



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA**

***Produção de filmes finos de MoS₂ por Magnétron
Sputtering***

Gabriel Rebonato Gallo – 96920
Prof. Rafael Otoniel Ribeiro R. da Cunha (Orientador)

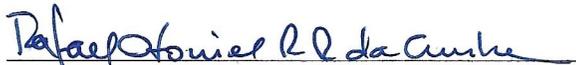
**Viçosa – Minas Gerais – Brasil
Julho – 2023**

Gabriel Rebonato Gallo

*Produção de filmes finos de MoS₂ por Magnétron
Sputtering*

Monografia apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Viçosa como parte das exigências para a Conclusão da Disciplina Monografia II (FIS 497).

Aprovada: 06 de julho de 2023


Rafael Otoniel Ribeiro R. da Cunha
Orientador


Eduardo Nery Duarte de Araújo
Examinador


Andriele da Silva Vieira
Examinador


Andreza Germana da Silva Subtil
Coordenadora da FIS 497

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo do crescimento de filmes finos de dissulfeto de molibdênio (MoS_2) por magnetron sputtering, visando a produção de heteroestruturas que possibilitem estudos em spintrônica como o efeito Seebeck de spin. Na primeira etapa investigou-se os efeitos da temperatura de annealing nas amostras após o crescimento, mantendo-se o substrato a temperatura ambiente. A análise das fases e ordenação cristalinas dos filmes foi feita utilizando a técnica de espectroscopia Raman (ER). A microscopia de força atômica (AFM) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram usadas para analisar a morfologia das amostras enquanto que a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) foi usada para obter um mapa da composição química dos filmes. Os resultados da ER mostram a presença majoritária da fase semicondutora do MoS_2 nas amostras com temperaturas de annealing maiores. As medidas de AFM e MEV mostram que o filme de MoS_2 tratado em altas temperaturas apresenta uma superfície uniforme e de baixa rugosidade, demonstrando a necessidade do uso de tratamento térmico em altas temperaturas para formação da fase cristalina e obtenção de filmes de maior qualidade cristalina.

Data: ___/___/___

Assinatura do(a) Orientador(a)

Assinatura do(a) Orientando

Abstract

In this work is conducted a study about the growth of thin films of molybdenum disulfide (MoS_2) with magnetron sputtering, aiming at the production of heterostructures that allowed studies in spintronics such as the spin Seebeck effect. In the first stage we investigated the effects of annealing temperatures in the samples after they were grown at room temperature. The analysis of the phases and crystalline ordination in the films was made using Raman spectroscopy (RS). The atomic force microscopy (AFM) and the scanning electron microscopy (SEM) were used to analyze the morphology of the samples while the X-ray dispersion energy microscopy (EDS) was used to obtain a map of the chemical composition of the films. The RS results show a major presence of the MoS_2 semiconductor phase in the samples with higher annealing temperatures. The results also show that the MoS_2 film treated at high temperatures has a more uniform surface with low roughness, thus demonstrating the need to use heat treatment at high temperatures to form the crystalline phases and obtain higher-quality films.

Sumário

I	Introdução	4
II	Dissulfeto de Molibdênio - MoS₂	6
III	Processos de fabricação de materiais 2D	9
3.1	Esfoliação Mecânica	9
3.2	Esfoliação em Fase Líquida	9
3.3	Intercalação Iônica e Esfoliação	10
3.4	Deposição Química em Fase Vapor	10
IV	Fabricação do MoS₂: Magnetron Sputtering	11
V	Técnicas de Caracterização	15
5.1	Espectroscopia Raman	15
5.2	Microscopia de Força Atômica	17
5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	18
5.4	Espectroscopia de Raios-x por Dispersão de Energia	19
VI	Resultados e Discussões	21
6.1	Primeiro Grupo de Amostras: Segundo a Literatura	21
6.2	Segundo Grupo de Amostras: Nossa Receita	23
VII	Conclusões e Perspectivas Futuras	28

Capítulo I

Introdução

Materiais bidimensionais de espessura atômica vêm ganhando interesse desde a esfoliação do grafeno em 2004 [1], por suas propriedades mecânicas, ópticas e eletrônicas, além de sua potencial aplicação em dispositivos nanoeletrônicos da próxima geração. O grafeno em si, por conta do confinamento quântico, possui propriedades únicas que o distingue dos demais materiais. Porém ele é um material de gap zero, o que impede sua aplicação direta em dispositivos optoeletrônicos que necessitam de semicondutores para seu funcionamento. Uma classe de materiais 2D importante nesse cenário são os dicalcogenetos de metais de transição (DMTs). Dentre estes, destaca-se o dissulfeto de molibdênio (MoS_2), que apresenta as propriedades eletrônicas de um semicondutor de gap indireto no bulk e gap direto para uma monocamada, podendo apresentar uma fase cristalina metálica. Um outro ponto de interesse no MoS_2 é o forte acoplamento spin-órbita presente no material por conta dos orbitais “d” do metal pesado [2]. Essas propriedades fazem desse material uma excelente plataforma para aplicações em spintrônica.

O MoS_2 apresenta propriedades distintas dependendo do número de camadas da amostra, com um gap de energia indireto de cerca de 1,2 eV para o bulk, enquanto que uma monocamada possui um gap direto de 1,8 eV [3, 4], possuindo uma mobilidade eletrônica de até $200 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [5]. Uma camada de MoS_2 é capaz de absorver de 5 a 10% da luz incidente com energia acima do gap [6], superando em uma ordem de grandeza os semicondutores de GaAs e Si. A boa capacidade de absorver luz do espectro visível e do infravermelho próximo viabilizam esse material para produção de sensores óticos e células fotovoltaicas, com aplicações em optoeletrônica. Além disso, as fortes ligações presentes na monocamada de MoS_2 levam esse material a possuir uma alta resistência mecânica e flexibilidade. Foi demonstrado que ele mantém suas propriedades eletrônicas mesmo para curvaturas com raio de 0,75 mm [7].

As aplicações tecnológicas deste material só podem ser viabilizadas através de uma produção utilizando técnicas de crescimento compatíveis com a indústria e a produção em larga escala. A técnica de evaporação catódica magneticamente assistida, conhecida

como magnetron sputtering, possui a capacidade de produzir amostras com grande pureza e área superficial sem a necessidade de promotores de crescimento, como no caso de deposição química de vapor, sendo uma técnica eficaz e com poucas etapas de produção. Como trata-se de uma técnica conceituada, tanto na indústria como na pesquisa científica, conseguir conciliar a produção de filmes finos com magnetron sputtering, que apresente as propriedades esperadas para os dispositivos spintrônicos, é essencial para o desenvolvimento da pesquisa com os filmes do MoS₂.

Este trabalho tem como objetivo principal estudar sistematicamente o crescimento de filmes finos de MoS₂ pela técnica de deposição física em fase vapor: magnetron sputtering, através da análise estrutural das amostras por técnicas espectroscópicas e microscópicas, com o intuito de obter uma receita de fabricação destes filmes. Em uma segunda etapa, pretende-se produzir heteroestruturas para o estudo do efeito Seebeck de spin e para aplicações em spintrônica.

O capítulo II trata-se de uma revisão sobre o dissulfeto de molibdênio apresentando suas principais características. No capítulo III apresentaremos as principais técnicas utilizadas para produção de materiais 2D. No capítulo IV discutiremos sobre a técnica deposição utilizada para produção dos filmes (magnetron sputtering). O capítulo V apresentará as técnicas de caracterização utilizadas para a avaliação das amostras. O capítulo VI dispõe dos resultados obtidos e das discussões relevantes. Por fim, no capítulo VII serão apresentadas as conclusões obtidas a partir dos resultados e as perspectivas futuras para os próximos trabalhos.

Capítulo II

Dissulfeto de Molibdênio - MoS₂

O dissulfeto de molibdênio (MoS₂) pertence a uma classe de compostos conhecidos como dicalcogenetos de metais de transição (DMTs), que são caracterizados pela fórmula química MX_2 , com X sendo calcogenetos (S, Se, Te) e M um metal de transição (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Tc, Re, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt). A figura 2.1 destaca esses elementos na tabela periódica. Os DMTs vêm chamando muita atenção nos últimos anos por suas propriedades estruturais e de transporte. A estrutura do MoS₂ é formada de planos de Mo entre planos de S fortemente ligados por ligação covalente formando lamelas. Essa camada de átomos se liga a camadas subjacentes por ligações de Van der Waals, tornando possível a esfoliação de forma semelhante ao grafeno [8]. Por conta das fracas interações entre as camadas, o MoS₂ possui baixo coeficiente de atrito e por isso ele também pode ser utilizado como lubrificante sólido.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo
Lantanídeos	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
Actinídeos	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr			

Figura 2.1: Tabela periódica ressaltando os calcogenetos em amarelo e os metais de transição em verde.

O MoS₂ é naturalmente encontrado na natureza em sua forma mineral, a molibdenita [9], que ocorre em veios hidrotermais de alta temperatura. A estrutura cristalina do MoS₂

possui três fases conhecidas, sendo elas polimórficas, onde o átomo do metal de transição está coordenado com 6 átomos calcogenetos. A fase 2H (hexagonal), com estrutura de um poliedro trigonal prismática, possui propriedades semicondutoras, sendo essa a fase mais estável e portanto a predominante. O numeral indica o número de camadas da célula unitária cristalográfica enquanto que a letra indica a simetria exibida. A fase 3R (romboédrico), que possui a mesma estrutura da fase 2H sendo diferente apenas no alinhamento entre lamelas, é também um semicondutor, porém dada a sua menor estabilidade é menos comum de se encontrar. A terceira fase é a 1T (trigonal) com estrutura em forma de um octaedro. Esta é uma fase metálica com alta atividade eletroquímica e apresenta hidrofilicidade. Devido a sua baixa estabilidade, a transição $1T \rightarrow 2H$ ocorre naturalmente por aquecimento. Porém estudos [10] mostram que as vacâncias de S podem reduzir a barreira cinética tornando possível a transição $2H \rightarrow 1T$. A figura 2.2 representa o arranjo atômico destas estruturas e suas respectivas fases cristalinas.

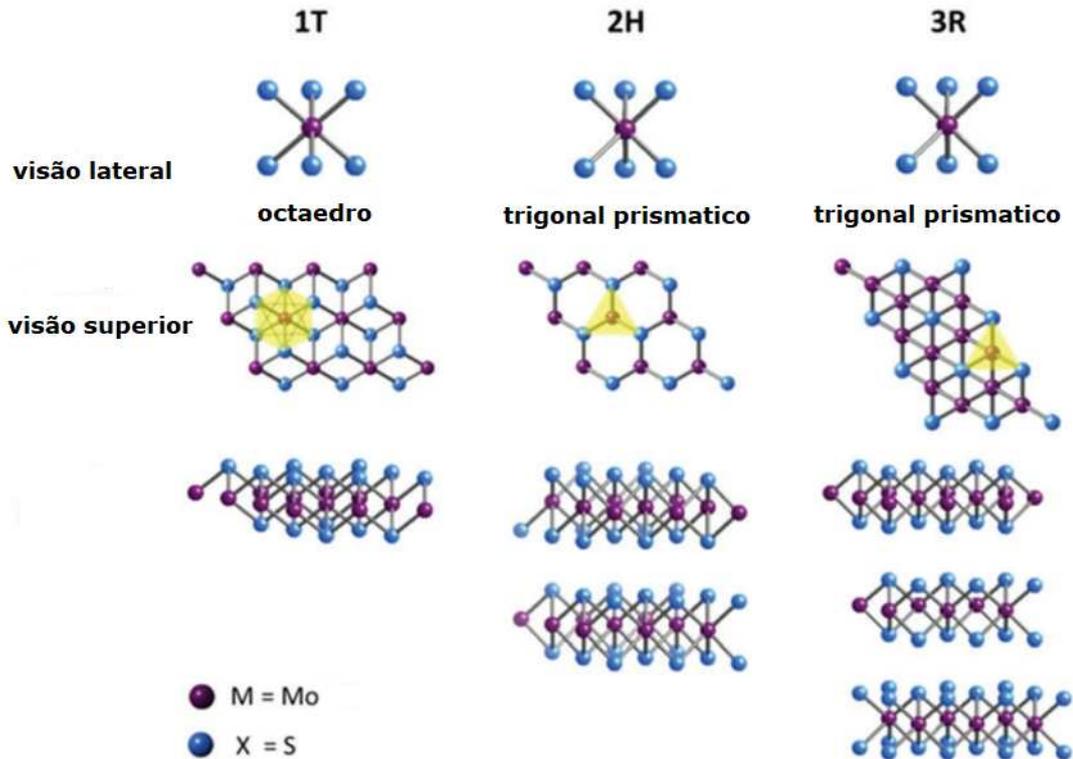


Figura 2.2: Coordenação dos átomos nas fases do MoS₂. Figura adaptada de [11].

O forte acoplamento spin órbita presente no MoS₂ é responsável pela quebra da degenerescência de spin nas bandas do MoS₂, como mostrado na figura 2.3. Outra consequência é o surgimento de massas efetivas diferentes para os portadores com diferentes polarizações de spin [12, 13]. Além disso, o split de energia causado pelo acoplamento spin órbita está diretamente relacionado com condutividade spin Hall [14], o que torna o MoS₂ um excelente componente para conversão de corrente spin em corrente de carga através do efeito spin Hall inverso.

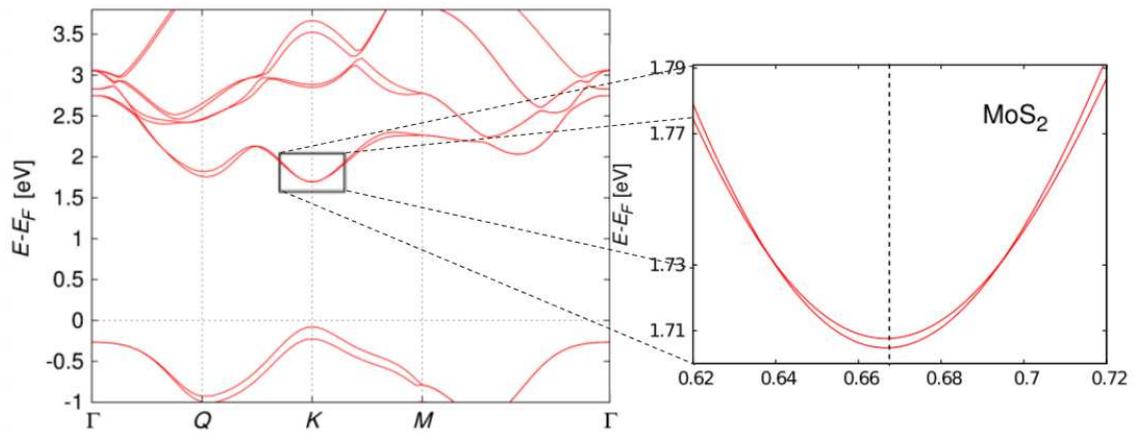


Figura 2.3: Estrutura de bandas do MoS₂ considerando os efeitos do acoplamento spin órbital. Figura adaptada de [12]

Sua alta mobilidade de portadores de cargas tornam esse DMT um bom candidato para produção de dispositivos como os transistores de efeito de campo (FETs) e heteroestruturas para o estudo de spintrônica. Para tal é essencial que seja possível o crescimento consistente de amostras homogêneas de grande área e com pequena espessura. Existem diversas técnicas para a obtenção de monocamadas de MoS₂, tais como a esfoliação mecânica [8], que permite a produção de filmes de até uma camada. Porém é limitada a amostras pequenas e não uniformes, o que torna a técnica incompatível para o uso em escala industrial. Por outro lado, a técnica de magnetron sputtering apresenta boas características de crescimento de amostras com algumas camadas de espessura e com grande área de superfície [3, 4].

Capítulo III

Processos de fabricação de materiais 2D

Desde a esfoliação do grafeno, diversas formas de obtenção e produção de materiais com baixa dimensionalidade foram descobertas e aperfeiçoadas ao longo dos anos. Neste capítulo, iremos fazer uma breve revisão de algumas das técnicas mais conceituadas para produção de materiais 2D, tendo em foco o dissulfeto de molibdênio. Falaremos dos princípios de funcionamento e principais limitações destas técnicas.

3.1 Esfoliação Mecânica

A esfoliação mecânica consiste no uso de materiais e técnicas que visem a quebra das forças de ligação de Van der Waals, existente em materiais lamelados, através de processos mecânicos. Essa técnica pode ser realizada com uma fita adesiva na chamada esfoliação micromecânica [1], onde um pedaço de *bulk* do material é colocado entre dois pedaços de fita adesiva, onde o plano do cristal é posicionado paralelamente as superfícies da fita adesiva. A partir desse ponto, basta separar as fitas adesivas para que ocorra a separação das lamelas. O processo pode ser repetido múltiplas vezes até a obtenção de materiais com poucas camadas, sendo possível também a produção de monocamadas neste processo. O resultados desses processos é a obtenção de monocamadas do material esfoliado de proporções micrométricas e não uniformes, o que torna a técnica muito limitada para a produção de materiais em larga escala.

3.2 Esfoliação em Fase Líquida

No processo de esfoliação em fase líquida são utilizados de banho ultrassom para separação das lamelas e obtenção das amostras com poucas camadas ou até monocamadas [8]. A técnica consiste em três etapas. Inicialmente, o *bulk* do material é colocado em solvente adequado. Em seguida é realizado um tratamento por sonificação. Por fim é utilizado de uma centrífuga para a separação do material com poucas camadas do *bulk* restante que não foi esfoliado. O material que não foi esfoliado pode ser tratado novamente com o ultrassom para aumentar a eficiência da técnica. O tratamento por banho ultrassom

pode ser realizado de duas formas: i) através de uma ponteira de alta potência, o que tende a gerar defeitos na estrutura das amostras produzidas, além de possuir uma dispersão pouco homogênea na solução; ii) a outra forma de realização do tratamento é por um banho de ultrassom, onde há uma melhora na homogeneidade do tratamento. Entretanto, são necessários longos períodos de tratamento para uma eficiência apreciável.

3.3 Intercalação Iônica e Esfoliação

A técnica de intercalação iônica consiste no uso da intercalação de espécies químicas entre as lamelas do *bulk* do material para que ocorra a esfoliação [15]. O processo necessita do uso de íons como o lítio (Li^+) ou sódio (Na^+), que devem ser intercalados entre nos espaços entre lamelas, causando uma expansão da distância entre camadas existentes nos DMTs, o que leva a uma redução da interação de Van der Waals. Em alguns casos ainda é necessário a aplicação de banho ultrassom para que a esfoliação ocorra. Geralmente, são escolhidas espécies químicas que reagem produzindo gases. A expansão desse gás entre as camadas cria uma força de separação que natural leva a um elevado grau de eficiência na produção de nanocamadas. Todavia, para realização dessa técnica é necessário ambientes muito controlados, pois se faz uso de espécies químicas muito reativas, o que torna a técnica um tanto quanto perigosa. Outro ponto a ser ressaltado é que a interação entre os íons com as camadas do DMT podem levar a alteração da fase cristalina da amostra, sendo necessário mais etapas no processo de fabricação para a obtenção MoS_2 semiconductor.

3.4 Deposição Química em Fase Vapor

A técnica de deposição química em fase vapor (CVD) se dá através do uso de precursores químicos para a formação e deposição do composto desejado. Para o MoS_2 , são utilizados o trióxido de molibdênio (MoO_3) e enxofre (S), onde esses precursores são evaporados e misturados em uma câmara, através do um fluxo de um gás inerte: argônio. Nessa câmara é onde ocorre o processo de sulfurização, produzindo MoS_2 que é depositado em um substrato limpo presente na câmara. Das técnicas mencionadas neste capítulo, esta é a primeira que apresenta um processo de fabricação *Ground – up*, onde o filme é produzido por um processo de crescimento. O que vai em contrapartida das outras técnicas, onde se realizava uma redução de uma estrutura maior (*bulk*) até a obtenção das amostras finais. Todavia, o processo CVD necessita do uso de gases de alta pureza em ambientes de altas temperaturas, tornando esta uma técnica de alto custo [8].

Capítulo IV

Fabricação do MoS₂: Magnetron Sputtering

A técnica de produção de filmes finos conhecida como sputtering consiste na remoção de átomos de um material alvo através do bombardeamento de íons sobre o mesmo. Os átomos ejetados se depositam sobre um substrato formando os filmes homogêneos e com alto controle sobre sua espessura. Todo o processo ocorre em baixa pressão e com o uso de materiais de alta pureza, tornando a técnica altamente eficiente e confiável. A reprodutibilidade de produção de filmes faz com que esta técnica seja de grande interesse, tanto para indústria de dispositivos eletrônicos, como na produção de filmes para pesquisa de materiais.

O método de sputtering, ou “pulverização catódica” como foi inicialmente chamado, apresenta suas origens no século XIX com Grove [16] observando a deposição de um filme de óxido de ferro por sputtering reativo em um substrato de prata. Uma ilustração do equipamento utilizado por ele pode ser vista na figura 4.1(a). Posteriormente Arthur Wright discutiu sobre o uso da técnica de crescimento para produção de espelhos e superfícies de lentes de telescópios [17, 18]. Poucos anos após a descrição de Grove, John Gassiot apresentou seus estudos sobre descargas elétricas em vácuos de Torricelli [19]. Em seus experimentos foram observados que as zonas de descargas luminosas se moviam pela influência dos campos magnéticos. Além disso, também foi observado o crescimento de um filme escuro próximo ao catodo durante a descarga entre filamentos de platina. Em sequência, com o avanço no conhecimento de aprisionamento de plasma por campos magnéticos, foram desenvolvidos os precursores dos magnetrons modernos e consequentemente a criação dos primeiros designs de magnetron sputtering por Allan Penfold e John Thornton no início da década de 1970 [20]. Esses avanços, juntamente com o desenvolvimentos nas área de vácuo e eletrônica, permitiram o desenvolvimento de uma série de inovações que levaram ao refinamento que temos hoje na área, levando ao surgimento de equipamentos modernos e sofisticados como o exposto na figura 4.1(b).

Para realização do sputtering, primeiramente é necessário alcançar um alto vácuo

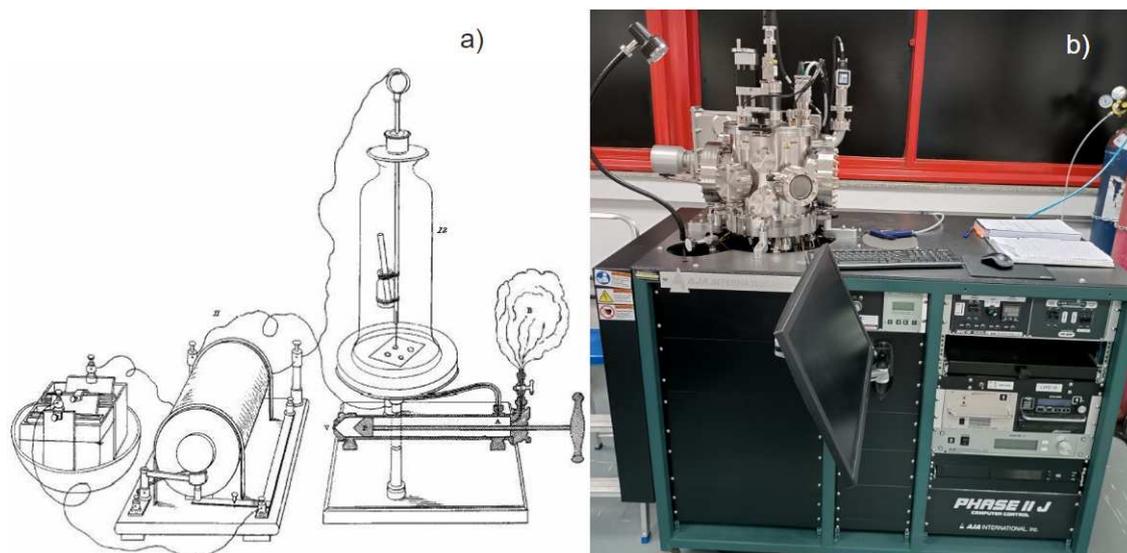


Figura 4.1: (a) Ilustração do experimento utilizado por Grove para o estudo de descargas elétricas em tubos de vácuo [16]. (b) O equipamento de magnetron sputtering moderno utilizado neste trabalho.

($\sim 10^{-7}$ torr) na câmara onde ocorrerá a deposição. Esse processo é necessário para que a câmara fique quase completamente livre de partículas que podem interagir com os átomos ejetados do material alvo e interferir no crescimento do filme, além de evitar que impurezas sejam depositadas no substrato. Após essa etapa pode-se iniciar a injeção do gás inerte que será ionizado para que ocorra o processo de sputtering. Entre os gases geralmente utilizados estão o argônio (Ar), xenônio (Xe), hélio (He) e até oxigênio (O), mas o último é utilizado em uma técnica denominada de sputtering reativo. Enquanto é feita a injeção do gás, o processo de evacuação da câmara continua de forma que haja um equilíbrio entre a quantidade de gás injetado e evacuado pela bomba turbo, levando-se a uma pressão de trabalho desejada ($\sim 10^{-3}$ torr). É importante que o sputtering ocorra em baixas pressões, pois as partículas do gás também interferem no caminho dos átomos ejetados. Todavia, pressões muito baixas também podem levar a plasmas voláteis e pouco eficientes.

O material alvo fica posicionado em um “canhão”, que é alimentado por uma fonte de tensão para iniciar o plasma. A figura 4.2 ilustra a câmara de deposição, com a injeção de argônio (Ar) como gás de trabalho. Seus átomos ionizados são acelerados pela diferença de potencial aplicada entre o aterramento da câmara (anodo) e o alvo posicionado no fundo do canhão (catodo). Por trás do alvo existe uma distribuição de ímãs permanentes que produzem um campo magnético de forma que os elétrons e íons se movimentam sobre a influência dos campos eletromagnéticos, confinando o plasma próximo à superfície do alvo, aumentando a eficiência do processo de sputtering.

Os elétrons livres na câmara são acelerados e conseqüentemente acabam colidindo com os átomos de argônio que compõem o gás, levando a ionização do mesmo. Uma vez que os átomos do gás são ionizados, ocorre a liberação de elétrons livres dentro da câmara

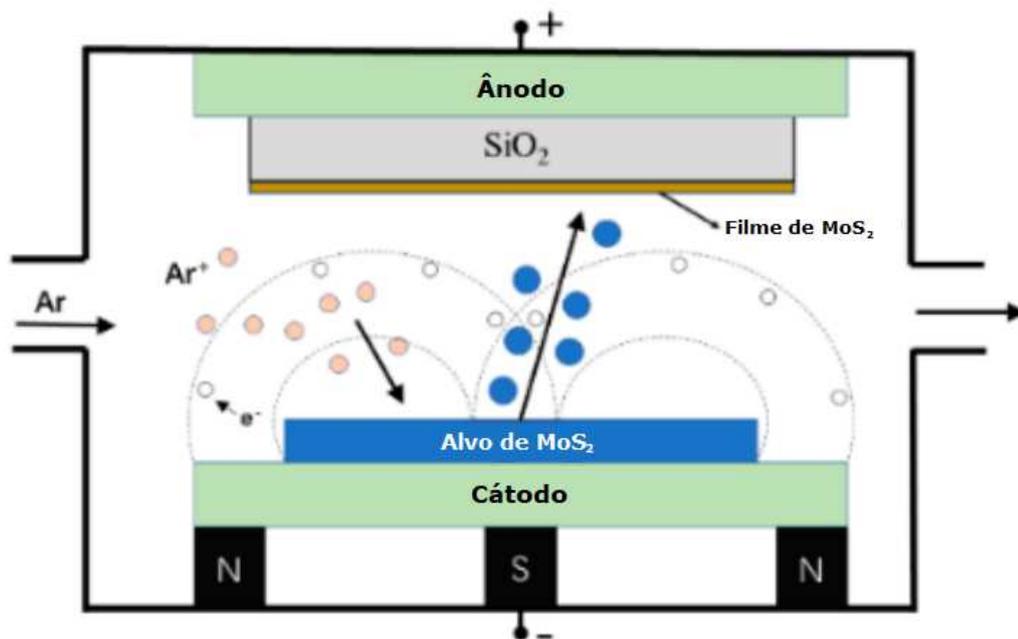


Figura 4.2: Ilustração do processo de magnetron sputtering para o crescimento de filmes com plasma de argônio e alvo de MoS₂. Figura adaptada de [23].

que também contribuirão para ionização, gerando um efeito em cascata auto sustentado. Uma vez ionizados, os íons de Ar são acelerados contra o alvo, por conta do potencial aplicado, levando à remoção de átomos do alvo por colisões. Esses átomos ejetados são então projetados majoritariamente em direção ao substrato que fica posicionado em frente aos canhões. Para garantir que o filme produzido tenha uma homogeneidade, o substrato é posicionado em um porta amostra que possui uma frequência de rotação azimutal ajustável e ainda possui a função de aquecimento para produção de amostras em altas temperaturas.

Um fator importante no sputtering é o tipo de corrente elétrica aplicada no sistema (canhão) para gerar a diferença de potencial que acelera os íons de Ar e estabelecer o plasma. Para materiais condutores em geral o processo ocorre com corrente DC. Contudo, para crescer filmes de materiais (alvos) isolantes, o uso de corrente DC causa um acúmulo de cargas positivas no alvo isolante, inviabilizando as colisões dos íons cessando o processo de sputtering. Para contornar este problema, utiliza-se uma corrente RF no canhão. Dentro da câmara existem elétrons e íons com uma diferença significativa de massa e, para frequências baixas, ambos portadores possuem mobilidade semelhante. Entretanto, na frequência usualmente utilizada de 13,6 MHz essa mobilidade diverge consideravelmente. Dessa forma, durante o meio ciclo em que o alvo possui o pólo positivo os elétrons acertam a superfície do alvo, neutralizando as cargas positivas, enquanto que no meio ciclo negativo os íons colidem com o alvo levando ao processo de sputtering. Com a alta mobilidade dos elétrons, isso deveria levar a um fluxo de corrente de elétrons maior que a corrente de íons, porém o alvo isolante age como um capacitor no sistema, o que leva a um *bias* negativo na tensão e o fluxo total de cargas nulo após um ciclo. Por esta razão utiliza-se corrente RF

para o sputtering de materiais semicondutores e isolantes.

Capítulo V

Técnicas de Caracterização

Para podermos avaliar os filmes produzidos, utilizaremos técnicas de caracterização estrutural buscando informações acerca das estruturas formadas na amostra, sendo elas as fases presentes nos filmes, sua morfologia, a estequiometria, sua uniformidade e a coordenação cristalina de uma forma geral. Neste capítulo, citaremos algumas técnicas utilizadas neste trabalho, bem como as principais informações que podem ser obtidas das amostras com o uso dessas técnicas.

5.1 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman (ER) é uma poderosa técnica que nos permite obter informações profundas de sólidos e moléculas, através do espalhamento inelástico da luz [25]. Em uma aproximação semi-clássica, podemos explicar o espalhamento Raman da seguinte forma: quando incidimos uma luz (com vetor de onda \vec{k}_i e frequência ω_i) em um material, essencialmente dois processos podem ocorrer: a luz pode ser refletida ou refratada para o meio. Uma fração muito pequena da luz refratada é espalhada em todas as direções por inhomogeneidades presentes no meio. Um exemplo típico de inhomogeneidade são flutuações nas densidades do meio causadas por vibrações atômicas. Uma vez que temos um campo eletromagnético oscilante em um meio material, os íons interagem com os campos gerando momentos de dipolo oscilantes. Esse processo induz uma polarização oscilante no material. Em meios dielétricos lineares, a polarização é dada por:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \overset{\leftrightarrow}{\chi} \cdot \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)} \quad (5.1)$$

Onde $\overset{\leftrightarrow}{\chi}$ é a suscetibilidade elétrica do meio. Porém, se o material possui uma temperatura acima do zero absoluto, também vão existir flutuações em $\overset{\leftrightarrow}{\chi}$, associadas as vibrações atômicas excitadas termicamente. Em sólidos cristalinos, esses modos normais de vibração são quantizados, dando origem aos fônons. Como resultado, a polarização do meio fica expressa da seguinte forma:

$$\vec{P}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \overset{\leftrightarrow}{\chi}_0 \cdot \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i t)} + \frac{\partial \overset{\leftrightarrow}{\chi}}{\partial \vec{Q}} \vec{Q}(q, \omega_0) \cdot \vec{E}_0 e^{i[(\vec{k}_i \pm \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i \pm \omega_0)t]} + \dots \quad (5.2)$$

Onde $\overset{\leftrightarrow}{\chi}_0$ é a suscetibilidade elétrica do meio sem flutuações, $\vec{Q}(q, \omega_0)$ é o deslocamento atômico associado ao fônon (com vetor de onda \vec{q} e frequência ω_0) e \vec{E}_0 é o vetor amplitude do campo elétrico. Observe que o primeiro termo está associado à polarização oscilando em fase com a luz incidente. O segundo termo está associado a uma onda de polarização induzida por um fônon. Como o material agora possui uma polarização modulada harmonicamente ele passa a emitir radiação eletromagnética, dando origem aos espalhamentos Rayleigh (1° termo da equação) e Raman de primeira ordem (2° termo da equação). No espalhamento Raman, o termo positivo se refere ao processo Anti-Stokes e o negativo ao processo Stokes. Nos espalhamentos Raman de ordens superiores envolveriam o espalhamento por dois ou mais fônons, envolvendo termos de derivada superior a \vec{Q} na equação 5.2. O mesmo raciocínio descrito para os fônons também se aplica a outros tipos de inomogeneidades dinâmicas presentes em meios materiais. Por exemplo, temos as flutuações nas densidades de cargas ou nas densidades de spin, que caracterizam espalhamento da luz por plásmons e mágnons respectivamente.

A descrição microscópica do espalhamento Raman em um semiconductor pode ser feita em um processo de 3 etapas, todas mediadas por um elétron do material. Na primeira etapa o fóton incidente excita o material, formando um par elétron-buraco (éxciton). Na segunda etapa esse par é espalhado para um estado intermediário, através da emissão de um fônon. Na terceira e última etapa, o par elétron-buraco se recombina radiativamente com a emissão do fóton espalhado. Ao final do processo, a população de elétrons continua inalterada nas bandas do material. As descrições do funcionamento do espalhamento Raman podem ser encontradas com mais detalhes na literatura [26, 27].

Para conseguirmos realizar medidas de ER são necessários: i) uma fonte de luz com comprimento de onda bem definido, geralmente lasers de estado sólido, lasers de diodos ou lasers de gás; ii) um conjunto de lentes e espelhos eficientes, que consigam estabelecer o caminho óptico do laser à amostra e coletar a fraca luz espalhada; iii) um espectrógrafo com de alta resolução, que permita observar as pequenas diferenças de frequências presente na luz espalhada e iv) um detector fotossensível como uma câmera de carga acoplada (CCD), que permita a coleta precisa das frequências de luz espalhadas.

Realizadas as medidas, obtemos um gráfico contendo o deslocamento Raman (diferença entre o número de onda incidente e espalhada, usualmente medido em cm^{-1}) pela intensidade do sinal (medido em unidades arbitrárias). A partir do gráfico obtido, podemos observar picos relacionados diretamente às excitações elementares de baixa frequência da rede cristalina, podendo ser fônons, mágnons e algumas excitações eletrônicas, assim como

as interações complexas entre eles.

Dessa forma, a ER nos permite obter informações precisas a respeito das excitações e simetrias presentes no material, pois ela nos dá medidas diretas dos modos normais de vibração de um meio. Como essas vibrações são características da estrutura cristalina do sólido, a ER nos permite averiguar a existência e caracterizar as fases cristalinas presentes na amostra.

5.2 Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica (atomic force microscopy - AFM) [29, 30] é uma técnica de imagem e caracterização para superfícies e materiais com precisão nanométrica. O princípio fundamental de funcionamento do AFM é a interação da ponta de dimensões nanoscópicas montada no cantilever com a superfície do material. O cantilever, tipicamente feito de silício ou nitreto de silício, é sensível às interações com o material, que podem ser atrativas ou repulsivas dependendo da natureza da superfície. Observando como o cantilever se comporta conforme andamos pela superfície nos permite obter as medidas precisas da morfologia do material.

A deflexão e oscilação da ponta são medidas com uso de um laser e um fotodetector. Normalmente o laser é refletido na parte superior do cantilêver para o fotodetector, que coleta os dados para o processamento e obtenção do mapa com o perfil da superfície da amostra. Os pequenos movimentos necessários para obtenção de uma imagem precisa são obtidos por atuadores piezoelétricos. Esses atuadores permitem movimentar o scanner em 3 dimensões com precisão lateral da ordem de 0,1 nm e precisão vertical de 0,01 nm. Normalmente a ponta permanece estática com o aparato óptico do AFM, sendo a amostra movimentada pelos atuadores. A figura 5.1 ilustra os componentes básicos do AFM.

Existem dois modos habituais de uso do AFM. No modo contato a ponta encosta na superfície da amostra. Conforme é feita a varredura, o cantilêver sofre deflexões que são registrados nos fotodiodos para o processamento da imagem. Nesse modo é definido uma força de contato que os módulos de controle do AFM devem manter constantes ao longo da varredura, realizando ajustes na distância da ponta à superfície conforme for necessário.

No modo de contato intermitente (*tapping*) o cantilêver é forçado a vibrar em sua frequência de ressonância. Quando próximo à superfície, o cantilêver passa a trabalhar como um oscilador harmônico forçado amortecido, alterando a frequência de oscilação conforme a proximidade com a superfície. Mantendo a frequência de oscilação constante ao longo da varredura é possível obter informações precisas das alturas presentes no filme

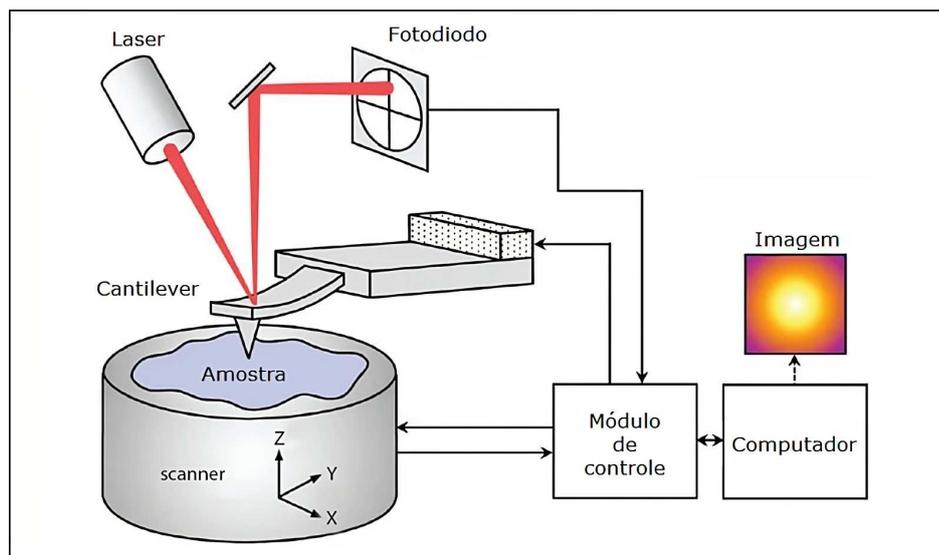


Figura 5.1: Esquema de um microscópio de força atômica. Figura adaptada de [31].

fino.

Essas características tornam o AFM uma excelente ferramenta de caracterização de superfícies nos permitindo obter detalhes a respeito da morfologia da superfície e rugosidade, além de ser muito precisa na determinação da espessura de filmes finos, sendo uma das técnicas utilizada para calibração da taxa de deposição do sputtering.

5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na microscopia eletrônica de varredura (MEV) um feixe de elétrons é utilizado para caracterizar a morfologia da superfície de um material. Ao serem incididos na superfície, eles penetram o material formando o chamado volume de interação. Esse processo gera a emissão de elétrons Auger, elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-x característicos, raios-x de frenagem, entre outros processos. Dependendo do detector utilizado é possível realizar diversas análises sobre a amostra. No MEV, se analisam os elétrons secundários para obtenção de informação estrutural de superfície.

O processo de funcionamento do MEV se dá em uma torre em alto vácuo, onde elétrons são emitidos por um filamento aquecido através do efeito termoiônico. Em seguida, esses elétrons são acelerados por um potencial aplicado e focalizados por uma série de lentes eletromagnéticas sobre a amostra. Essas lentes são compostas de bobinas que, dada a escolha da geometria e corrente elétrica passando por elas, podem controlar com grande precisão a convergência do feixe de elétrons, com valores típicos de 50 – 100 Å de espessura. Um segundo conjunto de bobinas é responsável pela varredura do feixe sobre a amostra. Os elétrons do feixe interagem com a amostra produzindo os elétrons secundários. A taxa de produção desses elétrons secundários depende da composição química e da estrutura da

região em que o feixe é incidido. Por conta disso, os elétrons secundários são coletados por um detector, gerando um potencial que pode ser interpretado como o brilho do pixel da imagem. Com isso basta sincronizar a varredura da amostra com os pixels da tela para formar uma imagem de alta resolução com informações detalhadas da morfologia da superfície do material.

5.4 Espectroscopia de Raios-x por Dispersão de Energia

A espectroscopia de dispersão de energia por raios-x (conhecida pelas siglas EDS ou EDX) é uma poderosa técnica de análise de composição elementar. Ela utiliza dos elétrons de alta energia do feixe presentes no MEV para ejetar elétrons das camadas mais internas dos orbitais dos átomos. Esses átomos passam então por um processo de relaxação, onde os elétrons das camadas externas decaem, liberando energia na forma de um espectro na faixa dos raios-x. Esse espectro é característico de cada elemento, permitindo a identificação dos elementos individuais presentes na amostra pelos picos observados, assim como a concentração de cada elemento pela intensidade desses picos.

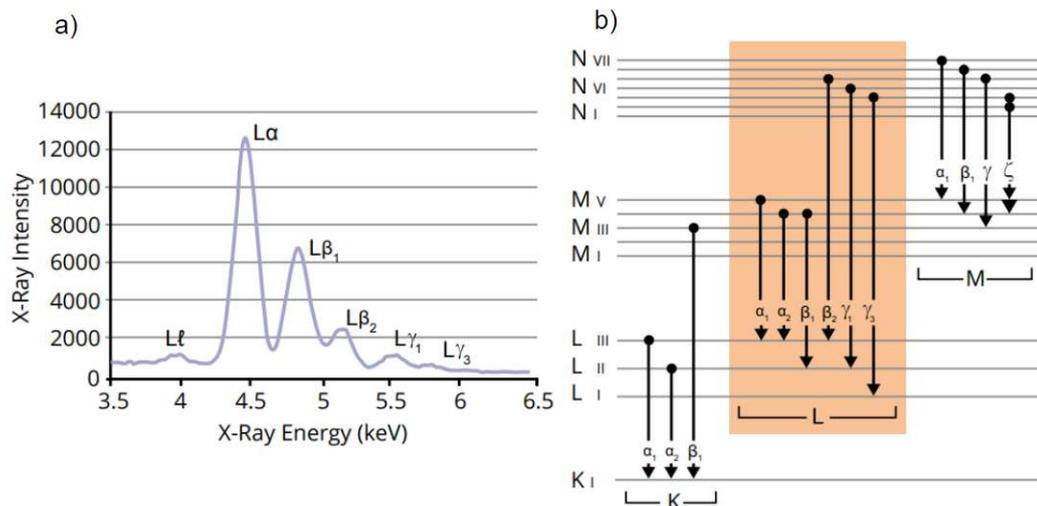


Figura 5.2: (a) Espectro característico de raios-x da família L de um elemento. (b) níveis de energia desse elemento, onde está ressaltado em laranja os saltos responsáveis pelo espectro visto em (a). Figura adaptada de [32]

As linhas características de raios-x são identificadas por: letras romanas maiúsculas (K, L, M, ...), indicando o nível eletrônico que possui uma vacância de elétron; uma letra grega (α , β , γ , ...), indicando o grupo que a linha pertence em ordem decrescente de importância e um número, que indica a intensidade da linha com ordem decrescente de importância. O esquema contendo a relação entre os níveis de energia atômicos e o espectro dos raios-x característicos pode ser visto na figura 5.2. No regime de baixas energias ($E < 3 \text{ KeV}$) a baixa resolução dos espectros tende a impossibilitar a separação dos membros das famílias, onde dois ou mais membros acabam sendo detectados como um sinal gaussiano ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2} \rightarrow K_{\alpha}$).

Em particular, a técnica EDS nos permite obter com boa precisão a estequiometria dos filmes de MoS_2 e com isso sabermos a ocorrência de vacâncias de S na rede que podem contribuir para transição $2H \rightarrow 1T$ [10].

Capítulo VI

Resultados e Discussões

O estudo da rotina de crescimento foi feito em duas etapas. Primeiramente, foram feitas um grupo de amostras seguindo a receita de crescimento existente na literatura, onde as amostras foram crescidas em alta temperatura (500°C a 600°C). Após a análise dos resultados dessa etapa, foi observado que os filmes obtidos apresentavam uma baixa ordenação cristalina e alta rugosidade. Nesse processo, observamos que era necessário um tratamento térmico das amostras para a obtenção do MoS₂ cristalino. Porém, eram os filmes de baixa temperatura de crescimento que apresentavam baixa rugosidade e uma superfície homogênea. Norteados pelos resultados da primeira etapa, foi possível desenvolver uma nova rotina de crescimento. Na segunda etapa, o novo grupo de amostras foram crescidos a temperatura ambiente e após a etapa de crescimento foi feito um tratamento térmico (annealing) in situ, visando a produção de filmes com boa cristalinidade e baixa rugosidade.

6.1 Primeiro Grupo de Amostras: Segundo a Literatura

As primeiras amostras foram produzidas utilizando um alvo de MoS₂ e um substrato de óxido de silício. Gás de argônio, com fluxo de 10 sccm, foi utilizado para gerar o plasma e a deposição foi feita em alta temperatura (500°C-600°C). Utilizamos um canhão com corrente RF, sob potência de 18 W. O tempo de deposição foi calculado de acordo com a taxa previamente calculada da figura 6.1, correspondendo a filmes de 50 e 100 nm de espessura. Após o resfriamento do substrato ($\sim 22^\circ\text{C}$), foi depositada uma camada de platina de 4 nm. Esta camada tem a função de evitar a oxidação dos filmes de MoS₂.

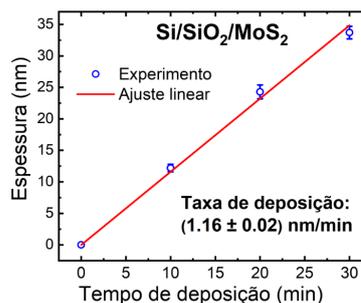


Figura 6.1: Calibração da taxa de deposição de MoS₂ por magnetron sputtering.

A amostra crescida a 600°C foi inicialmente submetida à espectroscopia Raman. A medida Raman foi feita utilizando um laser de 514 nm . A figura 6.5(a) mostra os espectros Raman realizados em dois pontos diferentes na amostra, A e B. Ambos espectros apresentaram comportamentos semelhantes com os picos A_{1g} e E_{2g}^1 característicos da fase 2H proeminentes.

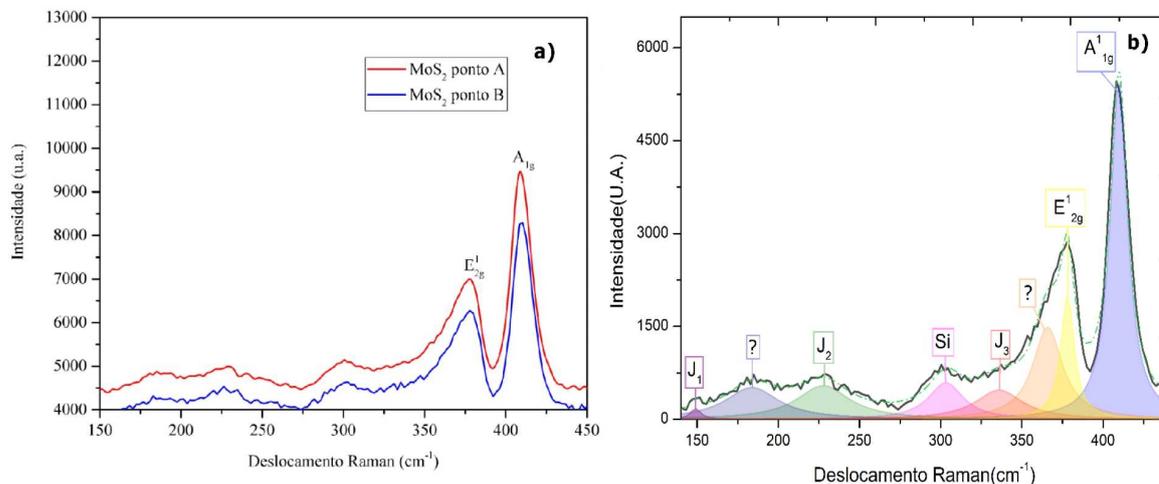


Figura 6.2: (a) Espectro Raman da amostra para dois pontos distintos da amostra crescida a 600°C . (b) Deconvolução dos modos vibracionais do espectro Raman realizado no ponto A.

Porém ao realizar a deconvolução dos modos vibracionais presentes no espectro, observamos a presença dos picos em 150 cm^{-1} , 227 cm^{-1} e 336 cm^{-1} que são característicos da fase metálica do MoS_2 [34, 35]. Esta deconvolução está mostrada na figura 6.5(b). O sinal ruidoso indica um baixo grau de ordenação cristalina no filme.

A desordem cristalina também foi observada nas imagens de microscopia de força atômica, onde observa-se uma superfície com alto grau de rugosidade, como pode ser visto na figura 6.3. Isto é um indicativo de que os parâmetros de crescimento utilizados precisam ser melhorados.

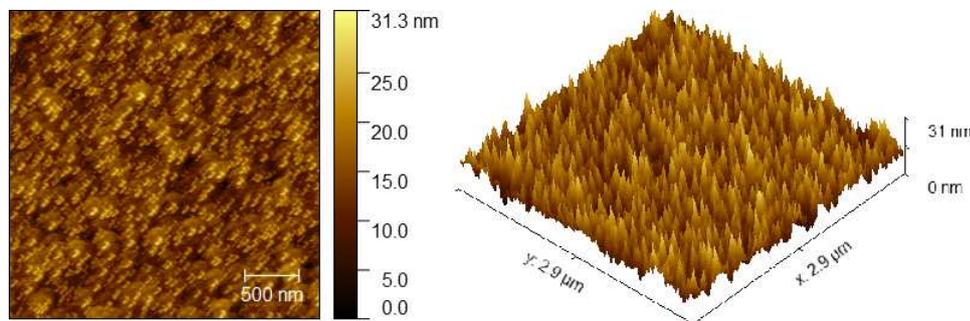


Figura 6.3: Imagem de microscopia de força atômica (AFM) da superfície do MoS_2 .

Na figura 6.4(a) e 6.4(b) podemos ver a imagem obtida pelo MEV para a amostra crescida a 500°C , enquanto que na figura 6.4(c) podemos ver a imagem obtida pelo MEV

para a amostra crescida a 600°C . É possível observar diversas estruturas verticais ao longo do filme. Esse tipo de estrutura também foi obtido por Chen et al. [37], quando depositado MoS_2 em altas temperaturas. Em seu trabalho, Chen atribui a formação das estruturas verticais à diferença da taxa de crescimento do MoS_2 nas direções paralela e perpendicular a superfície do substrato, sendo que essas taxas também são alteradas quando o substrato é mantido aquecido durante o crescimento.

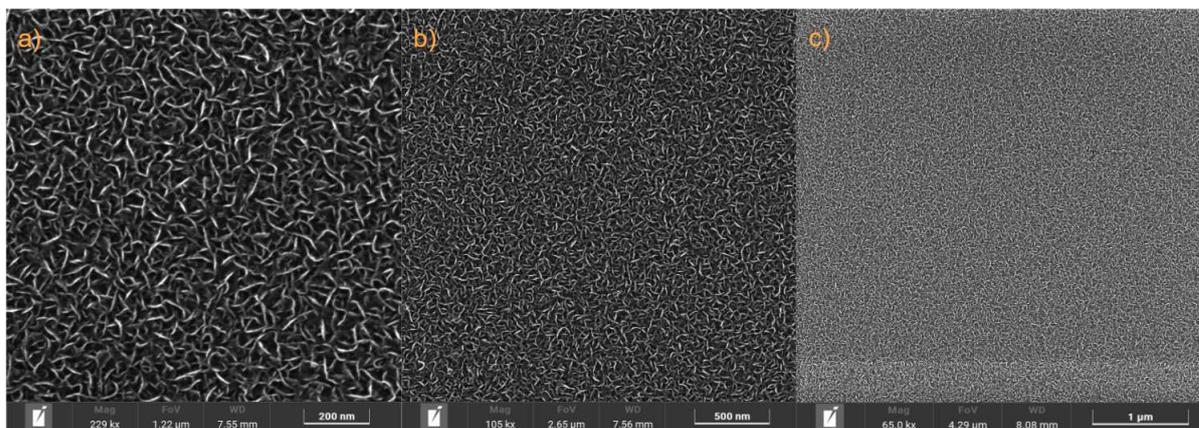


Figura 6.4: Imagem MEV dos filmes de MoS_2 . a e b) filmes crescidas a 500°C com 100 nm de espessura. c) filme crescido a 600°C com 50 nm de espessura.

6.2 Segundo Grupo de Amostras: Nossa Receita

As amostras da segunda etapa foram produzidas pela técnica de sputtering utilizando um alvo de MoS_2 em um substrato de óxido de silício. Foi utilizado o gás de argônio, com fluxo de 10 sccm, para gerar o plasma e a deposição foi feita em temperatura ambiente. Utilizamos um canhão com corrente RF, sob potência de 18 W. A taxa de deposição do MoS_2 de $(1,16 \pm 0,02)$ nm/min foi previamente calibrada. Assim, o tempo de deposição foi de 43 minutos e 6 segundos, correspondendo a filmes de 50 nm de espessura. Após a deposição foi feito um tratamento térmico (annealing) in situ nas amostras com diferentes temperaturas (200°C , 400°C , 600°C e 800°C). As amostras foram aquecidas até a temperatura onde foi realizado o processo de annealing por 40 min. O resfriamento ocorreu naturalmente.

As amostras foram inicialmente submetidas à espectroscopia Raman. A medida Raman foi feita utilizando um laser de 514 nm, sob as mesmas condições de medida para todas as amostras. A figura 6.5 mostra os espectros Raman obtidos das 5 amostras, onde foi realizada a normalização dos espectros tomando como referência a intensidade do modo longitudinal óptico do substrato de silício (520 cm^{-1} , não mostrado).

Podemos observar nas amostras sem annealing e com annealing de 200°C a ausência dos sinais característicos das fases cristalinas do MoS_2 , indicando a formação de um filme sem

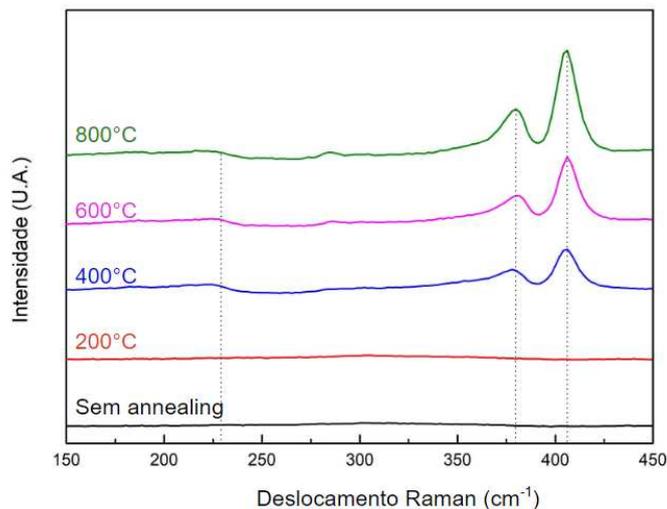


Figura 6.5: Espectro Raman das amostras de MoS_2 com diferentes temperaturas de annealing.

uma ordenação cristalina. A partir da amostra com tratamento térmico de 400°C é possível observar o surgimento dos picos E_{2g}^1 e A_{1g} (378 cm^{-1} e 406 cm^{-1} , respectivamente[33]) característicos da fase 2H, sendo que o sinal apresenta um aumento e o deslocamento do pico E_{2g}^1 para 380 cm^{-1} para temperaturas maiores de annealing. Pode-se observar um pico em 227 cm^{-1} , que em conjunto com os picos 150 cm^{-1} e 336 cm^{-1} , são característicos da fase metálica do MoS_2 [34, 35]. Porém a intensidade do sinal mostra claramente um domínio da fase semicondutora com um bom ordenamento cristalino nas amostras com annealing acima de 400°C .

As imagens de AFM foram obtidas usando o modo tapping. A figura 6.6 mostra as medidas de AFM obtidas para as amostras. Na figura 6.6(a) é possível observar a superfície do filme de MoS_2 sem tratamento térmico, apresentando uma rugosidade raiz quadrada média (RMS) de $(1,3 \pm 0,3)\text{ nm}$. As figuras 6.6(b) e 6.6(c) mostram as superfícies das amostras com annealing de 200°C e 400°C respectivamente. Elas apresentaram uma rugosidade RMS de $(0,5 \pm 0,3)\text{ nm}$ e $(1,6 \pm 0,3)\text{ nm}$ respectivamente. As superfícies das amostras de 600°C e 800°C estão expostas nas figuras 6.6(d) e 6.6(e). Essas apresentaram as superfícies mais uniformes com rugosidade RMS de $(0,3 \pm 0,2)\text{ nm}$ e $(0,4 \pm 0,1)\text{ nm}$ respectivamente.

Observa-se que a rugosidade do filme é máxima para a amostra com 400°C de annealing. A partir desta temperatura a rugosidade diminui e as estruturas observadas nas amostras de 200°C e 400°C desaparecem. Uma possível causa da formação das estruturas observadas nos filmes tratados termicamente entre 200°C e 400°C pode ser atribuído às tensões presentes na superfície do filme fino [36], que somados ao aquecimento da amostra, causam uma reordenação parcial do material, levando ao surgimento das estruturas observadas no AFM.

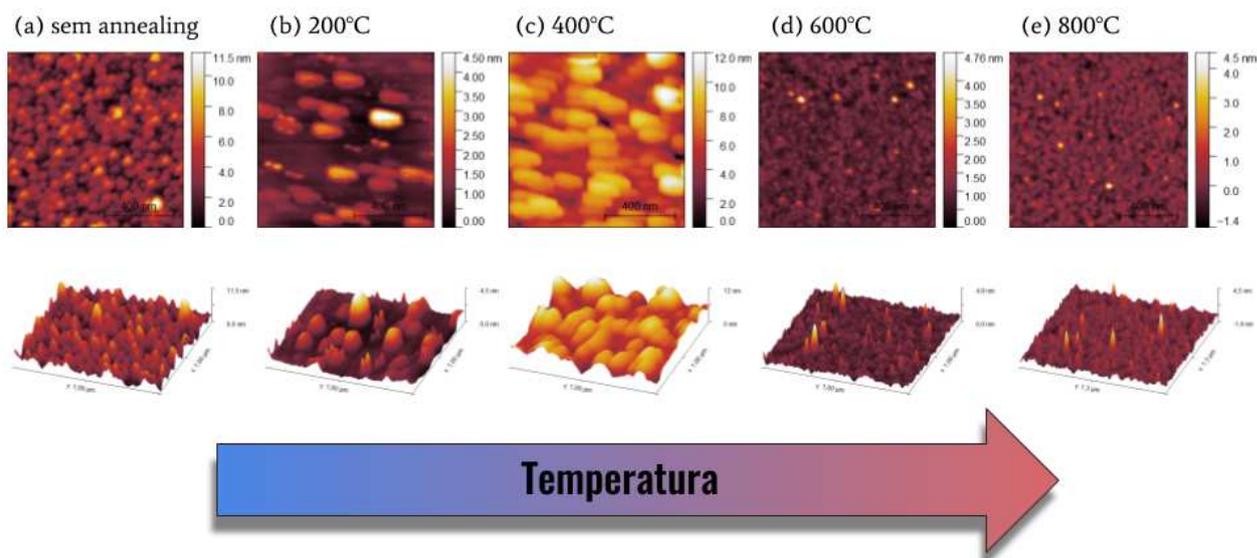


Figura 6.6: Imagem de microscopia de força atômica (AFM) da superfície do MoS₂ para diferentes temperaturas de annealing: (a) sem temperatura; (b) 200 °C; (c) 400 °C; (d) 600 °C e (e) 800 °C.

As imagens obtidas pelo MEV estão exibidas na figura 6.7. A figura 6.7(a) mostra a medida da amostra sem tratamento térmico. Nela podemos observar alguns pequenos grãos arredondados, indicando um filme com estrutura menos uniforme. Na figura 6.7(b) podemos ver a superfície do filme com annealing de 200 °C, onde é observada uma pequena melhora na uniformidade do filme, com alguns poucos indícios do surgimento de estruturas

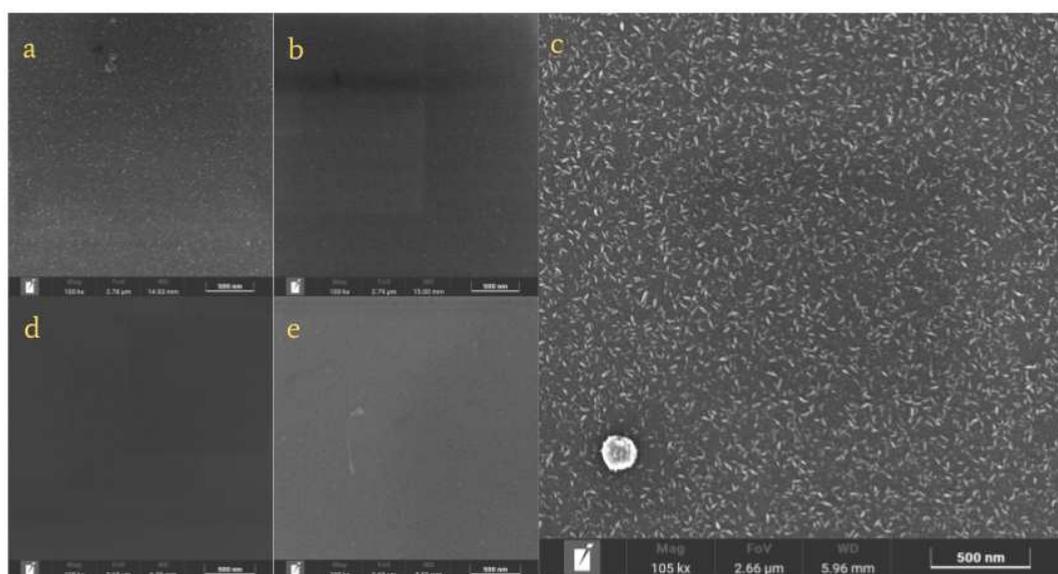


Figura 6.7: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície do MoS₂ para diferentes temperaturas de annealing: (a) sem temperatura; (b) 200 °C; (c) 400 °C; (d) 600 °C e (e) 800 °C.

maiores. A amostra de 400 °C está exposta na figura 6.7(c). É o filme que apresenta o maior número de estruturas no formato de pequenas listras.

Como os filmes produzidos neste trabalho foram mantidos a temperatura ambiente durante o crescimento, o mecanismo proposto por Chen [37] não pode ser o responsável pelo surgimento das estruturas observadas nos filmes com annealing de temperatura intermediária. Aqui novamente, a dinâmica das tensões superficiais somadas as temperaturas de annealing devem ser os principais responsáveis pela formação dessas estruturas [36]. As figuras 6.7(d) e 6.7(e) mostram as medidas das amostras com annealing de 600 °C e 800 °C respectivamente. Nelas podemos observar a ausência das estriações e estruturas observadas na amostra de 400 °C, sendo as superfícies mais uniformes dentre as amostras produzidas. As medidas de MEV de uma forma geral apresentaram uma concordância com as medidas de AFM, demonstrando uma preferência para as maiores temperaturas de annealing na produção dos filmes.

Os espectros de EDS foram medidos usando um feixe de elétrons com 16 KeV de energia. Eles podem ser vistos na figura 6.8. Em todos os espectros foi observado o pico SiK_α do silício, com um sinal muito acentuado por conta do substrato (Si/SiO_2). Também foi detectado um sinal intenso do pico OK_α , que pode ser associado ao substrato, assim como a moléculas residuais de O_2 existentes na câmara e umidade absorvida pela amostra quando em contato com a atmosfera. As linhas características do Mo e do S ficam localizados em torno de 2,5 KeV. Essas linhas estão indicadas nas figuras 6.8(a), 6.8(c), 6.8(d) e 6.8(e). Com a baixa resolução, os picos SK_α e MoL_α , que são os mais intensos, acabam somados dando origem a gaussiana observada nos espectros. Enquanto isso, os outros picos do Mo e do S, que são menos intensos, geram a assimetria vista na curva à direita do pico principal.

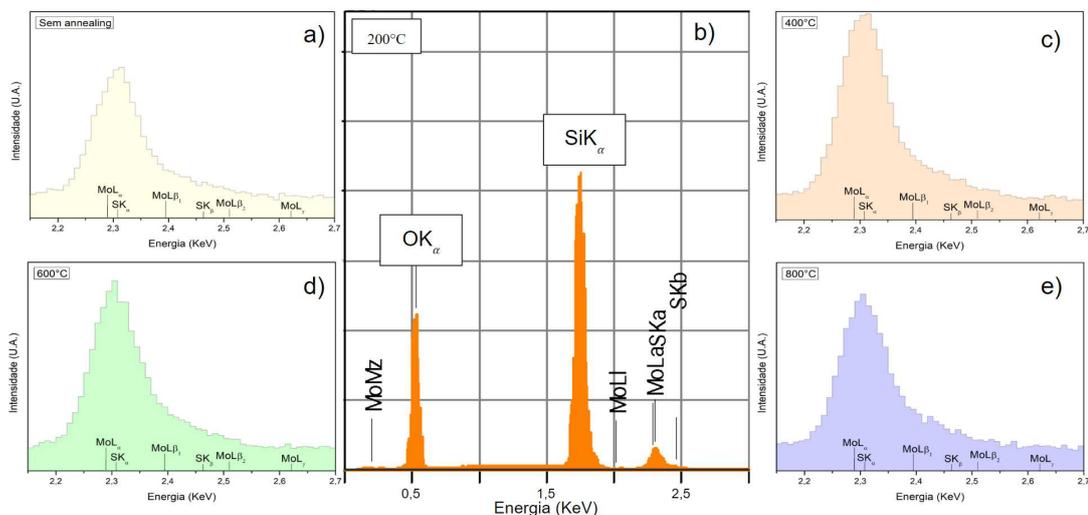


Figura 6.8: Espectro de emissão de raios-x característicos das amostras de MoS_2 : (a) sem temperatura; (b) 200 °C; (c) 400 °C; (d) 600 °C e (e) 800 °C.

Através das medidas de EDS conseguimos uma estimativa da estequiometria das amostras. A análise dos resultados obtidos ao longo da superfície das amostras podem ser vistos na tabela 6.1. Podemos observar uma grande divergência da relação de enxofre/molibdênio esperada para um filme de MoS_2 , sendo mais crítico entre as amostras com annealing abaixo de $400\text{ }^\circ\text{C}$. Percebe-se também uma redução da proporção de enxofre/molibdênio com o aumento da temperatura de annealing, possivelmente causado pela evaporação do enxofre a altas temperaturas [37]. As amostras tratadas a temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram as melhores estequiometrias o que é congruente com o sinal Raman obtido dessas amostras. É importante notar que este resultado corrobora com os resultados obtidos tanto por AFM quanto pelo MEV.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	S / Mo
sem annealing	$5,6 \pm 0,9$
200	$9,0 \pm 3,0$
400	$5,2 \pm 0,4$
600	$3,2 \pm 0,5$
800	$2,7 \pm 0,4$

Tabela 6.1: Tabela contendo o valor obtido da estequiometria dos filmes de MoS_2 para diferentes temperaturas de annealing.

Esses resultados mostram que a rotina de fabricação dos filmes de MoS_2 por sputtering fica acertada com duas etapas: inicialmente a deposição do filme em temperatura ambiente e posteriormente o annealing in situ, isto é, com a amostra ainda na câmara de deposição, em vácuo, para evitar oxidações indesejadas. Observamos que a temperatura ideal para esta segunda etapa é a partir de $600\text{ }^\circ\text{C}$.

Capítulo VII

Conclusões e Perspectivas Futuras

A partir das medidas de espectroscopia Raman, observamos a existência da fase 2H do MoS₂ para as amostras tratadas em temperaturas superiores a 200 °C, onde o sinal Raman apresentou maior intensidade com o aumento da temperatura de annealing. Dada a intensidade e menor largura dos picos, também podemos afirmar uma boa ordenação cristalina nesses filmes. Nas medidas de AFM e MEV conseguimos observar a existência de estruturas e alta rugosidade entre as amostras com temperaturas menores de annealing. Entretanto as amostras de 600 °C e 800 °C apresentaram as superfícies mais uniformes e com menor valor de rugosidade. Como queremos utilizar os filmes para o estudo em spintrônica, em particular o efeito Seebeck de spin, é desejável filmes com boa ordenação cristalina e que possuam a geometria hexagonal característica da fase 2H, semicondutora. Com base nisso conseguimos concluir que os filmes devem ser depositados à temperatura ambiente, com o tratamento térmico sendo realizado logo após a deposição a temperaturas de 600 °C ou superior. Uma vantagem desse método de produção é a redução das etapas de crescimento como visto em outros estudos de MoS₂ [37], uma vez que eles realizam o crescimento em altas temperaturas e realizam um annealing ex situ para melhorar a qualidade final dos filmes.

Dessa forma, analisando os efeitos das temperaturas de crescimento dos filmes e o uso de annealing in situ para o tratamento das amostras, obtivemos uma rotina de crescimento que nos permite produzir filmes finos de MoS₂ homogêneos e com alta cristalinidade. Essa rotina nos permitirá produzir dispositivos práticos para estudos de efeitos spintrônicos, uma vez que ela apresenta uma receita para o crescimento de filmes com poucos efeitos dispersivos, viabilizando as medidas de transporte eletrônico nesse material.

Como perspectivas para as próximas etapas, pretendemos estudar a viabilidade da receita de crescimento obtida para filmes de menores espessuras (5 nm). Uma vez obtido filmes dessa ordem de espessura, serão fabricadas heteroestruturas compostas por MoS₂/Pt para o estudo do efeito Seebeck de spin.

Referências Bibliográficas

- [1] Novoselov, K. S., Jiang, D., Schedin, F., Booth, T. J., Khotkevich, V. V., Morozov, S. V., e Geim, A. K.; “Two-dimensional atomic crystals”; PNAS, 102(30); 10451-10453(2005);
- [2] Han, Wei, Otani, YoshiChika, e Maekawa, Sadamichi; “Quantum materials for spin and charge conversion”; npj Quantum Materials, 27; (2018);
- [3] Junguang Tao, Jianwei Chai, Xin Lu, Lai Mun Wong, Ten It Wong, Jisheng Pan, Qihua Xiong, Dongzhi Chia e Shijie Wang; “Growth of Wafer-Scale MoS₂ Monolayer by Magnetron Sputtering”; The Royal Society of Chemistry: Nanoscale, 7; 2497-2503 (2015);
- [4] Rigi, Cicily V.J., Jayaraj M.K. e Saji K.J.; “Envisaging radio frequency magnetron sputtering as an efficient method for large scale deposition of homogeneous two dimensional MoS₂”; Applied Surface Science, 529(147158); (2020);
- [5] Radisavljevic, B., Radenovic, A., Brivio, J. e Giacometti, V., Kis, A.; “Single-layer MoS₂ transistors”; NATURE NANOTECHNOLOGY, 6, 147-150(2011);
- [6] Piper, Jessica R. e Fan Shanhui; “Broadband Absorption Enhancement in Solar Cells with an Atomically Thin Active Layer”; ACS Photonics , 3; 571-577(2016);
- [7] Jiang Pu, Yohei Yomogida, Keng-Ku Liu, Lain-Jong Li, Yoshihiro Iwasa e Taishi Takenobu; “Highly Flexible MoS₂ thin-film Transistors With Ion Gel Dielectrics”; Nano Letters, 12; 4013-4017 (2012);
- [8] Daminelli, Lara M.; “Obtenção e Caracterização de Heteroestruturas Bidimensionais (2D/2D) Construídas a Partir de Materiais Dicalcogenetos de Metais de Transição”; Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Foz do Iguaçu, PR, Brasil; 2019;
- [9] Braga, Paulo F. A.; “Caracterização e Beneficiamento da Molibdenita da Região de Campo Formoso - BA”; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil; 2013;

- [10] Qiu Jin, Ning Liu, Biaohua Chen e Donghai Mei; “Mechanisms of Semiconducting 2H to Metallic 1T Phase Transition in Two-dimensional MoS₂ Nanosheets”; *J. Phys. Chem. C*, 122; 28215-28224 (2018);
- [11] Rou, Jun T., Zdenek, Sofer, Luxa, Jan, Sedmidubsky, David e Pumera, Martin; “3R phase of MoS₂ and WS₂ outperforms the corresponding 2H phase for hydrogen evolution”; *Chem. Commun.*, 53; 3054-3057 (2017);
- [12] Kormányos, Andor, Zólyomi, Viktor, Drummond, Neil D. e Burkard, Guido; “Spin-Orbit Coupling, Quantum Dots, and Qubits in Monolayer Transition Metal Dichalcogenides”; *PHYSICAL REVIEW X*, 4, 011034(2014);
- [13] Antônio, Luiz B. M.; “Spin-Orbit Coupling in Graphene/Transition Metal Dichalcogenides Devices”; University of Barcelona, Bellaterra, Barcelona, Espanha; 2020;
- [14] Xiao, Di, Liu, Gui-Bin, Feng, Wanxiang, Xu, Xiaodong e Yao, Wang; “Coupled Spin and Valley Physics in Monolayers of MoS₂ and Other Group-VI Dichalcogenides”; *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 108(19), 196802(2012);
- [15] Raza, Ali, Hassan, Jahan Z., Ikram, Muhammad, Ali, Salamat, Farooq, Umer Khan, Qasim e Maqbool, Muhammad; “Advances in Liquid-Phase and Intercalation Exfoliations of Transition Metal Dichalcogenides to Produce 2D Framework”; *Adv. Mater. Interfaces*, 8, 2002205(2021);
- [16] Grove W. R.; “On the Electro-Chemical Polarity of Gases”; *The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. IV; 498-515(1852);
- [17] Wright A. W.; “On the production of transparent metallic films by the electrical discharge in exhausted tubes”; *Am. J. Sci. Arts*, 13; 49 (1877);
- [18] Wright A. W.; “On a new process for the electrical deposition of metals, and for constructing metal-covered glass specula”; *Am. J. Sci. Arts*, 14; 169 (1877);
- [19] Gassiot J. P.; “The Bakerian Lecture: On the stratifications and dark bands in electrical discharges as observed in Torricellian vacuums”; *Philos. Trans. R. Soc. London*, 148; 1 (1858);
- [20] Thornton J. A., Penfold A. S.; “Cylindrical magnetron sputtering”; Ch. II-2 in *Thin Film Processes*, Academic Press (1978);
- [21] Santos, Obed A.; “Spintrônica em Heteroestruturas Magnéticas: Conversão Recíproca de Corrente de Spin e Corrente de Carga.”; Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil; 2018;
- [22] Cunha, Rafael O. R. R.; “Transferência de Spin em Nanopilares e Nanocontatos Magnéticos”; Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil; 2012;

- [23] Wang, Peiyu, Wang, Xin, Tan, Fengyin e Zhang, Ronghua; “Residual Oxygen Effects on the Properties of MoS₂ Thin Films Deposited at Different Temperatures by Magnetron Sputtering”; *Crystals*, 11; 1183(2021);
- [24] Greene, J. E.; “Review Article: Tracing the recorded history of thin-film sputter deposition: From the 1800s to 2017”; *Journal Vacuum Science and Technology A*, 35; 05C204 (2017);
- [25] Rodrigues, Ariano de G. e Galzerani, José C.; “Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades”; *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 34(4); 4309(2012);
- [26] Yu, Peter Y. e Cardona, Manuel; “Fundamentals of semiconductors”; Springer-Verlag; Berlin, Alemanha; 2010;
- [27] Merlin, R., Pinczuk, A. e Weber, W.H.; “Raman Scattering in Materials Science”; Springer-Verlag; Berlin, Alemanha; 2010;
- [28] Valadares, Eduardo de C.; “Introdução ao Microscópio de Varredura e tunelamento”; *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 14(2); 63-71(1992);
- [29] Pinto, Erveton P., Ramos, Glenda Q. e Filho, Henrique D. F.; “O Microscópio de Força Atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica”; *Estação Científica (UNIFAP)*, 3(2); 41-50(2013);
- [30] Voigtländer, Bert; “Atomic Force Microscopy - 2^oed”; Springer; Jülich, Renânia do Norte-Vestfália, Alemanha; 2019;
- [31] Hurley, Donna e Ohler, Ben; “Improved Surface Characterization with AFM Imaging”; <https://www.techbriefs.com/component/content/article/tb/supplements/pit/features/applications/27833>; 2023;
- [32] Rasch, Ron; Privat, Karen, Trimby, Pat, Netting, Angus, Wade, Ben e Muhling, Janet; “Energy Dispersive Spectroscopy”; https://myscope.training/pdf/MyScope_EDS.pdf; 2023;
- [33] Lin, Zhongtao Liu, Wuguo, Tian, Shibing, Zhu, Ke, Huang, e YangYang, Yuan; *Scientific Reports*, 11; 7037(2021);
- [34] Sharma, Chithra H., Surendran, Ananthu P., Varghese, Abin e Thalakulam, Madhu; “Stable and scalable 1T MoS₂ with low temperature-coefficient of resistance”; *Scientific Reports*, 8; 12463(2018);
- [35] Li, Li, Chen, Jiyang, Wu, Keyue, Cao, Chunbin, Shi, Shiwei e Cui, Jingbiao; “The Stability of Metallic MoS₂ Nanosheets and Their Property Change by Annealing”; *Nanomaterials*, 9; 1366(2019);

- [36] Bechelany, Mikhael; Maeder, Xavier; Riesterer, Jessica; Hankache, Jihane; Lerose, Damiana; Christiansen, Silke; Michler, Johann e Philippe, Laetitia; “Synthesis Mechanisms of Organized Gold Nanoparticles: Influence of Annealing Temperature and Atmosphere”; 10; 587-596(2010);
- [37] Chen, Gongying, Lu, Benchu, Cui, Xinyu e Xiao, Jianrong; “Effects of Deposition and Annealing Temperature on the Structure and Optical Band Gap of MoS₂ Films”; Materials, 13; 5515(2020);
- [38] Wojdyr, Marcin; Journal of Applied Crystallography, 43; 1126-1128 (2010);