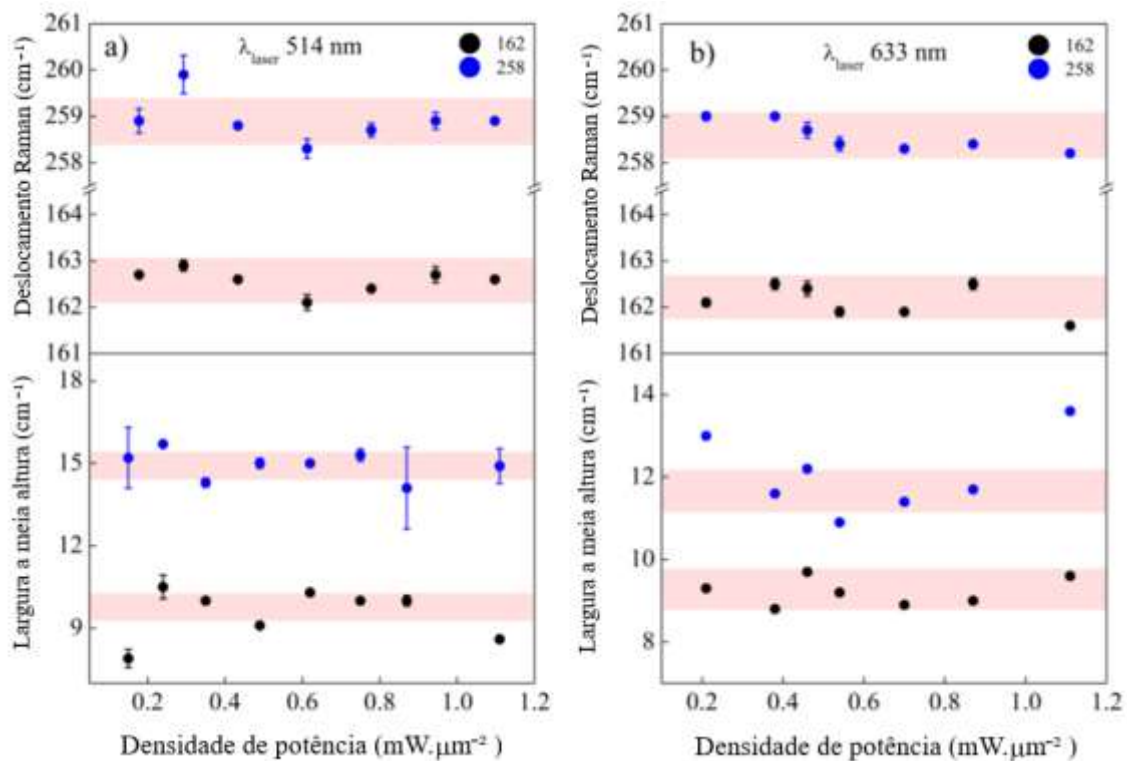
A Figura 5.11 apresenta os espectros da amostra de trabalho para potências 0.2 até 2.0 mW e 50 segundos de exposição. As bandas características referentes a 1T'-MoTe₂ não apresentam *redshift*. O resultado da deconvolução das principais bandas observadas, 162 e 258 cm⁻¹, para várias densidades de potência diferentes pode ser visto na Figura 5.12. A posição destas bandas varia dentro da margem de erro do equipamento, que é 1 cm⁻¹, e aqui está representada pela faixa vermelha horizontal para as excitações 514 e 633 nm, Figura 5.12a e Figura 5.12b, respectivamente. O mesmo ocorre para a largura a meia altura (FWHM), que varia dentro desta margem.

Figura 5.11 - Espectros do MoTe₂ com potências variando de 0.2 a 2.0 mW e laser de 514 nm.



Fonte: Autoria própria.

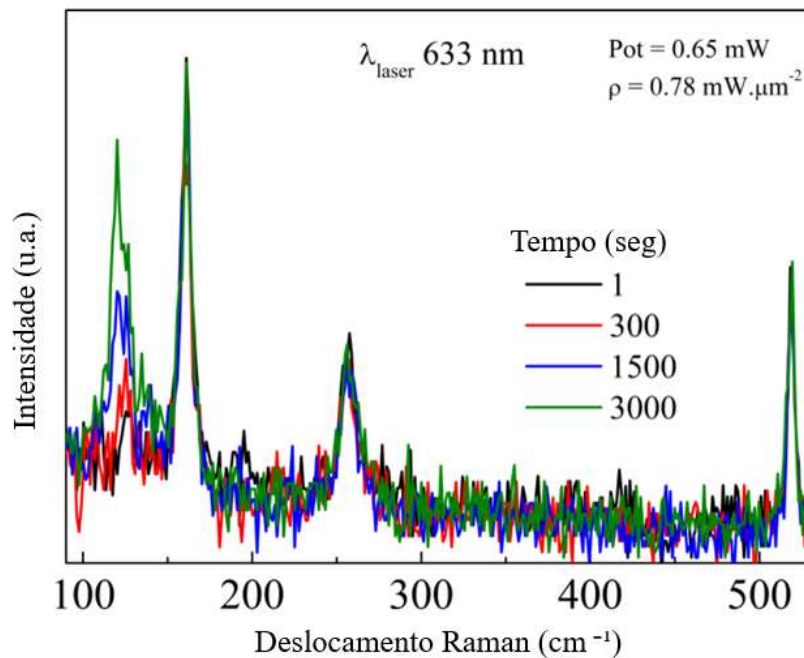
Figura 5.12 - Frequência Raman e FWHM relacionadas às bandas do 1T'-MoTe₂ para as excitações de 514 e 633 nm.



Fonte: Autoria própria.

A fim de apresentar espectros em que os efeitos de aquecimento promovidos pelo laser possam ser negligenciados, algumas medidas foram obtidas com um tempo consideravelmente curto de exposição. Na Figura 5.13 temos quatro espectros de um mapa temporal feito com 0.65 mW ($\rho = 0.78 \text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$) usando o laser de 633 nm. Cada espectro foi coletado com apenas 1 seg de exposição e, por essa razão, são bem ruidosos. Os modos do telúrio cristalino intensificam com o tempo enquanto as bandas principais do MoTe₂ e silício (520 cm^{-1}) permanecem com a mesma intensidade e posição. Como esperado, depois dos dados apresentados na Figura 5.12, também não registramos *redshift* para estas bandas.

Figura 5.13 - Espectros Raman coletados com tempo de exposição de 1 segundo.

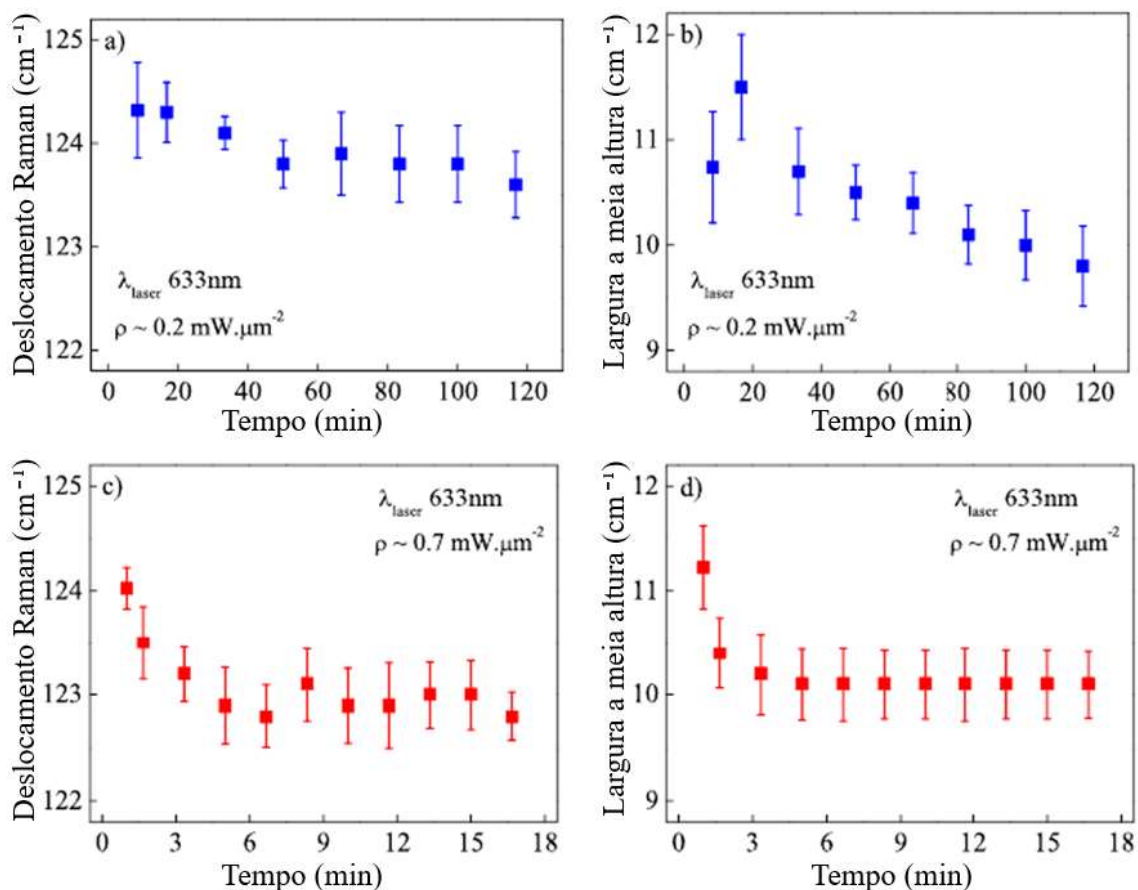


Fonte: Autoria própria.

O comportamento da frequência Raman e FWHM do Te (A_1) em função do tempo para o laser de 633 nm é mostrado na Figura 5.14. Foram empregadas duas potências diferentes, 0.20 mW e 0.70 mW que correspondem a densidades de potência de 0.2 e $0.7 \text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$, respectivamente, com o objetiva utilizada (50X). As Figura 5.14a e Figura 5.14b apresentam este resultado em relação a potência mais baixa, portanto, 0.20 mW. O tempo total de exposição foi de 120 min. Podemos perceber que a posição apresenta um *redshift* e a largura do pico diminui no decorrer do período de exposição ao laser. Quando a potência é aumentada, como visto nas Figura 5.14c e Figura 5.14d, ocorre também um *redshift* de posição e diminuição da

largura (FWHM), mas ambos alcançam uma aparente estabilização. Por essa razão, o tempo de exposição total foi diminuído quando essa potência (0.70 mW) foi utilizada.

Figura 5.14 - Evolução temporal da frequência Raman do modo A_1 para duas densidades de potência diferentes (a) e (c); evolução temporal da largura a meia altura (FWHM) do modo A_1 em (b) e (d).



Fonte: Autoria própria.

A combinação dos resultados apresentados na Figura 5.12 e Figura 5.14, apesar do *redshift* do modo A_1 do telúrio, mostra que provavelmente não há aquecimento significativo da amostra pela incidência do laser (60, 163).

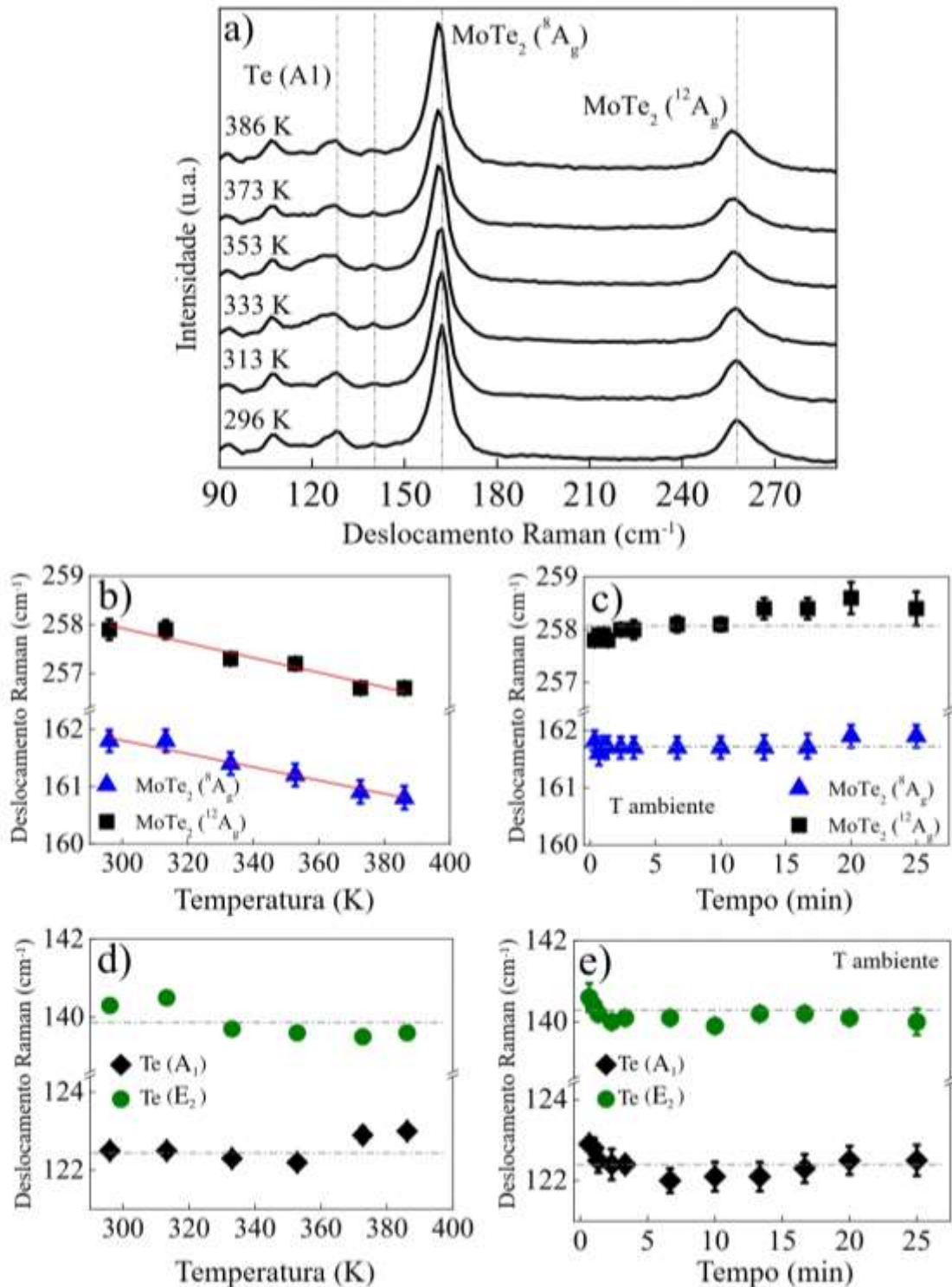
O trabalho de Yadav com nanoflocos de telúrio (80) mostrou que tanto a frequência Raman quanto o FWHM diminuem à medida em que o tamanho de um nanofloco de Te aumenta. Portanto, as mudanças observadas na frequência Raman e FWHM do modo Te (A_1) podem estar relacionadas ao aumento da fração cristalizada de telúrio pela exposição ao laser, como discutido na seção 3.2.1. Foi mostrado que em sólidos, valores relativamente pequenos de FWHM significam longo tempo de vida do fônon, consequência de uma melhor ordem cristalina (19).

5.3.2 Aquecimento das amostras

Para complementar o estudo térmico do 1T'-MoTe₂, a amostra de trabalho foi aquecida, a partir da temperatura ambiente 23 °C (296K), até 113 °C (386 K). Espectros Raman foram obtidos nestas temperaturas e em 40, 60, 80 e 100 °C. Para cada temperatura, espectros Raman de três pontos diferentes de amostra foram coletados. A Figura 5.15a mostra o resultado obtido. As linhas verticais servem de referência e os picos mais intensos pertencem ao 1T'-MoTe₂, os demais podem ser atribuídos ao telúrio (modos A₁ e E₂). Quando a temperatura da amostra é aumentada, notamos um pequeno deslocamento dos picos do 1T'-MoTe₂ no sentido de menor energia. Esse desvio é aproximadamente linear e fica evidente na Figura 5.15b, com inclinação $-0.00130 \pm 0,0002 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ e $-0.015 \pm 0,002 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ para os modos ⁸Ag e ¹²Ag, respectivamente. Estes resultados são consistentes com a literatura (60). A Figura 5.15c mostra que estes desvios não são observados em temperatura ambiente mesmo para tempos de exposição maiores.

Na Figura 5.15d vemos que não há desvio do número de onda dos picos relacionados com o Te quando a temperatura da amostra é elevada. Entretanto, de acordo com a Figura 5.15e, para medidas em temperatura ambiente e prolongados tempos de exposição, há um pequeno desvio no sentido de menores números de onda, tal como observado Figura 5.14a e Figura 5.14c. Esse comportamento pode ser associado ao crescimento da fração cristalizada do telúrio na região onde o laser interage com a amostra, como vimos anteriormente. Esse resultado reforça que, durante a fotocristalização, não há mudanças significativas na temperatura da amostra durante a exposição ao laser, que permanece abaixo do ponto de fusão do telúrio em todo o processo (164).

Figura 5.15 - Efeitos térmicos sobre os modos vibracionais do MoTe₂ e telúrio. (a) espectro Raman obtido em diferentes temperaturas. Mudança na frequência Raman do MoTe₂ em função da temperatura e em função do tempo, (b) e (c), respectivamente. O mesmo para as bandas do telúrio em (d) e (e). Dados da medida térmica: 633 nm e 1.0 mW · μm⁻².



Fonte: Autoria própria.

5.4 Sobre a reversibilidade

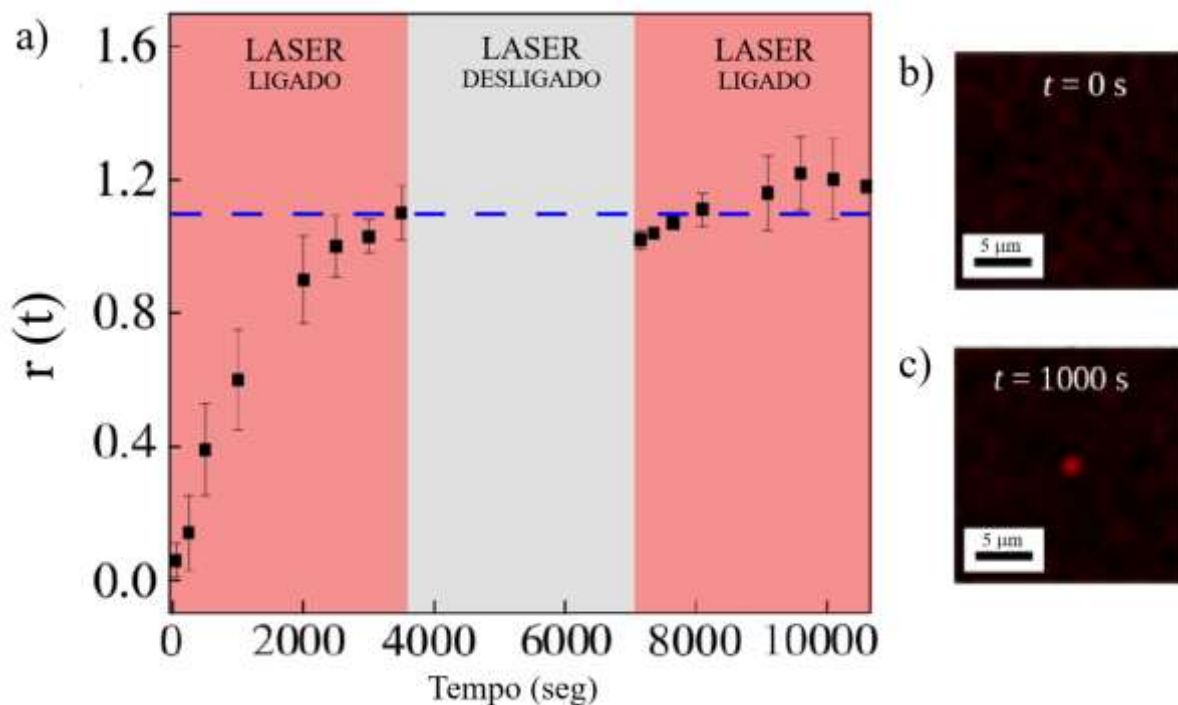
Os fenômenos fotoinduzidos, de forma geral, podem ser caracterizados como reversíveis ou irreversíveis. No primeiro caso, a amostra volta a ter as características iniciais (ópticas e elétricas, por exemplo) após cessar a excitação, ou com tratamentos térmico e químico adequados. No caso irreversível as mudanças são permanentes, evidentemente. Para continuar a caracterização do fenômeno referente ao surgimento e intensificação dos picos do telúrio cristalino na amostra de 1T'-MoTe₂, verificamos a reversibilidade deste fenômeno. Para isso, foi feita a deconvolução do espectro onde investigamos o modo Te (A₁), normalizado pela intensidade do silício, em função do tempo em que definimos

$$r(t) = \frac{I_{Te(A_1)}(t)}{I_{c-Si(520)}(t)} \quad 5.1$$

A Figura 5.16a mostra $r(t)$ em função do tempo. No primeiro momento a amostra foi excitada com um laser de 633 nm durante 1 hora e densidade de potência $\rho = 0.84 \text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$ e a fotocristalização teve início. O laser foi então desligado por igual período e, posteriormente, uma nova exposição de 1 hora exatamente no mesmo ponto medido anteriormente. O que este gráfico revela é que a fração cristalizada do telúrio permanece a mesma após o intervalo sem excitação. Resultado semelhante foi encontrado utilizando densidade potência mais baixa, $\rho = 0.28 \text{ mW} \cdot \mu\text{m}^{-2}$, e 2h 50min de exposição, com intervalo de 1 hora e nova exposição, como se pode verificar na Figura 5.17.

O equipamento Raman utilizado neste trabalho e descrito na seção 2.2 é capaz de fazer mapa espacial. O movimento automatizado da amostra sob o microscópio permite a medição de espectros ponto a ponto. Na Figura 5.16b apresentamos um mapa Raman para o sinal do telúrio obtido com uma potência baixa, justamente para que não houvesse uma fotocristalização significativa induzida pela coleta do sinal. Na figura, a intensidade do pico do telúrio em 122 cm⁻¹ é representada pela cor vermelha. Há uma certa homogeneidade na distribuição desse sinal nesta região, como se pode verificar. Após a obtenção do mapa, a parte central desta região foi irradiada com 0.65 mW no laser de 633 nm durante 1000 segundos. A objetiva utilizada nesta medida permite focalizar o laser numa região com um diâmetro em torno de 1 μm . Em seguida, na Figura 5.16c, temos o resultado de uma nova varredura com baixa potência onde vemos a região exposta ao laser com sinal intenso da banda correspondente ao telúrio cristalino. Esse mapa revela que a alteração causada pelo laser se dá apenas no local de incidência e toda a região no entorno permanece não afetada por esta interação do laser com a amostra.

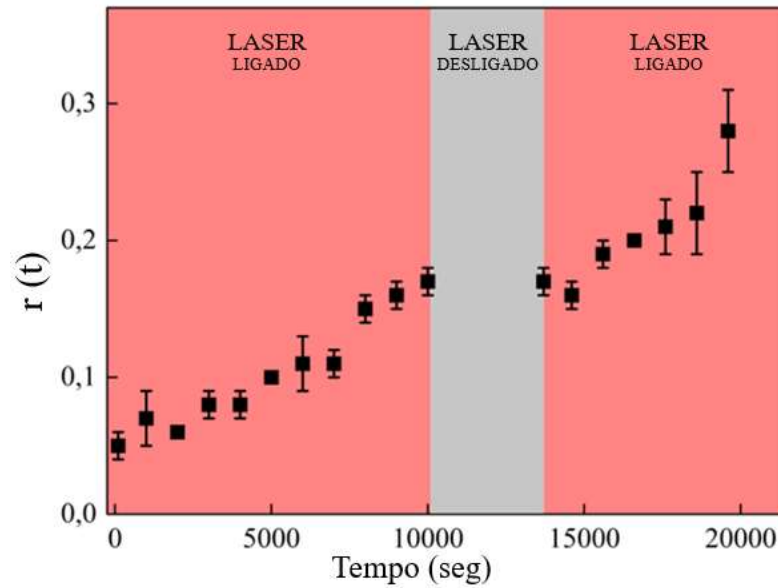
Figura 5.16 - Sequência de exposição ao laser de 633 nm por 1 hora, desligamento da excitação por igual período e nova exposição por 1 hora (a). Após o desligamento do laser, não há diminuição da intensidade da fração cristalizada. Em (b) e (c) mapas espaciais Raman sinalizando que as alterações causadas pelo laser são locais, restritas à área de incidência deste.



Fonte: Autoria própria.

Assim como outros autores (97, 120, 165), confirmamos que a fotocristalização do telúrio é um fenômeno irreversível, pelo menos dentro das condições descritas nesta análise. A área irradiada permanece modificada e a cristalização ocorre de maneira local, restrita à área de incidência do laser.

Figura 5.17 – Fotoexcitação com relativa baixa potência para análise da reversibilidade do fenômeno relacionado ao surgimento dos modos do telúrio sobre o MoTe₂.



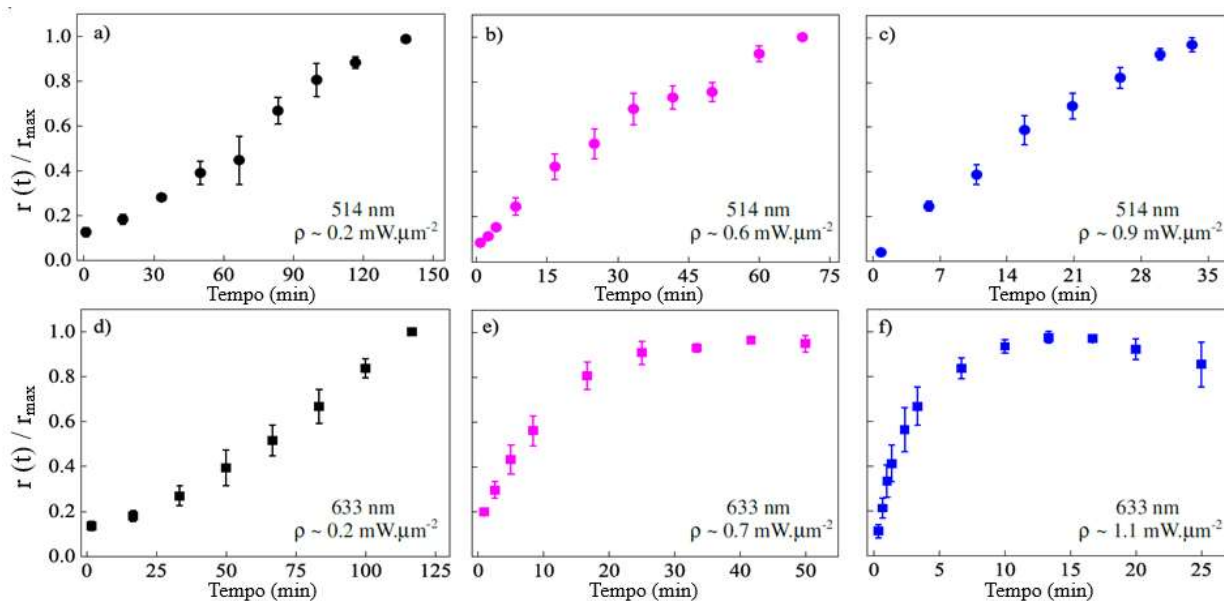
Fonte: Autoria própria.

5.5 Sobre a evolução do sinal do telúrio

O perfil da intensidade do modo Te (A_1) foi utilizado para inferir sobre o grau de cristalização da área exposta ao laser nas medidas Raman. Uma vez que o volume na região de interesse é homogêneo (da região 2 da Figura 5.3a) então é razoável supor que a intensidade do sinal seja proporcional ao volume (166). A evolução temporal do pico do telúrio cristalino foi normalizada pela intensidade do silício, como descrito na equação 5.1, pelo valor máximo. As potências utilizadas variaram de 0.10 até 0.50 mW no laser de 514 nm , o que significa uma densidade de potência de, aproximadamente, 0.20 a 0.90 $mW \cdot \mu m^{-2}$ com a objetiva de 50X. Para o laser de 633 nm , utilizamos 0.15 até 0.90 mW e densidade de potência 0.20 a 1.10 $mW \cdot \mu m^{-2}$ com a mesma objetiva.

A Figura 5.18 mostra a evolução de $r(t)$ para os lasers de 514 e 633 nm . Para maior clareza, apenas três densidades de potência são apresentadas nesta figura. Na mais alta potência, em ambas as excitações, vemos, um rápido crescimento deste sinal. Quando a potência é mais baixa, a evolução ocorre de maneira lenta e gradual. Por essa razão utilizamos tempos maiores e menores, de acordo com a potência utilizada na obtenção destes espectros.

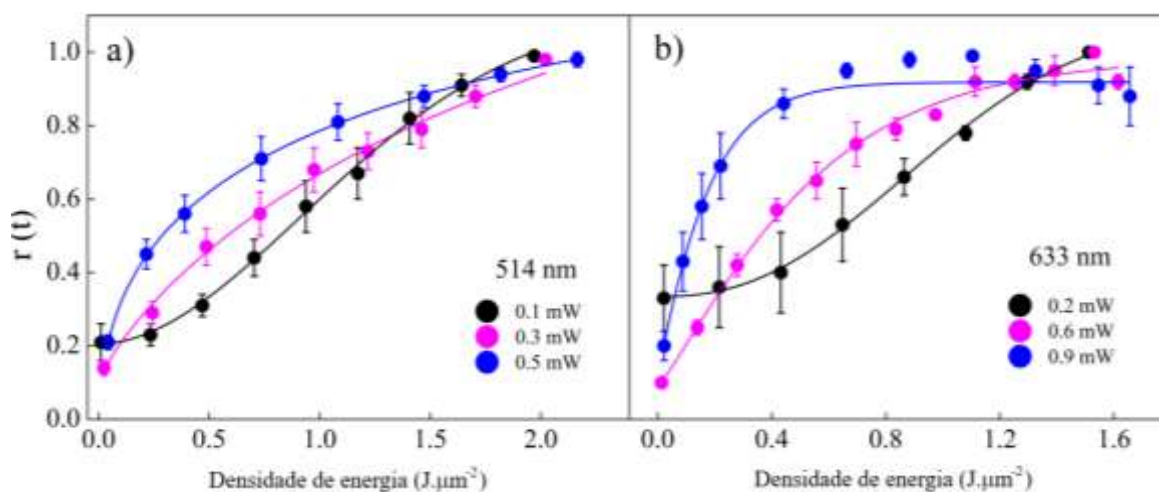
Figura 5.18 - Evolução da intensidade do modo A₁ do telúrio em função do tempo utilizando os lasers de 514 e 633 nm e potências distintas.



Fonte: Autoria própria.

Os pontos experimentais apresentados na figura anterior foram ajustados a partir da teoria KJMA, equação 4.6, como podemos verificar na Figura 5.19. Em baixas potências o comportamento sigmoidal de $r(t)$ fica evidente.

Figura 5.19 - Cinética da cristalização fotoinduzida do telúrio sob fotoexcitações de 514 e 633 nm.



Fonte: Autoria própria.

É muito comum nos trabalhos envolvendo o formalismo KJMA que os dados experimentais sejam ajustados a partir da KJMA linearizada. Com base na equação 4.6, tem-se

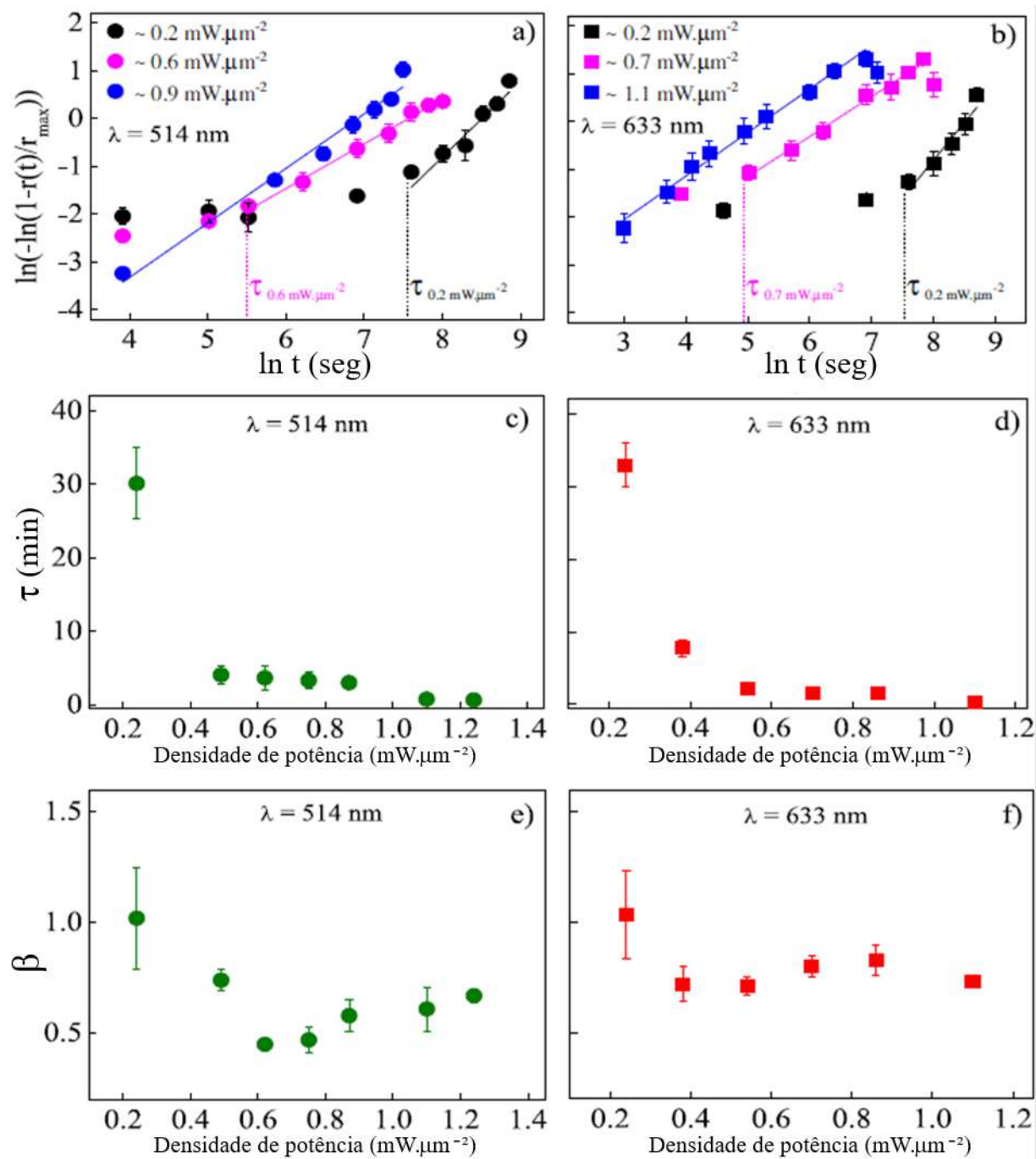
$$1 - \frac{r(t)}{r_{max}} = \exp[-(kt)^\beta] \quad 5.2$$

$$\ln \left(1 - \frac{r(t)}{r_{max}} \right) = -(kt)^\beta \quad 5.3$$

$$\ln \left(-\ln \left(1 - \frac{r(t)}{r_{max}} \right) \right) = \beta \ln k + \beta \ln t \quad 5.4$$

Como visto na seção 4.4.2, a velocidade em que ocorre a cristalização é caracterizada pelo parâmetro k , e dimensionalidade e o mecanismo do crescimento são relacionados pelo β . Através da linearização, o primeiro é obtido pela interseção da reta com o eixo 'ln t' enquanto a declividade desta reta está associada ao segundo. Um dos pressupostos do formalismo KJMA é que o parâmetro k seja constante, o que significa uma reta no gráfico, tal como vemos para as maiores potências (dados em azul) nas Figura 5.20a e Figura 5.20b. Para potências menores, esta condição é satisfeita apenas após um certo intervalo de tempo τ , chamado de tempo de incubação. Pode-se negligenciar a pequena fração do material que cristaliza em $t < \tau$ e definimos τ como início da fotocristalização (167).

Figura 5.20 - Parâmetros cinéticos da fotocristalização do telúrio obtidos a partir da linearização da equação KJMA. Em (a) e (b) tem-se a dependência do tempo de incubação (τ) com a densidade de potência. Em (c) e (d) vemos como varia o expoente de Avrami com a densidade de potência.



Fonte: Autoria própria.

Nas Figura 5.20c e Figura 5.20d pode ser visto o rápido decréscimo de τ com o aumento da potência em ambas as excitações. Este parâmetro está associado à velocidade das reações, como vimos na seção 4.4.2. Portanto, quanto maior a potência (densidade de potência) utilizada,

maior a velocidade da transformação, caracterizado por um menor valor do parâmetro τ . Os expoentes de Avrami obtidos pela linearização dos dados experimentais estão plotados nas Figura 5.20e e Figura 5.20f. Observa-se que os expoentes de Avrami são predominantemente menores que a unidade para ambas as excitações. A imagem de microscopia eletrônica (Figura 5.3a) apresenta vários precipitados de telúrio distribuídos aleatoriamente sobre a superfície do MoTe_2 , que é típico do processo de telurização (61). De fato, como discutido nas referências (144, 168), para nucleação instantânea e considerando que sementes da nova fase (cristalina) presentes da região, o expoente de Avrami pode ser expresso como $\beta = \nu d$, onde o parâmetro ν tem relação com a cinética de crescimento e d está relacionado com a dimensionalidade de crescimento destas novas regiões. Desta forma, com $\nu = 0.5$ (associado ao crescimento controlado por difusão) e $d = 1$, indicam que a cinética de cristalização esteja associada a estruturas unidimensionais que crescem através de processos governados por difusão. O valor de β próximo da unidade é encontrado na literatura para o crescimento de selênio controlado por difusão (169). Portanto, os valores de β , Figura 5.20e e Figura 5.20f, são consistentes com o crescimento 1D de cadeias de telúrio cristalino (75, 156, 170-172).

6 Conclusão

A fotoindução dos modos do telúrio cristalino no espectro Raman de materiais à base de telúrio crescidos por técnicas de deposição ainda não é completamente compreendida. Este estudo contribui para o entendimento do fenômeno ao investigar a dinâmica do processo de fotocristalização do telúrio em matrizes de $1T'$ - MoTe_2 , crescidas por sublimação em espaço reduzido (CSS).

Os resultados obtidos mostram que o crescimento fotoinduzido do telúrio cristalino não envolve a quebra de ligações Mo-Te, uma vez que o sinal Raman correspondente ao dicalcogeneto permanece inalterado durante o processo. A origem do telúrio fotocristalizado parece estar associada a nanocristalitos dispersos pela matriz de MoTe_2 , formados durante a deposição do material sobre o silício. Além disso, evidenciou-se que o oxigênio não tem um papel relevante na fotocristalização do telúrio.

A forte dependência do processo com a energia de excitação, a ocorrência do fenômeno mesmo em baixas intensidades de radiação e a ausência de efeitos térmicos nos espectros Raman indicam que se trata de um processo predominantemente fotoinduzido.

A análise das curvas de intensidade Raman dos modos do telúrio cristalino, em conformidade com a teoria de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA), sugere que o fotocrescimento segue um mecanismo baseado em difusão, resultando em estruturas unidimensionais. Além disso, observou-se que o perfil de crescimento é sensível a densidade luminosa e apresenta um caráter irreversível, o que implica em uma possível aplicação do fenômeno para gravação óptica de dados de maneira permanente em matrizes baseadas em teluretos.

Estes resultados contribuem para o entendimento do processo de fotocristalização do telúrio em materiais semelhantes ao MoTe_2 , como o CdTe e CdMnTe , abrindo novas possibilidades para a engenharia de dispositivos optoeletrônicos avançados, onde o controle da morfologia e das propriedades estruturais do telúrio seja fundamental.

7 Referências

- [1] FEINLEIB, J. et al. Rapid reversible light-induced crystallization of amorphous semiconductors. *Applied Physics Letters*, v. 18, n. 6, p. 254–257, 1971.
- [2] KOCH, U. et al. A monolithic bipolar CMOS electronic–plasmonic high-speed transmitter. *Nature Electronics*, v. 3, n. 6, p. 338–345, 2020.
- [3] RÍOS, C. et al. Integrated all-photonics non-volatile multi-level memory. *Nature Photonics*, v. 9, n. 11, p. 725–732, 2015.
- [4] SISKEN, L. et al. Evidence of spatially selective refractive index modification in 15GeSe₂-45As₂Se₃-40PbSe glass ceramic through correlation of structure and optical property measurements for GRIN applications. *Optical Materials Express*, v. 7, n. 9, p. 3077, 2017.
- [5] WUTTIG, M.; YAMADA, N. Phase-change materials for rewriteable data storage. *Nature Materials*, v. 6, n. 11, p. 824–832, 2007.
- [6] KOLOBOV, A. V.; FONS, P.; TOMINAGA, J. Electronic excitation-induced semiconductor-to-metal transition in monolayer MoTe₂. *Physical Review B*, v. 94, n. 9, p. 094114, 2016.
- [7] LI, X.-B. et al. Role of electronic excitation in phase-change memory materials: A brief review. *physica status solidi (b)*, v. 249, n. 10, p. 1861–1866, 2012.
- [8] WANG, Q. H. et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nature Nanotechnology*, v. 7, n. 11, p. 699–712, 2012.
- [9] CHANG, Y.-M. et al. Two-dimensional MoTe₂ materials: From synthesis, identification, and charge transport to electronics applications. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 55, n. 11, p. 1102A1, 2016.
- [10] DUERLOO, K.-A. N.; LI, Y.; REED, E. J. Structural phase transitions in two-dimensional Mo- and W-dichalcogenide monolayers. *Nature Communications*, v. 5, n. 1, p. 4214, 2014.
- [11] TANAKA, K.; SHIMAKAWA, K. *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials*. New York: Springer-Verlag, 2011.
- [12] SMEKAL, A. Zur Quantentheorie der Streuung und Dispersion. *Naturwissenschaften*, v. 16, n. 31, p. 612–613, 1928.
- [13] RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A New Type of Secondary Radiation. *Nature*, v. 121, n. 3048, p. 501–502, 1928.
- [14] Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen. *Naturwissenschaften*, v. 16, n. 28, p. 557–558, 1928.
- [15] SALA, O. *Fundamentos da espectroscopia raman no infravermelho*. 1996.
- [16] GRANITE. Stokes Shift, Fluorescence Spectroscopy. Disponível em: <<https://www.edinst.com/us/blog/what-is-the-stokes-shift/>>. Acesso em: 13 dez. 2023.

- [17] PIMENTA, M. A. et al. Polarized Raman spectroscopy in low-symmetry 2D materials: angle-resolved experiments and complex number tensor elements. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 23, n. 48, p. 27103–27123, 2021.
- [18] ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 10, n. 1, p. 253–290, 1981.
- [19] LOUDON, R. The Raman effect in crystals. *Advances in Physics*, v. 13, n. 52, p. 423–482, 1964.
- [20] GUIMARÃES, L. M. Perfis de espalhamento Raman ressonante em estruturas unidimensionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmemente enriquecidos. Tese (Doutorado em Física) UFMG, 2020.
- [21] YU, P.; CARDONA, M. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [22] XU, Z. et al. Topic Review: Application of Raman Spectroscopy Characterization in Micro/Nano-Machining. *Micromachines*, v. 9, n. 7, p. 361, 2018.
- [23] YU, F. et al. In-situ background-free Raman endoscope using double-cladding anti-resonant hollow-core fibers. *Biomedical Optics Express*, v.15, p. 1709–1718, 2024.
- [24] ZHANG, H. Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. *ACS Nano*, v. 9, n. 10, p. 9451–9469, 2015.
- [25] HAN, S. A.; BHATIA, R.; KIM, S.-W. Synthesis, properties and potential applications of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Nano Convergence*, v. 2, n. 1, p. 17, 2015.
- [26] NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- [27] WANG, X.-R.; SHI, Y.; ZHANG, R. Field-effect transistors based on two-dimensional materials for logic applications. *Chinese Physics B*, v. 22, n. 9, p. 098505, 2013.
- [28] CHOUDHARY, N. et al. Two-dimensional lateral heterojunction through bandgap engineering of MoS₂ via oxygen plasma. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 28, n. 36, p. 364002, 2016.
- [29] ISLAM, M. R. et al. Tuning the electrical property via defect engineering of single layer MoS₂ by oxygen plasma. *Nanoscale*, v. 6, n. 17, p. 10033–10039, 2014.
- [30] BAO, W. et al. High mobility ambipolar MoS₂ field-effect transistors: Substrate and dielectric effects. *Applied Physics Letters*, v. 102, n. 4, p. 042104, 2013.
- [31] FREY, G. L. et al. Optical-absorption spectra of inorganic fullerene-like MS₂ (M=Mo, W). *Physical Review B*, v. 57, n. 11, p. 6666–6671, 1998.
- [32] JEON, P. J. et al. Low Power Consumption Complementary Inverters with n-MoS₂ and p-WSe₂ Dichalcogenide Nanosheets on Glass for Logic and Light-Emitting Diode Circuits. *ACS applied materials & interfaces*, v. 7, n. 40, p. 22333–22340, 2015.

- [33] AKINWANDE, D.; PETRONE, N.; HONE, J. Two-dimensional flexible nanoelectronics. *Nature Communications*, v. 5, n. 1, p. 5678, 2014.
- [34] GEORGIOU, T. et al. Vertical field-effect transistor based on graphene-WS₂ heterostructures for flexible and transparent electronics. *Nature Nanotechnology*, v. 8, n. 2, p. 100–103, 2013.
- [35] JARIWALA, D. et al. Emerging Device Applications for Semiconducting Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides. *ACS Nano*, v. 8, n. 2, p. 1102–1120, 2014.
- [36] WILSON, J. A.; YOFFE, A. D. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, v. 18, n. 73, p. 193–335, 1969.
- [37] SHISHIDOU, T.; FREEMAN, A. J.; ASAHI, R. Effect of GGA on the half-metallicity of the itinerant ferromagnet CoS₂. *Physical Review B*, v. 64, n. 18, p. 180401, 2001.
- [38] RADISAVLJEVIC, B. et al. Single-layer MoS₂ transistors. *Nature Nanotechnology*, v. 6, n. 3, p. 147–150, 2011.
- [39] YE, J. T. et al. Superconducting dome in a gate-tuned band insulator. *Science (New York, N.Y.)*, v. 338, n. 6111, p. 1193–1196, 2012.
- [40] VOIRY, D.; MOHITE, A.; CHHOWALLA, M. Phase engineering of transition metal dichalcogenides. *Chemical Society Reviews*, v. 44, n. 9, p. 2702–2712, 2015.
- [41] CHHOWALLA, M. et al. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. *Nature Chemistry*, v. 5, n. 4, p. 263–275, 2013.
- [42] DAMINELLI, L. M. Obtenção e caracterização de Heteroestruturas Bidimensionais (2D/2D) construídas a partir de materiais Dicalcogenetos de metais de transição. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal da Integração Latino-Americana, 2019.
- [43] ZHU, Y. et al. High-Efficiency Monolayer Molybdenum Ditelluride Light-Emitting Diode and Photodetector. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 10, n. 50, p. 43291–43298, 2018.
- [44] WU, E. et al. Dynamically controllable polarity modulation of MoTe₂ field-effect transistors through ultraviolet light and electrostatic activation. *Science Advances*, v. 5, n. 5, p. eaav3430, 2019.
- [45] KEUM, D. H. et al. Bandgap opening in few-layered monoclinic MoTe₂. *Nature Physics*, v. 11, n. 6, p. 482–486, 2015.
- [46] YUAN, S. et al. Room-temperature ferroelectricity in MoTe₂ down to the atomic monolayer limit. *Nature Communications*, v. 10, n. 1, p. 1775, 2019.
- [47] ZANDT, T. et al. Quadratic temperature dependence up to 50 K of the resistivity of metallic MoTe₂. *Journal of Alloys and Compounds, Proceedings of the 15th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements*. v. 442, n. 1, p. 216–218, 2007.
- [48] RUPPERT, C.; ASLAN, O. B.; HEINZ, T. F. Optical Properties and Band Gap of Single- and Few-Layer MoTe₂ Crystals. *Nano Letters*, v. 14, n. 11, p. 6231–6236, 2014.

- [49] LEZAMA, I. G. et al. Indirect-to-Direct Band Gap Crossover in Few-Layer MoTe₂. *Nano Letters*, v. 15, n. 4, p. 2336–2342, 2015.
- [50] MA, X. et al. Raman scattering in the transition-metal dichalcogenides of 1T'-MoTe₂, Td-MoTe₂, and Td-WTe₂. *Physical Review B*, v. 94, n. 21, p. 214105, 2016.
- [51] HUGHES, H. P.; FRIEND, R. H. Electrical resistivity anomaly in β -MoTe₂ (metallic behaviour). *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 11, n. 3, p. L103, 1978.
- [52] DENG, Y. et al. MoTe₂: Semiconductor or Semimetal? *ACS Nano*, v. 15, n. 8, p. 12465–12474, 2021.
- [53] CHO, S. et al. Phase patterning for ohmic homojunction contact in MoTe₂. *Science*, v. 349, n. 6248, p. 625–628, 2015.
- [54] DAWSON, W. G.; BULLETT, D. W. Electronic structure and crystallography of MoTe₂ and WTe₂. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 20, n. 36, p. 6159–6174, 1987.
- [55] VELLINGA, M. B.; DE JONGE, R.; HAAS, C. Semiconductor to metal transition in MoTe₂. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 2, n. 2, p. 299–302, 1970.
- [56] PENG, B. et al. Sub-picosecond photo-induced displacive phase transition in two-dimensional MoTe₂. *npj 2D Materials and Applications*, v. 4, n. 1, p. 1–8, 2020.
- [57] EMPANTE, T. A. et al. Chemical Vapor Deposition Growth of Few-Layer MoTe₂ in the 2H, 1T', and 1T Phases: Tunable Properties of MoTe₂ Films. *ACS Nano*, v. 11, n. 1, p. 900–905, 2017.
- [58] CHEN, S.-Y. et al. Intrinsic Phonon Bands in High-Quality Monolayer T' Molybdenum DiteLLuride. *ACS Nano*, v. 11, n. 1, p. 814–820, 2017.
- [59] KEUM, D. H. et al. Bandgap opening in few-layered monoclinic MoTe₂. *Nature Physics*, v. 11, n. 6, p. 482–486, 2015.
- [60] ZHANG, H. et al. High temperature Raman investigation of few-layer MoTe₂. *Applied Physics Letters*, v. 108, n. 9, p. 091902, 2016.
- [61] SÁNCHEZ-MONTEJO, E. et al. Phase stability in MoTe₂ prepared by low temperature Mo tellurization using close space isothermal Te annealing. *Materials Chemistry and Physics*, v. 198, p. 317–323, 2017.
- [62] SANKAR, R. et al. Polymorphic Layered MoTe₂ from Semiconductor, Topological Insulator, to Weyl Semimetal. *Chemistry of Materials*, v. 29, n. 2, p. 699–707, 2017.
- [63] AHLUWALIA, G. K. (ED.). *Applications of Chalcogenides: S, Se, and Te*. Springer International Publishing, 2017.
- [64] FAIRMAN, R.; USHKOV, B. *Semiconducting chalcogenide Glass I*. ed. Academic Press, 2004. v. 78
- [65] BLUM, N. A.; FELDMAN, C. Mössbauer study of amorphous and crystalline tellurium. *Solid State Communications*, v. 15, n. 6, p. 965–968, 1974.

- [66] ZHU, Z. et al. Multivalency-Driven Formation of Te-Based Monolayer Materials: A Combined First-Principles and Experimental study. *Physical Review Letters*, v. 119, n. 10, p. 106101, 2017.
- [67] PAN, Y. et al. Dependence of excited-state properties of tellurium on dimensionality: From bulk to two dimensions to one dimensions. *Physical Review B*, v. 98, n. 8, p. 085135, 2018.
- [68] CHURCHILL, H. O. H. et al. Toward Single Atom Chains with Exfoliated Tellurium. *Nanoscale Research Letters*, v. 12, n. 1, p. 488, 2017.
- [69] AMANI, M. et al. Solution-Synthesized High-Mobility Tellurium Nanoflakes for Short-Wave Infrared Photodetectors. *ACS Nano*, v. 12, n. 7, p. 7253–7263, 2018.
- [70] XIE, Z. et al. Ultrathin 2D Nonlayered Tellurium Nanosheets: Facile Liquid-Phase Exfoliation, Characterization, and Photoresponse with High Performance and Enhanced Stability. *Advanced Functional Materials*, v. 28, n. 16, p. 1705833, 2018.
- [71] WANG, Y. et al. Field-effect transistors made from solution-grown two-dimensional tellurene. *Nature Electronics*, v. 1, n. 4, p. 228–236, 2018.
- [72] CALDWELL, R. S.; FAN, H. Y. Optical Properties of Tellurium and Selenium. *Physical Review*, v. 114, n. 3, p. 664–675, 1959.
- [73] MARINI, C. et al. High-pressure phases of crystalline tellurium: A combined Raman and ab initio study. *Physical Review B*, v. 86, n. 6, p. 064103, 2012.
- [74] MARTIN, R. M.; LUCOVSKY, G.; HELLIWELL, K. Intermolecular bonding and lattice dynamics of Se and Te. *Physical Review B*, v. 13, n. 4, p. 1383–1395, 1976.
- [75] DU, Y. et al. One-Dimensional van der Waals Material Tellurium: Raman Spectroscopy under Strain and Magneto-Transport. *Nano Letters*, v. 17, n. 6, p. 3965–3973, 2017.
- [76] BRODSKY, M. H. et al. The Raman Spectrum of Amorphous Tellurium. *physica status solidi (b)*, v. 52, n. 2, p. 609–614, 1972.
- [77] TAKAHASHI, T.; HARADA, Y. Photoemission study of the crystallization of amorphous Te film. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 47, n. 3, p. 417–420, 1982.
- [78] CHEN, Y. et al. New Methods Versus Old Questions: Crystallization Kinetics of S, Se, and Te. *Crystal Growth & Design*, v. 19, n. 2, p. 1103–1110, 2019.
- [79] TVERJANOVICH, A.; RODIONOV, K.; BYCHKOV, E. Raman spectroscopy of glasses in the As–Te system. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 190, p. 271–276, 2012.
- [80] YADAV, R. A. et al. Anomalous vibrational behavior of two dimensional tellurium: Layer thickness and temperature dependent Raman spectroscopic study. *Applied Surface Science*, v. 531, p. 147303, 2020.
- [81] PENG, J. et al. Two-Dimensional Tellurium Nanosheets Exhibiting an Anomalous Switchable Photoresponse with Thickness Dependence. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 57, n. 41, p. 13533–13537, 2018.

- [82] YAN, J. et al. Electric Field Effect Tuning of Electron-Phonon Coupling in Graphene. *Physical Review Letters*, v. 98, n. 16, p. 166802, 2007.
- [83] ZHOU, L. et al. Synthesis of High-Quality Large-Area Homogenous 1T' MoTe₂ from Chemical Vapor Deposition. *Advanced Materials*, v. 28, n. 43, p. 9526–9531, 2016.
- [84] BONNET, D. Manufacturing of CSS CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, v. 361–362, p. 547–552, 2000.
- [85] SHIMAKAWA, K.; KOLOBOV, A.; ELLIOTT, S. R. Photoinduced effects and metastability in amorphous semiconductors and insulators. *Advances in Physics*, v. 44, n. 6, p. 475–588, 1995.
- [86] TANAKA, K. Reversible photoinduced change in intermolecular distance in amorphous As₂S₃ network. *Applied Physics Letters*, v. 26, n. 5, p. 243–245, 1975.
- [87] HAMANAKA, H. et al. Reversible photo-induced volume changes in evaporated As₂S₃ and As₄Se₅Ge₁ films. *Solid State Communications*, v. 19, n. 6, p. 499–501, 1976.
- [88] MOTT, N. F. Conduction in non-crystalline materials. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, v. 19, n. 160, p. 835–852, 1969.
- [89] ITOH, N.; STONEHAM, M. *Materials Modification by Electronic Excitation*. Cambridge: Cambridge University Press, 2000.
- [90] OVSHINSKY, S. R. Symmetrical current controlling device, 1966. Disponível em: <<https://www.freepatentsonline.com/3271591.html>>. Acesso em: 13 set. 2020
- [91] OVSHINSKY, S. R. Method and apparatus for storing and retrieving information, 1970. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US3530441A/en>>. Acesso em: 15 set. 2020
- [92] YAMADA, N. et al. Rapid-phase transitions of GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory. *Journal of Applied Physics*, v. 69, n. 5, p. 2849–2856, 1991.
- [93] CHEN, M.; RUBIN, K. A.; BARTON, R. W. Compound materials for reversible, phase-change optical data storage. *Applied Physics Letters*, v. 49, n. 9, p. 502–504, 1986.
- [94] YAMADA, N. et al. High Speed Overwritable Phase Change Optical Disk Material. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 26, n. S4, p. 61, 1987.
- [95] YU, Z. et al. Ultracompact Electro-Optical Modulator-Based Ge₂Sb₂Te₅ on Silicon. *IEEE Photonics Technology Letters*, v. 30, p. 250–253, 2018.
- [96] SHIN, S. H. et al. Characterization of Te precipitates in CdTe crystals. *Applied Physics Letters*, v. 43, n. 1, p. 68–70, 1983.
- [97] SOARES, M. J. et al. Micro-Raman study of laser damage in CdTe. *physica status solidi (c)*, v. 1, n. 2, p. 278–280, 2004.
- [98] ZHANG, L. et al. Growth and characterization of highly nitrogen doped ZnTe films on GaAs (001) by molecular beam epitaxy. *Materials Science in Semiconductor Processing*,

- Special Topical Issue on Wide-Bandgap Semiconductor Materials. v. 29, p. 351–356, 2015.
- [99] TEAGUE, L. C. et al. AFM Characterization of Raman Laser-Induced Damage on CdZnTe Crystal Surfaces. *Journal of Electronic Materials*, v. 38, n. 8, p. 1522–1527, 2009.
- [100] RUSSO, V. et al. Raman spectroscopy of Bi-Te thin films. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 39, n. 2, p. 205–210, 2008.
- [101] RAJAJI, V. et al. Structural, vibrational, and electrical properties of 1T-TiTe₂ under hydrostatic pressure: Experiments and theory. *Physical Review B*, v. 97, n. 8, p. 085107, 2018.
- [102] SHI, D. et al. Enhanced thermoelectric properties in Cu-doped Sb₂Te₃ films. *Vacuum*, v. 145, p. 347–350, 2017.
- [103] WU, H. et al. Observation of phonon modes in epitaxial PbTe films grown by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 10, p. 103505, 2007.
- [104] LÓPEZ-CRUZ, E.; CARDONA, M.; MARTÍNEZ, E. Raman spectrum and lattice dynamics of GaGeTe. *Physical Review B*, v. 29, n. 10, p. 5774–5777, 1984.
- [105] SANS, J. A. et al. Characterization and Decomposition of the Natural van der Waals SnSb₂Te₄ under Compression. *Inorganic Chemistry*, v. 59, n. 14, p. 9900–9918, 2020.
- [106] BECERRIL, M. et al. Crystallization from amorphous structure to hexagonal quantum dots induced by an electron beam on CdTe thin films. *Journal of Crystal Growth*, v. 311, n. 5, p. 1245–1249, 2009.
- [107] RUTTER, J. W.; CHALMERS, B. A prismatic substructure formed during solidification of metals. *Canadian Journal of Physics*, v. 31, n. 1, p. 15–39, 1953.
- [108] TAN, L. et al. Topo-Chemical Tailoring of Tellurium Quantum Dot Precipitation from Supercooled Polyphosphates for Broadband Optical Amplification. *Advanced Optical Materials*, v. 4, n. 10, p. 1624–1634, 2016.
- [109] MAGEE, T. J.; PENG, J.; BEAN, J. Microscopic Defects and Infrared Absorption in Cadmium Telluride. *physica status solidi (a)*, v. 27, n. 2, p. 557–564, 1975.
- [110] CARINI, G. A. et al. Effect of Te precipitates on the performance of CdZnTe detectors. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 14, p. 143515, 2006.
- [111] VERE, A. W. et al. Growth of CdTe by solvent evaporation. *Journal of Crystal Growth*, v. 72, n. 1, p. 97–101, 1985.
- [112] AMIRTHARAJ, P. M.; POLLAK, F. H. Raman scattering study of the properties and removal of excess Te on CdTe surfaces. *Applied Physics Letters*, v. 45, n. 7, p. 789–791, 1984.
- [113] LINDBERG, G. P. et al. Effects of pressure on photo-induced formation of Se and Te clusters in II–VI compounds. *physica status solidi (b)*, v. 250, n. 4, p. 711–715, 2013.

- [114] AZHNIUK, Y. M. et al. Precipitates of selenium and tellurium in II–VI nanocrystal-doped glass probed by Raman scattering. *physica status solidi (b)*, v. 248, n. 3, p. 674–679, 2011.
- [115] PICOS-VEGA, A. et al. Cd self-doping of CdTe polycrystalline films by co-sputtering of CdTe–Cd targets. *Journal of Applied Physics*, v. 83, n. 2, p. 760–763, 1998.
- [116] VYDYANATH, H. R. et al. Recipe to minimize Te precipitation in CdTe and (Cd,Zn)Te crystals. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, v. 10, n. 4, p. 1476–1484, 1992.
- [117] UZAN, C. et al. cw laser induced low-temperature decomposition of CdTe crystals. *Applied Physics Letters*, v. 45, n. 8, p. 879–880, 1984.
- [118] HAWKINS, S. A. et al. Light-Induced Tellurium Enrichment on CdZnTe Crystal Surfaces Detected by Raman Spectroscopy. *Journal of Electronic Materials*, v. 37, n. 9, p. 1438–1443, 2008.
- [119] ZIELONY, E. et al. Laser irradiation effects on the CdTe/ZnTe quantum dot structure studied by Raman and AFM spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, v. 112, n. 6, p. 063520, 2012.
- [120] SUGAI, S. Photoinduced Tellurium Precipitation in CdTe. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 30, n. 6B, p. L1083, 1991.
- [121] DRESNER, J.; STRINGFELLOW, G. B. Electronic processes in the photo-crystallization of vitreous selenium. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 29, n. 2, p. 303–311, 1968.
- [122] CHAUDHARI, P. et al. The structure of laser written lines in a $\text{Te}_{81}\text{Ge}_{15}\text{As}_4$ glass. *Journal of Non-Crystalline Solids, Amorphous and Liquid Semiconductors*. v. 8–10, p. 900–908, 1972.
- [123] HARO, E. et al. Laser-induced glass-crystallization phenomena of GeSe_2 investigated by light scattering. *Physical Review B*, v. 32, n. 2, p. 969–979, 1985.
- [124] TIKHOMIROV, V. K. et al. Anisotropic laser crystallization of a-Se. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 227–230, p. 732–738, 1998.
- [125] VON GUTFELD, R. J. The extent of crystallization resulting from submicrosecond optical pulses on Te-based memory materials. *Applied Physics Letters*, v. 22, n. 5, p. 257–258, 1973.
- [126] WEISER, K.; GAMBINO, R. J.; REINHOLD, J. A. Laser-beam writing on amorphous chalcogenide films: crystallization kinetics and analysis of amorphizing energy. *Applied Physics Letters*, v. 22, n. 1, p. 48–49, 1973.
- [127] LUCOVSKY, G.; PHILLIPS, J. C. Reversible chemical phase separation in on-state of art ReWritable (RW) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ optical phase change memories. *Journal of Non-Crystalline Solids, Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors*. v. 354, n. 19, p. 2753–2756, 2008.

- [128] SUN, L. et al. Phase-controlled large-area growth of MoTe₂ and MoTe_{2-x}O_x/MoTe₂ heterostructures for tunable memristive behavior. *Applied Surface Science*, v. 496, p. 143687, 2019.
- [129] HEGEDÜS, J.; ELLIOTT, S. R. Microscopic origin of the fast crystallization ability of Ge-Sb-Te phase-change memory materials. *Nature Materials*, v. 7, n. 5, p. 399–405, 2008.
- [130] POBORCHII, V. V.; KOLOBOV, A. V.; TANAKA, K. Photomelting of selenium at low temperature. *Applied Physics Letters*, v. 74, n. 2, p. 215–217, 1999.
- [131] POBORCHII, V. V.; KOLOBOV, A. V.; TANAKA, K. An in situ Raman study of polarization-dependent photocrystallization in amorphous selenium films. *Applied Physics Letters*, v. 72, n. 10, p. 1167–1169, 1998.
- [132] KOLOBOV, A. V. et al. Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media. *Nature Materials*, v. 3, n. 10, p. 703–708, 2004.
- [133] SUNDARAM, S. K.; MAZUR, E. Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses. *Nature Materials*, v. 1, n. 4, p. 217–224, 2002.
- [134] VAN VECHTEN, J. A.; TSU, R.; SARIS, F. W. Nonthermal pulsed laser annealing of Si; plasma annealing. *Physics Letters A*, v. 74, n. 6, p. 422–426, 1979.
- [135] VAN VECHTEN, J. A. et al. Reasons to believe pulsed laser annealing of Si does not involve simple thermal melting. *Physics Letters A*, v. 74, n. 6, p. 417–421, 1979.
- [136] ROSE-PETRUCK, C. et al. Picosecond–milliångström lattice dynamics measured by ultrafast X-ray diffraction. *Nature*, v. 398, n. 6725, p. 310–312, 1999.
- [137] HENTSCHEL, M. et al. Attosecond metrology. *Nature*, v. 414, n. 6863, p. 509–513, 2001.
- [138] KOLOBOV, A. V. et al. Vacancy-mediated three-center four-electron bonds in GeTe-Sb₂Te₃ phase-change memory alloys. *Physical Review B*, v. 87, n. 16, p. 165206, 2013.
- [139] VELLINGA, M. B.; DE JONGE, R.; HAAS, C. Semiconductor to metal transition in MoTe₂. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 2, n. 2, p. 299–302, 1970.
- [140] DAWSON, W. G.; BULLETT, D. W. Electronic structure and crystallography of MoTe₂ and WTe₂. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 20, n. 36, p. 6159–6174, 1987.
- [141] SOLIS, J. et al. Existence of Electronic Excitation Enhanced Crystallization in GeSb Amorphous Thin Films upon Ultrashort Laser Pulse Irradiation. *Physical Review Letters*, v. 76, n. 14, p. 2519–2522, 1996.
- [142] ZHANG, G. et al. Observation of ultrafast carrier dynamics in amorphous Ge₂Sb₂Te₅ films induced by femtosecond laser pulses. *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 3, p. 033127, 2007.
- [143] KOSEKI, H.; ODAJIMA, A. Photo-Induced Stress Relaxation in Amorphous Selenium Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 21, n. 3R, p. 424, 1982.

- [144] KASHCHIEV, D. Nucleation: Basic Theory with Applications. Butterworth Heinemann, 2000.
- [145] PINEDA, E.; PRADELL, T.; CRESPO, D. Non-random nucleation and the Avrami kinetics. *Philosophical Magazine A*, v. 82, n. 1, p. 107–121, 2002.
- [146] SESSA, V.; FANFONI, M.; TOMELLINI, M. Validity of Avrami's kinetics for random and nonrandom distributions of germs. *Physical Review B*, v. 54, n. 2, p. 836–841, 1996.
- [147] AVRAMI, M. Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, v. 8, n. 2, p. 212–224, 1940.
- [148] BRUNA, P. et al. On the validity of Avrami formalism in primary crystallization. *Journal of Applied Physics*, v. 100, p. 054907–054907, 2006.
- [149] KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. *Anal. Chem.*, 11, 1702-1706, 1957.
- [150] OZAWA, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of thermal analysis*, v. 2, n. 3, p. 301–324, 1970.
- [151] FARJAS, J.; ROURA, P. Modification of the Kolmogorov–Johnson–Mehl–Avrami rate equation for non-isothermal experiments and its analytical solution. *Acta Materialia*, v. 54, n. 20, p. 5573–5579, 2006.
- [152] SEGUIN, L. et al. Infrared and Raman spectra of MoO₃ molybdenum trioxides and MoO₃.xH₂O molybdenum trioxide hydrates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 51, n. 8, p. 1323–1344, 1995.
- [153] UCHINOKURA, K.; SEKINE, T.; MATSUURA, E. Raman scattering by silicon. *Solid State Communications*, v. 11, n. 1, p. 47–49, 1972.
- [154] PACE, S. et al. Synthesis of Large-Scale Monolayer 1T'-MoTe₂ and Its Stabilization via Scalable hBN Encapsulation. *ACS Nano*, v. 15, n. 3, p. 4213–4225, 2021.
- [155] TONG, L. et al. Stable mid-infrared polarization imaging based on quasi-2D tellurium at room temperature. *Nature Communications*, v. 11, n. 1, p. 2308, 2020.
- [156] VASILEIADIS, T.; YANNOPOULOS, S. N. 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*, v. 116, n. 10, p. 103510, 2014.
- [157] SPENCE, C. A.; ELLIOTT, S. R. Light-induced oxidation and band-edge shifts in thermally evaporated films of germanium chalcogenide glasses. *Physical Review B*, v. 39, n. 8, p. 5452–5463, 1989.
- [158] ZHENG, X. et al. Controlled Layer-by-Layer Oxidation of MoTe₂ via O₃ Exposure. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 10, n. 36, p. 30045–30050, 2018.
- [159] MIRABELLI, G. et al. Air sensitivity of MoS₂, MoSe₂, MoTe₂, HfS₂, and HfSe₂. *Journal of Applied Physics*, v. 120, n. 12, p. 125102, 2016.

- [160] MLECZKO, M. J. et al. Contact Engineering High-Performance n-Type MoTe₂ Transistors. *Nano Letters*, v. 19, n. 9, p. 6352–6362, 2019.
- [161] LIU, H.; HAN, N.; ZHAO, J. Atomistic insight into the oxidation of monolayer transition metal dichalcogenides: from structures to electronic properties. *RSC Advances*, v. 5, n. 23, p. 17572–17581, 2015.
- [162] RAI, B. K. et al. Controlled micro oxidation of CdTe surface by laser irradiation: A micro-spectroscopic study. *Journal of Applied Physics*, v. 80, n. 1, p. 477–481, 1996.
- [163] JOSHI, J. et al. Phonon anharmonicity in bulk Td-MoTe₂. *Applied Physics Letters*, v. 109, n. 3, p. 031903, 2016.
- [164] PARK, D. Y. et al. Nano-Thermal Analysis of Defect-Induced Surface Pre-Melting in 2D Tellurium. *Nanomaterials*, v. 11, n. 10, p. 2735, 2021.
- [165] HAWKINS, S. A. et al. Light-Induced Tellurium Enrichment on CdZnTe Crystal Surfaces Detected by Raman Spectroscopy. *Journal of Electronic Materials*, v. 37, n. 9, p. 1438–1443, 2008.
- [166] PELLETIER, M. J. Quantitative Analysis Using Raman Spectrometry. *Applied Spectroscopy*, v. 57, n. 1, p. 20A-42A, 2003.
- [167] WEIDENHOF, V. et al. Laser induced crystallization of amorphous Ge₂Sb₂Te₅ films. *Journal of Applied Physics*, v. 89, n. 6, p. 3168–3176, 2001.
- [168] RANGANATHAN, S.; VON HEIMENDAHL, M. The three activation energies with isothermal transformations: applications to metallic glasses. *Journal of Materials Science*, v. 16, n. 9, p. 2401–2404, 1981.
- [169] KOTKATA, M. F.; MAHMOUD, E. A. Non-isothermal crystallization kinetic studies on amorphous chalcogenide semiconductors. *Materials Science and Engineering*, v. 54, n. 2, p. 163–168, 1982.
- [170] IGUCHI, M.; TONAMI, H.; KAWAI, T. Crystallization of polyethylene under molecular orientation. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, v. 221, n. 1, p. 28–40, 1967.
- [171] KATAYAMA, K.; TSUJI, M. 1 - Fundamentals of spinning. Em: NAKAJIMA, T.; KAJIWARA, K.; MCINTYRE, J. E. (Eds.). *Advanced Fiber Spinning Technology*. Woodhead Publishing, p. 1–24, 1994.
- [172] WUNDERLICH, B. *Macromolecular physics: crystal nucleation, growth, annealing*. New York: Academic Press, 1976.