

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA INTEGRAÇÃO LATINO-
AMERICANA**

Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada

**ESTUDO DA DINÂMICA DA MAGNETIZAÇÃO
EM FILMES FINOS DE DISSULFETO DE
TUNGSTÊNIO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

IVAN NIZER GONSALVES

FOZ DO IGUAÇU-PR

2019

IVAN NIZER GONSALVES

**ESTUDO DA DINÂMICA DA MAGNETIZAÇÃO EM FILMES FINOS DE
DISSULFETO DE TUNGSTÊNIO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, área de concentração em Física da Matéria Condensada, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da Cunha

Orientador

Prof. Dr. Yunier Garcia Basabe

Co-Orientador

FOZ DO IGUAÇU-PR

2019

IVAN NIZER GONSALVES

**ESTUDO DA DINÂMICA DA MAGNETIZAÇÃO EM FILMES FINOS DE
DISSULFETO DE TUNGSTÊNIO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada, área de concentração em Física da Matéria Condensada, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 09 de Agosto de 2019

Banca Examinadora

Prof. Dr. Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da Cunha - Orientador

Prof(a). Dr(a). Nora Diaz Mora – UNIOESTE

Prof(a). Dr(a). Kelly Daiane Sossmeier – UNILA

FOZ DO IGUAÇU-PR

2019

G639	<p>Gonsalves, Ivan Nizer</p> <p>Estudo da dinâmica da magnetização em filmes finos de dissulfeto de tungstênio / Ivan Nizer Gonsalves. – Foz do Iguaçu-PR, 2019. 55 f.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da Cunha Co-Orientador: Prof. Dr. Yunier Garcia Basabe</p> <p>Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Integração Latino-Americana. Instituto Latino-Americano de Ciências da Vida e da Natureza. Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada. Foz do Iguaçu-PR, 2019.</p> <p>1. Magnetismo. 2. Tungstênio. 3. Metais de transição. I. Cunha, Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da. II. Basabe, Yunier Garcia. III. Universidade Federal da Integração Latino-Americana. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU 537.6</p>
------	---

Gonsalves, Ivan

Título / Ivan Nizer Gonsalves – Foz do Iguaçu, 2019.

55 p.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada / UNILA, 2019.

Orientador: Prof. Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da Cunha / Co-orientador: Prof. Dr. Yunier Garcia Basabe

1. Materiais bidimensionais. 2. Dichalogenetos de Metais de Transição – TMDs. 3. Efeito Seebeck de Spin Longitudinal.

I. Título. Estudo da dinâmica da magnetização em filmes finos de dissulfeto de tungstênio.

Dedicado a Joseph John Thomson, Ernest Rutherford, Robert Andrews Millikan, Michael Faraday, Alessandro Giuseppe Volta, Walther Hermann Nernst, Victor M. Edelstein, Nikola Tesla, Anders Celsius, André Marie Ampère, Otto Stern e Walther Gerlach, Freeman Dyson, Bertram Neville Brockhouse, Sadamichi Maekawa e Saburo Takahashi, Albert Fert, Juan Carlos Rojas Sánchez, Polykarp Kusch, Sérgio Machado Rezende, James Clerk Maxwell, Pierre-Simon (Marquês de Laplace), Charles de Coulomb, Joseph Louis Lagrange, Leonhard Paul Euler, John Bardeen, Julian Seymour Schwinger, Nicolau Copérnico, Ptolomeu, Galileu Galilei, Gottfried Wilhelm Leibniz, Évariste Galois, Arquimedes de Siracusa, Hideki Yukawa, John M. Kosterlitz, Euclides de Alexandria, Konstantin Novoselov, Rudolf Ludwig Mössbauer, Wolfgang Ernst Pauli, Jules Henri Poincaré, Kip Thorne, René Descartes, Peter Higgs, Evangelista Torricelli, Gabriel Daniel Fahrenheit, Lev Davidovich Landau, Hans Albrecht Bethe, Georg Simon Ohm, Emilio Gino Segrè, Heinrich Rudolf Hertz, Peter Grünberg, Donna Strickland, Alexei Alexeyevich Abrikosov, Robert Coleman Richardson, Henry Way Kendall, Johannes Georg Bednorz, Klaus von Klitzing, Pyotr Leonidovich Kapitsa, Jack Steinberger, Wolfgang Ketterle, James Prescott Joule, James Watt, Johannes Kepler, Subrahmanyan Chandrasekhar, Zhores Ivanovich Alferov, James Chadwick, William Thomson (1º barão Kelvin), Chandrasekhara Venkata Raman, Clifford Glenwood Shull, Murray Gell-Mann, Johann Carl Friedrich Gauss, Srinivāsa Aiyangār Rāmānujan, Carl Gustav Jakob Jacobi, Georg Friedrich Bernhard Riemann, Arno Allan Penzias, Christian Johann Doppler, Christian Huygens, Robert Woodrow Wilson, Ludwig Eduard Boltzmann, Joseph von Fraunhofer, Johann Jakob Balmer, Johannes Robert Rydberg, Arthur Holly Compton, Max Karl Ernst Ludwig Planck, Louis-Victor-Pierre-Raymond (7º duque de Broglie), Erwin Rudolf Josef Alexander Schrödinger, Steven Weinberg, Albert Einstein, Paul Adrien Maurice Dirac, Werner Karl Heisenberg, John von Neumann, Enrico Fermi, John Stewart Bell, Alain Aspect, William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg, Niels Henrik David Bohr, Richard Philips Feynman, Aristóteles, Família Bernoulli, Pitágoras de Samos, Tales de Mileto, William Rowan Hamilton e ao mestre de todos eles e todos nós: o filho da senhora Hannah Ayscough.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi financiado pelo Programa de Demanda Social da Universidade Federal da Integração Latino-Americana (DS-UNILA).

Agradeço aos professores com os quais tive a honra de conviver e nos quais tive o privilégio de me inspirar: Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da Cunha, Yunier Garcia Basabe, Juan de Dios Garrido Arrate, Luciano Calheiros Lapas, Marcelo Gonçalves Hönnicke, Márcio de Sousa Góes, Shahram Jalalzadeh, Gustavo de Jesus Lopez Nunez, Kelly Daiane Sossmeier, Rodrigo Santos da Lapa, Rodrigo Bloot, Rodrigo Basso, Víctor Arturo Martínez León e Newton Mayer Solorzano Chavez.

Agradeço especialmente ao meu professor orientador Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da Cunha e ao meu professor co-orientador Yunier Garcia Basabe, da UNILA, pela seriedade, rigor científico, compromisso com a Física Experimental e o compartilhamento dos seus vastos conhecimentos, ao professor Artur Harres de Oliveira da Universidade Federal de Santa Maria (Santa Maria, Rio Grande do Sul, Brasil) pela colaboração nas técnicas do *Magnetron Sputtering* e do Efeito *Spin Pumping*, ao Professor Dunieskys Roberto Gonzalez Larrude do Mackgraphe - centro de pesquisa em grafeno da Universidade Mackenzie (São Paulo, São Paulo, Brasil) - pela colaboração na técnica do *Spin Coating* e na Espectroscopia de Raman, à técnica do laboratório de Física da UNILA Jéssica Glória Batista Lenzi pelas medições e discussões acerca da Microscopia Óptica, ao estudante de graduação em Engenharia Física da UNILA Bruno Oziel pela colaboração na técnica do Efeito *Seebeck* de Spin, e ao professor da UNILA Abraão Jesse Capistrano de Souza, pela preciosa oportunidade e pelo ininterrupto incentivo.

Agradeço também ao Moacyr, à Tereza, ao Narciso e à Terezinha, pelas doces lembranças e pelos exemplos.

E, é claro, agradeço aos grandes amores da minha vida:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(x)e^{-ikx} dx \qquad \sum_i^n \dot{q}_i p_i - \mathcal{L}(q_j, \dot{q}_j, t) \qquad \int_{-\infty}^{+\infty} f(t)e^{-st} dt$$

“Every ray of light in its passage through any refracting surface assumes a certain constitution or transient state which along the radius trajectory returns at equal intervals and causes that at each return the ray tends to be easily transmitted through the next surface refractive and, among the returns, to be easily reflected by it.”

Isaac Newton

(*Optics*, Book II, Part 3, Proposition 12)

“Neutron groups were observed which satisfy momentum and energy conservation between the neutron and one wave-excitation quantum, and which are assigned a magnetic origin. The intensities of the neutron groups are consistent with spin wave theory within the limits of the analysis.”

Bertram Neville Brockhouse (*Phys. Rev.* 106, 859 (1957)).

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	iv
Lista de Símbolos.....	vi
Resumo.....	vii
Abstract.....	vii
CAPÍTULO 1 - Introdução.....	01
CAPÍTULO 2 - Revisão Bibliográfica.....	03
2.1. Propriedades dos Filmes Finos.....	04
2.1.1. Dissulfeto de Tungstênio.....	04
2.1.2. Dissulfeto de Tungstênio e Metal Magnético.....	05
2.2. Interação Spin-Órbita (<i>spin orbit interaction - SOI</i>).....	06
2.3. Efeito Edelstein (EE – Edelstein Effect).....	08
2.4. Efeito Nernst (<i>Nernst Effect - NE</i>) e Efeito Nernst Anômalo (<i>Anomalous Nernst Effect - ANE</i>).....	09
2.5. Efeito Hall de Spin Direto (SHE) e Inverso (ISHE) e as equações de Takahashi-Maekawa.....	10
2.6. Efeito Spin <i>Pumping</i>	11
2.7. Efeito Seebeck de Spin (<i>Seebeck Spin Effect – SEE</i>).....	13

CAPÍTULO 3 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE FILMES FINOS...18

3.1. Técnicas de Caracterização Estrutural.....	18
3.1.1. Microscopia de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopy AFM</i>).....	18
3.1.2. Espectroscopia de Raman.....	20
3.1.3. Difração de Raios-X em Pó (<i>Powder X-Ray Diffraction - PXRD</i>) e Difração de Raios-X em Ângulo Rasante (<i>Low angle X-ray Diffraction - LIXRD</i>).....	21
3.2. Técnicas de Caracterização Magnética.....	23
3.2.1. O <i>Spin Pumping</i> na Spintrônica.....	23
3.2.2. Efeito <i>Seebeck</i> de Spin.....	24

CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS.....26

4.1. Preparação da amostra de filme fino de WS_2	26
4.2. Deposição do Filme Metálico – <i>Sputtering</i>	27
4.3. Medidas e descrição de equipamentos.....	28
4.3.1. Calibração do Campo Magnético (eletroímã).....	29
4.3.2. Calibração do Módulo Peltier.....	30
4.3.3. Configurações para as Medidas do Efeito <i>Seebeck</i> de Spin Longitudinal (LSSE).....	33
4.3.4. Difratorômetro de Raio X.....	34
4.3.5. Espectroscopia de Raman.....	35
4.3.6. Microscopia Óptica.....	35
4.3.7. Microscopia de Força Atômica.....	35

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
5.1. Resultados da caracterização estrutural.....	36
5.1.1. Microscopia Óptica.....	36
5.1.2. Microscopia de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopy- AFM</i>).....	36
5.1.3. Espectroscopia de Raman.....	37
5.1.4. Difração de Raios-X em Pó (<i>Powder X-Ray Diffraction - PXRD</i>) e Difração de Raios-X em Ângulo Rasante (<i>Low angle X-ray Diffraction - LIXRD</i>).....	38
5.2. Spintrônica.....	40
5.2.1. Spin Pumping.....	40
5.2.2. Efeito Seebeck de Spin.....	43
5.2.3. Ângulo Hall de Spin.....	45
CONCLUSÕES.....	48
BIBLIOGRAFIA.....	49

Lista de Figuras

Figura 2.1: Esquema de montagem experimental para a detecção do Efeito Nernst Anômalo (ANE).....	09
Figura 2.2: Esquema mostrando o SHE e o ISHE.....	11
Figura 3.1: Esquema de funcionamento do AFM.....	19
Figura 3.2: Gráfico experimental confirmando o potencial elétrico de Lennard-Jones entre partículas.....	20
Figura 3.3: Esquema da Difração de Bragg em planos cristalinos.....	21
Figura 3.4: Esquema da configuração de um difratômetro de raios X.....	22
Figura 3.5: Comparação entre o aparato experimental do PXRd e do LIXRD.....	22
Figura 3.6: Esquema da montagem de medida do spin <i>pumping</i> causado pela aplicação de micro-ondas sobre a amostra.....	24
Figura 3.7: Esquema de diagrama de blocos da montagem do LSSE usado neste trabalho.....	25
Figura 4.1: Quatro estágios da produção de filme fino por meio da técnica do Spin <i>Coating</i> : deposição (deposition), spin-up, spin-off e evaporação (evaporation).....	27
Figura 4.2: Representação esquemática do funcionamento do <i>Sputtering</i>	28
Figura 4.3: Estrutura final das amostras usadas neste trabalho.....	28
Figura 4.4: Modelo de montagem experimental para a calibração do eletroímã.....	29
Figura 4.5: Gráfico ajustado da calibração do eletroímã.....	30
Figura 4.6: Modelo de montagem experimental para a calibração do peltier.....	31
Figura 4.7: Calibração do Peltier: gráfico $\Delta T(K) \times I(A)$	32
Figura 4.8: Diagrama de blocos da montagem experimental para a calibração do peltier.....	32
Figura 4.9. a) e b): Esquema da montagem experimental do LSSE.....	34

Figura 5.1. a) e b): Ampliação de imagem da superfície do filme fino de WS_2 por microscopia óptica numa escala de a) $200 \mu m$ e de b) $50 \mu m$	36
Figura 5.2. A) e B): Imagem por AFM da topografia da amostra de filme fino de WS_2 , numa região quadrada de A) $25 \mu m$ de lado e de B) $50 \mu m$ de lado.....	37
Figura 5.3: Gráfico do resultado da espectroscopia Raman da amostra que contém o filme fino de WS_2 usado neste trabalho.....	37
Figura 5.4: PXRd de amostra em bulk (pó) de WS_2 , indicando os picos máximos e os respectivos índices de Miller.....	38
Figura 5.5: LIXRD da amostra com filme fino de WS_2 , indicando os picos máximos principais.....	39
Figura 5.6. Tensão ISHE V_{SPE} em função do campo magnético aplicado para diversos valores de frequência de ressonância para as amostras a) $Py(10 nm)$, b) $Pd(10 nm)/Py(10 nm)$ e c) $WS_2/Pd(10 nm)/Py(10 nm)$	41
Figura 5.7. Medida de spin <i>pumping</i> mostrando a tensão ISHE, V_{SPE} , em função do campo magnético aplicado da amostra $Pd(10 nm)/Py(10 nm)$ a uma frequência de $\omega = 2,5 GHz$. O pico representa a ressonância.....	42
Figura 5.8. Variação da largura de linha ΔH em função da frequência de ω para as amostras $Pd(10 nm)/Py(10 nm)$ e $WS_2/Pd(10 nm)/Py(10 nm)$	42
Figura 5.9. Frequência de ressonância <i>versus</i> o valor do campo para a tensão de pico para as amostras $Pd(10 nm)/Py(10 nm)$ e $WS_2/Pd(10 nm)Py(10 nm)$	42
Figura 5.10. a) Ilustração esquemática da estrutura usada para medir o efeito Seebeck de spin. b) Gráfico da V_{SSE} em função da diferença de temperatura ΔT aplicada na amostra $WS_2/Pd(10 nm)/Py(10 nm)$ para um campos magnéticos $H = \pm 0,8 kOe$. As linhas tracejadas são guia para os olhos.....	44

Lista de Símbolos

TMD - Dichalogenetos de Metais de Transição (*Transition Metal Dichalcogenides*)

SSE – Efeito Seebeck de Spin (*Spin Seebeck Effect*)

LSSE – Efeito Seebeck de Spin Longitudinal (*Longitudinal Spin Seebeck Effect*)

TSSE – Efeito Seebeck de Spin Transversal (*Transversal Spin Seebeck Effect*)

SHE – Efeito Hall de Spin (*Spin Hall Effect*)

ISHE – Efeito Spin Hall Inverso (*Inverse Spin Hall Effect*)

SPE – Efeito de Bombeamento de Spin (*Spin Pumping Effect*)

DNA – Ácido Desoxirribonucleico (*Deoxyribonucleic Acid*)

SOC – Acomplamento Spin Órbita (*Spin Orbit Coupling*)

STT – Transferência de Torque de Spin (*Spin Transfer Torque*)

ANE – Efeito Nernst Anômalo (*Anomalous Nernst Effect*)

NE – Efeito Nernst (*Nernst Effect*)

EE – Efeito Edelstein (*Edelstein Effect*)

AFM – Microscópio de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy*)

COM – Microscópio Óptico Comum (*Common Optical Microscopy*)

PXRD – Difração de Raio X em Pó (*Powder X-Ray Diffraction – PXRD*)

LIXRD - Difração de Raios-X em Pequeno Ângulo (*Low angle X-ray Diffraction*)

RAM – Memória de Acesso Aleatório (*Random Access Memory*)

MoS₂ – molécula de dissulfeto de molibdênio

MoX₂ – família de dichalogenetos (M = Mo, W; X = S, Se)

WS₂ – molécula de dissulfeto de tungstênio

RESUMO

Neste trabalho investiga-se as propriedades de conversão de corrente de spin em corrente de carga do semicondutor WS₂. Filmes finos bidimensionais compostos por bicamadas de Pd(10 nm) / NiFe(10 nm) e tricamadas de WS₂ / Pd(10 nm) / NiFe(10 nm) foram investigados por meio do efeito Hall de spin inverso (ISHE) usando efeito de bombeamento de spin (*spin pumping*) (SPE) e efeito Seebeck de spin (SSE), nos quais uma corrente de spin gerada na camada ferromagnética é injetada na(s) camada(s) adjacente(s). O filme de WS₂ foi crescido pela técnica de *spin coating*, enquanto que as camadas de Pd e NiFe foram fabricadas por *magnetron sputtering*. Caracterizações estruturais foram realizadas pelas técnicas de espectroscopia Raman, difração de raios-X para amostras na forma de pó (PXRD) e difração de raios-X em baixo ângulo (LIXRD). Medindo a corrente ISHE de cada amostra e fazendo um comparativo, consegue-se obter um parâmetro-chave para a spintrônica: o ângulo Hall de spin (θ_{SH}) para a tricamada WS₂/Pd/NiFe, com o valor de $\theta_{SH} = 0,015$. Com esta investigação, mostra-se que o filme de WS₂ tem contribuição significativa para corrente de spin, demonstrando ser um material promissor para aplicação em spintrônica de semicondutores.

ABSTRACT

In this work we investigate the spin current to charge current conversion properties of the semiconductor WS₂. Two-dimensional thin films composed of bilayer Pd (10nm) / NiFe (10nm) and trilayer of WS₂ / Pd (10nm) / NiFe (10nm) were investigated by means of the inverse spin Hall effect (ISHE) using spin pumping effect (SPE) and spin Seebeck effect (SSE) experiments in which a spin current generated in the ferromagnetic layer is injected into the adjacent layer. The WS₂ film was grown by the spin coating technique, while the Pd and NiFe layers were grown by magnetron sputtering. Structural characterizations have been done by Raman spectroscopy, X-ray powder diffraction (PXRD) and low-angle X-ray diffraction (LIXRD). By measuring the ISHE current of each sample and making a comparative, we were able to obtain a key spintronic parameter: the spin Hall angle θ_{SH} for a WS₂/Pd/NiFe, with the value of $\theta_{SH} = 0,015$. With this research, we show that the WS₂ film has a significant contribution to the spin current, proving to be a promising material for the spintronic application of semiconductors.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A spintrônica revolucionou a capacidade de leitura e escrita nas memórias dos computadores e dispositivos atuais e, por se basear na física do estado sólido, independe de energia elétrica [1], tal como ocorre com a memória RAM conhecida em ciência da computação [2]. A spintrônica também pode ser utilizada para o desenvolvimento de computadores quânticos, baseado no princípio do entrelaçamento quântico, e com capacidade de processamento muito maior do que os processadores atuais podem alcançar [3].

O presente trabalho busca estudar experimentalmente o Efeito Seebeck de Spin Longitudinal (*Longitudinal Spin Seebeck Effect* – LSSE) [4] em amostras de filmes finos de dissulfeto de tungstênio (WS_2).

O LSSE está associado ao contexto da spintrônica, que é um neologismo para uma eletrônica baseada no spin do elétron, ou magnetoeletrônica, que surgiu no final do século XX na qual é possível medir e controlar as correntes de spin.

Neste contexto, a motivação deste trabalho foi buscar responder a seguinte questão: os Dichalogenetos de Metais de Transição (TMD) – especificamente filmes finos de WS_2 - na sua forma 2D (bidimensional) possuem propriedades que podem usadas para aplicações em Spintrônica ?

Para responder a questão acima, neste trabalho utilizamos uma amostra composta por Permalloy, Paládio e WS_2 sobre um substrato de Silício, com o intuito de verificar o LSSE a partir da medição da tensão V_{ISHE} gerada na camada de Pd das amostras. Por fim, a partir da detecção da V_{ISHE} , este trabalho procura comparar as tensões V_{ISHE} nas bordas de amostras com e sem uma camada nanométrica de dissulfeto de Tungstênio (WS_2), e desse modo construir conclusões sobre a dispersão da \vec{J}_S causada pela presença das nanocamadas de WS_2 nas amostras.

Esta dissertação está dividida nos seguintes capítulos:

- Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica: aqui, se faz uma revisita sobre a fundamentação teórica e bibliográfica acerca das 1) Propriedades dos Filmes Finos de Dissulfeto de Tungstênio, 2) Técnica do Spin *pumping*, 3)

Interação Spin Órbita (SOI), 4) Efeito Edelstein (EE), 5) Efeito Nernst (EN) e do Efeito Nernst Anômalo (ANE), 6) Efeito Hall de Spin (SHE) e Efeito Hall de Spin Inverso (ISHE) e a Equação de Takahashi-Maekawa, 7) Efeito Seebeck de Spin (SEE).

- Capítulo 3 – Técnicas Experimentais de caracterização de Filmes Finos: aqui se faz uma revisão das principais técnicas que foram utilizadas para a caracterização estrutural e magnética em filmes finos:
 - Técnicas de caracterização estrutural em filmes finos:
 - Caracterização estrutural por meio da Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy – AFM*);
 - Caracterização estrutural através da Espectroscopia de Raman;
 - Caracterização estrutural por meio da Difração de Raio X (DRX) em pó (*Powder X-Ray Diffraction - PXRD*) e em baixo ângulo (*Low angle X-ray Diffraction – LIXRD*);
 - Técnicas de caracterização magnética em filmes finos:
 - Efeito Seebeck de Spin (*Spin Seebeck Effect – SEE*);
 - *Spin pumping*.
- Capítulo 4 – Materiais e Métodos: neste capítulo são apresentados os equipamentos, as calibrações e os respectivos métodos utilizados na preparação das amostras e na realização das medidas.
- Capítulo 5 – Resultados e Discussão: aqui são apresentados os resultados finais da caracterização estrutural das amostras e dos fenômenos spintrônicos observados e verificados neste trabalho.
- Capítulo 6 – Conclusões.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados os aspectos teóricos que descrevem os efeitos relevantes ao tema deste trabalho: propriedades dos filmes finos, técnica do spin pumping, acoplamento spin órbita, transferência de torque de spin (STT) e a equação Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG), Efeito Hall de Spin e equações de Takahashi-Maekawa, Efeito Seebeck de Spin, Efeito Edelstein, Efeito Nernst e Efeito Nernst anômalo.

O chamado acoplamento spin-órbita (*Spin Orbit Coupling – SOC*), que ocorre quando a energia do elétron depende da orientação relativa do momento angular orbital e do momento angular de spin do elétron, possibilitou o uso da técnica do LSSE para gerar correntes de spin. Já a denominada interação spin-órbita (*Spin Orbit Interaction - SOI*) é uma interação relativística do spin do elétron com o seu movimento dentro de um potencial [5]. O LSSE é verificado quando um gradiente térmico atravessa uma amostra composta por camadas de filmes nanométricos, de modo que uma camada condutora com alta permeabilidade magnética [6] está sobre ou sob uma camada ferromagnética [7] na qual ocorre o acoplamento spin órbita (*Spin Orbit Coupling – SOC*), que está sobre um substrato de Silício. A corrente de Spin (\vec{J}_S) é gerada na camada nanométrica do material ferromagnético a partir do gradiente de temperatura aplicado na amostra utilizando um módulo Peltier. Em seguida, a \vec{J}_S é transmitida à camada do metal normal com forte SOI, o qual produz uma corrente de carga (\vec{J}_C) através do fenômeno conhecido como Efeito Hall de Spin Inverso (ISHE - *Inverse Spin Hall Effect*) [8].

A modelagem teórica aponta que a \vec{J}_S tem, simultaneamente, direção perpendicular à direção da \vec{J}_C na camada de metal normal e ao campo magnético externo \vec{H} aplicado sobre a amostra. Assim, no LSSE a \vec{J}_S tem direção paralela à direção do gradiente de temperatura. O Efeito Seebeck de Spin (*Spin Seebeck Effect – SSE*) também está previsto na configuração transversal, conhecido como Efeito Seebeck de Spin Transversal (*Transversal Spin Seebeck Effect – TSSE*), no qual a direção da \vec{J}_S é perpendicular ao gradiente de temperatura [9].

2.1. Propriedades dos Filmes Finos

Com base na teoria da densidade funcional com condições de contorno para estruturas bidimensionais periódicas, Zibouche, N. *et al.* [10] mostraram que as propriedades spintrônicas aumentam muito na presença de átomos de chalcogenetos em heterocamadas bidimensionais, e que a supressão do SOC em materiais TMD bidimensionais centrossimétricos pode ser revertida se a inversão de simetria for explicitamente quebrada pela aplicação de um gradiente potencial normal ao plano do TMD bidimensional, como ocorre em heterobicamadas pelo efeito Rashba. Assim, os filmes finos de TMD são candidatos promissores para aplicações em spintrônica por apresentarem claras propriedades de SOC.

2.1.1. Dissulfeto de Tungstênio

Os filmes finos em geral têm sido objeto de muitos estudos, especialmente devido às suas propriedades elétrica, óptica, fotoelétrica e química, incluindo células solares e fotoeletrodos [11]. Escolheu-se os filmes finos de WS_2 porque este Dichalogeneto de Metal de Transição (TMD) apresenta forte SOI [12]. Os filmes finos de WS_2 podem ser produzidos por diversas técnicas. Ulutas, C. *et al.* [13] apontam que os filmes finos podem ser produzidos por deposição em banho químico e a temperatura do banho tem efeito direto nas propriedades físicas do filme fino resultante. Técnicas como o recozimento, por exemplo, afetam diretamente as propriedades físicas e químicas de filmes finos nanoestruturados, como ocorre com o óxido de cobre (CuO), incluindo a sensibilidade ao etanol [14].

Em regra, os filmes finos de WS_2 são produzidos por deposição em banho químico em meio alcalino à temperatura ambiente, porém existe na literatura científica várias condições de preparação do filme fino de WS_2 . Em 2009, Hankare, P. P. *et al.* [15] registraram crescimento uniforme, boa aderência e coloração amarelada, energia de *band gap* de 1,36 eV (determinado pela técnica do espectro de absorção óptica, usando um espectrofotômetro ultravioleta) e condutividade elétrica da ordem de $10^{-3} \Omega \cdot cm^{-1}$ do filme fino de WS_2 , o que corresponde a um mecanismo semicondutor do tipo n.

No caso de filmes finos de WS_2 , Sumathi, P. *et al.* [16] utilizaram a técnica de pirólise de *spray* (deposição química por *spray* numa superfície aquecida a 400 °C) e

XRD para a caracterização cristalina, e verificaram uma fase monoclínica policristalina, um intervalo de valores de *band gap* entre 2,24 eV e 2,79 eV medido por técnica de absorção óptica, e variação de espessura de 235 nm a 436 nm obtida pelo método da pesagem.

Ainda, X. Zhao *et al.* [17] mostraram que filmes finos de WS_2 dopados com *Ni, Pd* ou *Pt* têm propriedades ferromagnéticas: o tamanho atômico e a eletronegatividade dos dopantes os caracterizam como próximos ao nível de Fermi [18], que é o potencial eletroquímico total dos elétrons.

Morrish, R. *et al.* [19] apontaram a viabilidade da produção de filmes finos de WS_2 por métodos como deposição de vapor químico orgânico em metal, e Chung, J.-W *et al.* [20] produziram filmes finos de WS_2 por sulfuração do WO_3 por plasma de H_2S .

Mao, X. *et al.* [21] observaram o ferromagnetismo em nanocamadas esfoliadas com dissulfeto de tungstênio, preparadas pelo método da esfoliação do bulk de WS_2 , que consiste em:

- 1) reação do pó de WS_2 com N, N-dimetilformamida para dispersar o pó,
- 2) cetrifugação a 2000 rpm (rotações por minuto) durante 20 minutos do pó precipitado,
- 3) centrifugação a 1000 rpm durante uma hora,
- 4) lavagens repetidas com etanol e
- 5) secagem a vácuo a uma temperatura de 60°C.

Os resultados deste trabalho mostraram que, embora o ferromagnetismo no bulk de WS_2 seja limitado, se verificou que o ferromagnetismo em nano camadas esfoliadas de WS_2 persistem em temperaturas a partir de 10 K, e é causado pelo efeito das bordas em zigzague e irregularidades existentes na amostra.

2.1.2. Dissulfeto de Tungstênio e Metal Magnético

Shabbir, B. *et al.* [22] mostraram que os Dichalogenetos de Metais de Transição (*Transition Metal Dichalcogenides* – TMD) em bulk apresentam propriedades diamagnéticas, mas quando esfoliados em camadas apresentam propriedades

ferromagnéticas, Min, K.-A *et al.* [23] observaram contato ferromagnético entre o níquel (Ni) e o MoX_2 ($X = S, Se, Te$), Nowakowski, K. *et al* [24] verificaram o controle das propriedades do contato TMD/Metal através do uso de camadas bidimensionais e Ulstrup, S. *et al* [25] verificaram influência mínima do substrato de SiO_2 nas propriedades eletrônicas do contato de TiO_2 rutilo com filme fino de WS_2 monocamada.

2.2. Interação Spin-Órbita (*spin orbit interaction - SOI*)

No seu Tratado sobre eletricidade e magnetismo, Maxwell já investigava o tema da teoria da “matéria” magnética [26], mas foi com o experimento de Stern e Gerlach que experimentalmente ficou comprovada a existência do spin do elétron [27].

A interação spin órbita está associada ao fenômeno existente entre o spin de uma partícula carregada, o elétron, e o campo magnético gerado pelo movimento orbital da própria partícula [28]. Assim, o campo magnético é obtido pela lei de Biot-Savart, e o campo elétrico também atuante sobre a partícula pode ser obtido pela lei de Coulomb, sendo \vec{B} , \vec{v} e \vec{E} , respectivamente, os vetores campo magnético, velocidade do elétron, campo elétrico e c a velocidade da luz, o que resulta por fim na expressão não-relativística:

$$\vec{B} = -\frac{1}{c^2} \vec{v} \times \vec{E} \quad (2.1)$$

Considerando que o campo elétrico pode ser expresso pela divisão do gradiente do potencial $U(r)$ elétrico pela carga elétrica [29], temos:

$$\vec{B} = \frac{1}{m_e e c^2} \left(\frac{1}{r}\right) \left(\frac{dU}{dr}\right) \vec{L} \quad (2.2)$$

sendo $\vec{L} = m_e (\vec{r} \times \vec{v})$ o momento angular do elétron, m_e a massa do elétron, e a carga do elétron e \vec{r} o vetor posição do elétron.

A energia resultante da existência do dipolo magnético e do campo \vec{B} , resulta em:

$$\Delta E = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = \frac{g_S \mu_B}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{B} \quad (2.3)$$

onde g_S é o fator elétron-spin, μ_B é o magnéton de Bohr, \hbar é a constante reduzida de Planck e \vec{S} é o vetor momento angular de spin.

Com a precessão de Thomas, a equação (2.5) fica:

$$\Delta E = \frac{g_S \mu_B}{2\hbar} \vec{S} \cdot \vec{B} \quad (2.4)$$

Logo, a energia entre o momento de dipolo de spin e o campo \vec{B} pode ser expressa como:

$$\Delta E_{SL} = \frac{1}{2m_e^2 c^2} \left(\frac{1}{r}\right) \left(\frac{dU}{dr}\right) \vec{S} \cdot \vec{L} \approx -\frac{\mu_0 \mu_B^2 Z^4}{4\pi a_0^3} \quad (2.5)$$

para $a_0 \cong rZ$, sendo Z o número atômico), e $m_e v r \cong \hbar$. Assim, observa-se claramente na equação (2.7) a interação spin-órbita (produto escalar entre \vec{S} e \vec{L}) para um elétron num átomo de Bohr. Portanto, se conclui que a energia spin-órbita é proporcional à Z^4 .

De forma mais geral, podemos usar o termo de Pauli para indicar o Hamiltoniano da interação spin órbita (H_{SO}):

$$H_{SO} = \hbar/4m_e^2 c^2 (\nabla U(\vec{r}) \times \vec{p}) \cdot \vec{\sigma} \quad (2.6)$$

Existem duas espécies de interação spin órbita: as que dependem e as que independem da simetria do material. Nesta dissertação interessa a SOI que depende da simetria, de tal modo que a simetria pode ser quebrada por translação no volume (efeito Dresselhaus) ou na superfície do material (efeito Rashba). O Efeito Rashba tem como consequência a conversão de corrente de spin em corrente de carga em filmes bidimensionais, como é o caso deste trabalho (filme de WS_2) [30,31,32]. Assim, desprezando a degenerescência de spin na hipótese de assimetria de potencial causada pelo efeito Rashba, e considerando os elétrons como partículas livres num sistema bidimensional infinito, podemos escrever o denominado Hamiltoniano de Rashba como:

$$H_R = -\vec{\mu}_S \cdot \vec{B} = \frac{g_S \mu_B (\vec{v} \times \vec{E})}{c^2} \cdot \vec{\sigma} = \frac{\alpha_R}{\hbar} (\vec{\sigma} \times \vec{p}) \cdot \hat{z} = \alpha_R (\vec{\sigma} \times \vec{k}) \cdot \hat{z} \quad (2.7)$$

sendo \vec{p} o momento linear, $\vec{\sigma}$ as matrizes de Pauli, α_R a constante de Rashba e \hat{z} o versor perpendicular à superfície. Desse modo, sendo \vec{k} função de α_R , e θ o ângulo entre \vec{k} e \vec{k}_x , os autovalores do Hamiltoniano Rashba (H_R) são:

$$H = \begin{pmatrix} k^2/2m & \alpha_R(k_y + ik_x) \\ \alpha_R(k_y - ik_x) & k^2/2m \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

e, os respectivos autovetores de H_R são:

$$\psi_+(x, y) = \frac{e^{(k_x x + k_y y)}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ ie^{-i\theta} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

$$\psi_-(x, y) = \frac{e^{(k_x x + k_y y)}}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ -ie^{-i\theta} \end{pmatrix} \quad (2.10)$$

2.3. Efeito Edelstein (EE – *Edelstein Effect*)

O efeito Edelstein consiste na possibilidade de converter um campo elétrico (uma corrente de carga) em magnetização em materiais que preenchem características específicas tal como: materiais onde o acoplamento spin-órbita de Rashba está presente [33].

Em 1990 Edelstein, V. M. [34] demonstrou que uma corrente elétrica pode induzir uma magnetização de spin, e portanto uma esperada corrente de spin, em sistemas de elétrons assimétricos, ou seja, assimetria *spin up-down*, por meio do Hamiltoniano do elétron que inclui o termo spin órbita $\frac{\alpha}{\hbar} [\hat{p}, \hat{c}] \sigma$, o que leva à quebra da paridade do espaço 2D, sendo \hbar a constante reduzida de Planck, α a constante spin órbita, \hat{p} o operador momento, \hat{c} o versor perpendicular à camada 2D e σ as matrizes de Pauli. Neste contexto e sem levar em conta as interações entre elétrons e distorções no potencial, o Hamiltoniano total do elétron 2D pode ser escrito como:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{\alpha}{\hbar} [\hat{p}, \hat{c}] \sigma \quad (2.11)$$

Edelstein conclui que existe uma interação magnética de contato entre os elétrons de condução e os núcleos de *Ga* ou *In*, respectivamente, nos heterocompostos *AlGaAs/GaAs* ou *GaSb/InAs*, se a parte periódica da função de onda de Bloch $\psi(r) = e^{ik \cdot r} u(r)$ [35] na banda de condução é do tipo *s*.

O que se conhece hoje por EE foi proposto teoricamente em 1978 por Ivchenko, E. L. e Pikus, G. E. [36]. O EE, isto é, a conversão de corrente de carga em corrente de spin, foi observado experimentalmente em 2002, sendo chamado de *spin galvanic effect* (SGE) por Ganichev, S. D. *et al.* [37]. Em 2013, Rojas-Sanchez, J. –C. *et al.* [38] demonstraram o Efeito Edelstein Inverso (*Inverse Edelstein Effect – IEE*), no qual se observou a conversão de corrente de spin em corrente de carga na interface *Ag/Bi*. Recentemente muitos trabalhos sobre IEE têm sido publicados [39,40,41], mostrando o grande interesse da comunidade científica no tema.

2.4. Efeito Nernst (*Nernst Effect - NE*) e Efeito Nernst Anômalo (*Anomalous Nernst Effect - ANE*)

O efeito Nernst (NE) consiste na criação de um campo elétrico transversal produzido por um gradiente térmico longitudinal na presença de um campo magnético [42]; o Efeito Nernst Anômalo (ANE) é uma contrapartida termomagnética do efeito Hall anômalo (*Anomalous Hall Effect – AHE*) [43], e o AHE ocorre em sólidos com simetria de reversão de tempo quebrada, tipicamente em uma fase ferromagnética, como consequência do acoplamento spin-órbita. Logo, a configuração experimental e geométrica do ANE implica na observação e detecção de uma tensão simultaneamente perpendicular a um campo magnético e ao gradiente de temperatura aplicado a um filme fino [44], como mostra o esquema da figura 2.1.

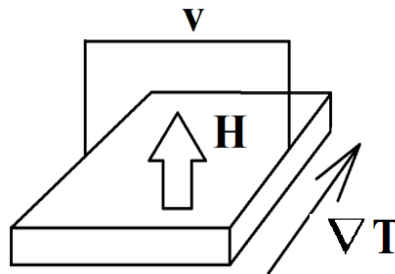


Figura 2.1. Esquema de montagem experimental para a detecção do ANE: no filme fino, a voltagem é simultaneamente perpendicular ao campo magnético e ao gradiente de temperatura aplicados sobre o filme fino.

M. Mizuguchi *et al.* [44] apontam que a equação que fornece a relação entre o campo elétrico observado no ANE e o coeficiente do efeito Nernst anômalo (Q) é dada por:

$$Q = \frac{E_{ANE}}{\mu_0 M_s \nabla T} \quad (2.12)$$

no qual E_{ANE} é o campo elétrico Nernst anômalo, μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo, M_s é a magnetização de saturação e ∇T é o gradiente de temperatura aplicado.

2.5. Efeito Hall de Spin Direto (SHE) e Inverso (ISHE) e as equações de Takahashi-Maekawa

O efeito Hall de spin (SHE) ocorre quando uma corrente de carga (J_c) se converte em uma corrente de spin (J_s) causando uma acumulação de spin nas laterais de uma amostra que conduz corrente elétrica [45], e o ISHE se verifica quando uma J_s se converte em uma J_c [46].

Inspirados nas previsões teóricas de 1971 de Dyakonov, M. I. e Perel, V. I. [47], Azevedo, A. *et al.* [48] em 2005, Valenzuela, S. O. *et al.* [49] e Saitoh, E. *et al.* [50] em 2006, Kimura, T. *et al.* em 2007 [51], e Seki, T. *et al.* [52] e Takahashi, S. e Maekawa, S. [53] em 2008, usaram o ISHE para detectar correntes de spin.

O efeito Hall de spin inverso (ISHE) foi baseado no SHE, e a primeira observação experimental do Efeito Spin Hall Inverso (*Inverse Spin Hall Effect* – ISHE) é atribuída a Azevedo *et al.* [48] em 2005, sendo que a explicação adequada e o termo ISHE nasceu com Saitoh *et al.* [50] em 2006. Porém, foi no ano de 2008 que Takahashi e Maekawa [53] propuseram um modelo teórico que explica a relação entre a corrente de carga e a corrente de spin no SHE e no ISHE. As equações simplificadas de Takahashi-Maekawa que expressam a corrente de spin (\vec{J}_s) (para o SHE) e a corrente de carga (\vec{J}_c) (para o ISHE) são, respectivamente:

$$\vec{J}_s = \left(\frac{\hbar}{2e}\right) \theta_{SH} (\vec{\sigma} \times \vec{J}_c) \quad (2.13)$$

$$\vec{J}_c = \left(\frac{2e}{\hbar}\right) \theta_{SH} (\vec{J}_s \times \vec{\sigma}) \quad (2.14)$$

sendo $\hbar = h/2\pi$ a constante de Planck reduzida, e a carga do elétron, θ_{SH} o ângulo spin hall (constante adimensional que representa a eficiência da conversão da corrente de spin em corrente de carga) e $\vec{\sigma}$ é o vetor do operador de spin de Pauli (que tem a direção do spin). A figura 2.2 mostra um esquema do SHE e do ISHE: no SHE ocorre a conversão da corrente de carga J_c na direção horizontal em corrente de spin J_s na direção vertical, e no ISHE a corrente de spin J_s na direção vertical é convertida em corrente de carga J_c na direção horizontal. Registre-se que tanto no SHE quanto o ISHE ocorre uma deflexão dos spins e um acúmulo de spins e elétrons nos extremos dos canais de condução perpendiculares à direção do campo magnético. De acordo com Dyakonov, M. I. [54], a corrente de spin J_s é descrita pelo tensor q_{ij} , no qual o índice i representa a direção da J_s

e o índice j indica qual componente espacial do spin está fluindo. Por exemplo, se n elétrons spin polarizados ao longo do eixo cartesiano z se movem com velocidade v no eixo x , a única componente não nula de q_{ij} é $q_{xz} = nv$. Dyakonov atribui a Bakun, A. A. *et al.* [55] a descoberta do ISHE, em 1984.

Fundamentalmente, o ISHE converte a corrente de spin (\vec{J}_S) numa força eletromotriz E_{SHE} (uma diferença de potencial elétrico) – e portanto numa corrente de carga (\vec{J}_C) – através do efeito do espalhamento spin-órbita. Assim, a relação entre \vec{J}_C e \vec{J}_S é dada pelas equações (2.15 e 2.16).

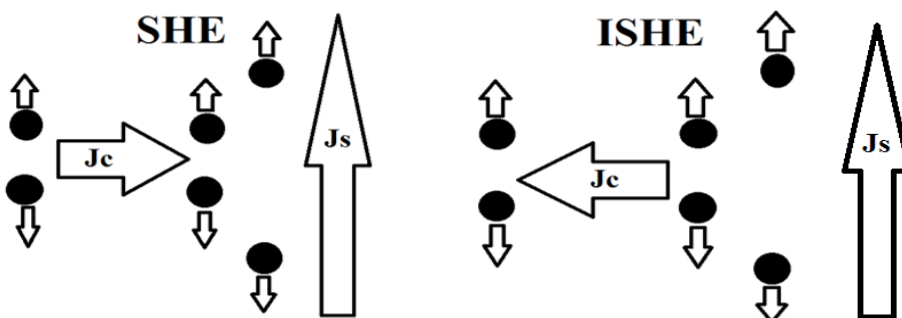


Figura 2.2. Esquema mostrando à esquerda o SHE (conversão da corrente de carga J_C na direção horizontal em corrente de spin J_S na direção vertical) e à direita o ISHE (conversão da corrente de spin J_S na direção vertical em corrente de carga J_C na direção horizontal).

2.6. Efeito Spin Pumping

O Spin pumping consiste no bombeamento de uma corrente de spin gerada por ressonância de micro-ondas num material ferromagnético com forte SOC. Desse modo, a técnica do spin *pumping* injeta uma corrente de spin (gerada num material ferromagnético (FM)) numa camada de um metal normal (NM) paramagnético, e assim a corrente de spin fluindo do metal FM para o metal NM pode ser convertida numa corrente de carga pelo efeito ISHE e a tensão ISHE pode ser medida experimentalmente, como veremos mais adiante.

No ano de 2001, Mizukami, S. *et al.* [56] apresentaram um resultado surpreendente no qual se estabelece um fluxo de spin na interface de um filme fino ferromagnético entre duas camadas paramagnéticas.

Tserkovnyak *et al.* [57] propuseram que a precessão da magnetização em ferromagnetos (FM) poderia transferir fluxo de spins para um metal não magnético (NM) próximo. Esse fluxo (ou bombeamento, *pumping*) resulta no aumento da constante de amortecimento de Gilbert presente na equação de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG):

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma\vec{M} \times \vec{H} + \frac{\alpha}{M}\vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} \quad (2.15)$$

onde $\gamma = 2\pi \times 2.8$ GHz/kOe é a razão giromagnética, M é a magnetização, H é o campo magnético efetivo e α é um parâmetro adimensional de amortecimento efetivo (*damping* de Gilbert). Azevedo, A. *et al.* [48] observaram pela primeira vez o efeito spin pumping em 2005, e Saitoh, E. *et al.* [50] fizeram uma interpretação mais completa com base no efeito spin hall inverso em 2006, no qual uma corrente de spin se converte em uma corrente de carga.

É possível demonstrar – usando segunda quantização em matrizes de espalhamento – que a corrente de spin bombeada para o metal paramagnético (NM) é dada por [58]:

$$\overrightarrow{I_S^{pump}} = \frac{\hbar}{4\pi} \left(A_r \vec{m} \times \frac{d\vec{m}}{dt} - A_i \frac{d\vec{m}}{dt} \right) \quad (2.16)$$

onde $A = A_r + iA_i$ é a condutância de bombeamento de spin.

Pesquisas recentes têm utilizado a técnica do spin *pumping* para gerar a corrente de spin e convertê-la em corrente de carga em novos tipos de isolantes topológicos, que têm o interior isolante e a superfície condutora, como o caso dos filmes finos de $\alpha - \text{Sn}$ [59], ou em monocamadas de dissulfeto de molibdênio (MoS_2) [60], ou em heteroestruturas isolantes ferromagnéticas [61].

Tem-se observado que a interface FM/NM tem papel fundamental no efeito do spin *pumping*, como se observou na interface da bicamada $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Tb}$ [62], na interface de YIG/Pt [63] ou na bicamada $\text{Co}_2\text{FeAl}/\text{Mo}$ [64]. Ainda, trabalho de Tashiro, T. *et al.* de 2012 com amostra de interface YIG/Pt também indicou que o efeito do spin *pumping* depende da espessura dos filmes finos analisados [65].

No processo de *spin pumping*, a precessão da magnetização de \vec{M} na camada ferromagnética FM, neste caso na camada de Py, gera uma densidade de corrente de spin na interface FM/NM dada por $\vec{J}_S = (\hbar g_{eff}^{\uparrow\downarrow} / 4\pi M^2) (\vec{M} \times \partial \vec{M} / \partial t)$ onde $g_{eff}^{\uparrow\downarrow}$ é a parte

real da condutância de mistura de spin efetiva na interface que leva em conta o *spin pumping* e as correntes de spin refletidas (*backflow*) [66]. A precessão da magnetização pode ser conduzida por um campo magnético de micro-ondas $h_{rf} \exp(i\omega t)$ aplicado perpendicularmente ao campo estático H na condição de ressonância FMR. Com a equação de movimento de Landau-Lifshitz-Gilbert, pode-se expressar a dinâmica das componentes da magnetização em termos de campo de micro-ondas e da densidade de corrente de rotação como

$$J_S(0) = \frac{\hbar \omega g_{eff}^{\uparrow\downarrow} p}{16\pi} \left(\frac{h_{rf}}{\Delta H} \right)^2 L(H - H_r) \quad (2.17)$$

onde $L(H - H_r) = \Delta H^2 / [(H - H_r)^2 + \Delta H^2]$ é uma função Lorentziana que leva em consideração a largura de linha do pico à meia altura ΔH e o campo de ressonância H_r . ω e p são, respectivamente, a frequência de ressonância e a elipticidade da precessão.

Esta corrente de spin é convertida em corrente de carga na camada não magnética NM adjacente através do efeito Hall de spin inverso (ISHE), e pode ser calculada pela equação de Takahashi-Maekawa: $\vec{J}_C = \left(\frac{2e}{\hbar} \right) \theta_{SH} (\vec{J}_S \times \vec{\sigma})$, onde $\vec{\sigma}$ é a orientação dos spins (direção do campo H aplicado) e θ_{SH} é a grandeza que mede a eficiência da conversão de corrente de spin em corrente de carga, e vice-versa, conhecida como ângulo Hall de spin. Medir essa grandeza é um dos principais objetivos aqui.

Como a corrente de spin se difunde na camada condutora, integrando-se pela área podemos encontrar a tensão devido a J_C [67]:

$$V_{SPE} = R_{ML} w \lambda_{ML} \frac{2e}{\hbar} \theta_{SH} \tanh\left(\frac{t_{ML}}{2\lambda_{ML}}\right) J_S(0) \quad (2.18)$$

onde R_{ML} , t_{ML} , w e λ_{ML} são, respectivamente, a resistência, espessura, largura e comprimento de difusão de spin da camada ML, neste caso o Pd.

2.7. Efeito Seebeck de Spin (*Seebeck Spin Effect – SEE*)

Classicamente, o efeito Seebeck está caracterizado pela verificação experimental de uma tensão nos extremos de um fio condutor formado pela junção de metais diferentes, e hoje existe uma variedade de aplicações deste efeito [68], como por exemplo o

transporte de elétrons paralela e perpendicularmente à superfície de materiais de baixa dimensão e efeitos termoelétricos em calcogenetos complexos.

O efeito Seebeck de spin (*Spin Seebeck Effect - SEE*) é um efeito quântico observado quando uma corrente de spin (\vec{J}_s) gerada num filme de material ferromagnético, que é submetido a um gradiente de temperatura ∇T , resulta numa corrente de carga (\vec{J}_c), que possibilita a medida de uma tensão, conhecida como tensão V_{ISHE} [47,48].

A voltagem de spin ($\mu\uparrow - \mu\downarrow$) representa o potencial eletroquímico para os elétrons com *spin up* ($\mu\uparrow$) e *spin down* ($\mu\downarrow$), e a aplicação de um gradiente de temperatura guia a corrente de spin. Numa liga metálica magnética, a condução dos elétrons com $\mu\uparrow$ e $\mu\downarrow$ tem diferentes coeficientes Seebeck, ou seja: estes elétrons têm diferentes taxas de espalhamento e densidade, tal que dentro de um mesmo material magnético existem diferentes canais de condução para elétrons com *spin up* e *spin down*.

Uchida, K. *et al.* [9] observaram o SSE em 2008. Esta observação pioneira utilizou integralmente a técnica de detecção do spin por meio do SHE (Spin Hall Effect), sendo a primeira observação experimental do SHE atribuída à Takahashi, S., Maekawa, S. [69] no ano de 2002. Uchida, K. *et al.* [9] mediram a tensão causada pela corrente de spin a partir da aplicação de um gradiente de temperatura num magneto metálico, e observaram que a corrente de spin podia ser observada em qualquer ponto da amostra ferromagnética através do simples contato elétrico, o que possibilitou a criação de correntes de spin desvinculadas de correntes de elétrons, inclusive a longas distâncias.

Em 2006, Tsypliyayev, O. *et al.* [70] e Gravier, L. *et al.* [71] já haviam demonstrado que a aplicação de um gradiente de temperatura numa amostra metálica magnética resultava em fluxos de elétrons com *spin up* e *spin down* em diferentes canais ao longo do gradiente de temperatura. O mesmo fenômeno foi verificado em 2007 por Hatami, M. *et al.* [72].

No mesmo experimento pioneiro no ano de 2008 que verificou o SEE, K. Uchida *et al.* utilizaram a descoberta do ISHE (*Inverse Spin Hall Effect*) - o efeito hall de spin inverso - como uma ferramenta para detectar o SEE, por meio da medição da voltagem de spin.

Existem duas configurações apresentadas na literatura para o efeito Seebeck de Spin: i) longitudinal (LSSE) e ii) transversal (TSSE). Em termos geométricos, no LSSE

o gradiente de temperatura tem a mesma direção a corrente de spin e no TSSE essas direções são perpendiculares.

Em 2014, S. M. Rezende *et al.* [73] publicaram a sua teoria da corrente de spin magnon para o efeito seebeck de spin longitudinal (*Magnon spin-current theory for the longitudinal spin-Seebeck effect*). Esta teoria, essencialmente, foi baseada nos resultados e trabalhos de Steven, S. *et al.* [74,75], Tserkovnyak, Y. *et al.* [76,77] e Saitoh, E. *et al.* [50].

Preliminarmente, é importante esclarecer que [78]:

- o mágnon é a quantização de uma onda de spin;
- a energia de um onda de spin é quantizada;
- a onda de spin (*spin waves*) [79] é um modelo teórico que descreve a interação entre os baixos estados de energia de sistemas de spin acoplados.

Felix Bloch criou o conceito de mágnon no ano de 1930 [80] e, posteriormente, Theodore Holstein e Henry Primakoff em 1940 [81] e Freeman Dyson em 1950 [82] estabeleceram, num feito notável, a teoria quantitativa das ondas de spin quantizadas, indicando que os mágnons obedecem a Estatística de Bose-Einstein. Os mágnons foram detectados experimentalmente pela primeira vez em 1957 por Bertram Neville Brockhouse, através do espalhamento inelástico de nêutrons [83].

A teoria de Rezende, S. M. *et al.* [73] estuda a densidade de mágnons fora do equilíbrio térmico, utilizando a equação de transporte de Boltzmann (BTE) da mecânica estatística. Aplicou-se a BTE no LSSE para calcular distribuição do número de mágnons sob a influência do gradiente térmico e com a condição de ausência de forças externas e numa aproximação de relaxamento.

Essa teoria considera a resposta linear entre a corrente de spin e o gradiente térmico para expressar a função de distribuição como sendo a soma da distribuição de equilíbrio e de um pequeno desvio, podendo assim usar uma expansão que contém um polinômio de Legendre de ordem n .

Assim, a teoria propõe que a acumulação de mágnons criada pelo gradiente de temperatura na interface filme FM / NM é dada por:

$$\delta_{nm}(0) = \frac{[1 - \cosh^{-1}(\frac{t_{FM}}{t_m})]}{[a \tanh(\frac{t_{FM}}{l_m}) + b g_{eff}^{\uparrow\downarrow}]} S_S^Z \nabla T \quad (2.19)$$

na qual l_m é o comprimento de difusão, $g_{eff}^{\uparrow\downarrow}$ é o coeficiente de condução mista de spin, t_{FM} e t_m são as espessuras dos filmes FM e NM, respectivamente, e a e b são parâmetros associados à difusão de spin e a magnetização na interface ferromagnética.

O gradiente térmico aplicado através da camada do Py, material ferromagnético, produz um movimento de difusão de mágnons térmicos, criando corrente de spin na camada FM que flui através da interface FM/NM. A corrente de spin na interface é dada por $J_S(0) = -C_s \rho g_{eff}^{\uparrow\downarrow} \nabla_y T$, onde C_s é um coeficiente que depende dos parâmetros do material, temperatura e intensidade do campo aplicado, e ρ é um fator que representa o efeito da espessura finita da camada FM [73].

Um dos resultados fundamentais dessa teoria é a determinação da tensão ISHE, V_{ISHE} , detectada no LSSE, dada pela expressão:

$$V_{ISHE} = R_N w \lambda_N \left(\frac{2e}{\hbar}\right) \theta_{SH} \tanh\left(\frac{t_N}{2\lambda_N}\right) J_S^Z(0) \quad (2.20)$$

sendo R_N , t_N e w características geométricas da amostra, respectivamente, a resistência, a espessura e o tamanho (largura) da camada metálica, λ_N o comprimento de difusão do spin e $J_S^Z(0)$ é a corrente de spin inicial no eixo z .

O ângulo spin-hall (θ_{SH}) é um parâmetro-chave na conversão spin-carga, que é o objeto central da spintrônica, como confirmou Tao, X. *et al.* [84] em 2018. Para o efeito spin pumping (SPE – *Spin Pumping Effect*), o ângulo spin-hall pode ser calculado pela equação:

$$\theta_{SH} = \frac{4 I_{SP}^{peak}}{w \lambda_{ML} e f g_{eff}^{\uparrow\downarrow} p \tanh(t_{ML} / 2\lambda_{ML}) (h_{rf} / \Delta H)^2} \quad (2.21)$$

na qual w é a largura, λ_{ML} é o comprimento de difusão do spin, t_{ML} é a espessura da camada metálica (ML – *Metalic Layer*), e é a carga elétrica elementar, $I_{SPE}^{peak} = V_{SPE}^{peak} / R_{ML}$ é o pico máximo de corrente elétrica do SPE, h_{rf} é o campo magnético de micro-ondas que efetivamente contribui para a densidade de corrente de spin bombeada através da

interface FM/ML, $g_{eff}^{\uparrow\downarrow}$ é a condutância de mistura de spin e ΔH é a largura de linha do espectro de ressonância ferromagnética.

3 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS DE FILMES FINOS

3.1. Técnicas de Caracterização Estrutural

Ebnesajjad, S. [85], Wenzel, C. *et al.* [86] e Yusuf, Y. *et al.* [87] indicam que existem diversas técnicas de caracterização de materiais e de filmes finos como, por exemplo, espectroscopia infravermelha (*Infrared spectroscopy - IR*), espectroscopia de massa de íons secundários (*Secondary Ion Mass Spectroscopy - SIMS*), espectroscopia de dispersão de íons (*Ion Scattering Spectroscopy - ISS*), espectroscopia de energia de dispersão de raio-X (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy - EDAX*), reflexão total de fluorescência de raio-X (*Total Reflection X-ray Fluorescence - TXFR*), espectroscopia de elétrons para análise química (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis - ESCA*), espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry - RBS*), microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy - SEM*), microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy - AFM*), espectroscopia de Raman, difração de raios-X em pó (*Powder X-Ray Diffraction - PXRD*), difração de raios-X em baixo ângulo (*Low angle X-ray Diffraction - LIXRD*), evaporação térmica (*Thermal Evaporation – TE*), evaporação de feixe de elétrons (*Electron Beam Evaporation – EBE*), evaporação de raio laser (*Laser Beam Evaporation – LBE*), evaporação do arco (*Arc Evaporation – AE*), epitaxia de feixe molecular (*Molecular Beam Epitaxy – MBE*), revestimento de íons (*Ion Plating – IP*), deposição física de vapor (*Physical vapor deposition – PVD*) como o *Magnetron Sputtering*, e o *Spin Coating*.

Neste trabalho utilizou-se as técnicas da microscopia de força atômica (AFM), espectroscopia de Raman, difração de raio-X em pó (PXRD), difração de raio-X em ângulo razante (LIXRD), *Magnetron Sputtering* e o *Spin Coating*.

3.1.1. Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy - AFM*)

A microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy - AFM*) foi desenvolvida primeiramente por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer nos laboratórios de pesquisa da IBM em Zurique, na Suíça em 1980, e lhes valeu o prêmio nobel de Física em 1986 [88]. Originalmente, o AFM foi desenvolvido para investigar a superfície de

amostras em escala atômica, de modo que o princípio físico de funcionamento do AFM é uma combinação do microscópio de tunelamento de varredura (*Scanning Tunneling Microscope-STM*) e da perfilometria de contato (*stylus profilometer*), com o uso de uma sonda que não danifica a superfície da amostra, atingindo originalmente resolução lateral da ordem de 3 nm e resolução vertical da ordem de 0,1 nm [89].

O AFM funciona por meio de contato por forças de van de Waals entre a sonda (*cantilever*) e a amostra [90], de modo que um laser é posicionado sobre a ponta da sonda que oscila sobre a superfície da amostra. O laser é refletido pela ponta da sonda num fotodetector, e assim é possível obter computacionalmente informações sobre a amplitude e fase das oscilações da sonda e, portanto, sobre a topografia da amostra, conforme mostra o esquema da figura 3.1.

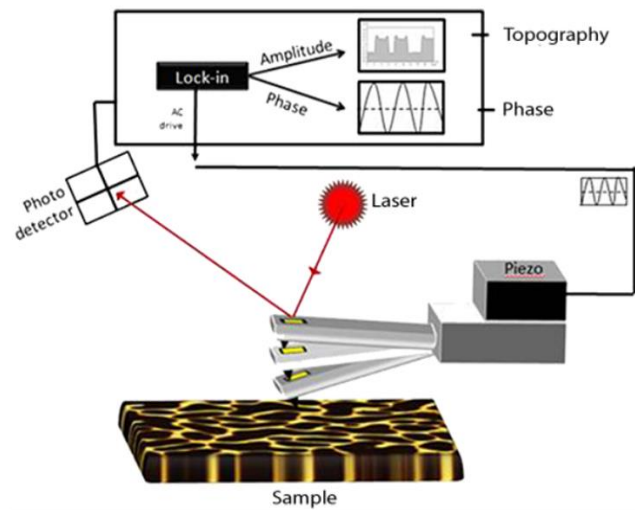


Figura 3.1. A figura mostra um esquema de funcionamento do AFM. Fonte: Nanoscience Instruments [91].

O potencial elétrico entre o *cantilever* e a amostra é denominado potencial de Lennard-Jones (L-J) como ilustrado na figura 3.2, e tem a forma $V(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]$, sendo ϵ o poço de potencial, que é a região próxima a um mínimo de energia potencial, e σ é a distância que torna zero o potencial entre as partículas. O termo $\left(\frac{1}{r}\right)^{12}$ descreve a repulsão e o termo $\left(\frac{1}{r}\right)^6$ descreve a atração entre a sonda e a superfície da amostra, e a força é descrita pela equação vetorial $\vec{F}(r) = -\vec{\nabla}(r) = -\frac{dV(r)\hat{r}}{dr} = 4\epsilon(-12\sigma^{12}r^{-13} + 6\sigma^6r^{-7})\hat{r}$. Computacionalmente, para o potencial é mais usual a fórmula $V(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$, sendo $A = 4\epsilon\sigma^{12}$ e $B = 4\epsilon\sigma^6$ constantes [92].

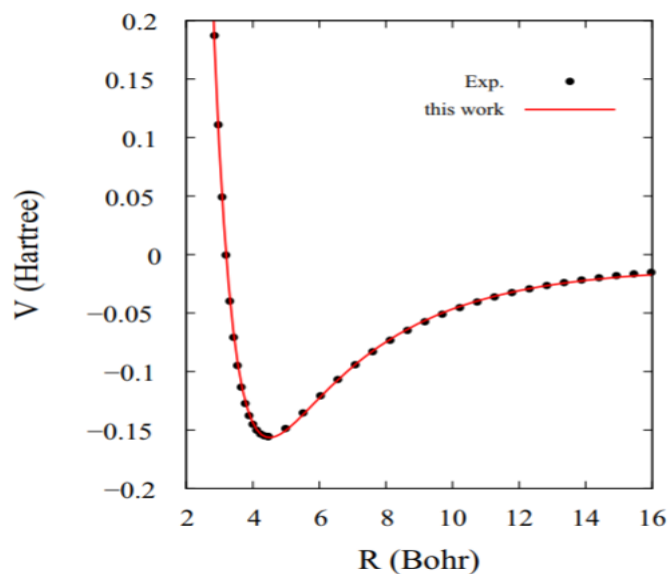


Figura 3.2. Gráfico experimental confirmando o potencial elétrico de Lennard-Jones entre partículas. A linha contínua representa a previsão teórica e a linha pontilhada representa os dados experimentais. Fonte: Xie, J. C. *et al.* [93].

O *AFM* é utilizado para a investigação em diversas áreas, como por exemplo a Bioquímica [94]. O *AFM* pode fornecer informações essencialmente sobre a forma e tamanho do grão, rugosidade da superfície, poros e espessura do filme fino.

3.1.2. Espectroscopia de Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica de caracterização estrutural normalmente usada para observar modos de vibração e rotação de um sistema [95], e a partir dos picos de intensidade para cada modo de vibração do sistema cristalino é possível determinar a diferença dos números de onda entre os picos, e assim o número de camadas da amostra. Neste trabalho, a espectroscopia Raman foi usada para determinar a quantidade de camadas de filmes de WS_2 presentes na amostra.

O espalhamento inelástico da luz foi previsto teoricamente por Adolf Smekal em 1923 [96] e, em 1928, Raman, C. V. e Krishnan, K. S. [97] detectaram o novo tipo de radiação secundária prevista por Smekal.

Um pequeno percentual dos fótons que incidem sobre a amostra apresenta um espalhamento inelástico e, desse modo, alteram a estabilidade da nuvem de elétrons do

átomo atingido pelos fótons. Quando os elétrons do átomo atingido retornam para o seu estado de energia natural é emitido um espectro específico de energia, que se traduz por picos no gráfico de intensidade da radiação emitida *versus* número de onda (cm^{-1}), o que permite a caracterização estrutural da molécula [98].

Quando há absorção de energia pela amostra, o fenômeno é denominado espalhamento Stokes Raman, e quando há emissão de energia, acima da energia incidente, se denomina espalhamento anti-Stokes Raman [99]. Portanto, a espectroscopia Raman fornece em pouco tempo informações estruturais e químicas da amostra por meio de uma técnica fotônica.

3.1.3. Difração de Raios-X em Pó (*Powder X-Ray Diffraction - PXRD*) e Difração de Raios-X em Ângulo Rasante (*Low angle X-ray Diffraction - LIXRD*)

A difração de raios-X em pó (*Powder X-ray diffraction - PXRD*) é usada para obter informações sobre estrutura cristalina, composição química e propriedades físicas de materiais e filmes finos. A *PXRD* está baseada na lei difração de Bragg pela qual ocorre o espalhamento das ondas de raios-X incidente em uma estrutura cristalina [100], cuja lei física fundamental é $2d \sin \theta = n\lambda$, sendo d a distância entre os planos atômicos, θ é o ângulo de incidência da radiação em relação ao plano considerado, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, n é um múltiplo de λ , e os planos cristalinos são descritos pelo índices de Miller h, k, l [101]. A figura 3.3 mostra o esquema da difração de Bragg entre planos atômicos.

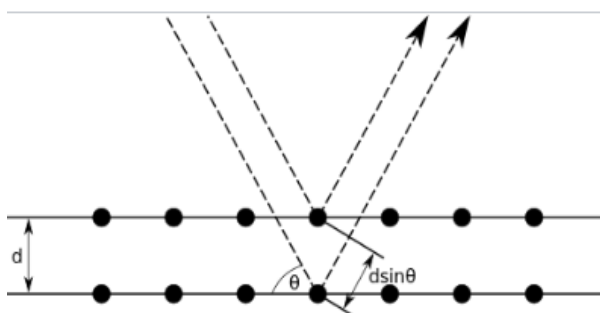


Figura 3.3. Esquema da Difração de Bragg em planos cristalinos. Fonte: Kittel, C. Introduction to Solid State Physics, 7ª ed., 1996: p.17.

É importante lembrar que na cristalografia o comprimento de onda característico mais importante é o K_{α} (que se divide em $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$), além do K_{β} . Estes comprimentos

de onda correspondem aos comprimentos de onda emitidos pelos elétrons que retornam de camadas mais internas do átomo [102].

O resultado básico da análise por *PXRD* é um difratograma, que é um gráfico cartesiano que mostra no eixo das abscissas a variação angular (2θ) e no eixo das ordenadas a intensidade da radiação (I) [103].

A figura 3.4 mostra a configuração de um difratômetro de raios X [104].

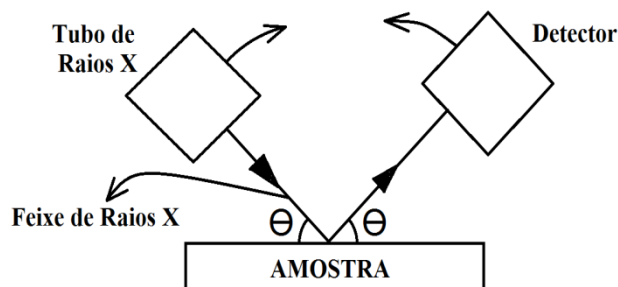


Figura 3.4. Esquema da configuração de um difratômetro de raios X.

A difração de raios-x *LIXRD* (*Low angle X-ray Diffraction – LIXRD* ou *Grazing Incidence X-Ray Diffraction (GIXRD)*) é um método utilizado para estudar filmes finos. O *LIXRD* consiste num aparato experimental no qual o feixe de raio X é fixado em ângulos acima de um ângulo crítico α (alfa) – que é o ângulo abaixo do qual todo o feixe de raio X é refletido – e o detector é posicionado em um ângulo θ (que se traduz por 2θ no eixo das abscissas no difratograma), conforme mostra a figura 3.5 [105].

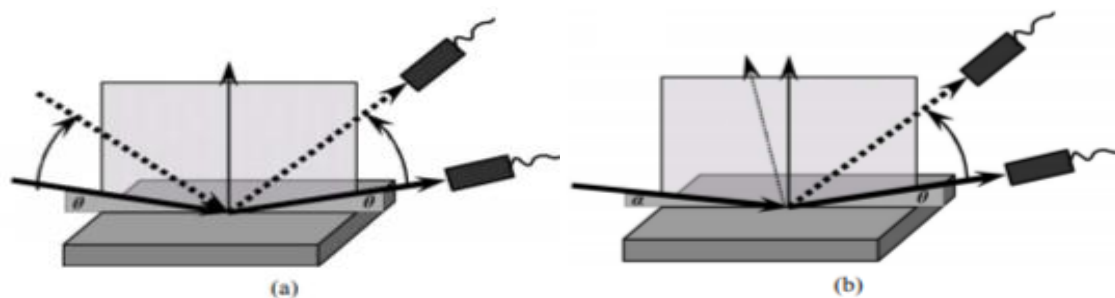


Figura 3.5. Comparação entre o aparato experimental do a) DRX convencional (PXRD) e do b) LIXRD (ou GIXRD) [104].

Porém, registre-se que a *LIXRD* possui um problema fundamental: para ângulos menores do que o ângulo crítico, o feixe penetra apenas aproximadamente 50 \AA dentro da amostra [106], não tendo contato com as demais camadas do filme fino e, portanto, impossibilitando a obtenção de mais informações físicas sobre a estrutura global do filme.

3.2. Técnicas de Caracterização Magnética

Diversas técnicas podem ser utilizadas para estudar as propriedades magnéticas de filmes finos, tais como: Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM), Magnetômetro de Gradiente de Força Alternada (AGFM) e Magnetômetro SQUID, para obter uma Curva de Histerese, por exemplo, Microscopia de Força Magnética (STM), Ressonância ferromagnética (FMR), Efeito Mossbauer, dentre outras. Neste trabalho, se utilizou a técnica de Ressonância ferromagnética (FMR) para estudar o Efeito Spin *Pumping* (SPE) e a técnica de Spin Seebeck para estudar o Efeito Seebeck de Spin Longitudinal (LSSE) para a caracterização magnética da amostra de filme fino.

3.2.1. O Spin *Pumping* na Spintrônica

Na spintrônica, o efeito spin *pumping* é uma forma de gerar corrente de spin (\vec{J}_s), de modo análogo ao modo como as baterias geram corrente elétrica na eletrônica. Em filmes finos ferromagnéticos, este efeito está diretamente relacionado com a precessão da magnetização de um ferromagneto que causa a transferência de spins para uma camada de metal normal próxima, e o bombeamento (*pumping*) de spins diminui a precessão da magnetização na proporção da constante de Gilbert da equação (2.1): equação Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) [57]. Assim, o spin *pumping* também pode ser definido como a emissão de uma corrente de spin por uma dinâmica de magnetização, enquanto a transferência de spin representa a excitação da magnetização por correntes de spin [107].

A verificação experimental do spin pumping ocorre por meio da tensão final obtida sobre a amostra que contém a interface ferromagnética e não-magnética (FM/NM). O spin pumping pode ser observado através da ressonância ferromagnética em amostras. A figura 3.6. b [108] mostra uma montagem experimental que resultou na observação e detecção do spin pumping neste trabalho. A figura 3.6. a) aponta que a amostra deve ser colocada numa cavidade ressonante retangular de micro-ondas, onde a radiação de micro-ondas foi transmitida por um guia e passou por um circulador, que operou no modo TE_{102} , usando um gerador HP 8350B que operou na banda X (5.7 – 12 GHz). No interior da cavidade ressonante, ocorreram os valores máximos de h_{rf} e mínimos de e_{rf} . As micro-ondas foram refletidas pelo mesmo guia e atingiram um diodo detector, que transformou o sinal de micro-ondas em tensão DC que foi detectada pelo amplificador *lock in* modelo Ametek 7265. O sinal de modulação de referência do amplificador foi gerado pelo

osciloscópio Agilent Technologies DSO-X 2022A. Por fim, o valor do campo magnético medido com um gaussímetro FW Bell 9640 e a tensão referente à absorção de micro-ondas medida com o amplificador Ametek 7265 alimentaram um software que forneceu curvas de ressonância ferromagnética. A figura 3.6. b) mostra a montagem experimental para medidas de ressonância magnética por *stripline* (linha de fita) e foi usado um gerador Agilent Technologies E8257D que operou na banda de 0.3–31 GHz. A radiação de micro-ondas passou por cabos SMA entrando na *stripline* (projetada para impedância de 50 Ω), foi detectada por um diodo e a absorção das micro-ondas foi medida pelo amplificador *lock in* EG&G 7260. As medidas do campo foram obtidas com o gaussímetro FW Bell 7640 e os dados alimentaram um software que forneceu dados sobre a ressonância ferromagnética.

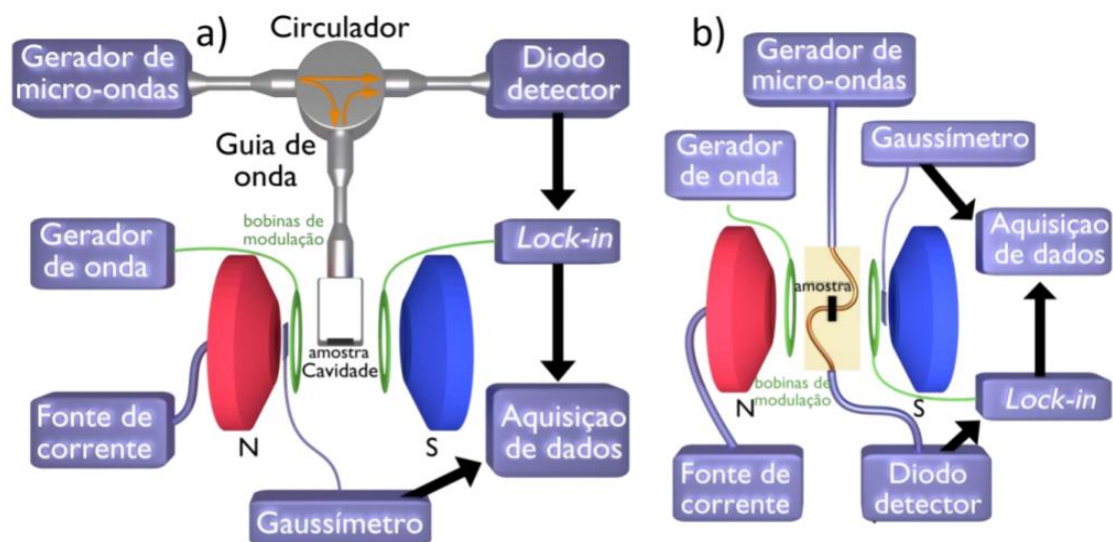


Figura 3.6. Esquema da montagem de medida do spin *pumping* causado pela aplicação de micro-ondas sobre a amostra. a) Cavidade ressonante operando na banda X. b) Aquisição de dados de campo magnético e tensão referente à absorção (de micro-ondas) [108].

3.2.2. Efeito Seebeck de Spin

Para as medidas de SSE na configuração longitudinal se aplica um gradiente de temperatura, $\nabla(T)$, perpendicularmente à amostra, e uma corrente de carga (J_c) é gerada perpendicularmente à corrente de spin (J_s) e ao campo magnético.

Conforme indica o diagrama de blocos da figura 3.7, na montagem do LSSE uma corrente de spin (J_s) é gerada paralelamente ao gradiente de temperatura ($\nabla(T)$) aplicado

perpendicularmente à superfície da amostra por meio de um módulo peltier, de modo que tanto J_s e $\nabla(T)$ são perpendiculares ao campo magnético H aplicado no sistema. A corrente de carga (J_c) é gerada, e a tensão V_{ISHE} pode ser medida nos extremos direito e esquerdo da amostra, por meio de contatos elétricos construídos sobre a superfície da amostra.

Para as medidas do LSSE, a amostra foi posicionada sob um módulo peltier da marca *Custom Thermo Electric*, modelo 0711-5A30-12CU4, de dimensões $4,20\text{ mm} \times 4,20\text{ mm} \times 2,70\text{ mm}$, localizado entre os pólos das bobinas de um eletroímã marca *Newport Instruments – England Eletromagnet Type* - número serial 7308/2. O eletroímã foi alimentado por uma fonte bipolar da KEPCO, modelo BOP 20-20, e o módulo peltier por uma fonte da marca *MCP lab electronics*, modelo M10-AD370-6. Assim, a corrente de spin (J_s) gerada na camada de Permalloy foi convertida na camada de Paládio em corrente de carga (J_c), por SOI, que foi medida por um voltímetro da marca *Keithley* com contatos posicionados nos extremos da superfície da amostra, conforme indica o esquema da figura 3.7.

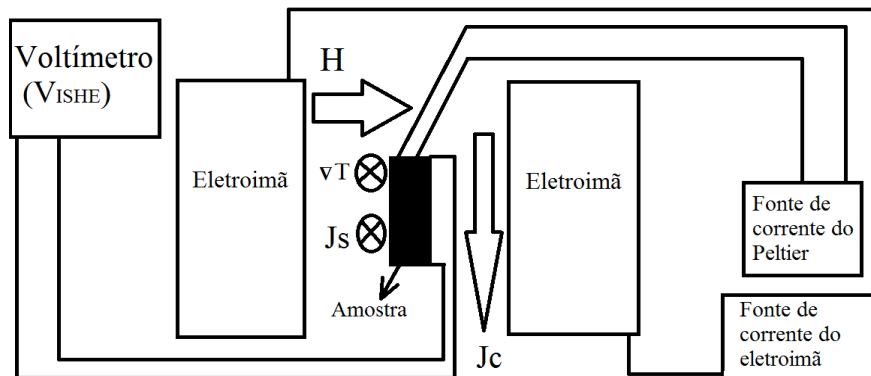


Figura 3.7. Esquema de diagrama de blocos da montagem do LSSE usado neste trabalho. Vista aérea.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Preparação da amostra de filme fino de WS_2

A amostra que contém o filme fino de WS_2 foi preparada no Mackgraphe, centro de pesquisa em grafeno da Universidade Mackenzie em São Paulo-SP, a partir de uma solução de Dissulfeto de Tungstênio (WS_2), produzido pela empresa *Graphene Supermarket* [109].

As principais variáveis físico-químicas desta solução de WS_2 são as seguintes:

- Tamanho lateral: 50 – 150 nm.
- Espessura: 1 a 4 monocamadas (monolayers).
- Pureza na fase seca: maior que 99%.
- Concentração da Solução: 26 mg/L.
- A solução é estável em condições ambiente.

O filme fino de WS_2 foi depositado pela técnica do *spin coating* sobre um substrato de SiO_2 . A técnica do *Spin Coating* é composta, fundamentalmente, por 04 (quatro) estágios, conforme ilustração da figura 4.1:

- 1) *Deposição*: um excesso do líquido de Dissulfeto de Tungstênio é derramada sobre um substrato em repouso ou em baixa rotação;
- 2) *Spin-Up*: neste estágio, o líquido flui radialmente para as extremidades do substrato, o que é causado pela alta rotação na ordem de centenas a milhares de r.p.m. Nesta fase os gases em contato com o substrato são desprendidos.
- 3) *Spin-Off*: neste estágio, o líquido cobre todo o substrato radialmente em direção às bordas, desprendendo-se o líquido em excesso.
À medida que o filme se afina, o fluxo do líquido restante diminui.
- 4) *Evaporação*: o quarto estágio é o afinamento por evaporação. Geralmente continua após o *spin-off* ter sido totalmente interrompido pela solidificação provocada pela concentração de solutos e partículas não voláteis. Nesta etapa, utiliza-se um prato quente com temperatura controlada.

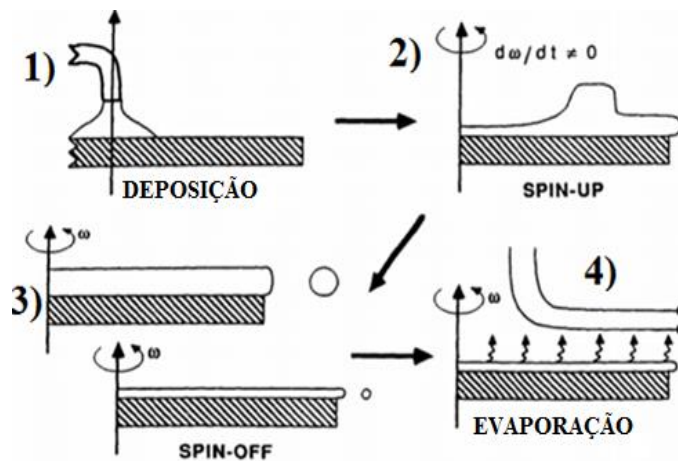


Figura 4.1. Quatro estágios da produção de filme fino por meio da técnica do Spin Coating: deposição (deposition), spin-up, spin-off e evaporação (evaporation) [110].

O filme fino de WS_2 presente na amostra utilizada neste trabalho foi crescido por *Spin Coating* a 2000 r.p.m. 60 s e, depois, secado durante 10 minutos a uma temperatura de 150°C , e produzido pelos colaboradores da Mackgraph (centro de pesquisa em grafeno da Universidade Mackenzie), em São Paulo-SP, Brasil.

4.2. Deposição do Filme Metálico – *Sputtering*

Uma das técnicas de Deposição Física de Vapor (*Physical Vapor Deposition - PVD*) é conhecida como *Sputtering*. Nesta técnica, um gás inerte como o argônio é colocado dentro de uma câmara a vácuo e um cátodo é eletricamente energizado até o gás atingir o estado físico plasma [111].

A superfície do cátodo é chamada de alvo e é a fonte do material que será depositado no substrato que se encontra sobre o ânodo. Os átomos do gás perdem elétrons dentro do plasma e se tornam íons positivos sendo acelerados até o alvo, com energia cinética suficiente para desprender átomos da sua superfície, que resultam num fluxo de vapor que atravessa a câmara e adere ao substrato formando um filme fino [112,113]. No caso deste trabalho, utilizamos como alvos no cátodo do *sputtering* o Paládio (*Pd*) e, depois, o Permalloy (*Py*), que é uma liga de $Ni_{80}Fe_{20}$.

A figura 4.2 representa a técnica do *sputtering*.

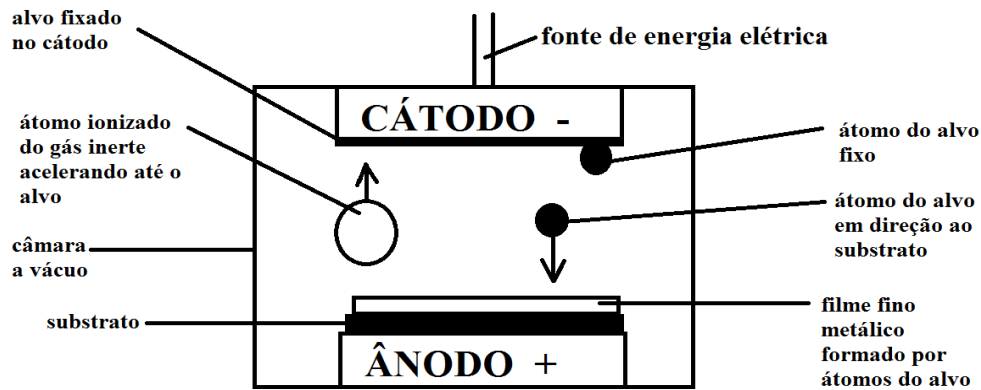


Figura 4.2. Representação esquemática do funcionamento do *Sputtering*.

O *Sputtering* realizado na amostra usada neste trabalho foi feito em colaboração com o Mackgraph - centro de pesquisa em grafeno da Universidade Mackenzie. Utilizou-se como substrato os filmes de WS_2 que foram depositados sobre SiO_2 por *spin coating*, como descrito na seção anterior. Dessa forma, a estrutura final das amostras é demonstrada no esquema da figura 4.3:

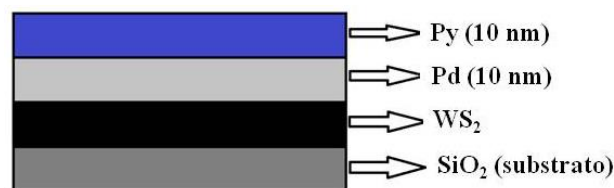


Figura 4.3. Estrutura final das amostras usadas neste trabalho.

4.3. Medidas e descrição de equipamentos

O eletroímã e o módulo peltier foram devidamente calibrados antes das medições do LSSE. Após a calibração do peltier (figuras 4.7 e 4.8), removemos as tiras finas de cobre e o termopar para evitar qualquer efeito espúrio nas medições do LSSE.

O eletroímã foi calibrado porque suas dimensões diminutas não permitem o monitoramento simultâneo do campo magnético e da V_{ISHE} , uma vez que a distância entre os pólos do eletroímã é da ordem de 1 cm, o módulo peltier tem dimensões 4,20 mm x 4,20 mm x 2,70 mm e a amostra é um retângulo de dimensões da ordem de 0,50 cm x 0,25 cm. Dessa forma, durante as medidas, a intensidade do campo magnético é controlada pela corrente elétrica aplicada no eletroímã, sem a necessidade de usar a sonda do gaussímetro.

O módulo peltier foi calibrado pela razão de que o monitoramento das temperaturas na amostra utilizando termopares pode influenciar a medida da corrente de carga (Jc) e, por consequência, as medições da própria V_{ISHE} , contaminando o resultado final do LSSE. Similar ao caso do eletroímã, o controle da diferença de temperatura na amostra é feito monitorando-se a corrente elétrica aplicada ao módulo peltier.

4.3.1. Calibração do Campo Magnético (eletroímã)

A calibração do eletroímã foi realizada na UNILA e obtida através da alimentação de um eletroímã com corrente elétrica contínua por meio de uma fonte de tensão. O campo magnético resultante entre as bobinas do eletroímã foi medido por meio de um gaussímetro posicionado entre as bobinas.

A figura 4.4 mostra o diagrama de bloco do modelo da montagem experimental adotada para a calibração do eletroímã neste trabalho.

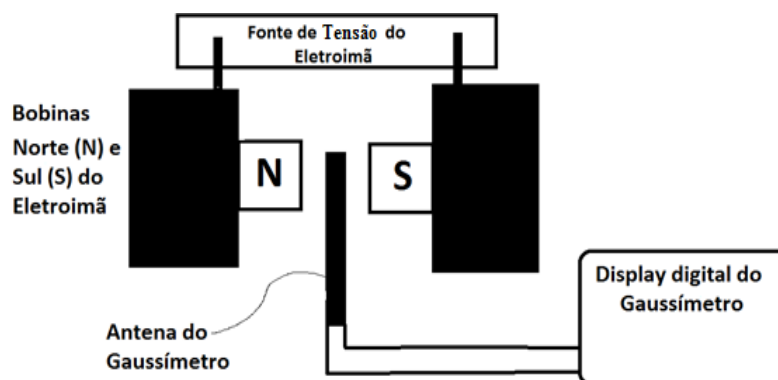


Figura 4.4. Modelo de montagem experimental para a calibração do eletroímã. Acima observamos a fonte de energia, no centro as bobinas e a antena do gaussímetro e, à direita, a tela digital (display) de leitura do gaussímetro.

Foi realizada a calibração do eletroímã medindo-se a relação entre o campo magnético $\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu}$ (medido em Oersted (Oe)) e a tensão V (medida em voltz) aplicada no eletroímã, e a resposta obtida experimentalmente foi linear. Este resultado experimental se à previsão teórica do eletromagnetismo.

O gráfico da figura 4.5 mostra a relação linear entre a tensão V aplicada no eletroímã e o campo magnético H resultante medido. Com o uso de um software, foi obtida a equação de ajuste $H = (76,06) V - 64,76$, que matematicamente corresponde a

uma função linear do tipo $H(V) = aV + b$, com $a = 76,06$ e $b = -64,76$. A inclinação positiva da reta mostra que a tensão fornecida ao eletroímã é linear e positivamente proporcional ao campo magnético resultante medido entre os pólos do eletroímã.

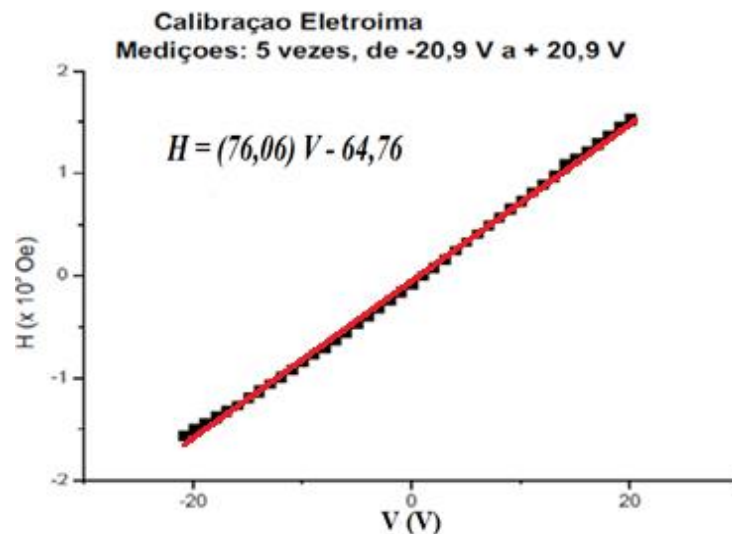


Figura 4.5. Gráfico ajustado da calibração do eletroímã, mostrando a resposta linear do campo magnético com a tensão aplicada, conforme esperado pela lei de Biot-Savart. A linha pontilhada representa os dados experimentais e a linha contínua representa a relação de ajuste obtida com o uso de um software. A equação linear obtida foi $H = (76,06) V - 64,76$.

4.3.2. Calibração do Módulo Peltier

A calibração do módulo peltier foi realizada na UNILA. Para a calibração do módulo peltier foi adotada a montagem experimental da figura 4.6 e a seguinte metodologia:

- 1) As faces superior e inferior da amostra foram cobertas com folhas de papel alumínio.
- 2) A amostra, em contato com as folhas de papel alumínio, foi colocada entre o módulo peltier, que foi colado na parte inferior do tubo cilíndrico do porta-amostra, e a base do porta-amostra.
- 3) Uma ponta do termopar diferencial foi conectada no papel alumínio e a outra ponta foi conectada na base do porta-amostra.
- 4) Foi fornecida corrente elétrica (I) ao módulo peltier e medida a tensão no termopar diferencial.

- 5) A partir dos valores de tensão obtidos no termopar foram obtidos os respectivos valores de variação de temperatura (ΔT) no módulo peltier para cada valor de corrente elétrica (I) aplicada.

A figura 4.6 mostra o esquema da montagem experimental acima descrita para a calibração do peltier.

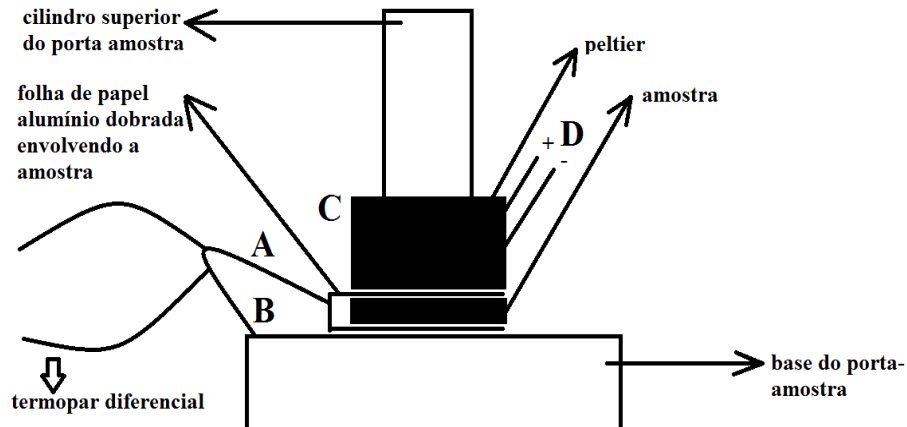


Figura 4.6. Modelo de montagem experimental para a calibração do peltier. É possível observar à direita da foto as pontas do termopar diferencial: A) uma ponta detectando a temperatura na face superior da amostra, na dobra do papel alumínio, e B) a outra ponta colada na superfície do porta-amostra medindo a temperatura na face inferior da amostra. C) O peltier (cor preta) está sob o cilindro que pressiona o peltier sobre a amostra. D) dois fios (pólos positivo e negativo) por onde a corrente elétrica entrava e saía do peltier.

O gráfico da figura 4.7 mostra a dependência de ΔT através da amostra com a corrente elétrica I utilizada para alimentar o módulo Peltier. Assim, para realizar as medidas do efeito Seebeck de spin não é necessária a utilização do termopar para leitura de temperatura, pois a presença deste na superfície da amostra pode contribuir para efeitos elétricos indesejáveis, uma vez que o termopar é um metal condutor. Com essa calibração, basta conhecermos a corrente elétrica aplicada ao módulo Peltier e inferir ΔT na amostra.

A equação que melhor ajusta os dados da calibração é:

$$\Delta T = -0,7646 + (17,05132) I + (11,57373) I^2$$

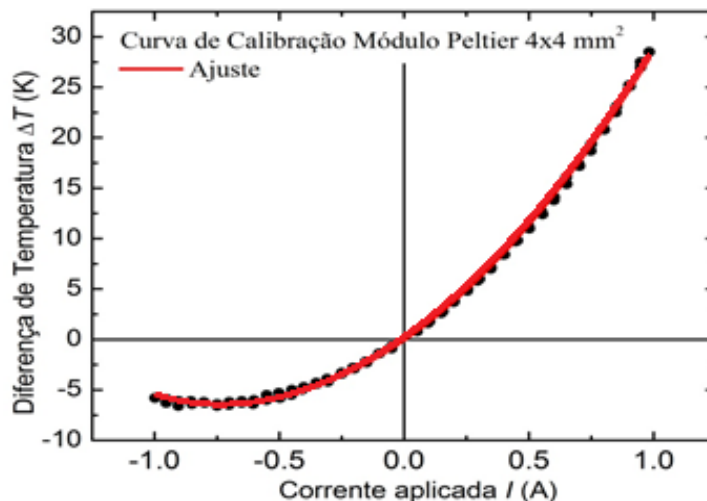


Figura 4.7. Calibração do Peltier. Gráfico $\Delta T(K) \times I(A)$. É possível observar a resposta quadrática da variação de temperatura (ΔT) para cada valor de corrente elétrica (I) aplicada no peltier.

A figura 4.7 mostra uma correlação direta entre a corrente elétrica aplicada no módulo peltier e a diferença de temperatura ΔT aplicada na amostra, que finalmente resulta na geração da corrente de spin (\vec{J}_S) sobre a camada de filme fino ferromagnética (FM) da amostra, que dá início ao LSSE.

O diagrama de blocos da figura 4.8 mostra a montagem experimental para a calibração do peltier.

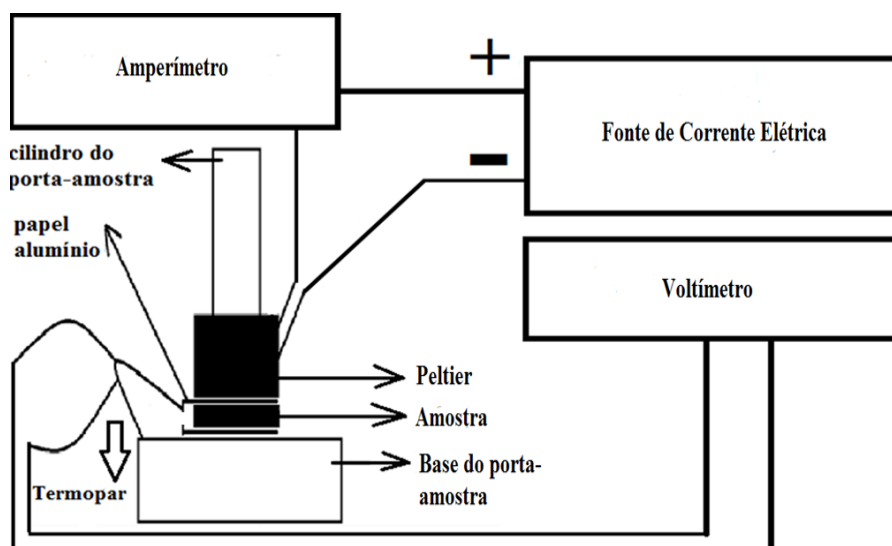


Figura 4.8. Diagrama de blocos da montagem experimental para a calibração do peltier. Foi montado um circuito em série entre a fonte de corrente elétrica, um amperímetro e o peltier, e a tensão (V) resultante no termopar diferencial foi medida através de um voltímetro.

4.3.3. Configurações para as Medidas do Efeito *Seebeck* de Spin Longitudinal (LSSE)

A amostra que contém o filme fino de dissulfeto de tungstênio foi posicionada na parte superior do porta-mostra. No esquema das figuras 4.9 a) e b) é possível ver a amostra representada por B. Na parte superior da amostra foi colocada uma pasta térmica para melhorar a condutividade entre a parte inferior do peltier e a amostra. A conexão dos contatos realizados nos extremos da amostra foi feita com tinta de prata e é utilizada para medir a V_{ISHE} . Estes contatos são conectados aos instrumentos de medidas através de terminais posicionados em D.

Para estimar a superfície de contato efetiva entre o módulo Peltier e a superfície da amostra, temos que levar em consideração a pasta térmica usada para melhorar o contato térmico. Neste trabalho, foi usada a pasta térmica com as seguintes características:

- Marca: Implastec.
- Limite de Operação: até 250 °C.
- Penetração: (265-295) ou (220-250) (1/10 mm).
- Exudação: 0,4%.
- Componente Básico: Silicone de alto peso molecular.
- Condutividade térmica: 0,4 w/mk (conforme norma técnica ISO 8301:1991).
- Ponto de gota: Inexistente.
- Cor: Branca (levemente brilhante).
- Solubilidade em água: 0,04g / 100mL.

Na figura 4.9. a), o porta-amostra (dourado) (A) se encontra entre as bobinas esquerda e direita do eletroímã (E). No centro do eletroímã e da foto observamos o peltier (cor branca) (C), que se encontra sob o cilindro de fixação (F) que está sobre o peltier, que está sobre a amostra (B) que contém filmes finos. Na parte central superior direita da foto, se observa entre o porta-amostra e a bobina direita do eletroímã, os dois terminais (D) que fazem a conexão (cor preta) nos extremos da amostra para detectar a V_{ISHE} . A corrente de carga (\vec{J}_c) na amostra é perpendicular ao plano da foto, e a corrente de spin (\vec{J}_s) na camada ferromagnética da amostra (Permalloy) e o gradiente de temperatura (∇T) no peltier (cor branca) têm direções verticais na foto.

Na Figura 4.9. b), é possível ver o esquema da vista superior da montagem experimental. O Campo magnético $\vec{H} = \vec{B}/\mu$ tem direção horizontal nas figuras 4.9. a) e

b), entre as bobinas (E) do eletroímã. Nas medições da V_{ISHE} foi utilizado o aparato experimental mostrado na foto e no diagrama de blocos das figuras a) e b) da figura 4.9.

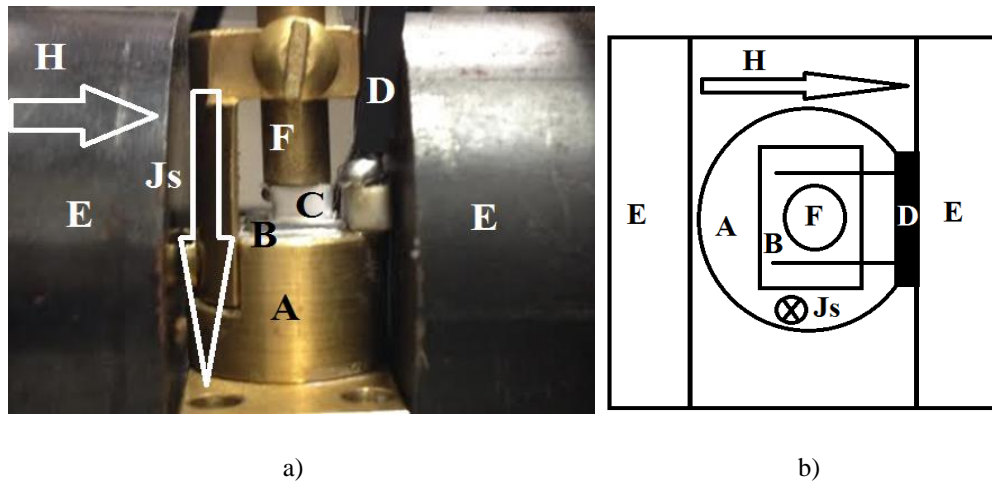


Figura 4.9. a) Foto da montagem experimental e b) vista aérea do esquema da montagem experimental, para a detecção da V_{ISHE} .

Assim, como se observa nas figuras acima, a amostra que contém o filme fino de WS_2 foi colocada no porta-amostra sob o peltier, de maneira que o porta-amostra é atravessado lateralmente pelo campo magnético gerado pelo eletroímã, e assim a \vec{J}_c na amostra está numa configuração tal que é perpendicular à \vec{J}_s e ao campo magnético (e ao vetor $\vec{\sigma}$) simultaneamente.

4.3.4. Difratorômetro de Raio X

Para as medidas de PXR D e LIXRD, o difratômetro utilizado neste trabalho foi o da marca/modelo *Panalytical/Empryan*, com tubo de cobre instalado, da UNILA. Os parâmetros cristalográficos das medidas de PXR D na amostra em pó de WS_2 foram os seguintes:

- Razão entre $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$: 1,0.500.
- Fenda de Divergência Fixada: 0.76 mm.
- Tubo de Cobre (Cu).
- Filtro monocromador usado: NO.
- Voltagem: 40 kV.
- Corrente elétrica no tubo: 20 mA.
- Modo de WAXD (*scan axis*): Gonio.

- Variação Angular (2θ): 5° a 80° .
- Passo angular (*scan step size*): $0,0065651^\circ$.
- Número de Pontos (medições): 11.425.
- Tipo de escaneamento: contínuo.
- Tempo por passo (medida) (*time per step*): 43.095 segundos.

Nas medições do LIXRD, para a calibração da altura (z) da amostra foi usada uma amostra fluorescente *ZnS*, um porta-amostra com *reflection transmission spinner sample holder* e outro porta-amostra de 5 (cinco) eixos, voltagem (V) de 40 kV e corrente elétrica (i) 30 mA no equipamento, variação angular (2θ) de 10 a 80 graus, passo de $0,02\text{ s}$ e tempo de 200 s , 2.666 pontos, $K\text{-Alpha}1=1,5405980\text{ \AA}$ e $K\text{-Alpha}2=1,5444260\text{ \AA}$, e um ângulo de incidência do feixe de raio-X de 5 graus ($\alpha = 5^\circ$).

4.3.5. Espectroscopia de Raman

Para as medidas da espectroscopia de Raman foi utilizado um microscópio de imagem Raman marca/modelo WITec Alpha 300R, com laser linear centrado em 532 nm , do Mackgraph, centro de pesquisa em grafeno da Universidade Mackenzie.

4.3.6. Microscopia Óptica

Para a microscopia óptica, neste trabalho foi usado o microscópio metalográfico invertido marca/modelo ZEISS AXIO Vert.AI e os dados foram processados pelo software *Axiovision*, da UNILA.

4.3.7. Microscopia de Força Atômica

Para a microscopia de força atômica, neste trabalho foi usado o microscópio da marca/modelo PHYWE *nano compact AFM*, e os dados foram processados pelo software *PHYWE measure nano*, da UNILA.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Resultados da caracterização estrutural

Foram obtidos os resultados a seguir de caracterização estrutural das amostras por meios das técnicas de microscopia óptica, AFM, espectroscopia de Raman, PIXRD e LIXRD.

5.1.1. Microscopia Óptica

A seguir, apresentam-se os dados com as imagens da microscopia óptica da amostra com filme de WS_2 .

Os resultados indicaram que aproximadamente 90% (noventa por cento) da superfície da amostra estava coberta pelo filme fino. As figuras 5.1 a) e b) mostram imagens resultantes da análise do filme de WS_2 por microscopia óptica em diferentes escalas. É possível observar nas imagens que a deposição do filme sobre o substrato não é precisamente homogênea, como confirmará a análise por AFM.

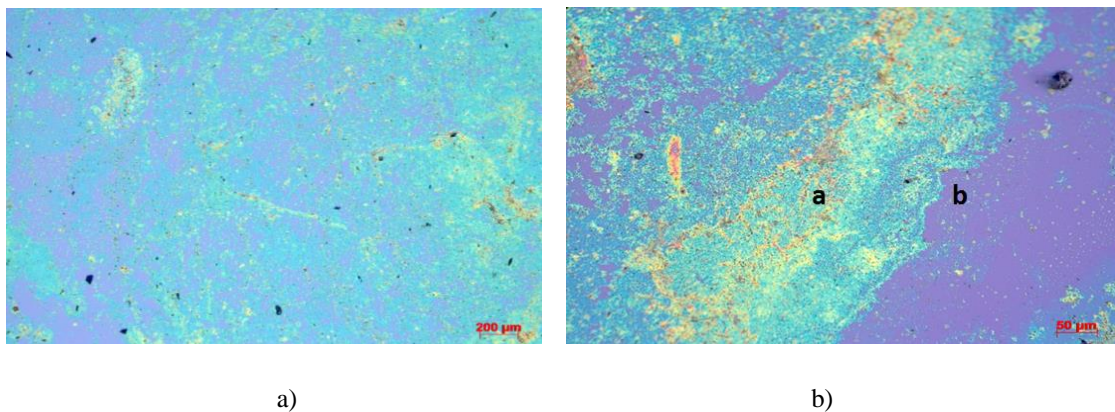


Figura 5.1. Ampliação de imagem da superfície do filme fino de WS_2 por microscopia óptica numa escala de a) 200 μm , e de b) 50 μm . Em b) é possível observar o a) filme de coloração verde-azul-amarelada e o b) substrato ao fundo de coloração roxa. Lente objetiva: EC Epiplan-NEOFLUAR 20 \times /0.50 HD DIC.

5.1.2. Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy-AFM*)

As principais informações buscadas na análise por AFM foram a rugosidade e a espessura da amostra, porque os efeitos spintrônicos investigados neste trabalho exigem espessuras e rugosidades nanométricas.

A análise por AFM foi feita em áreas da amostra de filme fino de WS_2 . O resultado indicou uma espessura média do filme fino de WS_2 de 10 nm a 13 nm. As figuras 5.2 a) e b) mostram o resultado da análise por AFM. O valor da rugosidade média foi de 0,5 nm, calculada pelo software por meio da fórmula $R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx$, na qual $Z(x)$ é a função que descreve o perfil da superfície em termos dos parâmetros (eixos) Z e x ao longo do comprimento L [114].

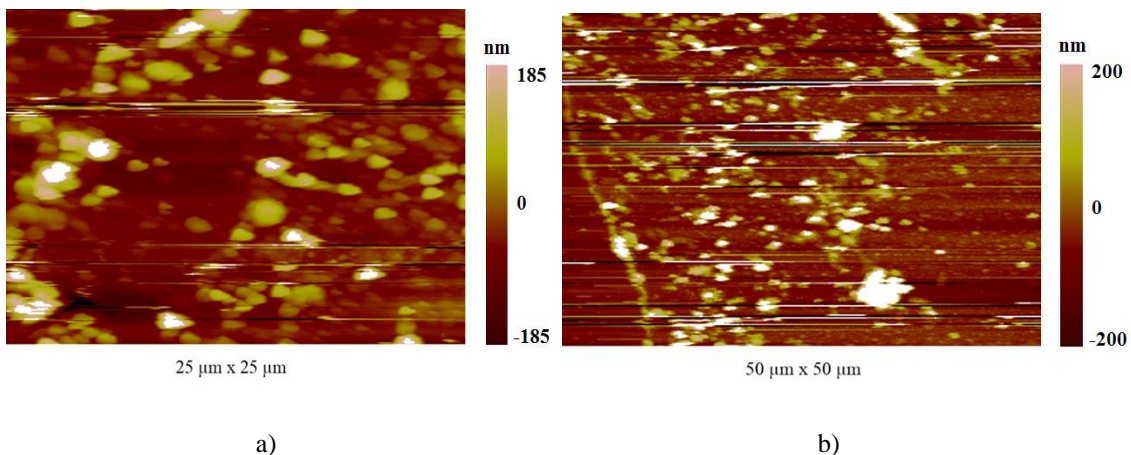


Figura 5.2. Imagem por AFM da topografia da amostra de filme fino de WS_2 , numa região quadrada de a) 25 μm de lado e de b) 50 μm de lado.

5.1.3. Espectroscopia de Raman

A figura 5.3 mostra o gráfico da espectroscopia de Raman da mostra que contém o filme fino de WS_2 .

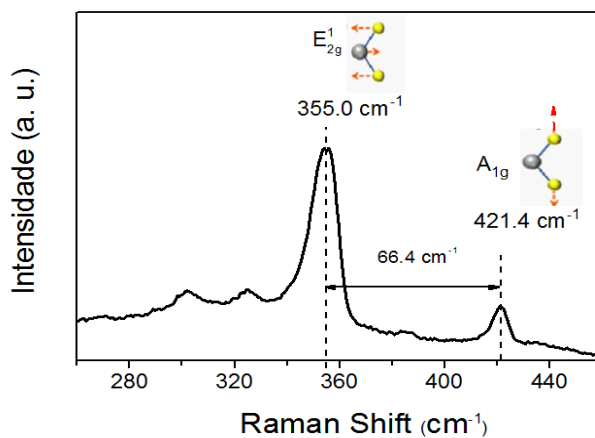


Figura 5.3. Espectro Raman do filme fino de WS_2/SiO_2 . O inset mostra os principais modos vibracionais.

A Figura 5.3 apresenta o espectro Raman do filme fino WS_2/SiO_2 . Duas bandas caracterizam o espectro Raman: a primeira banda E^{1}_{2g} a $355,0\text{ cm}^{-1}$ correspondente a modos vibracionais no plano (*in-plane*) e a segunda a banda A_{1g} a $421,4\text{ cm}^{-1}$ está associada a vibrações fora do plano. A diferença do número de onda entre os modos vibracionais E^{1}_{2g} e A_{1g} é uma medida do número de camadas de WS_2 [115]. O valor obtido para o filme foi de $66,4\text{ cm}^{-1}$ o que, segundo a literatura [115], corresponde a algo entre 1 e 2 camadas de filmes finos de WS_2 .

Portanto, a análise da espectroscopia Raman permite concluir que a amostra usada neste trabalho é composta por um filme fino mono ou bicamada.

5.1.4. Difração de Raios-X em Pó (*Powder X-Ray Diffraction - PXRD*) e Difração de Raios-X em Ângulo Razante (*Low angle X-ray Diffraction - LIXRD*)

A análise da estrutura cristalina do WS_2 na forma em pó e na forma de filme fino foi realizada a partir das técnicas de *PXRD* e *LIXRD* respectivamente.

O resultado da análise *PXRD* da amostra em pó de WS_2 é apresentado na figura 5.4.

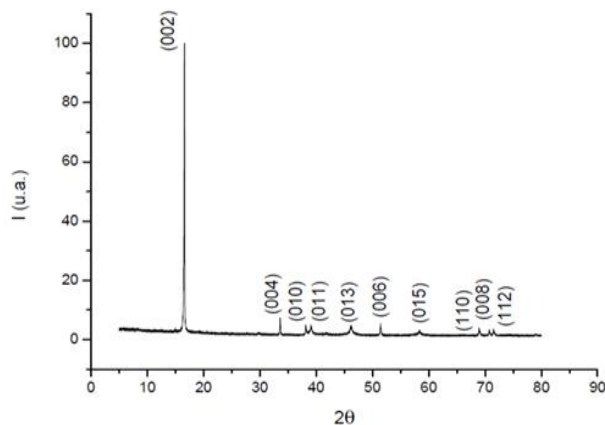


Figura 5.4. *PXRD* de amostra em pó de WS_2 , indicando os picos máximos e os respectivos índices de Miller (h k l).

Os parâmetros cristalográficos das medidas de *PXRD* na amostra em pó de WS_2 foram retirados do arquivo `WS2_bulk.csv` (código do arquivo: `C:\PANalytical\Data Collector\Programs\Yunier\medida2_Ivan_18-07-2018.xrd.mp`, Identifier={FC90E073-

FDCB-46D4-B430-D6E41F60FF8B}) disponível na base de dados cristalográficas do software instalado no difratômetro de Raio X:

- Sistema Cristalino: Hexagonal.
- a (Å): 3.1540.
- b (Å): 3.1540.
- c (Å): 12.3600.
- Alpha (°): 90.0000.
- Beta (°): 90.0000.
- Gamma (°): 120.0000.

A figura 5.5 apresenta o padrão de Difração de Raios-X em Ângulo Rasante (*Low angle X-ray Diffraction - LIXRD*) da amostra WS_2 na forma de filme fino. Os picos para 2θ igual a $16,8^\circ$ ($hkl=002$) e $41,9^\circ$ ($hkl=100$) concordaram com a literatura.

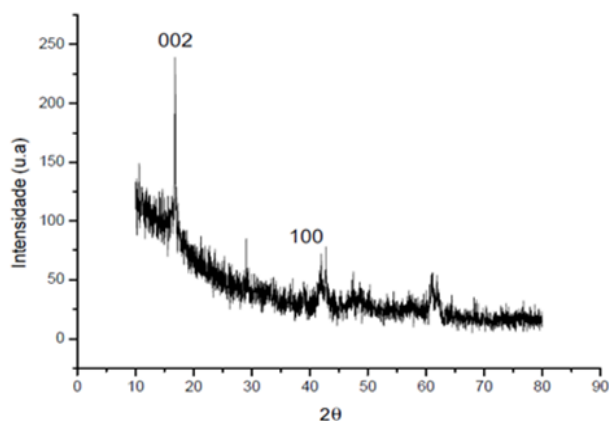


Figura 5.5. *LIXRD* da amostra com filme fino de WS_2 , indicando os picos máximos principais.

A figura 5.5 mostra o difratograma resultante do *LIXRD* da amostra com filme fino de WS_2 . O *LIXRD* do filme fino de WS_2 está caracterizado por um pico intenso com índice de Miller (002): esse resultado pode ser considerado como uma evidência de um crescimento epitaxial - ou seja, uma camada sobre a outra de maneira ordenada - das nanopaleas de WS_2 com uma orientação preferencial com os planos (002) paralelos à superfície do substrato.

5.2. Spintrônica

Nesta seção apresentaremos resultados de medidas de *spin pumping* (SPE) e efeito Seebeck de spin (SSE). Ressaltamos que as medidas de SPE foram realizadas na Universidade Federal de Santa Maria – RS. Pretendemos investigar a influência da camada de WS₂ nos efeitos SPE e SSE. Dessa forma, faremos uma análise comparativa entre os efeitos na bicamada Pd(10 nm)/Py(10 nm), doravante chamada de Pd/Py, e os mesmos efeitos quando essa bicamada está depositada sobre o filme de WS₂, formando a tricamada WS₂/Pd/Py.

5.2.1. Spin Pumping

Para investigar o efeito de spin pumping foram realizadas medidas utilizando um aparato do tipo *stripline*, onde o campo de rf, h_{rf} , aplicado no plano da amostra é produzido por uma tira de cobre condutora, em três amostras diferentes: i) monocamada Py(10 nm), ii) bicamada Pd(10 nm)/Py(10 nm) e iii) tricamada WS₂/Pd(10 nm)/Py(10 nm). Ambas amostras foram crescidas sobre um substrato de SiO₂.

Para cada uma das amostras, foram feitas medidas da tensão V_{SPE} em função do campo magnético H , para diversas frequências de micro-ondas, com o intuito de extrair os parâmetros largura de linha ΔH e campo de ressonância H_r necessários para calcular θ_{SH} . Os gráficos da figura 5.6 mostram a evolução de V_{SPE} vs H com a frequência para cada uma das amostras. Pode-se observar que existe um alargamento da largura de linha à medida que as camadas adjacentes NM são agregadas, tal que $\Delta H_{Py} < \Delta H_{Pd/Py} < \Delta H_{WS_2/Pd/Py}$ devido ao fato de que a corrente de spin produzida pelo *spin pumping* carrega momento angular para fora da camada de Py [66]. Além disso, observa-se uma diminuição nos valores de tensão de pico V_{SPE} , associada ao aumento da espessura do filme e às perdas de J_S na(s) camada(s) NM, indicando que o WS₂ tem contribuição efetiva nesse processo de conversão de corrente.

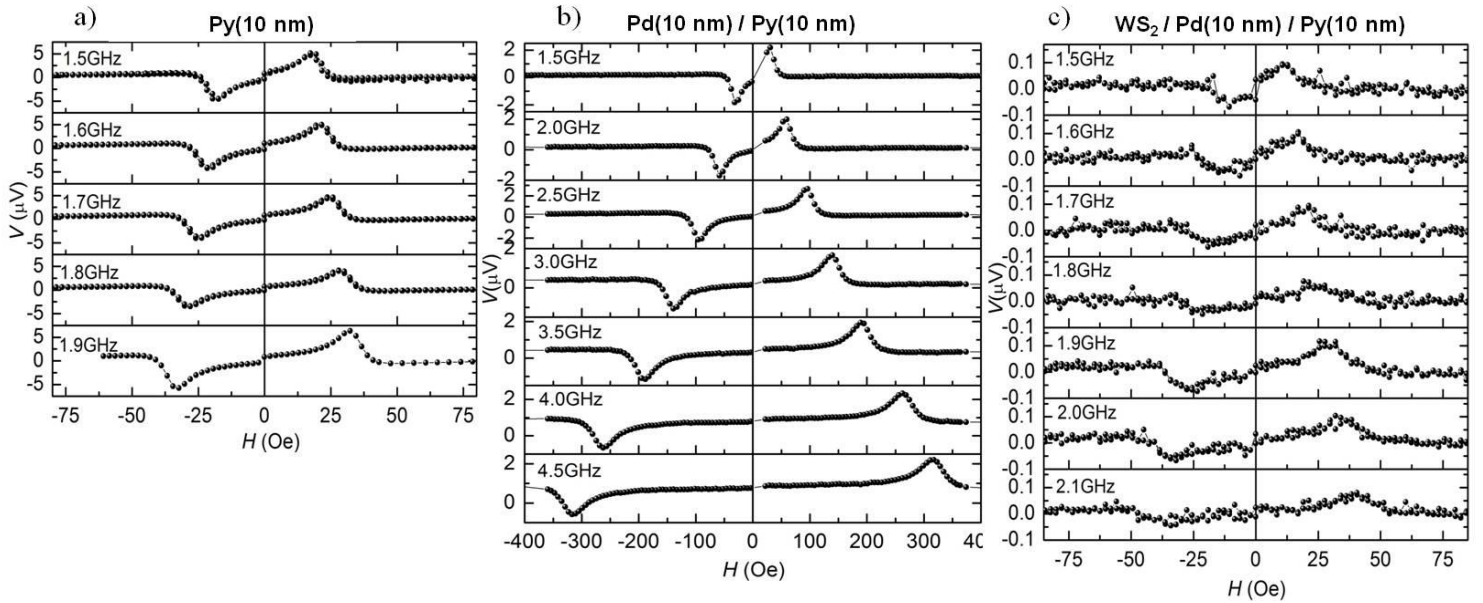


Figura 5.6. Tensão ISHE V_{SPE} em função do campo magnético aplicado para diversos valores de frequência de ressonância para as amostras a) $Py(10\text{ nm})$, b) $Pd(10\text{ nm})/Py(10\text{ nm})$ e c) $WS_2/Pd(10\text{ nm})/Py(10\text{ nm})$.

Tomando a parte para $H > 0$, fez-se um ajuste dos dados experimentais utilizando a função Lorentziana:

$$L(H - H_r) = \Delta H^2 / [(H - H_r)^2 + \Delta H^2] \quad (5.1)$$

para obter os valores de largura de linha ΔH e campo de ressonância H_r que melhor representam os dados. Este procedimento foi feito para cada uma das frequências aplicadas e em todas as amostras. A figura 5.7 mostra este ajuste na amostra Pd/Py para uma frequência $\omega = 2,5\text{ GHz}$, com $\Delta H_{Pd/Py} = 14,9\text{ Oe}$, como exemplo. Para esta mesma frequência, obtemos $\Delta H_{WS_2/Pd/Py} = 18,2\text{ Oe}$, enquanto que para amostra de Py puro temos $\Delta H_{Py} = 5,6\text{ Oe}$ para $\omega = 1,9\text{ GHz}$. Admitiu-se esse valor de ΔH_{Py} como valor de referência para análises futuras. Como se buscava investigar a influência da camada de WS_2 no SPE, se fez uma análise da variação da largura de linha ΔH em função da frequência ω , como mostra a figura 5.8, e uma análise da variação da frequência ω em função do campo de ressonância H_r , mostrada a figura 5.9.

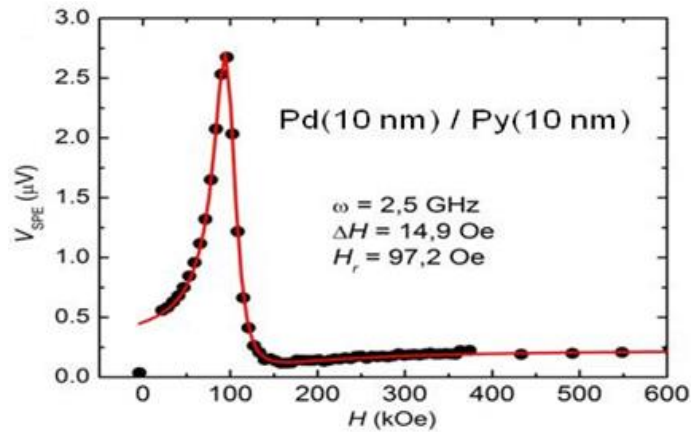


Figura 5.7. Medida de spin pumping mostrando a tensão ISHE, V_{SPE} , em função do campo magnético aplicado da amostra $\text{Pd}(10 \text{ nm})/\text{Py}(10 \text{ nm})$ a uma frequência de $\omega = 2,5 \text{ GHz}$. O pico representa a ressonância.

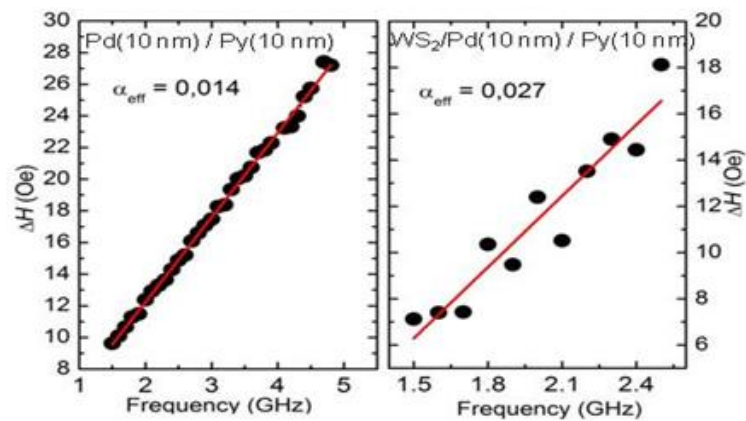


Figura 5.8. Variação da largura de linha ΔH em função da frequência de ω para as amostras $\text{Pd}(10 \text{ nm})/\text{Py}(10 \text{ nm})$ e $\text{WS}_2/\text{Pd}(10 \text{ nm})/\text{Py}(10 \text{ nm})$.

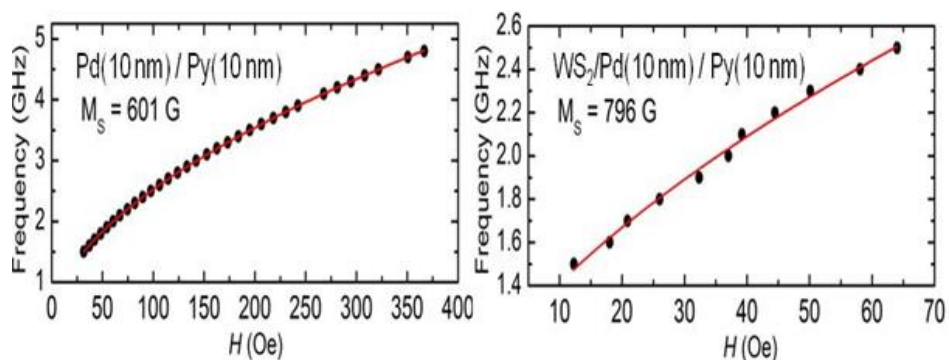


Figura 5.9 Frequência de ressonância *versus* o valor do campo para a tensão de pico para as amostras $\text{Pd}(10 \text{ nm})/\text{Py}(10 \text{ nm})$ e $\text{WS}_2/\text{Pd}(10 \text{ nm})/\text{Py}(10 \text{ nm})$. As linhas são ajustes dados pela equação de Kittel.

A partir dos dados da figura 5.8, fazendo-se um ajuste através da relação linear:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \frac{2\pi\alpha}{\gamma} \omega \quad (5.2)$$

onde γ é a razão giromagnética, foram obtidos os valores do parâmetro adimensional de amortecimento efetivo (*damping*), $\alpha_{PdPy} = 0,014$ e $\alpha_{WS_2PdPy} = 0,027$. Para um sistema FM cuja dinâmica de magnetização é governada pela equação clássica de Landau-Lifshitz-Gilbert (equação 2.15), e considerando o amortecimento de Gilbert como o único amortecimento intrínseco, a largura de linha ΔH dependerá linearmente da frequência de micro-ondas. Este amortecimento está relacionado às interações entre os momentos magnéticos vizinhos. Podemos observar que $\alpha_{WS_2PdPy} \approx 2 \cdot \alpha_{PdPy}$ indicando que a interação com a camada WS_2 faz aumentar expressivamente esse amortecimento, corroborando com a diminuição no sinal de V_{SPE} observada na figura 5.6. c).

Utilizando a formula de Kittel, $\omega = \gamma(H_r^2 + H_r 4\pi M_{eff})^{1/2}$, que descreve o comportamento da frequência de ressonância em termos do campo de ressonância H_r , podemos determinar a magnetização de saturação efetiva de cada amostra, sendo $M_{PdPy} = 601$ Oe e $M_{WS_2PdPy} = 796$ Oe. É importante ressaltar que a magnetização de saturação para o filme de Py puro é da ordem de $M_{Py} \approx 850$ Oe. Portanto, é possível que o Pd esteja contribuindo com algum efeito de polarização.

Na seção 5.2.3 utilizaremos os dados aqui obtidos para determinar o valor do ângulo Hall de spin θ_{SH} .

5.2.2. Efeito Seebeck de Spin

O módulo peltier, que se encontrava no interior de um porta-amostra, foi alimentado com corrente elétrica, resultando num gradiente de temperatura ∇T entre as faces superior e inferior do módulo peltier. Esse gradiente de temperatura era então transmitido para a amostra, que se encontrava entre a face inferior do peltier e a superfície do porta-amostra. Se buscava a detecção da tensão V_{ISHE} , como resultado do aparecimento da corrente de carga (\vec{J}_C) nos extremos da amostra, em direção perpendicular à corrente de spin (\vec{J}_S) gerada na camada ferromagnética (FM) da amostra (Permalloy) e ao gradiente de temperatura ∇T criado no peltier, conforme a equação de Takahashi-Maekawa: $\vec{J}_C = \left(\frac{2e}{\hbar}\right) \theta_{SH} (\vec{J}_S \times \vec{\sigma})$ ou $\vec{J}_S = \left(\frac{\hbar}{2e}\right) \theta_{SH} (\vec{\sigma} \times \vec{J}_C)$.

As medidas de SSE confirmam as propriedades de conversão de corrente de spin em corrente de carga e o aumento no termo de *damping* da amostra $WS_2/Pd/Py$. Os experimentos foram realizados na configuração longitudinal (LSSE) como esboçado na Fig. 5.10 a). Como mencionado anteriormente, no LSSE a tricamada $WS_2/Pd/Py$ é submetida a uma temperatura de gradiente normal ao plano. Um módulo peltier comercial com área menor que a superfície da amostra é usado para aquecer ou resfriar o lado da camada metálica, enquanto o outro lado da amostra está em contato térmico com um bloco de cobre mantido à temperatura ambiente. Note-se que enquanto no SPE a corrente de spin sempre flui do Py para o Pd, no SSE a direção depende dos sinais do gradiente, bem como do coeficiente C_s .

A Figura 5.10 b) mostra os dados da tensão LSSE (V_{SSE}) obtidos para a amostra $WS_2/Pd/Py$ em função da diferença de temperatura mantendo o campo fixado em $H = +0,8$ kOe (pontos pretos) e $H = -0,8$ kOe (pontos vermelhos). As linhas tracejadas são guias para os olhos e não representam nenhum ajuste. ΔT positivo significa que a superfície da amostra é mais quente que a base de cobre. O campo magnético H é aplicado perpendicularmente à dimensão longa da amostra, conforme esboçado na figura. 5.10 a). A mudança no sinal da tensão com a inversão da direção do campo é devida à mudança no sinal da polarização do spin. Observamos também que a tensão SSE diminui à medida que diminui a diferença de temperatura ΔT .

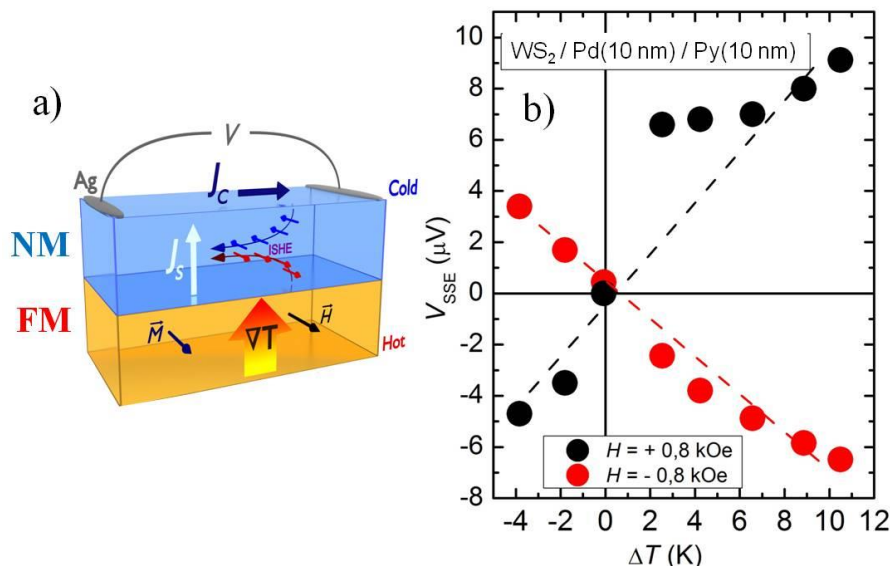


Figura 5.10. a) Ilustração esquemática da estrutura usada para medir o efeito Seebeck de spin. b) Gráfico da V_{SSE} em função da diferença de temperatura ΔT aplicada na amostra $WS_2/Pd(10\text{ nm})/Py(10\text{ nm})$ para campos magnéticos $H = \pm 0,8$ kOe. As linhas tracejadas são guia para os olhos.

A corrente de carga gerada pela conversão da corrente de spin injetada por SSE tem o mesmo comportamento da corrente de carga gerada pela conversão da corrente de spin injetada pela SPE. Como as $V_{SSE} \propto J_{C(SSE)} \propto J_{S(SSE)}$, e $J_S(0) = -C_s \rho g_{eff}^{\uparrow\downarrow} \nabla_y T$, a tensão SSE deve variar linearmente com a temperatura e altera o sinal com a inversão de campo. Entretanto, podemos observar pequenas variações nesse comportamento. Isso pode ser justificado pela contribuição da camada de WS₂, quando parte de $J_{S(SSE)}$ produzida no Py é “absorvida” por ela. Isso confirma que a camada de WS₂ tem grande potencialidade para o uso em aplicações tecnológicas.

5.2.3. Ângulo Hall de Spin

Para determinar os valores do ângulo Hall de spin (θ_{SH}) da amostra WS₂/Pd/Py, a partir dos dados de SPE e SSE, usamos o mesmo procedimento usado na Ref. [116]. Primeiramente, vamos discutir o caso da SPE, no qual a tensão é dada pela Ref. [117]

$$V_{SPE} = \left(\frac{1}{4}\right) R w \lambda_{sd} e \theta_{SH} f g_{eff}^{\uparrow\downarrow} p_{xz} \tanh\left(\frac{t}{2\lambda_{sd}}\right) \left(\frac{h_{rf}}{\Delta H}\right)^2, \quad (5.3)$$

onde R , t , w e λ_{sd} são a resistência, espessura, a largura e comprimento de difusão de spin da camada Pd, respectivamente. Os outros parâmetros f , $g_{eff}^{\uparrow\downarrow}$, p_{xz} , h_{rf} e ΔH , são, respectivamente, frequência, condutância de mistura de spin efetiva, elipticidade da precessão de magnetização, campo rf e largura de linha FMR. A condutância da mistura de spin efetiva é dada por $g_{eff}^{\uparrow\downarrow} = (4\pi M_S t_{coh} / \hbar \omega) \delta H$, onde δH é a largura de linha FMR adicional devido ao processo de spin pumping e t_{coh} é um comprimento de coerência para filmes FM espessos, conforme definido na ref. [66]. Como t_{coh} é um parâmetro que depende das propriedades intrínsecas da camada FM, $g_{eff}^{\uparrow\downarrow}$ do WS₂/Pd/Py é determinado pela comparação do alargamento de linha do Pd/Py. Dessa forma,

$$\frac{g_{eff}^{\uparrow\downarrow}(Pd/Py)}{g_{eff}^{\uparrow\downarrow}(WS_2/Pd/Py)} = \frac{\delta H_{Pd/Py}}{\delta H_{WS_2/Pd/Py}}, \quad (5.4)$$

onde $g_{eff}^{\uparrow\downarrow}(YIG/Pt)$ é conhecido da literatura em torno de 10^{14} cm^{-2} [117]. Como o alargamento de linha adicional observado em Pd/Py em comparação com o filme de Py é $\delta H = 2,66 \text{ Oe}$ a 2,5 GHz, e o alargamento de linha adicional de WS₂/Pd/Py é $\delta H = 3,25 \text{ Oe}$, o valor da condutância da mistura de spin é $g_{eff}^{\uparrow\downarrow}(WS_2/Pd/Py) \approx 2,8 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Usando os seguintes parâmetros: $w = 0,30 \text{ cm}$, $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$, $f = 2,5 \times 10^9 \text{ Hz}$, $p_{xz} = 0,3$, $(h_{rf}/\Delta H)^2 = 3,7 \times 10^{-4}$, a corrente ISHE, a partir da Eq. (2.20) é dada por,

$$I_{SPE} = \frac{V_{SPE}}{R} = 94,2753 \times \lambda_{sd} \times \theta_{SH} \times \tanh\left(\frac{t}{2\lambda_{sd}}\right) \quad (5.5)$$

Levando em conta que para a tricamada WS₂/Pd/Py, $R = 31 \Omega$, $V_{SPE}^{pico} = 0,083 \mu V$, obtemos

$$\left[\lambda_{sd} \times \theta_{SH} \tanh\left(\frac{t}{2\lambda_{sd}}\right) \right]_{SPE} \cong 2.84 \times 10^{-11} \text{ cm}. \quad (5.6)$$

Agora vamos discutir o caso SSE, em que a equação para V_{SSE} é dada pela equação (11) de Ref [109],

$$V_{SSE} = -F_P R w \frac{2e}{\hbar} \lambda_{sd} \theta_{SH} g_{eff}^{\uparrow\downarrow} C_s \rho \tanh\left(\frac{t}{2\lambda_{sd}}\right) \nabla_y T \cos \phi \quad (5.7)$$

onde, λ_{sd} , R , t e w , respectivamente, são o comprimento de difusão do spin, a resistência, espessura e largura da camada Pd, $\phi = 0$ é o ângulo no plano entre a direção do campo aplicado e a direção transversal ao maior comprimento da camada. O fator F_P é introduzido para levar em consideração a fração de superfície coberta pelo módulo Peltier usado para gerar o gradiente de temperatura $\nabla_y T$.

Assim, $F_P \cong 4/10$. $C_s = 3.3 \times 10^{-24} \text{ erg.cm}^{-1}K^{-1}$ é um coeficiente que depende dos parâmetros do material, temperatura e intensidade do campo aplicado e ρ é um fator que representa o efeito da espessura finita da camada FM [117] e $\rho \approx 1$ para $t_{Pd} \gg \lambda_{sd}$.

$$I_{SSE} = \frac{V_{SSE}}{R \times F_P} = 4.180 \times \lambda_{sd} \times \theta_{SH} \times \tanh\left(\frac{t}{2\lambda_{sd}}\right) \quad (5.8)$$

Usando os dados obtidos da medida SSE para a tricamada WS₂/Pd/Py, $R = 31 \Omega$, $V_{SSE}^{pico} = 9,1 \mu V$, para $\Delta T = +10,5 \text{ K}$, que corresponde a um gradiente de temperatura de $\nabla T = 210 \text{ K/cm}$, obtemos a partir da Eq. (5.8):

$$\left[\lambda_{sd} \times \theta_{SH} \tanh\left(\frac{t}{2\lambda_{sd}}\right) \right]_{SSE} \cong 2.95 \times 10^{-11} \text{ cm}. \quad (5.9)$$

As equações (5.6) e (5.9) mostram que a quantidade física $\lambda_{sd} \times \theta_{SH} \tanh\left(\frac{t}{2\lambda_{sd}}\right)$, obtida por meio de duas técnicas diferentes, SPE e SSE, possuem valores muito próximos para a tricamada WS₂/Pd/Py. Com este resultado, podemos afirmar que a análise realizada acima está correta e pode ser usada para obter essa quantidade.

Como o ângulo Hall de spin e o comprimento de difusão de spin são quantidades intrínsecas do Pd/Py sobre o WS₂, seus valores podem ser obtidos conduzindo a análise acima para amostras com diferentes espessuras. Como θ_{SH} e λ_{sd} são constantes, a quantidade $\lambda_{sd} \times \theta_{SH} \tanh\left(\frac{t}{2\lambda_{sd}}\right)$ varia em função das espessuras de Pd. A dependência

dos dados para esta quantidade em função de t_{Pd} deve ter um comportamento linear inicial com o aumento da espessura até atingir a saturação para espessuras maiores que o comprimento de difusão de spin λ_{sd} . Fazendo uma análise por mínimos quadrados é possível obter os melhores valores de θ_{SH} e λ_{sd} que se ajustam aos dados experimentais [66].

Neste trabalho, porém, por limitações técnicas relacionadas à técnica do *Sputtering*, não se fabricou amostras com diferentes espessuras da camada de Pd. Entretanto, o valor de θ_{SH} pode ser estimado conhecendo-se λ_{sd} . Para esse tipo de amostra, valores típicos para o comprimento de difusão são da ordem de $\lambda_{sd} \approx 2$ nm. Utilizando esse valor e os dados das equações (5.6) e (5.9), obtemos $\theta_{SH} \cong 0,015$. Este valor está de acordo com outras amostras similares encontradas na literatura [115, 116], e acima de certas faixas de valores para outros materiais como o ouro ($\theta_{SH}(\text{Au}) = 0,16\%$ a 11,3%) e a platina ($\theta_{SH}(\text{Pt}) = 0,37\%$ a 11%) [117].

Com esta investigação, pudemos mostrar que o WS_2 pode ser usado em dispositivos para converter de corrente de spin em corrente de carga. Usamos duas técnicas experimentais diferentes para injetar corrente de spin pura da FM na camada NM. Por meio do efeito Hall de spin inverso, a corrente de spin é convertida em corrente de carga que é medida diretamente a partir da tensão ISHE. Com o valor estimado de $\theta_{SH} \cong 0,015$, vemos que o material WS_2 pode ser usado como potencial detector de spin para novas aplicações em spintrônica.

6. CONCLUSÕES

No presente trabalho foram estudadas propriedades de spintrônica, tais como *spin pumping* (SPE) e o efeito Seebeck de spin longitudinal (LSSE) em filmes finos de dissulfeto de tungstênio (WS_2).

Os resultados obtidos para o LSSE e SPE neste trabalho concordaram com a literatura científica sobre o assunto, tanto no que se refere à caracterização estrutural da amostra que contém o filme fino de dissulfeto de tungstênio (WS_2) por diversas técnicas – como difração de raio X normal, difração de raio X em ângulo razante, espectroscopia de Raman e microscopia de força atômica – como no que se refere aos efeitos spintrônicos do LSSE e do SPE.

É possível concluir que os efeitos spintrônicos podem ser detectados e analisados por meio da combinação de diversos parâmetros experimentais envolvidos na pesquisa no campo da spintrônica, como a tensão ISHE (V_{ISHE}) nos extremos das amostras, a variação de temperatura (ΔT) aplicada no módulo peltier, e a corrente elétrica (I) aplicada no peltier, a resistência da amostra e o campo magnético, bem como sua variação, aplicado na amostra, e também os parâmetros relacionados à dinâmica da magnetização na condição de ressonância ferromagnética. Medindo a corrente ISHE nas amostras obteve-se o ângulo Hall de spin (θ_{SH}) para a tricamada $WS_2/Pd/NiFe$, com o valor de $\theta_{SH} = 0,015$.

Com este estudo, se mostrou que o filme de WS_2 tem contribuição significativa para corrente de spin, pois o termo de amortecimento α é aproximadamente o dobro comparado ao da amostra sem WS_2 . Isso indica que a corrente de spin está sendo difundida pela camada de WS_2 .

Como perspectivas futuras, é importante fazer um estudo sistemático variando-se as espessuras do metal não magnético, neste caso o Pd, para entender melhor a difusão de corrente de spin entre as camadas. Outro ponto interessante para aprimorar esse estudo é fazer uma inversão na ordem de deposição das camadas, depositando-se inicialmente Py, em seguida WS_2 e por fim a camada NM.

Portanto, podemos concluir que o estudo desses semicondutores bidimensionais do tipo TMD demonstra grande potencialidade em spintrônica, abrindo novas linhas de pesquisa tanto em física básica quanto aplicada.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Van Noorden. "Science behind your hard drive scoops physics Nobel". *Chemistryworld*, 2007. Disponível em: <<https://www.chemistryworld.com/news/science-behind-your-hard-drive-scoops-physics-nobel/3003526.article>>.
- [2] Li, Y., Long, S., Liu, Q., Lü, H., Liu, S., Liu, M. (5.4011), "An overview of resistive random access memory devices". *Chinese Science Bulletin*, vol. 56, n° 28-29, p. 3072–3078, out. 2011.
- [3] Ohno, H., Stiles, M.D., Dieny, B., "Spintronics". *Proc IEEE Inst Electr Electron Eng*. vol. 104, n° 10, p. 1782–1786, Out. 2016.
- [4] Uchida, K., Adachi, H., Ota, T., Nakayama, H., Maekawa, S., Saitoh, E., "Observation of longitudinal spin-Seebeck effect in magnetic insulators". *Applied Physics Letters*, vol. 97, n° 17, p. 172505, out. 2010.
- [5] Rashba, Emmanuel I. "Spin–orbit coupling goes global". *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 28, p. 42, 2016.
- [6] Tannenwald, P. E., Seavey, Jr., M. H., "Ferromagnetic Resonance in Thin Films of Permalloy". *Phys. Rev.*, vol. 105, n° 02, p. 377-378, jan. 1957.
- [7] Arumugam, K., Shaw, M. C., Mague, J. T., Bill, E., Sproules, S., Donahue, J. P.. "Long-Range Spin Coupling: A Tetrakisphosphine-Bridged Palladium Dimer". *Inorg. Chem.*, vol. 50, n° 7, p. 2995-3002, 2011.
- [8] Miao, B. F., Huang, S. Y., Qu, D., & Chien, C. L., "Inverse Spin Hall Effect in a Ferromagnetic Metal", *Physical Review Letters*, vol. 111, n° 6, p. 066602, ago. 2013.
- [9] Uchida, K., Takahashi, S., Harii K., Ieda, J., Koshibae, W., Ando, K., Maekawa, S., Saitoh, E., "Observation of the spin Seebeck effect", *Nature*, vol. 455, n° 7214, p. 778-81, out. 2008.
- [10] Zibouche, N., Kuc, A., Musfeldt, J., Heine, T. "Transition-metal dichalcogenides for spintronic applications". *Annalen Der Physik*, vol. 526, n° 9-10, p. 395–401, Aug. 2014.
- [11] Hryniewicz, T., Sienicki, W., "Preparation and properties of tungsten disulphide polycrystalline thin films intercalated with guest atoms". *Materials Chemistry and Physics*, vol. 44, n° 3, p. 211-214, jun. 1996.
- [12] Dharma, B. E. et al., "Effects of Spin-Orbit Coupling on the Electronic and Excitonic Structures of Monolayer WS₂", *Materials Science Forum*, vol. 966, pp. 48-53, 2019.
- [13] Ulutas, C., Guneri, E., Kirmizigul, F., Altindemir, G., Gode, F., Gumus, C., "γ-MnS thin films prepared by chemical bath deposition: Effect of bath temperature on their physical properties". *Materials Chemistry and Physics*, vol. 138, n° 2–3, p. 817-822, mar. 2013.
- [14] Gopalakrishna, D., Vijayalakshmi, K., Ravidhas, C., "Effect of annealing on the properties of nanostructured CuO thin films for enhanced ethanol sensitivity". *Ceramics International*, vol. 39, n° 7, p. 7685-7691, set. 2013.
- [15] Hankare, P. P., Manikshete, A. H., Sathe, D. J., Chate, P. A., "WS₂ thin films: Optoelectronic characterization". *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 479, n° 1, p. 657-660. jun. 2009.
- [16] Sumathi, P., Chandrasekaran, J., Muthukrishnan, S., "Properties of WS₂ thin films in spray pyrolysis". *International Journal Of Advance Research And Innovative Ideas In Education*, vol. 4, n° 4, p. 2012-2016, jun. 2018.
- [17] Zhao, X., Xia, C., Dai, X-Q, Wang, T., "Electronic and magnetic properties of X-doped (X=Ni, Pd, Pt) WS₂ monolayer". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 414, p. 45-48, set. 2016.
- [18] Collins, A. T., "The Fermi level in diamond". *Journal of Physics*, vol. 14, n° 14, mar. 2002.

- [19] Morrish, R., Haak, T., Wolden, C. A., “Low-Temperature Synthesis of n-Type WS₂ Thin Films via H₂S Plasma Sulfurization of WO₃”. *Chem. Mater.*, 2014, vol. 26, n° 13, p. 3986–3992, 2014.
- [20] Chung, J.-W., Dai, Z., Ohuchi, F. S. “WS₂ thin films by metal organic chemical vapor deposition”. *Journal of Crystal Growth*, vol. 186, n° 1–2, p. 137–150, mar. 1998.
- [21] Mao, X., Xu, Y., Xue, Q., Wang, W., Gao, D., “Ferromagnetism in exfoliated tungsten disulfide nanosheets”, *Nanoscale Research Letters*, vol. 8, n° 1, p. 430, 2013.
- [22] Shabbir, B., Nadeem, M., Dai, Z., Fuhrer, M., Xue, Q.-K., Wang, X., Bao, Q. “Long Range Intrinsic Ferromagnetism in Two Dimensional Materials and Dissipationless Future Technologies”. Disponível em: <<https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1810/1810.09053.pdf>>.
- [23] Min, K.-A., Cha, J., Cho, K., Hong, S., “Ferromagnetic contact between Ni and MoX₂ (X = S, Se, or Te) with Fermi-level pinning”. *2D Materials*, vol. 4, n° 2, p. 024006, 2017.
- [24] Nowakowski, K., van Bremen, R., Zandvliet, H., Bampoulis, P., “Control of the Metal/TMDC Contact Properties Using 2-Dimensional Buffer Layers”, *Nanoscale*, vol. 11, n° 12, p. 1-10, fev. 2019.
- [25] Ulstrup, S., Katoch, J., Koch, R. J., Schwarz, D., Singh, S., McCreary, K. M., Jozwiak, C., “Spatially Resolved Electronic Properties of Single-Layer WS₂ on Transition Metal Oxides”. *ACS Nano*, vol. 10, n° 11, p. 10058–10067, out. 2016.
- [26] MAXWELL, James Clerk. *A Treatise on Electricity and Magnetism*, vol. 2. Ed. Cambridge Press. Nova Iorque: 2010, p. 5-7.
- [27] GERLACH, W. e STERN, O. *Der experimentelle Nachweis des magnetischen Moments des Silberatoms*, *Zeitschrift für Physik*, vol. 8, p. 110-111, 1921.
- [28] Napolitano, Jim, Sakurai, J. J. *Modern Quantum Mechanics*. 2 ed. Ed. Pearson. London: 2011, p. 4.
- [29] NUSSENZVEIG, Herch Moysés. *Curso de Física Básica, volume 3: eletromagnetismo*. 2 ed. Ed. Blucher. São Paulo: 2015, p. 24, 50.
- [30] Takeuchi, A., Hosono, K., Tataru, G., “Spin-charge conversion via the Rashba spin-orbit interaction in spin pumping systems”. *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 200, n° 6, p. 062031, 2010.
- [31] Takayama, A., Sato, T., Souma, S., Takahashi, T., “Rashba effect of bismuth thin film on silicon studied by spin-resolved ARPES. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*”, vol. 201, p. 105–109, 2015.
- [32] Ghiasi, T. S., Kaverzin, A. A., Blah, P. J., van Wees, B. J., “Charge-to-Spin Conversion by the Rashba-Edelstein Effect in 2D van der Waals Heterostructures up to Room Temperature”. arXiv:1905.01371 [cond-mat.mes-hall], 2019.
- [33] Eriksson, G., Nyström, H., “Theoretical understanding and calculation of the Edelstein effect”. Disponível em: <<http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:1109807/FULLTEXT01.pdf>>.
- [34] Edelstein, V. M., *Solid State Commun.* vol. 73, n° 3, p. 233-235, jan. 1990.
- [35] Wannier, G. H., “Wave Functions and Effective Hamiltonian for Bloch Electrons in an Electric Field”, *Physical Review*, vol. 117, n° 2, p. 432-439, jan. 1960.
- [36] Ivchenko, E. L., Pikus, G. E., “New photogalvanic effect in gyrotropic crystals”, *Jetp Lett*, vol. 27, n° 11, p. 604–608, jun. 1978.
- [37] Ganichev, S. D., *et al.*, “Spin-galvanic effect”, *Nature*, vol. 417, n° 6885, p. 153–156, mai. 2002.

- [38] Rojas-Sánchez, J. –C. *et al.*, “Spin-to-charge conversion using Rashba coupling at the interface between non-magnetic materials”, *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 3944, dez. 2013.
- [39] Xu, M. *et al.*, “Inverse Edelstein effect induced by magnon - phonon coupling”, *Phys. Rev. B*, vol. 97, p. 180301, mai. 2018.
- [40] Song, Q. *et al.*, “Observation of inverse Edelstein effect in Rashba-split 2DEG between SrTiO₃ and LaAlO₃ at room temperature”, *Science Advances*, vol. 3, n° 3, p. 1602312, mar. 2017.
- [41] Geng, H. *et al.*, “Theory of Inverse Edelstein Effect of The Surface States of A Topological Insulator”, *Scientific Reports*, vol. 7, n° 3755, 2017.
- [42] Behnia, K., Aubin, H., “Nernst effect in metals and superconductors: a review of concepts and experiments”, *Rep. Prog. Phys.*, vol. 79, p. 046502, 2016.
- [43] Wells, J. *et al.*, “Combined anomalous Nernst effect and thermography studies of ultrathin CoFeB/Pt Nanowires”, *AIP Advances*, vol. 7, p. 055904, 2017.
- [44] Mizuguchi, M., Ohata, S., Uchida, K., Saitoh, E., Takanashi, K., “Anomalous Nernst Effect in an L10-Ordered Epitaxial FePt Thin Film”, *Applied Physics Express*, vol. 5, p. 093002, 2012.
- [45] Valenzuela, S. O., Tinkham, M., “Direct electronic measurement of the spin Hall effect”. *Nature*, vol. 442, n° 7099, p. 176–179, 2006.
- [46] Ando, K., Takahashi, S., Ieda, J., Kajiwara, Y., Nakayama, H., Yoshino, T., Saitoh, E. (5.4011). “Inverse spin-Hall effect induced by spin pumping in metallic system”. *Journal of Applied Physics*, vol. 109, n° 10, p. 103913.
- [47] Dyakonov, M. I., Perel, V. I. “Possibility of orienting electron spins with current”. *JETP Lett.* vol. 13, p. 467–469, 1971.
- [48] Azevedo, A., Vilela Leão, L. H., Rodriguez-Suarez, R. L., Oliveira, A. B., Rezende, S. M., “dc effect in ferromagnetic resonance: Evidence of the spin-pumping effect?”, *Journal of Applied Physics*, vol. 97, n° 10, p. 10C715, mai. 2005.
- [49] Valenzuela, S. O., Tinkham, M., “Direct electronic measurement of the spin Hall effect”, *Nature*, vol. 442, p. 176–179, 2006.
- [50] Saitoh, E., Ueda, M., Miyajima, H., Tatara, G., “Conversion of spin current into charge current at room temperature: Inverse spin-Hall effect”. *Applied Physics Letters*, vol. 88, n° 18, p. 182509, mai. 2006.
- [51] Kimura, T., Otani, Y., Sato, T., Takahashi, S., Maekawa, S. “Room-temperature reversible spin Hall effect”. *Phys. Rev. Lett.* vol. 98, p. 156601, 2007.
- [52] Seki, T. *et al.*, “Giant spin Hall effect in perpendicularly spin-polarized FePt/Au devices”. *Nature Mater.*, vol. 7, p. 125–129, 2008.
- [53] Takahashi, S., Maekawa, S., “Spin current, spin accumulation and spin Hall effect”, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 9, n° 1, p. 14105, jan. 2008.
- [54] Dyakonov, M. I. (Ed.). (5.4008). “Spin Physics in Semiconductors”. *Springer Series in Solid-State Sciences*, p. 211.
- [55] Bakun, A. A., Zakharchenya, B. P., Rogachev, A. A., Tkachuk, M. N., Fleisher, V. G., Pis'ma Z. Eksp. Teor. Fiz. Sov. Phys. *JETP Lett.*, vol. 40, n° 464, p.1293, 1984.

- [56] Mizukami, S., Ando, Y., Miyazaki, T., “The Study on Ferromagnetic Resonance Linewidth for NM/80NiFe/NM (NM = Cu, Ta, Pd and Pt) Films”. *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, n° 2A, p. 580-585, fev. 2001.
- [57] Tserkovnyak, Y., Brataas, A., Bauer, G. E., “Enhanced Gilbert damping in thin ferromagnetic films”. *Physical Review Letters*, vol. 88, n° 11, p. 117601, mar. 2002.
- [58] SANTOS, Obed Alves, “Investigação do processo de spin pumping em bicamadas magnéticas e filmes finos”. *Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco, CCEN, Física, Recife*, p. 40, 2014.
- [59] Rojas-Sánchez, J. -C., Oyarzún, S., Fu, Y., Marty, A., Vergnaud, C., Gambarelli, S., Vila, L., Jamet, M., Ohtsubo, Y., Taleb-Ibrahimi, A., Le Fèvre, P., Bertran, F., Reyren, N., George, J.-M., Fert, A., “Spin to Charge Conversion at Room Temperature by Spin Pumping into a New Type of Topological Insulator: α -Sn Films”. *Phys. Rev. Lett.* vol. 116, p. 096602, mar. 2016.
- [60] Cheng, C., Collet, M., Rojas Sánchez, J.-C., Ivanovskaya, V., Dlubak, B., Seneor, P., Fert, A., Kim, H., Han, G. H., Lee, Y. H., Yang, H., Anane, A., “Direct observation of spin-to-charge conversion in MoS2 monolayer with spin pumping”. Disponível em: <arXiv:1510.03451>.
- [61] Baker, A. A., Figueroa, A. I., Collins-McIntyre, L. J., van der Laan, G., Hesjedala, T., “Spin pumping in Ferromagnet-Topological Insulator-Ferromagnet Heterostructures”. *Sci Rep.*, vol. 5, p. 7907, 2015.
- [62] Yue, J., Jiang, S., Zhang, D., Yuan, H., Wang, Y., Lin, L., Zhai, Y., Du, J., Zhai, H., “The influence of interface on spin pumping effect in Ni80Fe20 /Tb bilayer”. *AIP Advances*, vol. 6, n° 05, p. 056120, mai. 2016.
- [63] Lauer, V., Jungfleisch, M. B., Neb, R., Chumak, A. V., Hillebrands, B., “Improvement of the yttrium iron garnet/platinum interface for spin pumping-based applications”. *International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering - fabrication, properties and applications (OMEE-2014), Lviv, Ukraine*. DOI: 10.1109/OMEE.2014.6912363. Disponível em: <<https://ieeexplore.ieee.org/document/6912363>>.
- [64] Husain, S., Kumar, A., Barwal, V., Behera, N., Akansel, S., Svedlindh, P., Chaudhary, S., “Spin pumping in ion-beam sputtered CO₂FeAl/Mo bilayers: Interfacial Gilbert damping”. *Phys. Rev. B*, vol. 97, p. 064420, fev. 2018.
- [65] Tashiro, T., Takahashi, R., Kajiwara, Y., Ando, K., Nakayama, H., Yoshino, T., Kikuchi, D., Saitoh, E., “Thickness dependence of spin pumping at YIG/Pt interface”. *Spintronics V*, vol. 8461, p. 846106, out. 2012.
- [66] Mendes, J. B. S., Aparecido-Ferreira, A., Holanda, J., Azevedo, A., Rezende, S. M. “Efficient spin to charge current conversion in the 2D semiconductor MoS2 by spin pumping from yttrium iron garnet”. *Appl. Phys. Lett.* vol. 112, p. 242407, jun. 2018.
- [67] Rezende, S. M., Rodríguez-Suárez, R. L., Cunha, R. O., Ortiz, J. C. L., Azevedo, A. “Bulk magnon spin current theory for the longitudinal spin Seebeck effect”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015.
- [68] Chen, G., Dresselhaus, M. S., Dresselhaus, G., Fleurial, J. P. and Caillat, T. “Recent developments in thermoelectric materials”. *International Materials Reviews*, vol. 48, p. 45-66, jul. 2013.

- [69] Takahashi, S., Maekawa, S. “Hall effect induced by a spin-polarized current in superconductors”. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, p. 116601, 2002.
- [70] Tsypliyatyev, O., Kashuba, O., Fal’ko, V. I., “Thermally excited spin current and giant magnetothermopower in metals with embedded ferromagnetic nanoclusters”. *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 132403, 2006.
- [71] Gravier, L., Serrano-Guisan, S., Reuse, F., Ansermet, J.-P. “Thermodynamic description of heat and spin transport in magnetic nanostructures”. *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 024419, 2006.
- [72] Hatami, M., Bauer, G. E. W., Zhang, Q.-F., Kelly, P. J. “Thermal spin-transfer torque in magnetoelectronic devices”. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 066603, 2007.
- [73] Rezende, S. M., Rodríguez-Suárez, R. L., Cunha, R. O., Rodrigues, A. R., Machado, F. L. A., Fonseca Guerra, G. A., Lopez Ortiz, J. C., Azevedo, A. “Magnon spin-current theory for the longitudinal spin-Seebeck effect”, *Phys. Rev. B*, vol. 89, p. 014416, jan. 2014.
- [74] Steven, S., Zhang, -L., Zhang, S., *Phys. Rev. Lett.* vol. 109, p. 096603, 2012.
- [75] Steven, S., Zhang, -L., Zhang, S., *Phys. Rev. B*, vol. 86, p. 214424, 2012.
- [76] Tserkovnyak, Y., et al., “Spin pumping and magnetization dynamics in metallic multilayers”, *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 224403, dez. 2002.
- [77] Tserkovnyak, Y., Brataas, A., Bauer, G. E. W., Halperin, B. I., *Rev. Mod. Phys.*, vol. 77, p. 1375, 2005.
- [78] KITTEL, Charles. *Quantum theory of solids*. 2 ed. Ed. John Wiley & Sons. USA: 1987, p. 49.
- [79] ZIMAN, J. M. *Principle of the Theory of Solids*. 2ª ed. Ed. Cambridge University Press. Nova Iorque: 1995, p. 366.
- [80] Bloch, F., *Z. Physik*, vol. 61, nº 3-4, p. 206-219, mar. 1930.
- [81] Holstein, T., H. Primakoff, H., “Field Dependence of the Intrinsic Domain Magnetization of a Ferromagnet”, *Phys. Rev.* vol. 58, nº 12, p. 1098-113, dez. 1940.
- [82] Dyson, F. J., “General Theory of Spin-Wave Interactions”, *Phys. Rev.* vol. 102, p. 1217, jun. 1956.
- [83] B. N. Brockhouse, “Scattering of Neutrons by Spin Waves in Magnetite”, *Phys. Rev.*, vol. 106, p. 859, jun. 1957.
- [84] Tao, X., Liu, Q., Miao, B., Yu, R., Feng, Z., Sun, L., Ding, H., “Self-consistent determination of spin Hall angle and spin diffusion length in Pt and Pd: The role of the interface spin loss”. *Science Advances*, vol. 4, nº 6, p. 1670, jun. 2018.
- [85] Ebnesajjad, S. “Surface and Material Characterization Techniques”. *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*, p. 31–48, 2011.
- [86] Wenzel, C., Wetzig, K., Thomas, J., Hecker, M., Brückner, W. “Thin Film Preparation and Characterization Technique”. *Metal Based Thin Films for Electronics*, p. 121–203, 2005.
- [87] Yusuf, Y., Azis, R. S., Mustaffa, M. S., “Spin-Coating Technique for Fabricating Nickel Zinc Nanoferrite (Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe₂O₄) Thin Films”. *Coatings and Thin-Film Technologies*, nov. 2018.
- [88] The Nobel Prize in Physics 1986. Disponível em: <<https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1986/summary/>>.
- [89] G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber. “Atomic Force Microscope”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, nº 09, p. 930, mar. 1986.

- [90] Garcia, N., & Binh, V. T. (1992). “van der Waals forces in atomic force microscopy operating in liquids: A spherical-tip model”, *Physical Review B*, vol. 46, nº 12, p. 7946–7948.
- [91] Dynamic Modes for AFM. Nanoscience Instruments. Disponível em: <<https://www.nanoscience.com/techniques/atomic-force-microscopy/dynamic-modes-for-afm/>>.
- [92] Lennard-Jones, J. E. “Cohesion”. *Proceedings of the Physical Society*, vol. 43, nº 240, p. 461-482, set. 1931.
- [93] Xie, J. C., Mishra, S. K., Kar, T., Xie, R.-H., “Generalized interatomic pair-potential function”, *Chemical Physics Letters*, vol. 605-606, p. 137–146, mai. 2014.
- [94] Pyne, A., Thompson, R., Leung, C., Roy, D., Hoogenboom, B. W., “Single-Molecule Reconstruction of Oligonucleotide Secondary Structure by Atomic Force Microscopy”. *Small*, vol. 10, nº 16, p. 3257–3261, 2014.
- [95] SinghBumrah, G., MohanSharma, R., “Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse”, *Egyptian Journal of Forensic Sciences*, vol. 6, nº 3, p. 209-215, set. 2016.
- [96] Smekal, A., “Zur *Quantentheorie der Dispersion*”, *Die Naturwissenschaften*, vol. 11, nº 43, p. 873–875, out. 1923.
- [97] Raman, C. V., Krishnan, K. S., “A New Type of Secondary Radiation”. *Nature*, vol. 121, p. 501–502, mar. 1928.
- [98] Paudel, A., Rajjada, D., Rantanen, J., “Raman spectroscopy in pharmaceutical product design”, *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 89, nº 15, p. 3-20, jul. 2015.
- [99] Rodriguez, LG, Lockett, S.J., Holtom, G.R., “Coherent anti-stokes Raman scattering microscopy: a biological review”, *Cytometry A*, vol. 69, nº 8, p. 779-91, ago. 2006.
- [100] CULLITY, B. D., STOCK, S. R., *Elements of X-Ray Diffraction*”, Prentice Hall, New Jersey: 2001, p. 90-94.
- [101] KITTEL, Charles. *Introduction to Solid State Physics*, 7ª ed., Ed. John Wiley & Sons, USA, 1996: p.17.
- [102] Siegbahn, M., “Relations between the K and L Series of the High-Frequency Spectra”, *Nature*, vol. 96, nº 2416, p. 676–676, 1916.
- [103] Favaro, M. M., Branciforti, M. C., Bretas, R. E. S., “A X-ray study of β -phase and molecular orientation in nucleated and non-nucleated injection molded polypropylene resins”. *Materials Research*, vol. 12, nº 4, p. 455–464, out. 2009.
- [104] Bouroushian, M., Kosanovic, T., “Characterization of Thin Films by Low Incidence X-Ray Diffraction”, *Crystal Structure Theory and Applications*, vol. 01, nº 03, p. 35–39, dez. 2012.
- [105] SOARES, Tatiana Pacheco. “Amplificação da dureza de multicamadas de filmes finos CrN/Si₃N₄”, *Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul*, 2012.
- [106] THOMAS, H. E. “Structure determination of thin polymer films using GIXRD and AFM”. *Thesis submitted for the degree of doctor of philosophy, School of Physics and Astronomy, Cardiff University, Reino Unido*, p. 36, mar. 2010.

- [107] Brataas, A., Tserkovnyak, Y., Bauer, G. E. W., Kelly, P. J., “Spin Pumping and Spin Transfer”, arXiv:1108.0385 [cond-mat.mes-hall], mar. 2012. Disponível em: <<https://arxiv.org/abs/1108.0385>>.
- [108] SANTOS, Obed Alves. “Spintrônica em Heteroestruturas Magnéticas: Conversão recíproca de corrente de spin e corrente de carga”. *Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Física*. Recife: 2018, p. 43.
- [109] *Tungsten Disulfide (WS2) Pristine Flakes in Solution, 100 ml*. Disponível em: <https://graphene-supermarket.com/WS2_Pristine_Flakes_in_Solution.html>.
- [110] Scriven, L. E., “Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating”. *MRS Proceedings*, vol. 121, p. 717-729, 1988.
- [111] Khan, W., Wang, Q., Jin, X., “Effect of Target Composition and Sputtering Deposition Parameters on the Functional Properties of Nitrogenized Ag-Permalloy Flexible Thin Films Deposited on Polymer Substrates”, *Materials*, vol. 11, n° 3, p. 439, 2018.
- [112] Joshi, R. K., Krishnan, S., Yoshimura, M., Kumar, A., “Pd Nanoparticles and Thin Films for Room Temperature Hydrogen Sensor”. *Nanoscale Research Letters*, vol. 4, n° 10, p. 1191–1196, out. 2009.
- [113] BELLITTO, Victor (Editor), *Atomic Force Microscopy – Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale*, Ed. Intech Open, p. 147-174, mar. 2012.
- [114] Berkdemir, A., Gutiérrez, H. R., Botello-Méndez, A. R., Perea-López, N., Elías, A. L., Chia, C.-I., Terrones, M. “Identification of individual and few layers of WS2 using Raman Spectroscopy”. *Scientific Reports*, vol. 3, p. 1, apr. 2013.
- [115] Panigrahi, P. K., Pathak, A. "Microwave-assisted synthesis of WS2nanowires through tetrathiotungstate precursors". *Science and Technology of Advanced Materials*, vol. 9, p. 045008, dec. 2008.
- [116] Rezende, S. M., Rodríguez-Suárez, R. L., Cunha, R. O., Ortiz, J. C. L., Azevedo, A. “Bulk magnon spin current theory for the longitudinal spin Seebeck effect”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2015).
- [117] Safeer, C. K., Ingla-Aynés, J., Herling, F., Garcia Aguilar, J. H., Vila, M., Ontoso, N., Casanova, F. “Room temperature spin Hall effect in graphene/MoS2 van der Waals heterostructures”. *Nano Letters*, jan. 2019, p. 1-21.