

ANDRIELE DA SILVA VIEIRA

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE MoS₂ PARA
APLICAÇÕES EM SPINTRÔNICA**

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

Orientador: Joaquim Bonfim dos Santos Mendes

Coorientador: Rafael Otoniel Ribeiro R. da Cunha

**VIÇOSA – MINAS GERAIS
2023**

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

T

V658f
2023

Vieira, Andriele da Silva, 1997-

Fabricação e caracterização de filmes finos de MoS₂ para aplicações em spintrônica / Andriele da Silva Vieira. – Viçosa, MG, 2023.

1 dissertação eletrônica (83 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Joaquim Bonfim Santos Mendes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Física, 2023.

Referências bibliográficas: f. 79-83.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2023.524>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Filmes finos. 2. Dissulfeto de molibdênio. 3. Materiais nanoestruturados. 4. Spintrônica. I. Mendes, Joaquim Bonfim Santos, 1985-. II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 22. ed. 530.4275

ANDRIELE DA SILVA VIEIRA

**FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE MoS_2 PARA
APLICAÇÕES EM SPINTRÔNICA**

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

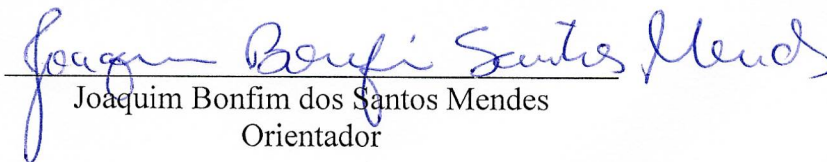
APROVADA: 01 de março de 2023.

Assentimento:



Andriele da Silva Vieira

Autora



Joaquim Bonfim dos Santos Mendes

Orientador

*Dedico esta dissertação à minha mãe, à minha avó
materna e aos meus irmãos.*

AGRADECIMENTOS

A Deus e todos os santos que me acompanham.

À minha família, que sempre me apoiou em toda minha trajetória pessoal e acadêmica. Agradeço em especial à minha mãe, Marciana Moreira da Silva, que é meu maior exemplo e que tanto se sacrificou e me deu forças para que eu não desistisse dessa conquista e ao meu irmão, Miguel, que mesmo inocentemente alimentou meus sonhos e me deu esperança.

Ao meu orientador Prof. Joaquim, que com extrema competência e paciência me conduziu à confecção desse trabalho e de outros projetos que me proporcionaram experiências de extremo valor pessoal e acadêmico.

Ao meu coorientador Prof. Rafael pela motivação e por todos os ensinamentos passados.

Aos professores Eduardo e Luciano pela ajuda e apoio durante as medidas Raman.

Aos amigos da “salinha”, que tornaram minha trajetória acadêmica durante o mestrado muito mais divertida, agradecendo em destaque meus queridos amigos Juliano, Gabriel Oliveira, Gabriel Souza, Rafael, Eloi, Vtória, Tiago e Kairon.

Aos meus colegas de grupo, Iago, Leonardo, Gabriel Gallo pela ajuda durante os experimentos e, em especial, à Janaína pelos conselhos e amizade.

À amiga Beatriz, que mesmo de longe me encorajou a continuar.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pela concessão da bolsa de estudos.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro durante a realização deste trabalho.

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

*“Que força possuímos nós, como seres humanos,
maior do que a nossa capacidade de questionar e
aprender?”*

(Carl Sagan)

RESUMO

VIEIRA, Andriele da Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2023. **Fabricação e caracterização de filmes finos de MoS₂ para aplicações em spintrônica.** Orientador: Joaquim Bonfim dos Santos Mendes. Coorientador: Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da Cunha.

A busca por novos materiais com diferentes propriedades constitui uma área em constante evolução na física de materiais. Um campo de estudos que vêm ganhando destaque nos últimos anos é a formação de heteroestruturas magnéticas de materiais em escala nanométrica que apresentam alto potencial de aplicação em diferentes áreas do conhecimento. Recentemente, materiais incluídos no grupo dos Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMD's) se mostraram interessantes para a produção de materiais bidimensionais (2D) e tem sido uma alternativa para aplicações no campo de nanodispositivos eletrônicos e spintrônica. Dentro deste cenário, o dissulfeto de molibdênio (MoS₂) se destaca por possuir excelentes propriedades de spin, como acoplamento spin-órbita intrínseco. No entanto, métodos de fabricação que permitam obter filmes finos de MoS₂ em grandes áreas de maneira escalável ainda é um desafio. Deste modo, o presente trabalho dedicou-se a estudar a fabricação e caracterização de filmes finos de dissulfeto de molibdênio (MoS₂) e de nanoestruturas híbridas magnéticas baseadas em MoS₂ através do método de *sputtering*. Os filmes finos de MoS₂ foram crescidos em substrato de Si/SiO₂ com o propósito de entender a correlação entre os parâmetros de deposição e as propriedades microestruturais, cristalinas, morfológicas e elétricas das amostras depositadas. Para investigar e obter estas informações diferentes técnicas de caracterização foram utilizadas. Os resultados de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) mostraram que os filmes finos de MoS₂ crescidos a temperatura ambiente apresentam morfologia granular e homogênea, porém não possuem boa qualidade, sendo utilizados apenas nos estudos de taxa de deposição. Já os filmes crescidos a altas temperaturas (> 500 °C) apresentam morfologia complexa com estruturas finas e alongadas formadas em toda a superfície, porém com sua composição química respeitando a estequiometria esperada, o que foi confirmado com medidas de espectroscopia de energia dispersiva por raios-X (EDS). Além disso, com a difração de raios-X (DRX), observou-se que esses filmes possuem uma orientação preferencial de crescimento no plano (002). Pela análise Raman verificou-se que os filmes finos de MoS₂ apresentam duas fases distintas (1T e 2H), mas coexistentes. Em uma etapa seguinte fabricou-se nanoestruturas híbridas magnéticas com os filmes de MoS₂ sendo depositados por *sputtering* sobre um material ferrimagnético isolante (granada de ferro e ítrio) e posterior

recobrimento com platina, formando a heteroestrutura YIG/MoS₂/Pt, com o objetivo de investigar o transporte de spin no TMD. Por sua vez, imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) foram realizadas e evidenciaram algumas imperfeições na interface entre YIG e MoS₂ que podem estar associadas à afinidade química entre esses dois materiais. Apesar disso, os mapas elementares obtidos por meio de EDS de profundidade revelaram um comportamento uniforme e bem definido das composições químicas entre as camadas. Medidas de transporte foram realizadas e mostraram que uma bicamada Ti (5 nm)/Ag (50 nm) é uma boa alternativa de contato elétrico em filmes finos de MoS₂, pois apresenta comportamento ôhmico. Finalmente, estudamos a conversão de corrente de spin para corrente de carga em uma bicamada composta de um filme fino de MoS₂ acoplado a um filme de Py (*permalloy*) à temperatura ambiente, através do bombeamento de corrente de spin por meio da técnica de ressonância ferromagnética (FMR).

Palavras-chave: Filmes finos. Dissulfeto de molibdênio. Nanoestruturas híbridas magnéticas. Spintrônica.

ABSTRACT

VIEIRA, Andriele da Silva, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2023. **Fabrication and characterization of MoS₂ thin films for spintronic applications.** Adviser: Joaquim Bonfim dos Santos Mendes. Co-adviser: Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da Cunha.

The search for new materials with different properties is an area in constant evolution in the physics of materials. A field of study that has gained prominence in recent years is the formation of magnetic heterostructures of materials on a nanometric scale that have high potential for application in different areas of knowledge. Recently, materials included in the group of Transition Metal Dichalcogenides (TMD's) have been recognized as essentially two-dimensional (2D) materials and have been an alternative for applications in the field of electronic nanodevices and spintronics. Within this scenario, molybdenum disulfide (MoS₂) stands out for having excellent spin properties, such as intrinsic spin-orbit coupling. However, fabrication methods that obtain MoS₂ thin films over large areas in a scalable manner is still a challenge. Thus, the present work was completed by studying the fabrication and characterization of molybdenum disulfide (MoS₂) thin films and magnetic hybrid nanostructures conducted in MoS₂ through the sputtering method. MoS₂ thin films were grown on Si/SiO₂ substrates with the purpose of understanding the translation between the deposition parameters and the microstructural, crystalline, morphological and electrical properties of the deposited exposures. To investigate and obtain this information, different characterization techniques were used. The results of atomic force microscopy (AFM) and scanning electron microscopy (SEM) show that the thin films of MoS₂ survived at room temperature, have granular morphology and visible, but do not have good chemical composition, being used only in studies of rate of deposition. On the other hand, the happy films at high temperatures (> 500 °C) present a complex morphology with thin and elongated structures formed all over the surface, but with their chemical composition respecting the expected stoichiometry, which was confirmed with measurements of energy dispersive spectroscopy by X-ray (EDS). Furthermore, with X-ray diffraction (XRD), it was observed that these films have a preferential growth orientation in the plane (002). By Raman analysis it was supported that the MoS₂ thin films present two distinct phases (1T and 2H), but coexisting. In a next step, hybrid magnetic nanostructures were manufactured with MoS₂ films being deposited by sputtering on an insulating ferrimagnetic material (iron garnet and yttrium) and subsequent coating with platinum, forming the YIG/MoS₂/Pt heterostructure, with the aim of investigate spin transport

in TMD. In turn, high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) images were performed and showed some imperfections in the interface between YIG and MoS₂ that may be related to chemicals between these two materials. Despite this, the elemental maps obtained through depth EDS revealed a uniform and well-defined behavior of the chemical compositions among the competitors. Transport measurements were carried out and it was observed that a Ti (5 nm)/Ag (50 nm) bilayer presents ohmic behavior and is a good alternative for electrical contact in MoS₂ thin films. Finally, we studied the conversion of spin current to charge current in a bilayer composed of a MoS₂ thin film coupled to a Py (permalloy) film at room temperature, by pumping a spin current using the ferromagnetic resonance technique (FMR).

Keywords: Thin films. Molybdenum disulfide. Magnetic hybrid nanostructures. Spintronics.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

2D - Bidimensional	Ag - Prata
3D - Tridimensional	Ar - Argônio
AFM – <i>Atomic force microscopy</i>	Au - Ouro
ALD – <i>Atomic layer deposition</i>	C - Carbono
BF – <i>Bright field</i>	C ₂ H ₂ - Acetileno
BSE - <i>Backscattered electrons</i>	Cu - Cobre
CVD – <i>Chemical vapor deposition</i>	Fe - Ferro
DC – <i>Direct current</i>	GGG – Granada de gadolínio e gálio
DF – <i>Dark field</i>	h-BN – Nitreto de boro hexagonal
DRX – Difração de raio-X	Mo - Molibdênio
EDS – <i>Energy disperive X-ray spectroscopy</i>	MoS ₂ – Dissulfeto de molibdênio
FEG – <i>Field emission gun</i>	N - Nitrogênio
FMR – <i>Ferromagnetic ressonance</i>	Ni - Níquel
HAADF – <i>High-angle annular dark field</i>	O - Oxigênio
HRTEM – <i>High-resolution transmission electron micorscopy</i>	Pt - Platina
LPE – <i>Liquid phase epitaxy</i>	Py – <i>Permalloy</i>
PVD – <i>Physical vapor deposition</i>	S – Enxofre
RF – <i>Radiofrequency</i>	Si - Silício
SE - <i>Secondary electrons</i>	SiO ₂ – Dióxido de silício
SP – <i>Spin pumping</i>	Ti - Titânio
SSE – <i>Spin Seebeck Effect</i>	YIG – Granada de ítrio e ferro
SEM – <i>Scanning electron microscopy</i>	
STEM – <i>Scanning transmission electron microscopy</i>	
TEM – <i>Transmission electron microscopy</i>	

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1. Tabela periódica destacando os metais de transição (azul) e os calcogênios (vermelho) que compõem a família dos TMD's.	18
Figura 2.2. Estrutura de camadas e célula unitária de cada fase polimórfica (1T, 2H e 3R) de um TMD arbitrário. Os calcogênios estão representados em laranja e os metais em roxo (1T), verde (2H) e rosa (3R). Retirado e adaptado de [16].....	19
Figura 2.3. Representação das diferentes coordenações e sequências de empilhamento das diferentes fases do MoS ₂ : 2H, 3R e 1T. Os átomos de Mo e S estão representados em roxo e amarelo, respectivamente. Retirado e adaptado de [67].	21
Figura 2.4. Representação da rede cristalina e da primeira zona de Brillouin da monocamada de MoS ₂ . Retirado e adaptado de [23].	22
Figura 2.5. Estrutura de bandas de energia do MoS ₂ do <i>bulk</i> à monocamada. A banda de valência está destacada em azul e a banda de condução está destacada em vermelho. A seta indica a localização do <i>gap</i> . Retirado e adaptado de [18].	23
Figura 2.6. Modos Raman ativos referentes às vibrações de átomos de MoS ₂ nas fases 1T e 2H. Retirado e adaptado de [16].	24
Figura 2.7. Espectros Raman da monocamada ao <i>bulk</i> de MoS ₂ . Retirado de [30].	25
Figura 2.8. Espectro Raman de uma estrutura MoS ₂ onde ocorre transição de fase de 1T para 2H após recozimento em comparação com espectros do cristal em monocamada e <i>bulk</i> . Retirado e adaptado de [20].	26
Figura 3.1. Representação esquemática de um sistema típico de deposição por <i>sputtering</i>	32
Figura 3.2. Foto do sistema de sputtering AJA Inc. disponível no DPF-UFV (à esquerda). Foto da câmara de deposição em detalhes (à direita).	35
Figura 3.3. (a) Imagem SEM de um cantiléver de Si com agulha integrada e (b) Imagem TEM de uma ponta de Si afiada. Retirado e adaptado de [68].	36
Figura 3.4. Diagrama esquemático dos principais componentes de um microscópio de força atômica. Adaptado de [50].	37
Figura 3.5. Gráfico da força de interação entre átomos da agulha e átomos da superfície da amostra com relação à distância entre eles. Retirado de [46].	38
Figura 3.6. Diagrama de Feynman para o espalhamento inelástico Stokes e anti-Stokes.	40
Figura 3.7. Difração de uma rede cristalina usando lei de Bragg.	41
Figura 3.8. Montagem experimental de um difratômetro de Raios-X.	42

Figura 3.9. (a) Interação do feixe de elétrons com a amostra resultando em diversos sinais de espalhamento; origem dos elétrons (b) retroespalhados, (c) secundários, (d) Auger e raio-X. Retirado e adaptado de [54].	43
Figura 3.10. Diagrama esquemático da montagem experimental do SEM (à esquerda) e do TEM (à direita). Retirado e adaptado de [69].	44
Figura 4.1. Amostras de calibração de filmes de MoS ₂ com diferentes tempos de deposição.	50
Figura 4.2. Imagem AFM em 2D (à esquerda) e 3D (à direita) de uma região de degrau para a amostra 2.	50
Figura 4.3. Capturas de tela de recursos do software utilizado para análise das curvas topográficas dos degraus e ajuste utilizado para determinar a altura do filme depositado.	51
Figura 4.4. Gráfico da espessura em função do tempo de deposição para diferentes filmes crescidos por <i>sputtering</i> .	52
Figura 4.5. Imagens topográfica 2D (à esquerda) e 3D (à direita) dos filmes de MoS ₂ depositados em substratos à temperatura de 20 °C por (a) 10 minutos; (b) 20 minutos; (c) 30 minutos.	53
Figura 4.6. Gráfico da rugosidade em função da espessura das amostras de calibração para filmes de MoS ₂ depositados em substratos de Si/SiO ₂ .	54
Figura 4.7. Imagens topográfica 2D (à esquerda) e 3D (à direita) de filme de MoS ₂ depositado em substrato à temperatura de 500 °C.	54
Figura 4.8. (a) Espectro DRX de um filme de MoS ₂ de 100 nm crescido em um substrato de SiO ₂ à temperatura de 650 °C. (b) Espectro DRX de um wafer de SiO ₂ .	55
Figura 4.9. Imagem FEG-SEM de filmes finos de MoS ₂ crescidos em diferentes temperaturas: (a) temperatura ambiente (20 °C), (b) 500 °C e (c) 600 °C.	56
Figura 4.10. Imagens FEG-SEM do filme fino de MoS ₂ crescido com substrato a 500 °C com magnificação de (a) 105 kx e (b) 229 kx.	57
Figura 4.11. – Imagens FEG-SEM do filme fino de MoS ₂ crescido com substrato a 500 °C com detector BSE (à esquerda) e SE (à direita).	57
Figura 4.12. Espectro EDS de uma amostra de filme de MoS ₂ (100 nm) crescido em substrato de óxido de silício à 650 °C com <i>cap-layer</i> de Cu (15 nm).	58
Figura 4.13. (a) Imagem SEM da região escolhida. (b) Mapa de cor de distribuição do elemento Mo e (c) mapa de cor de distribuição do elemento S.	59
Figura 4.14. Espectro Raman de MoS ₂ crescido por <i>Sputtering</i> a alta temperatura e b) espectro Raman de um floco de MoS ₂ exfoliado, adaptado de [6].	60
Figura 4.15. Espectros Raman de uma amostra de MoS ₂ (100 nm) em cinco regiões diferentes.	61

Figura 4.16. (a) mapa espacial Raman de intensidade do pico de Si para um filme de MoS ₂ (100 nm) crescido a 500 °C. (b) Espectro Raman característico do MoS ₂ e pico de Si.	62
Figura 4.17. Espectro Raman do MoS ₂ (100 nm) com picos de de-convolução ajustados por funções de Lorentz.....	62
Figura 4.18. Espectros Raman comparativos de filmes finos de MoS ₂ depositados à (a) temperatura ambiente (20 °C) e (b) 600 °C.	63
Figura 4.19. Imagens HAADF da interface GGG/YIG com magnificação de (a) 1,35 Mx e (b) 5,40 Mx. A região cinza-clara (abaixo) corresponde ao GGG e a região cinza-escura (acima) corresponde ao YIG.....	65
Figura 4.20. (a) Perfil de intensidade elemental da sessão transversal da interface GGG/YIG e (b) mapas de cores dos elementos que compõem a amostra.	66
Figura 4.21. Espectro EDS da interface GGG/YIG.....	67
Figura 4.22. Imagens SEM do filme fino de MoS ₂ (55 nm) recoberto com Pt (10 nm) crescido em substrato de GGG/YIG a 600 °C.	68
Figura 4.23. Imagens da região YIG/MoS ₂ /Pt com camadas Pt e Au da preparação de amostras. (a) STEM-HAADF, (b) Mapa elemental integrado com todos os elementos, (c) O em rosa, (d) Fe em roxo, (e) Y em ciano, (f) STEM-BF, (g) Mo em vermelho, (h) S em verde, (i) Pt em azul e (j) Au em laranja.	69
Figura 4.24. Espectro EDS da região YIG/MoS ₂ /Pt recoberto com Pt e Au.....	70
Figura 4.25. Interface YIG/MoS ₂ com detectores HAADF (à esquerda) e BF (à direita).	70
Figura 4.26. Representação esquemática do processo de confecção da amostra para medidas de transporte.	72
Figura 4.27. Gráficos das curvas V _{xI} (a) após 30 minutos, (b) após 6 horas, (c) após 14 horas e 30 minutos.	73
Figura 4.28. Gráfico da resistência em função do tempo para amostra de MoS ₂ (10 nm) exposta as condições ambientais típicas do laboratório.....	73
Figura 4.29. (a) representação esquemática da amostra utilizada; (b) representação simplificada do processo de spin <i>pumping</i> na bicamada MoS ₂ /Py.	74
Figura 4.30. Gráfico da curva V _{xI} do filme de MoS ₂ com os contatos Ti/Au.	75
Figura 4.31. Curva da derivada de absorção por FMR em função do campo magnético H obtida para o filme de <i>permalloy</i>	75
Figura 4.32. Tensão gerada pelo filme de MoS ₂ em função do campo H, medido para dois ângulos do campo no plano.	76
Figura 4.33. Gráfico da tensão máxima da curva de H em $\phi = 0^\circ$ em função da potência de micro-ondas.	76

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2. 1. Dicalcogeneto de metais de transição (TMD)	18
2. 2. Dissulfeto de molibdênio	20
2.2.1 Estrutura cristalina	20
2.2.2 Estrutura eletrônica.....	22
2.2.3 Espectroscopia Raman em MoS ₂	23
2.2.4 Técnicas de obtenção de filmes finos de MoS ₂	26
2.2.5 Aplicações de filmes finos de MoS ₂	28
2. 3. Nanoestruturas híbridas magnéticas para aplicações em spintrônica	28
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	30
3. 1. Deposição por evaporação catódica (<i>Sputtering</i>)	30
3.1.1 Eficiência do <i>sputtering</i>	33
3.1.2 Processos de <i>Sputtering</i>	33
3. 2. Microscopia de força atômica (AFM)	35
3. 3. Espectroscopia Raman	39
3.3.1 Interpretação quântica da espectroscopia Raman	39
3. 4. Difração de Raio-X (DRX)	40
3. 5. Microscopia eletrônica	42
3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)	44
3.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM).....	45
3.5.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1. Introdução	48
4.2. Filmes de MoS₂ depositados por RF <i>sputtering</i> sobre substrato de SiO₂	48
4.2.1 Descrição das amostras.....	48
4.2.2 Calibração da taxa de deposição dos filmes	48
4.2.3. Caracterização morfológica	52
4.2.3.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)	52
4.2.3.2 Difração de Raio-X.....	55
4.2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)	55

4.2.4 Caracterização por EDS.....	58
4.2.5 Caracterização estrutural	59
4.2.5.1 <i>Espectroscopia Raman</i>	59
4.3. Fabricação e caracterização de nanoestruturas magnéticas baseada em MoS₂.	63
4.3.1 Descrição das amostras	64
4.3.2 Caracterização da bicamada GGG/YIG	65
4.3.3 Caracterização da heteroestrutura YIG/MoS ₂ /Pt	67
4.3.4 Medidas de transporte e contato elétrico no MoS ₂	71
4.3.5 Medidas FMR e spin <i>pumping</i> na heteroestrutura Py/MoS ₂	74
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	77
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	79

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da spintrônica é um campo emergente e fundamental para o avanço de novas tecnologias. Ela está baseada principalmente na geração e controle de propriedades do spin do elétron para armazenamento e transporte de informação. O transporte dependente de spin é importante, pois o spin eletrônico é um candidato natural para um *qubit* (bit quântico) devido a sua característica binária natural, podendo fornecer dispositivos com maior desempenho, rapidez e menor consumo de energia para produção de computadores quânticos [1]. Para isso, dominar a manipulação de spin em diferentes materiais é crucial para implementar possíveis aplicações em dispositivos.

Em paralelo, o progresso na obtenção e aplicação de materiais bidimensionais (2D), tais como o grafeno, o nitreto de boro (h-BN), o fósforo negro e os dicalcogenetos de metais de transição (TMD's), abrem um novo caminho na exploração de fenômenos spintrônicos, uma vez que esses materiais possuem espessura de ordem atômica e propriedades dependentes do spin diferentes daquelas vistas em sua configuração volumétrica (*bulk*). Deste modo, os materiais 2D constituem uma excelente plataforma para investigações tanto em nível de física fundamental, quanto em pesquisa aplicada [1–3]. Especificamente, um dos materiais 2D mais promissores para a spintrônica é o dissulfeto de molibdênio (MoS_2) [4]. Esse material é formado por átomos de molibdênio intercalados entre átomos de enxofre ligados covalentemente, formando a sua monocamada. No *bulk* as monocamadas são empilhadas e mantidas conectadas pela interação de *Van der Waals*, o que permite a manipulação de camadas individuais [5]. Uma das propriedades mais interessantes MoS_2 é seu acoplamento spin-órbita (SOC – *Spin-orbit coupling*) intrínseco, o que possibilita sua utilização em estudos envolvendo efeitos de spin, como na conversão de corrente de spin para corrente de carga e vice-versa [6]. Além disso, a monocamada de MoS_2 possui *gap* de banda direto de $\sim 1,8$ eV, característica que possibilita seu uso em diversos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos ultrafinos e flexíveis [7–10]. Estudos mostram que o MoS_2 pode ser usado em dispositivos de spintrônica, como transistores de efeito de campo (FETs) e para armazenamento em memórias de acesso aleatório (RAM - *Random access memory*) [7,11,12]. Seu potencial para a criação de dispositivos eletrônicos mais eficientes e rápidos pode torná-lo um material chave para a próxima geração de eletrônicos [1,13,14]

Fundamentado pelos motivos acima, este trabalho tem por objetivo fabricar filmes finos de MoS_2 pelo método de *sputtering* controlando e estudando a influência dos parâmetros de crescimento para obter a rota de síntese com alto grau de reprodutibilidade, possibilitando a

produção de heteroestruturas magnéticas baseadas em MoS₂. No segundo capítulo desta dissertação será apresentado uma breve revisão bibliográfica das propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e eletrônicas do MoS₂, bem como as principais rotas de síntese e potenciais aplicações.

O terceiro capítulo descreve as técnicas experimentais utilizadas na fabricação e caracterização das amostras. A técnica de *sputtering* foi utilizada na deposição dos filmes finos de MoS₂ e as técnicas de microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e de transmissão (TEM), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), difração de raio-X (DRX) e espectroscopia Raman foram usadas na caracterização das amostras.

Os resultados alcançados neste trabalho serão apresentados no quarto capítulo, que se divide em três partes. A primeira parte está relacionada aos resultados das caracterizações dos filmes finos de MoS₂ crescidos pela técnica de *RF sputtering* em substratos comerciais de Si/SiO₂ (~300 nm) para diferentes temperaturas e espessuras. De modo geral, as caracterizações realizadas mostraram que os filmes são homogêneos e podem apresentar alterações na morfologia que, por sua vez, estão intimamente relacionadas à temperatura do crescimento. A segunda parte da seção apresenta informações detalhadas sobre a fabricação da nanoestrutura híbrida magnética composta por filmes de MoS₂ crescidos sobre granadas ferrimagnéticas de ferro e ítrio (YIG). A terceira parte da seção apresenta resultados preliminares de experimentos de *spin pumping* em uma bicamada composta por um filme fino de MoS₂ acoplado a uma liga magnética de níquel e ferro (NiFe), também conhecido como *permalloy* (Py). Além disso, serão apresentados os resultados obtidos pelas caracterizações microestruturais e elétricas das amostras fabricadas.

O quinto e último capítulo apresenta as considerações finais e as perspectivas futuras de continuação desta pesquisa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo é dedicado a apresentar as principais propriedades do dissulfeto de molibdênio (MoS_2), abordando características importantes deste material, tais como estrutura cristalina, estrutura eletrônica, propriedades ópticas, técnicas de síntese e suas principais aplicações. Também é proposto uma descrição breve sobre a fabricação das heteroestruturas baseadas em MoS_2 .

2.1. Dicalcogeneto de metais de transição (TMD)

Os dicalcogenetos de metais de transição (TMD's – *Transition metal dichalcogenides*) são materiais representados arbitrariamente pela fórmula química MX_2 , em que M remete a um átomo de alguns metais de transição e X um átomo da família dos calcogênios [15,16], destacados em azul e em vermelho, respectivamente, na Figura 2.1.

MX₂

● Metal de transição
● Calcogênio

1 H hidrogênio (1,0078 - 1,0082)	2 He hélio 4,0026																	18 He hélio 4,0026
3 Li lítio (6,939 - 6,997)	4 Be berílio 9,0122																	10 Ne neônio 20,180
11 Na sódio 22,990	12 Mg magnésio (24,304 - 24,307)																	17 Cl cloro 35,453
19 K potássio 39,098	20 Ca cálcio 40,078	21 Sc escândio 44,956	22 Ti tânio 47,887	23 V vanádio 50,942	24 Cr cromo 51,996	25 Mn manganês 54,938	26 Fe ferro 55,845	27 Co cobalto 58,933	28 Ni níquel 58,693	29 Cu cobre 63,546	30 Zn zinco 65,38	31 Ga gálio 69,723	32 Ge germânio 72,630	33 As arsênio 74,922	34 Se selênio 78,971	35 Br bromo 79,904	36 Kr criptônio 83,798	
37 Rb rubídio 85,468	38 Sr estrôncio 87,62	39 Y itrio 88,906	40 Zr zircônio 91,224	41 Nb nióbio 92,906	42 Mo molibdênio 95,94	43 Tc tecnécio [98]	44 Ru rútenio 101,07	45 Rh ródio 102,91	46 Pd paládio 106,42	47 Ag prata 107,87	48 Cd cádmio 112,41	49 In índio 114,82	50 Sn estanho 118,71	51 Sb antimônio 121,76	52 Te telúrio 127,60	53 I iodo 126,91	54 Xe xenônio 131,29	
55 Cs césio 132,91	56 Ba bário 137,33	57 a 71 Lanthanides	72 Hf hafnício 178,49	73 Ta tântalo 180,95	74 W tungstênio 183,84	75 Re rênio 186,21	76 Os ósio 190,23	77 Ir írio 192,22	78 Pt platina 195,08	79 Au ouro 196,97	80 Hg mercúrio 200,59	81 Tl talco 204,38	82 Pb chumbo 207,2	83 Bi bismuto 208,98	84 Po polônio [209]	85 At ástato [210]	86 Rn radônio [222]	
87 Fr frâncio [223]	88 Ra rádio [226]	89 a 103 Actinides	104 Rf rutherfordio [261]	105 Db dubnio [262]	106 Sg seabúrgio [266]	107 Bh bohrio [264]	108 Hs hásio [277]	109 Mt moscúvio [268]	110 Ds darmstádio [271]	111 Rg roentgênio [272]	112 Cn copernício [285]	113 Nh nihônio [286]	114 Fl flúvio [289]	115 Mc moscovio [288]	116 Lv livermório [293]	117 Ts tenessino [294]	118 Og ogânesônio [294]	
57 La lânênio 138,91	58 Ce cério 140,12	59 Pr praseodímio 140,91	60 Nd neodímio 144,24	61 Pm promécio [145]	62 Sm samário 150,36	63 Eu europácio 151,96	64 Gd gadolínio 157,25	65 Tb terbório 158,93	66 Dy disprósio 162,50	67 Ho hólio 164,93	68 Er érbio 167,26	69 Tm túlio 168,93	70 Yb itêrbio 173,05	71 Lu lutécio 174,97				
89 Ac actínio [227]	90 Th tório 232,04	91 Pa protactínio 231,04	92 U urânio 238,03	93 Np neptúmio [237]	94 Pu plutônio [244]	95 Am amério [243]	96 Cm cúrio [247]	97 Bk berquélio [247]	98 Cf califórnia [251]	99 Es éscoriala [252]	100 Fm fermório [257]	101 Md mendelívio [258]	102 No nobélio [259]	103 Lr lúrcio [262]				

Figura 2.1. Tabela periódica destacando os metais de transição (azul) e os calcogênios (vermelho) que compõem a família dos TMD's.

Os TMD's formam uma família extensa de materiais e possui aproximadamente 60 combinações estáveis que são classificadas em grupos de acordo com a posição do metal de transição na tabela periódica. O WSe_2 , por exemplo, pertence ao grupo VI, enquanto o ReSe_2 pertence ao grupo VII. Cerca de 1/3 dessas combinações apresentam estrutura lamelar, ou seja, a ligação entre suas camadas é mediada pela interação de *Van der Waals*, o que permite a

obtenção de estruturas essencialmente bidimensionais (2D) formadas por monocamadas de átomos ordenados no plano [15].

A estrutura básica para a construção de uma monocamada de TMD lamelar consiste em três camadas atômicas com uma estrutura do tipo X-M-X, ou seja, uma camada de átomos de metal de transição “sanduichada” entre duas camadas de átomos calcogênios que estão ligados por forças covalentes. A monocamada de um TMD lamelar possui espessura de cerca de 6 a 7 angstroms [16]. O *bulk* é formado pelo empilhamento de várias dessas camadas atômicas unidas entre si por forças de *Van der Waals* [15–19]. Essa ligação mais fraca entre camadas é o que permite o uso de técnicas de esfoliação para isolar camadas individuais e assim obter materiais atômica e bidimensionais. Quando em monocamada, os TMD’s apresentam propriedades diferentes daquelas vistas em sua versão volumétrica (*bulk*).

A coordenação atômica dos TMD’s pode variar e são encontradas geralmente em três fases de polimorfismo: 1T (simetria tetragonal, uma camada por célula unitária e coordenação octaédrica), 2H (simetria hexagonal, duas camadas por célula unitária e coordenação trigonal prismática) e 3R (simetria romboédrica, três camadas por célula unitária e coordenação trigonal prismática), tendo sua recorrência mais comum nas fases 2H e 1T [18]. A Figura 2.2 mostra uma estrutura genérica de um TMD e as fases polimórficas mais comuns.

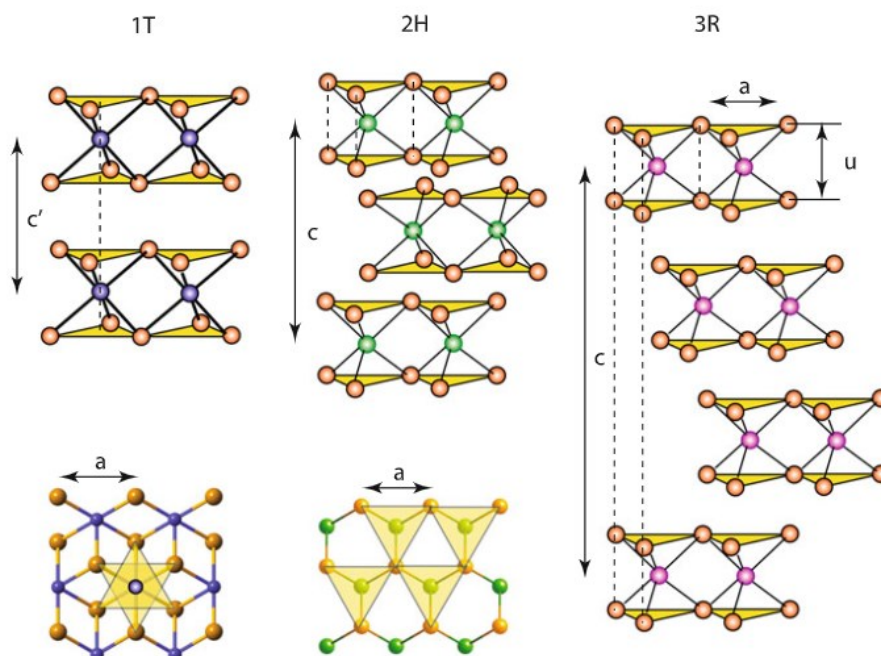


Figura 2.2. Estrutura de camadas e célula unitária de cada fase polimórfica (1T, 2H e 3R) de um TMD arbitrário. Os calcogênios estão representados em laranja e os metais em roxo (1T), verde (2H) e rosa (3R). Retirado e adaptado de [16].

Apesar desses materiais formarem uma família estruturalmente e quimicamente semelhante, eletronicamente elas podem apresentar propriedades metálicas, semicondutoras, isolantes ou até mesmo supercondutoras dependendo da natureza dos elementos que forem combinados e do estado de oxidação do metal de transição [20]. Devido ao grande interesse tecnológico em semicondutores, os TMD's que possuem tais propriedades são bastante estudados e dentre o mais explorado está o dissulfeto de molibdênio, que é de grande interesse atualmente por suas aplicações no desenvolvimento de diversos dispositivos [8,17]. A seção a seguir apresenta uma breve revisão sobre o material de interesse deste trabalho.

2. 2. Dissulfeto de molibdênio

O dissulfeto de molibdênio pertence ao grupo VI da família dos TMD's e pode ser obtido a partir de um cristal natural abundante conhecido como molibdenita. O MoS_2 tem sido um dos TMD's mais explorados pela comunidade científica na última década por ser um material de estrutura lamelar e sua monocamada apresentar propriedades diferentes que em sua forma *bulk*, permitindo a obtenção de um material 2D e promovendo seu uso em diversas novas aplicações [4,21,22].

2.2.1 Estrutura cristalina

O MoS_2 possui estrutura lamelar e sua monocamada é formada por uma camada do metal de transição Molibdênio (Mo) interposto entre camadas do calcogênio Enxofre (S), seguindo a sequência S-Mo-S, ligadas covalentemente. Uma única camada de MoS_2 possui espessura de $\sim 6.5 \text{ \AA}$ [21] e sua estrutura básica é representada na Figura 2.3. Como citado anteriormente, em sua forma *bulk*, as camadas de MoS_2 são empilhadas através de ligações de *Van der Waals* [23].

Do ponto de vista cristalográfico podemos encontrar diferentes fases de polimorfismo, ou seja, diferentes sequências de empilhamento das camadas, que geralmente apresenta três fases: 1T, 2H e 3R, como visto na estrutura de TMD's no geral. Este aspecto influencia diretamente as propriedades fundamentais do MoS_2 .

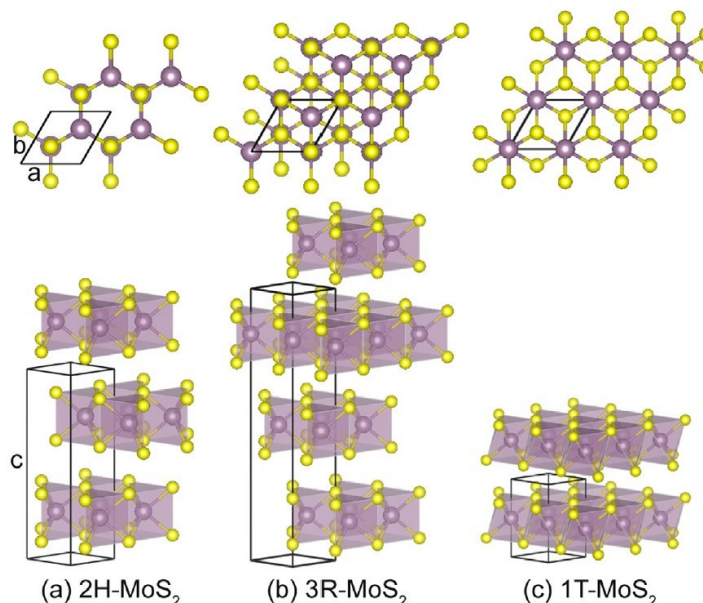


Figura 2.3. Representação das diferentes coordenações e sequências de empilhamento das diferentes fases do MoS₂: 2H, 3R e 1T. Os átomos de Mo e S estão representados em roxo e amarelo, respectivamente. Retirado e adaptado de [67].

A fase mais comum do MoS₂ *bulk* é a 2H [16] e é a fase termodinamicamente mais estável [24], em que possui uma geometria molecular trigonal prismática e a célula unitária é constituída de duas camadas ao longo do eixo c. A estrutura de superfície da camada evidencia uma simetria hexagonal, similar à simetria do grafeno. Além disso, uma única monocamada assume a fase 1H por conter apenas uma camada na célula unitária.

A fase 3R também é do tipo trigonal prismática, mas se diferencia da 2H por possuir três camadas atômicas na célula unitária e a vista superior assume simetria romboédrica. O MoS₂ sintético costuma ser obtido na fase 3R em condições de alta temperatura e pressão [16].

Por fim, a fase 1T apresenta coordenação octaédrica com apenas uma camada compondo a célula unitária e a vista superior indica uma simetria tetragonal. Essa fase é metaestável e pode ser transformada em 2H após tratamento térmico [23]. Alguns TMD's desenvolvem uma distorção ou desordem em sua rede através da formação da cadeia de átomos metálicos que pode induzir a uma coordenação diferente, como é o caso da fase 1T' [16].

O MoS₂ apresenta características eletrônicas distintas dependendo da sua fase cristalina. Na fase 1T seu comportamento é metálico e nas fases 2H e 3R seu comportamento é semicondutor. Como a fase 2H-MoS₂ é a mais estável e recorrente, uma breve descrição sobre sua rede cristalina através dos seus parâmetros de rede e zona de Brillouin será feita a seguir.

Para compreendermos melhor sua estrutura, vamos descrever a rede cristalina da configuração 2H-MoS₂, juntamente com seus vetores unitários, parâmetros de rede e zona de Brillouin.

Considerando $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ vetores primitivos da rede real, temos que [23]:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y}); \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y}) \quad (1)$$

Já os vetores da rede recíproca $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ podem ser escritos por [25]:

$$\vec{b}_1 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}\widehat{k_y}; \vec{b}_2 = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a}\left(\frac{1}{2}\widehat{k_x} + \frac{\sqrt{3}}{2}\widehat{k_y}\right) \quad (2)$$

A Equação (2) nos dá os vetores que descrevem a rede hexagonal do MoS₂ no espaço recíproco. A Figura 2.4 ilustra o parâmetro de rede a e a zona de Brillouin, onde Γ, M, K, K' são pontos de alta simetria, e os vetores de rede recíproca $\vec{b}_1$ e $\vec{b}_2$ para o 2H-MoS₂ também representados.

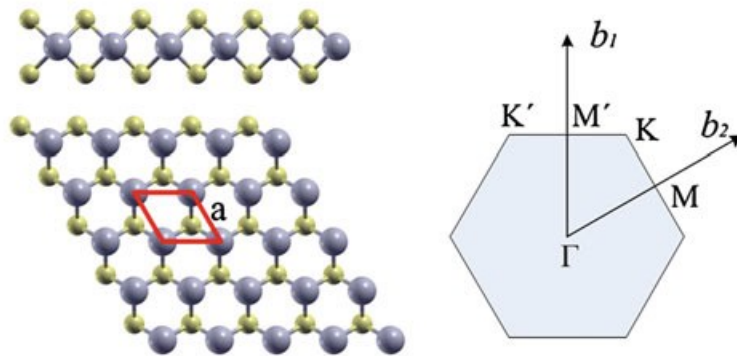


Figura 2.4. Representação da rede cristalina e da primeira zona de Brillouin da monocamada de MoS₂. Retirado e adaptado de [23].

A partir da Equação (2) e do valor da constante de rede é construída a rede recíproca do material e estabelecida a primeira zona de Brillouin. Dessa forma, as direções de simetria são utilizadas no cálculo de estrutura eletrônica do material.

2.2.2 Estrutura eletrônica

Uma forte motivação dos estudos envolvendo MoS₂ está na possível manipulação de seu *gap* de energia em função do número de camadas, podendo variar de *gap* indireto no *bulk* para *gap* direto em uma monocamada [18].

Para entender as propriedades eletrônicas e ópticas do MoS₂, é necessário saber sua estrutura de banda. A obtenção da estrutura de bandas se dá através de cálculos das energias dentro das zonas de Brillouin e a partir dela podemos encontrar a diferença energética entre a banda de valência e a banda de condução (*gap*). A Figura 2.5 apresenta as estruturas de bandas de energia do *bulk* à monocamada de H-MoS₂.

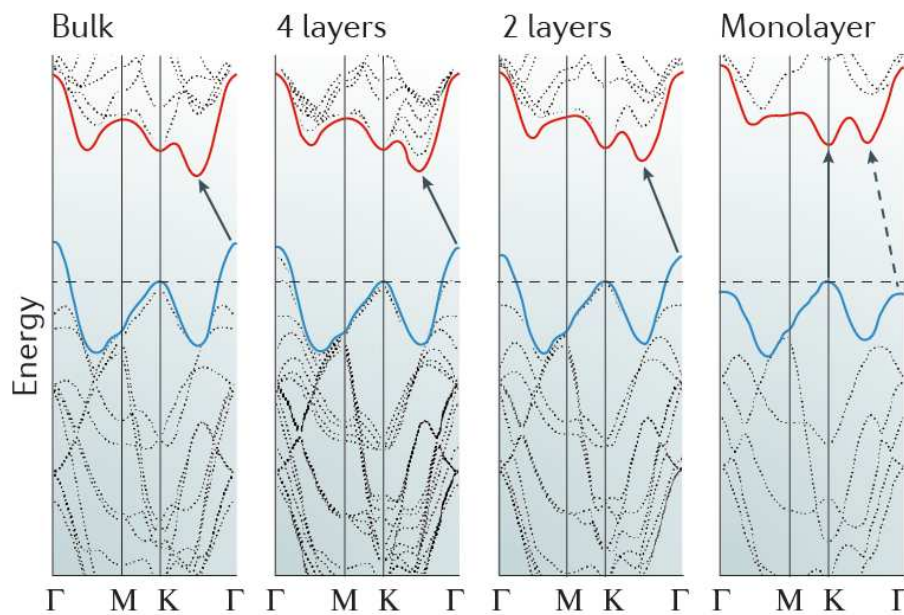


Figura 2.5. Estrutura de bandas de energia do MoS₂ do *bulk* à monocamada. A banda de valência está destacada em azul e a banda de condução está destacada em vermelho. A seta indica a localização do *gap*. Retirado e adaptado de [18].

A Figura 2.5 mostra o *gap* da banda eletrônica do MoS₂ nas configurações *bulk*, quatro camadas, duas camadas e a monocamada. Podemos interpretar que o MoS₂ no *bulk* é um semiconductor de *gap* indireto de energia ~1,2 eV com o topo da banda de valência no ponto Γ e fundo da banda de condução entre os pontos K e Γ da zona de Brillouin. Também é possível perceber a mudança de comportamento das bandas, de modo que o *gap* aumenta à medida que o número de camadas diminui, mantendo-se indireto até a bicamada. Na monocamada o *gap* se torna direto, ou seja, o fundo da banda de condução e o topo da banda de valência se encontram no mesmo ponto K da estrutura de bandas e a energia do *gap* passa a ser ~1,8 eV [23].

2.2.3 Espectroscopia Raman em MoS₂

O espalhamento Raman é uma ferramenta poderosa para obter informações a partir das vibrações da rede de um cristal e tem sido largamente aplicado na caracterização de filmes finos de MoS₂. Existem quatro modos Raman ativos de primeira ordem no 2H-MoS₂: E_{2g}^1 , E_{2g}^2 , E_{1g} e A_{1g} [26].

Os vetores de deslocamento das vibrações ativas dos modos Raman das fases 2H e 1T do MoS₂ são ilustradas na Figura 2.6.

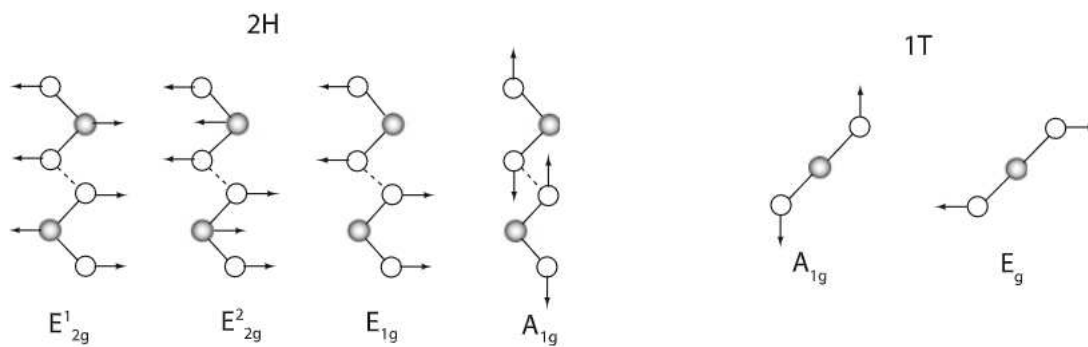


Figura 2.6. Modos Raman ativos referentes às vibrações de átomos de MoS₂ nas fases 1T e 2H. Retirado e adaptado de [16].

Nota-se que três modos são resultados das vibrações intraplano entre os átomos, sendo o modo E_{2g}^2 proveniente da vibração em fase oposta de camadas adjacentes e inexistente quando em configuração 1H-MoS₂. Os modos de vibração característicos do MoS₂ mais intensos estão em E_{2g}^1 , que corresponde a vibração oposta de dois átomos de S com relação ao átomo de Mo no plano, e em A_{1g} , que está associado com a vibração apenas dos átomos de S em direções opostas fora do plano [27]. A frequência Raman desses modos de vibração ocorre na faixa de $\sim 383 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 409 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente [26,28]. O modo E_{2g}^2 é proveniente da vibração entre camadas vizinhas e fases vibracionais opostas, enquanto o modo E_{1g} corresponde a uma vibração de átomos de S no plano basal [16]. Esses modos são encontrados nas frequências de $\sim 34 \text{ cm}^{-1}$ e 287 cm^{-1} . No modo E_{1g} os elementos não nulos do tensor Raman estão associados às funções quadráticas xz e yz , logo esse modo não aparece em configurações com feixe perpendicular ao plano xy e o modo E_{2g}^2 aparece em frequências muito baixas. Por esse motivo, quando se faz um espectro Raman convencional de MoS₂, geralmente apenas os picos A_{1g} e E_{2g}^1 aparecem.

Ao estudar os diferentes espectros Raman do *bulk* à monocamada do MoS₂ na fase 2H são observadas duas mudanças fundamentais: a primeira é que o pico correspondente ao modo E_{2g}¹ sofre um “endurecimento”, ou seja, um deslocamento para o azul à medida que o número de camadas diminui. A segunda está relacionada ao “amolecimento” do modo A_{1g}, causando um deslocamento do pico para o vermelho, mostrando que há uma relação direta entre a diferença de frequência dos picos característicos e camadas dos filmes de MoS₂. Como o espectro vibracional dos materiais é sensível ao número de camadas atômicas que compõem o material, é possível utilizar espectroscopia Raman para determinar esse número de camadas e estudar as mudanças de propriedades do material em função do seu aumento [29,30]. A Figura 2.7 mostra com clareza a variação e a diferença de frequências dos modos característicos do MoS₂ com relação ao número de camadas.

A diferença entre as frequências dos picos característicos varia de ~18 cm⁻¹ para a monocamada à ~25 cm⁻¹ para o *bulk* [29,30]. É possível notar que no espectro relacionado a cinco camadas, a distância entre os picos se aproxima dos valores previstos para a configuração *bulk*, o que dificulta definir com precisão o número de camadas dos filmes de MoS₂ acima dessa espessura.

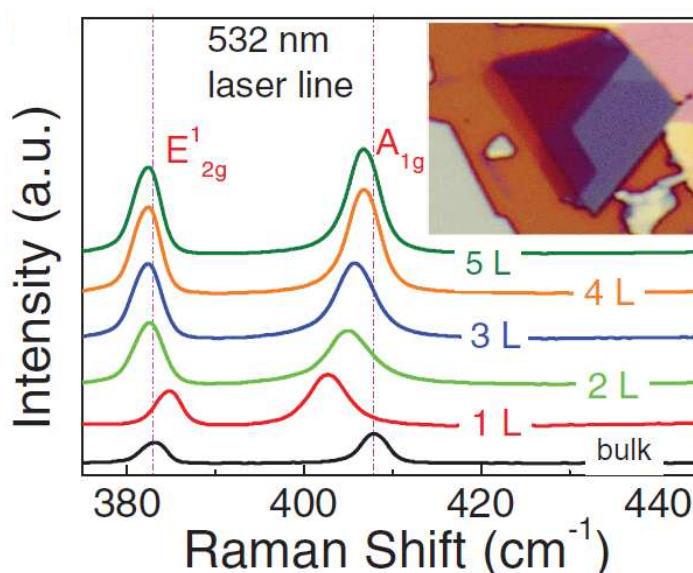


Figura 2.7. Espectros Raman da monocamada ao *bulk* de MoS₂. Retirado de [30].

A intensidade e largura dos picos também são afetadas pela mudança do número de camadas do MoS₂, porém esses parâmetros não são tão influentes quanto a diferença de frequência entre os picos [30].

Na fase 1T observa-se a supressão do modo E^1_{2g} e o aparecimento de novos picos que correspondem aos modos de vibração de fônons J1, J2 e J3 com deslocamento Raman próximos a $\sim 190\text{ cm}^{-1}$, $\sim 218\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 330\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Esses novos picos são associados à existência de uma super rede ligada a um mecanismo de dobramento de zonas e distorção no plano basal [20]. A Figura 2.8 mostra um espectro Raman de 1T-MoS₂.

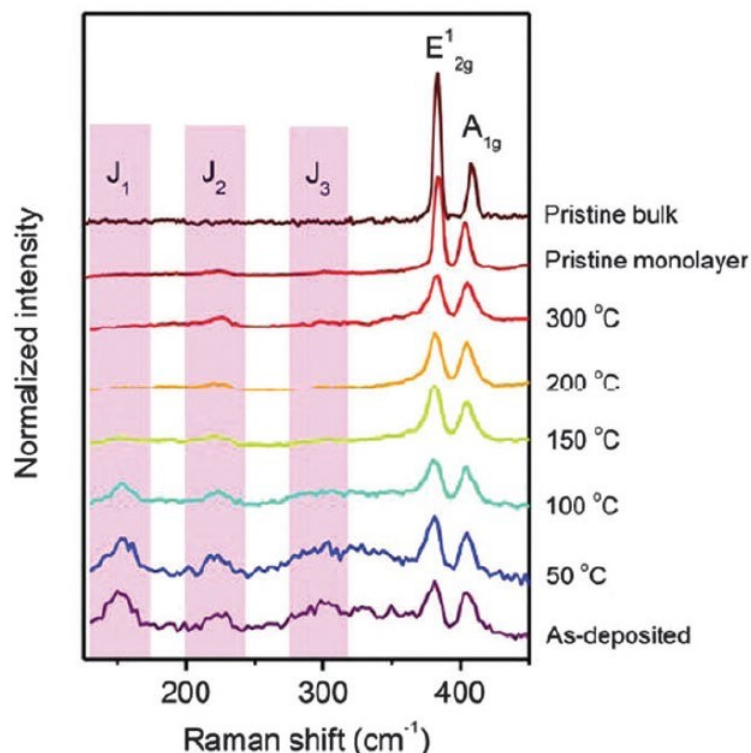


Figura 2.8. Espectro Raman de uma estrutura MoS₂ onde ocorre transição de fase de 1T para 2H após recozimento em comparação com espectros do cristal em monocamada e *bulk*. Retirado e adaptado de [20].

2.2.4 Técnicas de obtenção de filmes finos de MoS₂

Em razão das inúmeras aplicações envolvendo nanoestruturas de MoS₂ várias técnicas de fabricação e síntese foram desenvolvidas ao longo dos anos, contudo diferentes métodos podem produzir materiais com características distintas. A escolha da técnica, rotas e parâmetros adequados é fundamental para alcançar as propriedades desejáveis para determinada aplicação. Nessa perspectiva, filmes finos de MoS₂ podem ser obtidos por dois tipos de abordagens: o método de “cima para baixo” (*top-down*) e o método de “baixo para cima” (*bottom-up*).

Resumidamente, o método *top-down* inclui técnicas que reduzem o tamanho de cristais *bulk* em monocamadas e poucas camadas, como a técnica de esfoliação mecânica, que foi

consolidada por conseguir isolar o grafeno e, logo depois a monocamada de MoS₂ [31]. A principal vantagem dessa abordagem é que ela preserva a qualidade estrutural e as propriedades fundamentais do material. No entanto, essa técnica produz camadas de área reduzida, dificultando a fabricação de filmes finos em escala. Outras abordagens estão incluídas neste grupo, como esfoliação de fase líquida e esfoliação química, intercalação por íons, etc. Mais detalhes sobre essas técnicas podem ser encontrados em [32].

O método *bottom-up*, por sua vez, envolve a fabricação de filmes finos a partir de componentes menores, manipulando átomos e moléculas para formar a estrutura de interesse. As principais técnicas utilizadas nesse processo incluem a deposição química de vapor (CVD – *Chemical Vapor Deposition*), deposição por camada atômica (ALD – *Atomic Layer Deposition*) e deposição física de vapor (PVD – *Physical Vapor Deposition*). Isso permite a criação de estruturas precisas e controladas com menor complexidade e custo, além de possibilitar a produção de estruturas de grande área e ser mais escalável se comparada com o método *top-down* [33].

Atualmente, a principal técnica utilizada para síntese de monocamada e poucas camadas de MoS₂ é o CVD. Embora o CVD tenha mostrado resultados positivos em termos de produção em grande escala [34] e crescimento em diferentes substratos, ainda há desafios a serem superados em relação ao controle da espessura, uniformidade, qualidade e pureza do material produzido [35]. Nesse sentido, há um crescente interesse na busca por abordagens alternativas ou complementares.

A técnica de deposição por pulverização catódica (*sputtering*), incluída no método PVD, se destaca por possuir baixo custo de operação, produção em larga escala, controle preciso de parâmetros como espessura e área do filme, porém essa técnica é pouco explorada para fabricação de monocamadas de MoS₂ pela alta dificuldade em depositar estruturas 2D homogêneas em grande área de maneira contínua devido a dinâmica de crescimento dos filmes [36].

A configuração mais comum encontrada na literatura é a deposição de MoS₂ por *sputtering* reativo, em que o alvo de Mo é pulverizado em um ambiente rico em gás ou pó de S [37]. Métodos que utilizam das técnicas conjuntas de *sputtering* e CVD também são relatadas. Geralmente, deposita-se um filme de Mo por *sputtering* em substrato de interesse e posteriormente é feita a sulfurização do filme de Mo com precursor de S por CVD, realizando a fabricação em duas etapas [38]. Recentemente, foi relatado a obtenção de filme fino de MoS₂ crescido por *sputtering* a partir de um alvo com a composição estequiométrica correta [39,40], porém com a aplicação de pós-tratamento *in situ* com irradiação por feixe de íons para atingir

boa qualidade. Pela literatura, foi verificado que a técnica de *sputtering* em diferentes configurações e sistemas é uma abordagem promissora para fabricação de monocamadas e poucas camadas de MoS₂ de boa qualidade e larga escala, porém ainda pouco explorada se comparada às técnicas que envolvem CVD, estando ainda em desenvolvimento pela comunidade científica.

Por todas as motivações apresentadas, estudos que objetivam o entendimento e o aprimoramento de síntese de filmes finos de MoS₂ por *sputtering* e investigação de suas propriedades são necessários. Assim, esta dissertação se dedica a fabricar e caracterizar filmes finos de MoS₂ pela técnica de *sputtering* utilizando um processo de crescimento de etapa única com pulverização de um alvo de MoS₂ estequiométrico.

2.2.5 Aplicações de filmes finos de MoS₂

As propriedades semicondutoras e a alta mobilidade de portadores do MoS₂ fazem desse material um ótimo candidato para potenciais aplicações em transistores de efeito de campo (FETs – *Field emission transistors*). Estudos relatam que uma monocamada de MoS₂ possui mobilidade de 200 cm²/Vs e razão on/off de $\sim 10^8$ [7,9]. Além disso, o fato de a monocamada do MoS₂ ter *gap* de banda largo e direto permite sua aplicação no campo da optoeletrônica, o que leva ao desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos, fotodetectores, fototransistores [22], fotossensores, etc. Já a fase metálica (1T) pode ser utilizada como eletrodos em supercapacitores e na conversão e armazenamento de energia. Lei *et al.* [41] mostraram que monocamadas 1T-MoS₂ podem ser empilhadas e possuem maior potência e densidade de energia do que eletrodos a base de grafeno. Portanto, o leque de aplicações para o MoS₂ é bastante extenso[42], literaturas de revisão relatam seu uso em diversas áreas do conhecimento como valetrônica, biofísica, medicina, entre outras [4,14,35].

2. 3. Nanoestruturas híbridas magnéticas para aplicações em spintrônica

Com o avanço crescente na obtenção de monocamadas de materiais e a descoberta de suas propriedades únicas dependentes de spin, essas estruturas 2D podem constituir uma excelente plataforma para pesquisas e aplicações no campo da spintrônica. O objetivo principal da spintrônica é utilizar o grau de liberdade de spin dos elétrons para construir dispositivos com maior velocidade, eficiência, desempenho e sensibilidade, fazendo dessa área uma das bases para a próxima revolução tecnológica [2,3].

Uma das principais plataformas para estudos de efeitos spintrônicos é a construção de heteroestruturas compostas principalmente de um material com boas propriedades magnéticas (FM) e um metal paramagnético ou semiconductor normal (NM) que possuem forte acoplamento spin-órbita, ambas em contato atômico formando uma heteroestrutura magnética de preferência em escala nanométrica. Nesse contexto, materiais 2D desempenham papel fundamental nesse processo. Por exemplo, o MoS_2 é um excelente candidato a ser explorado pela spintrônica por possuir propriedades únicas como acoplamento spin-órbita intrínseco, tempo de relaxamento de spin longo, comprimento de difusão de spin grande, seleção de spin-vale, etc [3,43]. Além disso, pelo fato de a ligação entre suas camadas ser mediada por força de *Van der Waals*, isso permite boas condições de empilhamento com outros materiais 2D, como o grafeno e o h-BN (nitreto de boro hexagonal) e a depender da natureza do empilhamento, propriedades de interesse do MoS_2 podem ser melhoradas [44]. Dessa forma, o MoS_2 pode ser empregado em diferentes investigações em spintrônica, tais como estudos de geração, transporte e manipulação de correntes de spin. Para isso, um material com boas propriedades magnéticas pode ser colocado em contato atômico com a camada de MoS_2 . Um dos materiais mais explorados para essa finalidade é a granada de ferro e ítrio, conhecida comumente por YIG (*Yttrium Iron Garnet*), que é um monocristal ferrimagnético isolante de baixa dissipação magnética [6]. Além do YIG, outro material que se mostra interessante é a liga metálica composta por níquel (Ni) e ferro (Fe), também conhecida como *permalloy* (Py), por apresentar propriedades magnéticas importantes para a aplicação de interesse [45].

Outra motivação para a construção de heteroestruturas YIG/ MoS_2 e Py/ MoS_2 é que filmes finos desses materiais podem ser depositados com boa qualidade pela técnica de *sputtering* em uma mesma seção de fabricação, sem a necessidade da quebra de vácuo do sistema, o que minimiza a ocorrência de oxidação entre as camadas podendo melhorar a qualidade da interface entre os materiais. Na seção de resultados desta dissertação serão apresentadas as caracterizações das heteroestruturas fabricadas, incluído informações sobre a qualidade da estrutura e a engenharia de empilhamento desses materiais e a influência dessas condições na detecção de efeitos spintrônicos de interesse.

3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentadas as principais técnicas experimentais utilizadas ao longo desse estudo. A seção (3.1) descreve os aspectos gerais de um sistema de deposição por *sputtering*, técnica utilizada para a fabricação das amostras. Na seção (3.2), é introduzida a técnica de microscopia de força atômica (AFM), utilizada na calibração da taxa de deposição e no estudo de rugosidade dos filmes finos fabricados. A seção (3.3) aborda, de forma sucinta, os princípios básicos da espectroscopia Raman, enquanto na seção (3.4) é apresentado os fundamentos da difração de raios-X (DRX), ambas as técnicas foram utilizadas na caracterização estrutural das amostras. A seção (3.5) fornece uma descrição da técnica de microscopia eletrônica e seus diferentes métodos de operação (SEM, TEM, STEM e HRTEM) e modos de detecção (SE, BSE, BF, DF, HAADF, EDS). Por fim, a seção (3.6) apresenta uma breve descrição sobre o experimento de bombeamento de spin (*spin pumping*).

3.1. Deposição por evaporação catódica (*Sputtering*)

A deposição por evaporação catódica, ou *sputtering*, é uma das técnicas inclusas no grupo classificado de Deposição Física de Vapor (PVD - *Physical vapor deposition*). Esta é uma técnica bem conhecida e consolidada na comunidade científica e vem sendo explorada na fabricação de filmes finos e materiais nanoestruturados com frequência nos últimos anos.

Resumidamente, o *sputtering* é um método de deposição que se baseia em ionizar moléculas de um gás inerte e acelerá-las contra a superfície de um material de interesse (alvo), conectado ao terminal negativo do sistema (catodo), fazendo com que átomos deste material sejam ejetados devido a transferência de momento após a colisão. Uma parte dos átomos ejetados atinge o substrato (anodo), depositando o material de interesse sobre ele [46].

O processo de *sputtering* pode ser resumido em cinco etapas, que são detalhadas a seguir.

(1) Etapa de evacuação primária: a câmara de deposição é evacuada para pressões muito baixas, da ordem de 10^{-7} torr. Essa pressão é chamada de pressão de base e é obtida antes da injeção do gás de trabalho. Esta etapa é importante pois tem como objetivo retirar impurezas, moléculas suspensas e possíveis sujeiras das paredes e do interior da câmara onde ocorre o processo de deposição.

(2) Etapa de injeção do gás de trabalho: após a câmara atingir a pressão de base, é feita a injeção do gás de trabalho, geralmente argônio (Ar). Durante a injeção de Ar, a câmara é constantemente evacuada por bombas, mantendo uma pressão de trabalho na ordem de 10^{-3}

torr. O Ar é frequentemente utilizado em processos de *sputtering* por ter a característica de ser um gás nobre pouco reagente, possuir alto fator de ionização e ter custo relativamente baixo comparado a outros gases.

(3) Etapa de criação do plasma: o plasma é um gás ionizado composto de íons elétrons e átomos neutros. Em um plasma, a densidade total de partículas deve ser alta o suficiente para garantir um número mínimo de interações eletrostáticas, e as densidades de elétrons e íons devem ser pequenas em relação à densidade total.

A criação de plasma é feita aplicando uma tensão (DC ou RF) no catodo do sistema, onde o alvo do material de interesse está localizado. Ao aplicar a diferença de potencial nos eletrodos, as moléculas de argônio vão se separar entre íons de Ar e elétrons livres. Os elétrons livres são acelerados devido à diferença de potencial entre os eletrodos e colidem com partículas neutras de Ar dentro da câmara. Essa interação promove a ejeção de elétrons das últimas camadas do átomo de Ar, criando um efeito cascata que gera elétrons secundários e, conseqüentemente, ionizando completamente os átomos do gás. Esse efeito pode ser descrito da seguinte forma:



Outra consequência da colisão dos elétrons com os átomos de Ar é que essa interação pode levar a um estado eletronicamente excitado:



Os íons gerados são acelerados contra o alvo e, ao colidirem, transferem sua energia cinética, ejetando átomos do material. Os átomos mais energéticos atingem o substrato, onde são depositados. Quando depositados, a energia cinética dos átomos é redistribuída uniformemente na superfície do substrato, criando ligações entre eles e formando a primeira camada do filme. Se a energia cinética dos íons for muito maior que a energia de ligação dos átomos superficiais do alvo, esses átomos podem causar recristalização da rede, vacâncias, defeitos no alvo e até danificar o substrato.

(4) Etapa de pré-*sputtering*: quando os alvos estão fora da câmara, eles ficam expostos a fatores ambientais que podem induzir oxidação e/ou contaminação da sua superfície. Para que essas impurezas sejam eliminadas, o alvo de interesse é submetido a um processo de *sputtering* com um prato obturador (*shutter*) na abertura do canhão, impedindo que os primeiros átomos ejetados sejam depositados no substrato. Este processo, chamado de pré-*sputtering*, é realizado

in situ, dura poucos minutos e é, na maioria das vezes, eficaz na descontaminação adequada do alvo. Importante ressaltar que os alvos utilizados nessa técnica são de alta pureza (>99,5%), dessa forma é necessário apenas a retirada de átomos superficiais durante o processo de limpeza, diminuindo as chances de contaminação durante a fabricação do filme.

(5) Etapa de deposição: a quinta e última etapa é a de deposição. Após a descontaminação adequada do alvo, o *shutter* é aberto liberando o caminho dos átomos ejetados até o substrato para que a deposição finalmente seja realizada.

A Figura 3.1 mostra uma representação do processo de deposição por *sputtering* detalhado acima.

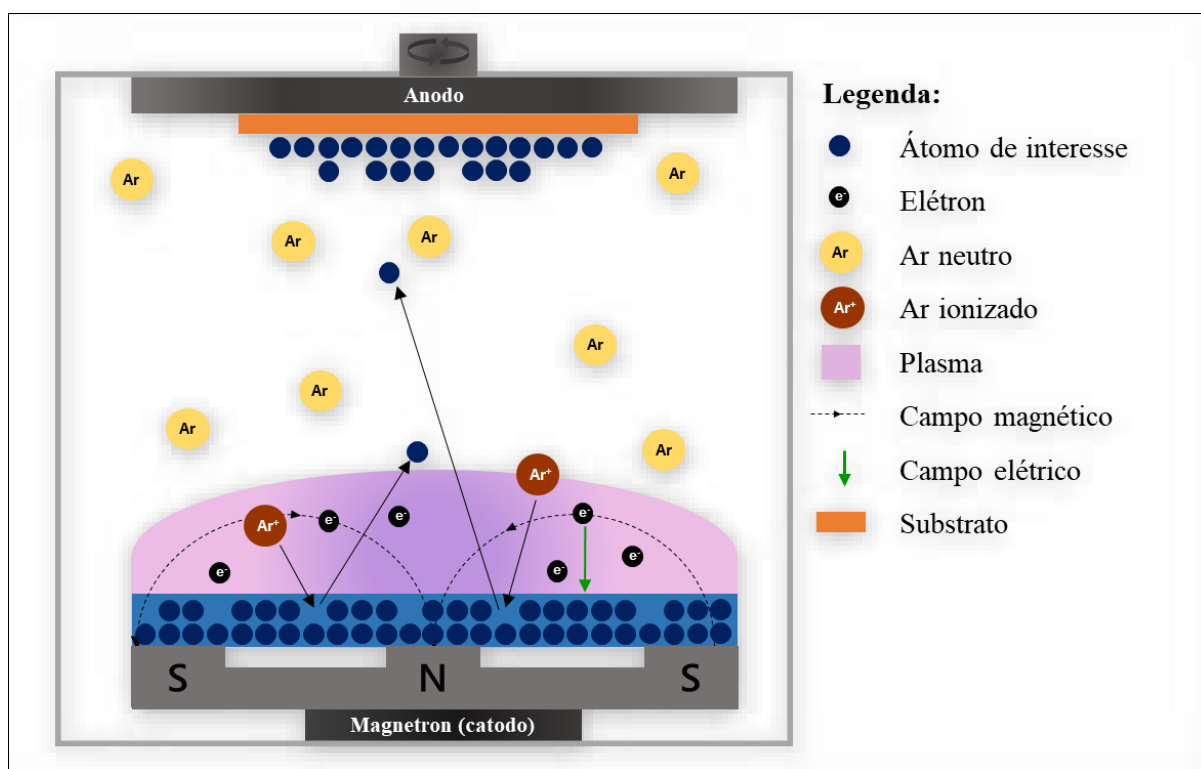


Figura 3.1. Representação esquemática de um sistema típico de deposição por *sputtering*.

Vários parâmetros determinam a qualidade do filme depositado. Um deles é a condição do substrato, que deve ser de boa qualidade e estar o mais limpo possível antes de ser colocado dentro da câmara de deposição. Para isso, é feito um processo padrão de limpeza que consiste em mergulhar os substratos em acetona pura e agitá-los em ultrassom. Em seguida, são retirados e secos com jato de gás nitrogênio (N_2) e mergulhados em álcool isopropílico, realizando novamente uma agitação com ultrassom. Por fim, são retirados e secos novamente com jato de N_2 e imediatamente colocados no porta-amostra da câmara. A manipulação dos substratos e do porta-amostra é toda realizada dentro de uma capela de fluxo laminar classe 100.

3.1.1 Eficiência do *sputtering*

Um dos parâmetros importantes de se determinar na técnica de *sputtering* é sua eficiência. Representada pela letra S (*sputtering yield*), essa componente está diretamente relacionada ao tipo de material do alvo e o gás de trabalho utilizado, sendo definida pela razão entre átomos ejetados do alvo por íon incidente. Há diversos modelos na literatura que descrevem o *sputtering yield* levando em consideração diversas características, tais como energia iônica limiar, dependência angular, tipo de colisão, teoria de espalhamento, energia de ligação do material alvo, etc [47]. Um dos modelos mais aceitos foi proposto por Sigmund [48], no qual permite calcular S utilizando apenas os dados cristalográficos e parâmetros de cada material, sem parâmetros de ajuste.

A eficiência do sistema pode ser calculada então por:

$$S = \frac{3\alpha}{\pi^2} \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \frac{E_1}{E_b}, (E_1 < 1 \text{ keV}) \quad (5)$$

$$S = 3.56\alpha \frac{Z_1 Z_2}{Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3}} \frac{M_1}{(M_1 + M_2)} \frac{S_n(E_1)}{E_b}, (E_1 > 1 \text{ keV}) \quad (6)$$

onde M_1 e M_2 são as massas atômicas da partícula incidente e do material que constitui o alvo, respectivamente, E_1 é a energia da partícula incidente, E_b é a energia de ligação do átomo na superfície; Z_1 e Z_2 são os números atômicos das partículas 1 e 2, α uma função de M_1/M_2 e $S_n(E_1)$ a perda de energia por unidade de comprimento durante a colisão.

A eficiência de *sputtering* é apenas uma medida relativa da taxa de erosão do alvo, portanto proporcional à taxa de deposição do filme no substrato. Pode-se aumentar a eficiência utilizando ímãs permanentes próximos ao alvo, o que configura um sistema de *magnetron sputtering*.

3.1.2 Processos de *Sputtering*

Os processos de *sputtering* pode ser classificado objetivamente em quatro categorias, a depender da forma como o plasma é produzido: DC, RF, magnetron e reativo.

No *sputtering* DC (Direct-current *sputtering*), o plasma é formado e sustentado a partir da aplicação de uma voltagem DC. O alvo é disposto no catodo e o substrato no anodo do sistema, de maneira similar à geometria de um capacitor paralelo. Esse tipo de processo se aplica bem a materiais metálicos, mas não pode ser utilizado em materiais isolantes pois estes acumulam cargas positivas e limitam o processo de *sputtering*. Devido a essa limitação, surge a necessidade de outro processo para deposição de materiais isolantes, o de RF *sputtering* (*Radio-frequency sputtering*).

O RF *sputtering* consiste na aplicação de corrente alternada em alta frequência (13,56 MHz). Nesse processo apenas elétrons, que são mais leves do que os íons, conseguem acompanhar as flutuações temporais do campo elétrico, atingindo energia suficiente para gerar ionização através das colisões, reduzindo a necessidade de criar elétrons secundários para autossustentar a descarga.

Os métodos descritos anteriormente possuem baixa eficiência de ionização, pois grande parte dos elétrons se dispersam e colidem com as paredes da câmara, não interagindo com as moléculas de Ar. Porém, pode-se aplicar um campo magnético através de ímãs permanentes no catodo para confinar os elétrons próximo à região de ionização. Esse confinamento causa um aumento da ionização e maior taxa de deposição. Isso também permite que menos moléculas de gás sejam necessárias para criar o plasma, resultando em uma pressão de trabalho mais baixa e, conseqüentemente, um caminho livre maior dos átomos ejetados, melhorando a eficiência e a qualidade da deposição. O *magnetron sputtering* utiliza ambas as fontes, DC e RF, dependendo da natureza do alvo.

Por fim, o *sputtering* reativo é geralmente feito com alvos de materiais puros na presença de atmosfera com gás reativo (O_2 , N_2 , C_2H_2 , S) adicional ao Ar. Os processos que ocorrem dentro da câmara de deposição no *sputtering* reativo são tanto físicos quanto químicos devido aos átomos ejetados interagirem com as moléculas do gás adicional, formando o composto de interesse. Na presença desses gases as reações do plasma são modificadas e o controle do fluxo de gás reativo se torna fundamental nesse processo, pois influencia diretamente na taxa de deposição e qualidade química e estrutural do filme crescido.

O sistema de *magnetron sputtering* utilizado para fabricação dos filmes finos deste trabalho foi um sistema comercial AJA Inc. modelo ATC Polaris 5, equipado com dois canhões DC e um RF, permitindo o uso de três alvos de materiais distintos em uma mesma seção de deposição. Detalhes do equipamento podem ser vistos na Figura 3.2.

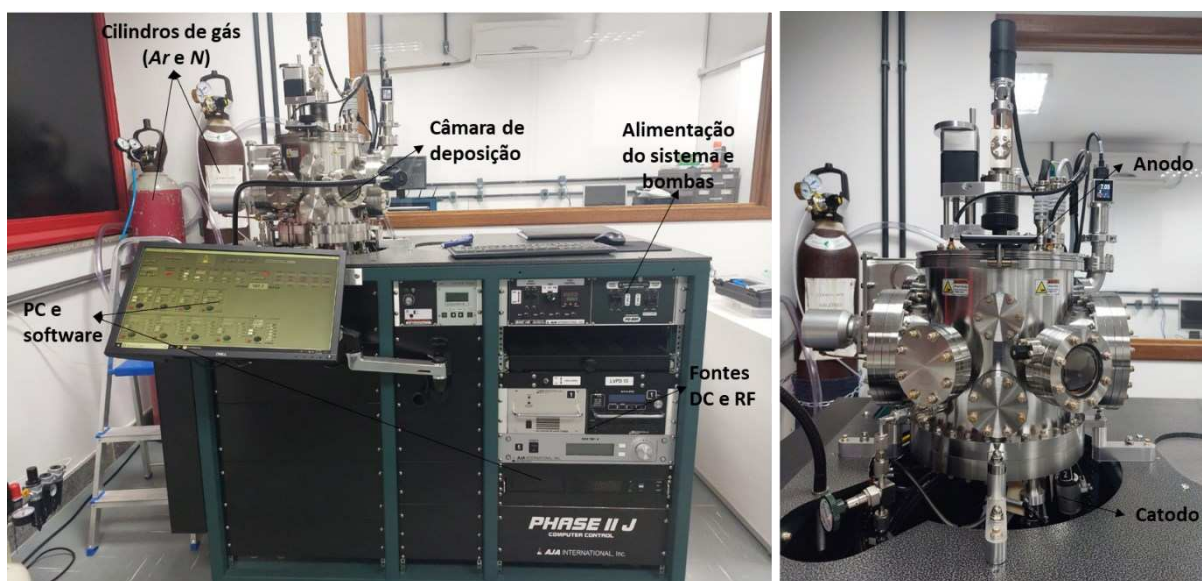


Figura 3.2. Foto do sistema de sputtering AJA Inc. disponível no DPF-UFV (à esquerda). Foto da câmara de deposição em detalhes (à direita).

Os materiais metálicos usados no recobrimento e contatos elétricos (Ti, Ag, Pt, Cu) foram crescidos por DC *magnetron sputtering*, enquanto que os filmes de MoS₂ foram fabricados a partir de um alvo com a estequiometria de interesse no método RF *magnetron sputtering*.

3. 2. Microscopia de força atômica (AFM)

A microscopia de força atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*) é uma ferramenta fundamental na caracterização da morfologia de filmes finos e materiais em escala atômica. Desenvolvida por Binnig *et al* [49], essa técnica é capaz de gerar imagens de superfície com alto poder de resolução e detalhamento, sendo muitas vezes superior às imagens feitas por microscopia óptica. De forma resumida, essa técnica utiliza-se de uma sonda que interage com a superfície da amostra realizando uma varredura e, através dessa interação, capturando informações de topografia, superfície, rugosidade, entre outras. Uma sonda de AFM é basicamente composta de um chip e uma haste (cantiléver) com uma ponta extremamente fina (agulha) acoplada na extremidade, como é possível ver na Figura 3.3.

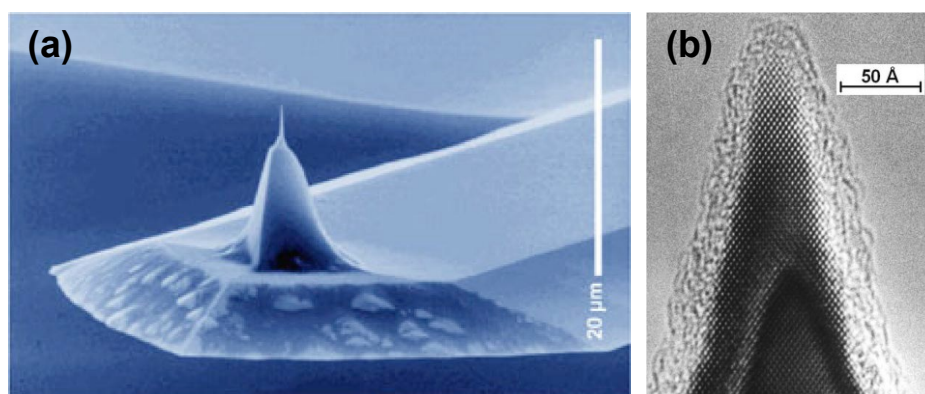


Figura 3.3. (a) Imagem SEM de um cantiléver de Si com agulha integrada e (b) Imagem TEM de uma ponta de Si afiada. Retirado e adaptado de [68].

O funcionamento do AFM se fundamenta na medição de deflexões sofridas pelo cantiléver quando sua ponta passa pela superfície de uma amostra. Essas deflexões ocorrem devido a interações de força atômicas repulsivas e atrativas que agem entre a ponta do cantiléver e a amostra e são medidas através da incidência de um feixe de laser na parte superior da haste, onde há uma superfície espelhada que reflete a luz do laser. A luz refletida é detectada por um fotodetector rápido sensível à posição (PSPD - *Fast position-sensitive photodetector*) dividido em quatro quadrantes. Durante esse processo, o sinal originado da eletrônica de detecção é modificado devido ao uso de um sistema piezoelétrico que corrige a altura z entre agulha e amostra através de um sinal de *feedback*, cuja alterações de amplitude, frequência, deflexão, posição e intensidade são registradas e interpretadas para gerar as imagens 2D e 3D [50]. A Figura 3.4 expõe um diagrama dos componentes básicos de um microscópio de força atômica.

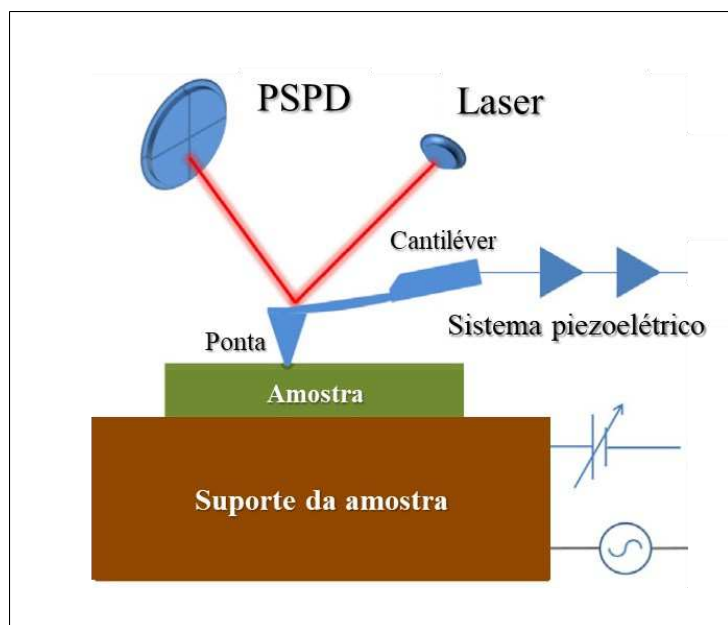


Figura 3.4. Diagrama esquemático dos principais componentes de um microscópio de força atômica. Adaptado de [50].

Os parâmetros que caracterizam a oscilação do suporte são sensíveis às diferentes forças que atuam em função da distância z entre agulha e amostra. Essas forças podem ser de *Van der Waals*, eletrostáticas, magnéticas, entre outros tipos [25,46]. O AFM possui diversos modos de operação, que podem ser definidos pela distância sonda-amostra e pela forma de movimentação da sonda sobre a superfície a ser estudada. Os três modos mais comuns são: contato, não-contato e contato intermitente. A escolha adequada do modo de operação dependerá do tipo de análise ou medida que se pretende fazer.

O modo contato é caracterizado pela força repulsiva, pois devido à distância z ser da ordem de poucos angstroms, essa interação é regida pela repulsão coulombiana entre as nuvens eletrônicas dos átomos da ponta e da superfície da amostra. Nesse modo, o cantiléver sofre uma deflexão que é causada apenas pelo “toque” da ponta sobre a superfície da amostra, ajustando o *feedback* pela distância entre elas. O modo contato permite medir a topografia da superfície com maior precisão, porém possui as desvantagens de desgastar a ponta, além de apresentar um maior risco de danificar a amostra.

No modo contato intermitente, também conhecido como modo *tapping*, o cantiléver oscila próximo a sua frequência de ressonância mecânica enquanto a agulha realiza um contato apenas intermitente com a amostra. Nesse modo, a força regente é atrativa e o ponto de ajuste para o *feedback* é baseado nos parâmetros típicos de ressonância, como frequência, amplitude e fase. As chances de danificar a amostra nessa configuração são menores, o que permite o imageamento de amostras mais frágeis e de superfícies com grande variação de topografia. A

desvantagem desse modo é que ele é mais sensível ao ambiente de medida e a imagem adquirida é menos estável se comparada ao modo contato.

Por fim, no modo não-contato, a ponta e a superfície da amostra são aproximadas sem realizar contato físico e as forças de *Van der Waals*, que dominam a interação, atraem a ponta defletindo o cantiléver para baixo. Nesse modo, assim como o anterior, o *feedback* é ajustado, mantendo uma força atrativa. Métodos em que a agulha se mantém afastada da superfície são menos invasivos, porém possuem menor resolução devido à distância de interação entre agulha e amostra.

A Figura 3.5 exemplifica os modos de operação e deflexão do cantiléver de acordo com a força e a distância de interação entre agulha e amostra.

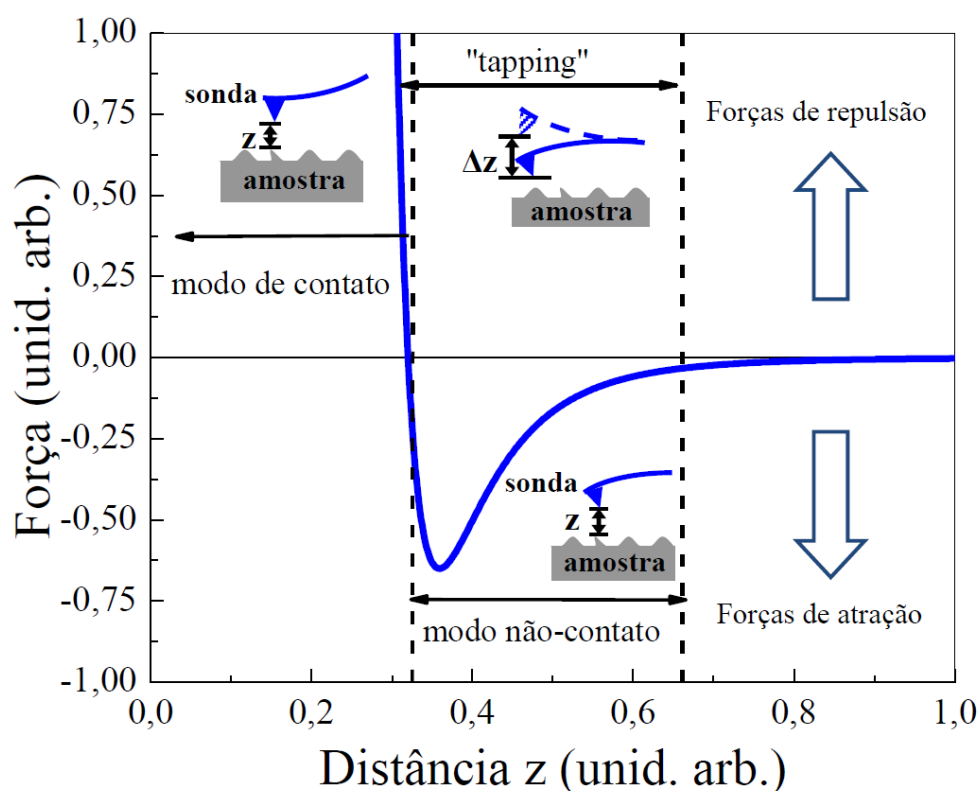


Figura 3.5. Gráfico da força de interação entre átomos da agulha e átomos da superfície da amostra com relação à distância entre eles. Retirado de [46].

Neste trabalho, a técnica de AFM foi usada para determinar espessura e a taxa de deposição dos alvos no processo de *sputtering* e realizar medidas de topografia e rugosidade dos filmes finos fabricados. Informações mais detalhadas sobre as medidas se encontram na seção 4.2 de Resultados e Discussões. Todas as medidas foram realizadas no modo *tapping*,

utilizando o Microscópio NanoSurf Flex AFM, equipamento multiusuário disponível no Laboratório de Nanoscopia e Perfilometria do DPF-UFV.

3.3. Espectroscopia Raman

Com o rápido desenvolvimento de vários dispositivos baseados em filmes finos de MoS₂, métodos de caracterização e identificação de qualidade e espessura desse material se tornaram indispensáveis e essenciais [51]. A espectroscopia Raman se destaca por ser uma técnica de caracterização eficiente e não-destrutiva, que pode ser usada para identificar as propriedades estruturais, os modos vibracionais característicos, espessura e número de camadas das estruturas 2D e *bulk* de filmes de MoS₂.

A espectroscopia Raman é uma técnica que se baseia na interação de um feixe monocromático em uma amostra, gerando os efeitos de espalhamento elástico (espalhamento Rayleigh) e inelástico (espalhamento Raman-Stokes e anti-Stokes) da luz. A natureza da interação da radiação com a matéria depende das propriedades físico-químicas e da energia de radiação e gera excitações eletrônicas e uma enorme gama de fenômenos físicos distintos podem ocorrer, tais como absorção, reflexão, fotoluminescência, fenômenos de espalhamento, etc [52]. Esses fenômenos nos fornecem informações de natureza química, estrutural, eletrônica do material em estudo. A vantagem dessa técnica é que ela fornece caracterização rápida e não destrutiva com resolução espacial.

3.3.1 Interpretação quântica da espectroscopia Raman

A interpretação quântica do efeito Raman pode ser descrita através dos diagramas de Feynman. Fenomenologicamente, quando um fóton de energia $\hbar\omega_\lambda$ incide no material ele forma um par elétron-buraco, que por sua vez interage com a rede emitindo (ou absorvendo) um fônon de energia $\hbar\omega_f$. No momento em que o par se recombina, um fóton com energia $\hbar\omega_s$ menor (ou maior) é emitido, da forma:

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_\lambda - \hbar\omega_f \text{ (Raman Stokes)} \quad (7)$$

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_\lambda + \hbar\omega_f \text{ (Raman anti-Stokes)} \quad (8)$$

O diagrama de Feynman desse processo é ilustrado na Figura 3.6.

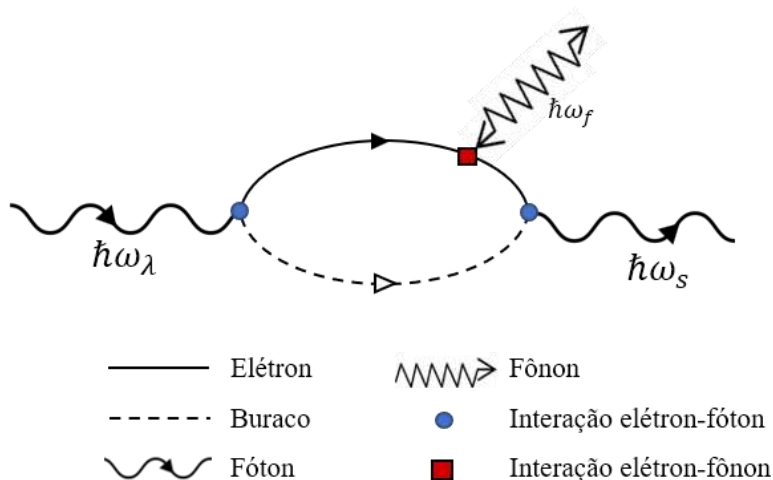


Figura 3.6. Diagrama de Feynman para o espalhamento inelástico Stokes e anti-Stokes.

Uma descrição matemática mais aprofundada acerca da interpretação quântica do efeito Raman foge do escopo desta dissertação, podendo ser consultada de maneira detalhada em [53].

Após realizado todo o processo de fabricação das amostras de filmes finos de MoS₂ a diferentes condições, realizou-se a caracterização por espectroscopia Raman. As medidas foram obtidas no Laboratório de Espectroscopia Raman do DPF-UFV. O equipamento utilizado foi o Micro Raman InVia Renishaw[®] com laser de 514 nm, lentes de 50X e 100X.

3. 4. Difração de Raio-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica utilizada para estudar propriedades estruturais e moleculares de materiais cristalinos. A vantagem do DRX é que ele é um método não destrutivo e fornece diversas informações da amostra, como espaçamento de rede, distância entre camadas, espessura, fases cristalinas, deformações, entre outras.

O princípio físico da técnica tem como base a incidência de um feixe contínuo de raios-X em um material que difrata o feixe incidente em diferentes direções específicas a depender da posição dos átomos na rede cristalina. A difração depende diretamente da estrutura do material e do comprimento de onda do feixe. Quando um feixe altamente energético interage com o material, ele pode ser espalhado elasticamente ou inelasticamente. A interação elástica ocorre quando há interferência construtiva entre dois planos da rede cristalina, o que dá origem à difração de Raio-X e pode ser explicada pela Lei de Bragg. Considerando uma rede cristalina de átomos compondo planos paralelos separados por uma distância d , a diferença de percurso

entre os raios refletidos pelos planos vizinhos é $2d\sin\theta$, em que θ é o ângulo de incidência [25].

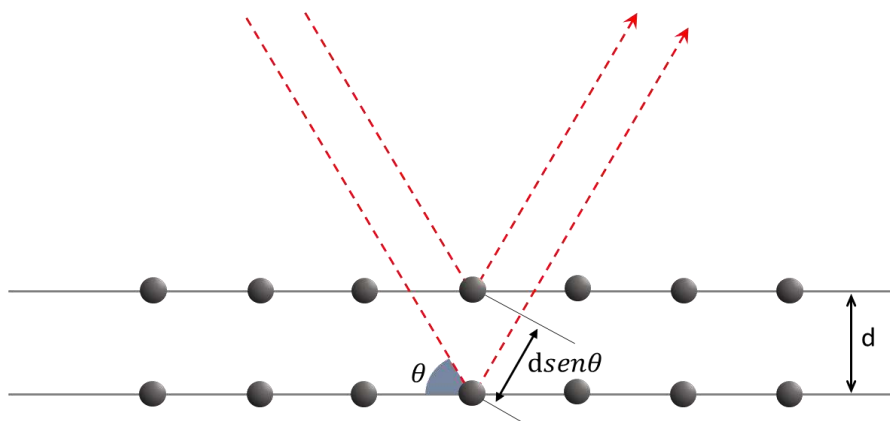


Figura 3.7. Difração de uma rede cristalina usando lei de Bragg.

Os raios refletidos pelos diferentes planos interferem construtivamente quando a diferença de percurso é igual a um número inteiro n de comprimentos de onda λ , representado matematicamente por:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (9)$$

Os raios-X são gerados devido a interação de elétrons que são acelerados contra um alvo metálico. O elétron incidente colide com os átomos do metal, ejetando um elétron de uma camada atômica mais interna, criando uma vacância que logo é preenchida por um elétron da camada superior. Esse decaimento ocasiona a emissão de raios-X, que são filtrados para produzir radiação monocromática, cujo comprimento de onda é tipicamente na faixa de poucos angstroms. O feixe é então colimado e direcionado para a amostra, enquanto os raios difratados são detectados por um detector em um ângulo 2θ . A Figura 3.8 ilustra de forma simplificada uma montagem experimental típica de um difratômetro de raios-X. Dessa forma, quando a amostra estiver em um ângulo θ que satisfaça a condição de Bragg, irá ocorrer um aumento da quantidade de fótons no detector, gerando então os picos do espectro.

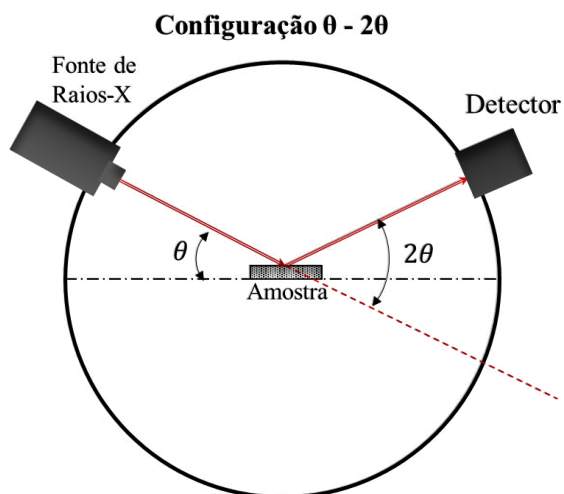


Figura 3.8. Montagem experimental de um difratômetro de Raios-X.

Como os picos de DRX estão relacionados com a posição dos átomos dentro dos planos da rede, o espectro originado é uma característica da ordenação atômica periódica do material em análise. A distinção dos materiais é feita através desses picos, gerados a partir da distância que há entre os planos compostos pelos átomos da rede cristalina.

Para estudar as propriedades estruturais e cristalinas das amostras produzidas, utilizamos o difratômetro de raios-X Bruker DaVinci D8-Discovery, com fonte de radiação CuK_α de comprimento de onda $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, em medições com geometria $\theta - 2\theta$ e intervalo de varredura de $10^\circ - 90^\circ$.

3. 5. Microscopia eletrônica

Devido aos avanços na fabricação de materiais em escala nanométrica, métodos de caracterização e análise com resolução atômica precisaram ser desenvolvidos. Uma das maneiras de se aumentar o poder de resolução é diminuir o comprimento de onda da radiação incidente no material. Desse modo, surgiu a técnica de microscopia eletrônica.

O microscópio eletrônico consiste em um canhão gerador de elétrons que são acelerados, colimados e direcionados por uma coluna com diversas lentes eletromagnéticas, criando um feixe energético que incide em um material de interesse. A interação entre o feixe de elétrons e a amostra causam diversos fenômenos que dão origem a sinais, como mostra a Figura 3.9 (a), que podem ser captados por diferentes detectores, fornecendo informações importantes sobre a amostra.

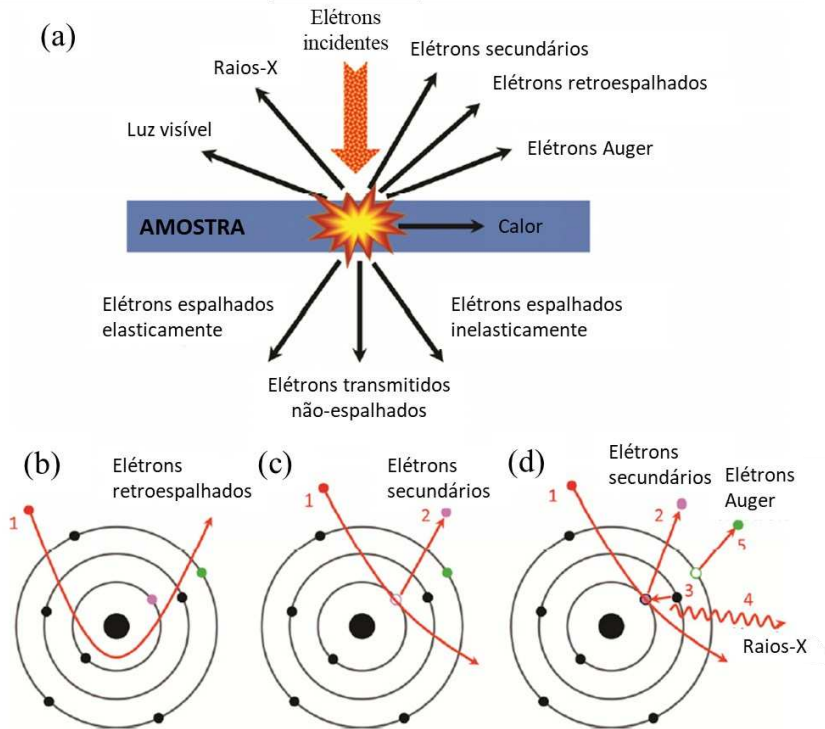


Figura 3.9. (a) Interação do feixe de elétrons com a amostra resultando em diversos sinais de espalhamento; origem dos elétrons (b) retroespalhados, (c) secundários, (d) Auger e raio-X. Retirado e adaptado de [54].

A análise de cada sinal é característica de um tipo de detector. A emissão de raios-X, por exemplo, é detectada por um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDS), descrito com detalhes na seção (3.5.3).

A microscopia eletrônica possui um vasto conjunto de técnicas e neste trabalho nos limitaremos a descrever apenas as técnicas utilizadas para caracterização das nossas amostras, que foram microscopia eletrônica de varredura (SEM - *Scanning electron microscopy*) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM - *Transmission electron Microscopy*). A Figura 3.10 ilustra de modo simplificado a montagem experimental de sistemas SEM e TEM.

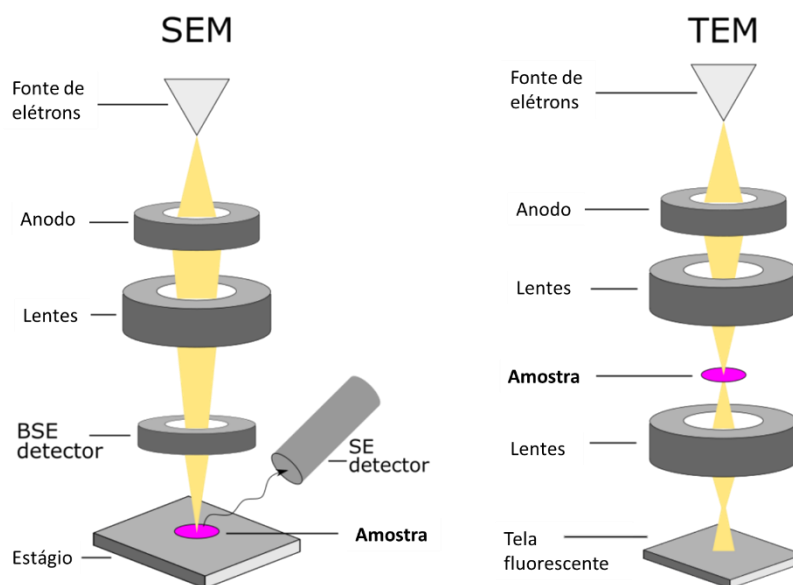


Figura 3.10. Diagrama esquemático da montagem experimental do SEM (à esquerda) e do TEM (à direita). Retirado e adaptado de [69].

3.5.1 Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

O microscópio eletrônico de varredura (SEM) se diferencia do TEM basicamente pela faixa de energia utilizada no feixe (0,5 keV – 100 keV) e pela detecção dos elétrons espalhados elasticamente e inelasticamente pela superfície da amostra, ou seja, sem precisar “atravessar” o material [54]. No SEM o feixe de elétrons realiza uma varredura pela superfície da amostra. O número de elétrons espalhados depende diretamente da composição e topografia local. Dessa forma, a detecção desses elétrons pode produzir imagens de superfície com considerável profundidade de campo [25].

Um sistema típico de SEM geralmente tem dois modos de operação, que se diferem pela formação de imagens com detectores de elétrons secundários (SE) e elétrons retroespalhados (BSE). Os SE são elétrons de baixa energia que escapam dos átomos próximos à superfície da amostra (poucos nanômetros de profundidade) proveniente do espalhamento inelástico após a incidência do feixe de elétrons (ver Figura 3.9 (c)). Esse modo é ideal para obter imagens de alta resolução da topografia e análise morfológica da amostra. Os BSE são elétrons de alta energia que são espalhados elasticamente pelos átomos da amostra (ver Figura 3.9 (b)). Como a taxa de espalhamento de elétrons é diferente para átomos com diferentes pesos atômicos, o BSE permite a formação de uma imagem onde a diferença de contraste pode indicar de maneira qualitativa a composição química superficial da amostra [55].

Há ainda uma subcategoria de SEM que é caracterizada pelo tipo de canhão de elétrons que origina o feixe, são eles: (1) o canhão com filamento de emissão termiônica, que consiste no aquecimento em alta temperatura do filamento, fornecendo energia cinética para que os elétrons ultrapassem a barreira de energia superficial e deixem o filamento; e o (2) canhão de filamento de emissão de campo, em que os elétrons são arrancados por efeito túnel através da aplicação de um campo elétrico alto [55]. Este último corresponde à configuração FEG (*Field Emission Gun*) - SEM que fornece intensidade eletrônica maior e razão sinal-ruído melhor que um SEM com filamento comum, gerando imagens com maior resolução e qualidade.

3.5.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A utilização do microscópio eletrônico de transmissão (TEM – *Transmission electron microscopy*) em estudo de filmes finos e heteroestruturas é bastante comum, pois com ele pode-se obter informações da morfologia da seção transversal da amostra, permitindo a observação de ordenamentos atômicos e análise de defeitos cristalinos que não são visíveis com outras técnicas como microscopia óptica e SEM.

Em um TEM convencional, uma amostra ultrafina é irradiada com um feixe de elétrons altamente energético (100 keV – 1 MeV). Por conta de sua energia, os elétrons são capazes de penetrar e atravessar o material em estudo, sendo transmitidos e detectados na parte inferior da amostra. A distribuição de intensidade eletrônica atrás do material é visualizada com um sistema de lentes eletromagnéticas em uma tela fluorescente. A imagem pode ser registrada pela exposição direta de uma emulsão fotográfica ou de forma digital através de uma tela fluorescente acoplada por uma placa de fibra ótica a uma câmera CCD (*charge-coupled device*). Uma das limitações do TEM está no perfil da amostra, que precisa ter espessura da ordem de 5nm a 100nm e demanda de métodos de preparação especiais, como o FIB (*Focused Ion Beam*) para filmes finos, por exemplo [56].

Uma configuração comum encontrada dentro da microscopia eletrônica é a junção entre métodos SEM e TEM, formando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão e varredura (STEM – *Scanning transmission electron microscopy*). O princípio básico de formação da imagem segue o mesmo do TEM, porém o feixe é focalizado em um local específico da amostra, realizando uma varredura padrão em linhas, obtendo a medida usando um sistema de deflexão dupla e produzindo dois modos de observação: modo de campo claro (BF – *Bright Field*) e modo de campo escuro (DF – *Dark Field*). O BF é o detector de elétrons transmitidos que gera uma imagem comum de TEM e o DF é o responsável por detectar elétrons transmitidos

dispersos. Essa dispersão está diretamente relacionada ao número atômico dos átomos que compõem a amostra. Elétrons espalhados em altos ângulos são detectados por um modo de campo escuro anular de alto ângulo (HAADF – *High-angle annular dark field*) [59, 60]. Essa técnica é ideal para mapeamento e análise qualitativa de composição elementar do material em estudo.

Por fim, a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM – *High Resolution Transmission electron microscopy*) é um método especial de obtenção de imagem incluso no TEM. De maneira resumida, o HRTEM utiliza um feixe de elétrons altamente colimado para induzir uma interação altamente localizada na região ocupada pelo potencial de Coulomb de um núcleo atômico. Desse modo, apesar de necessitar de mais lentes eletromagnéticas e um detector de alta ampliação, esse modo é capaz de criar imagens onde colunas de átomos individuais podem ser observados nitidamente [57]. O HRTEM é capaz de produzir as maiores ampliações entre todos os modelos de microscópios eletrônicos.

3.5.3 Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS)

Uma das consequências do espalhamento inelástico dos elétrons incidentes com os elétrons na amostra é a excitação dos elétrons da amostra a altos níveis de energia. Uma vez que eles retornam aos seus estados de energia mais baixos, emitem raios-X com uma energia característica da diferença de distribuição dos níveis atômicos de cada elemento (ver Figura 3.9 (d)). O detector, então, interpreta o sinal e os ordena em um espectro de intensidade e dispersão de energia, em que a posição dos picos no espectro identifica o elemento e a intensidade do sinal está relacionada à concentração do elemento, obtendo de forma quantitativa, a composição química da área selecionada da amostra. Isso é chamado de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS ou EDX). O EDS é comumente utilizado em conjunto com imagens de TEM e SEM para análise química e elementar de uma amostra medida localmente.

Neste trabalho, as imagens SEM utilizadas para análise de topografia dos filmes finos fabricados foram obtidas em um FEG-SEM Mira 4ª geração da Tescan, com fonte de feixe de elétrons do tipo emissão de campo (FEG - *Field Emission Gun*) e equipado com detectores SE e BSE. Medidas EDS e análises da composição química foram obtidas por um SEM modelo JSM-6010LA, da empresa JEOL. Estes equipamentos estão disponíveis nos laboratórios do DPF-UFV.

Para realizar as imagens e medidas de TEM das amostras, esta pesquisa utilizou instalações do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de

Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma Organização Social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI). A equipe da instalação de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM-C1) forneceu uma ótima assistência técnica durante os experimentos da proposta 20210467, incluindo o treinamento necessário para utilização do equipamento.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Introdução

Na primeira parte deste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos por diferentes técnicas de caracterização, explorando as propriedades morfológicas, topográficas, estruturais e eletrônicas dos filmes de MoS₂ depositados por RF *sputtering* sobre substrato de Si/SiO₂. Em seguida, serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização de nanoestruturas híbridas magnéticas de YIG/MoS₂/Pt que estão sendo fabricadas para investigações de transporte e detecção de correntes de spin por meio dos efeitos spin *Seebeck* (SSE) e spin *pumping* (SPE). Por fim, serão apresentados resultados preliminares de spin *pumping* obtidos em uma heteroestrutura composta por Py/MoS₂. Estes últimos resultados serão discutidos na parte final do capítulo.

4.2. Filmes de MoS₂ depositados por RF *sputtering* sobre substrato de SiO₂

4.2.1 Descrição das amostras

Neste trabalho foram fabricados filmes finos de MoS₂ com diferentes espessuras e com diferentes temperaturas de crescimento (temperatura ambiente, 500° C, 600 °C e 650 °C) sobre substrato comercial de Si/SiO₂. Os substratos foram clivados com uma caneta pra corte de substratos e antes de serem colocados na câmara passaram por um processo de limpeza padrão, que consistiu das seguintes etapas: 1. imersão em acetona e banho de ultrassom por cinco minutos; 2. imersão em isopropanol e banho de ultrassom por cinco minutos; 3. secagem com jato de N₂.

Como mencionado na seção (3.1), a técnica utilizada para síntese dos filmes de MoS₂ foi a de RF *sputtering*. É importante mencionar que alguns parâmetros de deposição foram praticamente os mesmos para todas as amostras, variando criticamente apenas tempo de deposição e temperatura do substrato.

4.2.2 Calibração da taxa de deposição dos filmes

Para produzirmos filmes finos de boa qualidade, é preciso definir alguns parâmetros de deposição do processo de *sputtering*, como fluxo de gás e potência de RF, e para termos um controle preciso na espessura do filme é preciso realizar uma calibração de taxa de deposição do alvo utilizado. Para isso, foram fabricadas 3 amostras com o material a ser calibrado (MoS_2) sobre substratos de silício/dióxido de silício (Si/SiO_2), com máscaras de tinta à base de álcool, facilmente solúvel em acetona, colocadas em regiões específicas. As deposições de MoS_2 para as amostras de calibração foram feitas a temperatura ambiente para que a máscara utilizada na região de degrau (zona limite entre deposição e não deposição) não evaporasse com a temperatura.

As condições de deposição foram praticamente as mesmas para todas as amostras, tendo como única mudança crítica o tempo de deposição. A Tabela 1 mostra os principais parâmetros de deposição para cada amostra.

Tabela 1: Parâmetros de deposição das amostras de calibração.

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
<i>Pot. de trabalho</i>	18 W		
<i>Pres. de trabalho</i>	$2,4 \cdot 10^{-3}$ torr		
<i>Distância</i>	15 mm		
<i>Fluxo de gás (Ar)</i>	10 sccm		
<i>Temperatura do substrato</i>	20 °C		
<i>Tempo de pré-sputtering</i>	3 min	2 min	3 min
<i>Tempo de deposição</i>	10 min	20 min	30 min

Após a deposição, as amostras foram retiradas da câmara e passaram pelo processo de limpeza padrão para retirada da máscara. As amostras fabricadas são exibidas na Figura 4.1, onde é possível ver a olho nu regiões com e sem deposição e degraus bem definidos.

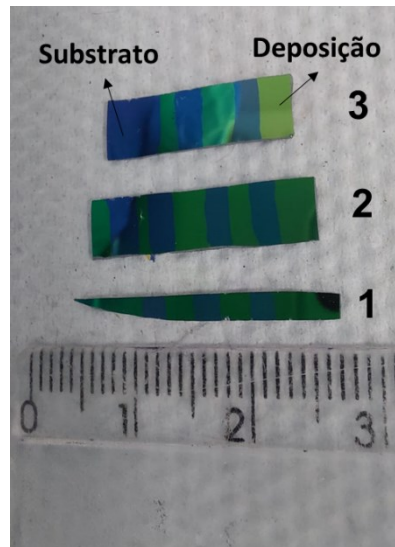


Figura 4.1. Amostras de calibração de filmes de MoS_2 com diferentes tempos de deposição.

Observamos pela Figura 4.1 que as regiões esverdeadas tiveram material depositado, enquanto que nas regiões azuladas, onde havia máscara, aparece apenas o substrato após limpeza.

Em seguida, utilizamos a técnica de AFM no modo semi-contato para medir a espessura do filme em zonas com degraus e com isso obtivemos uma estimativa da taxa de deposição do material com os parâmetros utilizados. É importante destacar que são realizadas várias medidas em diferentes regiões do degrau para cada amostra fabricada, com a finalidade de obter uma quantidade significativa de dados e determinar um valor médio da espessura com maior precisão. A Figura 4.2 exemplifica uma das imagens de uma região de degrau feita por AFM em uma das amostras, tanto em duas dimensões (2D), quanto em três dimensões (3D).

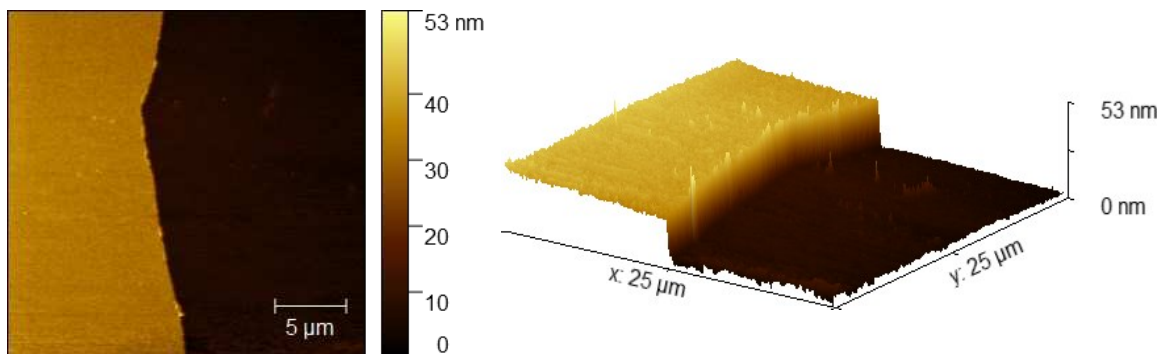


Figura 4.2. Imagem AFM em 2D (à esquerda) e 3D (à direita) de uma região de degrau para a amostra 2.

Para fazer a estimativa da altura do degrau por meio das imagens AFM fizemos uso de um software gratuito e *opensource* chamado *Gwyddion*, criado para o tratamento e análise de dados SPM (do inglês *Scanning Probe Microscopy*), incluindo a técnica de AFM [59]. Nele, há diversos recursos úteis que nos dão informações sobre várias propriedades morfológicas do filme. Para cada uma das imagens traçamos cerca de dez curvas topográficas e, após isso, utilizamos um recurso de ajuste para mensurar a “altura” de cada uma dessas curvas. A Figura 4.3 mostra capturas de tela do software na etapa descrita para estimar a espessura dos filmes depositado.

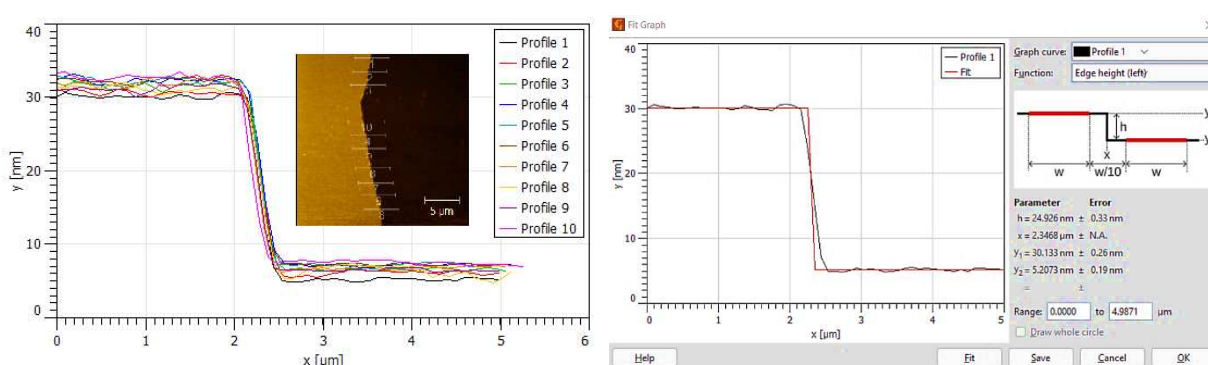


Figura 4.3. Capturas de tela de recursos do software utilizado para análise das curvas topográficas dos degraus e ajuste utilizado para determinar a altura do filme depositado.

Realizamos esse mesmo procedimento para diversas outras imagens de diferentes regiões de degrau de uma mesma amostra, adquirindo um vasto conjunto de medidas de altura que nos permitiu realizar uma média aritmética e mensurar o valor absoluto da espessura do filme, bem como um desvio médio para definir a incerteza associada à medida. Com isso, foi possível obter a espessura para a amostra com um determinado tempo de deposição. Abrangendo esse método sistematicamente às outras amostras de calibração, foi determinado, então, a altura dos filmes para diferentes tempos de deposição. A Figura 4.4 mostra um gráfico da espessura dos filmes em função do tempo de deposição.

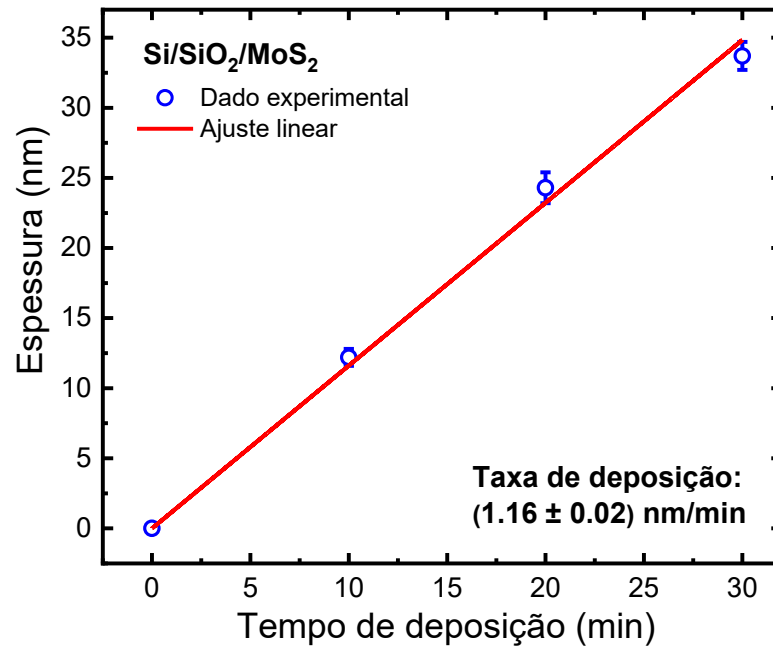


Figura 4.4. Gráfico da espessura em função do tempo de deposição para diferentes filmes crescidos por *sputtering*.

Podemos notar que a espessura do filme aumenta proporcionalmente à medida que o tempo de deposição também aumenta, mostrando que o comportamento dos pontos é linear, o que já era esperado. Assim, ao realizar um ajuste linear desses pontos, o coeficiente angular da reta nos fornece a taxa de deposição em nanômetros por minuto (nm/min) do alvo de MoS₂ e o valor obtido foi $\tau = (1,16 \pm 0,02)$ nm/min.

4.2.3. Caracterização morfológica

A caracterização da morfologia dos filmes de MoS₂ fabricados foi realizada pelas técnicas de AFM e SEM. A seguir, serão discutidos os principais resultados obtidos.

4.2.3.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Além de utilizar a técnica de AFM para determinar a taxa de deposição do alvo de MoS₂, discutido na seção anterior, também foram realizadas medidas de topografia dos filmes finos de MoS₂ crescidos, com o objetivo de analisar o comportamento morfológico e a rugosidade superficial. A Figura 4.5 mostra imagens topográficas das amostras de calibração dos filmes de MoS₂ crescidos em substratos à temperatura de 20 °C.

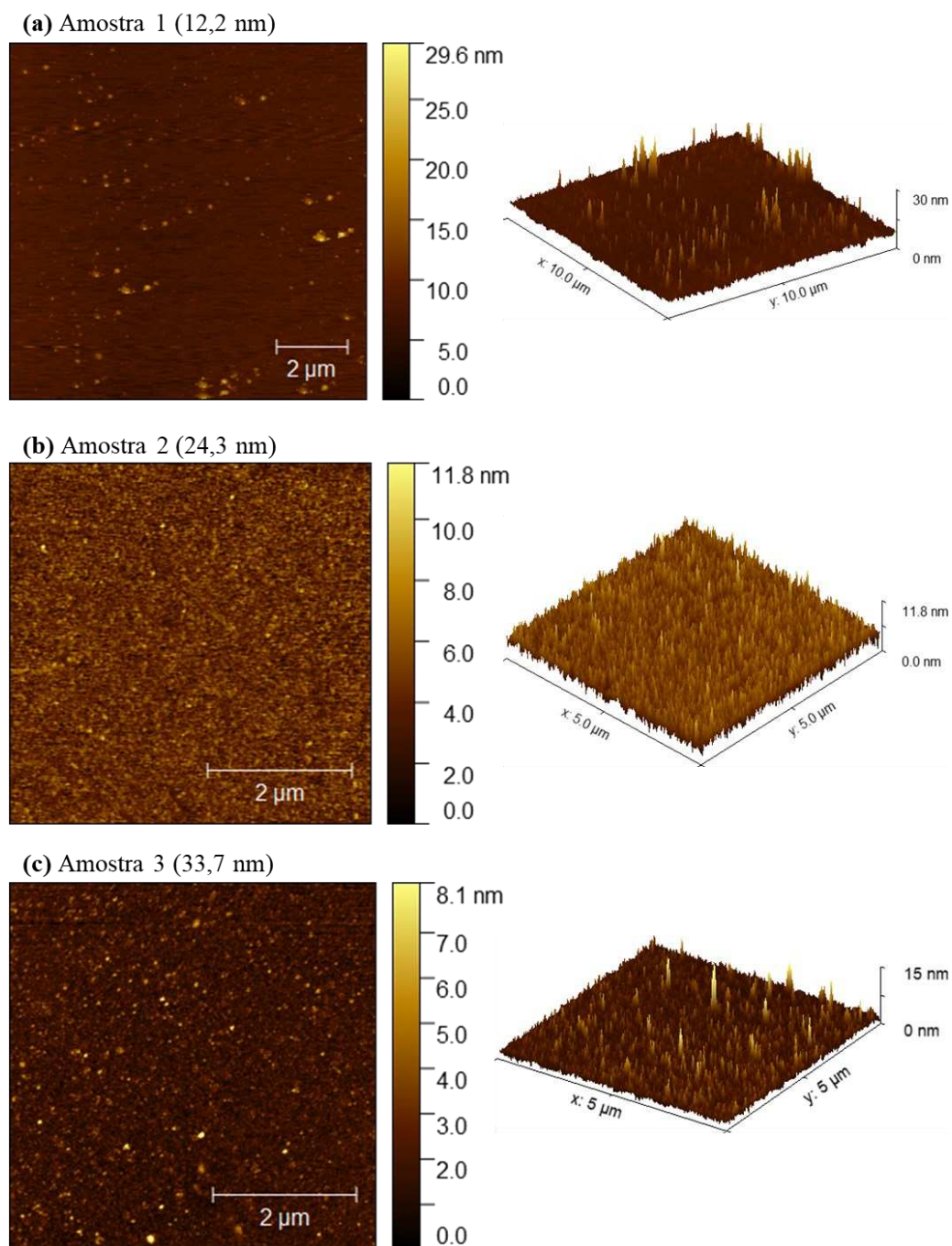


Figura 4.5. Imagens topográfica 2D (à esquerda) e 3D (à direita) dos filmes de MoS₂ depositados em substratos à temperatura de 20 °C por (a) 10 minutos; (b) 20 minutos; (c) 30 minutos.

As imagens de AFM da Figura 4.5 indicam que o material está sendo depositado em grandes áreas e a superfície possui perfil granular, comportamento que é característico de filmes que são fabricados através da técnica de *sputtering*. Nestas imagens topográficas também mensuramos a rugosidade média da superfície.

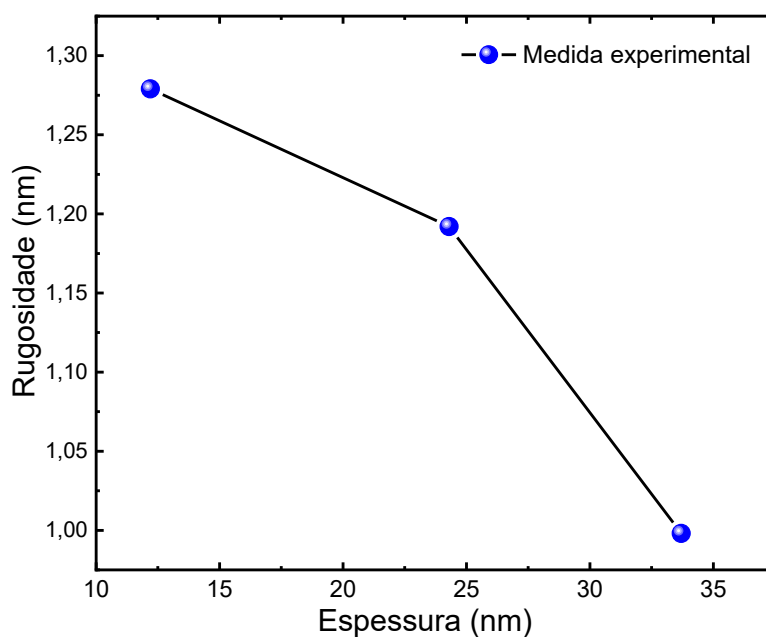


Figura 4.6. Gráfico da rugosidade em função da espessura das amostras de calibração para filmes de MoS₂ depositados em substratos de Si/SiO₂.

Nota-se, pelos dados apresentados na Figura 4.6 que, à medida que a espessura do filme aumenta, o valor da rugosidade diminui, indicando que possa existir uma relação de dependência entre rugosidade e espessura do filme. Contudo, para o entendimento mais detalhado desta possível correlação será necessária a fabricação de mais amostras.

Já as amostras com filmes de MoS₂ crescidos em substratos a alta temperatura não tiveram o mesmo comportamento. A Figura 4.7 mostra uma imagem de AFM de uma amostra com filme de MoS₂ (100 nm) depositado em substrato com temperatura de 500 °C.

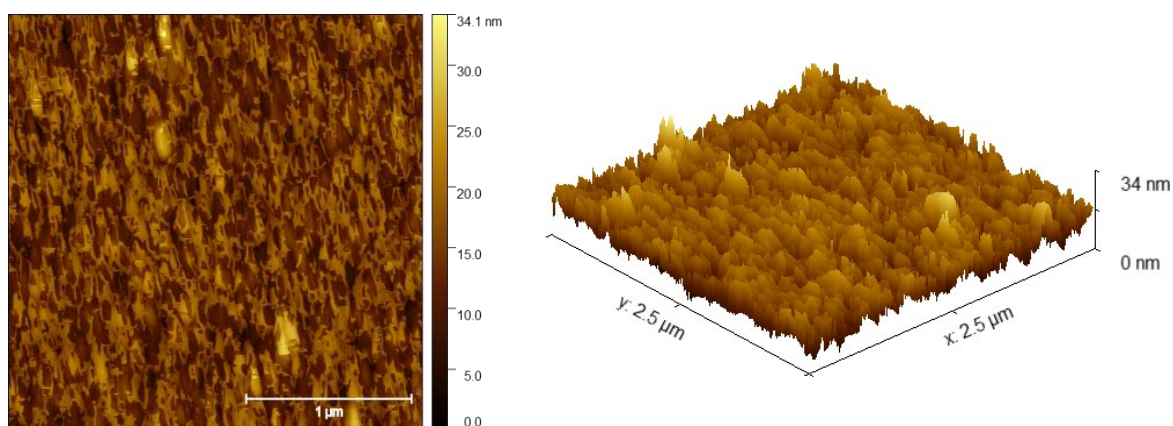


Figura 4.7. Imagens topográfica 2D (à esquerda) e 3D (à direita) de filme de MoS₂ depositado em substrato à temperatura de 500 °C.

A imagem da Figura 4.7 indica que há mudanças de morfologia nos filmes de MoS_2 depositados em substratos em alta temperatura. A rugosidade média encontrada para esse filme é de $r = 4,14 \text{ nm}$, mais de três vezes maior do que o valor da amostra mais rugosa vista na Figura 4.5, que foi de $1,28 \text{ nm}$.

4.2.3.2 Difração de Raio-X

As medidas de DRX foram realizadas com o objetivo de investigar as características estruturais e cristalográficas dos filmes de MoS_2 em substratos de SiO_2 . Os difratogramas estão representados na Figura 4.8.

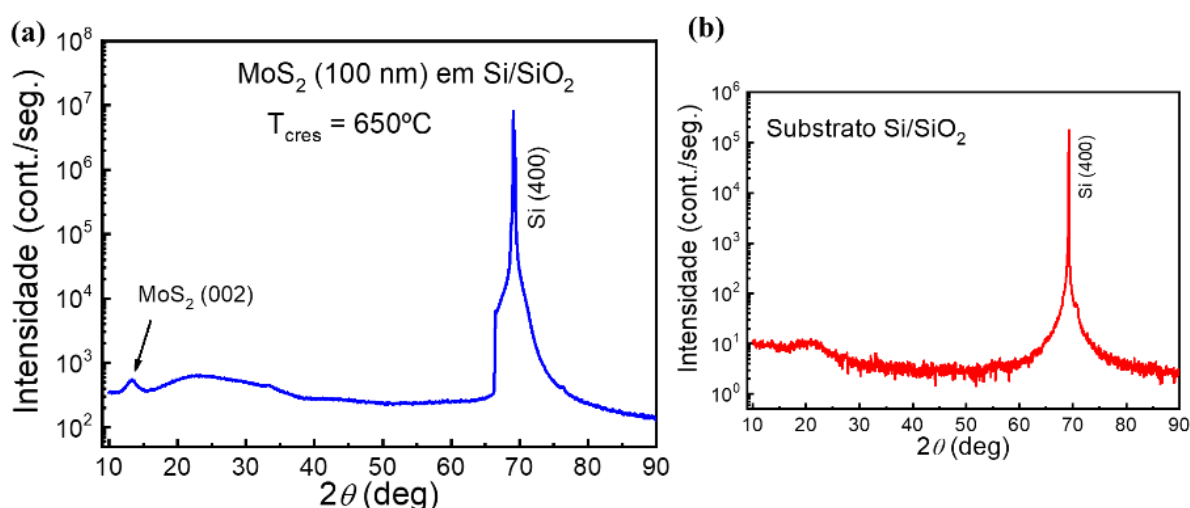


Figura 4.8. (a) Espectro DRX de um filme de MoS_2 de 100 nm crescido em um substrato de SiO_2 à temperatura de 650°C . (b) Espectro DRX de um wafer de SiO_2 .

O difratograma mostrado na Figura 4.8 (a) apresenta um pico evidente característico do MoS_2 pouco intenso em $2\theta = 12,3^\circ$ que está relacionado à difração do plano cristalográfico (002). O pico intenso em $2\theta = 69,5^\circ$ está relacionado ao Si (400), observado de forma coerente nos dois espectros obtidos.

4.2.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

Imagens de FEG-SEM também foram obtidas no DPF-UFV, que possui em sua sala limpa um microscópio eletrônico de varredura com fonte de feixe de elétrons do tipo emissão de campo (*FEG, do inglês Field Emission Gun*), o que proporciona imagens com relação sinal-ruído melhor que em SEM's convencionais. Esta técnica possibilita investigar a superfície de

amostras com magnificações da ordem de milhares de vezes maiores que o SEM convencional e com resolução e detalhamento superior à técnica de AFM.

A Figura 4.9 apresenta imagens FEG-SEM na mesma escala de dimensão da superfície das amostras de MoS₂ depositadas a diferentes temperaturas para efeito de comparação. É possível notar a mudança de estrutura dos filmes de MoS₂ influenciadas pela temperatura. Na Figura 4.9 (a) a amostra crescida com o substrato a temperatura ambiente (20 °C) evidencia que o filme de MoS₂ apresenta morfologia pouco rugosa e estrutura granular, confirmando o comportamento observado nas medidas de AFM na Figura 4.5.

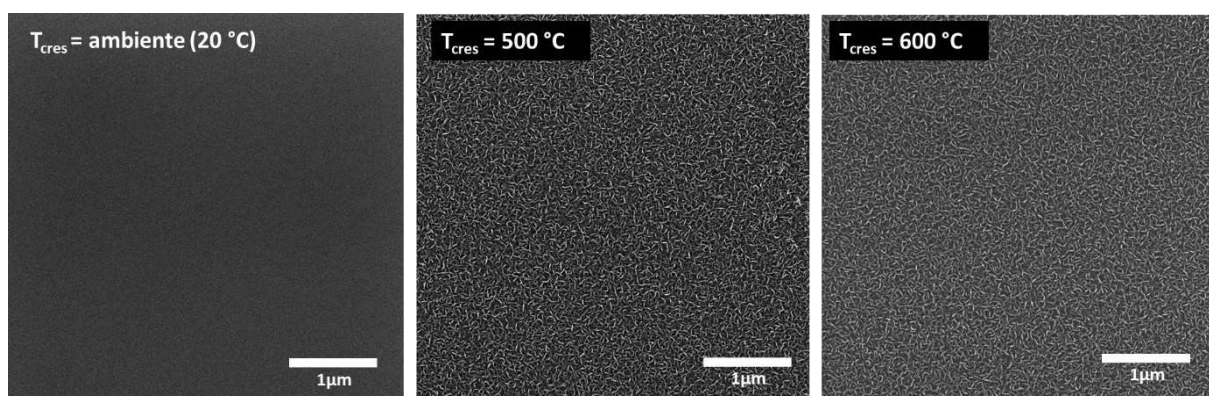


Figura 4.9. Imagem FEG-SEM de filmes finos de MoS₂ crescidos em diferentes temperaturas: (a) temperatura ambiente (20 °C), (b) 500 °C e (c) 600 °C.

Também foram realizadas imagens com maiores magnificações detalhando regiões da amostra referente a Figura 4.9 (b) e que podem ser visualizadas na Figura 4.10. Na Figura 4.10 é possível verificar que as estruturas formadas nos filmes de MoS₂ são do tipo folhas finas e alongadas, que crescem verticalmente, como já relatado na literatura [60]. Em nosso estudo, essa característica morfológica só foi observada nos filmes de MoS₂ depositados em altas temperaturas. Entretanto, tal textura não é verificada em filmes crescidos à temperatura ambiente e este resultado parece ser intrínseco do crescimento do MoS₂ pela técnica de *sputtering*, pois não há características parecidas em amostras de MoS₂ crescidas por CVD [36].

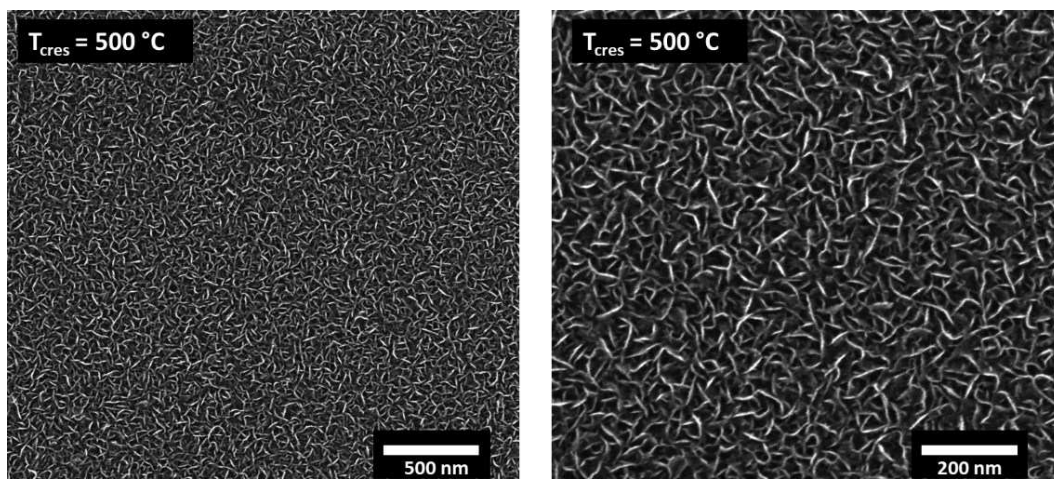


Figura 4.10. Imagens FEG-SEM do filme fino de MoS₂ crescido com substrato a 500 °C com magnificação de (a) 105 kx e (b) 229 kx.

Com esses resultados, podemos inferir que a temperatura do substrato influencia diretamente na formação morfológica dos filmes de MoS₂, evidenciando mudanças estruturais para temperaturas mais altas [60]. Entretanto, é necessário realizar um estudo sistemático com diferentes temperaturas para responder com maior propriedade qual é a temperatura inicial em que essas estruturas começam a se formar e porque elas são formadas.

Além disso, também foi realizado uma análise com sensor BSE da região, como mostra a Figura 4.11. Na análise feita com detector BSE, a ausência de contrastes diferentes e a coloração uniforme indicam que as nanoestruturas observadas na imagem de SE são da mesma composição química, ou seja, há uma distribuição uniforme de MoS₂ e que mantém estequiometria esperada.

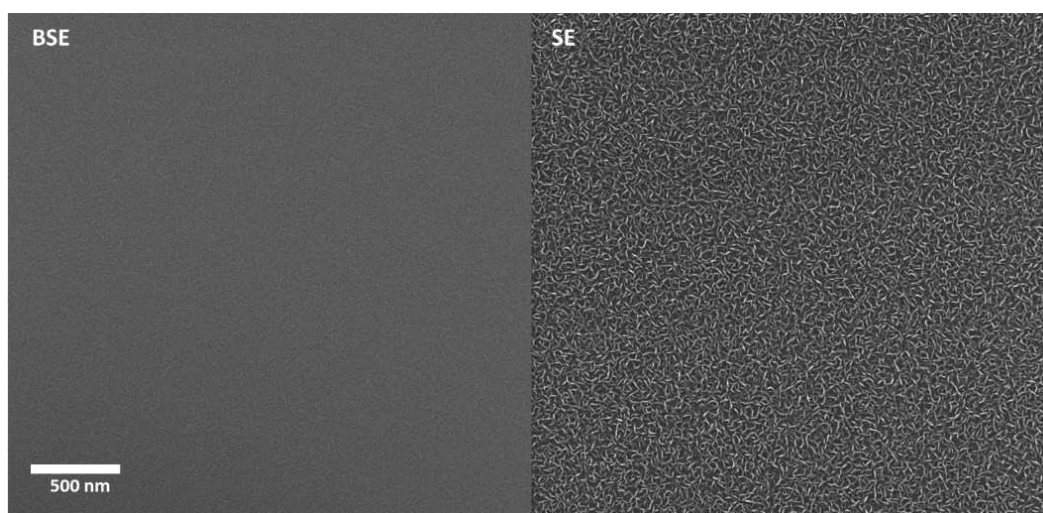


Figura 4.11. – Imagens FEG-SEM do filme fino de MoS₂ crescido com substrato a 500 °C com detector BSE (à esquerda) e SE (à direita).

4.2.4 Caracterização por EDS

Com o objetivo de quantificar a composição química dos filmes de MoS₂ fabricados, foram realizadas análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS) feitas no Microscópio Eletrônico de Varredura da marca JEOL, modelo JSM-6010LA, instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do DPF-UFV. A energia de trabalho utilizada foi de 6 keV e foram obtidas imagens de SEM e detecção EDS simultaneamente. Como o EDS é uma técnica sensível à espessura, as amostras que foram submetidas a tal caracterização foram apenas as que possuíam espessura de 100nm. A Figura 4.12 ilustra o espectro obtido em uma amostra de um filme de MoS₂ crescido à 650 °C e com uma camada superficial (*cap-layer*) de 15 nm de Cu. A *cap-layer* é utilizada para proteger e retardar efeitos de oxidação no filme.

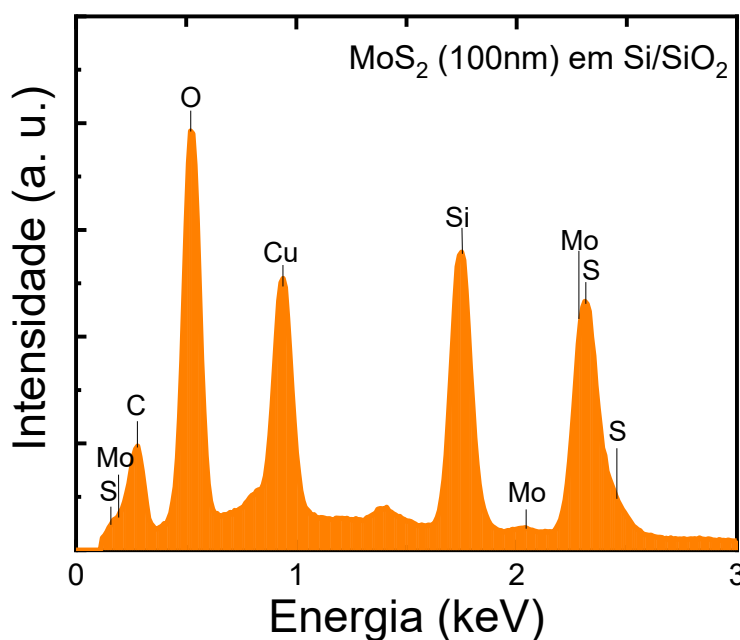


Figura 4.12. Espectro EDS de uma amostra de filme de MoS₂ (100 nm) crescido em substrato de óxido de silício à 650 °C com *cap-layer* de Cu (15 nm).

Cada pico de energia corresponde a um elemento químico que compõe a amostra. Na Figura 4.12 identificamos facilmente os elementos Molibdênio (Mo) e Enxofre (S) que compõem o material em estudo. Outros elementos como Silício (Si) e Oxigênio (O) são provenientes do substrato (Si/SiO₂). Já o Cobre (Cu) foi utilizado como camada de proteção superficial que foi aplicada na amostra para retardar efeitos de degradação de agentes externos. O Carbono (C) é intrínseco de medidas EDS e está presente em todos os dados coletados.

Também foram realizados os mapas de distribuição dos elementos químicos do MoS₂ e Figura 4.13 mostra os resultados obtidos. A Figura 4.13 (a) mostra uma típica imagem SEM da região analisada. É possível observar que, nessa escala e resolução, o filme aparenta ter uma superfície uniforme e granular, mas como foi discutido na seção anterior, os resultados obtidos pelo FEG-SEM com melhor resolução e maior magnificação e apresentados na Figura 4.10, evidenciam uma morfologia mais complexa.

Realizou-se também um mapeamento das composições dos elementos químicos Mo e S na mesma área em que foi feita a imagem de SEM, como expõem os mapas de cores das Figura 4.13 (b) e (c). O mapeamento mostra que os elementos Mo (representado pela cor verde) e S (representado pela cor vermelha) estão bastante presentes e possuem distribuição uniforme na região selecionada.

O percentual de massa atômica obtida para essa região da amostra foi de 26,05% para o molibdênio e de 73,95% para o enxofre, que são valores percentuais próximos ao esperado. É válido pontuar que a quantificação precisa desses dois elementos é dificultada pela proximidade das linhas de dispersão de raios-X do Mo em ($L_{\alpha} = 2,29$ keV, $M = 0,19$ keV) e S ($K_{\alpha} = 2,30$ keV, $L = 0,16$ keV).

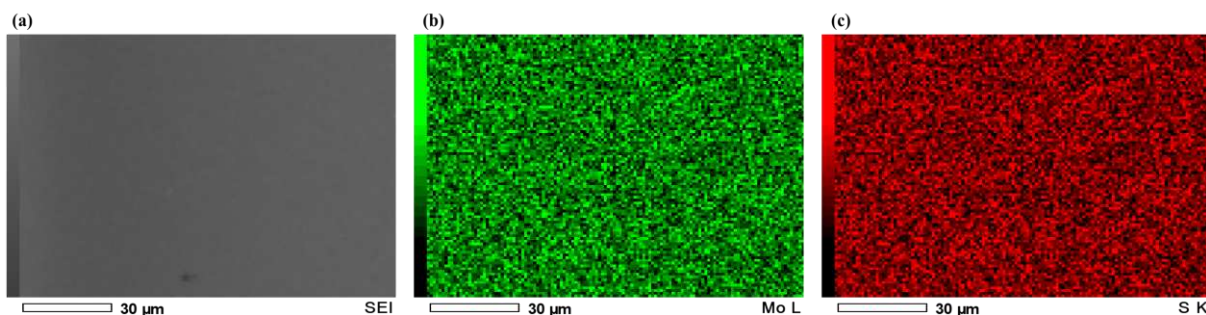


Figura 4.13. (a) Imagem SEM da região escolhida. (b) Mapa de cor de distribuição do elemento Mo e (c) mapa de cor de distribuição do elemento S.

4.2.5 Caracterização estrutural

4.2.5.1 Espectroscopia Raman

Após realizado todo o processo de fabricação das amostras de filmes finos de MoS₂ a diferentes condições, realizou-se a caracterização por espectroscopia Raman.

A Figura 4.14 (a) mostra o resultado obtido ao medir o espectro Raman de um típico filme fino de MoS₂ depositado por *sputtering* à alta temperatura (650 °C). A Figura 4.14 (b) exibe o espectro Raman de uma amostra de MoS₂ [6], obtido por método de exfoliação.

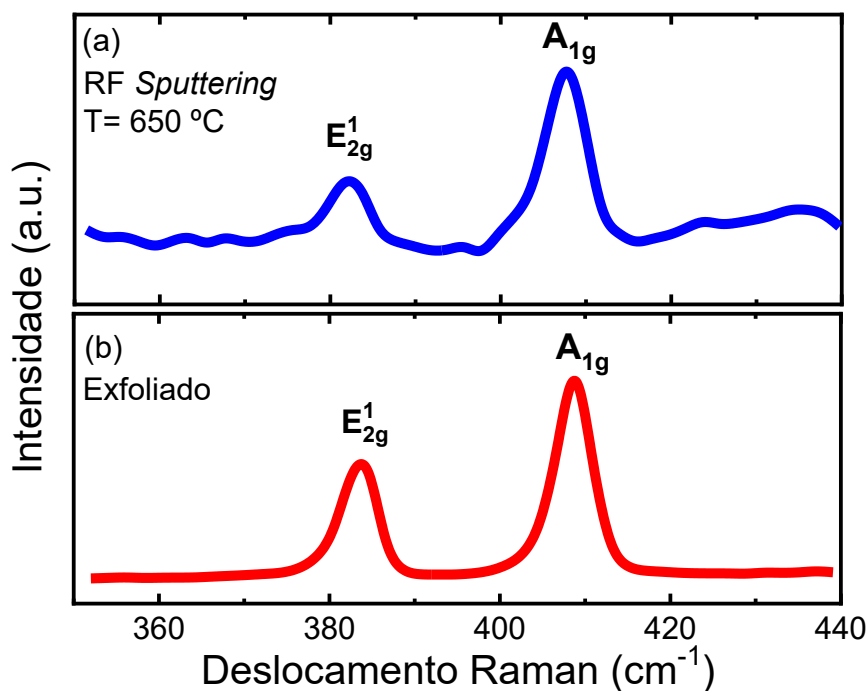


Figura 4.14. Espectro Raman de MoS₂ crescido por *Sputtering* a alta temperatura e b) espectro Raman de um floco de MoS₂ exfoliado, adaptado de [6].

Ao realizar uma comparação qualitativa entre os resultados apresentados acima, nota-se que os picos dos modos de vibração E'_{2g} e A_{1g} do MoS₂ estão coerentes com valores relatados na literatura [29]. Nota-se também picos secundários no espectro da amostra feita por RF *sputtering* que não aparecem na amostra exfoliada, o que sugere que o MoS₂ pode estar apresentando mais de uma fase. Esses detalhes serão melhor explorados mais adiante.

Outras amostras também apresentaram os picos Raman característicos do material em estudo. Os espectros Raman apresentados na Figura 4.15 foram feitos em diferentes regiões de uma única amostra de MoS₂ fabricada a uma temperatura de 500 °C. Os cinco pontos escolhidos são adequadamente espaçados entre si e os dados coletados estão representados no gráfico da Figura 4.15.

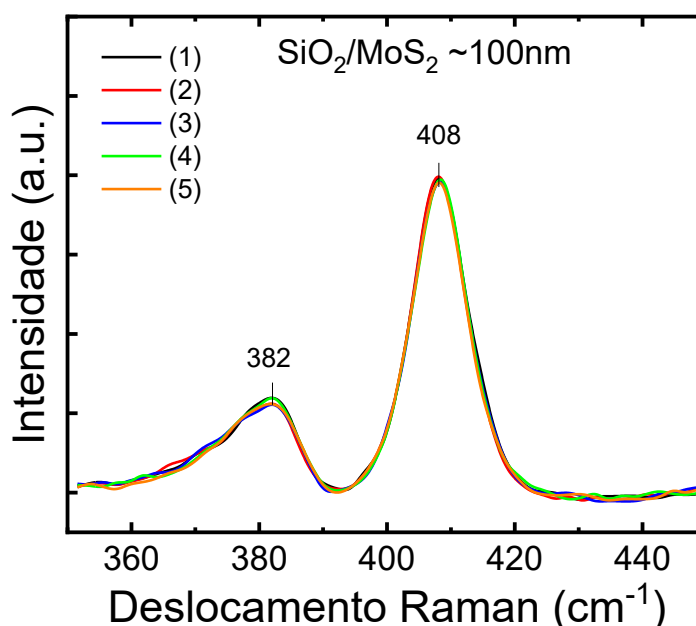


Figura 4.15. Espectros Raman de uma amostra de MoS₂ (100 nm) em cinco regiões diferentes.

As frequências dos picos característicos encontradas foram de 382 cm⁻¹ e 408 cm⁻¹ e a variação de frequência, tanto do pico E_{12g} quanto do pico A_{1g}, entre as curvas obtidas foi menor que o erro associado ao equipamento utilizado para medida. O fato das curvas dos espectros Raman de diferentes pontos no gráfico apresentado estarem sobrepostos uns aos outros e serem quase indistinguíveis indica que o filme de MoS₂ está sendo crescido de maneira uniforme em todo substrato.

Também foi obtido o mapa espacial Raman relacionado à variação de intensidade do pico do silício (Si) para amostras crescidas em substrato de Si/SiO₂ a fim de analisar a espessura dos filmes de MoS₂ depositados. A Figura 4.16 (a) mostra a imagem do mapa Raman para a intensidade do pico de Si (vermelho) e a Figura 4.16 (b) ilustra um dos espectros Raman com destaque para o pico de Si na região de 520 cm⁻¹, ao lado dos modos característicos do MoS₂. Também é importante comentar que os dois pontos escuros vistos na Figura 4.16 (a) foi devido a um erro na obtenção dos espectros para aqueles pontos específicos e, nesses casos, o sinal do pico de Si teve que ser descartado. Sendo assim, pode-se verificar que o mapa relacionado a intensidade do pico de Si possui pouca variação visível, tomando-se mais um indício de que o filme fino de MoS₂ está sendo crescido de maneira homogênea.

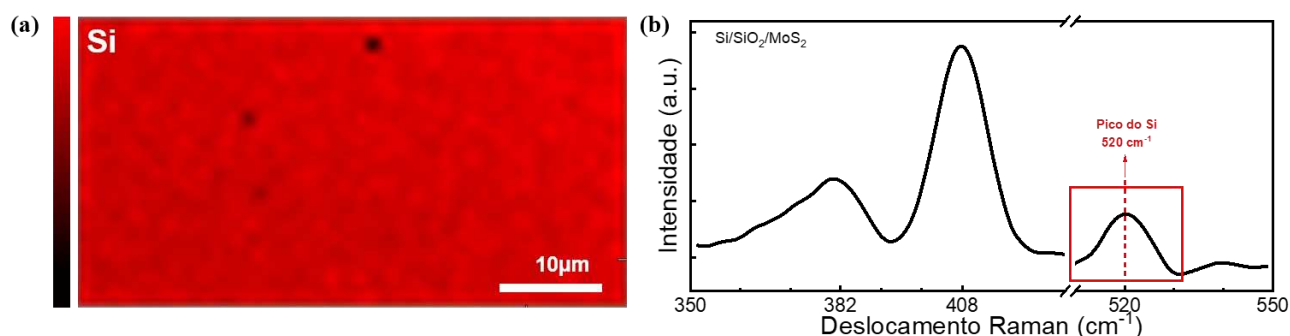


Figura 4.16. (a) mapa espacial Raman de intensidade do pico de Si para um filme de MoS₂ (100 nm) crescido a 500 °C. (b) Espectro Raman característico do MoS₂ e pico de Si.

Ao fazer um estudo mais detalhado do espectro Raman dos filmes finos de MoS₂ crescidos a alta temperatura, nota-se o aparecimento de outros picos que não estão relacionados com o espectro característico de um filme de MoS₂ na fase 2H. A Figura 4.17 mostra o espectro Raman estendido da amostra fabricada a 500 °C com ajuste de deconvolução feito a partir de funções lorentzianas. Observa-se o aparecimento de picos em 162 cm⁻¹, 225 cm⁻¹ e 335 cm⁻¹, que são característicos dos modos vibracionais J₁, J₂ e J₃ do MoS₂ na fase 1T. A existência do pico E_{12g} no espectro indica que o filme esteja apresentando tanto a fase semicondutora (2H) quanto a fase metálica (1T) [63, 64]. Além disso, é possível notar o aparecimento de picos nas regiões em 180 cm⁻¹ e em 362 cm⁻¹ que podem estar relacionados a defeitos estruturais dos filmes fabricados.

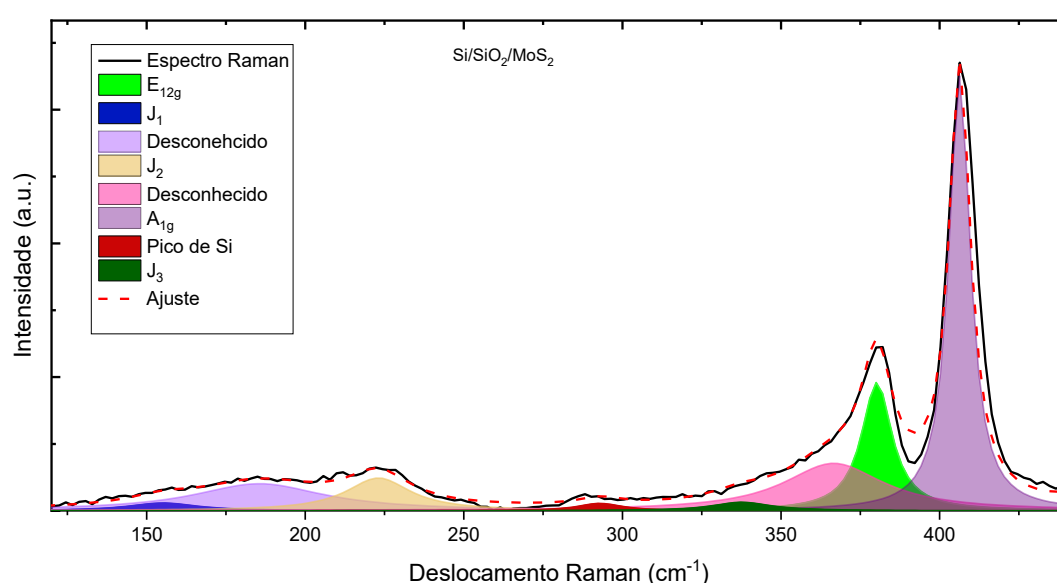


Figura 4.17. Espectro Raman do MoS₂ (100 nm) com picos de de-convolução ajustados por funções de Lorentz.

Uma análise comparativa entre filmes finos de MoS₂ crescidos a diferentes temperaturas também foi realizado. Na Figura 4.18 tem-se os espectros Raman obtidos nas mesmas condições de medidas em amostras de filmes de MoS₂ de cerca de 10 nm de espessura, uma fabricada à 20 °C (em azul) e outra à 600 °C (em vermelho). Verifica-se na Figura 4.18 (a) que não há o aparecimento de picos relacionados ao MoS₂ quando depositado à temperatura ambiente, indicando que o filme crescido não tem assinatura do material estudado ou não se encontra nas fases de interesse desse estudo. Já na Figura 4.18 (b) é observado um espectro Raman com as mesmas características vistas nas medidas anteriores, mostrando com clareza os picos A_{1g} e E_{2g}¹, o que supõe a formação de MoS₂ quando o material é depositado à altas temperaturas.

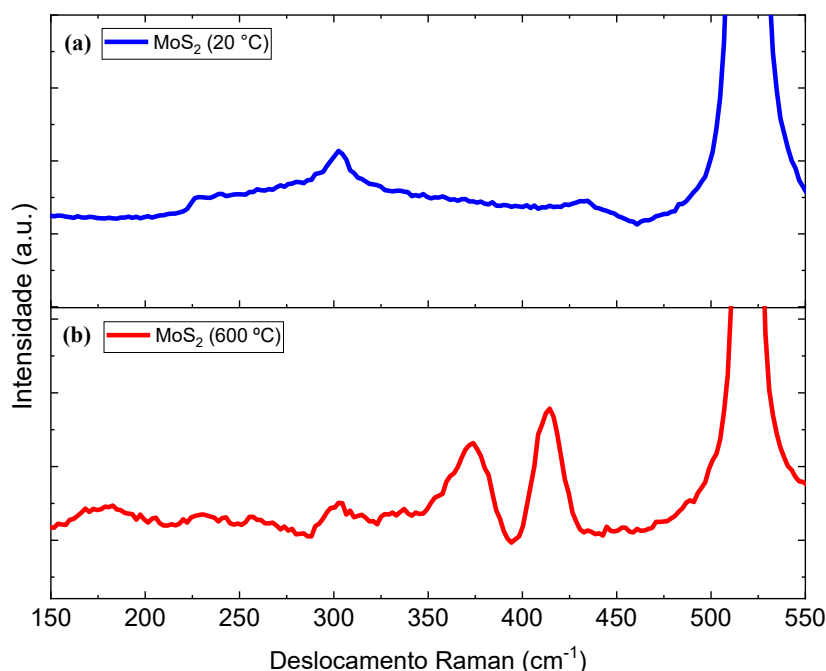


Figura 4.18. Espectros Raman comparativos de filmes finos de MoS₂ depositados à (a) temperatura ambiente (20 °C) e (b) 600 °C.

4.3. Fabricação e caracterização de nanoestruturas magnéticas baseada em MoS₂

Esta segunda seção se dedica a apresentar os resultados preliminares da caracterização de nanoestruturas magnéticas baseada em MoS₂ fabricada para futuros estudos de efeitos de geração, transporte e conversão de correntes de spin. O objetivo principal é fabricar uma nanoestrutura híbrida formada por um filme de MoS₂ crescido sobre materiais magnéticos condutores e isolantes. Neste contexto, estamos interessados em estudar os efeitos de interface e obter informações sobre a qualidade do crescimento na nanoestrutura é fundamental para esta

investigação. Na primeira parte desta seção, descreveremos as amostras utilizadas para esses estudos. Na segunda parte desta seção serão apresentadas caracterizações de TEM destacando imagens em alta resolução para a seção transversal da amostra GGG/YIG/MoS₂/Pt, incluindo o mapeamento de profundidade por EDS. Na terceira parte serão relatadas medidas de transporte utilizadas para caracterizar os contatos elétricos e efeitos de oxidação nas amostras estudadas. A quarta e última parte refere-se aos resultados de *spin pumping* realizados por meio de FMR em uma heteroestrutura composta por MoS₂/Pt, mostrando evidências da conversão de corrente de spin para corrente de carga.

4.3.1 Descrição das amostras

Para esta etapa do estudo, foi fabricada uma nanoestrutura híbrida magnética composta por um filme fino de MoS₂ de 55 nm crescido por RF *sputtering* em uma bicamada de GGG/YIG à temperatura de 600 °C. Após a deposição do filme fino de MoS₂, o substrato foi resfriado naturalmente até a temperatura ambiente (20 °C) para que um filme fino de Pt com espessura de 10 nm fosse depositado por DC *sputtering*. O filme de Pt tem a função dupla de proteger a camada de MoS₂ dos efeitos de oxidação e também auxiliará estudos de transporte de spin no TMD. O YIG (Y₃Fe₅O₁₂) usado neste estudo possui uma espessura de 5 µm e foi preparado pela técnica de LPE (*Liquid Phase Epitaxy*) sobre um substrato também monocristalino de GGG (Gd₃Ga₅O₁₂ – *Gadolinium Gallium Garnet*) orientado no plano (111). Para que seja possível realizar medidas de TEM, a amostra é submetida a um processo de preparação que consiste em obter lamelas da seção transversal utilizando FIB (*Focused ion beam*). É importante relatar que para proteger a nanoestrutura de interesse a amostra é recoberta com Au.

Os estudos envolvendo medidas de transporte e de contato elétrico foram realizados em um filme fino de MoS₂ de 10 nm crescido por RF *sputtering* em um substrato comercial de Si com uma camada de SiO₂ de 300 nm aquecido a 600 °C. Após o término da deposição, a amostra se resfria naturalmente e ao atingir temperatura ambiente são depositados um filme de 5 nm de Ti e um de 50 nm de Ag, nessa ordem, em regiões específicas da amostra com o auxílio de uma máscara.

A investigação de efeitos spintrônicos, especificamente o *spin pumping*, foi realizado em filme fino de MoS₂ de 100 nm crescido por RF em um substrato comercial de Si com uma camada de SiO₂ de 300 nm aquecido a 650 °C. Após o resfriamento da amostra, uma camada de NiFe (Py - *permalloy*) de 30 nm foi depositada por DC *sputtering* acima do filme de MoS₂,

limitando as dimensões para que contatos elétricos de Ti (5 nm) e Au (50 nm) pudessem ser feitos nas extremidades do filme de MoS₂. Mais detalhes das amostras utilizadas para cada etapa e estudo serão abordados posteriormente.

4.3.2 Caracterização da bicamada GGG/YIG

A fabricação de heteroestruturas é fundamental para estudos e aplicações de dispositivos no campo da spintrônica. Como mencionado na seção de revisão bibliográfica, essas estruturas são constituídas de um ferromagneto (FM) e um material não magnético (NM) metálico ou semicondutor. O FM precisa ter algumas características importantes como alta anisotropia magnética, estabilidade em condições ambiente e preferencialmente isolante, para que as contribuições de condutividade possam ser atribuídas apenas ao NM. Um material que possui essas características é o YIG, um isolante ferrimagnético largamente explorado em pesquisas envolvendo spintrônica e magnônica [63]. Além disso, o YIG pode ser acoplado a diferentes materiais formando estruturas híbridas magnéticas, possibilitando a mudança ou o surgimento de propriedades nunca antes vistas nesses materiais separadamente [6]. Nesse contexto, garantir a boa qualidade do YIG é importante para que fenômenos de interesse ocorram sem interferências.

Imagens STEM-HAADF em alta resolução foram obtidas para analisar a qualidade da interface entre GGG e YIG. A Figura 4.19 mostra a seção transversal da região de contato atômico entre o substrato de GGG com o filme de YIG.

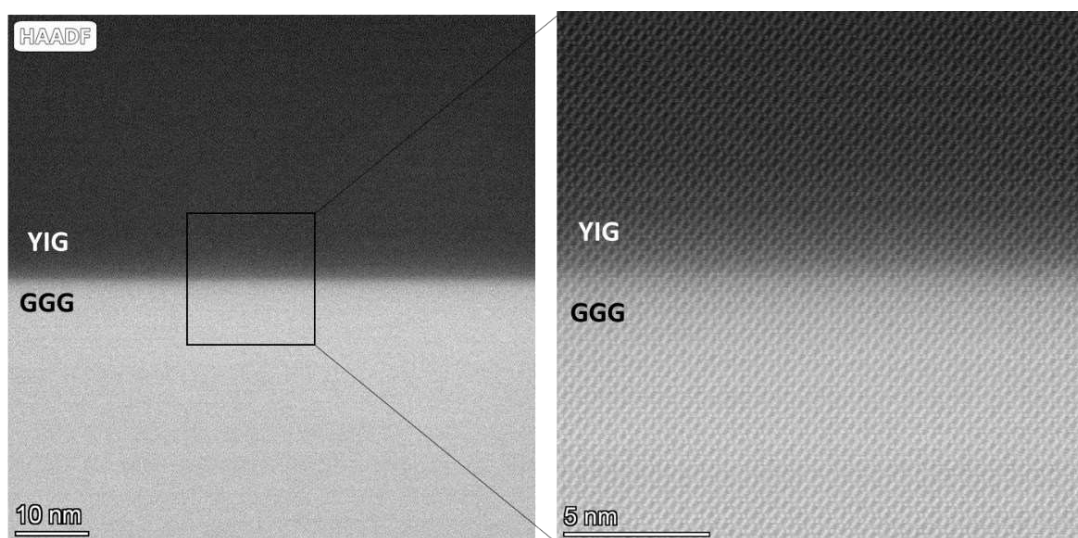


Figura 4.19. Imagens HAADF da interface GGG/YIG com magnificação de (a) 1,35 Mx e (b) 5,40 Mx. A região cinza-clara (abaixo) corresponde ao GGG e a região cinza-escura (acima) corresponde ao YIG.

Nota-se que o YIG possui alta afinidade com o substrato GGG seguindo a mesma orientação cristalina (111) e mantendo a característica de um monocristal. A composição química da região também foi analisada. A Figura 4.20 mostra o perfil de intensidade elementar e o mapeamento dos elementos químicos que compõem a região analisada indicados por cores: O (rosa), Gd (roxo), Ga (azul), Y (vermelho) e Fe (verde).

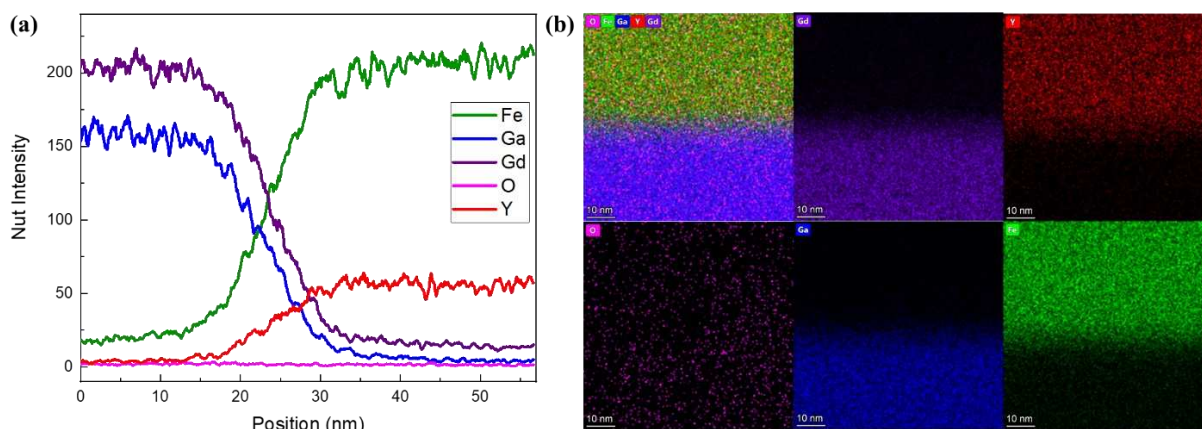


Figura 4.20. (a) Perfil de intensidade elementar da sessão transversal da interface GGG/YIG e (b) mapas de cores dos elementos que compõem a amostra.

O perfil de intensidade elementar exposto na Figura 4.20 (a) evidencia regiões bem definidas entre GGG e YIG. É possível observar com clareza na Figura 4.20 (b) a separação entre os elementos que compõem o GGG (Ga e Gd) na parte inferior das imagens e os elementos que compõem o YIG (Fe e Y) na parte superior das imagens.

Também foi obtido um gráfico do espectro EDS da região analisada, ilustrado na Figura 4.21.

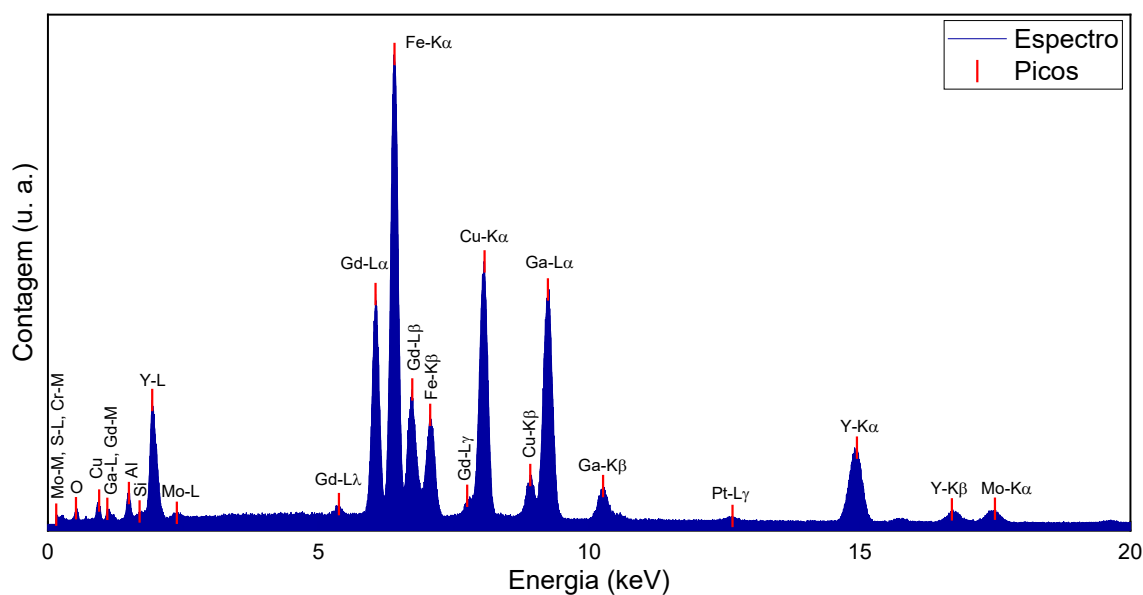


Figura 4.21. Espectro EDS da interface GGG/YIG.

É possível observar os picos relacionados aos elementos que compõem tanto o GGG quanto o YIG. Além disso, outros elementos como Cu e Al são devido à grade do porta-amostra e os demais elementos observados em menor intensidade estão associados à preparação da amostra.

4.3.3 Caracterização da heteroestrutura YIG/MoS₂/Pt

Um requisito importante para construir materiais heteroestruturados é a afinidade química entre o FM e o TMD, portanto a investigação da interação do contato atômico entre esses materiais é necessária. Antes da preparação da amostra por FIB, foi realizada uma rápida investigação acerca da morfologia da nanoestrutura. A Figura 4.22 mostra imagens de SEM-SE da topografia do filme fino de MoS₂ com a camada de Pt depositada.

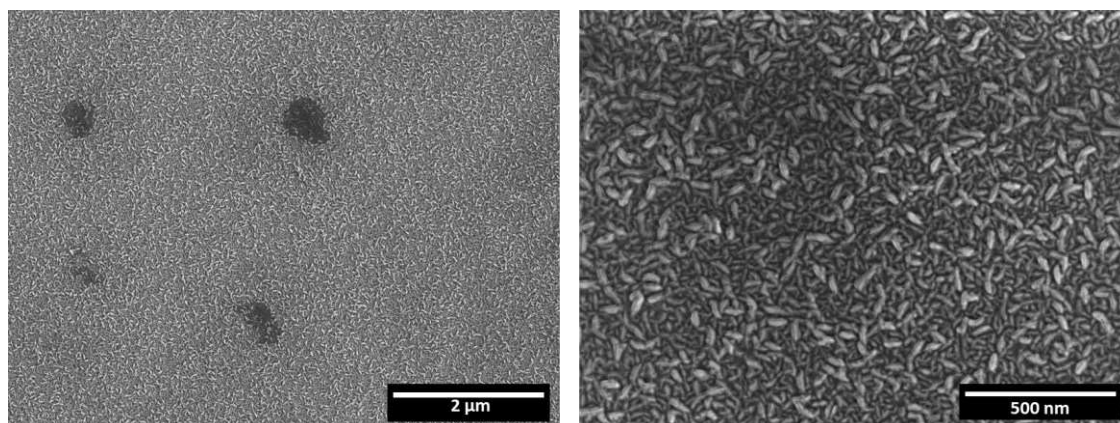


Figura 4.22. Imagens SEM do filme fino de MoS₂ (55 nm) recoberto com Pt (10 nm) crescido em substrato de GGG/YIG a 600 °C.

Nota-se novamente a formação de texturas finas e alongadas na superfície do filme de MoS₂, mas com um perfil mais suavizado e espesso causado pelo recobrimento com Pt. Esse resultado é um forte indício de que a formação dessas estruturas independe do substrato. As regiões escuras na imagem de menor magnificação são defeitos morfológicos que não estão associados ao processo de deposição dos filmes. Para obter informações mais detalhadas da interface YIG/MoS₂/Pt, imagens STEM da sessão transversal da heteroestrutura fabricada foram obtidas. Estas medidas foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão da instalação TEM-C1 no LNNano durante a realização das atividades da proposta 20210467. A Figura 4.23 ilustra imagens STEM HAADF (a) e BF (f) e o mapeamento elementar (b)-(e), (g)-(j) da seção transversal da amostra de interesse com as camadas de YIG/MoS₂/Pt, juntamente com as camadas protetoras de Pt e Au provenientes da preparação.

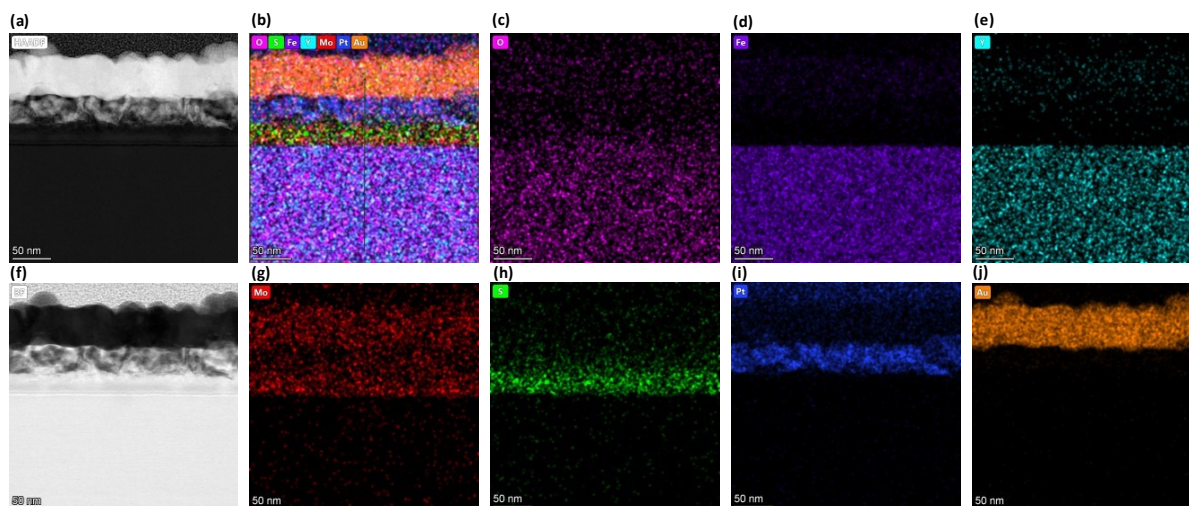


Figura 4.23. Imagens da região YIG/MoS₂/Pt com camadas Pt e Au da preparação de amostras. (a) STEM-HAADF, (b) Mapa elementar integrado com todos os elementos, (c) O em rosa, (d) Fe em roxo, (e) Y em ciano, (f) STEM-BF, (g) Mo em vermelho, (h) S em verde, (i) Pt em azul e (j) Au em laranja.

É possível perceber pela Figura 4.23 que os elementos que compõem cada camada da amostra estão bem distribuídos. As imagens (c), (d) e (e) são correspondentes aos elementos do YIG (O, Fe, Y). Podemos ver em (h), (i) e (j) os elementos S, Pt e Au, respectivamente, bem delimitados. Porém no mapeamento do elemento Mo, visto em (g), ocorre uma dispersão em uma região maior do que o esperado. A Figura 4.24 mostra o espectro EDS da região analisada na Figura 4.23 evidenciando os picos relacionados aos elementos característicos da nanoestrutura YIG/MoS₂/Pt. Note que alguns picos do Mo estão coincidindo (ou estão muito próximos) dos picos da Pt, Au e S. Portanto, a dispersão no mapa do Mo provavelmente está relacionada a imprecisões na identificação de alguns materiais nos espectros de EDS.

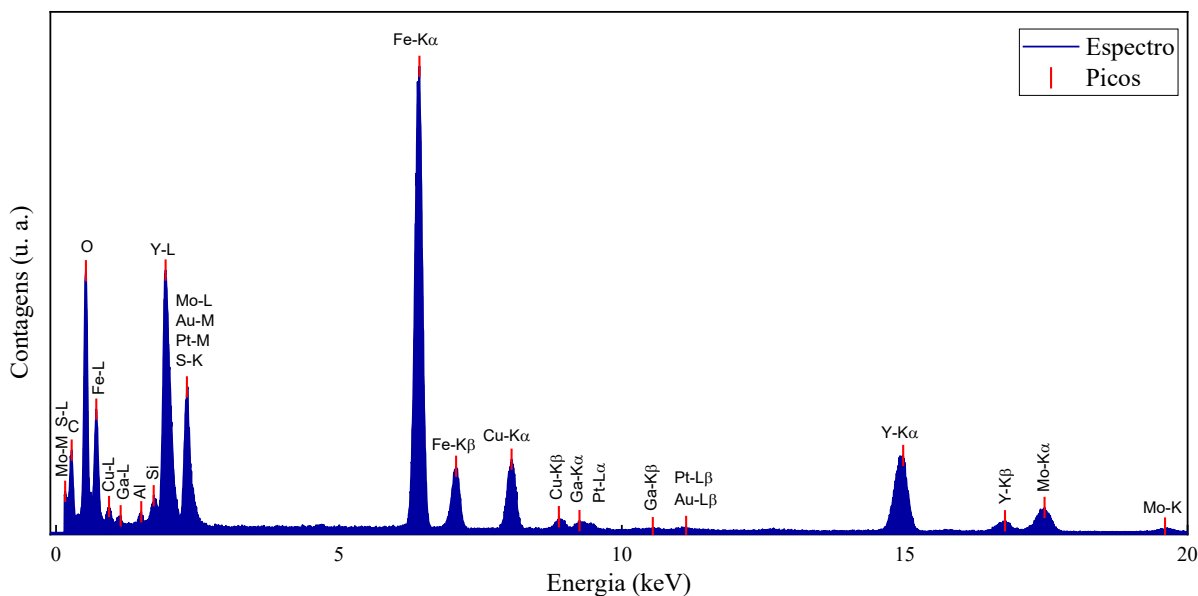


Figura 4.24. Espectro EDS da região YIG/MoS₂/Pt recoberto com Pt e Au.

Para obter informações mais detalhadas acerca da estrutura de interface entre o MoS₂ e o YIG imagens com maior magnificação foram realizadas. A Figura 4.25 mostra imagens STEM HAADF e BF de maior magnificação (5.4 Mx) da seção transversal da nanoestrutura na região com YIG/MoS₂. Pela Figura 4.25 nota-se um ordenamento policristalino no topo, mas aparente amorfização das camadas mais internas do filme fino de MoS₂. Esse ordenamento apenas na parte superior pode estar relacionado ao aparecimento das estruturas que foram observadas nas Figura 4.9 e Figura 4.22. O filme de YIG aparece na parte inferior da imagem com plano cristalino bem orientado, característico de um material monocristal.

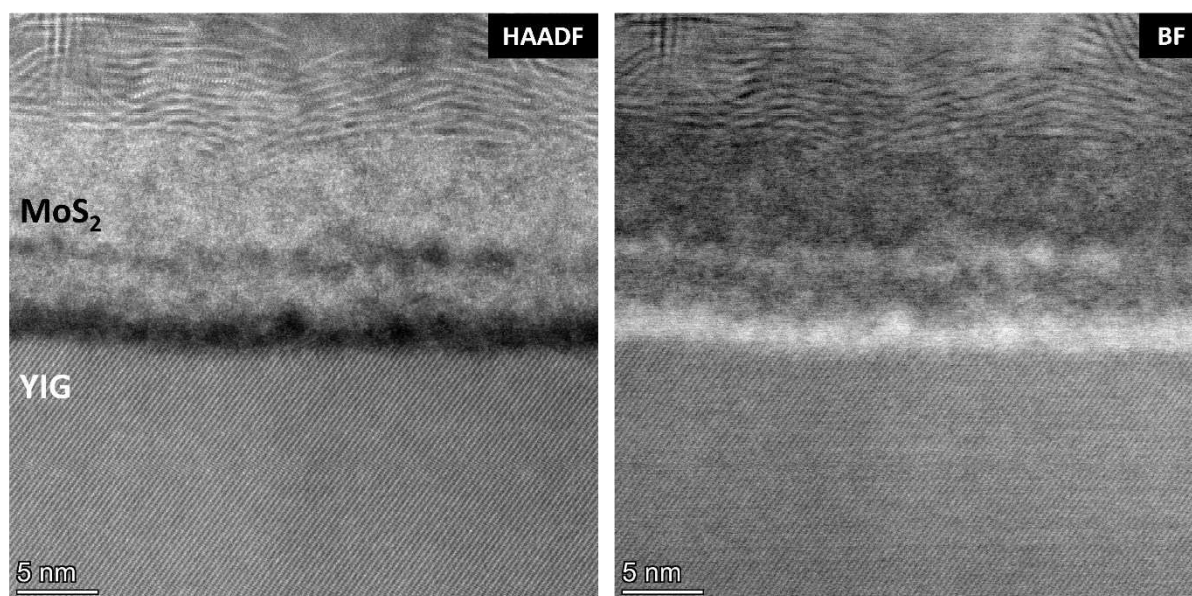


Figura 4.25. Interface YIG/MoS₂ com detectores HAADF (à esquerda) e BF (à direita).

Observa-se também imperfeições na interface entre YIG e MoS₂, evidenciado pelas regiões escuras e claras das imagens HAADF e BF, respectivamente. Tais imperfeições possivelmente estão relacionadas a fatores como a afinidade química dos materiais, tensões interfaciais e até mesmo com as condições de preparo das amostras no FIB, entretanto o entendimento preciso necessita de investigações mais detalhadas.

4.3.4 Medidas de transporte e contato elétrico no MoS₂

Para algumas aplicações de dispositivos eletrônicos e spintrônicos, obter resposta ôhmica em medidas de resistência é fundamental. A escolha do metal para contato elétrico em filmes de MoS₂ requer cuidado pois, dependendo do material escolhido, pode-se provocar comportamento não-ôhmico. Contatos elétricos a base de Au, Ti/Au e Ni/Au são amplamente utilizados em TMD's [11,64,65]. A escolha do Au motiva-se em suas boas propriedades condutoras e por ser de difícil oxidação. No entanto, não havia formas de fabricar contatos com Au durante a produção deste trabalho, então, dos alvos metálicos disponíveis no DPF-UFV, foi utilizado Ag como material alternativo [66]. Para esse estudo, foram crescidos filmes de MoS₂ com espessuras de 10 nm, em substrato de SiO₂ à 600 °C. As amostras foram retiradas da câmara para aplicação de uma máscara e retornou à câmara para fabricação dos contatos pela técnica de DC *sputtering*. Primeiro, foi depositado 5 nm de Ti e posteriormente 50 nm de Ag a uma temperatura de 300 °C. Após a deposição de Ti/Ag (5 nm/50 nm) a amostra se resfriou naturalmente até a temperatura ambiente, foi retirada da câmara, novamente passou pelo processo de limpeza padrão para retirada da máscara e uma nova máscara foi aplicada nas bordas dos contatos elétricos, com o objetivo de não cobri-los por completo após a etapa de deposição por RF *sputtering* da camada de proteção, composta por 30 nm de SiO₂. A Figura 4.26 ilustra todas as etapas de confecção da amostra.

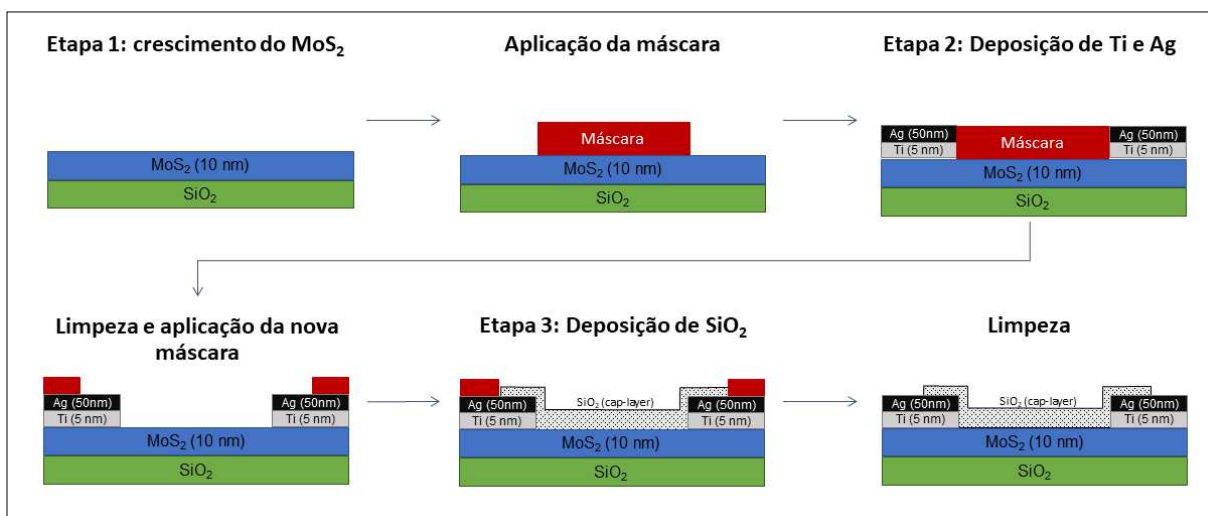


Figura 4.26. Representação esquemática do processo de confecção da amostra para medidas de transporte.

Após a deposição da *cap-layer*, a amostra passou novamente por limpeza para retirada da máscara restante. Em seguida, utilizando tinta prata condutiva (*Conductive Liquid Silver Paint*), foram realizados contatos elétricos com eletrodos de Cu nos *pads* de Ag/Ti, que permitiram a realização de caracterizações elétricas diversas. As medidas elétricas foram realizadas em uma unidade Source/Measure, da empresa Keysight, conectada a um computador pela interface GPIB. Para investigação dos efeitos de oxidação nos filmes fabricados, foram investigadas amostras de MoS₂ sem a deposição da *cap-layer*. Inicialmente, foram verificados se os contatos elétricos tinham comportamento ôhmico e também foi monitorado a resistência elétrica em função do tempo para estudar os efeitos de oxidação do filme de MoS₂. Por meio de um programa na linguagem LabVIEW, foram realizadas curvas VxI para um mesmo intervalo de corrente elétrica e medidas automaticamente a cada 30 minutos, por um período de 14 horas e 30 minutos. As Figura 4.27 (a), (b) e (c) mostram os gráficos obtidos após 30 minutos, 6 horas e 14 horas e 30 minutos, respectivamente.

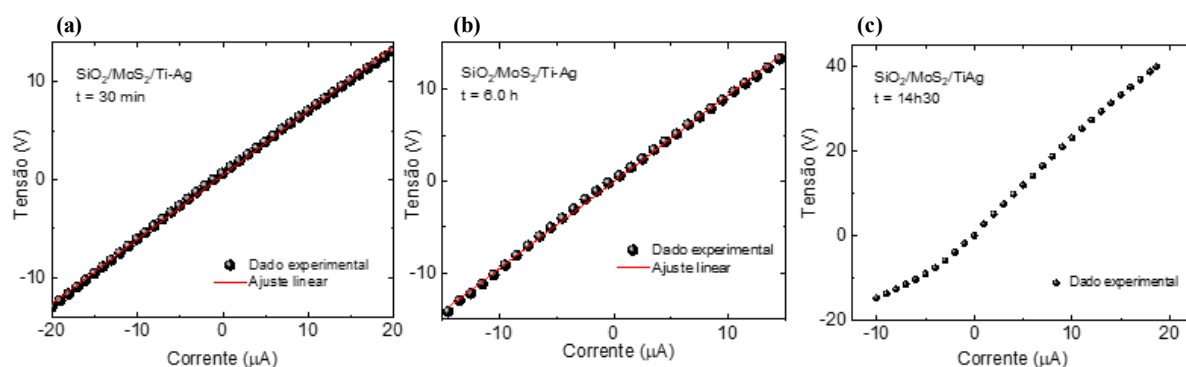


Figura 4.27. Gráficos das curvas V_{xI} (a) após 30 minutos, (b) após 6 horas, (c) após 14 horas e 30 minutos.

Após 30 minutos do início do experimento, o comportamento da curva V_{xI} era o mesmo, como mostra a Figura 4.27 (a). Após 6 horas de experimento, a curva V_{xI} sofreu uma sutil inclinação com relação à medida em 30 minutos, porém manteve seu comportamento ôhmico. A partir de 6 horas e 30 minutos, as curvas V_{xI} não apresentavam mais comportamento linear e os valores de resistência absoluta aumentaram consideravelmente. A Figura 4.28 ilustra o gráfico obtido pela relação entre valores de resistência e tempo de experimento.

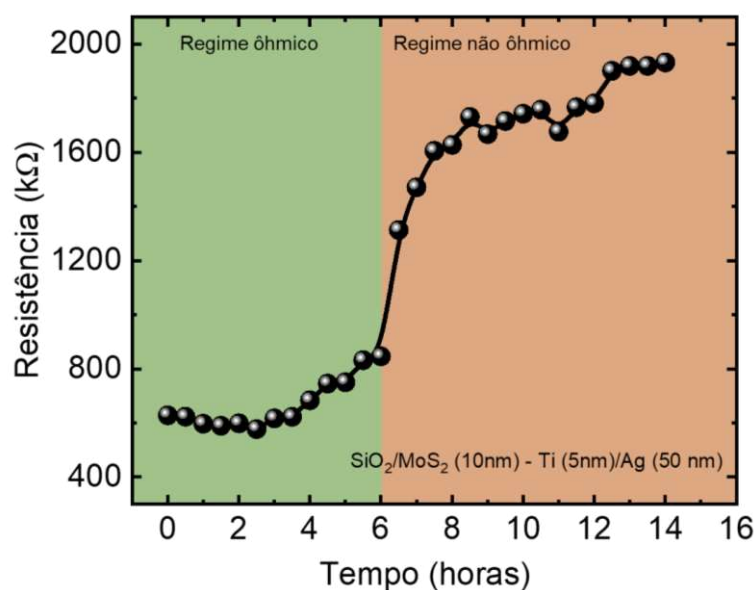


Figura 4.28. Gráfico da resistência em função do tempo para amostra de MoS_2 (10 nm) exposta as condições ambientais típicas do laboratório.

Até 2 horas e 30 minutos, a resistência medida se mantém aproximadamente estável em $\sim 600 \text{ k}\Omega$. Após esse período, o aumento progressivo da resistência é observado até 6 horas de experimento. Na medida realizada após 6 horas e 30 minutos, nota-se uma mudança com

aumento abrupto na resistência elétrica, que continua a aumentar nas horas seguintes até o experimento ser finalizado em 14 horas e 30 minutos. A descontinuidade observada no período entre 6 horas e 6 horas e 30 minutos pode ser justificada por possível oxidação do filme de MoS_2 .

4.3.5 Medidas FMR e *spin pumping* na heteroestrutura Py/ MoS_2

Como já citado anteriormente, além do YIG, podemos usar também outros materiais magnéticos acoplados ao MoS_2 para formar nanoestruturas híbridas magnéticas e aplicá-las ao estudo de efeitos de geração, conversão e detecção de correntes de spin e correntes de carga, como é o caso do *spin pumping*. O objetivo é gerar uma corrente de spin no material magnético (Py) através da técnica de FMR, que posteriormente será injetada no material não magnético (MoS_2) e convertida em corrente de carga, através do efeito Hall de spin inverso (ISHE), uma vez que o MoS_2 possui um forte acoplamento spin-órbita intrínseco. Essa corrente de carga convertida é medida através de contatos elétricos de Ti/Au conectados a um nanovoltímetro. Uma representação esquemática da amostra utilizada nesse estudo está representada na Figura 4.29 (a). A Figura 4.29 (b) representa o processo de geração de corrente de spin ($\mathbf{J}_s$) devido a precessão periódica da magnetização sob o efeito de FMR, onde é alinhada por um campo magnético externo ($\mathbf{H}$), aplicado no plano da amostra, e excitada pela incidência de um campo modular ($\mathbf{H}_{rf}$) perpendicular à $\mathbf{H}$. A corrente de spin $\mathbf{J}_s$ é injetada no MoS_2 , que por sua vez é convertida em corrente de carga $\mathbf{J}_c$ através do ISHE. A corrente $\mathbf{J}_c$ é medida no filme de MoS_2 através dos contatos de Ti/Au.

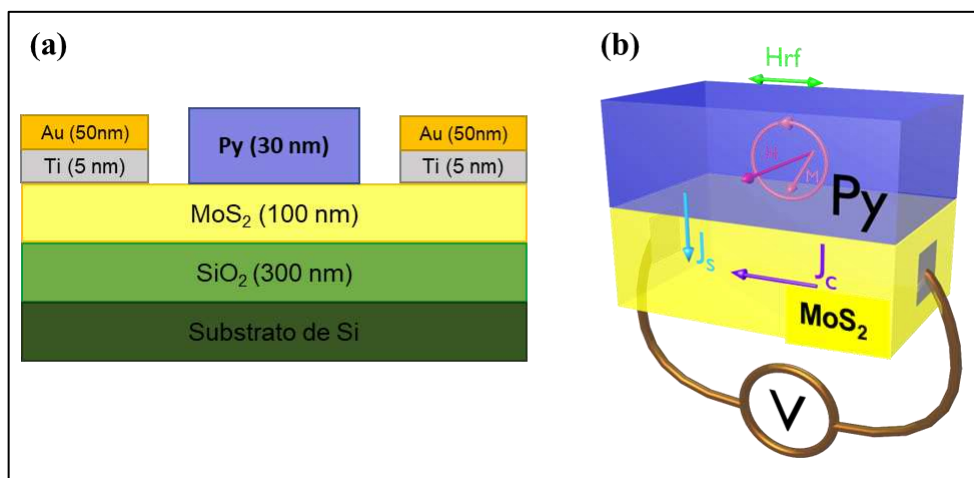


Figura 4.29. (a) representação esquemática da amostra utilizada; (b) representação simplificada do processo de *spin pumping* na bicamada MoS_2/Py .

Os contatos elétricos utilizados nesta etapa foram compostos de uma bicamada de Ti(5 nm)/Au(50 nm), com resistência de $820 \, \Omega$. O comportamento ôhmico é observado e confirmado através do gráfico $V \times I$ mostrado na Figura 4.30.

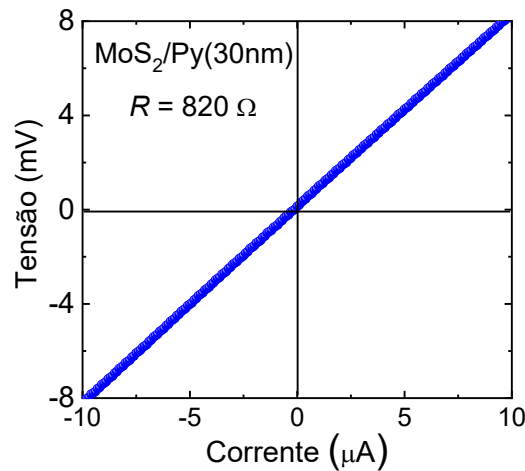


Figura 4.30. Gráfico da curva $V \times I$ do filme de MoS_2 com os contatos Ti/Au.

Como mencionado anteriormente, para gerar corrente de spin no Py utilizou-se a técnica de ressonância ferromagnética. O gráfico representado na Figura 4.31 é uma medida típica que mostra a curva de absorção por FMR do filme de Py, onde é possível observar que o campo de ressonância nessa amostra ocorre em ~ 980 Oe e a largura de linha da curva é de 108 Oe. Estes resultados são extraídos do ajuste (linha vermelha pontilhada) dos dados experimentais (círculos azuis). A medida de FMR foi realizada em uma cavidade comercial Varian com frequência de modulação de 100 kHz e frequência de ressonância de 9,4 GHz.

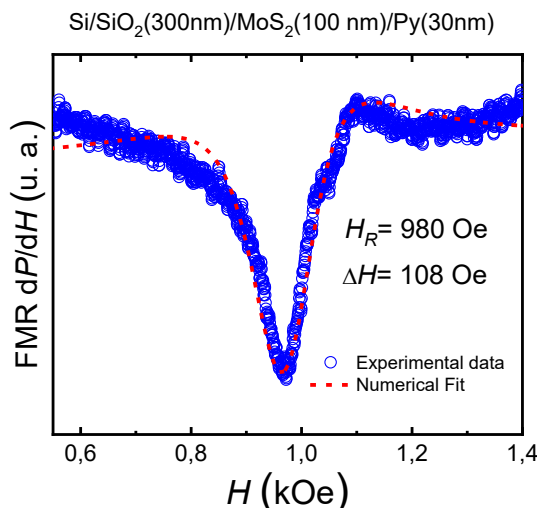


Figura 4.31. Curva da derivada de absorção por FMR em função do campo magnético H obtida para o filme de *permalloy*.

As medidas de tensão elétrica geradas pela corrente de carga do efeito ISHE no MoS₂ em função de $\mathbf{H}$ estão representadas na Figura 4.32, com o campo aplicado em $\phi = 0^\circ$ e $\phi = 180^\circ$ (ver *inset*). Importante ressaltar que a resistência elétrica da heteroestrutura MoS₂/Py também foi medida e se manteve próximo a 777 Ω . A potência de micro-ondas utilizada para incidir o campo modulado $\mathbf{H}_{rf}$ foi de 110 mW.

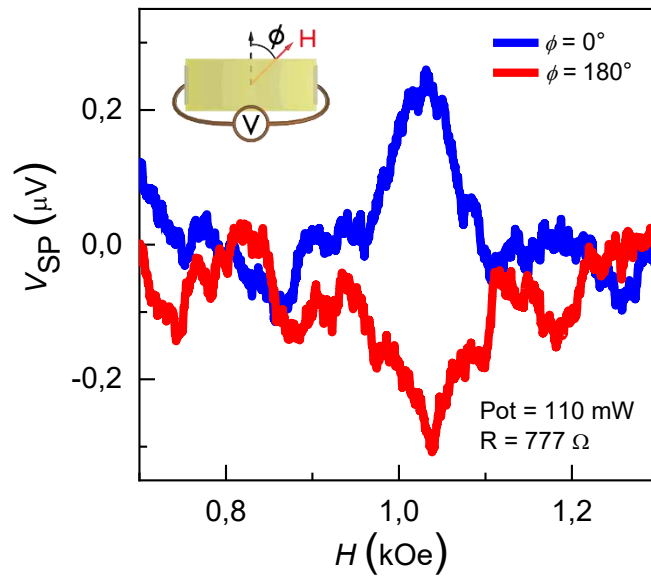


Figura 4.32. Tensão gerada pelo filme de MoS₂ em função do campo $\mathbf{H}$, medido para dois ângulos do campo no plano.

Também foram realizadas medidas da evolução da variação de tensão do máximo positivo medido no spin *pumping* em função da potência de micro-ondas aplicadas na cavidade. Nota-se pela Figura 4.33 um comportamento linear, evidenciando que não houve a ocorrência de efeitos secundários indesejados, como aquecimento por exemplo.

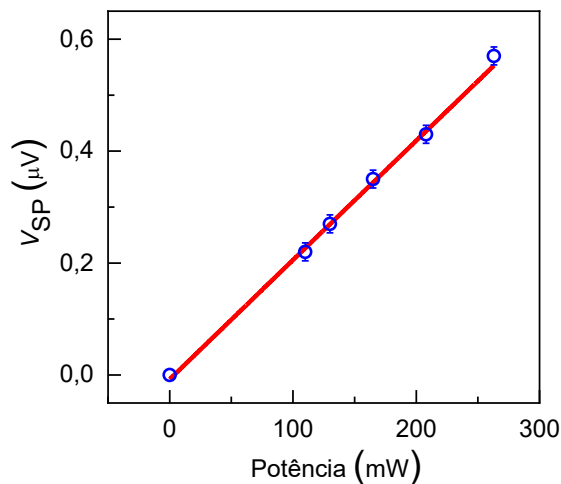


Figura 4.33. Gráfico da tensão máxima da curva de $\mathbf{H}$ em $\phi = 0^\circ$ em função da potência de micro-ondas.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

Neste trabalho, fabricamos filmes finos de MoS₂ em substratos de Si/SiO₂ a diferentes temperaturas (ambiente, 500 °C e 600 °C) e nanoestruturas híbridas magnéticas baseadas em MoS₂ pela técnica de RF *sputtering* utilizando um alvo comercial de MoS₂ de alta pureza. As amostras passaram por diferentes técnicas de caracterização a fim de fornecer informações sobre as propriedades morfológicas, estruturais, eletrônicas e vibracionais dos filmes e das heteroestruturas fabricadas.

Com as imagens topográficas fornecidas por AFM e SEM, verificamos que os filmes de MoS₂ crescidos em substratos à temperatura ambiente e à alta temperatura possuem morfologias distintas em sua superfície. Enquanto o filme crescido a temperatura ambiente apresentou comportamento granular e homogêneo em sua superfície, observamos que os filmes crescidos à alta temperatura formam nanoestruturas verticais alongadas e finas que ocasionam um aumento considerável nos valores de rugosidade superficial. Notamos também que os filmes de MoS₂ crescidos a alta temperatura em substratos de Si/SiO₂ possuem uma orientação preferencial de crescimento (002), revelado pelas medidas de DRX.

Os resultados de caracterização por EDS confirmaram que os filmes de MoS₂ crescidos possuem boa uniformidade de composição química e a estequiometria encontrada é consistente com valores previstos na literatura. Além disso, pelos mapas elementares podemos perceber que os elementos que compõem a amostra estão distribuídos uniformemente pelo substrato.

A formação de filmes finos de MoS₂ foram também confirmadas pela espectroscopia Raman na localização dos picos vibracionais característicos do MoS₂ na fase 2H: A_{1g} e E_{2g}¹. Ao analisar os espectros com maior atenção, observamos o aparecimento de outros picos menos intensos proveniente de modos vibracionais do material na fase 1T (J₁, J₂ e J₃) e picos que podem estar relacionados a outros defeitos estruturais da amostra. De maneira geral, observamos uma melhor qualidade dos filmes crescidos a alta temperatura e constatamos que os filmes de MoS₂ exibem na mesma região duas fases distintas, ou seja, tanto a fase 2H quanto a fase 1T.

No que diz respeito ao estudo das amostras compostas por nanoestruturas híbridas magnéticas compostas por GGG/YIG/MoS₂/Pt, as imagens STEM da seção transversal da bicamada GGG/YIG mostram ótima interação entre interfaces, além de evidenciar a qualidade estrutural e interfacial dos materiais. No entanto, não podemos afirmar o mesmo para a interface YIG/MoS₂, que revelou possuir imperfeições e indicando que o MoS₂ depositado por *sputtering* pode não ter uma boa afinidade química com a superfície do YIG. As imagens STEM ainda

expõem a estrutura transversal do filme fino de MoS₂, indicando que nas regiões mais internas sua estrutura pode ter uma orientação do tipo policristalina e/ou amorfa. Por fim, o EDS e o mapeamento de composição química por profundidade evidenciaram um comportamento bem definido e homogêneo dos elementos que compõem a amostra.

Além disso, as propriedades de transporte e de contato elétrico nos filmes de MoS₂ também foram investigadas, evidenciando que uma bicamada composta por Ti (5 nm)/Ag (50 nm) fornece um contato elétrico ôhmico. Porém, observamos a perda do comportamento ôhmico após 6 horas de experimento, indicando que, para estudos de fenômenos eletrônicos e spintrônicos o ideal é realizar as medições dentro desse intervalo de tempo.

Os resultados de *spin pumping* obtidos por meio de experimento de FMR em uma nanoestrutura híbrida magnética composta por MoS₂/Py mostram que há conversão de corrente de spin para corrente de carga à temperatura ambiente no filme de MoS₂, o que classifica o MoS₂ como um material promissor para estudos e aplicações no campo da spintrônica.

Acreditamos que os resultados obtidos neste trabalho podem contribuir tanto na melhor escolha dos parâmetros de fabricação de filmes finos de MoS₂ por RF *sputtering*, como para o desenvolvimento de nanoestruturas e dispositivos baseados em MoS₂ de melhor qualidade. Entretanto, estamos cientes de que este trabalho é apenas o início de uma pesquisa extensa e complexa. Nesse contexto, estudos recorrentes estão sendo desenvolvidos pelo grupo com o objetivo de compreender melhor as propriedades dos filmes finos de MoS₂ fabricados, bem como entender as condições de crescimento desse material pela técnica de *sputtering*.

Como perspectiva futura, pretendemos estudar a influência da temperatura na formação das estruturas alongadas que ocorrem na superfície de filmes crescidos em substratos a altas temperaturas; pesquisar e utilizar técnicas de pós-fabricação em amostras produzidas por *sputtering*, tal como tratamento térmico, que possam induzir a mudanças de propriedades como transição de fase e resultar em filmes finos de melhor qualidade; investigar com mais detalhes a interação atômica entre as interfaces MoS₂ e YIG com o objetivo de melhorar a qualidade de contato entre as superfícies; produzir heteroestruturas magnéticas baseadas em MoS₂ utilizando diferentes materiais magnéticos, como *permalloy*, cobalto (Co), níquel (Ni), etc. para futuros estudos e aplicações em spintrônica. Além das perspectivas listadas, continuar os estudos sobre os parâmetros de deposição ideais para que nosso sistema possa fabricar monocamadas e poucas camadas de MoS₂ em grandes áreas de maneira escalável, reproduzível e com boas propriedades é primordial para que investigações de base e aplicações de filmes finos de MoS₂ continuem progredindo.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] I. Choudhuri, P. Bhauriyal, B. Pathak. *Recent Advances in Graphene-like 2D Materials for Spintronics Applications*. Chemistry of Materials. vol. 31, p. 8260–8265, 2019. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02243>.
- [2] E.C. Ahn. *2D materials for spintronic devices*. Nature Partner Journals. vol. 4, 2020. <https://doi.org/10.1038/s41699-020-0152-0>.
- [3] Y. Liu, C. Zeng, J. Zhong, J. Ding, Z.M. Wang, Z. Liu. *Spintronics in Two-Dimensional Materials*. Nanomicro Lett. vol. 12, 2020. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00424-2>.
- [4] O. Samy, S. Zeng, M.D. Birowosuto, A. El Moutaouakil. *A review on MoS2 properties, synthesis, sensing applications and challenges*. Crystals (Basel). vol. 11, 2021. <https://doi.org/10.3390/cryst11040355>.
- [5] K.M. Garadkar, A.A. Patil, P.P. Hankare, P.A. Chate, D.J. Sathe, S.D. Delekar. *MoS2: Preparation and their characterization*. J Alloys Compd. vol. 487, p. 786–789, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.08.069>.
- [6] J.B.S. Mendes, A. Aparecido-Ferreira, J. Holanda, A. Azevedo, S.M. Rezende. *Efficient spin to charge current conversion in the 2D semiconductor MoS2 by spin pumping from yttrium iron garnet*. Appl Phys Lett. vol. 112, 2018. <https://doi.org/10.1063/1.5030643>.
- [7] X. Li, L. Yang, M. Si, S. Li, M. Huang, P. Ye, Y. Wu. *Performance potential and limit of MoS2 transistors*. Advanced Materials. vol. 27, p. 1547–1552, 2015. <https://doi.org/10.1002/adma.201405068>.
- [8] Q.H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J.N. Coleman, M.S. Strano. *Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides*. Nat Nanotechnol. vol. 7, p. 699–712, 2012. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.193>.
- [9] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis. *Single-layer MoS2 transistors*. Nat Nanotechnol. vol. 6, p. 147–150, 2011. <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.279>.
- [10] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz. *Atomically thin MoS2: A new direct-gap semiconductor*. Phys Rev Lett. vol. 105, 2010. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>.
- [11] F. Schwierz, J. Pezoldt, R. Granzner. *Two-dimensional materials and their prospects in transistor electronics*. Nanoscale. vol. 7, p. 8261–8283, 2015. <https://doi.org/10.1039/c5nr01052g>.
- [12] R. Kappera, D. Voiry, S.E. Yalcin, B. Branch, G. Gupta, A.D. Mohite, M. Chhowalla. *Phase-engineered low-resistance contacts for ultrathin MoS2 transistors*. Nat Mater. vol. 13, p. 1128–1134, 2014. <https://doi.org/10.1038/nmat4080>.
- [13] F. Schwierz, J. Pezoldt, R. Granzner. *Two-dimensional materials and their prospects in transistor electronics*. Nanoscale. vol. 7, p. 8261–8283, 2015. <https://doi.org/10.1039/c5nr01052g>.
- [14] D. Gupta, V. Chauhan, R. Kumar. *A comprehensive review on synthesis and applications of molybdenum disulfide (MoS2) material: Past and recent developments*. Inorg Chem Commun. vol. 121, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108200>.

- [15] N.S. Arul, V.D. Nithya. Two-Dimensional Transition Metal Dichalcogenides: Synthesis, Properties and Applications, Springer Singapore, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-9045-6>.
- [16] A. V Kolobov, J. Tominaga. Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides, Springer, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-31450-1>.
- [17] X. Duan, C. Wang, A. Pan, R. Yu, X. Duan. *Two-dimensional transition metal dichalcogenides as atomically thin semiconductors: Opportunities and challenges*. Chem Soc Rev. vol. 44, p. 8859–8876, 2015. <https://doi.org/10.1039/c5cs00507h>.
- [18] S. Manzeli, D. Ovchinnikov, D. Pasquier, O. V. Yazyev, A. Kis. *2D transition metal dichalcogenides*. Nat Rev Mater. vol. 2, 2017. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.33>.
- [19] S.A. Han, R. Bhatia, S.W. Kim. *Synthesis, properties and potential applications of two-dimensional transition metal dichalcogenides*. Nano Converg. vol. 2, 2015. <https://doi.org/10.1186/s40580-015-0048-4>.
- [20] D. Voiry, A. Mohite, M. Chhowalla. *Phase engineering of transition metal dichalcogenides*. Chem Soc Rev. vol. 44, p. 2702–2712, 2015. <https://doi.org/10.1039/c5cs00151j>.
- [21] X. Li, H. Zhu. *Two-dimensional MoS₂: Properties, preparation, and applications*. Journal of Materiomics. vol. 1, p. 33–44, 2015. <https://doi.org/10.1016/J.JMAT.2015.03.003>.
- [22] Z. Yin, H. Li, H. Li, L. Jiang, Y. Shi, Y. Sun, G. Lu, Q. Zhang, X. Chen, H. Zhang. *Single-layer MoS₂ phototransistors*. ACS Nano. vol. 6, p. 74–80, 2012. <https://doi.org/10.1021/nn2024557>.
- [23] Z.M. Wang, ed. MoS₂, Springer, Chengdu, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-02850-7>.
- [24] A.K. Singh, P. Kumar, D.J. Late, A. Kumar, S. Patel, J. Singh. *2D layered transition metal dichalcogenides (MoS₂): Synthesis, applications and theoretical aspects*. Appl Mater Today. vol. 13, p. 242–270, 2018. <https://doi.org/10.1016/J.APMT.2018.09.003>.
- [25] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics, 8th edition*. Wiley & Sons, New York, NY. 2004.
- [26] J.-U. Lee, M. Kim, H. Cheong. *Raman Spectroscopic Studies on Two-Dimensional Materials*. Appl Microsc. vol. 45, p. 126–130, 2015. <https://doi.org/10.9729/am.2015.45.3.126>.
- [27] X. Zhang, W.P. Han, J.B. Wu, S. Milana, Y. Lu, Q.Q. Li, A.C. Ferrari, P.H. Tan. *Raman spectroscopy of shear and layer breathing modes in multilayer MoS₂*. Phys Rev B Condens Matter Mater Phys. vol. 87, 2013. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.115413>.
- [28] J.L. Verble, T.J. Wieting. *Lattice mode degeneracy in MoS₂ and other layer compounds*. Phys. Rev. Lett. vol. 25, p. 362–365, 1970.
- [29] C. Lee, H. Yan, L.E. Brus, T.F. Heinz, J. Hone, S. Ryu. *Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS₂*. ACS Nano. vol. 4, p. 2695–2700, 2010. <https://doi.org/10.1021/nn1003937>.

- [30] H. Li, Q. Zhang, C.C.R. Yap, B.K. Tay, T.H.T. Edwin, A. Olivier, D. Baillargeat. *From bulk to monolayer MoS₂: Evolution of Raman scattering*. Adv Funct Mater. vol. 22, p. 1385–1390, 2012. <https://doi.org/10.1002/adfm.201102111>.
- [31] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A.K. Geim. *Two-dimensional atomic crystals*. Proc Natl Acad Sci U S A. vol. 102, p. 10451–10453, 2005. <https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>.
- [32] S.A. Han, R. Bhatia, S.W. Kim. *Synthesis, properties and potential applications of two-dimensional transition metal dichalcogenides*. Nano Converg. vol. 2, 2015. <https://doi.org/10.1186/s40580-015-0048-4>.
- [33] O. Samy, S. Zeng, M.D. Birowosuto, A. el Moutaouakil. *A review on MoS₂ properties, synthesis, sensing applications and challenges*. Crystals (Basel). vol. 11, 2021. <https://doi.org/10.3390/cryst11040355>.
- [34] Y. Zhan, Z. Liu, S. Najmaei, P.M. Ajayan, J. Lou. *Large-area vapor-phase growth and characterization of MoS₂ atomic layers on a SiO₂ substrate*. Small. vol. 8, p. 966–971, 2012. <https://doi.org/10.1002/sml.201102654>.
- [35] U. Krishnan, M. Kaur, K. Singh, M. Kumar, A. Kumar. *A synoptic review of MoS₂: Synthesis to applications*. Superlattices Microstruct. vol. 128, p. 274–297, 2019. <https://doi.org/10.1016/J.SPML.2019.02.005>.
- [36] J. Tao, J. Chai, X. Lu, L.M. Wong, T.I. Wong, J. Pan, Q. Xiong, D. Chi, S. Wang. *Growth of wafer-scale MoS₂ monolayer by magnetron sputtering*. Nanoscale. vol. 7, p. 2497–2503, 2015. <https://doi.org/10.1039/c4nr06411a>.
- [37] V.J.C. Rigi, M.K. Jayaraj, K.J. Saji. *Envisaging radio frequency magnetron sputtering as an efficient method for large scale deposition of homogeneous two dimensional MoS₂*. Appl Surf Sci. vol. 529, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147158>.
- [38] R. Shahzad, T.W. Kim, S.W. Kang. *Effects of temperature and pressure on sulfurization of molybdenum nano-sheets for MoS₂ synthesis*. Thin Solid Films. vol. 641, p. 79–86, 2017. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2016.12.041>.
- [39] D. Gupta, V. Chauhan, N. Koratkar, R. Kumar. *Electronic structure engineering of 2-D MoS₂ sputtered thin films under ion beam irradiation: Induced by controlled defect generation*. Ceram Int. vol. 48, p. 2999–3019, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.08.070>.
- [40] B.H. Kim, S.H. Kwon, H.H. Gu, Y.J. Yoon. *Effect of sputtering parameters on molybdenum disulfide thin films synthesized by radio frequency magnetron sputtering and electron-beam irradiation*. Applied Science and Convergence Technology. vol. 29, p. 186–189, 2020. <https://doi.org/10.5757/ASCT.2020.29.6.186>.
- [41] Z. Lei, J. Zhan, L. Tang, Y. Zhang, Y. Wang. *Recent Development of Metallic (1T) Phase of Molybdenum Disulfide for Energy Conversion and Storage*. Adv Energy Mater. vol. 8, p. 1703482, 2018. <https://doi.org/10.1002/AENM.201703482>.
- [42] S.A. Al Shaybany. *Sputtering of High Quality Layered MoS₂ films*, Uppsala Universitet, 2020.
- [43] D. Xiao, G. Bin Liu, W. Feng, X. Xu, W. Yao. *Coupled spin and valley physics in monolayers of MoS₂ and other group-VI dichalcogenides*. Phys Rev Lett. vol. 108, p. 196802, 2012. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.196802>.

- [44] A.K. Geim, I. v. Grigorieva. *Van der Waals heterostructures*. Nature. vol. 499, p. 419–425, 2013. <https://doi.org/10.1038/nature12385>.
- [45] M. Yousef Vand, L. Jamilpanah, M. Zare, S.M. Mohseni. *Magnetic NiFe thin films composing MoS2 nanostructures for spintronic application*. Sci Rep. vol. 12, 2022. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-14060-w>.
- [46] J.B.S. Mendes. INVESTIGAÇÃO DE RELAXAÇÃO E ANISOTROPIAS MAGNÉTICAS EM FILMES OBLIQUAMENTE DEPOSITADOS, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2009.
- [47] J.T. Gudmundsson, D. Lundin. High Power Impulse Magnetron Sputtering: Fundamentals, Technologies, Challenges and Applications, Elsevier, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812454-3.00006-1>.
- [48] P. Sigmund. *Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets*. Physical Review. vol. 184, p. 383, 1969. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.184.383>.
- [49] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber. *Atomic Force Microscope*. Phys Rev Lett. vol. 56, p. 930–933, 1986.
- [50] H. Zhang, J. Huang, Y. Wang, R. Liu, X. Huai, J. Jiang, C. Anfuso. *Atomic force microscopy for two-dimensional materials: A tutorial review*. Opt Commun. vol. 406, p. 3–17, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2017.05.015>.
- [51] M.A. Pimenta, E. Del Corro, B.R. Carvalho, C. Fantini, L.M. Malard. *Comparative study of raman spectroscopy in graphene and MoS2-type transition metal dichalcogenides*. Acc Chem Res. vol. 48, p. 41–47, 2015. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ar500280m>.
- [52] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, C.W. Brown. *Introductory Raman spectroscopy*, Academic Press, 2003.
- [53] L. de M. Guimarães. Perfis de espalhamento Raman ressonante em estruturas unidimensionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmente enriquecidos, Tese de doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2011.
- [54] Z. Luo. *A Practical Guide to Transmission Electron Microscopy: Fundamentals*, Momentum Press Engineering, New York, 2016.
- [55] A.L. da Roz, F. de L. Leite, M. Ferreira, O.N. de Oliveira Jr. *Técnicas de nanocaracterização*, Elsevier, Rio de Janeiro, 2015.
- [56] L. Reimer, H. Kohl. *Transmission Electron Microscopy*, 5th ed., Springer, New York, 2008. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-34758-5>.
- [57] P.W. Hawkes, J.C.H. Spence, eds. *Springer Handbook of Microscopy*, Springer, New York, 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-00069-1>.
- [58] D.B. (David B. Williams, C.Barry. Carter. *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science*, Springer, 2009.
- [59] D. Nečas, P. Klapetek. *Gwyddion: An open-source software for SPM data analysis*. Central European Journal of Physics. vol. 10, p. 181–188, 2012. <https://doi.org/10.2478/s11534-011-0096-2>.

- [60] H.S. Kim, M.D. Kumar, J. Kim, D. Lim. *Vertical growth of MoS₂ layers by sputtering method for efficient photoelectric application*. Sens Actuators A Phys. vol. 269, p. 355–362, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.11.050>.
- [61] Y. Yin, J. Han, Y. Zhang, X. Zhang, P. Xu, Q. Yuan, L. Samad, X. Wang, Y. Wang, Z. Zhang, P. Zhang, X. Cao, B. Song, S. Jin. *Contributions of Phase, Sulfur Vacancies, and Edges to the Hydrogen Evolution Reaction Catalytic Activity of Porous Molybdenum Disulfide Nanosheets*. J Am Chem Soc. vol. 138, p. 7965–7972, 2016. <https://doi.org/10.1021/JACS.6B03714>.
- [62] D. Voiry, A. Mohite, M. Chhowalla. *Phase engineering of transition metal dichalcogenides*. Chem Soc Rev. vol. 44, p. 2702–2712, 2015. <https://doi.org/10.1039/c5cs00151j>.
- [63] L. Wang, Z. Lu, X. Zhao, W. Zhang, Y. Chen, Y. Tian, S. Yan, L. Bai, M. Harder. *Magnetization coupling in a YIG/GGG structure*. Phys Rev B. vol. 102, p. 144428, 2020. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.144428>.
- [64] X. Li, L. Yang, M. Si, S. Li, M. Huang, P. Ye, Y. Wu. *Performance potential and limit of MoS₂ transistors*. Advanced Materials. vol. 27, p. 1547–1552, 2015. <https://doi.org/10.1002/adma.201405068>.
- [65] R. Kappera, D. Voiry, S.E. Yalcin, B. Branch, G. Gupta, A.D. Mohite, M. Chhowalla. *Phase-engineered low-resistance contacts for ultrathin MoS₂ transistors*. Nat Mater. vol. 13, p. 1128–1134, 2014. <https://doi.org/10.1038/nmat4080>.
- [66] H. Yuan, G. Cheng, L. You, H. Li, H. Zhu, W. Li, J.J. Kopanski, Y.S. Obeng, A.R. Hight Walker, D.J. Gundlach, C.A. Richter, D.E. Ioannou, Q. Li. *Influence of metal-MoS₂ interface on MoS₂ transistor performance: comparison of Ag and Ti contacts*. ACS Appl Mater Interfaces. vol. 7, p. 1180–1187, 2015. <https://doi.org/10.1021/AM506921Y>.
- [67] M. Mortazavi, C. Wang, J. Deng, V.B. Shenoy, N. V. Medhekar. *Ab initio characterization of layered MoS₂ as anode for sodium-ion batteries*. J Power Sources. vol. 268, p. 279–286, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.049>.
- [68] F.J. Giessibl. *Advances in atomic force microscopy*. Rev Mod Phys. vol. 75, p. 949–983, 2003.
- [69] *Electron Microscopy - AnaPath*. n.d. <https://anapath.ch/electron-microscopy-2/> (Acesso em 16 de janeiro, 2023).