

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

GIVANILDO RODRIGUES DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO DE EFEITOS FOTOINDUZIDOS EM AMOSTRAS  
VÍTREAS E MoS<sub>2</sub>**

Maceió  
2020

GIVANILDO RODRIGUES DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO DE EFEITOS FOTOINDUZIDOS EM AMOSTRAS  
VÍTREAS E MoS<sub>2</sub>**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em física.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Jorge da Silva Fonseca

Maceió  
2020

**Catálogo na Fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S586c Silva, Givanildo Rodrigues da.

Caracterização de efeitos fotoinduzidos em amostras vítreas e MoS<sub>2</sub> /  
Givanildo Rodrigues da Silva. – 2020.  
97 f. : il.

Orientador: Eduardo Jorge da Silva Fonseca.

Tese (doutorado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió.

Bibliografia: f. 83-97.

1. Microscopia de força atômica. 2. Vidros calcogenetos - Fotoexpansão. 3. Vidros teluretos. 4. Raman, Espectroscopia de. 5. Fotoluminescência. 6. Molibdênio. I. Título.

CDU: 535.399



**Universidade Federal de Alagoas**  
**Instituto de Física**  
Programa de Pós Graduação em Física

BR 104 km 14. Campus A.C. Simões  
Cidade Universitária  
Tabuleiro dos Martins  
57072-970 Maceió - AL, Brasil  
FONE : (82) 3214-1423/FAX 3214-1645

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE**  
**TESE DE DOUTORADO**

**“Caracterização de efeitos fotoinduzidos em amostras  
vitreas e  $MoS_2$ ”**

**por**

**Givanildo Rodrigues da Silva**

A Banca Examinadora composta pelos professores Samuel Teixeira de Souza (coorientador e presidente da banca), do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; Marcio Andre Rodrigues Cavalcanti de Alencar, da Universidade Federal de Sergipe; Cristiano Fantini Leite, da Universidade Federal de Minas Gerais; Pedro Valentim dos Santos, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas; e Marcos Vinícius Dias Vermelho, do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas, consideram o candidato **aprovado com grau “A”**.

Maceió, 9 de abril de 2020

Prof. Dr. Samuel Teixeira de Souza

Prof. Dr. Marcio Andre Rodrigues Cavalcanti de Alencar

Prof. Dr. Cristiano Fantini Leite

Prof. Dr. Pedro Valentim dos Santos

Prof. Dr. Marcos Vinícius Dias Vermelho

*Em memória do meu avô Valeriano e do meu pai Severino. Dedico esse trabalho em especial a minha mãe Viliane, e ao meu irmão Givanaldo, por tudo que fizeram e fazem por mim e pelo que representam em minha vida.*

## **AGRADECIMENTOS**

- A todos que de alguma forma me ajudaram.

“Eu sou mais forte do que eu.”

**Clarice Lispector**

## RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo das propriedades morfológicas e eletrônicas em amostras vítreas e material bidimensional sob efeitos fotoinduzidos. As técnicas de espectroscopia Raman, fotoluminescência e microscopia de força atômica (AFM) foram utilizadas para caracterizar os efeitos e alterações nas amostras. O AFM foi usado para realização de estudos da expansão termoplástica e termoelástica induzida por radiação do laser em vidros calcogenetos a base de trissulfeto de arsênio ( $As_2S_3$ ) e vidros telureto de zinco (80TeZn) dopados com érbio ( $Er^{3+}$ ). No  $As_2S_3$  investigamos a geometria e a dinâmica da deformação permanente induzida na superfície por laser. Os resultados mostram uma diferença precisa entre dinâmica metaestável e transitória, com a fotoexpansão permanente sendo mais lenta que a transitória, que apresenta uma resposta dinâmica próxima à expansão termoelástica. A comparação com os resultados teóricos pode indicar para uma origem não térmica da fotoexpansão permanente. Nos vidros teluretos de zinco estudamos as deformações transitórias através do AFM, em tempo real, e a influência da concentração do íon de  $Er^{3+}$  no vidro. A capacidade desta técnica de detectar deformações superficiais em nano-escala e a boa concordância dos resultados teóricos e experimentais evidencia o potencial desta técnica para o estudo da amplitude e dinâmica de efeitos térmicos em materiais sólidos. Em outro estudo, foram mensurados os efeitos da excitação induzida por laser na monocamada e na bicamada de dissulfeto de molibdênio ( $MoS_2$ ), através da espectroscopia Raman e das suas propriedades fotoluminescentes. Expondo o  $MoS_2$  a uma intensidade de laser por um período de tempo, observamos mudanças nos espectros Raman, sugerindo efeitos de fotocarregamento, ou seja, a geração de cargas sem a aplicação de um campo elétrico. Essas alterações refletem mudanças nas características optoeletrônicas do material, resultando em um aumento na fotoluminescência e na intensidade dos picos de trions. Ajustar as propriedades do  $MoS_2$  submetendo-o à manipulação estrutural constitui uma estratégia importante para aprimorar seu desempenho e conseqüentemente estimular sua aplicação direta na indústria eletrônica.

**Palavras-chave:** Microscopia de força atômica. Fotoexpansão. Vidros calcogenetos. Vidros Teluretos. Espectroscopia Raman. Fotoluminescência. Dissulfeto de molibdênio.



## ABSTRACT

This work presents the study of morphological and electronic properties in vitreous samples and two-dimensional material under photoinduced effects. Techniques such as Raman spectroscopy, photoluminescence, and atomic force microscopy (AFM) were used to characterize the effects and alterations in the samples. AFM was employed to study the thermoplastic and thermoelastic expansion induced by laser radiation in arsenic trisulfide ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) based chalcogenide glasses and erbium ( $\text{Er}^{3+}$ ) doped zinc tellurite glasses (80TeZn). In the  $\text{As}_2\text{S}_3$ , we investigated the geometry and dynamics of laser-induced permanent deformation on the surface. The results show a clear distinction between metastable and transient dynamics, with permanent photoexpansion being slower than transient, which exhibits a dynamic response similar to thermoelastic expansion. Comparison with theoretical results may point to a non-thermal origin of the permanent photoexpansion. In the zinc tellurite glasses, we studied the transient deformations through AFM, in real-time, and the influence of  $\text{Er}^{3+}$  ion concentration in the glass. The ability of this technique to detect nanoscale surface deformations and the good agreement between theoretical and experimental results demonstrate the potential of this technique for studying the amplitude and dynamics of thermal effects in solid materials. In another study, we measured the effects of laser-induced excitation on the monolayer and bilayer of molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ) through Raman spectroscopy and its photoluminescent properties. Exposing  $\text{MoS}_2$  to laser intensity over a period of time, we observed changes in the Raman spectra, suggesting photocarrier effects, that is, charge generation without the application of an electric field. These alterations reflect changes in the optoelectronic characteristics of the material, resulting in an increase in photoluminescence and the intensity of trion peaks. Adjusting the properties of  $\text{MoS}_2$  by subjecting it to structural manipulation constitutes an important strategy to enhance its performance and, consequently, promote its direct application in the electronics industry.

**Keywords:** Atomic force microscopy. Photoexpansion. Chalcogenide glass. Tellurite Glass. Raman spectroscopy. Photoluminescence. Molybdenum disulphide.

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>1 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA.....</b>	<b>15</b>
1.1 Introdução .....	15
1.2 Princípio de Funcionamento do AFM .....	16
<i>Formação da imagem de AFM.....</i>	<i>17</i>
<i>Deteção da interação ponta-amostra.....</i>	<i>18</i>
1.3 Forças de Interação Ponta-Amostra .....	20
1.4 Modos Básicos de Funcionamento do AFM .....	22
1.5 Microscópio de Força Atômica do GON .....	25
<b>2 MEDIDAS POR AFM DA DINÂMICA DA NANOEXPANSÃO EM SÓLIDOS INDUZIDA POR LASER .....</b>	<b>27</b>
2.1 Introdução .....	27
2.2 Modelo Teórico.....	28
2.3 Medidas de AFM Resolvidas no Tempo .....	32
2.4 Tempo de resposta da sonda .....	34
2.5 Procedimento Experimental.....	35
<b>3 MEDIDAS IN SITU DA FOTOEXPANSÃO EM VIDROS DE AS<sub>2</sub>S<sub>3</sub> POR AFM .....</b>	<b>37</b>
3.1 Introdução .....	37
3.2 Materiais e métodos.....	39
3.3 Resultados e Discursões .....	40
<b>4 MEDIDAS DA NANOEXPANSÃO TERMOELÁSTICA EM VIDROS TEO<sub>2</sub>:ZNO DOPADOS COM ER<sup>3+</sup> POR AFM .....</b>	<b>47</b>
4.1 Introdução .....	47
4.2. Materiais e Métodos .....	49
4.3 Resultados e Discursões .....	50
<b>5 FOTOCARREGAMENTO INDUZIDO EM MOS<sub>2</sub> CARACTERIZADO POR RAMAN E FOTOLUMINESCÊNCIA .....</b>	<b>57</b>
5.1 Dicalcogenetos de Metais de Transição .....	57

5.2 Dissulfeto de Molibdênio .....	58
5.3 Técnicas de Caracterização.....	59
5.4 Espectroscopia de Fotoluminescência e Raman em MoS <sub>2</sub> .....	64
5.5 Éxcitons em MoS <sub>2</sub> .....	69
5.6 Procedimento Experimental.....	71
5.6 Resultados e Discussões .....	72
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>81</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>83</b>

## INTRODUÇÃO

Os fenômenos associados à interação da luz com a matéria incluem uma ampla variedade de efeitos físicos e potencialidades para a aplicação em novas tecnologias. A quantificação e aplicação desses efeitos muito se deve às técnicas de caracterização que desde seu uso rudimentar contribuíram para os avanços da ciência, indústria e tecnologia.

Uma classe de fenômenos decorrentes da interação da luz com a matéria é chamada de efeitos fototérmicos e acontecem quando a superfície de uma amostra converte a energia, absorvida de uma fonte de excitação, em calor<sup>1</sup>. Esta transferência de energia ocasiona em mudanças nos parâmetros térmicos do material e algumas alterações podem ser detectadas por meio das técnicas fototérmicas amplamente utilizadas para medições quantitativas indiretas de propriedades térmicas, ópticas e mecânicas de materiais sólidos, líquidos e gasosos<sup>2</sup>.

A versatilidade e a alta resolução da microscopia de força atômica (AFM)<sup>3</sup> permite a capacidade de interagir com qualquer tipo de amostra em qualquer meio, sem provocar danos e sem a necessidade de uma preparação especial. Estas características o qualificam, inclusive, como uma alternativa para a detecção de fenômenos fototérmicos, como a medição de deformações superficiais nanométrica induzida por laser de forma direta<sup>4</sup>.

O AFM pertence ao conjunto de técnicas de microscopia de varredura por sonda (SPM) as quais se baseiam no mesmo princípio de funcionamento e, diferente dos microscópios ópticos e eletrônicos, não há a necessidade de focalização ou o uso de lentes, fótons ou elétrons para a formação da imagem. Seu componente principal é uma sonda que varre a amostra desejada e interage diretamente com os átomos da superfície.

Os detalhes desta varredura podem ser interpretados e convertidos em uma imagem tridimensional com o alcance de resolução atômica<sup>5</sup>. Desde sua invenção em 1986, tem demonstrado o seu potencial nos mais diversos materiais abrangendo uma afinidade de campos da ciência, sobretudo, em aplicações topográficas que permitem a investigação de propriedades elétricas, magnéticas<sup>6</sup>, viscoelasticidade<sup>7</sup>, rugosidade<sup>8</sup>, dureza<sup>9</sup>, fenômenos dinâmicos resolvidos no tempo em amostras vivas<sup>10; 11</sup>, vítreas<sup>4</sup> e outras<sup>12; 13</sup>. No atual

momento, voltando-se para o campo da nanotecnologia e a miniaturização de dispositivos, o AFM é uma das ferramentas imprescindíveis.

Outras técnicas que, juntamente com as acima mencionadas, tiveram um impacto significativo na caracterização de diferentes aspectos relacionados à composição, estrutura, propriedades e possíveis aplicações dos materiais, foram as técnicas espectroscópicas de Raman e fotoluminescência (PL). Esses métodos de análise não destrutivos são bastante sensíveis e capazes de detectar defeitos pontuais e impurezas na superfície do material. Além disso, essas técnicas tem sido bastante úteis na análise de materiais semicondutores bidimensionais<sup>14; 15</sup>, como o grafeno, por exemplo.

Quando Novoselov<sup>16</sup> descobriu e isolou o grafeno, foram abertas possibilidades nas fabricações de dispositivos e até mesmo a observação de efeitos quânticos<sup>17</sup>. Porém, o grafeno apresenta uma estrutura eletrônica sem intervalo.

Com esta limitação intrínseca do grafeno e as propriedades do silício atingindo seu limite, a busca por novos materiais alcança os dicalcogenetos de metais de transição (TMDCs)<sup>18</sup> bidimensionais, por possuírem um intervalo de banda considerável e facilidade na obtenção. A monocamada de MoS<sub>2</sub> é um desses materiais, possui um gap direto na faixa do visível e é um dos candidatos promissores para aplicação na optoeletrônica.

As espectroscopias Raman e de fotoluminescência são técnicas muito utilizadas para quantificar as propriedades desses semicondutores bidimensionais, capazes de determinar o número de camadas, mensurar e identificar efeitos externos, como temperatura<sup>19</sup>, ativação eletrostática<sup>20</sup>, efeitos de substrato<sup>21</sup>, dopagem química<sup>22</sup>, dentre outros<sup>23; 24</sup> que podem ser mensurados na tentativa de controle e modificação das propriedades nos TMDCs tidos como essenciais para o desenvolvimento dos dispositivos atuais.

Portanto, investigar e aprimorar as propriedades ópticas e estruturais desses materiais bidimensionais, como o MoS<sub>2</sub>, são importantes para o controle e desenvolvimento de dispositivos futuros e essas técnicas são mecanismos de sonda importantes para a manipulação desses materiais.

Neste trabalho, utilizando da microscopia de força atômica e das técnicas espectroscópicas abordaremos os conceitos físicos de cada uma e as aplicações voltadas aos efeitos fotoinduzidos em amostras vítreas e semicondutores bidimensionais. O objetivo desta

tese é demonstrar potencial da microscopia de força atômica e das técnicas espectroscópicas na caracterização de efeitos fotoinduzidos. Para a apresentação e discussão dos resultados obtidos nestes estudos, nós dividimos esta tese como descrito a seguir.

No primeiro capítulo, detalhamos uma visão geral da técnica de AFM. Sua linha histórica, os princípios básicos de funcionamento e seus componentes, além dos modos de operação, forças predominantes durante a varredura, formação das imagens e um breve comentário sobre o sistema utilizado em nosso laboratório.

No segundo capítulo, mostramos como obter medidas deslocamentos da superfície em função do tempo através da microscopia de força atômica, descrevemos a teoria por trás das deformações induzida e detalhamos o aparato experimental, juntamente com os principais parâmetros que influenciam a resolução temporal destas medidas.

No terceiro capítulo, investigamos a dinâmica das expansões plásticas induzidas por laser em vidros calcogenetos a base de  $As_2S_3$ , levando em consideração as contribuições térmicas e atérmicas. Apresentamos resultados experimentais para a evolução da deformação superficial induzida por laser medidos com AFM de forma direta.

No quarto capítulo, estudamos a dinâmicas das expansões elásticas em vidros teluretos dopados com érbio induzidas por laser e detectadas por AFM, mostramos a boa concordância de resultados experimentais e teóricos que evidenciam o potencial desta técnica para o estudo da amplitude e dinâmica dos efeitos induzidos na superfície de materiais sólidos por uma fonte de excitação.

No quinto capítulo, discutimos os conceitos das técnicas espectroscópicas de fotoluminescência e Raman, apresentaremos os resultados experimentais obtidos através das medidas Raman para caracterização dos efeitos fotoinduzidos em camadas de dissulfeto de molibdênio, e os resultados das medidas de fotoluminescência que fornecem um controle das propriedades ópticas para o efeito de exposição ao laser.

Por fim, apresentamos uma conclusão geral sobre os resultados obtidos neste trabalho, os quais foram desenvolvidas com o sistema de microscopia de varredura multi-sondas atualmente disponível no laboratório do grupo de óptica e nanoscopia.

# 1 MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Neste capítulo discutiremos os princípios de funcionamento da Microscopia de Força Atômica, apresentando suas principais características, componentes e modos de operação.

## 1.1 Introdução

Com o desenvolvimento tecnológico e os avanços da ciência, um arsenal de possibilidades se abriu nas mais diversas áreas do conhecimento. A forma de investigação e manipulação da matéria em escala atômica foram revolucionadas com a consolidação das técnicas de Microscopia de Varredura por Sonda (SPM)<sup>25</sup>.

Todos os SPM's utilizam uma sonda com uma extremidade atômica afiada que interage com o material a distâncias muito pequenas para explorar diretamente a superfície da amostra. Sua integração a softwares dedicados permite a visualização da área local desejada.

O precursor dos SPM's foi o Microscópio de Varredura por Tunelamento (STM, do inglês Scanning Tunneling Microscope)<sup>26</sup>, desenvolvido em 1981 por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, da IBM em Zurich. O impacto da inovação foi tão notório que cinco anos depois a invenção rendeu o Prêmio Nobel de Física aos seus idealizadores.

O STM consiste na medida da corrente de tunelamento de elétrons entre a sonda e a superfície de uma amostra condutora, via efeito túnel<sup>27</sup>. No STM as amostras necessariamente tinham que ser condutoras. Essa lacuna foi corrigida em 1986 com a criação do Microscópio de Força Atômica (AFM)<sup>3</sup> por Gerd Binnig, Calvin Quate e Christoph Gerber.

O AFM não necessita medir a corrente de tunelamento para a geração das imagens. Em vez disso, utiliza as forças de ordem intermolecular entre a sonda e a amostra para identificar as variações da topografia na superfície. Com isso, além de alcançar resolução atômica, o AFM fornece a vantagem de analisar qualquer tipo de amostra, seja ela condutora ou não, desde materiais tão duros como cerâmicas a materiais sensíveis como células biológicas.

A invenção do STM e do AFM teve como consequência o desenvolvimento de novas técnicas de varredura por sonda, tais como: Microscopia Ótica de Varredura em Campo Próximo (SNOM)<sup>28</sup>, Microscopia de Força Magnética (MFM)<sup>29</sup>, Microscopia de Força Eletrostática (EFM)<sup>30</sup> e outras<sup>6; 31; 32</sup> que permitem a medida de diferentes grandezas com aplicações nos mais variados campos da ciência.

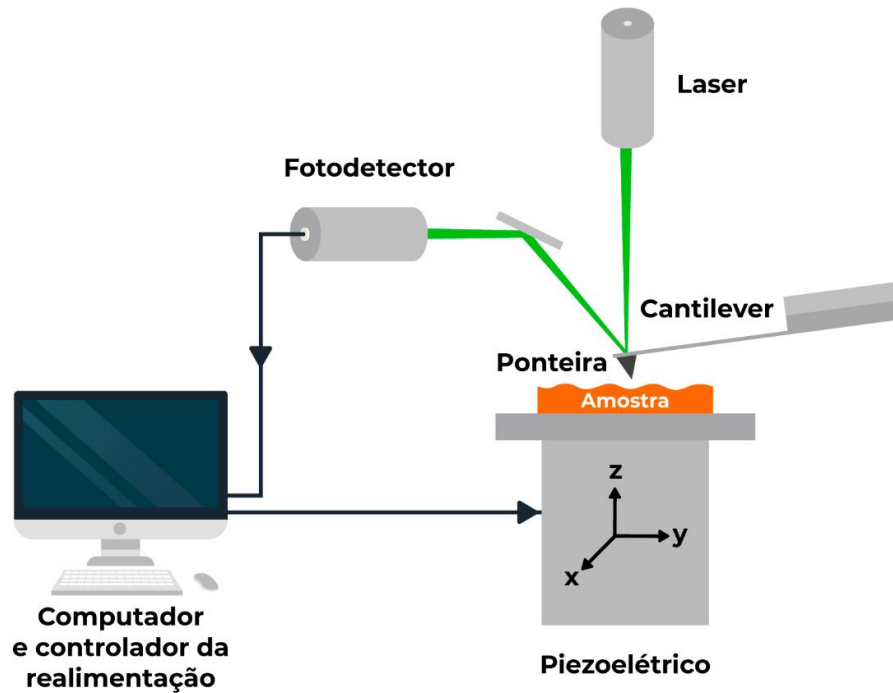
## 1.2 Princípio de Funcionamento do AFM

A figura 1.1 mostra a representação do princípio de funcionamento do AFM e os seus principais componentes que são: ponta, cantilever, posicionador piezométrico, laser, fotodetector, sistema de monitoramento sonda/amostra e o computador para controle do sistema.

O funcionamento do microscópio de força atômica (AFM) é baseado na varredura que a sonda realiza sobre a superfície de uma amostra. A sonda do AFM é uma ponta mecânica atômica afiada que fica localizada na extremidade do cantilever, fixa a ele. Essa ponta é colocada em contato ou muito próximo da superfície que se deseja verificar, por meio de uma varredura.

Durante a varredura, o mecanismo de monitoração detecta as deflexões do cantilever causadas pelas forças de interação entre a ponta e a amostra. O feixe de laser, refletido do cantilever, é captado pelo fotodetector, que converte essas deflexões na topografia da amostra. No plano x e y, a varredura acontece graças ao trabalho do scanner (que tem suas dimensões alteradas em resposta a algum estímulo, e é fabricado, em sua maioria, com cerâmicas piezoelétricas), todo esse procedimento, desde o posicionamento, movimentação do scanner, recepção e conversão dos dados, é controlado por um computador que, como produto final, fornece as imagens topográficas da amostra<sup>33</sup>.



**Figura 1.1:** Esquema de um microscópio de força atômica e seus componentes principais.

Fonte: Autor, 2019

### Formação da imagem de AFM

A formação da imagem no AFM é diferente dos outros microscópios, porque nele a imagem não é formada focalizando a luz ou incidindo elétrons sobre uma superfície, como nos microscópios ópticos ou eletrônicos. No AFM a ponta em escala manométrica "sente" fisicamente a superfície da amostra quando realiza uma varredura, formando um mapa tridimensional da superfície da amostra <sup>34</sup>.

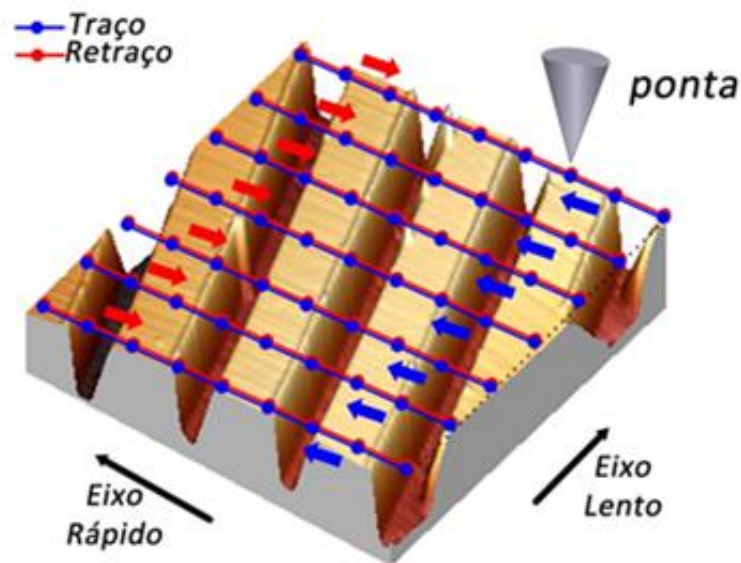
Para a formação da imagem de AFM, a ponta realiza um padrão retangular predefinido de varredura sobre a amostra. Essa leitura é feita linha por linha da superfície, em cada linha a ponta descreve passos e em cada passo uma medida é realizada. No término da linha a ponta transcorre o caminho de volta, passo a passo e também armazena os dados do trajeto, depois de concluído a sonda segue para a próxima linha avançando um passo na direção acima ou abaixo do passo anterior.

Esse processo se repete no decorrer de toda a área escolhida inicialmente, mapeando a topografia da região em questão. Durante o procedimento de formação da imagem, há dois tipos de aquisições de dados, a do eixo rápido que correspondente à varredura ponto a ponto

de uma linha qualquer da superfície e a do eixo lento que diz respeito à varredura total dos passos na direção perpendicular.<sup>35</sup>

Ao final da varredura obtemos uma imagem tridimensional que corresponde ao número  $y$  de linhas varridas, cada linha tem um número  $x$  de pontos e cada ponto da imagem tem a sua coordenada  $x$ ,  $y$  e  $z$  associada, onde  $z$  é a altura. A figura 1.2 ilustra esse padrão de movimentação descrito pela ponta na superfície da amostra, através dele é possível a reconstrução da estrutura para a formação da imagem.

**Figura 1.2:** Varredura tridimensional ( $x$ ,  $y$  e  $z$ ) da ponta sobre a amostra. As linhas azuis sobrepostas à imagem topográfica de AFM correspondem ao traço (movimento de ida da ponta), enquanto que as linhas vermelhas correspondem ao retraço (movimentos de volta).

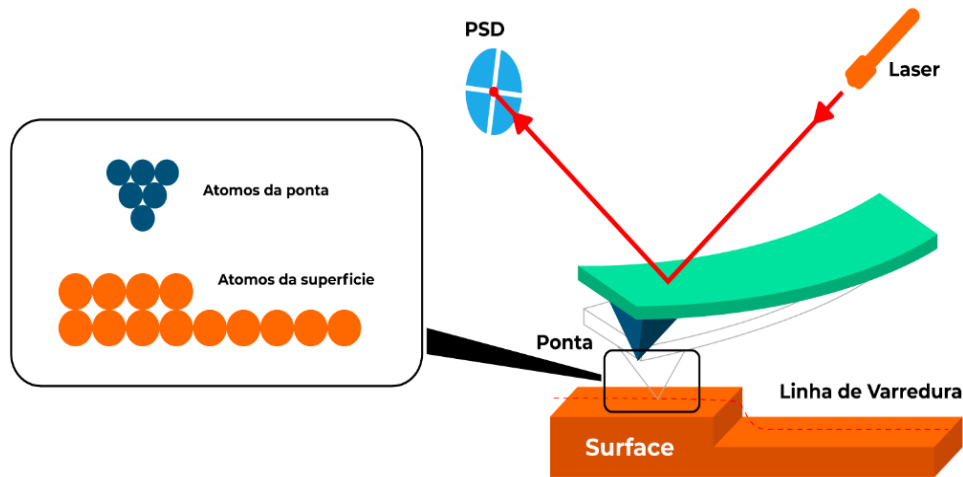


Fonte: Retirado da ref.<sup>35</sup>

### Detecção da interação ponta-amostra

Para a formação das imagens é essencial a interação da ponta com a amostra, essa interação é monitorada por um sistema de detecção que capta as forças existentes entre a ponta e a amostra e as traduz para que a distância de separação sonda-amostra seja mantida constante. Em nosso AFM, a distância de separação sonda-amostra pode ser monitorada por dois diferentes tipos de sistemas de controle, o sistema de laser e o sistema de diapásio de quartzo (tuning-fork). A figura 1.3 mostra uma representação do sistema de detecção por laser.

Figura 1.3: Diagrama do sistema de detecção de AFM por laser.

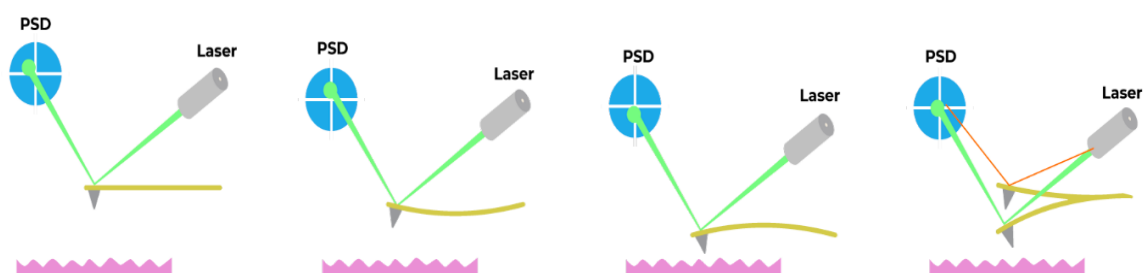


Fonte: Autor, 2019

As imagens obtidas através do AFM são geradas devido à varredura da ponta sobre a amostra. Nesta varredura as forças de interação sonda/amostra aumentam quando a ponta se aproxima da superfície, podendo ser forças atrativas ou repulsivas que defletem o cantilever em direção à amostra ou para longe dela. Esta deflexão é detectada por meio da reflexão de um ponto de laser em um diodo foto-sensível de quadrante (PSD) que registra as variações na posição do laser no decorrer da varredura (que é devidamente posicionado no centro do PSD antes de começar a varredura).

Dessa forma, enquanto a ponta varre a amostra, o laser ocupa diferentes posições sobre o PSD, devido às deflexões que o cantilever sofre como ilustra a figura 1.4. Estas diferentes posições são enviadas para os circuitos de realimentação, que ajustam a posição da amostra através de um scanner piezelétrico, essas diferentes posições são registradas pelos softwares e convertidas em variações na altura.

Figura 1.4: Diferentes etapas de uma varredura com detecção a laser. a) laser devidamente posicionado; b) ponta afastada pelas forças tem o laser detectado acima da posição central pelo PSD; c) ponta atraída pelas forças tem forças detectadas abaixo da posição central do PSD; d) ponta oscilando, ora atraída ora repulsiva, também oscila no PSD.

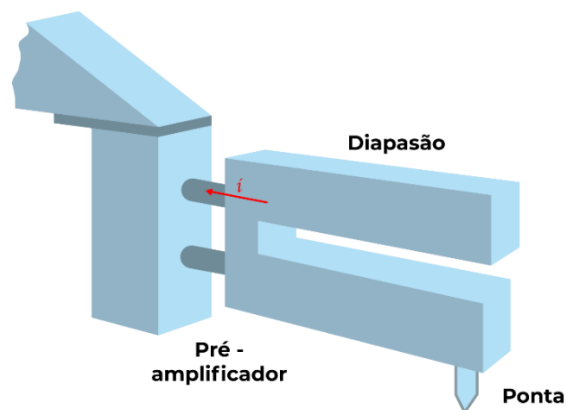


Fonte: Autor, 2019

Outro sistema de detecção que temos a disposição é o sistema de diapásão de quartzo ou tuning-fork, onde a força de interação ponta-amostra é medida através da conversão de oscilações mecânicas do diapásão em sinal elétrico, graças ao efeito piezelétrico do quartzo. Neste método a medição com AFM se baseia na sintonização da frequência de oscilação do diapásão.

Durante a varredura, o diapásão é sintonizado para vibrar em sua frequência de ressonância. Quando a ponta em um dos braços do diapásão se aproxima e interage com a amostra, o diapásão altera sua frequência de ressonância, essa variação de fase, frequência ou amplitude são detectadas por um pré-amplificador, que possibilita ao sistema a formação da imagem<sup>36; 37</sup>. Na figura 1.5 observamos um modelo do diapásão de quartzo.

**Figura 1.5:** Diapasão de quartzo com a ponteira em um dos braços.



Fonte: Autor, 2019

Para esse modelo de detecção não é necessário o alinhamento de espelhos e nem a utilização do laser. O método não precisa da leitura óptica, e o controle das opções de feedback pode ser realizado de forma totalmente digital o que simplifica o processo.

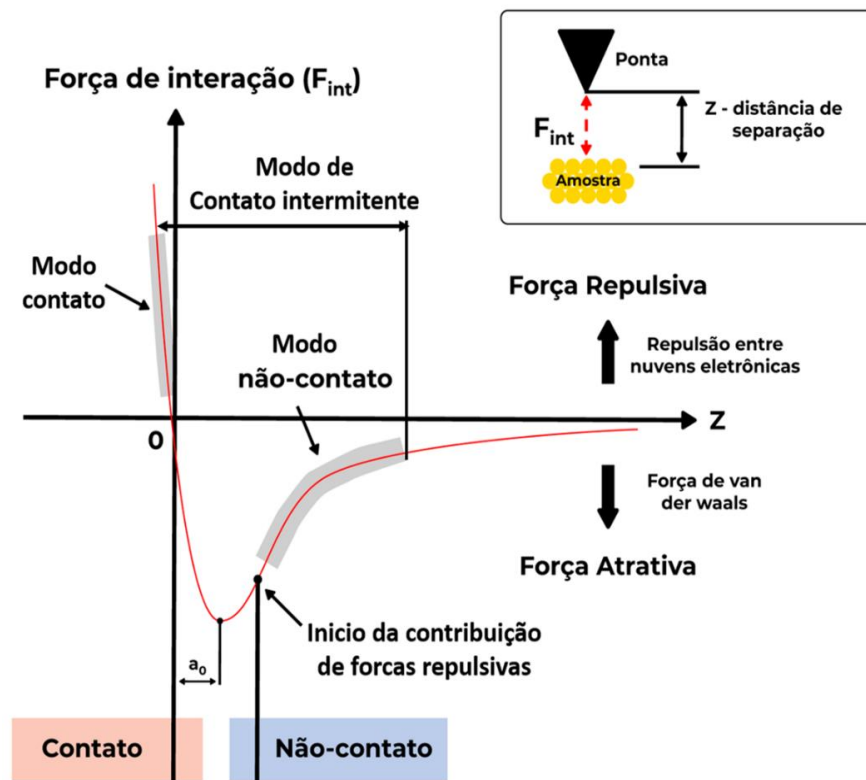
### 1.3 Forças de Interação Ponta-Amostra

A interação entre os átomos da ponteira do AFM com os átomos da amostra tem uma relação de dependência com a distância que os separa. Quando a ponta se aproxima da amostra ( $z$  menor que 50nm) ela está sobre domínio das forças de atração e o cantilever é defletido em direção a amostra.

A medida que a ponta se aproxima ainda mais da superfície da amostra a força entre elas aumenta, até o momento em que os átomos da sonda e da superfície da amostra estão

tão próximos ( $z \approx 0,5nm$ ) que as nuvens eletrônicas dos átomos de ambas começam a se sobrepor, repelindo-se, e nestas distancias atuam as forças eletrostáticas repulsivas que defletem o cantilever na direção contrária à amostra<sup>38</sup>. Na figura 1.6 podemos observar uma ilustração gráfica das forças de interação em função da distância  $z$  que separa a ponta da amostra.

**Figura 1.6:** Esquema do comportamento das forças entre amostra e sonda em função da distância, de acordo com os diferentes modos de operação do microscópio de força atômica.



Fonte: Autor, 2019

Tanto as forças atrativas de Van der Waals quanto as de repulsão de Pauli são descritas pelo potencial de Lennard-Jones<sup>39</sup>, que descreve a interação entre os átomos da ponta e da amostra e pode ser descrita pela expressão a seguir:

$$U(z) = \left( \frac{\alpha}{z^{12}} - \frac{\beta}{z^6} \right) \quad (1.1)$$

Na equação 2.1 o potencial de Lennard-Jones tem uma dependência em  $z$  que é a distância entre o centro dos átomos da ponta e da amostra, onde  $\alpha$  e  $\beta$  são constantes.

O primeiro termo proporcional a  $1/z^{12}$  corresponde à repulsão entre dois átomos e predominam a curtas distâncias ( $z < 0,5nm$ ) quando há certo grau de superposição de suas nuvens eletrônica. Ela tem esse comportamento devido ao princípio de exclusão de Pauli. O segundo termo  $1/z^6$  está associado às forças atrativas de Van der Waals<sup>40</sup>.

#### 1.4 Modos Básicos de Funcionamento do AFM

Os modos de operação do microscópio de força atômica variam de acordo com o regime de forças o qual a ponta e a amostra estão submetidas. O AFM tem três modos básicos de operação, o modo de contato, não contato e o modo de contato intermitente. A figura 1.6 ilustra a relação entre os diferentes modos de operação e as forças de interação entre a ponta e a superfície da amostra.

##### Modo contato

Neste modo de operação a sonda varre a amostra sempre em contato com a superfície, por isso aqui predominam as forças de curto alcance, a fim de aproveitar as forças de repulsão íon-íon, que diminuem com o aumento da separação ponteira-amostra, a ponta sofre uma força de repulsão da ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-7}$  N<sup>41</sup>.

A dependência dessa distância das forças repulsivas, garante um dos principais benefícios da técnica de contato a grande resolução espacial atingida. Neste método o cantilever sofre deslocamentos graças à força de repulsão provocada pelos átomos da amostra, essa força é calculada segundo a lei de Hooke:

$$F = k_c \Delta z_c \quad (1.2)$$

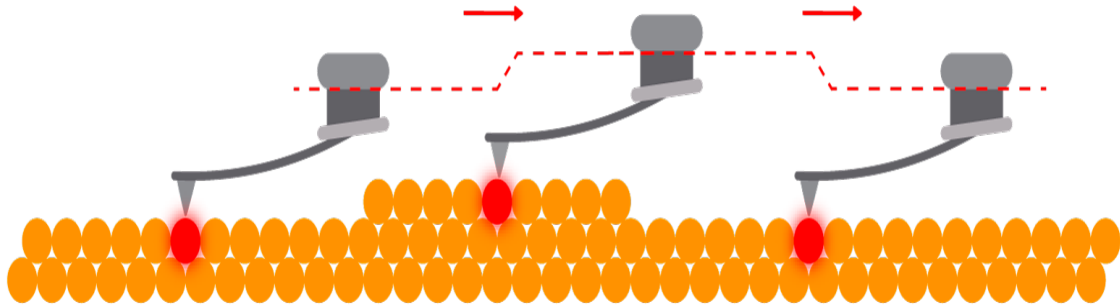
onde  $F$  é a força (N),  $k_c$  é a constante elástica do cantilever (N/m) e  $\Delta z_c$  (m) é a deflexão sofrida pelo cantilever.

O cantilever atua na região repulsiva das forças, por esse motivo, neste regime de operação a sua constante elástica deve ser baixa para que o cantilever tenha mais flexibilidade e consiga acompanhar todas as deflexões na varredura sem danificar as amostras<sup>42</sup>.

Por estarem sempre em contato, tanto a amostra como a ponta correm o risco de danificar. Principalmente quando se trabalha com amostras moles ou fracamente adsorvidas,

elas são deformadas com certa facilidade, e isso pode causar problemas na amostra, ou até mesmo a remoção do substrato<sup>43; 44</sup>, por isso, esse modo de operação é indicado para amostras vigorosamente aderentes à superfície<sup>45</sup>. Na figura 1.8 podemos observar o esquema do modo de operação em contato.

**Figura 1.8:** Representação do funcionamento do modo de operação em contato.



Fonte: Autor, 2019

### Modo não contato

Neste modo de operação de não contato prevalecem as chamadas forças de longo alcance, onde a ponta não toca a superfície da amostra, distando cerca de centenas de ângstrons, essas forças atrativas de longo alcance implicam em mudanças nos parâmetros de controle ( frequência e amplitude) que são utilizadas para manter a distância entre a ponta e amostra constante<sup>46</sup>.

No caso do modo não contato o cantilever oscila em sua frequência de ressonância ou bem próximo dela, a intensidade das forças de que tratamos aqui é da ordem  $10^{-12}$ N bem menor do que as envolvidas no modo contato, que são da ordem de  $10^{-9}$ N. Neste modo por estarem a uma distância maior, ponta e amostra estão livres de danos na varredura, porém a imagem tem uma resolução menor do que no modo contato<sup>47; 48; 49</sup>.

As imagens são geradas graças ao movimento vibracional do cantilever que, com ajuda do elemento piezelétrico, vibra com uma frequência  $\omega_d$ , bem próximo da frequência de ressonância  $\omega_0$ . Essa oscilação do cantilever é descrita como a de um oscilador amortecido forçado<sup>41</sup> que tem o movimento representado pela equação:

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + \left( \frac{m \omega_0}{Q} \right) \frac{dz}{dt} + m \omega_0^2 z = F_0 \cos(\omega_0 t) \quad (1.3)$$

onde,  $m\omega_0/Q$  é o termo que indica a intensidade do amortecimento do movimento, e da qual a solução estacionária é

$$z(t) = A_0 \cos(\omega_d t + \phi) \quad (1.4)$$

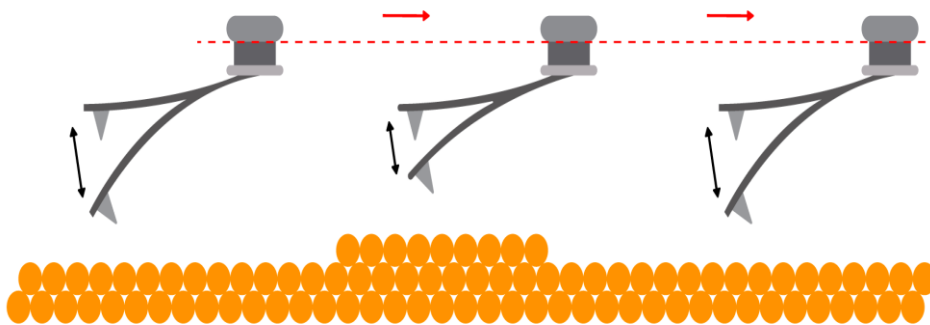
sendo  $A_0$  a amplitude de oscilação à frequência  $\omega_d$  e  $\phi$  é a diferença de fase entre a resposta do sistema e a excitação a que está sujeito e tem suas respectivas soluções:

$$A_0 = \frac{F_0/m}{\sqrt{Q(\omega_0^2 - \omega_d^2) + \left(\frac{\omega_0 \omega_d}{Q}\right)^2}} \quad (1.5)$$

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{\omega_0 \omega_d}{Q(\omega_0^2 - \omega_d^2)}\right) \quad (1.6)$$

$Q$  é o fator de qualidade que influencia tanto na sensibilidade quanto na velocidade máxima da sonda<sup>50</sup>. Podemos observar ainda na equação 1.5 que quando tivermos um sistema ressonante em que  $\omega_0 = \omega_d$  teremos amplitude máxima. Na figura 1.9 podemos observar o esquema do modo de operação não contato.

**Figura 1.9:** Representação do funcionamento do modo de operação em não contato.



Fonte: Autor, 2019

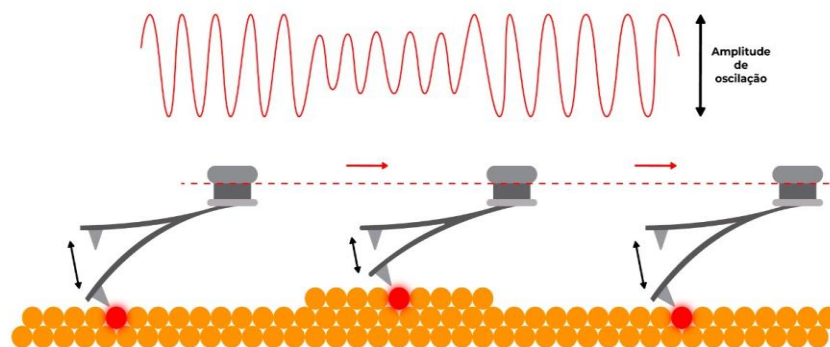
### Modo de contato intermitente

Neste modo o cantilever é posto a oscilar bem próximo da sua frequência de ressonância atuando tanto no regime das forças atrativas quanto repulsivas, pois durante a varredura ela oscila periodicamente sobre a amostra, com isso, a amplitude de oscilação sofre variações que são detectados e servem de sinal de realimentação<sup>51</sup>.



As equações matemáticas que descrevem o modo de não contato são as mesmas para o modo de contato intermitente, diferenciam-se pelo fato de que a ponta vibrante fica mais próxima da amostra. Neste modo de operação a ponta está em contato intermitente com a superfície ao mesmo tempo em que varre a superfície da amostra. Na figura 1.10 podemos observar a ilustração do modo de operação de contato intermitente.

**Figura 1.10:** Esquema de funcionamento do modo de operação de contato intermitente.



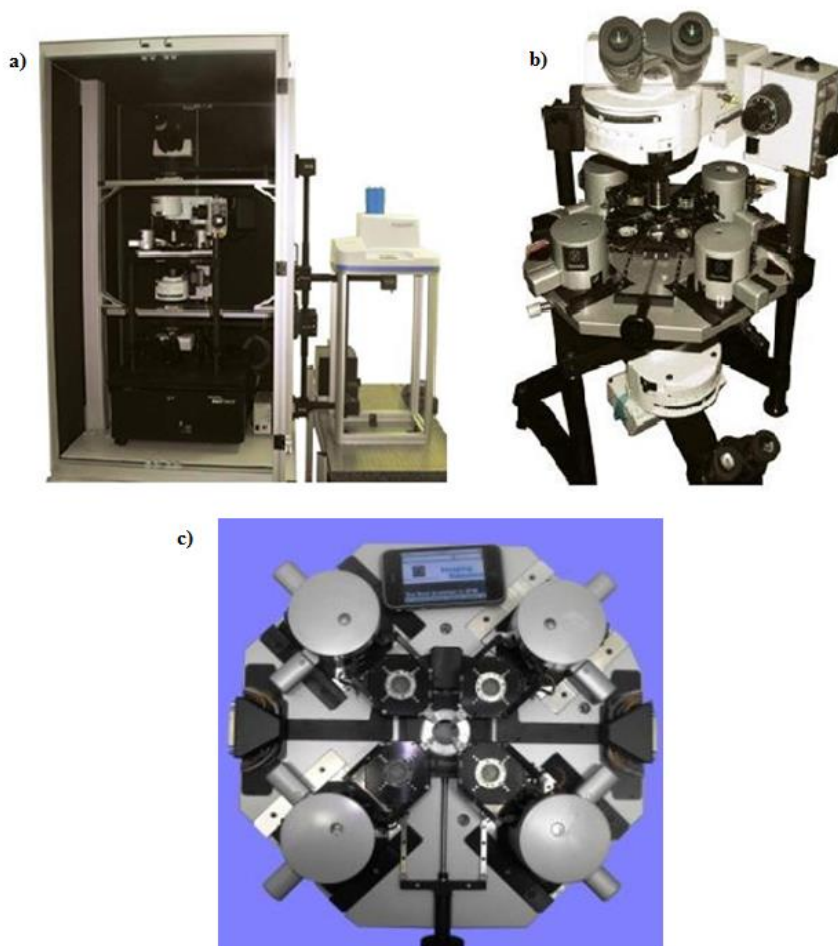
Fonte: Autor, 2019

As imagens são geradas pelos deslocamentos verticais do scanner para manter a amplitude constante durante a varredura. Diferente do modo de contato, o controle da força no contato intermitente entre a ponta e a amostra permite que a sonda varra materiais macios como, por exemplo, amostras biológicas, sem que haja danos na amostra ou quebras na ponteira.

## 1.5 Microscópio de Força Atômica do GON

O sistema de Microscopia de Varredura por Sonda do laboratório do Grupo de Óptica e Nanoscopia (GON) da UFAL é um sistema customizado da Nanonics Multiview 4000 composto de dois microscópios ópticos Olympus (sistema  $4\pi$ ), um direto e um invertido, montado sobre uma plataforma isolada, em uma mesa ótica, classe interferométrica, como na figura 1.11.

**Figura 1.11:** Sistema SPM do GON. (a) Visão externa do sistema. (b) Visão interna mostrando o microscópio invertido Olympus 4 $\pi$  e o Nanonics Multiview 4000™. (c) Nanonics Multiview 4000™.



Fonte: [www.nanonics.co.il](http://www.nanonics.co.il) (direitos autorais reservados à Nanonics Imaging Ltd.)

O Multiview 4000 da Nanonics utiliza o sistema de tuning-fork para obtenção das imagens que não necessita de alinhamento e, por isso, apresenta vantagens com relação ao sistema de laser. Na figura 1.11 temos uma imagem do sistema multi-sondas do MV4000.

Com as diferentes configurações do sistema multi-sondas, o MV 4000 permite o uso simultâneo de diversas técnicas em um único aparato capaz de medir os mais diversos parâmetros físicos, tais como: medições de resistividade de superfície, medições ópticas com várias sondas, NSOM nos modos transmissão, reflexão e coleção, nanoindentação entre outras.

## 2 MEDIDAS POR AFM DA DINÂMICA DA NANOEXPANSÃO EM SÓLIDOS INDUZIDA POR LASER

Neste capítulo apresentamos a aplicação da técnica de AFM, no estudo da nanodeformação térmica em sólidos, induzida por laser. Utilizaremos o AFM para um estudo detalhado da deformação termoplástica e elástica induzida por um feixe de excitação, na superfície de amostras vítreas, a fim de compreender a cinética e a geometria dos efeitos fotoinduzidos que são fundamentais para melhorar as aplicações potenciais do material.

### 2.1 Introdução

Quando a radiação eletromagnética interage com a matéria, uma série de fenômenos pode ser detectada. A variação na temperatura que ocorre com essa interação resulta na modificação de alguns parâmetros termodinâmicos que caracterizam os materiais, tais como, a condutividade térmica, o calor específico, o coeficiente de expansão térmico linear, razão de Poisson, entre outros. Essas alterações, causadas pela radiação induzida e transformada em calor, correspondem aos efeitos fototérmicos<sup>2; 52</sup>.

No momento em que o feixe luminoso incide na superfície, pode ocorrer uma deformação superficial<sup>53</sup>. Isso porque a amostra gera calor em razão da energia de excitação absorvida e o aumento da temperatura resulta em uma expansão local no material. Dependendo do gradiente de temperatura local, a expansão, quanto ao deslocamento térmico pode ser:

- **Termoelástico:** quando não ocorre deformação permanente na superfície da amostra após o gradiente de temperatura desaparecer.
- **Termoplástico:** quando a deformação ultrapassa o limite da elasticidade, o que leva a uma deformação permanente na região da superfície.

A deformação fototérmica pode ser usada tanto para o estudo do comportamento óptico do material quanto para avaliar as suas propriedades térmicas e mecânicas. Com isso,

vários métodos fototérmicos<sup>1</sup> contribuíram de forma experimental e teórica para o estudo da deformação de superfícies.

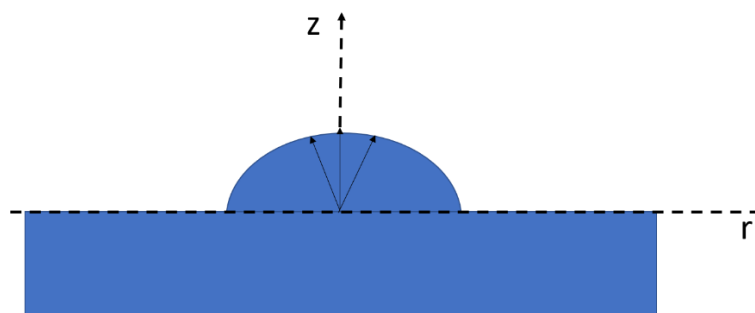
A partir do trabalho de Kuo e Munidasa<sup>53</sup> que utilizava interferometria para detectar as deformações fototérmicas induzidas na superfície, outros métodos fototérmicos foram introduzidos e aperfeiçoados como, por exemplo, o da lente térmica<sup>54; 55</sup> e do espelho térmico<sup>56</sup>, dentre outros sensíveis a absorção óptica e capazes de detectar de forma indireta as alterações promovidas na superfície e nas propriedades térmicas do material.

A expansão em sólidos discutida neste trabalho baseia-se no estudo da dinâmica das nanoexpansões plásticas na superfície do vidro calcogeneto a base de  $As_2S_3$  e termoelásticas em vidros teluretos (80Te20ZN) por um laser de onda contínua. Estas deformações dependem da distribuição da fonte de calor sobre a superfície e das características termoelásticas do material. Entender os detalhes da dinâmica da fotexpansão nas amostras vítreas, pode contribuir para otimização de dispositivos e aplicações tecnológicas<sup>57; 58</sup>.

## 2.2 Modelo Teórico

Quando o laser de excitação incide na superfície do material, um gradiente de temperatura atua na superfície e uma consequente expansão ocorre, resultado do aumento da temperatura distribuída de maneira não uniforme. A deformação induzida na superfície e o perfil de temperatura da amostra são descritas por meio da teoria da elasticidade<sup>59</sup>. A figura 2.2. mostra uma deformação superficial induzida por laser com a representação dos vetores de deslocamento de algum ponto da superfície.

**Figura 2.2:** Ilustração esquemática de uma deformação numa superfície. As setas indicam a direção do vetor deslocamento induzido após o sólido ser aquecido. A linha tracejada indica a altura antes da deformação ( $z=0$ ).



Obtemos o deslocamento superficial na amostra resolvendo a equação de difusão de calor<sup>60</sup> e a equação termoelástica<sup>59; 61</sup>. Vamos considerar o sistema em coordenadas cilíndricas, usando a aproximação quase-estática, e neste caso, a equação termo elástica associada para este perfil de deformação é

$$(1 - 2\nu)\nabla^2 \vec{u}(r, z, t) + \nabla[\nabla \vec{u}(r, z, t)] - 2(1 + \nu)\alpha_T \nabla T(r, z, t) = 0 \quad (2.1)$$

sendo que  $\nu$  é a razão de Poisson, constante que relaciona as deformações transversal e axial do material devido ao aumento de temperatura,  $\vec{u}(r, z, t)$  é o vetor da deformação e  $\alpha_T$  o coeficiente de expansão térmica linear. A variação da temperatura  $T(r, z, t)$  dentro da amostra é dada pela solução da equação de condução de calor<sup>62</sup>, descrita como

$$\frac{\partial T(r, z, t)}{\partial t} - \frac{\kappa}{c\rho} \nabla^2 T(r, z, t) = Q(r, z, t) \quad (2.2)$$

Onde  $\kappa$  é a condutividade térmica,  $c$  é o calor específico e  $\rho$  é a densidade de massa, a razão  $\frac{\kappa}{c\rho}$  corresponde a difusividade térmica do material.

Vamos assumir que a temperatura da amostra seja homogênea e no tempo inicial  $t = 0$  não há mudanças na temperatura,  $T(r, z, 0) = 0$ .  $Q(r, z, t)$  é o termo de fonte, calor criado pela absorção parcial do feixe de excitação na amostra e pode ser escrito como

$$Q(r, z, t) = Q_0 e^{-A_e z} e^{-2r^2/\omega_{0e}^2} \quad (2.3)$$

sendo  $Q_0 = P_0 A_e (1 - R) \phi / c\rho\pi\omega_{0e}^2$ , onde  $P_0$  é a potência do laser de excitação,  $A_e$  é o coeficiente de absorção no comprimento de onda do feixe de excitação,  $R$  é a refletividade,  $\omega_{0e}$  é o raio do feixe de excitação e  $\phi$  é a energia absorvida e convertida em calor.

A solução da equação termoelástica (2.1) pode ser escrita em coordenadas cilíndricas (devido à geometria do feixe de excitação é conveniente) e introduzindo o potencial de deslocamento termoelástico  $\Psi$  e a função de Love  $\psi$ , conforme as equações:

$$\nabla^2 \Psi(r, z, t) = \chi T(r, z, t) \quad (2.4)$$

$$\nabla^2 \nabla^2 \psi(r, z, t) = 0 \quad (2.5)$$

sendo (2.4) a equação de Poisson, onde  $\chi = \alpha_r (1 + \nu)/(1 - \nu)$  e (2.5) é a equação biarmônica. A função  $\Psi$  é uma solução particular da equação de Poisson e a função de Love  $\psi$ , é a solução homogênea da equação biarmônica, em que  $r$  é a coordenada radial e  $t$  é o tempo. Sabendo que a equação da deformação superficial é dada por

$$u(r, z, t) = \bar{u}(r, z, t) + \bar{\bar{u}}(r, z, t). \quad (2.6)$$

As componentes  $r$  e  $z$  do vetor deslocamento ( $u_r$  e  $u_z$ , figura 2.2) e as componentes normais de tensão ( $\sigma_r$  e  $\sigma_z$ ) são obtidas utilizando as soluções das equações (2.4) e (2.5) substituídas na utilizando as relações

$$\bar{u}_i(r, z, t) = \partial_i \Psi(r, z, t) \quad (2.7)$$

$$\bar{\bar{u}}_{zi}(r, z, t) = \frac{1}{1 - 2\nu} [2(1 - \nu) \delta_{ij} \nabla^2 - \partial_{zi}] \psi(r, z, t) \quad (2.8)$$

Assim

$$u_i(r, z, t) = \partial_i \Psi(r, z, t) + \frac{1}{1 - 2\nu} [2(1 - \nu) \delta_{ij} \nabla^2 - \partial_{zi}] \psi(r, z, t) \quad (2.9)$$

Analogamente para as componentes de tensão na superfície temos

$$\sigma_{ij} = \frac{E}{1 + \nu} [\partial_{ij} - \delta_{ij} \nabla^2] \Psi(r, z, t) + \frac{E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} [\partial_z (\delta_{ij} \nabla^2 - \partial_{ij}) + (1 - \nu) \nabla^2 (\delta_{ij} \partial_j - \delta_{iz} \partial_i)] \psi(r, z, t) \quad (2.10)$$

sendo  $\sigma_{ij}$  uma componente da tensão, o índice  $i$  indica qual a normal de um plano, e o índice  $j$  indica a direção da componente a partir deste plano,  $E$  é o modulo de Young,  $\partial_{ij}$  indica as derivadas em relação a  $i = r, z$  e  $j = r, z$  e  $\delta_{ij}$  é a função delta de Kronecker.

Usando a transformada da distribuição de temperatura no espaço de Hankel-Fourier, podemos reescrever a solução da Equação de Poisson (2.4) em termos de  $T(\alpha, \lambda, t)$ , sendo que

$$T(r, z, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} T(\alpha, \lambda, t) \cos(\lambda z) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda \quad (2.11)$$

onde  $T(\alpha, \lambda, t)$  é o perfil de temperatura no espaço Fourier-Hankel

$$T(\alpha, \lambda, t) = \int_0^{\infty} Q(\alpha, \lambda) e^{\frac{\kappa}{\rho c}(\alpha^2 + \lambda^2)\tau} d\tau \quad (2.12)$$

desta forma o potencial escalar de deslocamento é escrito como

$$\Psi(r, z, t) = -\alpha_T \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{\alpha^2 + \lambda^2} \cos(\lambda z) J_0(\alpha r) \alpha d\alpha d\lambda \quad (2.13)$$

podemos verificar a solução de  $\Psi(r, z, t)$ , aplicando-lhe o laplaciano em coordenadas cilíndricas na equação (2.13), e assim obtemos

$$\nabla^2 \Psi(r, z, t) = \alpha_T \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} T(\alpha, \lambda, t) [-(\alpha^2 + \lambda^2) \cos(\lambda z) J_0(\alpha r)] \alpha d\alpha d\lambda \quad (2.14)$$

onde  $J_0(x)$  representa a função de Bessel de primeira ordem. Assim, para que a equação (2.4) seja verdadeira temos que a sua solução é da forma de (2.13) da qual juntamente com a função de Love  $\psi$  podemos obter as componentes de tensão  $\bar{\sigma}_{rz}$  e  $\bar{\sigma}_{zz}$ , e as componentes do vetor deformação  $\bar{u}_r$  e  $\bar{u}_z$ .

Para isso vamos resolver a equação biharmônica, na qual a solução é a função de Love dada por<sup>59</sup>

$$\psi(r, z, t) = 0 = \int_0^{\infty} [(A + \alpha z B) e^{-\alpha z} + (F + \alpha z G) e^{\alpha z}] \alpha^{-2} J_0(\alpha r) d\alpha \quad (2.15)$$

Sendo que A, B, F, e G são constantes, definidas de acordo com as condições de contorno do problema. Vamos adotar que a amostra está livre de tensão em suas superfícies, deste modo as condições de contorno são

$$\sigma_{rz}|_{z=0,L} = 0 \quad \text{e} \quad \sigma_{zz}|_{z=0,L} = 0 \quad (2.16)$$

$\sigma_{rz}$  e  $\sigma_{zz}$  são as tensões perpendiculares à superfície da amostra (equação 2.10), as demais componentes são nulas.

Aplicando as condições de contorno (3.16) e substituindo as equações (2.13) e (2.15) em (2.9) e (2.10) obtemos

$$u_z(r, z=0, t) = \int_0^{\infty} \frac{2\alpha_T(1+\nu)\alpha^2 \mathcal{G}(\alpha, t) J_0(\alpha r)}{1 + 2L^2\alpha^2 - \cosh(2L\alpha)} d\alpha \quad (2.17)$$

onde

$$\mathcal{G}(\alpha, t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{(\alpha^2 + \lambda^2)} \left\{ [2L\alpha + \sinh(2L\alpha)] - [2L\sinh(L\alpha)]\lambda\sinh(L\lambda) - 2[L\cosh(L\alpha)]\cos(L\lambda) \right\} d\lambda \quad (2.18)$$

sendo L a espessura da amostra.

Utilizamos a aproximação semi-infinita para encontrarmos a temperatura do sistema, nessa aproximação as constantes F e G são zero, caso contrário, a função  $\psi$  iria divergir com  $z \rightarrow \infty$ . Assim com as condições de contorno para as tensões em  $z=0$ , podemos determinar as constantes A e B. Nesta condição a deformação superficial é dada por

$$u_z(r, z=0, t) = -2(1+\nu)\alpha_T \int_0^{\infty} \alpha^2 f(\alpha, t) J_0(\alpha r) d\alpha \quad (2.19)$$

$$\text{para } f(\alpha, t) = \int_0^{\infty} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{T(\alpha, \lambda, t)}{(\alpha^2 + \lambda^2)} d\lambda.$$

### 2.3 Medidas de AFM Resolvidas no Tempo

A radiação eletromagnética quando interage com materiais não cristalinos, como vidros, leva a modificações de sua estrutura atômica e eletrônica, que pode ter caráter reversível e irreversível. Essas modificações manifestam-se através de mudanças nas



propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, fotoelétricas e ópticas dos materiais. Como resultado da ação da radiação, o índice de refração, o coeficiente de reflexão e o coeficiente de absorção podem ser alterados<sup>63</sup>.

Neste trabalho estamos interessados em medir os deslocamentos induzidos na superfície de sólidos em função do tempo, devido à expansão criada por um feixe de excitação. Para obtenção destas medidas, usamos o AFM que é uma ferramenta alternativa útil para medir os deslocamentos de superfícies de forma direta, além de não causar qualquer dano a amostra, é capaz de obter imagens de alta resolução.

As deformações criadas nos sólidos dependem da distribuição da fonte de excitação que incide sobre a superfície e das características termoelásticas particulares do material. Com isso investigamos a geometria e a dinâmica da deformação, quando a luz é absorvida na superfície pelo sólido. A partir das medidas diretas de AFM conseguimos monitorar a evolução da deformação causada pela fonte de excitação, operando em modo intermitente, modulando a frequência de oscilação da sonda por meio da realimentação de fase.

Quando a ponta do AFM em contato intermitente é posicionada no centro da região de incidência do laser, os escâneres de movimento lateral da ponta são desativados, assim, a ponta permanece fixa em sua posição durante a medida. Desta forma, quando ocorre a deformação, o AFM consegue monitorar os deslocamentos da superfície em função do tempo de incidência do laser sobre a amostra, através do sinal de realimentação do escâner piezoelétrico vertical do AFM.

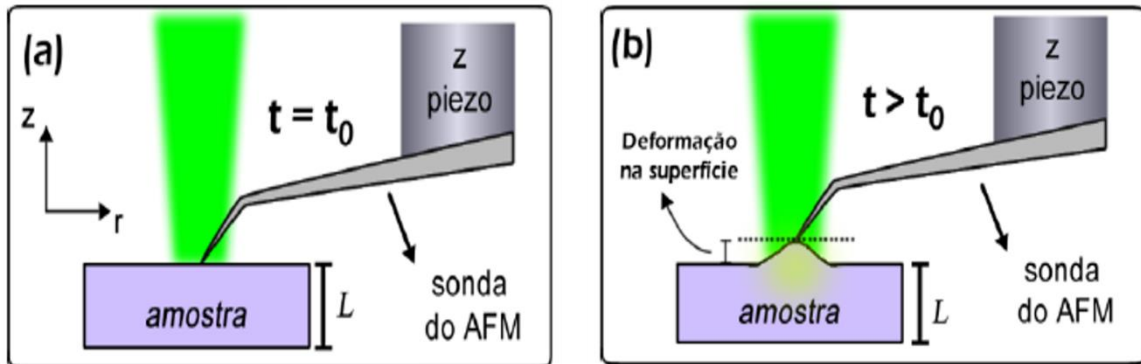
Na figura 2.3 um diagrama esquemático do AFM para as medições dos deslocamentos de superfície na amostra é ilustrado. No primeiro momento, figura 2.3(a), o tempo  $t_0$  representa o instante exato em que o feixe de excitação incide na superfície da amostra, com a ponta de AFM devidamente posicionada na região onde o laser induzirá a deformação.

A fonte de excitação incide na amostra ao longo da direção  $z$ , onde para um tempo  $t > t_0$  a energia absorvida pela amostra é convertida em calor. A absorção dessa energia resulta em expansão térmica local figura 2.3(b).

Durante a fotoexpansão a frequência de oscilação da ponta é alterada, pois a distância de separação entre a ponta e a amostra diminui, com isso, a amplitude de oscilação

também é alterada e o sistema de realimentação reage a essa mudança, reajustando a distância sonda/amostra de modo que a amplitude de oscilação se mantenha constante.

**Figura 2.3:** Diagrama ilustrativo das etapas para obtenção das medidas de AFM resolvidas no tempo. (a) Posicionamento da sonda sobre a amostra no tempo inicial  $t_0$ , que é o instante que a luz incide sobre a superfície, mas ainda não ocorreu a nanoexpansão. (b) Incidência do laser na amostra para o tempo  $t > t_0$ , onde a expansão da superfície é gerada com a absorção da energia do feixe.



Fonte: Adaptado da ref.<sup>35</sup>

O sinal de realimentação do transdutor piezelétrico é gravado como a expansão induzida pelo feixe na superfície. A nanoexpansão induzida na superfície, no ponto de contato entre a ponta do AFM e a amostra, é exibida no software de controle como um gráfico da altura identificada na superfície em função do tempo.

## 2.4 Tempo de resposta da sonda

A frequência de oscilação natural da sonda é um elemento importantíssimo para as medidas da deformação superficial com AFM. Quando a distância sonda/amostra, muda de um valor para outro, a frequência de oscilação muda instantaneamente.

Em estudos com o AFM operando em seu modo de contato intermitente e com frequência de oscilação modulada por meio da realimentação de fase. A resolução temporal varia com o inverso da frequência de ressonância da sonda<sup>64</sup> de AFM, dada por:  $\Delta t \approx \frac{2Q}{\omega_{res}}$ .

Com esse resultado, o tempo de resposta da sonda quando ocorre uma mudança de distância no tempo inicial ( $t = 0$ ), depende de  $2Q$  ciclos de oscilação para alcançar um novo estado estacionário. Quanto maior o fator de qualidade  $Q$  maior a sensibilidade da sonda, porém se leva mais tempo para obter a resposta a um sinal externo.

Os parâmetros de um diapasão usados no controle da distância entre a sonda e a amostra devem ser ajustados para que haja sensibilidade suficiente com um tempo de resposta satisfatório para garantir velocidades de varredura razoáveis<sup>65</sup>.

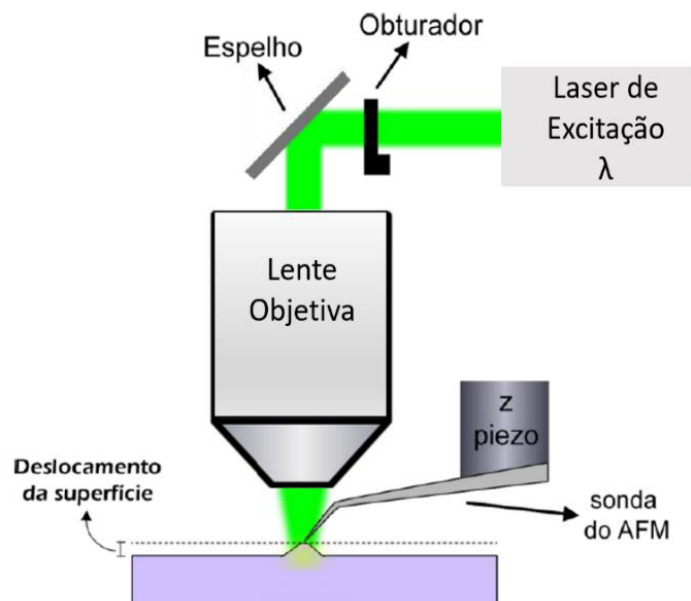
## 2.5 Procedimento Experimental

Para as medições dos deslocamentos de superfície, a ponta é posicionada entre a lente do microscópio e a amostra vítrea, sem obstruir qualquer aspecto do feixe de excitação.

Com o AFM (Multiview 4000™ da Nanonics), operando no modo intermitente com realimentação de fase, utilizando uma ponta de vidro com diâmetro de  $10nm$ , num diapasão com uma frequência de ressonância entre  $37,5kHz$ . Nessa configuração o sistema tem um tempo de resposta à deformação induzida na superfície de até  $25\mu s$ . Todos os experimentos foram realizados em condição ambiente com temperatura entre  $23^{\circ}C$  e  $25^{\circ}C$  e umidade relativa variando dentro de uma faixa de 35% - 45%.

Na figura 2.4 temos uma ilustração esquemática do aparato experimental utilizado para as medidas de AFM. A fonte de excitação foi um laser com comprimento de onda  $\lambda$ . O obturador controla o tempo de exposição do feixe na amostra.

**Figura 2.4:** Diagrama ilustrativo do aparato experimental para as medidas de AFM.



Fonte: Adaptado da ref.<sup>35</sup>

O feixe de excitação é focalizado na superfície da amostra usando uma objetiva de acordo com o experimento. O diâmetro do feixe de excitação na superfície da amostra foi em torno de  $\sim 15\mu m$  as amostras foram excitadas com potência  $P$ (mW) pré-determinadas para cada experimento, variando o tempo de exposição.

A região de interesse é sempre mostrada pela lente do microscópio e, quando o feixe excita a amostra, permite a visualização da deformação na região exata, e a coleta da informação do deslocamento da superfície em função do tempo é garantida com a sonda neste local.

### 3 MEDIDAS IN SITU DA FOTOEXPANSÃO EM VIDROS DE $As_2S_3$ POR AFM

Nesta seção, apresentamos os resultados e as imagens de AFM das medidas de deformações superficiais em função do tempo induzidas por um feixe de excitação em vidros calcogenetos a base de  $As_2S_3$ . Os resultados dos deslocamentos da superfície em função do tempo, são comparados com os valores obtidos a partir do modelo teórico apresentado. Os resultados evidenciam o potencial da técnica de AFM para o estudo, da amplitude e dinâmica de efeitos térmicos em materiais sólidos.

#### 3.1 Introdução

Os vidros calcogenetos (ChGs) são semicondutores amorfos formados por um ou mais ânions da família dos calcogênios ligados covalentemente a formadores de rede, como germânio (Ge), arsênio (As), gálio (Ga), por exemplo, dando origem a um sólido<sup>66</sup>, com isso, existem muitas possibilidades nas formações de vidros e com uma infinidade de propriedades ópticas como a não-linearidade<sup>67</sup>, fotossensibilidade e transparência infravermelha<sup>68</sup>. Os ChGs também possuem baixa energia de fônon e isso os qualifica para a dopagem com íons terras-raras<sup>69</sup>, além de aplicações na indústria eletrônica, como amplificadores de fibra ótica<sup>70</sup> e dispositivos fotônicos<sup>66</sup>.

A fotossensibilidade dos vidros calcogenetos é conhecida desde a descoberta de suas propriedades semicondutoras por Kolomiets e Goryunova<sup>71</sup>. Desde então, muitos estudos foram realizados com os efeitos induzidos nestes materiais, por exemplo, os efeitos de redução da transparência<sup>72</sup>, fotocontração<sup>73</sup>, fotoexpansão<sup>74; 75</sup>, criação de defeitos quando expostos à luz com energia comparável ao seu gap óptico<sup>76</sup>, além do desenvolvimento de modelos para estes efeitos<sup>77</sup>, dentre outros<sup>78</sup>. Esses efeitos fotoinduzidos dependem de diferentes mecanismos e condições físicas, como temperatura, histórico térmico, energia de fótons, intensidade da luz, polarização da luz, espessura, entre outros<sup>79; 80; 81</sup>.

Por exemplo, em filmes finos de sulfeto de arsênio amorfo (a-  $As_2S_3$ ) depositado por evaporação térmica, uma fotocontração é observada<sup>82</sup>, mas quando esse mesmo filme, passa

por uma história térmica diferente acontece uma fotoexpansão em sua superfície<sup>83</sup>. Nesses filmes (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), dois comportamentos distintos de fotoexpansão e escurecimento fotoinduzido (*photodarkening*) são observados, um transitório e outro permanente que é metaestável<sup>84; 85</sup>.

Os filmes ou vidro de As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> recozidos, quando expostos a luz com energia comparável a sua banda proibida (2.4eV)<sup>86</sup>, apresentam a chamada fotoexpansão gigante<sup>74; 75</sup> com magnitude na ordem de 1 $\mu$ m. Essas mudanças fotoinduzidas nos filmes As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (ou amostras a granel) podem ser recuperadas com recozimento à temperatura de transição vítrea. Tais características destes vidros a base de As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> os levam a uma variedade de aplicações<sup>87</sup>.

A natureza e a origem das alterações fotoestruturais e sua relação com as alterações ópticas foram discutidas em uma variedade de modelos em que pressão interna volumétrica, expansão intermolecular, eficiência do fóton, interação entre dipolos, fotofluidez, difusão anisotrópica ou forças de gradiente óptico foram consideradas como a causa da deformação<sup>88; 89; 90; 91; 92; 93</sup>.

A maioria dos estudos anteriores sobre efeitos fotoinduzidos foi realizada *ex situ* (fora do local), fornecendo informações apenas sobre as alterações metaestáveis<sup>75; 94</sup>. Para obter informações sobre a cinética da parte transitória, também foram realizadas medições *in situ* (diretamente no local), mas apenas em filmes ou amostras muito finas, empregando métodos ópticos<sup>72; 95</sup>.

Os métodos ópticos empregados para medir a deformação *in situ*, em geral, fornecem apenas uma evolução global da deformação induzida. Por outro lado, a Microscopia de Força Atômica tem sido usada para investigar a dinâmica e reversibilidade da fotodissolução de nanopartículas de prata em vidros calcogenetos de As<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>96; 97</sup> e a topologia de superfície resultante na gravação direta a laser em filmes calcogenetos e selênio amorfo<sup>98; 99</sup>. Recentemente, foi demonstrado que a configuração do AFM, com uma ponta de vidro cônico conectada a uma sonda de diapasão, é capaz de fornecer informações em tempo real da deformação superficial induzida por laser<sup>4</sup>.

Neste trabalho, investigamos a forma e a dinâmica dos efeitos fotoinduzidos por laser em amostras vítreas de As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, levando em consideração as contribuições térmicas e atérmicas. Apresentamos resultados experimentais para a evolução da deformação superficial induzida por laser por medição AFM *in situ*, usando uma ponta de vidro que não

absorve energia da fonte de excitação ( $\lambda = 532\text{nm}$ ). Essa configuração permite uma medição direta na área excitada. A contribuição termoelástica para a dinâmica da fotoexpansão é altamente dependente da condição de contorno e seu efeito apresenta uma rápida difusão governada pelas propriedades térmicas e elásticas do material e do meio circundante. O processo termoelástico é ditado por um conjunto de equações diferenciais que não têm soluções analíticas em muitos casos. Portanto, para estimar a contribuição térmica real para a parte transitória da fotoexpansão, simulações numéricas foram realizadas, usando o Finite Element Analysis<sup>100</sup>, para obter a contribuição termoelástica considerando o tamanho da amostra finita e o acoplamento térmico da amostra com o ar circundante.

### 3.2 Materiais e métodos

As medidas das deformações na superfície com AFM resolvidas no tempo dos vidros foram descritas na seção 2.4 desta tese. Para os resultados das deformações superficiais em vidros a base de  $As_2S_3$ , foi utilizado, como fonte de excitação, um laser de estado sólido bombeado por diodo (DPSS) de onda contínua (cw) operando a 532nm (Ultralasers Model MSL-FN-532-200). O feixe de excitação foi focalizado na superfície da amostra usando uma objetiva de 10x com distância focal de 17,5 mm. O diâmetro do feixe de excitação na superfície da amostra foi em torno de  $15\mu\text{m}$ , com uma potência controlada fixa de 1mW. As simulações foram realizadas usando o método Finite Element Analysis (FEA) com o software de simulação Comsol Multiphysics<sup>101</sup>, que fornece soluções numéricas para as equações termoelásticas, usando as propriedades físicas características do vidro  $As_2S_3$ <sup>102</sup> que são indicadas na tabela 1.

**Tabela 1:** Propriedades físicas do vidro  $As_2S_3$  usadas nas simulações.

Parâmetros	Unidades	$As_2S_3$
Densidade	$\text{kgm}^{-3}$	3200
Calor específico	$\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$	456.07
Condutividade Térmica	$\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$	0.167
Coef. de expansão térmica	$10^{-6}\text{K}^{-1}$	21.5
Coef. de absorção óptica	$\text{cm}^{-1}$	35
Coef. de Poisson		0.24
Módulo de Young	$10^9\text{Pa}$	15.86

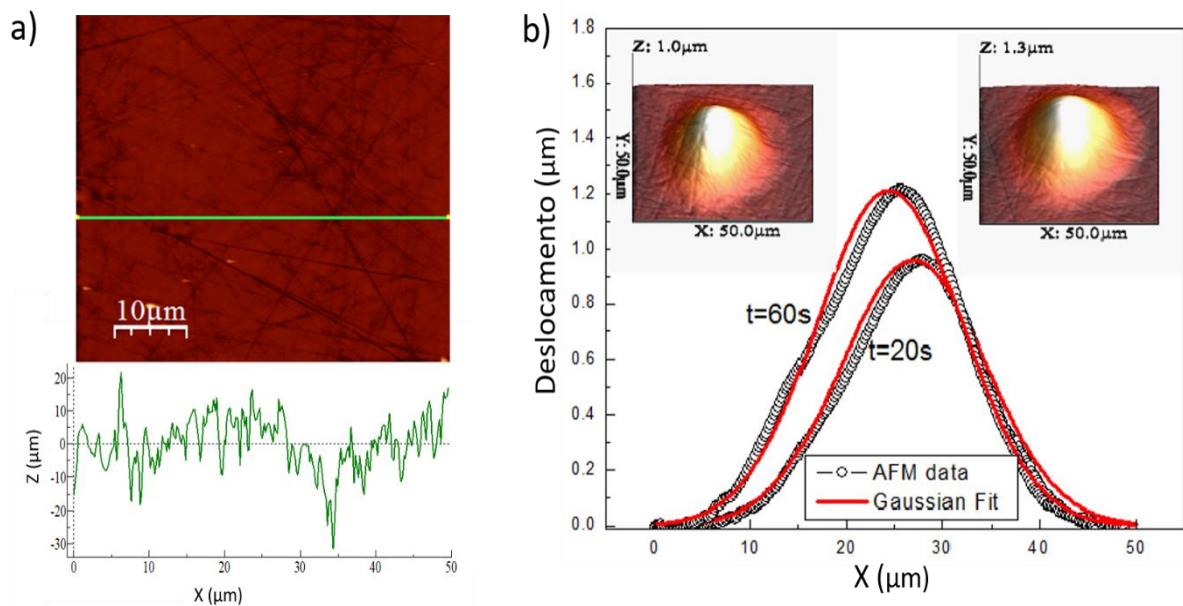
Fonte: Retirada da ref.<sup>103</sup>

### 3.3 Resultados e Discursões

A figura 3.5(a) mostra a topografia do vidro antes da exposição ao laser com o seu respectivo perfil de rugosidade da superfície e na figura 3.5(b) são mostradas as nanoexpansões permanentes provocadas por diferentes tempos de exposição ao laser sendo,  $t = 20s$  e  $t = 60s$ . As deformações obtidas no vidro de  $As_2S_3$  foram medidas com AFM. Na figura 3.5(b) a coordenada  $y$  corresponde a amplitude máxima. As linhas contínuas correspondem

ao ajuste com uma função gaussiana  $e^{-2(x-x_0)^2/\sigma^2}$ .

**Figura 3.5:** Imagens topográficas de AFM da superfície de  $As_2S_3$ . a) antes da exposição ao laser. b) durante o tempo,  $t = 20s$  e  $t = 60s$  de exposição a luz. Círculos abertos (pretos) correspondem a amplitude máxima no eixo  $y$  e a linha contínua vermelha corresponde ao ajuste com a função gaussiana.



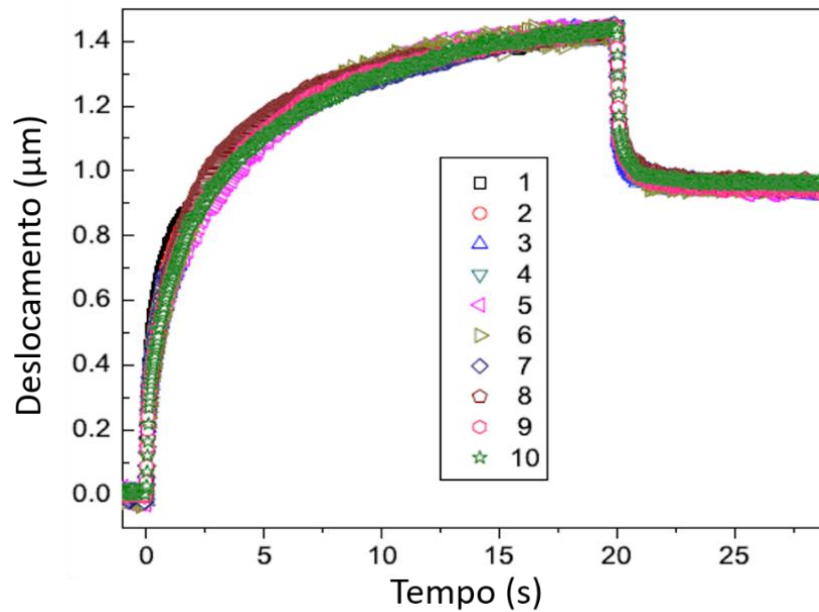
Fonte: Autor, 2019

Na figura 3.5(a) podemos observar que devido ao polimento ótico, a superfície da amostra apresenta rugosidade em escala micrométrica. Na figura 3.5(b) para ambos os perfis o comportamento da deformação foi mantido, confirmando o resultado de que a deformação gerada tem uma dependência no perfil do feixe de excitação Gaussiano incidido na superfície.

Com o objetivo de garantir que as regiões não apresentem deformação permanente, foram realizadas dez medidas de transientes de deformação, em diferentes posições da amostra para demonstrar a dinâmica da expansão induzida, como mostra a figura 3.6, podemos observar a máxima amplitude de deformação obtida para  $t \leq 20s$ .



**Figura 3.6:** Transiente da deformação para o vidro de  $\text{As}_2\text{S}_3$  iluminado por laser ( $\lambda = 532\text{nm}$ ). Para o laser ligado  $t \leq 20\text{s}$  uma grande expansão é obtida, e para  $t > 20\text{s}$  o relaxamento parcial acontece quando o laser é desligado.



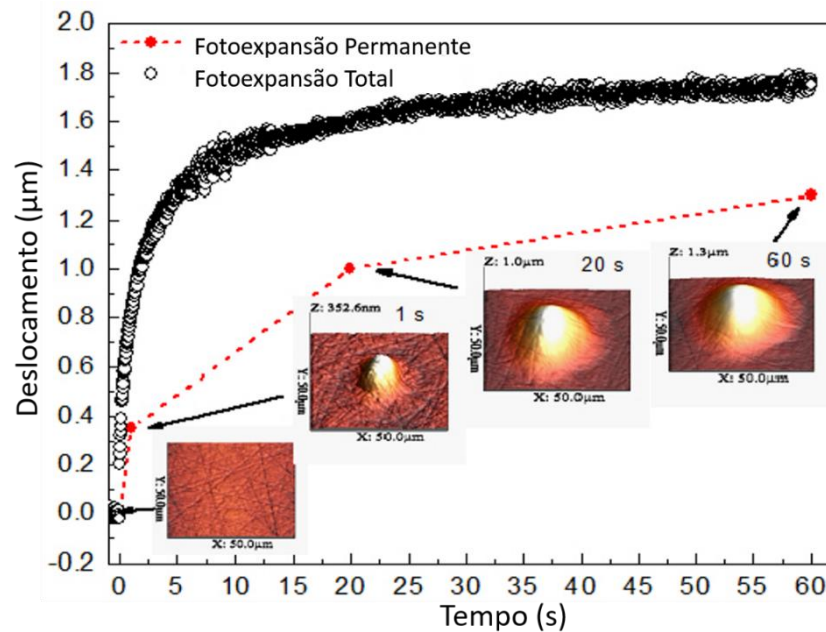
Fonte: Autor, 2019

As medições mostram um resultado consistente, que há apenas uma pequena variação entre todas as medidas. O transiente da deformação pode ser claramente observado com um rápido decaimento parcial da amplitude após o laser ser desligado em  $t = 20\text{s}$ , e o material obtendo sua relaxação térmica.

Um transiente mais longo pode ser observado para tempos maiores de exposição do laser na amostra. Na figura 3.7 podemos notar a expansão total para  $t=60\text{s}$  e o aumento correspondente a fotoexpansão permanente obtida pela amplitude dos mapas topográficos após o relaxamento para diferentes tempos de exposição.

O transiente das deformações pode ser notado quando comparamos a fotoexpansão total medida, com a fotoexpansão permanente obtidas através das imagens topográficas de AFM para  $t = 0\text{s}$ ,  $1\text{s}$ ,  $20\text{s}$  e  $60\text{s}$ , após o laser ser desligado, mostradas na inserção da figura 3.7.

**Figura 3.7:** Transiente da deformação induzida para  $t = 60s$ . Círculos abertos (em preto) representam a fotoexpansão total. As bolinhas sólidas (em vermelho) correspondem a fotoexpansão permanentes obtidas com as imagens de AFM após o laser já desligado.

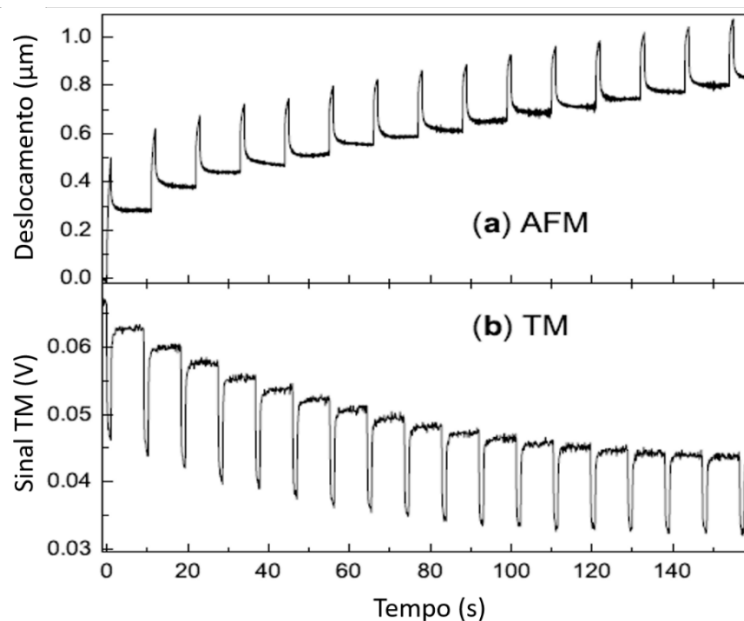


Fonte: Autor, 2019

O mesmo comportamento permanente e transitório é demonstrado em uma sequência de pulsos e relaxamentos induzidos com o laser ligado e desligado, detectados com a ponta/ de AFM nas medidas de deslocamento da superfície que acontece quando a amostra é exposta por 1s ao laser e após esse tempo o laser é bloqueado por 10s, essa sequência é repetida como mostrados na figura 3.8(a).

O resultado evidencia a dinâmica da fotoexpansão dos efeitos permanentes e transitórios. Outra forma de verificar este efeito transiente constatado com a técnica de AFM foi utilizando a mesma sequência de tempo com laser ligado e desligado, porém para a técnica de espelho térmico como mostra a figura 3.8(b).

**Figura 3.8:** Transiente da deformação induzida no vidro de  $\text{As}_2\text{S}_3$  para uma sequência de laser ligado ( $t=1\text{s}$ ) e laser desligado ( $t=10\text{s}$ ). (a) AFM. (b) Sinal térmico medido pela técnica espelho térmico (TM).

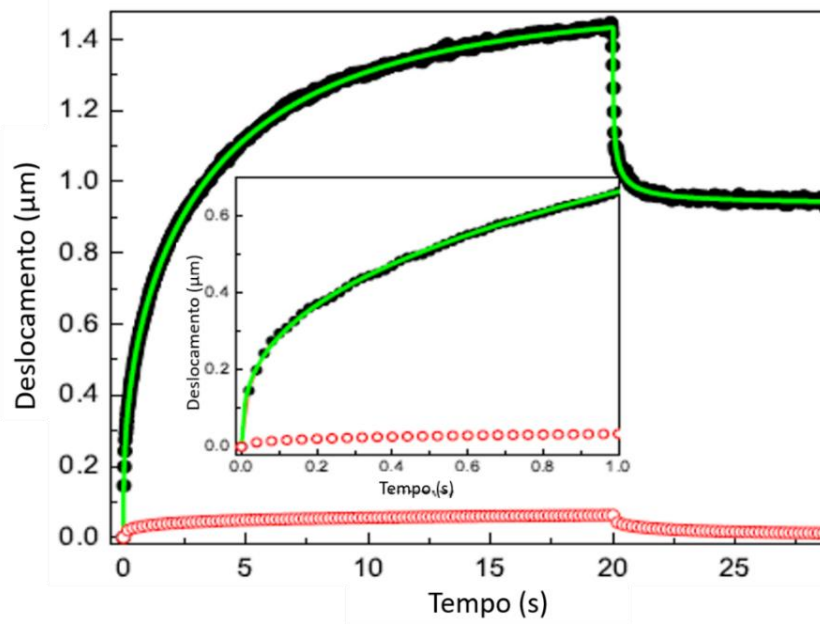


Fonte: Autor, 2019

Na figura 3.8(b) podemos observar o mesmo comportamento detectado com as medidas de AFM. A técnica de Espelho Térmico (TM) foi usada para medir a deformação térmica da amostra e confirmar os resultados obtidos com o AFM. No TM, toda a deformação da superfície é captada como transiente, no AFM a ponta permanece fixa em uma posição, resultando em menores amplitudes. O sinal TM foi obtido medindo-se a variação no reflexo da luz causada pelo aquecimento superficial. Essa técnica já é amplamente utilizada para estudos térmicos, enquanto o AFM foi adequado para esta análise no contexto da fotoexpansão.

A figura 3.9 mostra além do transiente para o laser ligado/desligado medido com AFM, os ajustes correspondentes com as funções exponenciais estendidas que descrevem a dinâmica da fotoexpansão de acordo com a exposição ao laser e a correspondente contribuição térmica para a expansão no sólido. A janela interna ao gráfico mostra as respectivas contribuições para a expansão no sólido de  $\text{As}_2\text{S}_3$  para tempos curtos, menores que 1s.

**Figura 3.9:** Círculos sólidos (pretos) indicam o transiente da deformação induzida no vidro calcogeneto de As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, medidos com AFM para um feixe de excitação de diâmetro de 15μm com comprimento de onda λ = 532nm e P=1mW. Círculos abertos (vermelhos) mostra a contribuição térmica para a deformação da amostra. A linha verde faz referência as funções exponenciais de ajuste, correspondentes ao laser ligado e desligado. O gráfico da janela interna mostra as expansões para um tempo t ≤ 1s .



Fonte: Autor, 2019

A dinâmica da fotoexpansão (aumento de volume de um material devido à absorção de luz) e o escurecimento fotoinduzido (mudança na opacidade do material após a exposição à luz), é descrita pela função exponencial estendida<sup>72; 104</sup>:

$$\Delta h(t) = A \left[ 1 - e^{-(t/\tau)^\beta} \right] \quad (3.1)$$

onde  $\tau$  e  $\beta$  são o tempo de resposta efetivo e o parâmetro de dispersão (o grau de espalhamento da resposta temporal), respectivamente. Os parâmetros  $\tau$  e  $\beta$  dependem da espessura dos filmes e são diferentes para a fotoexpansão e para a redução da transparência onde o ajuste dos transientes obtidos na figura 3.9 podem ser descritos por:

$$\Delta h_{on}(t) = A_1 \left[ 1 - e^{-(t/\tau_1)^{\beta_1}} \right] + A_2 \left[ 1 - e^{-(t/\tau_2)^{\beta_2}} \right] \quad (3.2)$$

Para a fonte de excitação ligada, e

$$\Delta h_{off}(t) = \Delta h_{on}(\xi) \left[ \Delta u + (1 - \Delta u) e^{-(t-\xi/\tau_2)^{\beta_2}} \right] \quad (3.3)$$

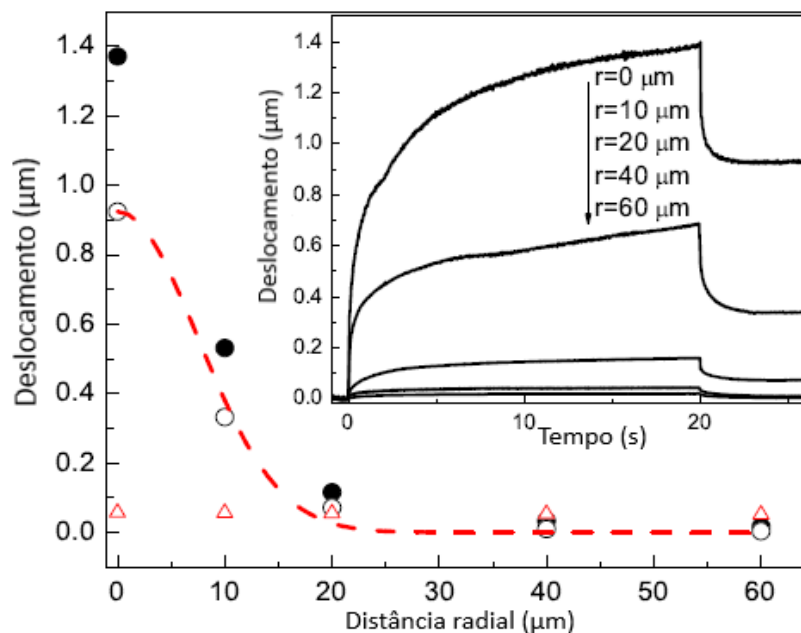
para o laser desligado, em que,  $\xi$  é o tempo em que o laser é desligado. É obtido um bom acordo com  $\tau_1=3.76s$ ,  $\tau_2=0.06s$ ,  $\beta_1=0.67$ ,  $\beta_2=0.39$  e  $\Delta u=0.68$ . O resultado é consistente com o relaxamento rápido da parte transitória com  $\tau_1 \gg \tau_2$ . Os valores dos parâmetros dispersivos,  $0 < \beta < 1$ , são consistentes com a origem topológica do exponencial esticado para estresse e relaxamento estrutural nos vidros<sup>105</sup>.

Os círculos abertos na figura 3.9, em vermelho, representam a contribuição térmica esperada correspondente obtida por simulação numérica usando o método FEA, tomando as propriedades térmicas e mecânicas conhecidas do vidro calcogeneto de  $As_2S_3$ .

Uma expansão rápida é observada no início do transiente, seguida por um comportamento lento após este período inicial. Esse comportamento inicial pode ser correlacionado à parte transitória da fotoexpansão, e apresenta um tempo característico similar ao da expansão térmica, porém com maior amplitude.

Para entender melhor o efeito da expansão térmica, investigamos os transientes das medidas de AFM obtidas com a ponta posicionada fora da parte central do feixe como na figura 3.10.

**Figura 3.10:** As bolas pretas sólidas indicam as alturas da fotoexpansão total e círculos abertos representam a altura da fotoexpansão permanente, ambos em função do distancia radial da ponteira com relação ao centro do feixe de incidência. Os triângulos vermelhos correspondem a expansão térmica calculada pela FEA. Todos os valores foram obtidos em função da distância  $r = 0; 10; 20; 40; e 60 \mu m$  da ponta com relação ao centro de incidência do laser.



Na figura 3.10 os círculos sólidos (pretos), representam a fotoexpansão total, incluindo tanto a expansão transitória quanto a permanente. Os círculos abertos (brancos), representam a fotoexpansão permanente. Os triângulos vermelhos mostram a expansão térmica esperada, obtidos usando o método de simulação FEA, esse resultado indica apenas a deformação esperada devido ao efeito térmico. A linha tracejada (vermelha), normalizada, indica a dependência radial do perfil gaussiano do feixe.

A inserção da figura 3.10 mostra a diminuição da fotoexpansão total e permanente em função da distância radial da ponteira com relação ao centro do feixe para  $t = 20$ s de exposição ao laser. As medições dos deslocamentos de superfície foram obtidas com a ponta posicionada em  $r = 0; 10; 20; 40$  e  $60 \mu\text{m}$  de distância ao centro do feixe de incidência do laser.

Com esse resultado, percebemos que a fotoexpansão permanente segue o perfil gaussiano do feixe de excitação, enquanto a expansão transitória para  $r > 40 \mu\text{m}$  apresenta a amplitude básica da expansão térmica, como ilustrado na figura 3.9. Com isso, temos uma clara diferença entre as dinâmicas metaestável (deformação plástica que persiste mesmo após a irradiação com laser ter sido extinta) e transitória, com a fotoexpansão permanente sendo mais lenta que a transitória, que apresenta uma resposta dinâmica próxima à expansão termoelástica.

Os resultados apresentados podem dar uma resposta final sobre a origem não térmica para a fotoexpansão permanente. Além de demonstrar o potencial da técnica de AFM para detectar as deformações superficiais em nano-escala.

## 4 MEDIDAS DA NANOEXPANSÃO TERMOELÁSTICA EM VIDROS $\text{TEO}_2\text{:ZNO}$ DOPADOS COM $\text{ER}^{3+}$ POR AFM

Nesta seção, apresentamos os resultados obtidos através das medidas de AFM, que demonstram sua eficácia na análise da nanoexpansão termoelástica fotoinduzida em vidros dopados com  $\text{Er}^{3+}$ . A técnica permitiu medir, as deformações superficiais e a dinâmica dos efeitos térmicos induzidos por laser de forma direta, demonstrando ser uma ferramenta essencial para o estudo detalhado dos comportamentos térmicos nesses materiais.

### 4.1 Introdução

Os fenômenos relacionados à interação da luz com materiais sólidos têm despertado grande interesse desde a criação do laser em 1960<sup>106</sup>. Esse interesse aumentou, devido à possibilidade de uma maior compreensão de alguns efeitos, dentre eles os fototérmicos que consistem na mudança do estado térmico da amostra induzida por radiação eletromagnética.

As técnicas de espectroscopias de lente térmica<sup>107</sup>, espelho térmico<sup>56</sup>, fotoacústica<sup>108</sup>, dentre outras<sup>109; 110</sup> são exemplos de técnicas capazes, a partir de mudanças no estado térmico da amostra absorvente ou do seu fluido adjacente. Esses efeitos podem ser monitorados através da medição da emissão infravermelha, mudança de temperatura, ondas acústicas, alteração do índice de refração e deslocamento da superfície<sup>111; 112</sup>.

O deslocamento da superfície ocorre quando um feixe de laser de excitação é focalizado em um material sólido, e a energia absorvida é convertida em calor, resultando em expansão local da superfície da amostra sólida a partir da qual são medidas as propriedades ópticas e termofísicas das amostras.

O efeito da deformação da superfície depende das propriedades ópticas e termomecânicas das amostras<sup>113</sup>. A avaliação direta de expansões e irregularidades na superfície de sólidos, em nanoescala, podem ser obtidas usando microscopia de força atômica. Em estudos recentes, Souza e colaboradores<sup>4</sup> mediram o deslocamento elástico da superfície em vidros comerciais de fosfato Q-98 dopado com  $\text{Nd}^{3+}$  usando AFM e compararam os resultados obtidos com a técnica de espelho térmico.

A excitação dos íons terra-rara de forma direta não é muito interessante para o nosso trabalho, uma vez que seus coeficientes de absorção molar são muito baixos, mas isso pode ser superado quando usamos um ligante ou uma matriz hospedeira. Com isso, vários pesquisadores têm concentrado esforços no sentido de se obter uma composição de matriz vítrea com características físico-químicas e ópticas desejáveis, tais como, estabilidade química, térmica, mecânica e transparência. Desta forma, a matriz se incorpora e melhora o processo de absorção de energia por parte do íon resultando em aplicações industriais e biológicas <sup>114</sup>.

Das diferentes matrizes hospedeiras, tais como, cristais vidros e cerâmicas, as matrizes vítreas quando dopadas com íons de terras-raras, desempenham um papel notável em dispositivos ópticos<sup>115</sup>. Dentre as matrizes vítreas, os vidros a base de óxidos de telúrio (TeO<sub>2</sub>) destacam-se com utilizações na indústria tecnológica<sup>116</sup> e na fotônica<sup>117</sup>.

A estruturação dos vidros à base de TeO<sub>2</sub> é facilitada com a adição de óxidos formadores, como o óxido de zinco (ZnO), muito utilizado na produção de diversas composições de vidros teluretos<sup>118</sup>. A inclusão de ZnO à rede vítrea de TeO<sub>2</sub>, diminui as taxas de cristalização, melhorando a capacidade de formação do vidro e a estabilidade química do material<sup>119</sup>.

Portanto, é importante entender as propriedades ópticas e mecânicas desses materiais e os efeitos que podem ocorrer na superfície das amostras de vidro dopadas com terras-raras. Neste trabalho, investigamos as deformações em tempo real da superfície no vidro TeO<sub>2</sub>: ZnO dopado por Er<sup>3+</sup> induzido por laser via microscopia de força atômica. Os resultados encontrados estão em excelente correlação aos obtidos com os resultados das medidas de absorbância das amostras.

Neste trabalho, investigamos os fenômenos fotoinduzidos no vidro TeO<sub>2</sub>: ZnO dopados com Er<sup>3+</sup> via microscopia de força atômica para a compreensão das dinâmicas de expansão termoelástica em materiais vítreos. Através das medidas de AFM, foi possível observar a eficiência do método na caracterização de deformações superficiais induzidas por laser. Esses resultados contribuem e ampliam o conhecimento sobre as propriedades termomecânicas desses material e possíveis aplicações tecnológicas na indústria fotônica e óptica.



## 4.2. Materiais e Métodos

A matriz vítrea utilizada neste trabalho tem como substância formadora o dióxido de telúrio (TeO<sub>2</sub>) e como substância modificadora o óxido de zinco (ZnO), que juntas formam a matriz vítrea xTeO<sub>2</sub>:yZnO. Onde x e y são as proporções das substâncias utilizadas na composição dessa matriz. Nesse trabalho, usamos as proporções de 80% de TeO<sub>2</sub> e 20% de ZnO, formando a matriz 80TeO<sub>2</sub>:20ZnO.

Para sintetizar o TeZn os reagentes utilizados foram da Sigma-Aldric. O processo de síntese da amostra foi feito a partir do método de fusão das substâncias em estado sólido. Inicialmente é feita a separação e pesagem do material e após a fusão, é feita a síntese, pulverização e dopagem da matriz. A matriz vítrea foi sintetizada em 800°C por 10 min usando um cadinho de platina. O material aquecido foi resfriado em temperatura ambiente.

Depois de pulverizar a matriz, acontece a dopagem do TeZn com o íon terra-rara (TR<sup>3+</sup>), este é adicionado na forma de óxido. A matriz agora tem nova estrutura, 80TeO<sub>2</sub>:20ZnO:xEr<sup>3+</sup>, onde x é a concentração do TR<sup>3+</sup> em porcentagem molar (mol%) que estamos investigando. Em seguida, essa mistura é colocada no cadinho de platina, e levado ao forno sob 800°C por 10 min e é rapidamente resfriado pressionado entre duas placas de grafite a 300°C, onde é mantido por aproximadamente 12h para reduzir as tensões internas do sistema vítreo solidificado. Essa matriz vítrea foi monodopada com Er<sup>3+</sup>.

O espectro Raman foi obtido à temperatura ambiente com um LabRAM HR Evolution (Horiba, Japão) com um comprimento de onda de excitação de 633 nm. Os espectros de absorção óptica foram obtidos usando um espectrômetro LAMBDA 1050 UV-VIS-NIR (PerkinElmer, EUA) na faixa de 400 a 2000 nm.

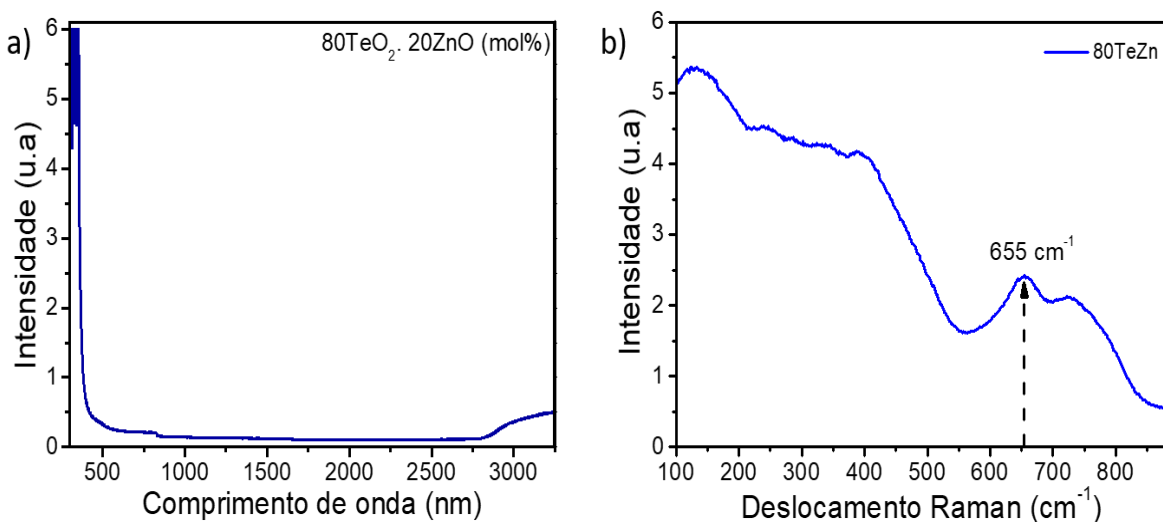
As medidas das deformações na superfície com AFM resolvidas no tempo dos vidros foram descritas na seção 2.4 desta tese. Para os resultados deste trabalho, foram utilizadas duas fontes de excitação. A primeira foi um laser de diodo operando a 980 nm (Crystalaser, EUA) e um laser de estado sólido bombeado por diodo (DPSS) de onda contínua operando a 532nm (Ultralasers Model MSL -FN-532-200). O feixe de excitação foi focalizado na superfície da amostra usando uma objetiva de 10x com distância focal de 17,5 mm. O diâmetro do feixe de excitação incidido na superfície da amostra foi em torno de 15 $\mu$ m, com uma potência controlada fixa de 50mW.

### 4.3 Resultados e Discursões

A figura 4.1 mostra em (a) a absorvância e (b) o espectro Raman da matriz de vidro 80TeO<sub>2</sub>:20ZnO não dopada. O espectro de absorvância da matriz de vidro é basicamente transparente na região espectral de interesse entre 500-2700 nm. O grande aumento de intensidade da absorvância na região abaixo de 500 nm se deve ao meio hospedeiro que nessa região deixa de ser transparente, sem a presença de transições associadas ao íon terra-rara.

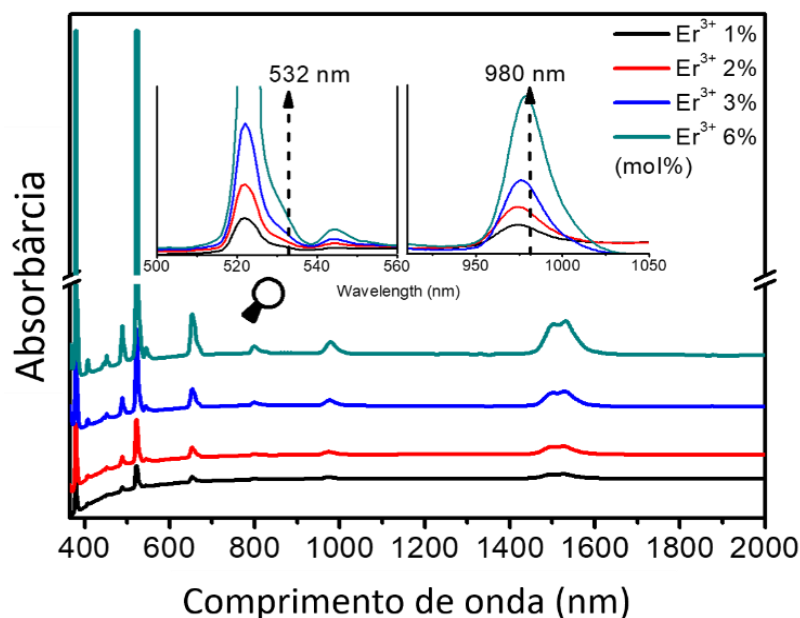
A figura 4.1(b) mostra o espectro Raman das bandas características da matriz do vidro telureto de zinco com energia máxima de fônon em torno de 655 cm<sup>-1</sup>. A energia máxima do fônon depende da composição do vidro<sup>120</sup>, por exemplo, verificou-se que para a matriz vítrea de composição 60TeO<sub>2</sub>: 40ZnO<sup>121</sup> a energia máxima de fônon é da ordem de 760 cm<sup>-1</sup>.

**Figura 4.1:** (a) Espectro de absorvância e (b) espectro Raman do vidro 80TeO<sub>2</sub>:20ZnO não dopado.



Fonte: Autor, 2019

A figura 4.2 exibe os espectros de absorvância do vidro TeO<sub>2</sub>:ZnO dopadas com xEr<sup>3+</sup>, onde x representa as concentrações utilizadas (x = 1,0, 2,0, 3,0 e 6,0 em mol%). Foram observadas as bandas de absorção na região do azul (407, 450 e 484 nm), verde (525 e 544 nm), vermelha (650 nm) e no infravermelho (800, 980 e 1514 nm).

Figure 4.2: Espectros de absorbância do vidro TeO<sub>2</sub>:ZnO dopado com xEr<sup>3+</sup> (x = 1,0; 2,0; 3,0 e 6,0) em mol%.

Fonte: Autor, 2019

Quando comparamos a figura 4.2 com a figura 4.1(a) percebemos claramente o efeito da dopagem de érbio no comportamento óptico da amostra vítrea de 60TeO<sub>2</sub>: 40ZnO, confirmando a introdução de novas transições eletrônicas no vidro. As bandas de absorção observadas na região azul (450 e 484 nm), verde (525 e 544 nm), vermelha (650 nm) e no infravermelho (800, 980 e 1514 nm) podem ser associadas às transições eletrônicas do íon Er<sup>3+</sup> entre os níveis de energia da sua subcamada 4f<sup>12</sup>.

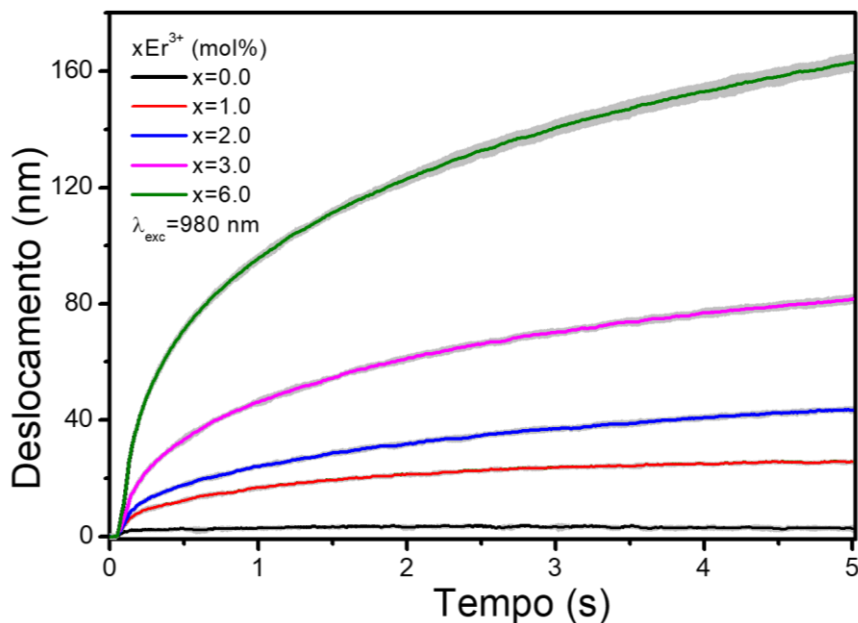
Pode-se notar o aumento das intensidades das bandas de absorbância com o aumento da concentração de íons Er<sup>3+</sup> na matriz de vidro hospedeira. A inserção na figura 4.2 ilustra em detalhes a banda de absorbância, em torno de 532 e 980 nm, usadas como fonte de excitação desta pesquisa.

As medidas de AFM resolvidas no tempo foram realizadas no vidro 80Te:20Zn dopado com xEr<sup>3+</sup>. A dinâmica da expansão fotoinduzida foi obtida em uma medição laser on-off com a ponta no centro do perfil do feixe do laser com  $\lambda = 980$  nm.

As medidas de AFM foram repetidas em dez posições diferentes de cada amostra para calcular a média. A figura 4.3 mostra a deformação média da superfície do AFM calculada a partir das dez medições em função do tempo para as diferentes concentrações de Er<sup>3+</sup>, as medições mostram um resultado consistente. A expansão termoelástica da superfície

aumenta de acordo com a concentração do íon érbio na matriz hospedeira durante o tempo de exposição à fonte de excitação.

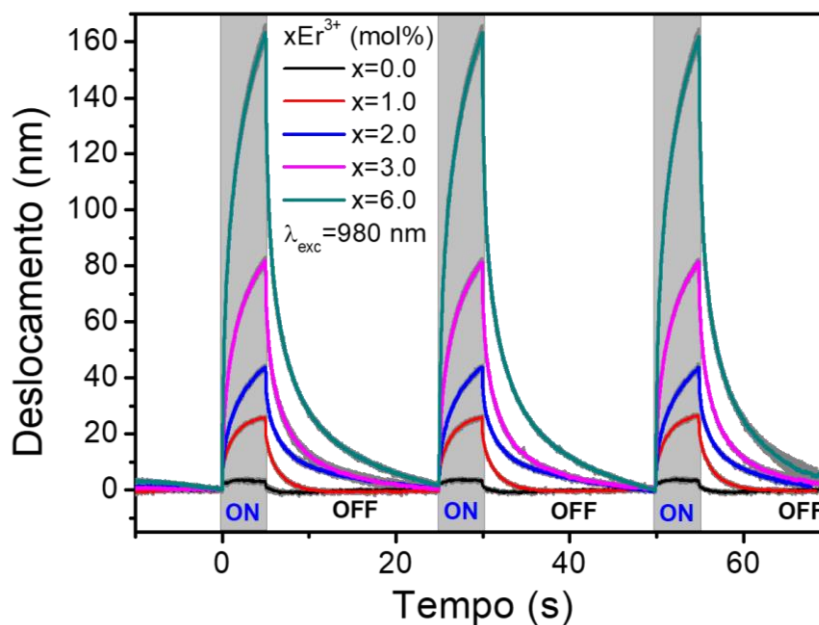
**Figura 4.3:** Transientes AFM com relação ao tempo de 5s de exposição ao laser para vidros teluretos dopados com xEr<sup>3+</sup> por um laser com  $\lambda = 980$  nm.



Fonte: Autor, 2019

A figura 4.4 mostra os resultados da dinâmica em tempo real dos efeitos da nanoexpansão termoelástica na superfície do vidro. Os resultados foram demonstrados em uma sequência de transientes, para a amostra exposta ao laser durante 5 segundos e desligado durante 20 segundos.

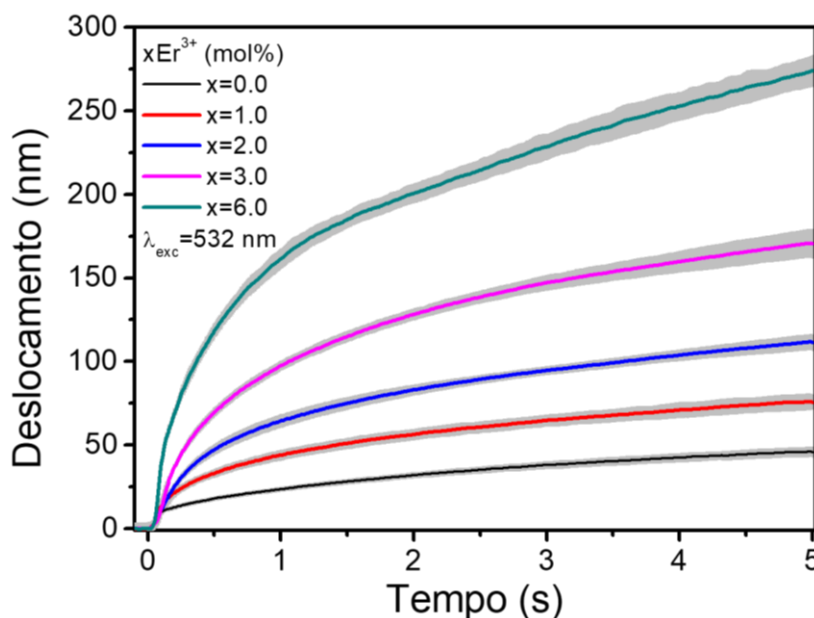
**Figura 4.4:** Transientes das medidas de AFM para a sequência com 5s de exposição ao laser e desligado ( $t = 20s$ ). Deformações em função do tempo de exposição para os vidros teluretos dopados com  $xEr^{3+}$  expostos ao laser com 980 nm.



Fonte: Autor, 2019

Da mesma forma, foram feitas as medidas de AFM com outra fonte de excitação  $\lambda=532nm$ . Foram realizadas medidas de AFM no vidro de TeO<sub>2</sub>: ZnO não dopado e dopado com  $xEr^{3+}$ . Dez medidas foram realizadas para diferentes regiões em cada amostra, os resultados são expostos na figura 4.5.

**Figura 4.5:** Transientes AFM com relação ao tempo de 5s de exposição ao laser para vidros teluretos dopados com  $xEr^{3+}$  por um laser com  $\lambda = 532 nm$ .

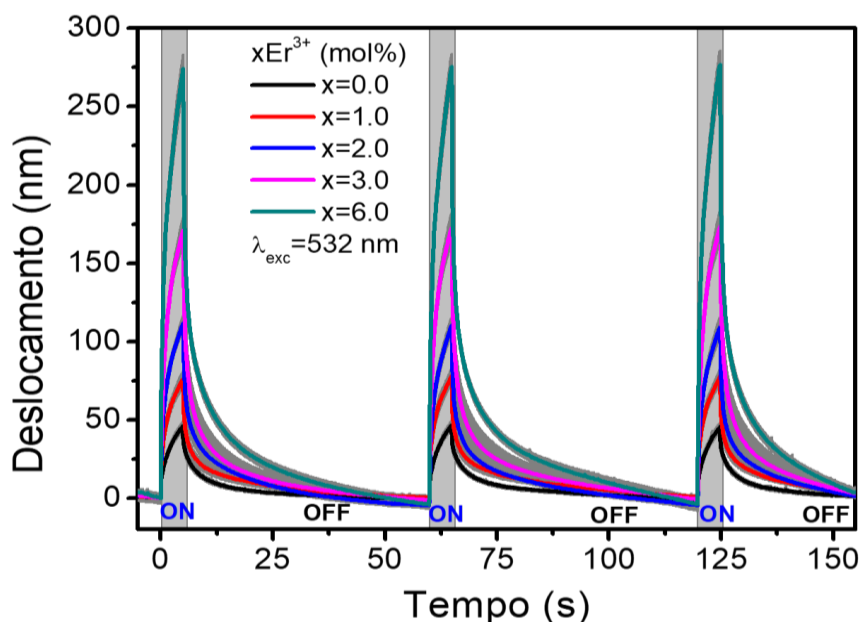


Fonte: Autor, 2019

Os resultados obtidos apresentam um deslocamento maior provavelmente, devido à maior absorção óptica do material em comparação com a excitação com a fonte de  $\lambda = 980$  nm. Portanto, as expansões medidas na superfície dependem da concentração de érbio no vidro hospedeiro. A figura 4.6 mostra as nanoexpansões médias da superfície medidas para diferentes concentrações de Er<sup>3+</sup> para o tempo de cinco segundos de exposição ao laser.

O comportamento transitório é demonstrado para uma sequência com o laser ligado ( $t = 5$ s) e desligado ( $t = 55$ s) para a fonte de excitação  $\lambda = 532$  nm, mostrada na figura 4.6. O resultado mostra a dependência da nanoexpansão na superfície com a concentração de Er<sup>3+</sup>, além disso, pode ser observado o retorno da amplitude a zero da nanoexpansão após o desligamento do laser.

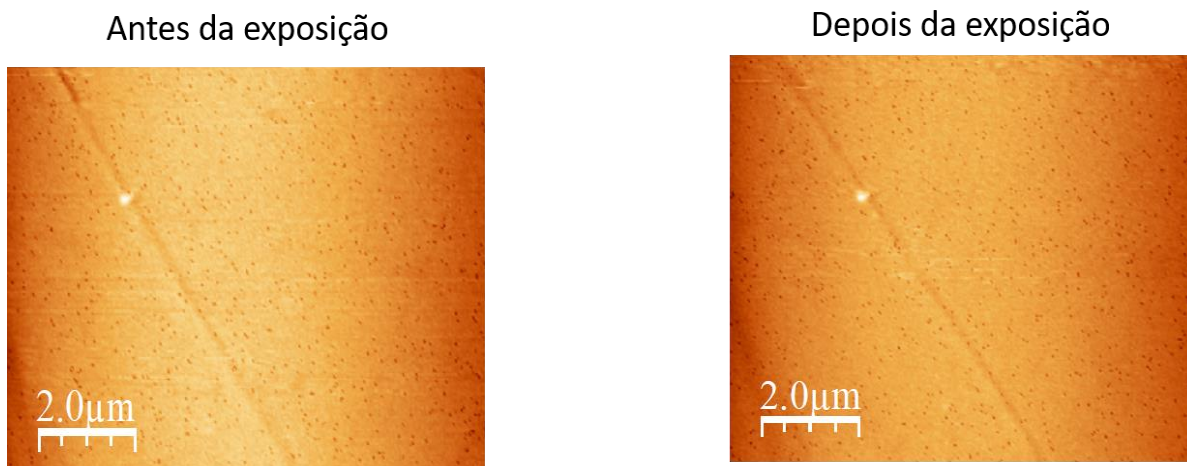
**Figura 4.6:** Transientes das medidas de AFM para a sequência com 5s de exposição ao laser e desligado ( $t = 55$ s). Nanoexpansões em função do tempo de exposição para os vidros teluretos dopados com xEr<sup>3+</sup> expostos ao laser com  $\lambda = 532$  nm.



Fonte: Autor, 2019

Outra forma de garantir que as regiões dessas nanoexpansões não foram permanentes, foi realizando as medidas topográficas de AFM nas amostras estudadas. Os mapas da superfície foram medidos antes e depois da exposição ao laser, em torno de toda região de incidência do feixe. A figura 4.7 mostra a superfície de uma amostra do vidro antes e depois da exposição ao laser, onde, podemos perceber que mudanças superficiais não são notáveis.

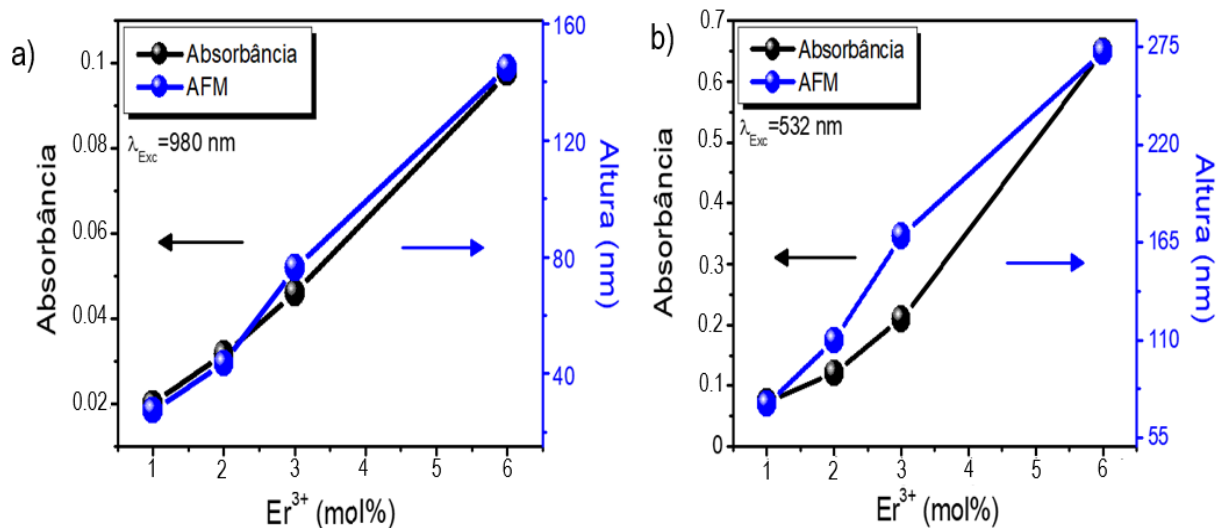
Figura 4.7: Imagens topográficas de AFM do vidro (80TeZn), dopado 6% de Er<sup>3+</sup> antes e depois da exposição a luz.



Fonte: Autor, 2019

As medidas da área integrada de cada banda de absorvância, em função da concentração de Er<sup>3+</sup>, foram realizadas e comparadas com as deformações obtidas pelo AFM em tempo real, como ilustrado na figura 4.8 para os comprimentos de onda (a) 980nm e (b) 532 nm. Os resultados mostram uma excelente correlação entre as medidas de AFM e a absorvância dos vidros dopados com Er<sup>3+</sup>. Assim, à medida que a absorvância aumenta, as nanoexpansões induzidas na superfície também aumentam.

Figura 4.8: Nanoexpansões médias obtidas a partir das medidas de AFM e sua relação com a absorvância em vidros teluretos dopados com diferentes concentrações de (xEr<sup>3+</sup>), sob excitação a laser com (a) 980nm e (b) 532nm.



Fonte: Autor, 2019

As expansões superficiais medidas usando AFM com o comprimento de onda de excitação de 532nm são superiores aos deslocamentos obtidos pela fonte de excitação de

980nm, especialmente para as concentrações maiores de Er<sup>3+</sup> (6%). Esse comportamento está bem associado às medidas de absorbância das amostras, conforme mostradas na figura 4.2, em que a banda de absorbância a 532 nm é bem mais intensa do que na região de 980 nm.

Quando as amostras foram excitadas com a fonte em 532 nm, a expansão superficial foi mais acentuada, medida pelo AFM, onde provavelmente maior parte da energia absorvida foi convertida em calor. Por outro lado, quando excitadas com a fonte em 980 nm, parte da energia absorvida é convertida em luminescência ascendente (upconversion)<sup>123</sup>, processo na qual dois fótons de menor energia se combinam para emitir um fóton de maior energia. Dessa forma, parte da energia que seria convertida em calor é dissipada, resultando em menores nanoexpansões superficiais detectadas pelo AFM.

A sensibilidade do AFM é tão notável que foi capaz de detectar a contribuição do deslocamento superficial até mesmo da matriz sem qualquer dopagem, consistente com a sua medida de absorbância na figura 4.1(a).

A configuração do AFM usada neste trabalho permitiu a investigação precisa, de forma direta, da dinâmica da fotoexpansão transitória nos vidros teluretos, uma alternativa para as espectroscopias de lente térmica<sup>107</sup>, espelho térmico<sup>56</sup> comumente utilizadas para medir os efeitos fototérmicos, como os deslocamento da superfície<sup>111; 112</sup> de forma indireta .

Com suas características o AFM se torna uma ferramenta útil para os estudos e medições da deformação de superfícies em nanoescala, pois além de não oferecer riscos a amostra, as medidas das deformações, induzidas pela incidência do laser, são acompanhadas de forma direta evidenciando o potencial desta técnica no estudo de efeitos térmicos em materiais sólidos.



## **5 FOTOCARREGAMENTO INDUZIDO EM $\text{MoS}_2$ CARACTERIZADO POR RAMAN E FOTOLUMINESCÊNCIA**

Neste capítulo apresentamos os conceitos das técnicas de espectroscopia de fotoluminescência e Raman em amostras com mono e bicamadas de dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ). Mostramos algumas das alterações que ocorrem nas camadas de  $\text{MoS}_2$  quando expostas a um feixe de excitação contínua, observando as alterações induzidas em suas propriedades ao longo do tempo. Os resultados obtidos fornecerão uma visão sobre o fotocarregamento das camadas de  $\text{MoS}_2$ .

### **5.1 Dicalcogenetos de Metais de Transição**

Os dicalcogenetos de metais de transição ( $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ) são representados pela nomenclatura  $\text{MX}_2$ , em que M corresponde a um metal de transição e X a um calcogênio, esses materiais oferecem uma plataforma rica para o estudo da origem de diferentes propriedades no nível atômico<sup>124</sup>.

Assim como o grafeno, os dicalcogenetos de metais de transição são materiais lamelares bidimensionais(2D), o bulk desses materiais (3D) é composto por uma rede hexagonal de ligações covalentes empilhadas em camadas por forças fracas de Van der Waals entre elas<sup>125</sup>.

Esses materiais, quando obtidos em formas de monocamadas (2D), permitiram à ciência refinar a teoria e os modelos básicos das interações de Van der Waals e o entendimento detalhado do confinamento em 2D em todas as propriedades físicas e químicas dos materiais. O confinamento quântico 2D modifica a estrutura da banda dos materiais, produzindo, por exemplo, materiais condutores de substâncias que, de outra forma, teriam sido semicondutoras, afetando os fenômenos de transporte de carga em geral.

Essas propriedades tornaram os dicalcogenetos de metais de transição (TMDCs, do inglês Transition Metal Dichalcogenides) semicondutores uma das áreas mais estudadas da física, os dispositivos por eles formados apresentam grande versatilidade com seus sistemas de detecção ultrasensível, condições externas como pressão, tensão, engenharia de defeitos

e temperatura, podem ser facilmente detectadas por suas propriedades eletrônicas e são importantes para o entendimento e inserção destes materiais no campo da nanotecnologia e aplicação na indústria<sup>126</sup>.

## 5.2 Dissulfeto de Molibdênio

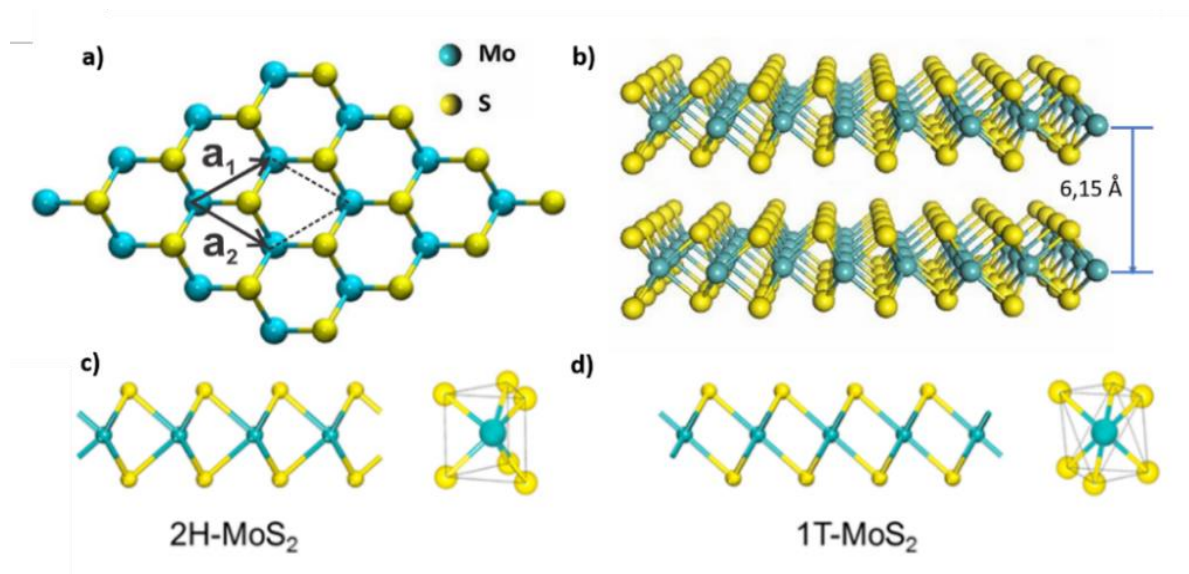
O dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) é um semiconductor cristalino com propriedades eletrônicas e ópticas notáveis de aplicação direta em transistores<sup>127</sup>, sensores<sup>128</sup>, dentre outras<sup>128</sup>. Assim como o grafeno pode ser obtida através do método de esfoliação mecânica<sup>16</sup>, mas sua obtenção não se limita apenas a este procedimento, também pode ser sintetizada por deposição química de vapor (CVD)<sup>129</sup>, por esfoliação química<sup>130</sup>, dentre outros métodos<sup>19</sup>; <sup>131</sup>.

Na molibdenita temos o empilhamento de camadas S-Mo-S com 6,15 Å de separação entre elas, na vista superior os átomos estão organizados em redes hexagonais periódicas, semelhantes a favos de mel, com uma distância interatômica  $a = 3,16 \text{ \AA}$ <sup>132</sup>.

Sua rede hexagonal de Bravais é definida por dois vetores unitários, representados no plano cartesiano como:  $\vec{a}_1 = (\sqrt{3}/2 a, a/2)$  e  $\vec{a}_2 = (\sqrt{3}/2 a, -a/2)$ . Quanto as posições dos átomos de enxofre em relação ao de molibdênio, as camadas podem se ordenar de maneiras diferentes dando origem a dois arranjos principais: trigonal prismático (2H) fase que é naturalmente encontrado e octaédrico (1T). Os detalhes da estrutura do  $\text{MoS}_2$  são mostrados na figura 5.1.

A camada única de  $\text{MoS}_2$  apresenta um grande intervalo de banda intrínseco (1,9 eV)<sup>133</sup> os transistores baseados na sua composição apresentam grande mobilidade no plano ( $200\text{-}500 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>134</sup> possuem alta elasticidade mecânica (tensão acima de 125%), ideais para a produção dispositivos optoeletrônicos flexíveis de alto desempenho com materiais orgânicos<sup>135</sup>, sistemas fotovoltaicos<sup>136</sup>, além de ser um dos mais importantes lubrificantes sólidos da atualidade<sup>137</sup>.

**Figura 5.1:** Representação da estrutura do dissulfeto de molibdênio. (a) vista superior de uma monocamada, ilustrando o espaço real do  $\text{MoS}_2$  com a direção dos vetores da rede  $a_1$  e  $a_2$ ; (b) vistas laterais de camadas simples empilhadas verticalmente pelas interações de van der Waals. As esferas azuis representam os átomos de molibdênio e as amarelas, os de enxofre. (c) e (d) representam os dois principais arranjos atômicos, 2H e 1T respectivamente.



Fonte: Adaptada das ref.<sup>138; 139; 140</sup>

### 5.3 Técnicas de Caracterização

#### Espectroscopia Raman

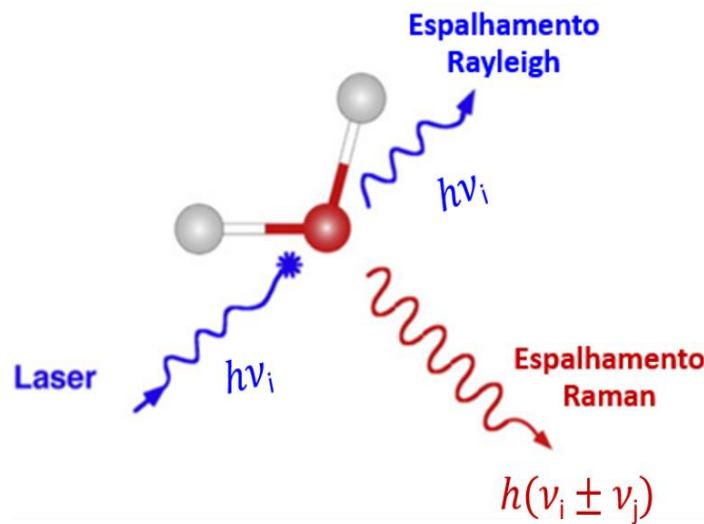
O espalhamento Raman foi postulado com base nos estudos de Brillouin<sup>141</sup> (1922) e Smekal<sup>142</sup> (1923), mas só foi observado experimentalmente em 1928 pelo físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman<sup>143</sup> que focalizando os raios solares em um líquido puro conseguia detectar as dispersões nos raios de luz com seus olhos<sup>144</sup>, este efeito de dispersão criado nos raios ficou conhecido como efeito Raman. Em 1930, por esta descoberta, Raman foi homenageado com o Prêmio Nobel.

Com o advento do laser em 1960 por Theodore Harold Maiman em 1960<sup>145</sup> e a inserção de instrumentos como fotomultiplicadores, espectrômetros de varredura, monocromadores duplos e triplos, matrizes de diodos e dispositivos acopladores de carga (CCDs) contribuíram diretamente para o desenvolvimento da espectroscopia Raman, pois a aprimoração destes dispositivos de detecção e processamento melhoraram a qualidade dos espectros e a conveniência de registrá-los.

A espectroscopia Raman fornece a informação contida nas transições entre níveis quânticos de energia das moléculas quando excitadas por radiação monocromática (no visível, ultravioleta ou no infravermelho), ou seja, a luz incidente interage com a molécula e é espalhada com uma frequência diferente, essa diferença de frequência entre os estados vibracionais está relacionada às propriedades de cada material<sup>146</sup>.

No caso em que o fóton incidente ( $E_i$ ) e os fótons dispersos ( $E_f$ ) têm a mesma energia ( $E_i = E_f$ ), o processo de espalhamento é considerado “elástico” e é chamado de espalhamento Rayleigh. A figura 5.2 ilustra uma molécula excitada com uma fonte laser, onde é possível observar os espalhamentos *Rayleigh* e *Raman*.

**Figura 5.2:** Processos de espalhamento usando o laser como fonte de excitação. Espalhamento Rayleigh (azul), onde a frequência do fóton espalhado é igual a frequência do fóton incidente. Espalhamento Raman (vermelho), onde a frequência do fóton espalhado pode ter energia maior ou menor que a energia do fóton incidente.



Fonte: Retirada da ref.<sup>147</sup>

No espalhamento Raman, espalhamento inelástico da luz, um fóton incidente com energia ( $E_i$ ) e momento ( $k_i$ ) é disperso após a interação com a amostra, resultando em um fóton com energia ( $E_f$ ) e momento ( $k_f$ ) diferentes. Dessa forma, para que as condições de energia e momento sejam conservadas um fônon será criado ou aniquilado de modo que:

$$E_f = E_i \pm E_j \quad (5.1)$$

$$k_f = k_i \pm k_j. \quad (5.2)$$

Em que  $E_j$  e  $k_j$  correspondem a energia e ao momento do fônon criado ou aniquilado. Os sinais de (+) e (-) referem-se aos processos Raman envolvidos. Desse modo, o espalhamento Raman pode ter dois tipos: o primeiro, quando o fóton perde energia ao criar um fônon (é uma quase-partícula que descreve as vibrações coletivas dos átomos em um sólido)<sup>148</sup>, chamamos esse processo espalhamento Raman *Stokes*; o segundo, quando o fóton ganha energia ao absorver um fônon, chamamos o processo de espalhamento Raman anti-Stokes. Nesse processo de aniquilação, é necessário a existência prévia de uma energia fonônica, com dependência térmica, regida pela distribuição de Bose-Einstein<sup>149</sup>.

Sob uma perspectiva macroscópica, o espalhamento Raman está associado a interação de um campo elétrico  $\vec{E}$  que induz nas moléculas uma variação do momento de dipolo  $\vec{P}$ <sup>150</sup>. O momento de dipolo induzido pode ser descrito em termos do campo elétrico na forma:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (5.3)$$

Quando ocorre essa interação, as nuvens eletrônicas sofrem deslocamentos relativos ao redor do núcleo atômico que dependem de uma quantidade  $\alpha$  que é a polarizabilidade eletrônica da molécula descrita na equação (5.3).

Os deslocamentos atômicos ( $q$ ) associados às vibrações da matéria podem ser expressos em funções harmônicas do tipo:

$$q = q_0 \cos(\omega_q t) \quad (5.4)$$

Onde  $q_0$  é a amplitude vibracional de uma molécula que vibra com frequência  $\omega_q$ . Considerando pequenas vibrações em torno da posição de equilíbrio, podemos escrever  $\alpha$  como uma função linear de  $q_0$ . Deste modo, podemos expandir  $\alpha$  usando uma série de Taylor:

$$\alpha(q_0) = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=0} q + \dots \quad (5.5)$$

Sendo  $\alpha_0$  a polarizabilidade na posição de equilíbrio e a derivada com relação a  $q$  também tomada na posição de equilíbrio dos átomos. Com essas equações em mãos e sabendo que o campo elétrico  $\vec{E}$  de um laser que se propaga com o tempo ( $t$ ) é:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_o t) \quad (5.6)$$

$\vec{E}_0$  corresponde a amplitude do campo elétrico e  $\omega_o$  a frequência de luz incidente.

Substituindo as equações (5.6) e (5.5), desprezando os termos de maiores ordens, em (5.2) obtemos:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_o t) + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=0} q_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_o t) \cos(\omega_q t) \quad (5.7)$$

Utilizando uma identidade trigonométrica podemos reescrever a equação (5.2) de modo que o momento de dipolo induzido será:

$$\vec{P} = \alpha_0 \vec{E}_0 \cos(\omega_o t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=0} q_0 \vec{E}_0 \left\{ \cos[(\omega_o + \omega_q)t] + \cos[(\omega_o - \omega_q)t] \right\} \quad (5.8)$$

Na equação 5.8 o primeiro termo corresponde ao espalhamento Rayleigh proporcional apenas a frequência de luz incidente  $\omega_o$ . O segundo termo corresponde ao espalhamento Raman e só existirá caso a taxa de polarizabilidade com relação ao deslocamento atômico seja diferente de 0. Ou seja, para que os termos referentes ao espalhamento Raman Stokes ( $\omega_o - \omega_q$ ) e anti-Stokes ( $\omega_o + \omega_q$ ) contribuam é necessário  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=0} \neq 0$ .

### Fotoluminescência

Os efeitos caracterizados pela absorção de energia e a emissão de luz são chamados de luminescência. Essa emissão é gerada graças a excitação do material por alguma fonte externa podendo ser química, mecânica dentre outras fontes de energia. Quando essa excitação é promovida por fótons recebe o nome de fotoluminescência<sup>151</sup>.

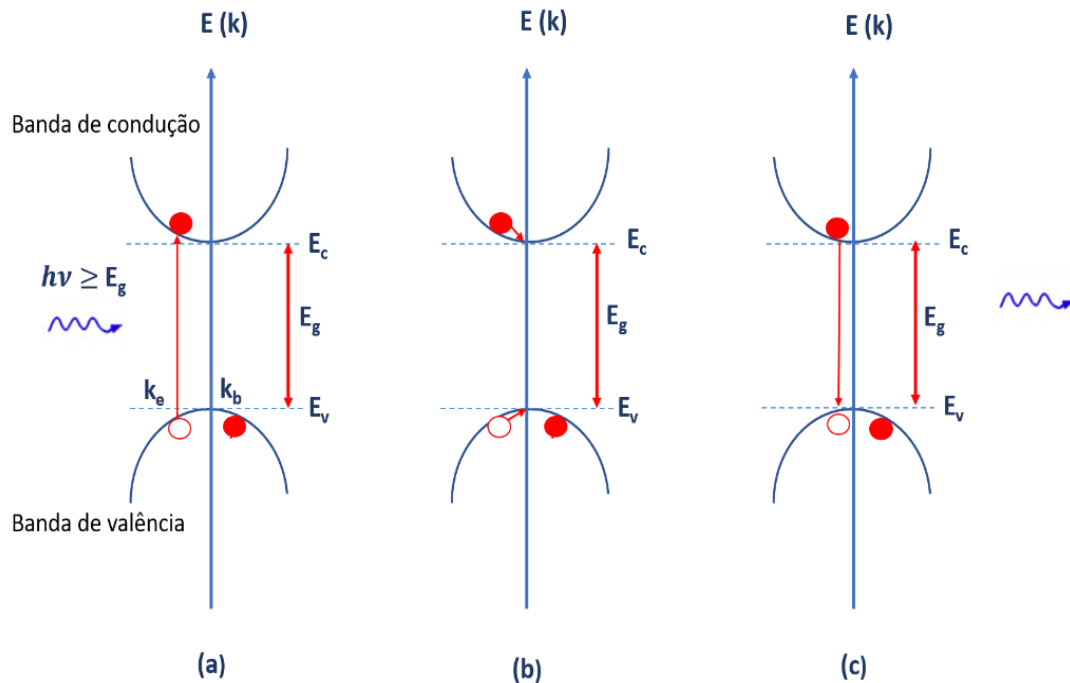
Em semicondutores quando um fóton de energia incidente  $h\nu$  supera a energia do gap, elétrons do material absorvem a energia dos fótons e podem passar a ocupar estados na banda de condução. O elétron excitado para a banda de condução tem o mesmo  $\vec{k}_e$  finito do

elétron removido da banda de valência, ou seja, o buraco criado tem vetor de onda  $\vec{k}_b = -\vec{k}_e$

152.

Na figura 5.3 podemos observar a transição banda-a-banda com as principais etapas do fenômeno de fotoluminescência (PL), sendo eles, a excitação, relaxação e recombinação.

**Figura 5.3:** Etapas do processo de fotoluminescência em semicondutores. (a) Excitação. (b) Relaxação e (c) Recombinação.



Fonte: Autor, 2019.

Na figura 5.3(a) os fótons com energia de excitação maior que a do gap ( $E_g$ ), entre as bandas de condução e valência são absorvidos pelos elétrons da amostra que passam a ocupar estados na banda de condução, criando um par elétron-buraco, nos semicondutores este par interage devido a força eletrostática de Coulomb e formam a quase partícula chamada de éxciton<sup>153</sup>.

Depois disso, figura 5.3(b), os elétrons por meio do processo de relaxação não radiativos decaem para o nível mais baixo do estado excitado onde parte da energia é dissipada por mecanismos, como, a dispersão de Coulomb<sup>154</sup> e a interação com fônons, que diminuem eficiência do fenômeno <sup>155</sup>.

No processo de recombinação, figura 5.3(c), os elétrons retornam para camada de valência recombinando-se ao buraco, emitindo um fóton com a variação de energia entre esses dois estados. A PL detecta os fótons resultantes decorrentes deste decaimento.

A PL não oferece riscos a estrutura dos materiais e torna possível o estudo e a análise de vários parâmetros experimentais derivados dos espectros, como simetria e altura dos picos, Largura à meia altura (FWHM), posição central do pico, detalhando os processos ópticos intrínsecos do material estudado, capazes de fornecer informações, como por exemplo, transições relacionadas a defeitos<sup>156</sup> e avaliação de interface<sup>157</sup> em semicondutores.

#### 5.4 Espectroscopia de Fotoluminescência e Raman em $\text{MoS}_2$

As espectroscopias Raman e de fotoluminescência revelam diferentes aspectos da estrutura de estado sólido de materiais 2D. Essas técnicas além de essenciais para a caracterização das propriedades físicas desses materiais, como a estrutura molecular dos níveis de energia e das ligações químicas, energias de gap, número de camadas e energias excitônicas, dentre outras, também são uma ferramenta de sonda das propriedades desses materiais quando submetidos a agentes externos de modo que, algumas propriedades, como a luminescência, possam ser controladas e aprimoradas afim de fornecer aplicações em nanoescala.

##### Fotoluminescência em $\text{MoS}_2$

O  $\text{MoS}_2$  assim como todos os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) tem sido alvo de diversos estudos, dentre outras propriedades também por exibir um gap de energia finito entre as suas bandas de energia, que dependem diretamente do número de camadas.

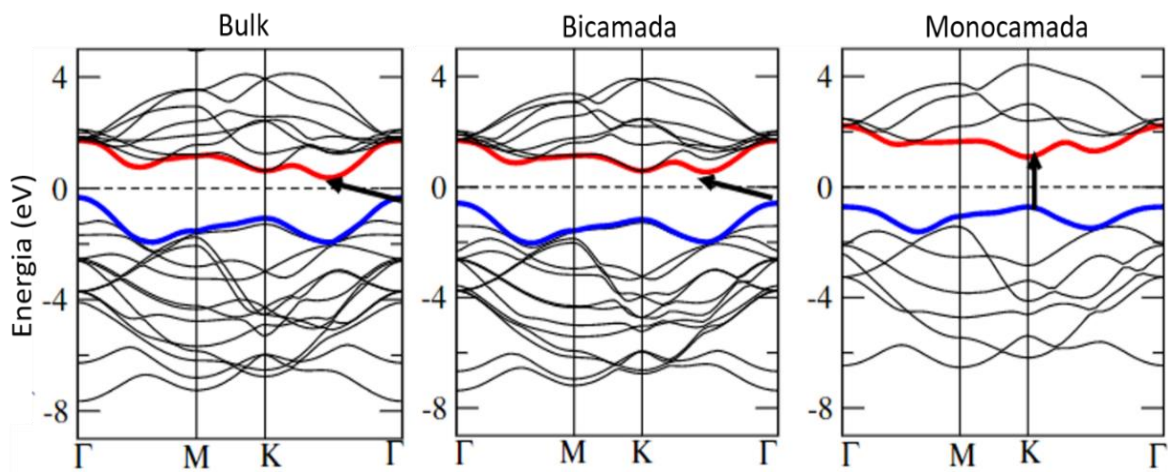
Quando o número de camadas diminui, a estrutura de bandas de energia altera-se devido aos efeitos de confinamento quântico, de modo que o gap de energia indireto no bulk passa a ser direto na monocamada. A figura 5.4 ilustra as bandas eletrônicas do  $\text{MoS}_2$  para o bulk, e diferentes números de camadas, obtidos por meio da teoria do funcional de densidade (DFT)<sup>158</sup>.

O bulk do  $\text{MoS}_2$  possui gap de energia indireto de 1,29eV e a monocamada possui gap direto de 1,9eV<sup>133</sup>. Este resultado pode ser comprovado com as medidas de



fotoluminescência. Que nos mostram a variação de energia eletrônica de transição de acordo com o número de camadas<sup>159</sup>. O bulk do material emite muito menos luz do que a monocamada de MoS<sub>2</sub>. Essa eficiência quântica de luminescência da monocamada aumenta com um fator de 10<sup>4</sup> com relação ao bulk<sup>133</sup>.

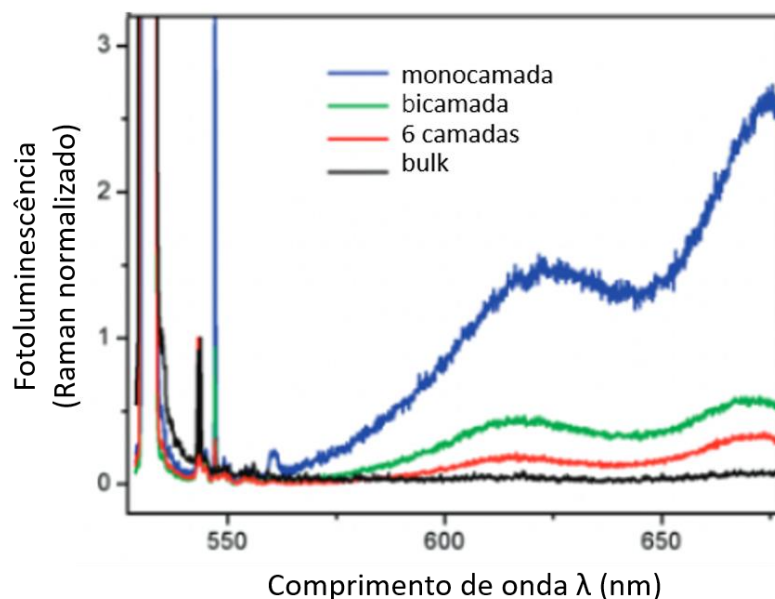
**Figura 5.4:** Estrutura de bandas eletrônicas do bulk, bicamada e monocamada de MoS<sub>2</sub>. As curvas em azul indicam o topo da banda de valência, e a curva vermelha indica o fundo da banda de condução. As linhas pontilhadas entre as bandas de valência e condução indicam o nível de Fermi. As setas em cada gráfico mostram o gap de energia da respectiva camada<sup>158</sup>.



Fonte: Adaptada da ref.<sup>158</sup>

No espectro de fotoluminescência do MoS<sub>2</sub>, os dois picos principais que se destacam em 627nm e 677nm aproximadamente, são referentes aos éxcitons B e A, respectivamente. Um éxciton é uma quasipartícula formada pela interação coulombiana entre estados de elétron e buraco num material. Na figura 5.5 podemos observar a correspondente alteração no espectro da fotoluminescência com a variação do número de camadas do MoS<sub>2</sub>.

**Figura 5.5:** Espectros da fotoluminescência para diferentes números de camadas de MoS<sub>2</sub>, normalizado pelo espectro Raman.



Fonte: Retirada da ref.<sup>159</sup>

Os picos A e B estão relacionados com as recombinações diretas dos pares elétrons-buracos no ponto K da zona de Brillouin. A diferença entre suas energias ocorre devido a divisão das linhas espectrais da banda de valência em consequência do acoplamento spin-órbita<sup>159</sup>.

Ao contrário do grafeno, que apresenta um gap de energia nulo<sup>160</sup>, a monocamada do MoS<sub>2</sub> apresentam um gap de energia bem maior que o do silício. Dessa forma este material representa um papel importante como um dos possíveis substitutos ao silício na aplicação industrial, trazendo a possibilidade de maior eficiência na transmissão de informações dentro de um sistema nos dispositivos optoeletrônicos<sup>125</sup>.

### Espectroscopia Raman em MoS<sub>2</sub>

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva e extremamente versátil para estudar as propriedades vibracionais de sólidos, líquidos, e até gases. Dessa forma, torna-se uma poderosa ferramenta na investigação dos 2D TMDs, pois além de informações ricas sobre as diferentes propriedades físicas e estruturais das amostras<sup>161; 162</sup>, também é amplamente utilizada como uma sonda para investigar as propriedades mecânicas, elétricas e ópticas<sup>163</sup>.

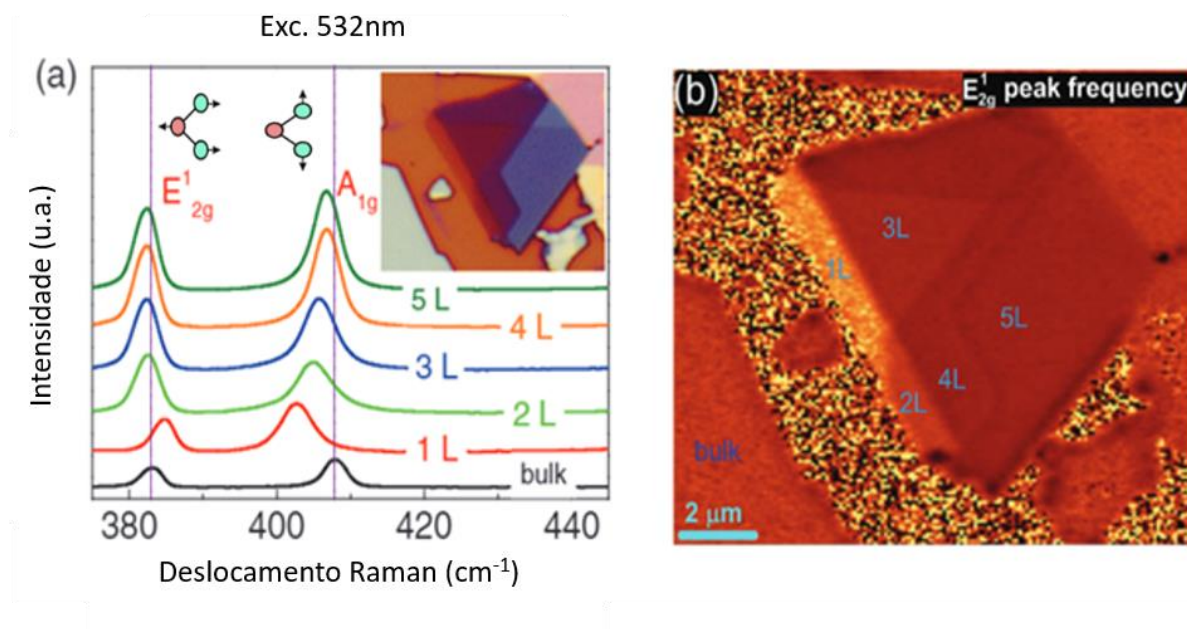
No MoS<sub>2</sub>, os espectros Raman fornecem uma maneira eficiente de identificação do número de camadas. Quando excitada por um laser com comprimento de onda de 532nm, as

monocamadas de MoS<sub>2</sub> possuem dois modos vibracionais ativos para o Raman, 383 cm<sup>-1</sup> ( $E_2^1$ ), que correspondem as vibrações no plano, e 408cm<sup>-1</sup> ( $A_1'$ ), relacionados às vibrações fora do plano.

Para o bulk, múltiplas camadas, o modo  $E_{2g}^1$  se refere à vibração oposta de dois átomos de S em relação ao átomo de Mo. O modo  $A_{1g}$  está associado à vibração fora no plano de apenas átomos de S em direções opostas<sup>164</sup>.

A figura 5.6(a) mostra os correspondentes espectros Raman para diferentes camadas de MoS<sub>2</sub> excitados por um laser de comprimento de onda de 532nm, as linhas verticais traçadas indicam as posições dos picos  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  do bulk de MoS<sub>2</sub>, e o quadro interno mostra a imagem óptica da amostra de MoS<sub>2</sub>. A figura 5.6(b) ilustra o mapa Raman detalhando os números de camadas de cada região na frequência do pico  $E_{2g}^1$ .

**Figura 5.6:** (a) Espectros Raman para diferentes números de camadas de MoS<sub>2</sub>. A janela interna de (a) mostra imagem óptica das camadas de MoS<sub>2</sub>. b) Mapa Raman com o pico de frequência  $E_{2g}^1$  e número de camadas em detalhes.



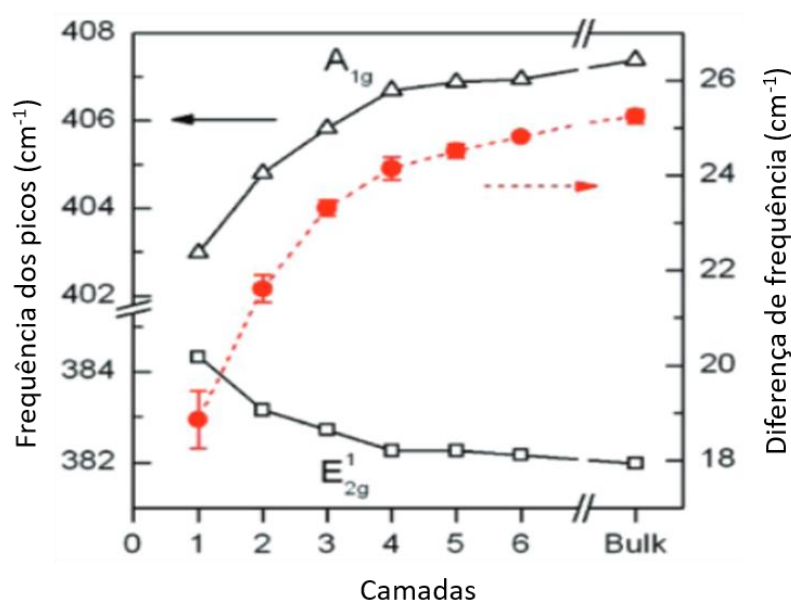
Fonte: Retirada da ref.<sup>164</sup>

As frequências dos picos no espectro Raman têm dependência no número de camadas como mostra a figura 5.6(a) o modo  $E_{2g}^1$  sofre um deslocamento para o vermelho (red shift), enquanto o modo  $A_{1g}$  sofre um deslocamento para o azul (blue shift) quando o número de camadas aumenta. O deslocamento do modo  $A_{1g}$  é consistente com o aumento das forças de

Van der Waals entre as camadas, no entanto, para explicar o deslocamento do modo  $E_{2g}^1$  é necessário considerar forças de Coulomb adicionais entre camadas<sup>165</sup>.

Lee e colaboradores<sup>165</sup> descreveram que o comportamento dos picos característicos das camadas de MoS<sub>2</sub> são descritos e a diferença entre as frequências desses picos característicos ( $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$ ) é determinada, estabelecendo o número de camadas do material, como mostra a figura 5.7.

**Figura 5.7:** Frequências dos picos ( $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$ ) Raman em função do número de camadas (triângulos e quadrados em preto). Em vermelho a subtração das frequências desses picos.



Fonte: Retirada da ref.<sup>165</sup>

A diferença entre os picos aumenta sucessivamente com o número das camadas variando de uma frequência de aproximadamente 19cm<sup>-1</sup> para a monocamada e de 25cm<sup>-1</sup> para o bulk como ilustra a figura 5.7.

Com a precisão na determinação do número de camadas por meio da espectroscopia Raman, a monitoração de efeitos induzidos em camadas individuais e bulks dos materiais lamelares se tornou uma ferramenta fundamental para entender as propriedades desses materiais e quantificar alterações via os mais diversos efeitos, tais como, dopagem química<sup>22</sup>, temperatura<sup>166; 167</sup>, influência do substrato<sup>21</sup>, pressão<sup>168</sup>, efeitos de carga<sup>169; 170</sup>.

Utilizando da espectroscopia Raman Chakraborty e colaboradores<sup>169</sup> monitoraram as mudanças nos espectros das camadas de MoS<sub>2</sub> quando dopadas eletrostaticamente por meio

de um transistor de efeito de campo (FET). Seus resultados mostram que a frequência do modo vibracional  $A_{1g}$  é mais sensível as alterações de efeitos de carga do que o modo  $E_{2g}^1$ .

Em comparação com os resultados de Chakraborty, Miller e colaboradores<sup>171</sup> perceberam que o efeito de carga pode ser demonstrado através da variação de baixas potências do laser sem a inserção de cargas. Essa variação na excitação induz uma mudança na frequência do modo  $A_{1g}$ , essa mudança induzida pela luz é interpretada como variações na densidade de carga devido a sensibilidade medida no modo  $A_{1g}$ .

Com base nesses resultados podemos observar que a energia do modo  $A_{1g}$  é sensível ao nível de dopagem e o modo  $E_{2g}^1$  mostra uma dependência muito menor da concentração de portadores tanto para a monocamada quanto para a bicamada, devido à renormalização do fônon<sup>169; 171</sup>.

## 5.5 Éxcitons em $\text{MoS}_2$

O éxciton é uma quasipartícula formada pela interação de um elétron e um buraco, uma vez que possuem cargas opostas, se relacionam entre si através da atração Coulomb. Os éxcitons resultam da fotoexcitação em semicondutores. Quando o material absorve um fóton, excita um elétron para a banda de condução deixando um buraco na banda de valência<sup>172</sup>.

Éxcitons em semicondutores bidimensionais (2D) exibem propriedades diferentes em comparação com o bulk desses semicondutores, devido os efeitos de confinamento. O efeito mais evidente é o aumento da energia de ligação do éxciton<sup>173</sup>.

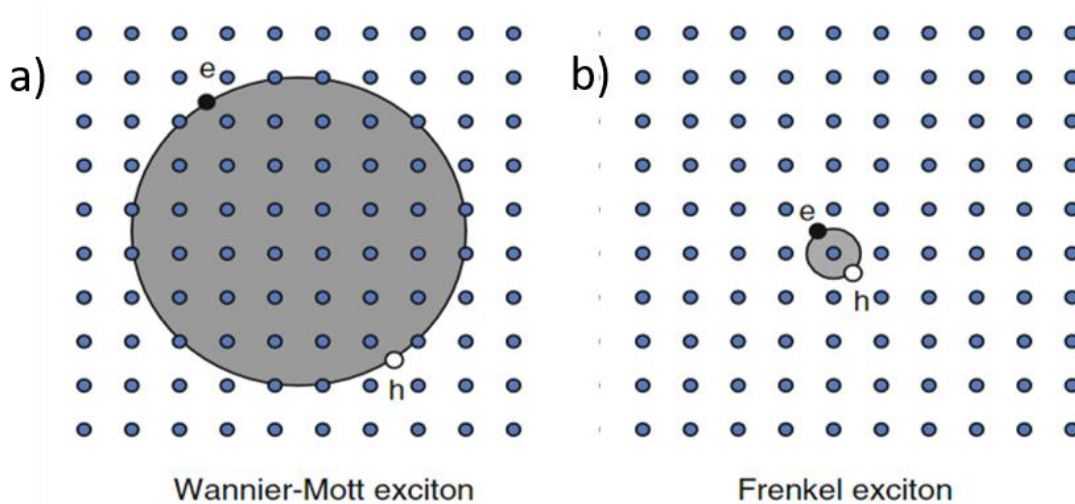
Em cristais semicondutores, a proteção dielétrica e a pequena massa efetiva de quase-partículas resultam em pequenas energias de ligação ao éxciton desprezíveis quando comparadas com as flutuações térmicas<sup>174</sup>. Por outro lado, em baixas dimensões, a forte interação de Coulomb e a triagem dielétrica reduzida fazem com que os éxcitons se liguem mesmo à temperatura ambiente com uma energia de ligação de centenas de meV que ditam as propriedades ópticas de materiais bidimensionais (2D)<sup>133</sup>.

Quanto ao valor da energia de ligação e da propagação da função de onda, os éxcitons podem ser classificados em dois tipos: Wannier-Mott e Frenkel<sup>175</sup>. Os éxcitons Wannier-

Mott<sup>176</sup> representam as interações com um grande raio, envolvendo várias células unitárias com uma alta constante dielétrica como ilustra a figura 5.8(a).

Os éxcitons de Frenkel<sup>177</sup>, correspondem a um par elétron-buraco, localizado em um único local de rede e predominam principalmente em gases raros sólidos e sólidos moleculares, como ilustra a figura 5.8(b). Assim, os éxcitons de Wannier-Mott podem ser vistos principalmente em temperaturas criogênicas, enquanto os de Frenkel são estáveis em condições de temperatura ambiente.

**Figura 5.8:** Representação esquemática dos éxcitons. A) Wannier-Mott e b) Frenkel



Fonte: adaptada da ref.<sup>175</sup>

No espectro de fotoluminescência do  $\text{MoS}_2$  o acoplamento spin-órbita divide as bandas espectrais na camada de valência, gerando duas energias excitônicas, comumente chamadas de éxciton A (banda de valência mais alta; menor energia) e B (banda de valência mais baixa, energia mais alta).

Um estado ligado de um éxciton (A) pode ser formado com um elétron ou um buraco adicionado. Esses estados de três partículas são conhecidos como trions e podem ser positivos (dois buracos e um elétron) ou negativos (dois elétrons e um buraco) a depender do estado ligado.

Os estudos relacionados a esses estados excitônicos em semicondutores chamam a atenção de teóricos e experimentais em diferentes sistemas, como por exemplo, em poços quânticos<sup>178</sup>. Eles também foram observados em experimentos recentes de fotoluminescência em monocamada  $\text{MoS}_2$ , onde a energia de ligação encontrada do trion são

cerca de uma a duas ordens de magnitude maiores que a energia de ligação de trions em poços quânticos de GaAs,<sup>170</sup>.

Alterações nos estados excitônicos foram mostradas nos estudos de Mouri e colaboradores<sup>22</sup>, onde a dopagem química da monocamada de  $\text{MoS}_2$  estabelece uma modulação da fotoluminescência do material via controle de éxcitons e trions associados ao espectro, com o aumento da dopagem química. Este método permite o controle das propriedades ópticas do material ao passo que a dopagem química aumenta, a intensidade do espectro também aumenta. Com a dopagem a intensidade do excíton neutro aumenta gradativamente, ao mesmo tempo a intensidade do trion diminui. Este comportamento é semelhante à mudança espectral da PL induzida pela aplicação de tensões em transistores de efeito de campo (FET)<sup>170</sup>.

Percebemos que essas características excitônicas podem aparecer através de vários mecanismos externos, tais como, ativação eletrostática<sup>20</sup>, dopagem química<sup>22</sup>, dentre outros<sup>23; 24</sup> que podem ser mensurados na tentativa de controle e modificação das propriedades nos TMDCs tidos como essenciais para o desenvolvimento dos dispositivos atuais. Desta forma, a exposição das camadas de  $\text{MoS}_2$  ao laser podem fornecer informações importantes das propriedades excitônicas presentes neste material, constituindo uma alternativa importante para aprimorar o desempenho e prever sua resposta após a incorporação nos dispositivos eletrônicos e ópticos.

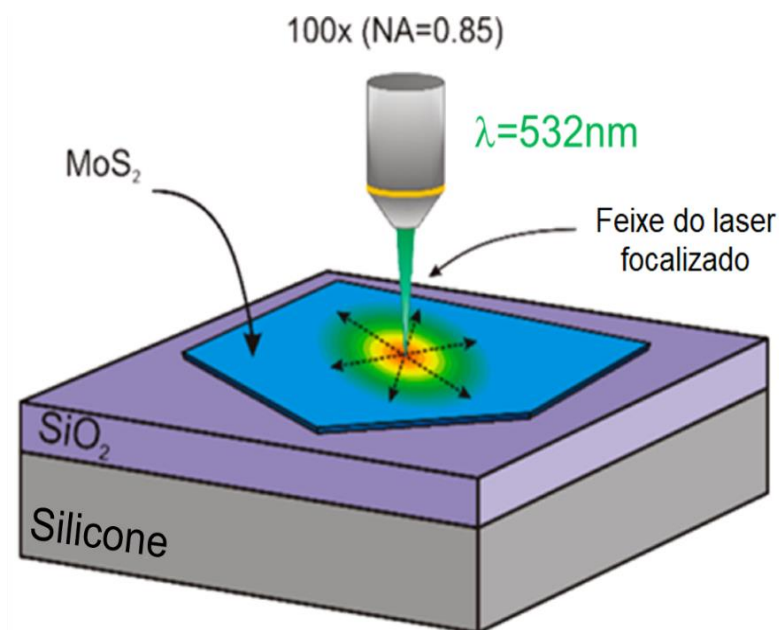
## 5.6 Procedimento Experimental

Mono e bicamadas de  $\text{MoS}_2$  foram obtidas através esfoliação mecânica do floco de  $\text{MoS}_2$ , depositados em substratos  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  e ITO de 300 nm utilizando fita adesiva. Microscopia óptica e espectroscopia Raman foram utilizadas para localizar e identificar as mono e bicamadas do material.

As medidas dos espectros Raman e PL foram realizadas em temperatura ambiente usando um espectrômetro Xplora (Horiba) acoplados a um microscópio óptico (Olympus), utilizando uma objetiva com ampliação de 100x (Nikon), distância de trabalho 6,5mm e abertura numérica de 0,85. O laser de estado sólido bombeado por diodo, com comprimento de onda de 532 nm foi utilizado com potência de excitação constante para o registro dos

espectros. A figura 5.9 ilustra a configuração simplificada do experimento para obtenção dos espectros.

**Figura 5.9:** Ilustração do experimento realizado. O feixe do laser de 532nm é focalizado na região de interesse do  $\text{MoS}_2$ , para obtenção dos espectros.



Fonte: Autor, 2019

As medidas de Raman e PL foram realizadas mantendo o laser exposto a amostra. A potência usada para a excitação foi de 1 mW de densidade de potência correspondente a  $1,27 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ . Os espectros foram registrados em função do tempo de exposição, a cada minuto um espectro era gravado, num total de 20 minutos.

## 5.7 Resultados e Discussões

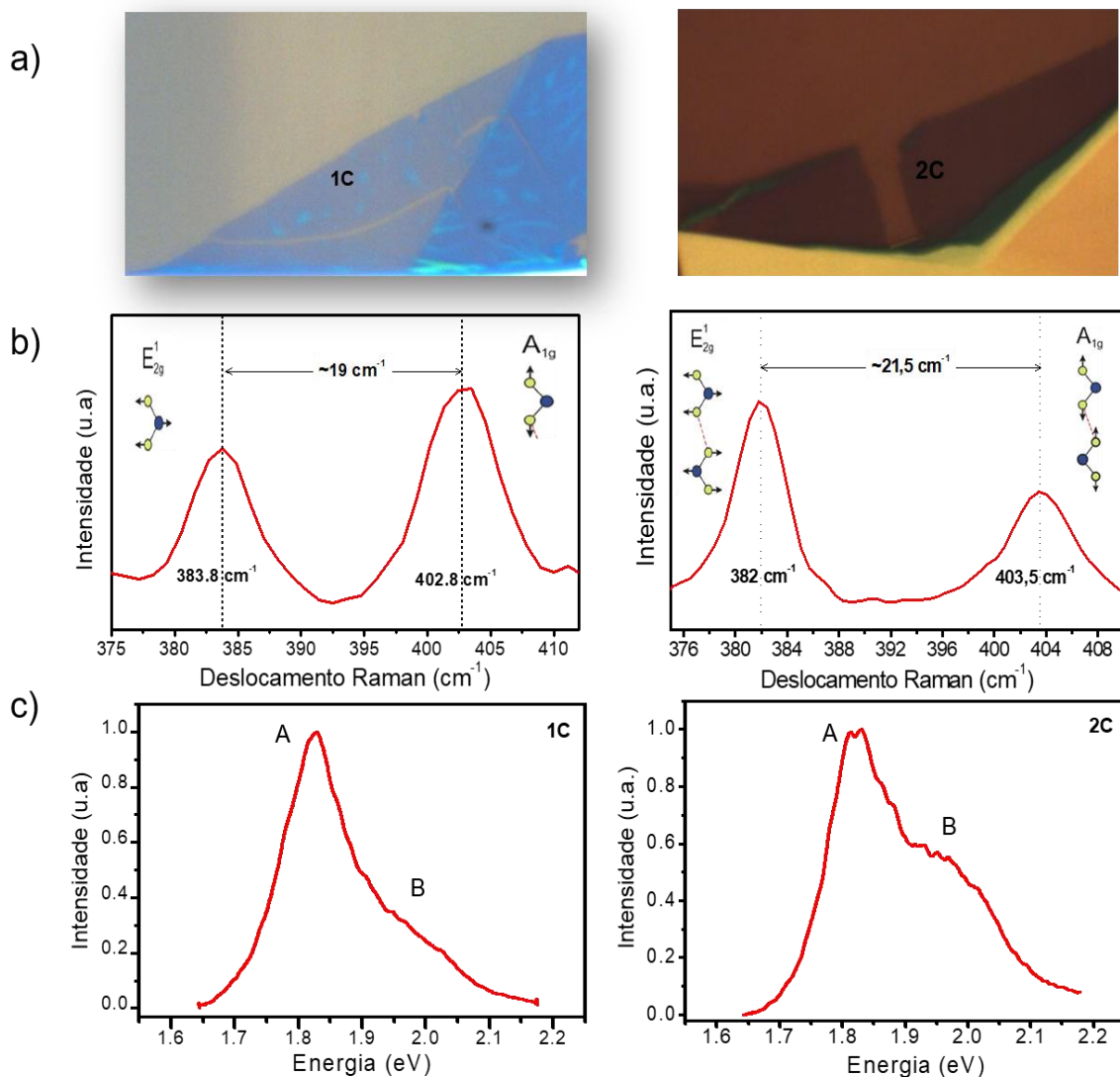
Nesta seção apresentaremos os resultados das medidas espectroscópicas de Raman e fotoluminescência dos efeitos fotoinduzidos por um laser com potência constante em camadas de  $\text{MoS}_2$ .

A figura 5.10(a) mostra as imagens ópticas típicas do  $\text{MoS}_2$  onde foram realizadas o experimento para a monocamada (1c) e bicamada (2c). Os espectros Raman das amostras são mostrados na figura 5.10(b). A diferença de frequência entre os modos vibracionais no plano  $E'_{2g}$  ( $\sim 383 \text{ cm}^{-1}$ ) e fora do plano  $A_{2g}$  ( $\sim 403 \text{ cm}^{-1}$ ) no espectro Raman dependem do número de camadas.



A diferença de frequências para os dois modos é ilustrada na figura 5.10(b), sendo de  $19\text{ cm}^{-1}$  para 1c-MoS<sub>2</sub>,  $21.5\text{ cm}^{-1}$  para 2c- MoS<sub>2</sub>. A figura 5.10(c) mostra os espectros de fotoluminescência das amostras estudadas, em que os picos A e B são correspondentes as transições excitônicas nos pontos K e K' da zona de Brillouin estes resultados são consistentes com a literatura<sup>159; 165</sup>.

**Figura 5.10:** (a) Imagens óticas de dissulfeto de molibdênio mecanicamente esfoliado. (b) Espectros Raman em MoS<sub>2</sub> mostrando os principais modos vibracionais e a diferença de frequência entre eles. (c) Espectros de fotoluminescência do MoS<sub>2</sub> evidenciando as principais transições diretas. Para monocamada (1c coluna da esquerda) e bicamada (2c coluna da direita).

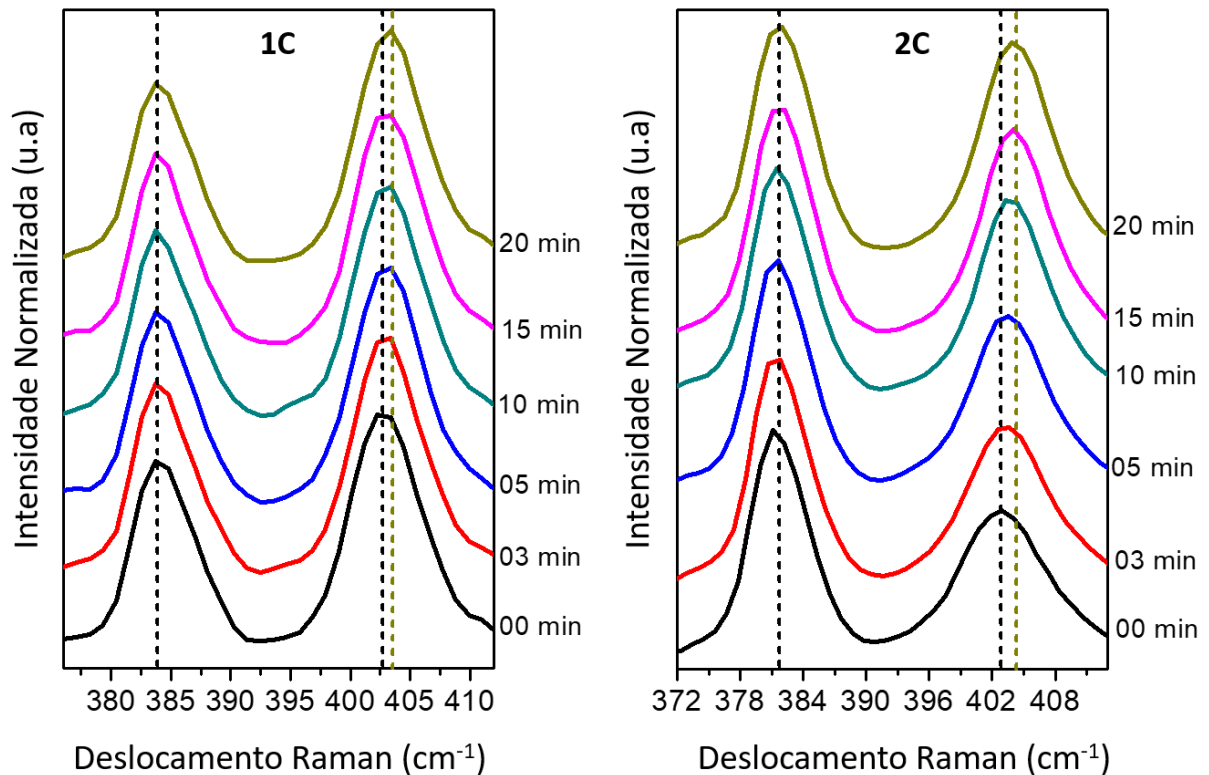


Fonte: Autor, 2019

Com as medidas de espectroscopia Raman a evolução dos espectros da monocamada e bicamada em função do tempo de exposição ao laser foram avaliados. Com o aumento do tempo de exposição do laser nas camadas de MoS<sub>2</sub>, a frequência do modo vibracional  $A_{1g}$

aumenta, enquanto a do modo  $E_{2g}^1$  sugere um comportamento menos sensível a essa exposição a luz do laser, sua frequência permanece quase inalterada. Este comportamento foi observado para a mono e bicamada do MoS<sub>2</sub> em nosso experimento, como mostra a figura 5.11.

**Figura 5.11:** Evolução dos espectros Raman em função do tempo de exposição ao feixe de excitação. a) monocamada de MoS<sub>2</sub>. b) bicamada de MoS<sub>2</sub>.



Fonte: Autor, 2019

Na literatura esse comportamento sensível do modo  $A_{1g}$  à densidade de carga ocorre devido à renormalização dos fônons em camadas de MoS<sub>2</sub> por meio de dispositivos FET, introduzindo uma dopagem eletrônica<sup>169</sup>. O modo  $A_{1g}$  está associado às vibrações fora do plano, que são mais sensíveis a interações com o ambiente, como a exposição ao laser e a densidade de cargas. Fomos capazes de observar esse comportamento quando as camadas de MoS<sub>2</sub> foram expostas ao laser sem qualquer contato elétrico.

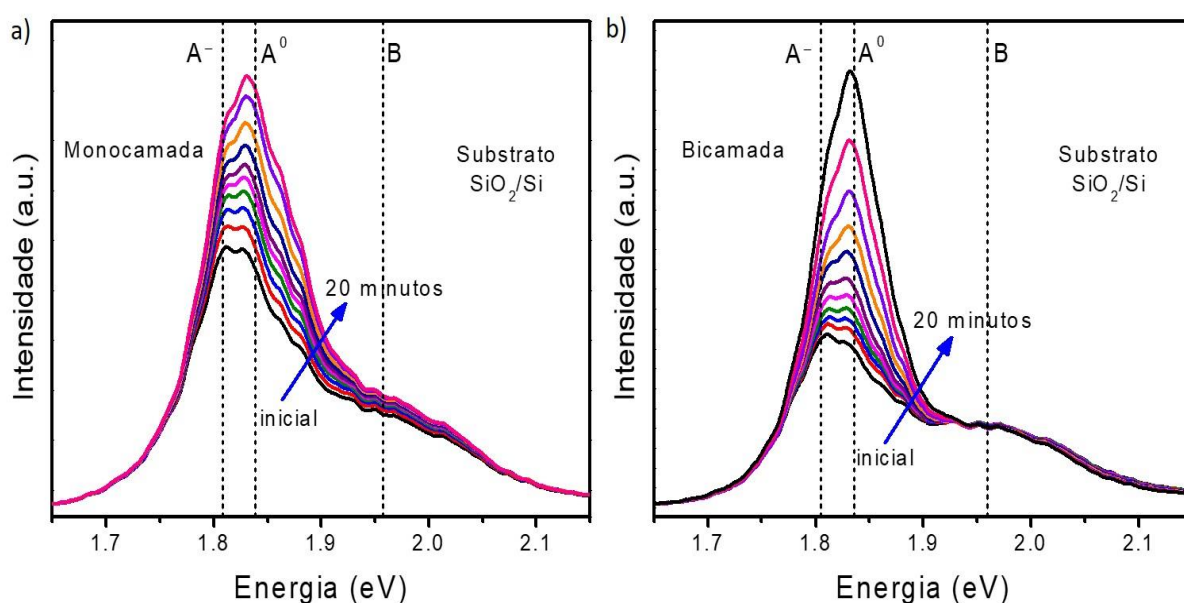
Dessa forma o efeito de fotocarregamento é comprovado pela espectroscopia Raman, observado em comparação com a sensibilidade do modo  $A_{1g}$  à densidade de carga em estudos com medições dependentes de voltagem. Em nosso experimento, com a exposição das camadas de MoS<sub>2</sub> a luz, uma mudança na densidade do portador de carga sem qualquer

contato elétrico pode ser notada. Conforme o aumento do número de onda do modo vibracional  $A_{1g}$  com a irradiação do laser, figuras 5.11.

Assim passamos a investigar o comportamento da PL para a monocamada e bicamada e conseqüentemente a análise da atuação dos éxcitons e trions associados ao espectro de fotoluminescência das camadas em questão. Na figura 5.12 podemos observar, a evolução dos espectros de fotoluminescência para a mono e bicamadas de  $\text{MoS}_2$ .

**Figura 5.12:** Evolução de 20 espectros de fotoluminescência colhidos a cada minuto de exposição ao laser.

A) Monocamada. B) Bicamada.



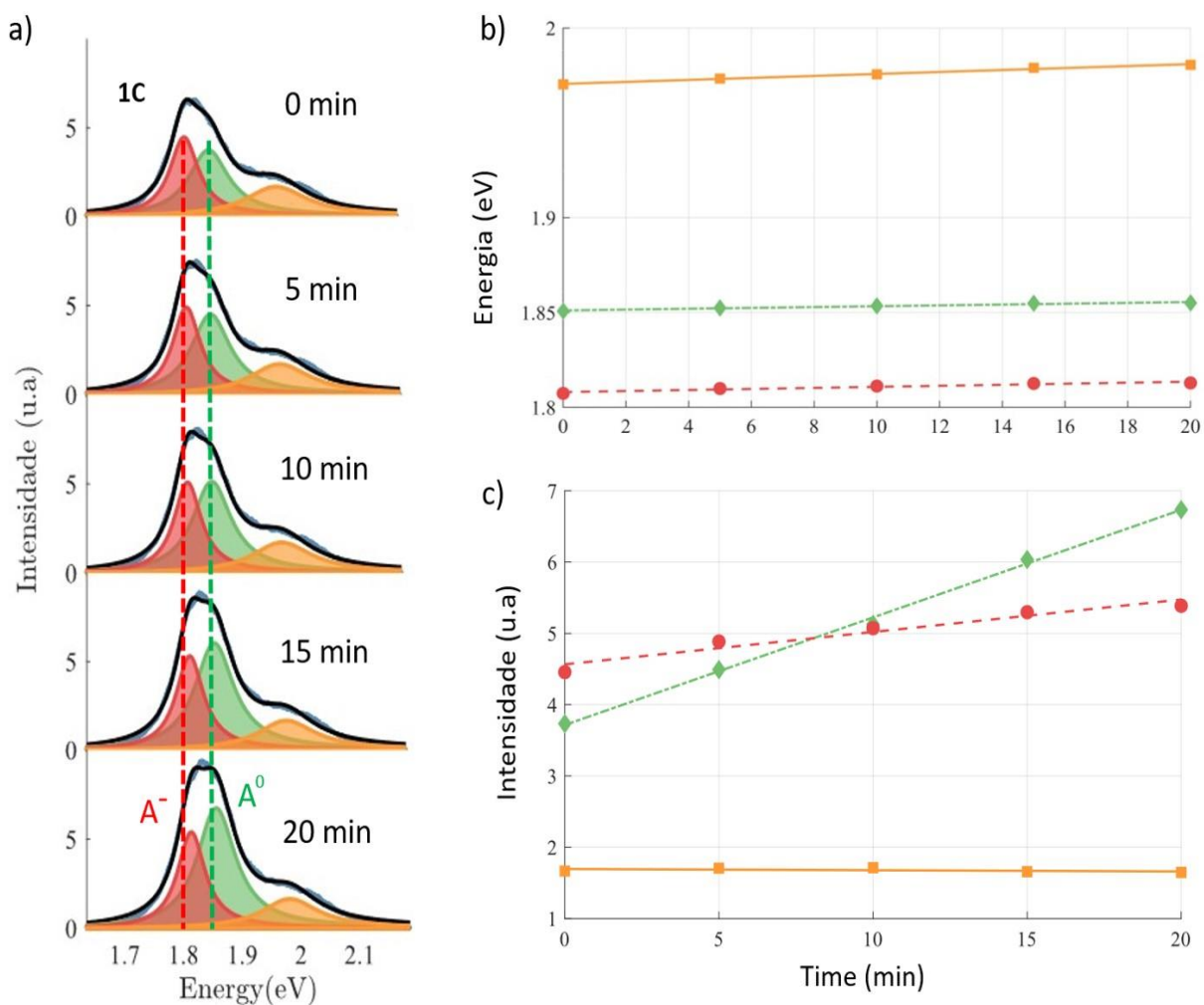
Fonte: Autor, 2019

Na figura 5.12 é mostrada a evolução temporal dos espectros PL para a mono e bicamada de  $\text{MoS}_2$  no substrato  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  de 300 nm. A banda espectral em torno de 1.82 eV é composta pela contribuição do trion carregado negativamente ( $A^-$ ) e do éxciton neutro ( $A^0$ ).

Com o aumento do tempo de exposição à irradiação do laser, os espectros passam a ser dominados pela contribuição do éxciton neutro  $A^0$  com relação a contribuição do trion  $A^-$ , em 20 minutos, há total domínio do éxciton  $A^0$ , como indicado pelas linhas tracejadas verticais.

A figura 5.13 mostra que os resultados individuais de intensidade e energia, das bandas espectrais deconvoluídas em  $A^-$ ,  $A^0$ , e B em função do tempo de exposição ao laser a monocamada de  $\text{MoS}_2$ .

**Figura 5.13:** Evolução de 20 espectros de PL para a monocamada de MoS<sub>2</sub>. A) A banda espectral em torno do éxciton A foi deconvolvida com o tempo. B) Energia de A<sup>-</sup> e A<sup>0</sup> com relação ao tempo de exposição ao laser. c) Intensidade de A<sup>-</sup> e A<sup>0</sup> com relação ao tempo de exposição.



Fonte: Autor, 2019

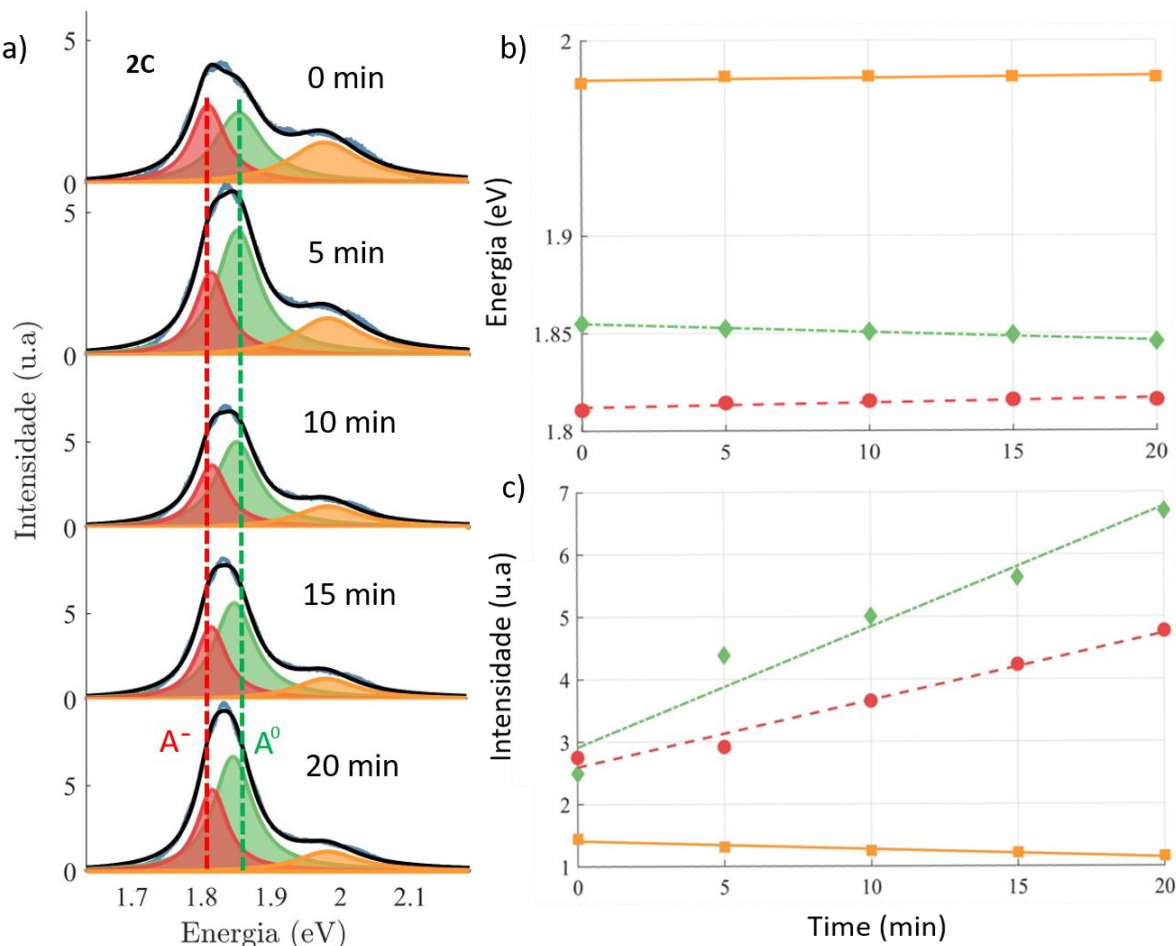
Com os ajustes que são compostos por três Lorentzianas foi possível determinar a contribuição de intensidade de cada um dos picos associados ao espectro como ilustra a figura 5.13(c). Com esse resultado percebemos que as posições de pico PL para A<sup>-</sup>, A<sup>0</sup> mudam com o tempo de exposição ao laser como indicado pelas linhas tracejadas verticais mostradas no gráfico (figura 5.13a).

O espectro inicial (em 0 min) é dominado pela intensidade do pico do trion (A<sup>-</sup>) em 1.840 eV, e uma banda menor associada ao éxciton A<sup>0</sup> em 1.865 eV (figura 5.13a). No estágio, após 10 min de exposição, a intensidade de A<sup>-</sup> continua a aumentar, mas sua contribuição para a banda espectral é menor que a do éxciton A<sup>0</sup> que permanece como contribuição mais relevante para a banda espectral até o último minuto de exposição ao laser monitorado. Cabe

ressaltar que leva cerca de 1 h para o espectro PL voltar a inicial (0 min) com domínio do trion  $A^-$  após o laser ser desligado.

A deconvolução dos picos também foi realizada na bicamada e as energias e intensidades dos picos individuais podem ser observados na figura 5.14.

**Figura 5.14:** Evolução de 20 espectros de PL para a bicamada de  $\text{MoS}_2$ . A) A banda espectral em torno do éxciton A foi deconvolvida com o tempo. B) Energia de  $A^-$  e  $A^0$  com relação ao tempo de exposição ao laser. c) Intensidade de  $A^-$  e  $A^0$  com relação ao tempo de exposição.



Fonte: Autor, 2019

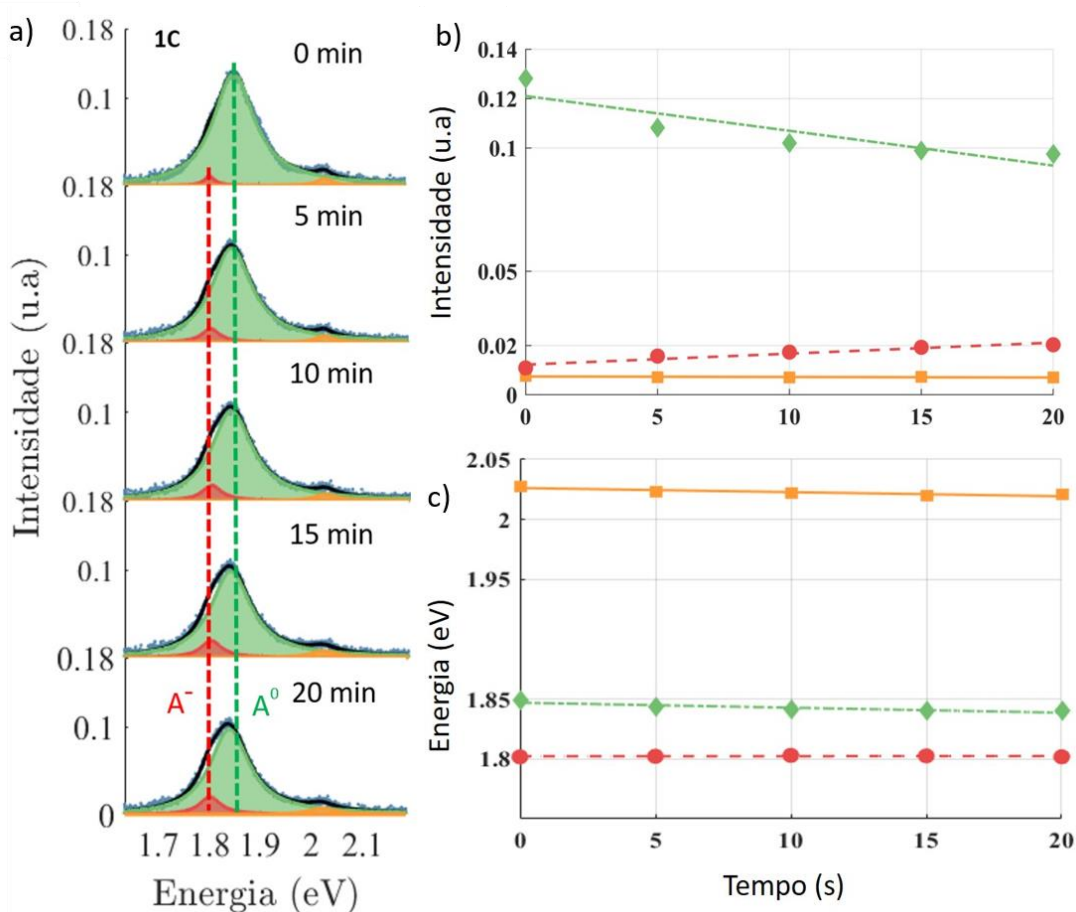
O comportamento identificado para monocamada também se repete para bicamada, as intensidades dos picos aumentam no decorrer do tempo e o domínio da intensidade do trion  $A^-$  em 0 min é logo superado pela contribuição do éxciton  $A^0$ , como ilustra as figura 5.14(c).

Os resultados obtidos com as medidas de Raman (figura 5.11) e fotoluminescência (figura 5.13 e 5.14) em função do tempo de exposição ao laser indicam um comportamento

semelhante com as medições Raman e PL em MoS<sub>2</sub> dopadas eletrostaticamente usando um dispositivo de efeito de campo em substrato SiO<sub>2</sub><sup>170; 171</sup>, porém sem nenhum contato elétrico.

O experimento também foi realizado com a monocamada esfoliada em um substrato condutor de óxido de índio-estanho (ITO) e na figura 5.15. podemos observar a evolução dos espectros de fotoluminescência para a monocamada de MoS<sub>2</sub> nesse substrato, com relação ao tempo como ilustra a figura 5.15(a). A banda espectral em torno do éxciton A foi deconvolvida no trion A<sup>-</sup> e éxciton neutro A<sup>0</sup>, seus respectivos valores de intensidade e energia foram registrados a cada minuto para cada quasipartícula que compõe o espectro como mostra a figura 5.15 (b) e (c).

**Figura 5.15:** Evolução de 20 espectros de PL para a monocamada de MoS<sub>2</sub> no substrato de ITO. A) A banda espectral em torno do éxciton A foi deconvolvida com o tempo. B) Energia de A<sup>-</sup> e A<sup>0</sup> com relação ao tempo de exposição ao laser. c) Intensidade de A<sup>-</sup> e A<sup>0</sup> com relação ao tempo de exposição.



Fonte: Autor, 2019

Cada medição de PL foi realizada com exposição constante ao laser, durante cada minuto de exposição, para investigar detalhadamente como o comportamento dos espectros

de PL que é afetado pela modulação na densidade de elétrons através de locais de armadilhas artificiais que são induzidos pela exposição à energia do laser.

Na figura 5.15, o substrato de ITO influencia as interações ópticas e eletrônicas da monocamada de MoS<sub>2</sub>, e podemos observar isso claramente quando comparamos os picos de PL com a figura 5.13, no substrato de SiO<sub>2</sub>, resultando em uma menor intensidade de fotoluminescência, também observamos um aumento simultâneo na intensidade dos éxcitons associados A<sup>-</sup> e A<sup>0</sup>. No momento inicial, a 0 min, a contribuição do éxciton A<sup>0</sup> para a banda espectral A é menor que a do A<sup>-</sup>.

Devido à alta relação superfície-volume, o aprisionamento de carga proveniente de defeitos na interface MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> é um fenômeno inevitável que pode causar histerese elétrica<sup>179</sup>. As propriedades físicas elementares do filme atômico fino são influenciadas pela interação com o substrato e podemos perceber isso com os diferentes comportamentos dos picos associados à banda espectral em cada substrato utilizado em nosso trabalho.

Com as emissões de éxciton neutro e éxciton carregado diferentes em cada substrato, a seleção de substrato adequado determina as diferentes quantidades de carga na monocamada MoS<sub>2</sub>. Com o substrato SiO<sub>2</sub>/Si temos uma introdução maior na quantidade de dopagem, sugerindo que mais trions sejam formados em comparação aos éxcitons neutros, enquanto o ITO, sendo um material condutor, pode induzir uma dopagem eletrônica na monocamada de MoS<sub>2</sub> que pode ser mostrado através da razão de intensidade de emissão entre A<sup>-</sup> e A<sup>0</sup>.

Sugerimos que, devido às fortes flutuações potenciais induzidas pelas armadilhas de carga, localizadas principalmente na interface MoS<sub>2</sub>-substrato, teriam um impacto direto não apenas no transporte, mas também na resposta do sistema a vários estímulos, incluindo a luz em um sistema 2D, pois os éxcitons alteram seus estados de carga e exibem diferentes respostas ópticas quando cargas adicionais são introduzidas no sistema<sup>179</sup>.

O éxciton neutro A<sup>0</sup> é o estado fundamental de um sistema neutro e os trions A<sup>-</sup> são formados pela ligação do éxciton neutro a um elétron livre. Os trions são formados na presença de cargas excessivas, que, portanto, controlam diretamente a intensidade da emissão do trion<sup>21</sup>. Assim, a exposição à luz com variação de tempo modula a concentração relativa de trions e éxcitons neutros nas camadas MoS<sub>2</sub>, ao passo que a recombinação do

éxciton  $A^0$  é dominante resultado dos estados de armadilha induzida, a intensidade do pico dos trions  $A^-$  também aumentam sugerindo esse excesso de carga com o aumento do tempo de exposição a luz.

Desta forma encontramos em nosso trabalho um deslocamento Raman induzido por laser da energia do modo  $A_{1g}$ . A partir de uma comparação com medições feitas em dispositivos MoS<sub>2</sub> mono e bicamada controlados eletrostaticamente, em que foram relatados para uma monocamada de MoS<sub>2</sub> que a energia do modo  $A_{1g}$  é sensível ao nível de doping devido à renormalização do fônon<sup>124;125</sup>, interpretamos o deslocamento induzido pela luz como uma alteração na densidade dos portadores de carga através de um efeito fotoinduzido.

Percebemos que a luz induz um fotocarregamento e altera a densidade de portadores de carga em camadas de MoS<sub>2</sub> em condições ambiente, pois o comportamento medido é semelhante à alteração espectral da PL induzida pela inserção de carga em dispositivos FET<sup>169;170</sup> e dopagem química<sup>22</sup>.

Com isso os espectros da mono e bicamada podem ser sintonizáveis a partir do tempo de exposição ao laser sem a necessidade de contatos elétricos ou dopagem química. Quantificar e entender essas alterações nesses materiais permite um controle maior de suas propriedades para direta aplicação em novos dispositivos.



## 6 CONCLUSÃO

Em conclusão, neste trabalho fomos capazes de demonstrar a eficiência das técnicas de AFM, de espectroscopia Raman e de Fotoluminescência na análise e detecção de efeitos induzidos em amostras vítreas e materiais bidimensionais, como o MoS<sub>2</sub>. Essas técnicas permitiram uma análise detalhada das mudanças morfológicas e eletrônicas causadas pela exposição à radiação, fornecendo informações importantes sobre fenômenos físicos em nanoescala quando expostos a radiação eletromagnética.

No estudo das amostras vítreas de As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> a técnica de AFM possibilitou monitorar o deslocamento da superfície devido os efeitos fotoinduzidos, através de medições dos deslocamentos em função do tempo. A técnica é capaz de detectar deformações superficiais em nanoescala com precisão e permitiu a investigação precisa da topografia e da dinâmica da fotoexpansão permanente em vidros de As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Através dessa técnica, foi possível distinguir de forma clara as dinâmicas transitórias e permanentes da fotoexpansão, confirmando a existência de uma contribuição não térmica para a expansão permanente, algo que foi corroborado por simulações numéricas.

Com essa técnica, também avaliamos de forma direta as deformações elásticas em vidros teluretos induzidas por laser. Os resultados mostram uma excelente correlação entre as medidas de AFM e a absorbância dos vidros dopados com Er<sup>3+</sup>, o que comprova a eficácia do método para caracterização desses materiais com propriedades termoelásticas. Esses resultados são relevantes para entender não apenas a dinâmica morfológicas do material, mas também para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos, onde o controle de suas propriedades é essencial para o seu aperfeiçoamento.

Como perspectivas para trabalhos futuros, podemos conciliar as medidas de AFM resolvidas no tempo e as medidas das técnicas fototérmicas em sólidos, como por exemplo, lente térmica e espelho térmico, sensíveis a absorção óptica e capazes de detectar as alterações promovidas na superfície e nas propriedades termo-ópticas do material. Essas técnicas em conjunto poderiam avaliar, por exemplo, a distribuição de temperatura no material, possíveis alterações nas suas propriedades ópticas e na sua eficiência energética.

Em outro trabalho, conseguimos mostrar que a densidade dos portadores de carga nas camadas de MoS<sub>2</sub> é alterada quando expostas a irradiação do laser. Observou-se com a espectroscopia Raman, que o modo vibracional A<sub>1g</sub> é particularmente sensível à densidade de portadores de carga, indicando que a exposição contínua ao laser afeta diretamente as propriedades optoeletrônicas do material. Esse efeito foi confirmado pelas medições de fotoluminescência, que mostraram que o efeito fotoinduzido de exposição prolongada ao laser modula a intensidade de excítons e trions, sem a necessidade de contatos elétricos.

Desta forma, fornecemos uma vantagem significativa na possibilidade de mensurar e alterar as propriedades de materiais bidimensionais, demonstrando que sem o uso de dopagem química ou aplicação de potencial elétrico, é possível modular as emissões excitônicas controlando o tempo de exposição à luz. As técnicas espectroscópicas, em combinação com AFM, mostraram ser ferramentas poderosas para a caracterização desses materiais, podendo abrir novas oportunidades para o desenvolvimento de dispositivos inovadores e eficientes.

Como possibilidades para estudos futuros podemos analisar os efeitos da exposição a luz em outros materiais bidimensionais, avaliando o efeito causado por diferentes fontes de excitação, de modo a relacionar o pronunciamento do efeito de fotocarregamento com a energia da fonte de excitação utilizada.

## REFERÊNCIAS

- 1 BIALKOWSKI, S. **Photothermal spectroscopy methods for chemical analysis**. John Wiley & Sons, 1996. ISBN 0471574678.
- 2 ALMOND, D. P.; PATEL, P.; PATEL, P. **Photothermal science and techniques**. Springer Science & Business Media, 1996. ISBN 0412578808.
- 3 BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. Atomic force microscope. **Physical review letters**, v. 56, n. 9, p. 930, 1986.
- 4 SOUZA, S. et al. Direct measurement of photo-induced nanoscale surface displacement in solids using atomic force microscopy. **Optical Materials**, v. 48, p. 71-74, 2015. ISSN 0925-3467.
- 5 HAPALA, P. et al. Mechanism of high-resolution STM/AFM imaging with functionalized tips. **Physical Review B**, v. 90, n. 8, p. 085421, 2014.
- 6 RUGAR, D. et al. Magnetic force microscopy: General principles and application to longitudinal recording media. **Journal of Applied Physics**, v. 68, n. 3, p. 1169-1183, 1990. ISSN 0021-8979.
- 7 PUTMAN, C. et al. Viscoelasticity of living cells allows high resolution imaging by tapping mode atomic force microscopy. **Biophysical journal**, v. 67, n. 4, p. 1749-1753, 1994. ISSN 0006-3495.
- 8 MILLER, J. et al. Effect of roughness as determined by atomic force microscopy on the wetting properties of PTFE thin films. **Polymer Engineering & Science**, v. 36, n. 14, p. 1849-1855, 1996. ISSN 0032-3888.
- 9 WONG, E. W.; SHEEHAN, P. E.; LIEBER, C. M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. **Science**, v. 277, n. 5334, p. 1971-1975, 1997. ISSN 0036-8075.
- 10 HENDERSON, E.; HAYDON, P.; SAKAGUCHI, D. Actin filament dynamics in living glial cells imaged by atomic force microscopy. **Science**, v. 257, n. 5078, p. 1944-1946, 1992. ISSN 0036-8075.
- 11 GIRIDHARAGOPAL, R. et al. Submicrosecond time resolution atomic force microscopy for probing nanoscale dynamics. **Nano letters**, v. 12, n. 2, p. 893-898, 2012. ISSN 1530-6984.

- <sup>12</sup> HAIN, N. et al. Surface nanobubbles studied by time-resolved fluorescence microscopy methods combined with AFM: The impact of surface treatment on nanobubble nucleation. **Langmuir**, v. 32, n. 43, p. 11155-11163, 2016. ISSN 0743-7463.
- <sup>13</sup> COFFEY, D. C.; GINGER, D. S. Time-resolved electrostatic force microscopy of polymer solar cells. **Nature materials**, v. 5, n. 9, p. 735-740, 2006. ISSN 1476-4660.
- <sup>14</sup> FLAMMER, J.; MOZAFFARIEH, M.; BEBIE, H. **Basic Sciences in Ophthalmology: Physics and Chemistry**. Springer Science & Business Media, 2013. ISBN 3642322611.
- <sup>15</sup> FAUCHET, P. M.; CAMPBELL, I. H. Raman spectroscopy of low-dimensional semiconductors. **Critical Reviews in Solid State and Material Sciences**, v. 14, n. S1, p. s79-s101, 1988. ISSN 1040-8436.
- <sup>16</sup> NOVOSELOV, K. et al. Two-dimensional atomic crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 102, n. 30, p. 10451-10453, 2005. ISSN 0027-8424.
- <sup>17</sup> KANE, C. L.; MELE, E. J. Quantum spin Hall effect in graphene. **Physical review letters**, v. 95, n. 22, p. 226801, 2005.
- <sup>18</sup> WANG, Q. H. et al. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. **Nature nanotechnology**, v. 7, n. 11, p. 699, 2012. ISSN 1748-3395.
- <sup>19</sup> EDA, G. et al. Photoluminescence from chemically exfoliated MoS<sub>2</sub>. **Nano letters**, v. 11, n. 12, p. 5111-5116, 2011. ISSN 1530-6984.
- <sup>20</sup> ROSS, J. S. et al. Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor. **Nature communications**, v. 4, p. 1474, 2013. ISSN 2041-1723.
- <sup>21</sup> LI, Y. et al. Photoluminescence of monolayer MoS<sub>2</sub> on LaAlO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> substrates. **Nanoscale**, v. 6, n. 24, p. 15248-15254, 2014.
- <sup>22</sup> MOURI, S.; MIYAUCHI, Y.; MATSUDA, K. Tunable photoluminescence of monolayer MoS<sub>2</sub> via chemical doping. **Nano letters**, v. 13, n. 12, p. 5944-5948, 2013. ISSN 1530-6984.
- <sup>23</sup> HUI, Y. Y. et al. Exceptional tunability of band energy in a compressively strained trilayer MoS<sub>2</sub> sheet. **ACS nano**, v. 7, n. 8, p. 7126-7131, 2013. ISSN 1936-0851.
- <sup>24</sup> SIGLE, D. O. et al. Monitoring morphological changes in 2D monolayer semiconductors using atom-thick plasmonic nanocavities. **ACS nano**, v. 9, n. 1, p. 825-830, 2014. ISSN 1936-0851.

- 25 WIESENDANGER, R.; ROLAND, W. **Scanning probe microscopy and spectroscopy: methods and applications**. Cambridge university press, 1994. ISBN 0521428475.
- 26 BINNIG, G.; ROHRER, H. Scanning tunneling microscopy. **Helvetica Physica Acta**, v. 55, n. 6, p. 726-735, 1982. ISSN 0018-0238.
- 27 COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOË, F. **Quantum mechanics**. Wiley, 1977. ISBN 9782705658342. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=2KjvAAAAMAAJ> >.
- 28 BETZIG, E.; FINN, P.; WEINER, J. Combined shear force and near-field scanning optical microscopy. **Applied physics letters**, v. 60, n. 20, p. 2484-2486, 1992. ISSN 0003-6951.
- 29 MARTIN, Y.; WICKRAMASINGHE, H. K. Magnetic imaging by “force microscopy” with 1000 Å resolution. **Applied Physics Letters**, v. 50, n. 20, p. 1455-1457, 1987. ISSN 0003-6951.
- 30 GIRARD, P. Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors. **Nanotechnology**, v. 12, n. 4, p. 485, 2001. ISSN 0957-4484.
- 31 FISCHER-CRIPPS, A. C. Contact Mechanics. In: (Ed.). **Nanoindentation**. New York, NY: Springer New York, 2004. p.1-20. ISBN 978-1-4757-5943-3.
- 32 HANSMA, P. K. et al. The scanning ion-conductance microscope. **Science**, v. 243, n. 4891, p. 641-643, 1989. ISSN 0036-8075.
- 33 REZENDE, C. A. D. Auto-organização de nanopartículas utilizando padrões formados por transição de molhabilidade. 2007.
- 34 EATON, P.; WEST, P. **Atomic Force Microscopy**. OUP Oxford, 2010. ISBN 9780199570454. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=VB0UDAAAQBAJ> >.
- 35 SOUZA, S. T. D. Microscopias de varredura por sondas aplicadas ao estudo de amostras biológicas, vítreas e cerâmicas. 2014.
- 36 TUNG, V. T. et al. Tuning Fork Scanning Probe Microscopes-Applications for the Nano-Analysis of the Material Surface and Local Physico-Mechanical Properties. In: (Ed.). **Scanning Probe Microscopy-Physical Property Characterization at Nanoscale**: IntechOpen, 2012.
- 37 GROBER, R. D. et al. Fundamental limits to force detection using quartz tuning forks. **Review of Scientific Instruments**, v. 71, n. 7, p. 2776-2780, 2000. ISSN 0034-6748.

- 38 EISENSCHITZ, R.; LONDON, F. Über das Verhältnis der van der Waalsschen Kräfte zu den homöopolaren Bindungskräften. **Zeitschrift für Physik**, v. 60, n. 7, p. 491-527, July 01 1930. ISSN 0044-3328. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/BF01341258> >.
- 39 LENNARD-JONES, J. E. Cohesion. **Proceedings of the Physical Society**, v. 43, n. 5, p. 461, 1931. ISSN 0959-5309.
- 40 KITTEL, C. Introduction to solid state physics. 2005, Hoboken. **NJ: J. Wiley**, v. 46, p. 322-325,
- 41 ALBRECHT, T. et al. Microfabrication of cantilever styli for the atomic force microscope. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 8, n. 4, p. 3386-3396, 1990. ISSN 0734-2101.
- 42 YAO, N.; WANG, Z. L. **Handbook of Microscopy for Nanotechnology**. Springer US, 2006. ISBN 9781402080067. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=M55sMV4COIYC> >.
- 43 ZHONG, Q. et al. Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy. **Surface Science Letters**, v. 290, n. 1-2, p. L688-L692, 1993. ISSN 0167-2584.
- 44 KARRASCH, S. et al. Covalent binding of biological samples to solid supports for scanning probe microscopy in buffer solution. **Biophysical journal**, v. 65, n. 6, p. 2437-2446, 1993. ISSN 0006-3495.
- 45 MURPHY, M. F. et al. Comparative study of the conditions required to image live human epithelial and fibroblast cells using atomic force microscopy. **Microscopy research and technique**, v. 69, n. 9, p. 757-765, 2006. ISSN 1059-910X.
- 46 OHNESORGE, F.; BINNIG, G. True atomic resolution by atomic force microscopy through repulsive and attractive forces. **Science**, v. 260, n. 5113, p. 1451-1456, 1993. ISSN 0036-8075.
- 47 FUJIHIRA, M. et al. Scanning near-field fluorescence microscopy and nanoscopic fluorescence spectroscopy in combination with a non-contact scanning force microscope. **Chemistry letters**, v. 23, n. 3, p. 657-660, 1994. ISSN 1348-0715.
- 48 MORITA, S. et al. Contact and non-contact mode imaging by atomic force microscopy. **Thin Solid Films**, v. 273, n. 1-2, p. 138-142, 1996. ISSN 0040-6090.
- 49 BOWEN, W. R. et al. Visualisation of an ultrafiltration membrane by non-contact atomic force microscopy at single pore resolution. **Journal of Membrane Science**, v. 110, n. 2, p. 229-232, 1996. ISSN 0376-7388.

- 50 FAIRBAIRN, M. W.; MOHEIMANI, S. R. **Quality factor enhancement of an atomic force microscope micro-cantilever using piezoelectric shunt control**. 2012 IEEE/ASME International Conference on Advanced Intelligent Mechatronics (AIM): IEEE, 2012. 556-561 p.
- 51 IRMAN, Š. et al. protein interactions on phospholipid bilayer, studied by AFM under physiological conditions. In: (Ed.). **Atomic Force Microscopy Investigations into Biology-From Cell to Protein**: InTech, 2012.
- 52 OLMSTEAD, M. A. et al. Photothermal displacement spectroscopy: An optical probe for solids and surfaces. **Applied Physics A**, v. 32, n. 3, p. 141-154, November 01 1983. ISSN 1432-0630. Disponível em: < <https://doi.org/10.1007/BF00616610> >.
- 53 KUO, P.-K. et al. A single beam interferometry of a thermal bump. In: (Ed.). **Photoacoustic and Photothermal Phenomena II**: Springer, 1990. p.472-478.
- 54 SNOOK, R. D.; LOWE, R. D. Thermal lens spectrometry. A review. **Analyst**, v. 120, n. 8, p. 2051-2068, 1995.
- 55 MALACARNE, L. C. et al. Time-Resolved Thermal Lens and Thermal Mirror Spectroscopy with Sample-Fluid Heat Coupling: A Complete Model for Material Characterization. **Applied spectroscopy**, v. 65, n. 1, p. 99-104, 2011.
- 56 ASTRATH, N. et al. Time-resolved thermal mirror for nanoscale surface displacement detection in low absorbing solids. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 19, p. 191908, 2007. ISSN 0003-6951.
- 57 KIM, D. et al. gLaser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films, • h Appl. **Phys. Lett**, v. 66, n. 10, p. 1166-1168, 1995.
- 58 MESSADDEQ, S. et al. Light-induced relief gratings and a mechanism of metastable light-induced expansion in chalcogenide glasses. **Physical Review B**, v. 63, n. 22, p. 224203, 2001.
- 59 NOWACKI, W. **Thermoelasticity**. Elsevier, 2013. ISBN 1483162486.
- 60 LUIKOV, A. **Analytical Heat Diffusion Theory**. Elsevier Science, 2012. ISBN 9780323143226. Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=QPW05kGuhEC> >.
- 61 LORD, H. W.; SHULMAN, Y. A generalized dynamical theory of thermoelasticity. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 15, n. 5, p. 299-309, 1967. ISSN 0022-5096.
- 62 CARSLAW, H. S.; JAEGER, J. C. Conduction of heat in solids. **Oxford: Clarendon Press, 1959, 2nd ed.**, 1959.

- 63 ANDRIESH, A. M. **Photoinduced phenomena in chalcogenide glasses and their application in optoelectronics**. ROMOPTO'97: Fifth Conference on Optics: International Society for Optics and Photonics, 1998. 385-393 p.
- 64 ENEVOLDSEN, G. Scanning Probe Microscopy Studies of a metal Oxide Surface-a detailed study of the TiO<sub>2</sub> (110) surface. **University of Aarhus, Faculty of Science, PhD Thesis**, 2007.
- 65 NOVOTNY, L.; HECHT, B. **Principles of nano-optics**. Cambridge university press, 2012. ISBN 113956045X.
- 66 EGGLETON, B. J.; LUTHER-DAVIES, B.; RICHARDSON, K. Chalcogenide photonics. **Nature photonics**, v. 5, n. 3, p. 141, 2011. ISSN 1749-4893.
- 67 KOBAYASHI, H. et al. Third-order nonlinear optical properties of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> chalcogenide glass. **Journal of Applied Physics**, v. 74, n. 6, p. 3683-3687, 1993. ISSN 0021-8979.
- 68 MADAN, A.; SHAW, M. P. **The physics and applications of amorphous semiconductors**. Elsevier, 2012. ISBN 0080924433.
- 69 FAIRMAN, R.; USHKOV, B. **Semiconducting Chalcogenide Glass I: Glass Formation, Structure, and Simulated Transformations in Chalcogenide Glasses**. Academic Press, 2004. ISBN 0080525261.
- 70 TANABE, S. Optical transitions of rare earth ions for amplifiers: how the local structure works in glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 259, n. 1-3, p. 1-9, 1999. ISSN 0022-3093.
- 71 GORYUNOVA, N.; KOLOMIETS, B. Electrical Properties and Structure in System of Selenide of Tl, Sb, and As. **Zhurn. Techn. Fiz**, v. 25, p. 2069, 1955.
- 72 NAKAGAWA, N. et al. Dynamics of principal photoinduced effects in amorphous chalcogenides: In-situ simultaneous measurements of photodarkening, volume changes, and defect creation. **physica status solidi c**, v. 7, n. 3-4, p. 857-860, 2010. ISSN 1862-6351.
- 73 SPENCE, C.; ELLIOTT, S. The mechanism of giant photo-contraction in obliquely-deposited thin films of amorphous germanium chalcogenides. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 97, p. 1215-1218, 1987. ISSN 0022-3093.
- 74 HISAKUNI, H.; TANAKA, K. Giant photoexpansion in As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glass. **Applied Physics Letters**, v. 65, n. 23, p. 2925-2927, 1994. ISSN 0003-6951.
- 75 TANAKA, K.; SAITOH, A.; TERAKADO, N. Giant photo-expansion in chalcogenide glass. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 8, n. 6, p. 2058-2065, 2006. ISSN 1454-4164.



- 76 STUCLIK, M.; KREEMER, P.; ELLIOTT, S. **Opto-mechanical effect in chalcogenide glasses**. CAMBRIDGE UNIV (UNITED KINGDOM) DEPT OF CHEMISTRY. 2001
- 77 KOLOBOV, A. V. **Photo-induced metastability in amorphous semiconductors**. John Wiley & Sons, 2006. ISBN 3527608664.
- 78 ABDEL-ALL, A.; ELSHAFIE, A.; ELHAWARY, M. DC electric-field effect in bulk and thin-film Ge<sub>5</sub>As<sub>38</sub>Te<sub>57</sub> chalcogenide glass. **Vacuum**, v. 59, n. 4, p. 845-853, 2000. ISSN 0042-207X.
- 79 PFEIFFER, G.; PAESLER, M.; AGARWAL, S. Reversible photodarkening of amorphous arsenic chalcogens. **Journal of non-crystalline solids**, v. 130, n. 2, p. 111-143, 1991. ISSN 0022-3093.
- 80 LŐRINCZI, A. et al. Photoexpansion in amorphous As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: A new explanation. **Journal of non-crystalline solids**, v. 447, p. 123-125, 2016. ISSN 0022-3093.
- 81 ASAO, H.; TANAKA, K. Polarization-dependent photoinduced mechanical deformations in covalent chalcogenide glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 4, p. 043508, 2007. ISSN 0021-8979.
- 82 KASAI, M.; NAKATSUI, H.; HAJIMOTO, Y. Photodepression in As-S thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 45, n. 7, p. 3209-3210, 1974. ISSN 0021-8979.
- 83 HAMANAKA, H. et al. Reversible photo-induced volume changes in evaporated As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and As<sub>4</sub>Se<sub>5</sub>Ge<sub>1</sub> films. **Solid State Communications**, v. 19, n. 6, p. 499-501, 1976. ISSN 0038-1098.
- 84 GANJOO, A.; IKEDA, Y.; SHIMAKAWA, K. In situ photoexpansion measurements of amorphous As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films: Role of photocarriers. **Applied Physics Letters**, v. 74, n. 15, p. 2119-2121, 1999. ISSN 0003-6951.
- 85 GANJOO, A. et al. Transient photodarkening in amorphous chalcogenides. **Journal of non-crystalline solids**, v. 299, p. 917-923, 2002. ISSN 0022-3093.
- 86 BERTOLOTTI, M. et al. CW and Pulsed Investigation of Photoinduced Darkening in As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Amorphous Thin Films. In: (Ed.). **Physics and Applications of Non-Crystalline Semiconductors in Optoelectronics**: Springer, 1997. p.141-153.
- 87 HISAKUNI, H.; TANAKA, K. Optical fabrication of microlenses in chalcogenide glasses. **Optics letters**, v. 20, n. 9, p. 958-960, 1995. ISSN 1539-4794.
- 88 LU, C.; RECHT, D.; ARNOLD, C. Generalized model for photoinduced surface structure in amorphous thin films. **Physical review letters**, v. 111, n. 10, p. 105503, 2013.

- 89 GUEGUEN, Y. et al. Photoinduced fluidity in chalcogenide glasses at low and high intensities: A model accounting for photon efficiency. **Physical Review B**, v. 82, n. 13, p. 134114, 2010.
- 90 SHIMAKAWA, K. et al. A model for the photostructural changes in amorphous chalcogenides. **Philosophical magazine letters**, v. 77, n. 3, p. 153-158, 1998. ISSN 0950-0839.
- 91 BUISSON, M. et al. Mechanical model of giant photoexpansion in a chalcogenide glass and the role of photofluidity. **Physica B: Condensed Matter**, v. 516, p. 85-91, 2017. ISSN 0921-4526.
- 92 HISAKUNI, H.; TANAKA, K. Optical microfabrication of chalcogenide glasses. **Science**, v. 270, n. 5238, p. 974-975, 1995. ISSN 0036-8075.
- 93 TANAKA, K. Photoexpansion in As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glass. **Physical Review B**, v. 57, n. 9, p. 5163, 1998.
- 94 TANAKA, K. et al. Photothermal deflection spectroscopy of chalcogenide glasses. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 1, p. 125-128, 2002. ISSN 0021-8979.
- 95 IKEDA, Y.; SHIMAKAWA, K. Real-time in situ measurements of photoinduced volume changes in chalcogenide glasses. **Journal of non-crystalline solids**, v. 338, p. 539-542, 2004. ISSN 0022-3093.
- 96 PALUMBO, V. P. et al. Direct investigation of silver photodissolution dynamics and reversibility in arsenic trisulphide thin films by atomic force microscopy. **Nanotechnology**, v. 24, n. 12, p. 125706, 2013. ISSN 0957-4484.
- 97 KHAN, P. et al. Kinetics of photo-dissolution within Ag/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterostructure. **Journal of non-crystalline solids**, v. 500, p. 468-474, 2018. ISSN 0022-3093.
- 98 VOYNAROVYCH, I. et al. Surface corrugating direct laser writing of microstructures in ternary chalcogenide films using a continuous-wave super-bandgap laser. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 48, n. 26, p. 265106, 2015. ISSN 0022-3727.
- 99 BOHDAN, R. et al. Optical recording of surface relief on amorphous selenium. **Journal of non-crystalline solids**, v. 408, p. 57-61, 2015. ISSN 0022-3093.
- 100 SZABÓ, B.; BABUŠKA, I. **Finite element analysis**. John Wiley & Sons, 1991. ISBN 0471502731.
- 101 MULTIPHYSICS, C. Introduction to COMSOL multiphysics®. **COMSOL Multiphysics, Burlington, MA, accessed Feb**, v. 9, p. 2018, 1998.

- 102 IOVU, M. S. et al. **Spectroscopic studies of bulk AS<sub>2</sub>S<sub>3</sub> glasses and amorphous films doped with Dy, Sm and Mn**. XI Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Activated by Rare-Earth and Transition Metal Ions: International Society for Optics and Photonics, 2002. 97-105 p.
- 103 INC., A. M. AMIR-6 (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) Data Sheet. 2019. Disponível em: <  
<http://www.amorphousmaterials.com/app/download/6552919404/AMTIR-6RInformation.pdf>>. Acesso em: 02 Março 2019.
- 104 SHIMAKAWA, K.; NAKAGAWA, N.; ITOH, T. The origin of stretched exponential function in dynamic response of photodarkening in amorphous chalcogenides. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 5, p. 051908, 2009. ISSN 0003-6951.
- 105 POTUZAK, M.; WELCH, R. C.; MAURO, J. C. Topological origin of stretched exponential relaxation in glass. **The Journal of chemical physics**, v. 135, n. 21, p. 214502, 2011. ISSN 0021-9606.
- 106 OLMSTEAD, M. et al. Photothermal displacement spectroscopy: an optical probe for solids and surfaces. **Applied Physics A**, v. 32, n. 3, p. 141-154, 1983. ISSN 0947-8396.
- 107 GORDON, J. et al. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. **Journal of Applied Physics**, v. 36, n. 1, p. 3-8, 1965. ISSN 0021-8979.
- 108 ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of the photoacoustic effect with solids. **Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 1, p. 64-69, 1976. ISSN 0021-8979.
- 109 CHENG, J. C.; ZHANG, S. Y. Three-dimensional theory to study photothermal phenomena of semiconductors. II. Modulated photothermal deflection. **Journal of Applied Physics**, v. 70, n. 11, p. 7007-7013, 1991. ISSN 0021-8979.
- 110 SALAZAR, A.; SÁNCHEZ-LAVEGA, A.; FERNANDEZ, J. Theory of thermal diffusivity determination by the “mirage” technique in solids. **Journal of Applied Physics**, v. 65, n. 11, p. 4150-4156, 1989. ISSN 0021-8979.
- 111 ASTRATH, N. et al. Finite-size effect on the surface deformation thermal mirror method. **JOSA B**, v. 28, n. 7, p. 1735-1739, 2011. ISSN 1520-8540.
- 112 ASTRATH, N. et al. A 3-dimensional time-resolved photothermal deflection “Mirage” method. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 9, p. 091908, 2012. ISSN 0003-6951.

- 113 MALACARNE, L. et al. Nanoscale surface displacement detection in high absorbing solids by time-resolved thermal mirror. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 13, p. 131903, 2008. ISSN 0003-6951.
- 114 MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. J. Q. N. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. v. 28, p. 111-117, 2005. ISSN 0100-4042.
- 115 DIGONNET, M. J. **Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers, revised and expanded**. CRC press, 2001. ISBN 0429207662.
- 116 ÇOKDUYGULULAR, E. et al. Enhancement of significant colour properties through Ta2O5 incorporation into ZnO–TeO2 binary glasses: An effective method for purposeful utilizations in industry and technology. v. 135, p. 113301, 2023. ISSN 0925-3467.
- 117 MURUGAN, G. S.; OHISHI, Y. J. J. O. N.-C. S. Structural and physical properties of a novel TeO2–BaO–SrO–Ta2O5 glass system for photonic device applications. v. 351, n. 5, p. 364-371, 2005. ISSN 0022-3093.
- 118 SIDEK, H. et al. Synthesis and optical properties of ZnO–TeO 2 glass system. v. 6, n. 8, p. 1489, 2009. ISSN 1546-9239.
- 119 PANDARINATH, M. A. et al. Thermal, optical and spectroscopic studies of boro-tellurite glass system containing ZnO. v. 433, p. 60-67, 2016. ISSN 0022-3093.
- 120 PLOTNICHENKO, V. et al. Raman band intensities of tellurite glasses. **Optics letters**, v. 30, n. 10, p. 1156-1158, 2005. ISSN 1539-4794.
- 121 ALVES, R. et al. Luminescence and Tm<sup>3+</sup>-to-Dy<sup>3+</sup> energy transfer in TeO<sub>2</sub>: ZnO glass under NIR/UV excitation. **Journal of Luminescence**, v. 215, p. 116706, 2019. ISSN 0022-2313.
- 122 JUDD, B. R. J. P. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. v. 127, n. 3, p. 750, 1962.
- 123 CASTRO, T.; MANZANI, D.; RIBEIRO, S. J. L. J. O. L. Up-conversion mechanisms in Er<sup>3+</sup>-doped fluoroindate glasses under 1550 nm excitation for enhancing photocurrent of crystalline silicon solar cell. v. 200, p. 260-264, 2018. ISSN 0022-2313.
- 124 LI, H. et al. A review on the research progress of tailoring photoluminescence of monolayer transition metal dichalcogenides. **FlatChem**, v. 4, p. 48-53, 2017. ISSN 2452-2627.
- 125 WANG, Z. M. MoS<sub>2</sub>. **Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology 21 Springer International Publishing Switzerland**, p. 1-2, 2014.

- 126 KOLOBOV, A. V.; TOMINAGA, J. **Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides**. Springer, 2016. ISBN 3319314505.
- 127 LI, H. et al. Fabrication of single-and multilayer MoS<sub>2</sub> film-based field-effect transistors for sensing NO at room temperature. **small**, v. 8, n. 1, p. 63-67, 2012. ISSN 1613-6810.
- 128 PARK, M. et al. MoS<sub>2</sub>-based tactile sensor for electronic skin applications. **Advanced materials**, v. 28, n. 13, p. 2556-2562, 2016. ISSN 0935-9648.
- 129 LEE, Y. H. et al. Synthesis of large-area MoS<sub>2</sub> atomic layers with chemical vapor deposition. **Advanced materials**, v. 24, n. 17, p. 2320-2325, 2012. ISSN 0935-9648.
- 130 COLEMAN, J. N. et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. **Science**, v. 331, n. 6017, p. 568-571, 2011. ISSN 0036-8075.
- 131 LIU, K.-K. et al. Growth of large-area and highly crystalline MoS<sub>2</sub> thin layers on insulating substrates. **Nano letters**, v. 12, n. 3, p. 1538-1544, 2012. ISSN 1530-6984.
- 132 HE, J.; HUMMER, K.; FRANCHINI, C. Stacking effects on the electronic and optical properties of bilayer transition metal dichalcogenides MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>. **Physical Review B**, v. 89, n. 7, p. 075409, 2014.
- 133 MAK, K. F. et al. Atomically thin MoS<sub>2</sub>: a new direct-gap semiconductor. **Physical review letters**, v. 105, n. 13, p. 136805, 2010.
- 134 DRAGOMAN, M.; DRAGOMAN, D. **2D nanoelectronics: physics and devices of atomically thin materials**. Springer, 2016. ISBN 3319484370.
- 135 RADISAVLJEVIC, B. et al. Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors. **Nature nanotechnology**, v. 6, n. 3, p. 147, 2011. ISSN 1748-3395.
- 136 ZHONG, X. et al. Multi-layered MoS<sub>2</sub> phototransistors as high performance photovoltaic cells and self-powered photodetectors. **RSC Advances**, v. 5, n. 56, p. 45239-45248, 2015.
- 137 HINNEMANN, B. et al. Biomimetic hydrogen evolution: MoS<sub>2</sub> nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 15, p. 5308-5309, 2005. ISSN 0002-7863.
- 138 PADILHA, J. et al. Nature and evolution of the band-edge states in MoS<sub>2</sub>: From monolayer to bulk. **Physical Review B**, v. 90, n. 20, p. 205420, 2014.

- 139 WANG, H. et al. Electrochemical tuning of vertically aligned MoS<sub>2</sub> nanofilms and its application in improving hydrogen evolution reaction. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 110, n. 49, p. 19701-19706, 2013. ISSN 0027-8424.
- 140 TANG, Q.; JIANG, D.-E. Stabilization and band-gap tuning of the 1T-MoS<sub>2</sub> monolayer by covalent functionalization. **Chemistry of Materials**, v. 27, n. 10, p. 3743-3748, 2015. ISSN 0897-4756.
- 141 BRILLOUIN, L. **Diffusion de la lumière et des rayons X par un corps transparent homogène-Influence de l'agitation thermique**. Annales de physique: EDP Sciences, 1922. 88-122 p.
- 142 SMEKAL, A. Zur quantentheorie der dispersion. **Naturwissenschaften**, v. 11, n. 43, p. 873-875, 1923. ISSN 0028-1042.
- 143 RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. **Nature**, v. 121, n. 3048, p. 501-502, 1928. ISSN 1476-4687.
- 144 TURRELL, G.; CORSET, J. **Raman microscopy: developments and applications**. Academic Press, 1996. ISBN 0080540252.
- 145 MAIMAN, T. H. et al. Stimulated optical emission in fluorescent solids. II. Spectroscopy and stimulated emission in ruby. **Physical Review**, v. 123, n. 4, p. 1151, 1961.
- 146 SIEBERT, F.; HILDEBRANDT, P. Theory of infrared absorption and Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy in Life Science**, p. 11-61, 2008.
- 147 MARCELLI, A. et al. Biological applications of synchrotron radiation infrared spectromicroscopy. **Biotechnology advances**, v. 30, n. 6, p. 1390-1404, 2012. ISSN 0734-9750.
- 148 KITTEL, C. **Elementary statistical physics**. Courier Corporation, 2004. ISBN 0486435148.
- 149 JORIO, A. et al. **Raman spectroscopy in graphene related systems**. John Wiley & Sons, 2011. ISBN 3527643907.
- 150 FERRARO, J. R. **Introductory raman spectroscopy**. Elsevier, 2003. ISBN 0080509126.
- 151 SHINDE, K. N. et al. Basic mechanisms of photoluminescence. In: (Ed.). **Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting**: Springer, 2012. p.41-59.
- 152 REZENDE, S. M. **Materiais e dispositivos eletrônicos**. Editora Livraria da Física, 2004. ISBN 8588325276.

- 153 LIANG, W. Excitons. **Physics Education**, v. 5, n. 4, p. 226, 1970. ISSN 0031-9120.
- 154 RUTHERFORD, E. LXXIX. The scattering of  $\alpha$  and  $\beta$  particles by matter and the structure of the atom. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 21, n. 125, p. 669-688, 1911. ISSN 1941-5982.
- 155 GORMAN, D. **Photoluminescence and excitation studies of semiconductors**. 2001. Dublin City University
- 156 LOOK, D. C. et al. Electrical and optical properties of defects and impurities in ZnO. **Physica B: Condensed Matter**, v. 340, p. 32-38, 2003. ISSN 0921-4526.
- 157 GFROERER, T. H. Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces. **Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation**, 2006.
- 158 KUMAR, A.; AHLUWALIA, P. Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX<sub>2</sub> (M= Mo, W; X= S, Se, Te) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors. **The European Physical Journal B**, v. 85, n. 6, p. 186, 2012. ISSN 1434-6028.
- 159 SPLENDIANI, A. et al. Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub>. **Nano letters**, v. 10, n. 4, p. 1271-1275, 2010. ISSN 1530-6984.
- 160 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. In: (Ed.). **Nanoscience and Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals**: World Scientific, 2010. p.11-19.
- 161 HAMANN, D. M.; HADLAND, E. C.; JOHNSON, D. C. Heterostructures containing dichalcogenides-new materials with predictable nanoarchitectures and novel emergent properties. **Semiconductor Science and Technology**, v. 32, n. 9, p. 093004, 2017. ISSN 0268-1242.
- 162 PIMENTA, M. A. et al. Comparative study of Raman spectroscopy in graphene and MoS<sub>2</sub>-type transition metal dichalcogenides. **Accounts of chemical research**, v. 48, n. 1, p. 41-47, 2014. ISSN 0001-4842.
- 163 WILSON, J. A.; YOFFE, A. 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. ISSN 0001-8732.
- 164 LI, H. et al. From bulk to monolayer MoS<sub>2</sub>: evolution of Raman scattering. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 7, p. 1385-1390, 2012. ISSN 1616-301X.

- 165 LEE, C. et al. Anomalous lattice vibrations of single-and few-layer MoS<sub>2</sub>. **ACS nano**, v. 4, n. 5, p. 2695-2700, 2010. ISSN 1936-0851.
- 166 HU, Z. et al. Temperature dependent Raman and photoluminescence of vertical WS<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> monolayer heterostructures. **Science bulletin**, v. 62, n. 1, p. 16-21, 2017. ISSN 2095-9273.
- 167 SAHOO, S. et al. Temperature-dependent Raman studies and thermal conductivity of few-layer MoS<sub>2</sub>. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 17, p. 9042-9047, 2013. ISSN 1932-7447.
- 168 SUGAI, S.; UEDA, T. High-pressure Raman spectroscopy in the layered materials 2 H-Mo S<sub>2</sub>, 2 H-Mo Se<sub>2</sub>, and 2 H-Mo Te<sub>2</sub>. **Physical Review B**, v. 26, n. 12, p. 6554, 1982.
- 169 CHAKRABORTY, B. et al. Symmetry-dependent phonon renormalization in monolayer MoS<sub>2</sub> transistor. **Physical Review B**, v. 85, n. 16, p. 161403, 2012.
- 170 MAK, K. F. et al. Tightly bound trions in monolayer MoS<sub>2</sub>. **Nature materials**, v. 12, n. 3, p. 207-211, 2013. ISSN 1476-4660.
- 171 MILLER, B. et al. Photogating of mono-and few-layer MoS<sub>2</sub>. **Applied Physics Letters**, v. 106, n. 12, p. 122103, 2015. ISSN 0003-6951.
- 172 ELLIOTT, R. Intensity of optical absorption by excitons. **Physical Review**, v. 108, n. 6, p. 1384, 1957.
- 173 MASSELINK, W.; CHANG, Y.-C.; MORKOC, H. Acceptor spectra of Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As-GaAs quantum wells in external fields: Electric, magnetic, and uniaxial stress. **Physical Review B**, v. 32, n. 8, p. 5190, 1985.
- 174 MILLER, D. Quantum Dynamics of Simple Systems, ed. G.-L. Oppo, SM Barnett, E. Riis, and M. Wilkinson. **Institute of Physics, London**, v. 1996, p. 239, 1996.
- 175 BALDINI, E. **Nonequilibrium Dynamics of Collective Excitations in Quantum Materials**. Springer, 2018. ISBN 3319774980.
- 176 WANNIER, G. H. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. **Physical Review**, v. 52, n. 3, p. 191, 1937.
- 177 GAIDIDEI, Y. B.; LOKTEV, V. M. **On the Theory of dd-Absorption in High-Temperature Superconductors**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1992. 126-135 p.



- 178 RIVA, C.; PEETERS, F.; VARGA, K. Ground state of excitons and charged excitons in a quantum well. **physica status solidi (a)**, v. 178, n. 1, p. 513-517, 2000. ISSN 0031-8965.
- 179 LEE, J. et al. Monolayer optical memory cells based on artificial trap-mediated charge storage and release. **Nature communications**, v. 8, p. 14734, 2017. ISSN 2041-1723.