

# **Efeitos Hall por bombeamento de spin em TMDs bidimensionais**



**Rodrigo Torrão Victor**

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas  
CBPF

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de doutor em ciências (Física).

**Tese de doutorado**

Dezembro de 2023



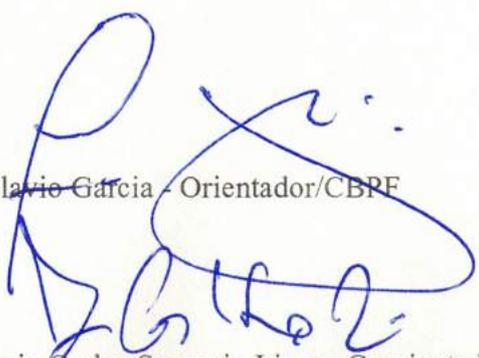
MINISTÉRIO DA  
CIÊNCIA, TECNOLOGIA  
E INOVAÇÃO



"EFEITOS HALL POR BOMBEAMENTO DE SPIN EM TMDS  
BIDIMENSIONAIS"

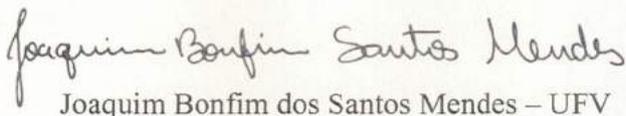
**RODRIGO TORRÃO VICTOR**

Tese de Doutorado em Física apresentada no  
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do  
Ministério da Ciência Tecnologia e Inovação.  
Fazendo parte da banca examinadora os seguintes  
professores:

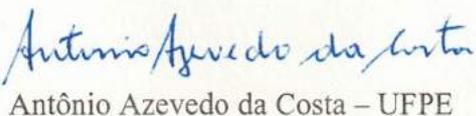


Flavio Garcia - Orientador/CBPF

Luiz Carlos Sampaio Lima - Coorientador/CBPF



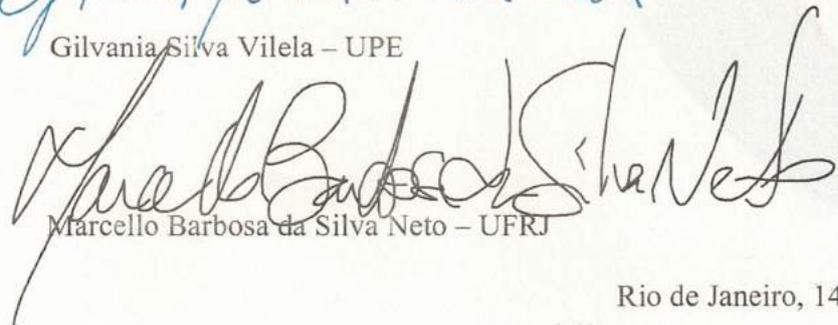
Joaquim Bonfim dos Santos Mendes – UFV



Antônio Azevedo da Costa – UFPE



Gilvania Silva Vilela – UPE



Marcello Barbosa da Silva Neto – UFRJ

Rio de Janeiro, 14 de dezembro de 2023.

*“–My mind is exploding with ideas.  
–Not literally, I hope!”*

---

Squee, Spleen, and Spoon — Techies

À minha avó



## Agradecimentos

Os agradecimentos aqui expressos transcendem meu mais profundo reconhecimento àqueles que me ajudaram de diversas formas a trilhar a carreira acadêmico-científica que culminou neste doutoramento. Aproveito este espaço também como uma forma de desejar até breve aos grandes amigos que tive sorte de conhecer ao longo dos seis anos em que o CBPF se tornou não apenas a minha instituição de pesquisa, mas também meu verdadeiro lar.

O meu principal agradecimento é para o meu orientador Flávio Garcia. Seis anos atrás, quando fui admitido no programa de mestrado do CBPF, tive a sorte de ter sido igualmente aceito na terceira escola avançada de física experimental do CBPF. Durante o curso dessa escola, pude conhecer diversas áreas de pesquisas e pesquisadores, dentre eles o Flávio, que foi professor do módulo que escolhi. Durante as duas semanas da escola, tive a certeza que faria a escolha certa de orientador. Nestes seis anos meu "chefe" (forma carinhosa que passei a chama-lo uma vez que o mesmo não admite ser chamado de professor), não medi esforços para me ensinar e me ajudar em todos os trabalhos. Obrigado por sempre estar presente, no dia-a-dia do laboratório, nos turnos de medidas no LNLS em que passamos diversas noites acordados medindo e discutindo sobre física e, principalmente, nas longas e acaloradas discussões sobre os resultados de nossos trabalhos. E mesmo com toda essa presença, sempre me possibilitou ter independência e tomar iniciativa nos nossos projetos. Passados esses seis anos, tenho certeza que fiz a escolha certa de orientador e dificilmente aprenderia mais com outra pessoa. Obrigado sobre tudo pela amizade, OBRIGADO.

Durante minha jornada no CBPF, tive a sorte de ter não apenas um orientador, mas sim dois. Sempre me recusei a dizer que o Luiz Sampaio era meu coorientador, pois, para mim, ele sempre foi, além de um amigo, meu orientador. Grande parte do meu conhecimento em física experimental é atribuída ao Luiz, cuja presença constante no laboratório se traduziu em um suporte inestimável, sempre disponível para esclarecer minhas dúvidas, abrangendo desde as questões mais elementares até as mais intrincadas. Uma das minhas maiores diversões no CBPF foi ter montado um experimento de FMR e um MOKE contigo, obrigado por tudo, Luiz.

Durante o curso de um projeto de pesquisa, dificilmente somos capazes de fazer tudo sozinho. Ao longo deste trabalho eu tive a felicidade de poder contar com a colaboração

de pesquisadores de extrema competência e grande empenho. Gostaria de agradecer nominalmente a alguns (seria difícil mencionar todos) destes que estiveram presentes no projeto abordado nesta tese. Gostaria de agradecer ao Jorlandio Felix, pela colaboração que permitiu o crescimento de diversos TMDs utilizados ao longo deste trabalho, além é claro, de todas as discussões. Agradeço também ao John Marroquin, responsável pelo crescimento de diversos desses TMDs. Agradeço ao Victor Carozo e ao meu amigo Syed Hamza, pela colaboração que permitiu o crescimento de diversas amostras de dissulfeto de molibdênio utilizadas ao longo deste trabalho. Agradeço aos meus antigos professores e agora colaboradores, Antônio Costa e Roberto Bechara, bem como ao Márcio Costa, pelas longas e complexas discussões sobre a física dos efeitos estudados nesse trabalho.

Agradeço, também, aos meus orientadores do período de graduação, Daniel Rocco e Mario Reis, por me darem a base e apoio para novos desafios, sem vocês eu não teria conseguido.

Gostaria de agradecer a todos os professores e pesquisadores do CBPF, em especial: Cambraia, Gomes Filho, Alexandre Mello, Bittar, Sinnecker e André, que me ensinaram a operar diversos equipamentos utilizados nesse trabalho. E em especial, ao Alberto Passos Guimarães, pelas maravilhosas aulas e conversas sobre magnetismo.

Gostaria de agradecer a todos os funcionários do CBPF que sempre se empenharam em manter o bom funcionamento de nossa casa, em particular a Gil, Bete, Ricardo, Noemi, Marujo, Sonia, Denise e em especial a Thaissa.

Obrigado aos meus amigos de grupo, Evelyn, Bianca, Wesley, Pablo, Célio, Hamza, Ryan, Dugato e Vivian, pelos cafés e pelas mãozinhas. Em especial, ao Richard Caraballo, que desde o início da minha IC, vem me ensinando e sempre me ajudando com sua amizade e palavras de conforto. E aos amigos que o CBPF me proporcionou conhecer, em especial os que trilharam o caminho sempre próximo ao meu, Calazans e Lipin.

Agradeço a todos meus amigos, em especial ao Bruno Pimentel, Igor Daniel e Diogo Malta, muito obrigado por todo suporte e ajuda, além de todas as discussões diárias sobre física. A troca de conhecimento que tivemos durante nossas graduações e perduraram durante nossas pós graduações é inestimável.

Gostaria de fazer um agradecimento especial a minha mãe e ao meu pai. Todos sabemos o quão difícil é a carreira científica, porém ela se torna bem mais fácil com o apoio dos familiares. Amo vocês.

Expresso minha gratidão pelo suporte financeiro providenciado pelo CNPq, FAPERJ e LNLS, por meio da concessão de bolsa de estudos, auxílio para estadias e cobertura de despesas relacionadas a viagens.

Por fim, gostaria de fazer um agradecimento mais que especial relacionado a um projeto que, infelizmente, ficou fora do escopo desta tese. Quando eu e o Flávio começamos a trabalhar juntos, ele me sugeriu que desenvolvêssemos juntos um projeto que há anos ele vinha tentando, uma medida direta dos efeitos Hall através de dicroísmo circular magnético e a deconvolução das distintas contribuições por meio da regra de soma. Esse projeto extremamente audacioso, que contou com o desenvolvimento minucioso de todo um aparato experimental de medida na linha de luz EMA do sirius e desenvolvimento e preparação de amostras no CBPF, perdurou durante todo o meu mestrado e doutorado, e continuará a ser desenvolvido. Contudo, seria extremamente injusto se eu não agradecesse aos meus amigos que me ajudaram nesse projeto, mesmo que ele não esteja contemplado neste documento. Destaco ainda que essa ajuda não foi somente acadêmica, mas também pessoal, principalmente durante os meses que morei em Campinas e trabalhei diretamente no CNPEM e durante e nas várias idas e vindas que fiz ao LNLS. Agradeço a meus colegas Marina, Gustavo, Leonardo, Vinicius, Marcos, Joel, Judá e Zé. Agradeço ao Ulisses, Guilherme e Jairo pelos ensinamentos. Agradeço, e muito, a Danusa, que me auxiliou em diversas montagens e com sua presença sempre tornou tudo mais divertido. Agradeço a todos os funcionários do CNPEM que por ventura me ajudaram. E, principalmente, agradeço e devo muito ao Ricardo Reis, que tornou toda essa aventura possível e, mesmo que informalmente, assumiu um papel de orientação durante meu tempo no LNLS, me ensinando muito sobre física, radiação síncrotron, espectroscopia e instrumentação científica. Sobretudo, obrigado Ricardo, pelas conversas e por me auxiliar a ver a ciência por outros ângulos.



## Resumo

Este trabalho consistiu no estudo das contribuições dos efeitos Hall e seus inversos em dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), utilizando o bombeamento de spin como principal ferramenta. Com esse objetivo, foram utilizados filmes finos da granada de ítrio-ferro (YIG), produzidos por pulverização catódica, como injetores de corrente de spin em monocamadas e multicamadas de TMDs bidimensionais. A técnica de exfoliação mecânica automatizada foi utilizada para o crescimento de multicamadas de diferentes TMDs sobre o YIG, enquanto monocamadas de dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) foram obtidas por meio de deposição química em fase de vapor. Os resultados do bombeamento de spin em diversos tipos de TMDs e espessuras indicaram a existência do efeito Rashba-Edelstein inverso na interface das heteroestruturas YIG/TMD e uma forte dependência da qualidade da interface em relação a esse fenômeno. No caso das monocamadas do  $\text{MoS}_2$ , foram identificadas duas contribuições para o bombeamento de spin. A primeira advinda de estados condutores presentes nas bordas, enquanto a segunda provinha de estados semicondutores existentes na área dos cristais bidimensionais. A manipulação do tamanho médio desses cristais permitiu observar uma competição entre as contribuições desses dois estados eletrônicos para o bombeamento de spin. Além disso, a depender da razão entre esses dois estados, foi investigado que a excitação de estados metálicos induzidos por luz, é capaz de modular a injeção de corrente de spin, aumentando, diminuindo ou anulando integralmente o fenômeno. Estes resultados evidenciam a existência de distintas contribuições dos estados eletrônicos para o bombeamento de spin nos dicalcogenetos de metais de transição e lançam luz sobre a natureza dos efeitos Hall subjacentes que interconvertem correntes de carga e de spin. As implicações dessas descobertas transcendem a pesquisa fundamental, abrindo caminho para aplicações práticas promissoras ao possibilitar o controle da injeção de corrente de spin por meio da manipulação dos estados eletrônicos através da morfologia e excitação por luz.



## **Palavra-chave**

Spintrônica, Efeitos Hall, Bombeamento de spin, Granada de Ítrio-Ferro (YIG), Dicalcogenetos de Metais de Transição (TMDs).



## Abstract

This study focused on studying the contributions of Hall effects and their inverses in transition metal dichalcogenides (TMDs), using spin pumping as the primary investigative tool. To achieve this goal, we employed yttrium iron garnet (YIG) thin film, produced via magnetron sputtering, as a spin current injector in both monolayers and multilayers of two-dimensional TMDs. An automated mechanical exfoliation technique was utilized to obtain multilayers of different TMDs on YIG, while the molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ) monolayers were grown through chemical vapor deposition. The spin pumping results in several types of TMDs and thicknesses revealed the existence of the inverse Rashba-Edelstein effect at the interface of YIG/TMD heterostructures, exhibiting a pronounced dependence on the interface quality for this phenomenon. In  $\text{MoS}_2$  monolayers, two distinct contributions to spin pumping were identified: the first stemming from metallic edge states and the second from semiconductor states throughout the entire area of the two-dimensional flakes. Manipulating the average size of these flakes allowed us to observe a competition between the contributions of these two electronic states to spin pumping. Furthermore, depending on the ratio between these two states, the excitation of light-induced metallic states could adjust the spin current injection, either amplifying, diminishing, or nullifying the entire phenomenon. These findings highlight the existence of distinct contributions from electronic states to spin pumping in transition metal dichalcogenides, shedding light on the nature of underlying Hall effects that interconvert charge and spin currents. Beyond fundamental research, these results open avenues for promising practical applications, offering the potential to control spin current injection by manipulating electronic states via morphology and light excitation.



## **Keywords**

Spintronics, Hall Effects, Spin Pumping, Yttrium Iron Garnet (YIG), Transition Metal Dichalcogenides (TMDs).



# Sumário

<b>Lista de figuras</b>	<b>xxi</b>
<b>Lista de tabelas</b>	<b>xxvii</b>
<b>Glossário de siglas</b>	<b>xxix</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Eletrônica e spintrônica . . . . .	1
1.2 Objetivos . . . . .	8
1.3 Estrutura da tese . . . . .	9
<b>2 Fundamentação teórica: Spintrônica</b>	<b>11</b>
2.1 Introdução . . . . .	12
2.2 Tipos de correntes . . . . .	14
2.3 Efeito Hall de spin . . . . .	20
2.3.1 Mecanismos do SHE . . . . .	23
2.3.2 Efeito Hall de spin inverso . . . . .	31
2.4 Efeito Hall orbital . . . . .	32
2.5 Efeito Hall de vale . . . . .	36
2.6 Efeito Rashba-Edelstein . . . . .	39
2.7 Bombeamento de spin . . . . .	45
2.7.1 Dinâmica da magnetização . . . . .	45
2.7.2 Ressonância ferromagnética . . . . .	47
2.7.3 Bombeamento de spin . . . . .	52
2.7.4 Diferença de potencial gerada pelo bombeamento de spin . . . . .	58
<b>3 Estado da arte</b>	<b>63</b>
3.1 Granada de ítrio-ferro (YIG) . . . . .	63
3.2 Dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) . . . . .	66

3.2.1	Simetrias e grupos espaciais . . . . .	67
3.2.2	Estrutura eletrônica . . . . .	69
3.2.3	Fotoluminescência (PL) . . . . .	71
3.2.4	Modos vibracionais e espectroscopia Raman . . . . .	73
3.2.5	Métodos de crescimento . . . . .	74
3.2.6	Estados de borda no dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) . . . . .	75
3.3	Spintrônica em TMDs . . . . .	79
3.4	Medidas diretas dos efeitos Hall . . . . .	84
<b>4</b>	<b>Detalhamento experimental</b>	<b>95</b>
4.1	Fabricação do YIG por sputtering . . . . .	95
4.2	Deposição química em fase de vapor . . . . .	100
4.3	Esfoliação mecânica automatizada . . . . .	103
4.4	Ressonância ferromagnética . . . . .	105
4.5	Bombeamento de spin . . . . .	113
4.6	Difração de raios X . . . . .	115
4.7	Microscopia eletrônica de transmissão . . . . .	115
4.8	Microscopia de força atômica . . . . .	116
4.9	Microscopia eletrônica de varredura . . . . .	117
4.10	Microscopia óptica . . . . .	117
4.11	Espectroscopia Raman . . . . .	118
4.12	Espectroscopia de fotoluminescência . . . . .	118
<b>5</b>	<b>Resultados: Fabricação das heteroestruturas YIG/TMDs</b>	<b>121</b>
5.1	Introdução . . . . .	121
5.2	Granada de ítrio-ferro . . . . .	122
5.2.1	Efeito das bordas no amortecimento de Gilbert . . . . .	126
5.3	TMDs por deposição química em fase de vapor . . . . .	129
5.4	TMDs por esfoliação mecânica automatizada . . . . .	133
5.5	Conclusões parciais . . . . .	140
<b>6</b>	<b>Resultados: Bombeamento de spin em heteroestruturas YIG/TMD</b>	<b>143</b>
6.1	Introdução . . . . .	143
6.2	Bombeamento de spin em diferentes TMDs . . . . .	145
6.2.1	Dissulfeto de molibdênio . . . . .	146
6.2.2	Disseleneto de molibdênio . . . . .	150
6.2.3	Dissulfeto de tungstênio . . . . .	152

6.2.4	Dissulfeto de titânio . . . . .	155
6.2.5	Comparação do bombeamento de spin em diferentes TMDs . . . . .	158
6.3	Influência da espessura no dissulfeto de molibdênio . . . . .	162
6.3.1	Origem do bombeamento de spin no dissulfeto de molibdênio . . . . .	163
6.4	Contribuição dos estados eletrônicos do dissulfeto de molibdênio . . . . .	165
6.4.1	Estados eletrônicos do dissulfeto de molibdênio . . . . .	165
6.4.2	Heteroestruturas YIG/MoS <sub>2</sub> . . . . .	167
6.4.3	Contribuições para o bombeamento de spin . . . . .	168
6.4.4	Competição entre as contribuições . . . . .	172
6.4.5	Origem do bombeamento de spin no dissulfeto de molibdênio . . . . .	174
6.5	Contribuição dos estados eletrônicos irradiados por luz . . . . .	175
6.5.1	Transições eletrônicas no dissulfeto de molibdênio . . . . .	176
6.5.2	Irradiação com luzes vermelha e verde . . . . .	177
6.5.3	Irradiação com luz violeta . . . . .	178
6.5.4	Controle da injeção de corrente de spins através de luz . . . . .	185
6.6	Conclusões parciais . . . . .	188
<b>7</b>	<b>Conclusões e trabalhos futuros</b>	<b>191</b>
<b>Apêndice A</b>	<b>Introdução ao magnetismo</b>	<b>195</b>
A.1	Introdução . . . . .	195
A.2	Origem do momento magnético atômico . . . . .	195
A.3	Grandezas e unidades magnéticas . . . . .	208
A.4	Susceptibilidade magnética AC com a equação de Landau-Lifshitz . . . . .	213
A.5	Equação de Landau-Lifshitz-Gilbert . . . . .	219
<b>Apêndice B</b>	<b>Detalhes do FMR com guia de onda</b>	<b>223</b>
<b>Apêndice C</b>	<b>Caracterização do YIG não litografado</b>	<b>233</b>
C.1	Otimização dos parâmetros de crescimento e tratamento térmico . . . . .	233
C.2	Reprodutibilidade . . . . .	234
C.3	Microscopia de força atômica . . . . .	235
C.4	Bombeamento de spin e efeito Hall de spin inverso no sistema YIG/Pt . . . . .	235
C.5	Dependência da largura de linha em função da temperatura . . . . .	237
<b>Apêndice D</b>	<b>Mapeamento das heteroestruturas YIG/MoS<sub>2</sub></b>	<b>239</b>
<b>Referências</b>		<b>247</b>



# Lista de figuras

2.1	Representação dos diversos tipos de correntes. . . . .	15
2.2	Ilustração de um filtro de spin utilizado para gerar uma corrente elétrica polarizada em spin. . . . .	16
2.3	Representação de uma corrente de spin unidimensional. . . . .	19
2.4	Representação do efeito Hall de Spin (SHE). . . . .	22
2.5	Esquema representativo do efeito Rashba sobre a superfície de Fermi de um material metálico não magnético. . . . .	25
2.6	Mecanismo de espalhamento assimétrico dependente de spin . . . . .	27
2.7	Mecanismo de deslocamento lateral. . . . .	30
2.8	Modelo esquemático do efeito Hall de spin inverso. . . . .	32
2.9	Modelo esquemático do efeito Hall orbital (OHE). . . . .	34
2.10	Modelo esquemático do efeito Hall de spin e do efeito Hall orbital ocorrendo simultaneamente. . . . .	35
2.11	Estrutura hexagonal em duas dimensões e sua primeira zona de Brillouin. . . . .	37
2.12	Modelo esquemático do efeito Hall de vale (VHE). . . . .	38
2.13	Energia de dispersão de um gás bidimensional de elétrons, considerando a interação Rashba. . . . .	41
2.14	Representação do efeito Rashba-Edelstein (REE) e do efeito Rashba-Edelstein inverso (iREE). . . . .	42
2.15	Representação da precessão de um macrospin com os termos da equação de Landau-Lifshitz-Gilbert. . . . .	48
2.16	Representação da forma de um espectro de ressonância ferromagnética (FMR). . . . .	52
2.17	Representação do efeito de bombeamento de spin (SP) . . . . .	54
2.18	Representação da diferença de potencial gerada pelo bombeamento de spin. . . . .	60
3.1	Estrutura cristalina do YIG. . . . .	64
3.2	Estrutura cristalina dos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs). . . . .	68

3.3	Estrutura de banda calculada por teoria da densidade funcional (DFT) para diversos TMDs. . . . .	71
3.4	Espectros de absorção e fotoluminescência para vários TMDs . . . . .	72
3.5	Modos vibracionais e espectroscopia Raman para vários TMDs . . . . .	74
3.6	Microscopia de varredura por tunelamento (STM) de cristais de MoS <sub>2</sub> . . . . .	77
3.7	Medidas dos estados de borda condutores do MoS <sub>2</sub> . . . . .	78
3.8	Medidas de torque spin-órbita em bicamadas de TMDs. . . . .	80
3.9	Medidas de bombeamento de spin em TMDs em função da espessura. . . . .	81
3.10	Medida de FMR e de diferença de potencial gerada pelo efeito Rashba-Edelstein inverso no sistema YIG/MoS <sub>2</sub> . . . . .	82
3.11	Medidas de bombeamento de spin em heteroestruturas FM/TMDs. . . . .	83
3.12	Estrutura de bandas, corrente Hall de spin e orbital calculada por teoria da densidade funcional (DFT) para uma monocamada de MoS <sub>2</sub> . . . . .	84
3.13	Modelo esquemático das medidas diretas do efeito Hall de spin em filmes de Pt e W. . . . .	86
3.14	Medida direta do efeito Hall de spin em filmes de Pt e W. . . . .	88
3.15	Medidas diretas do efeito Hall de spin em filmes de Pt, Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> e BiSbTeSe <sub>2</sub> . . . . .	90
3.16	Medida direta do efeito Hall de spin em filmes de CuBi por microscopia eletrônica de fotoemissão com raios X moles. . . . .	92
3.17	Medida direta do efeito Hall orbital em Ti. . . . .	93
4.1	Diagrama esquemático da fabricação do YIG. . . . .	96
4.2	Diagrama esquemático para a síntese e transferência das monocamadas de MoS <sub>2</sub> crescidas por CVD. . . . .	101
4.3	Sistema de deposição dos TMDs por esfoliação mecânica automatizada. . . . .	103
4.4	Diagrama do experimento de ressonância ferromagnética (FMR). . . . .	107
4.5	Curva da derivada da potência absorvida em função do campo magnético aplicado em uma amostra de YIG. . . . .	108
4.6	Configuração experimental do FMR com cavidade ressonante com excitação luminosa. . . . .	110
4.7	Experimento de ressonância ferromagnética com guia de onda coplanar. . . . .	111
4.8	Exemplo dos ajustes dos parâmetros obtidos através das curvas de FMR. . . . .	113
4.9	Ajustes para obter o bombeamento de spin . . . . .	114
5.1	Ilustração da heteroestrutura de YIG/TMD. . . . .	122
5.2	Difração de raios X do GGG/YIG. . . . .	124

5.3	Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRSTEM) da interface YIG/GGG. . . . .	125
5.4	FMR obtidos na cavidade ressonante de banda X das amostras de YIG litografadas e não litografadas. . . . .	127
5.5	Microscopia óptica dos cristais monocamadas de MoS <sub>2</sub> . . . . .	130
5.6	Espectroscopia Raman das monocamadas de MoS <sub>2</sub> . . . . .	131
5.7	Mapeamento Raman e fotoluminescência dos cristais de MoS <sub>2</sub> . . . . .	132
5.8	Representação esquemática do sistema de deposição por esfoliação mecânica automatizada. . . . .	133
5.9	Padrões de difração de raios X das séries E e P. . . . .	135
5.10	Espectroscopia Raman das séries E e P . . . . .	136
5.11	Microscopias eletrônicas e de força atômica das amostras da série E. . . . .	137
5.12	Dependência da espessura com o número de esfoliações. . . . .	138
5.13	Dependência da rugosidade em função da pressão exercida durante a deposição. . . . .	139
5.14	Espectroscopia Raman da série R. . . . .	140
6.1	Ilustração do bombeamento de momento angular nas heteroestruturas YIG/TMDs. . . . .	144
6.2	Difração de raios X e espectroscopia Raman do filme fino de MoS <sub>2</sub> . . . . .	147
6.3	Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRSTEM) do filme fino de MoS <sub>2</sub> . . . . .	148
6.4	Medidas de ressonância ferromagnética e bombeamento de spin do filme fino de MoS <sub>2</sub> . . . . .	149
6.5	Difração de raios X e espectroscopia Raman do filme fino de MoS <sub>2</sub> . . . . .	150
6.6	Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRSTEM) do filme fino de MoS <sub>2</sub> . . . . .	151
6.7	Medidas de ressonância ferromagnética e bombeamento de spin do filme fino de MoSe <sub>2</sub> . . . . .	152
6.8	Difração de raios X e espectroscopia Raman obtida no filmes fino de WS <sub>2</sub> . . . . .	153
6.9	Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRSTEM) do filme fino de WS <sub>2</sub> . . . . .	154
6.10	Medidas de ressonância ferromagnética e bombeamento de spin do filme fino de WS <sub>2</sub> . . . . .	155
6.11	Difração de raios X e espectroscopia Raman do filme fino de TiS <sub>2</sub> . . . . .	156
6.12	Microscopia eletrônica de transmissão do filme fino de TiS <sub>2</sub> . . . . .	157
6.13	Medidas de ressonância ferromagnética e bombeamento de spin do filme fino de TiS <sub>2</sub> . . . . .	158

6.14	Bombeamento de spin na heteroestrutura YIG/MoS <sub>2</sub> em função do número de camadas de MoS <sub>2</sub> . . . . .	163
6.15	Estados eletrônicos do dissulfeto de molibdênio (MoS <sub>2</sub> ). . . . .	166
6.16	Largura de linha de FMR em função da frequência de excitação da RF. . . .	169
6.17	Medidas de FMR utilizadas para obter o bombeamento de spin em várias amostras de MoS <sub>2</sub> . . . . .	170
6.18	Condutância mista de spin em função da área do perímetro total de MoS <sub>2</sub> . .	171
6.19	Condutância mista de spins em função da razão área/perímetro. . . . .	173
6.20	Bombeamento de spin em função da potência da luz utilizando luz vermelha e verde. . . . .	177
6.21	Dependência do amortecimento de Gilbert ( $\alpha$ ) do YIG em função da potencia da luz violeta. . . . .	179
6.22	Dependência do bombeamento de spin em função da intensidade da luz violeta incidente sobre as amostras S1 e S2. . . . .	180
6.23	Dependência do bombeamento de spin em função da intensidade da luz violeta incidente sobre a amostra S4. . . . .	182
6.24	Dependência do bombeamento de spin em função da intensidade da luz violeta incidente sobre a amostra S3. . . . .	184
6.25	Dependência do bombeamento de spin em função da intensidade da luz violeta incidente sobre as amostras S1, S2, S3 e S4. . . . .	185
6.26	Espectros de FMR antes e após irradiação luminosa. . . . .	187
A.1	Modelo de vetores para o momento angular orbital de um elétron <i>d</i> . . . . .	201
A.2	Quebra na degenerescência de dois estados eletrônicos. . . . .	202
A.3	Representação vetorial dos momentos angulares. . . . .	204
C.1	Dependência do amortecimento de Gilbert e magnetização efetiva em função dos parâmetros de crescimento. . . . .	234
C.2	Microscopia de força atômica da superfície do YIG. . . . .	235
C.3	FMR e iSHE do sistema YIG/Pt. . . . .	236
C.4	Largura de linha de ressonância do YIG em função da temperatura. . . . .	237
D.1	Condutância mista de spins em função da razão área/perímetro. . . . .	239
D.2	Mapeamento amostra AB9. . . . .	240
D.3	Mapeamento amostra AA2. . . . .	240
D.4	Mapeamento amostra AB10. . . . .	241
D.5	Mapeamento amostra AB8. . . . .	241
D.6	Mapeamento amostra U02. . . . .	242

---

D.7	Mapeamento amostra AA11. . . . .	242
D.8	Mapeamento amostra U03. . . . .	243
D.9	Mapeamento amostra AB05. . . . .	243
D.10	Mapeamento amostra AA07. . . . .	244
D.11	Mapeamento amostra U05. . . . .	244
D.12	Mapeamento amostra AA10. . . . .	245
D.13	Mapeamento amostra AB01. . . . .	245
D.14	Mapeamento amostra U12. . . . .	246



# Lista de tabelas

3.1	Resumo dos principais resultados de bombeamento de spin nos TMDs . . .	83
3.2	Resumo dos efeitos Hall medidos de forma direta. . . . .	94
5.1	Propriedades magnéticas das amostras de YIG litografadas e não litografadas.	128
6.1	Propriedades das heteroestruturas YIG/TMDs. . . . .	158



# Glossário de siglas

## Siglas / Abreviações

$\alpha$  Amortecimento de Gilbert

$\lambda_s$  Comprimento de difusão de spin

AFM Microscopia de força atômica

AHE Efeito Hall anômalo

APCVD Deposição química a vapor em atmosfera controlada

CBM Limite inferior da banda de condução

CBPF Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

CNC Controle numérico computadorizado

CVD Deposição química a vapor

DFT Teoria da densidade funcional

EPR Ressonância paramagnética eletrônica

EUV Luz ultravioleta extrema

FIB-SEM Microscopia eletrônica de varredura por feixe de íons focado

FM Materiais ferromagnéticos

FMI Materiais ferromagnéticos isolantes

FMR Ressonância ferromagnética

HRSTEM Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução

iOHE	Efeito Hall orbital inverso
iREE	Efeito Rashba-Edelstein inverso
iSHE	Efeito Hall de spin inverso
iVHE	Efeito Hall de vale inverso
LLG	Equação de Landau-Lifshitz-Gilbert
LPE	Epitaxia de fase líquida
$M_{\text{eff}}$	Magnetização efetiva
MOKE	Efeito Kerr magneto-óptico
MRAM	Memória de acesso aleatório magneto-resistiva
NM	Materiais não magnéticos
OHE	Efeito Hall orbital
PL	Fotoluminescência
PLD	Deposição por laser pulsado
REE	Efeito Rashba-Edelstein
RF	Radiofrequência
SEM	Microscopia eletrônico de varredura
SHE	Efeito Hall de spin
SP	Bombeamento de spin
STM	Microscopia de varredura por tunelamento
STS	Espectroscopia de tunelamento de varredura
UV	Luz ultravioleta
VBM	Limite superior da banda de valência
VHE	Efeito Hall de vale
XRD	Difração de raios X

**Ligas / Compostos**

DMF Dimetilformamida

GGG Granada de gadolínio e gálio

HM Metais pesados

MoS<sub>2</sub> Dissulfeto de molibdênio

MoSe<sub>2</sub> Disseleneto de molibdênio

PDMS Polidimetilsiloxano

Py Permalloy

TMDs Dicalcogenetos de metais de transição

WS<sub>2</sub> Dissulfeto de tungstênio

WSe<sub>2</sub> Disseleneto de tungstênio

YIG Granada de ítrio-ferro

SOC Acoplamento Spin-Órbita



# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Eletrônica e spintrônica

À medida que contemplamos o horizonte da tecnologia, nos deparamos com um cenário que apresenta diversas possibilidades e desafios. Uma constatação inequívoca é que a tecnologia de processamento e transmissão de dados em vigor, estruturada nos semicondutores de silício, caminhará para inviabilidade conforme os dispositivos forem submetidos a subsequentes processos de miniaturização, principalmente devido aos efeitos de aquecimento decorrentes das correntes elétricas que atravessam esses componentes. Portanto, é imprescindível que as soluções alternativas à tecnologia atual possuam alta velocidade, eficiência e sejam capazes de operar em temperatura ambiente. Além disso, é de extrema importância que essas soluções sejam tecnologicamente viáveis e economicamente acessíveis.

A base da tecnologia vigente consiste nos transistores, confeccionados a partir de materiais semicondutores, predominantemente o silício, que são empregados nos circuitos integrados. Os transistores substituíram as válvulas termoiônicas as quais eram os constituintes principais dos primeiros computadores desenvolvidos no início da década de 1940 [1]. Desde então, os transistores, elaborados por John Bardeen, Walter Brattain e William Shockley [2] em 1947, protagonizaram uma revolução na eletrônica, operando como "interruptores" lógicos nos circuitos eletrônicos que compõem os computadores. De maneira simplificada, os transistores são componentes eletrônicos que funcionam como interruptores de uma corrente elétrica, possibilitando o controle do fluxo dessa corrente. De forma análoga a um sistema binário, os transistores atuam como chaves que podem adotar dois estados: "desligado" (representado por 0) ou "ligado" (representado por 1). A combinação de transistores em arranjos complexos permite a construção de circuitos lógicos capazes de processar informações por meio deste sistema binário.

O impacto na tecnologia fora tão marcante que os três cientistas acabaram laureados com o Prêmio Nobel de Física de 1956. Desde então, aprimorar a capacidade de processamento de dados tem sido uma busca constante, principalmente alcançada por meio da miniaturização dos transistores. Isso resultou em um aumento na densidade de transistores nos circuitos integrados, acarretando na redução de custos e aprimoramento de desempenho dos componentes. De fato, em 1975, Gordon Moore formulou uma previsão ousada, na qual a densidade de transistores nos circuitos integrados dobraria a cada dois anos. Esta previsão, conhecida como Lei de Moore, vem sendo verificada até os dias atuais.

Para compreender a evolução do processo de miniaturização destes componentes ao longo dos anos, podemos partir de 1971, quando a Intel desenvolvia chips com transistores separados por uma distância de  $10\ \mu\text{m}$ . Esses chips eram produzidos por litografia óptica. Nessa técnica são usados máscaras ópticas, que consistiam, essencialmente, em uma placa de vidro transparente, onde o padrão a ser transferido era desenhado com linhas de cromo. A máscara era posicionada sobre uma placa de silício revestido por um polímero fotorresistente. Quando projetada uma luz azul sobre a máscara, essa era absorvida pelo padrão desenhado em cromo, enquanto que nas demais regiões era transmitida, interagindo com o fotorresiste. Desta forma, o fotorresiste encoberto pelo padrão desenhado na máscara permanecia inalterado, enquanto toda área restante da placa de silício revestida pelo polímero, era sensibilizada pela luz. Posteriormente um solvente era utilizado para dissolver as partes expostas. Desta forma, o desenho original da máscara era transferido para o silício, possibilitando a fabricação dos circuitos integrados. Já no início da década de 1980, os chips fabricados por litografia apresentavam dimensões em torno de  $2\ \mu\text{m}$ . Durante a década de 1990, novos avanços no processo, levaram a diminuição do tamanho dos transistores a aproximadamente  $250\ \text{nm}$ .

Neste ponto, o avanço tecnológico esbarrou nas limitações impostas pelo critério de Rayleigh. Esse critério, também conhecido como limite de difração, restringe a resolução da litografia à aproximadamente metade do comprimento de onda da luz utilizada. Para superar essa limitação, iniciou-se uma busca por lasers com comprimentos de onda cada vez menores. Nesse percurso, o azul ( $436\ \text{nm}$ ) foi substituído pelo ultravioleta ( $365\ \text{nm}$ ) e, posteriormente, para o ultravioleta profundo ( $248\ \text{nm}$ ), até chegar aos sistemas mais recentes que empregam luz ultravioleta extrema (EUV), com um comprimento de onda de  $13,5\ \text{nm}$ , quase adentrando à faixa dos raios X. Esses avanços possibilitaram alcançar uma resolução na ordem de  $4\ \text{nm}$  e circuitos integrados com densidade superior a 180 milhões de transistores por milímetro quadrado. Um exemplo cotidiano da alta densidade de transistores é o chip A17, utilizado nos celulares iPhone 15, que dispõe de 19 bilhões de transistores. Projeções para os próximos anos são de transistores com resoluções inferiores a  $2\ \text{nm}$  [3].

Embora o limite da miniaturização e, por conseguinte, o limite máximo da densidade de transistores nos circuitos integrados ainda não tenha sido atingido, estamos nos aproximando rapidamente das fronteiras do paradigma da eletrônica convencional. Isso pode ser constatado a partir da observação que existem apenas uma dezena de átomos enfileirados em um transistor de silício com 2 nm. Este cenário torna evidente a necessidade de novas tecnologias que colaborem para a extensão destes limites. Uma das perspectivas mais promissoras é a utilização simultânea de dois graus de liberdade dos elétrons. Isto é, além de explorar a carga do elétron, como ocorre na eletrônica tradicional, também se busca utilizar o seu grau de liberdade de spin. Assim, na manipulação controlada do spin do elétron reside a grande inovação da **spintrônica**.

De maneira simples, uma das ideias por trás da spintrônica reside em explorar o spin do elétron para codificar informações de maneira binária, analogamente ao que é realizado por meio das correntes ligadas e desligadas na eletrônica convencional. Adicionalmente, a spintrônica contempla a possibilidade de substituir as correntes elétricas (de carga) por correntes puras de spin, que oferece inúmeras vantagens em relação à primeira. Entre elas, destaca-se a diminuição significativa do aquecimento por efeito Joule, uma vez que, em correntes puras de spin, não há corrente eletrônica. Cabe ressaltar que o aquecimento representa um dos principais desafios na miniaturização dos transistores.

Adicionalmente, o uso de correntes de spin para a transferência e processamento de informação pode proporcionar vantagens em termos de velocidade, visto que, a manipulação de momentos magnéticos é, consideravelmente mais rápida que de correntes elétricas. A eficiência energética também emerge como uma vantagem, dado que o custo energético associado à modificação da orientação do spin pode ser inferior ao necessário para a geração, manutenção e interrupção de uma corrente elétrica. Devido ao notável potencial tecnológico, os estudos dos mecanismos físicos subjacentes aos efeitos da spintrônica ganharam destaque na comunidade acadêmica. Especial atenção é dada à compreensão da geração, manipulação e detecção das correntes de spin [4].

Essa subárea da física da matéria condensada passou a ter relevância graças a dois trabalhos independentes e simultâneos de 1985, acerca da magneto resistência gigante (GMR) [5, 6]. Na GMR, a mudança da orientação relativa da magnetização de dois filmes finos, separados por um filme condutor não magnético, provoca uma drástica alteração na resistência elétrica do sistema. Esse efeito, sensível à carga e ao spin do elétron, passou a ser empregado nas cabeças de leitura dos discos rígidos de computadores a partir de 1997, gerando um impacto tecnológico significativo. Em reconhecimento à descoberta da magnetorresistência gigante, os líderes dos dois grupos que a identificaram, A. Fert e P. Grünberg, foram laureados com o Prêmio Nobel em 2007. Contudo, para melhor elucidar o

objetivo desta tese, é válido voltarmos um pouco no tempo para quando, de fato, começou a ser embrionada a spintrônica.

Em 1928, Paul Dirac formulou a equação de onda para o caso relativístico [7]. À luz da equação de Dirac, no ano seguinte, Nevill Mott fez uma previsão de que elétrons no vácuo poderiam interagir com um núcleo atômico e serem espalhados assimetricamente, com uma dependência na orientação do seu spin [8]. Em 1971 Dyakonov e Perel estenderam a ideia do espalhamento proposto por Mott para o contexto de uma rede cristalina. Nesse modelo, uma corrente de carga fluindo em uma amostra resultaria em acúmulos de momento magnético em suas extremidades. No entanto, devido ao comprimento de difusão do spin ser da ordem do nanometro, esse efeito só ganhou maior visibilidade com o avanço dos estudos dos filmes finos e o desenvolvimento de técnicas de fabricação de dispositivos na escala nanométrica. Este fenômeno foi batizado de "efeito Hall de spin" (SHE) em 1999, quando Hirsch revisitou o trabalho original de 1971. A partir deste trabalho, e da adoção de um nome mais "comercial", o SHE passou a ser amplamente disseminado, alçando a spintrônica como um assunto emergente [9, 10].

No ano de 2004, Kato e seus colaboradores [11] realizaram a primeira observação experimental do SHE. Os pesquisadores conduziram essa investigação em amostras semicondutoras de arseneto de gálio (GaAs), empregando a técnica de microscopia Kerr para observar o acúmulo de spins nas extremidades da amostra. Este trabalho chamou grande atenção para as vastas possibilidades inerentes à spintrônica, sobretudo a utilização da corrente de spin em detrimento da corrente elétrica convencional.

Nos anos de 2005 e 2006, Azevedo *et al.* [12] e Saitoh *et al.* [13], respectivamente, reportaram a observação de uma diferença de potencial elétrico gerada por uma corrente de spin. Esse fenômeno, denominado efeito Hall de spin inverso (iSHE), é termodinamicamente recíproco ao SHE. Desde então, a medida do iSHE vem sendo empregado como método indireto para investigar o SHE. Contudo, esse estudo de forma indireta requer a geração prévia de uma corrente de spin. A geração dessa corrente de spin pode ser obtida por intermédio de um gradiente de temperatura, fenômeno denominado efeito Seebeck de spin, como observado experimentalmente em 2008 por Uchida e seus colaboradores [14]. Existe ainda a possibilidade de gerar corrente pura de spin pelo uso de luz circularmente polarizada. Outra abordagem capaz de gerar correntes de spin, particularmente relevante para o escopo deste estudo, é através do bombeamento de spin [15]. Estes mecanismos de geração de corrente de spin têm seus respectivos efeitos termodinamicamente recíprocos, que são de grande importância para aplicações em dispositivos. O efeito inverso ao efeito Seebeck de spin é conhecido como efeito Peltier de spin e foi observado em 2012 por Flipse e seus colaboradores [16]. Enquanto, o efeito inverso ao bombeamento de spin é conhecido como torque de spin

[17]. Estes efeitos podem ser utilizados para aplicações em nano-osciladores [18], memória de acesso aleatório magnetorresistiva (MRAM) [19–21] e dispositivos magnetológicos para aplicação em discos rígidos [22, 23].

Um aspecto intrigante que merece destaque decorre da nomenclatura estabelecida por Hirsch. Ao atribuir o termo "efeito Hall de spin" ao fenômeno que gera um acúmulo de momento magnético nas bordas de um material, foi desencadeada uma generalização imprecisa. Tal terminologia conduzia, erroneamente, à ideia de que o momento magnético teria origem apenas no momento de spin. No entanto, é importante ressaltar que o espalhamento, responsável pelo acúmulo de momentos magnéticos, além de ter a dependência do estado de spin do elétron, também é dependente do momento orbital, sendo assim, esse acúmulo pode ter contribuições tanto do momento magnético de spin, quanto do momento magnético orbital, sendo esse último conhecido como efeito Hall orbital (OHE, mantendo a sigla em inglês). Além disso, a inexistência, até muito pouco tempo, de experimentos capazes de deconvoluir essas contribuições reforçou a confusão envolvendo a real origem no acúmulo de momento magnético nas extremidades do material [24–26].

Além da questão relativa à origem (orbital ou de spin) dos acúmulo de momento magnético nas bordas dos materiais, uma série de outros mecanismos físicos merecem atenção quanto à possibilidade de induzir acúmulo de momento magnético. Um exemplo é o efeito Hall de vale (VHE), que pode ocorrer em materiais bidimensionais com grau de liberdade de vale [27–29]. Ademais, existem mecanismos relacionados às interfaces, como o efeito Rashba-Edelstein (REE) que pode se manifestar tanto na forma orbital, quanto na de spin [30–34]. É válido salientar que, além destes, existem diversos outros efeitos que são de menor relevância para o escopo do presente estudo.

Os efeitos citados acima (SHE, OHE, VHE, REE e seus inversos), serão chamados ao longo desta tese como **efeitos Hall**, no plural.

É interessante salientar que esses efeitos Hall podem ocorrer simultaneamente. Portanto, dois ou mais desses efeitos podem se combinar, resultando no aumento do acúmulo de momento magnético, ou podem interagir de maneira a diminuir esse acúmulo. Diante disso, torna-se de extrema relevância entender e deconvoluir as contribuições individuais ao efeito, bem como buscar uma compreensão microscópica das suas origens físicas. Essa tarefa pode ser conduzida por meio de sistemas que possibilitem a manipulação individual das contribuições ao acúmulo de momentos magnéticos.

Com o propósito de estudar e deconvoluir os efeitos Hall, uma das principais técnicas a ser empregada neste trabalho é conhecida como bombeamento de spin. Neste fenômeno, a precessão da magnetização de um material magnético pode gerar uma corrente de spin em um material não magnético adjacente, o qual será objeto de análise.

Entretanto, o mecanismo físico da dinâmica da magnetização de um material ferromagnético quando acoplado a outros materiais envolve a transferência de momento angular, que não se restringe ao spin. Assim, a dinâmica da magnetização também pode induzir um bombeamento de momento angular orbital.

Até recentemente, o transporte orbital vinha sendo menos investigado que o transporte de spin. Isso ocorreu porque o grau orbital é frequentemente considerado como "congelado" em sólidos, uma vez que o campo cristalino impõe uma simetria específica aos estados de Bloch, quebrando a simetria de rotação e suprimindo a formação do momento orbital. Por esse motivo, a corrente de momento angular orbital foi negligenciada, contrastando com sua contraparte de spin, já mais estabelecida. Somente a partir de 2020, que a parte orbital da corrente de momento angular começou a receber maior atenção da comunidade científica, juntamente com estudos experimentais e teóricos, sugerindo a existência da contraparte orbital ao torque de spin: o torque orbital [35–40]. Por outro lado, seu efeito termodinamicamente recíproco, o bombeamento orbital, só começou a ter sua base teórica fundamentada em 2023 [41–43].

Desta forma, ao optar pela técnica de bombeamento de momento angular, que neste trabalho será chamada de bombeamento de spin por razões históricas, torna-se evidente a necessidade da utilização de um material ferromagnético.

Diferentemente dos dispositivos eletrônicos, os spintrônicos não precisam, necessariamente, restringir-se à utilização de materiais semicondutores; eles podem ser estudados em sistemas compostos por materiais ferromagnéticos (FM) e materiais metálicos não magnéticos (NM). Um caso particularmente interessante, principalmente do ponto de vista fundamental, ocorre quando o material FM é também um isolante elétrico. Tal configuração permite o estudo dos efeitos relacionados ao spin isoladamente, uma vez que neste tipo de material, obviamente, não há transporte de elétrons.

Neste contexto, um ótimo exemplo de material magnético (ferrimagnético) e isolante elétrico à temperatura ambiente é a granada de ítrio-ferro, (*yttrium iron garnet*, ou simplesmente YIG). O YIG apresenta outras propriedades físicas singulares, como, por exemplo, a menor taxa do amortecimento da precessão da magnetização (amortecimento de Gilbert ou Gilbert *damping*), dentre todos os materiais conhecidos. Essa propriedade contribui para que os spins do YIG tenha um tempo de relaxação da ordem de microssegundos e comprimento de difusão de spin da ordem de dezenas de milímetros [44]. Esses valores superam em cerca de mil vezes os observados em outros materiais frequentemente explorados em pesquisas relacionadas à spintrônica, tal como o *Permalloy* (Py) [45, 46].

Essas propriedades conferem ao YIG um potencial altamente promissor tanto em termos de aplicações em dispositivos, quanto no estudo mais fundamental dos fenômenos físicos da

spintrônica. É válido reiterar que, na maioria das vezes, o YIG é empregado com o propósito de injetar uma corrente de spins em outro material; este segundo material será o arquétipo para o estudo dos efeitos Hall.

Desde a descoberta do grafeno [47], tem emergido um interesse crescente em cristais bidimensionais. Uma classe de materiais bidimensionais que tem despertando particular entusiasmo para o estudo dos efeitos Hall são os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs). Estes possuem a fórmula química do tipo  $MX_2$ , onde M representa um metal de transição e X denota um calcogênio [48]. Uma das razões do interesse nessa família de materiais decorre do fato que, quando em forma de monocamada, os TMDs exibem propriedades físicas singulares e substancialmente distintas em comparação ao material em sua forma tridimensional.

Dentre os compostos pertencentes a essa família, uma classe que assume relevância particular para o escopo deste trabalho são os TMDs semicondutores com estrutura hexagonal como o  $MoS_2$ ,  $MoSe_2$ ,  $WS_2$  e  $WSe_2$ . Na configuração de monocamada, eles apresentam os extremos das bandas de valência e de condução localizados nos vértices (pontos K) da zona de Brillouin 2D hexagonal. Além disto, existe uma quebra de simetria de inversão e uma curvatura de Berry não nula nesses pontos K. Essa quebra na simetria de inversão acarreta uma quebra na degenerescência entre as sub-bandas de elétrons com spin para cima e elétrons com spin para baixo, em especial os da banda de valência. Como resultado, as transições interbandas passam a ser dependentes do vale no ponto K. Além disto, o material possui uma forte interação spin-órbita nestes pontos, que pode dar origem ao efeito Hall de vale e ao efeito Rashba-Edelstein.

Em um estudo recente, Cysne e seus colaboradores realizaram cálculos que indicam a presença de um grande efeito Hall orbital em monocamadas de dissulfeto de molibdênio ( $MoS_2$ ). O efeito Hall de spin, segundo estes cálculos, ocorreria apenas para energias acima do nível de Fermi [49]. Isso sugere que o  $MoS_2$ , sob certas condições, pode manifestar ou suprimir diferentes efeitos Hall. Para exemplificar a versatilidade do  $MoS_2$  como plataforma para a investigação dos efeitos Hall, serão ilustradas algumas possibilidades de como esse material pode ser induzido a apresentar ou não algum desses efeitos.

Neste mesmo estudo [49] foi demonstrado teoricamente que o empilhamento de duas camadas de  $MoS_2$ , rotacionadas em um ângulo de  $180^\circ$  entre si, retomaria a simetria de inversão quebrada na monocamada. Como consequência, esta configuração anularia as contribuições de vale e Rashba-Edelstein, ao acúmulo de momentos magnéticos.

Outra perspectiva a ser considerada é que, uma vez que o  $MoS_2$  é material semicondutor, isso impede o efeito Hall de spin de ocorrer para os estados próximos à energia de Fermi, onde não há condução. Contudo, para estados condutores acima da energia de Fermi o SHE

pode ocorrer. Nesse contexto, seria factível induzir o efeito Hall de spin através da população dos estados eletrônicos na banda de condução. Uma forma para alcançar a população dos estados da banda de condução é através da excitação dos elétrons da banda de valência por meio de radiação eletromagnética (luz). Este método se torna ainda mais interessante considerando que o  $\text{MoS}_2$  exibe um *gap* direto na faixa do visível, quando se apresenta na forma de monocamada. Quando em multicamadas e na forma volumétrica o  $\text{MoS}_2$  exibe *gap* indireto [50, 51].

Além disso, esse sistema oferece outra alternativa, não tão intuitiva, para auxiliar em um possível desemaranhamento das contribuições dos diferentes efeitos Hall ao bombeamento de spins e, em última análise, ao acúmulo de momentos magnéticos nas extremidades do material. Quando o  $\text{MoS}_2$  é crescido na forma de monocamada, com simetria hexagonal e bordas do tipo zigue-zague, ele exibe estados de condução ao longo das bordas do material [52]. Com base nisso, é plausível supor que este sistema possa também apresentar o efeito Hall de spin, entretanto, este somente se manifestaria nas bordas condutoras do  $\text{MoS}_2$ . Por todas estas possibilidades, os TMDs se destacam como uma excelente plataforma para manipular, deconvoluir e estudar os efeitos Hall.

## 1.2 Objetivos

O objetivo principal desta tese consiste em estudar as contribuições dos efeitos Hall e seus inversos nos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) bidimensionais. Para alcançá-lo, o fenômeno de bombeamento de spin em heteroestruturas YIG/TMDs será empregado como a principal ferramenta investigativa.

Para que esse objetivo principal pudesse ser atingido, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Crescimento otimizado da granada de ítrio-ferro (YIG)

Para desempenhar o papel de injetor de corrente de momento angular nos TMDs, buscou-se crescer de forma otimizada os filmes finos de YIG por meio da técnica de pulverização catódica. Essa técnica foi escolhida por ser rápida, escalonável, reprodutível e economicamente viável. Para assegurar a obtenção das propriedades físicas desejadas, em especial o baixo amortecimento de Gilbert, foi desenvolvida uma metodologia de crescimento, onde foram otimizados os parâmetros de deposição e tratamento térmico, além de uma etapa de fotolitografia para prevenção do crescimento do YIG nas bordas do substrato.

- Crescimento das multicamadas de TMDs por esfoliação mecânica automatizada

Visando estudar a influência da espessura e dos tipos de TMDs ao bombeamento de spin e correlacioná-las aos efeitos Hall, foi desenvolvido em colaboração com o grupo liderado por J.

Felix da UnB, um método de exfoliação mecânica automatizada para o crescimento de filmes de diversos TMDs, com um número variável e controlado de monocamadas diretamente sobre a superfície do YIG. Esse método tem como vantagem a deposição com um alto controle de espessura e rugosidade, apresentando também uma alta reprodutibilidade, além de grande versatilidade, sendo possível a deposição diretamente sobre qualquer tipo de substrato, incluindo o YIG.

- Crescimento das monocamadas de  $\text{MoS}_2$  por deposição química em fase de vapor

Com o intuito de estudar as contribuições ao bombeamento de spin dos distintos estados das monocamadas de dissulfeto de molibdênio, foi utilizado o método de deposição química em fase de vapor à pressão atmosférica para o crescimento de cristais de monocamadas de  $\text{MoS}_2$  sobre substratos de óxido de silício e sua posterior transferência para o YIG em colaboração com o grupo liderado por V. Carozo da PUC-Rio. Esses cristais se destacam por sua estrutura hexagonal, com bordas do tipo zigue-zague as quais favorecem seu crescimento na configuração de triângulos equiláteros e a apresentarem estados de borda metálicos, em contraste aos estados semicondutores existentes nas demais regiões do cristal.

- Estudo do bombeamento de spin nas heteroestruturas YIG/TMD

Após o êxito na fabricação das heteroestruturas, foi realizada a investigação do bombeamento de spin. Inicialmente, foi conduzida uma análise sobre a influência da espessura e dos tipos de TMDs. Posteriormente, foram investigados os efeitos dos estados semicondutores, dos estados metálicos de borda e dos estados metálicos excitados por luz, especificamente nas monocamadas do dissulfeto de molibdênio.

### 1.3 Estrutura da tese

A tese foi estruturada em sete capítulos, cada um com um enfoque específico. No **Capítulo 2** é apresentada a fundamentação teórica, destacando uma explicação didática dos conceitos básicos e dos principais efeitos spintrônicos essenciais para o desenvolvimento e compreensão desta tese. O **Capítulo 3** tem como objetivo contextualizar o estado da arte. Neste capítulo, será apresentada uma revisão da literatura sobre as principais propriedades físicas e estruturais dos sistemas utilizados ao longo deste estudo, com destaque para a granada de ítrio-ferro (YIG) e os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), em particular o dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ), que constituem as heteroestruturas YIG/TMDs. Além disso, são discutidas os principais trabalhos relacionados ao bombeamento de spin nesses sistemas. O **Capítulo 4** concentra-se na descrição das técnicas experimentais, começando com aquelas utilizadas na fabricação das heteroestruturas YIG/TMDs e seguindo com as técnicas de caracterização. No **Capítulo 5**, são apresentados e discutidos os resultados obtidos

na fabricação das heteroestruturas YIG/TMDs. Em seguida, no **Capítulo 6**, serão abordados e discutidos os resultados relativos ao bombeamento de spin nessas heteroestruturas, com um foco especial na compreensão dos efeitos Hall observados nos TMDs e nas contribuições dos diversos estados eletrônicos para o bombeamento de spin. Finalmente, as conclusões e as perspectivas para futuras pesquisas são discutidas no **Capítulo 7**.

## Capítulo 2

# Fundamentação teórica: Spintrônica

Neste capítulo serão descritos alguns dos denominados "efeitos Hall", que são conceitos fundamentais para a compreensão dos fenômenos observados ao longo desta tese. No início da seção serão apresentados os principais conceitos para contextualizar historicamente estes efeitos e suas nomenclaturas. Em seguida, serão fornecidas as definições dos diversos tipos de correntes e a propagação das grandezas de carga e spin. Posteriormente, cada um dos efeitos Hall de interesse para este trabalho será explicado. Para um aprofundamento dos conceitos relacionados ao efeito Hall de spin, sugere-se a consulta dos seguintes artigos como literatura adicional: *Spin Hall Effects* de Sinova *et al.* e *Anomalous Hall Effect* de Nagaosa *et al.* [4, 53]; já para o efeito Hall orbital, sugere-se a leitura do artigo de revisão *Orbitronics: Orbital currents in solids* escrito por D. Go e seus colaboradores [35]; para a parte que trata do efeito Hall de vale, recomenda-se a consulta dos seguintes artigos: *Valleytronics in 2D materials* escrito por J. Schaibley e seus colaboradores e *Valley Hall Effect in Two-Dimensional Hexagonal Lattices* escrito por M. Yamamoto e seus colaboradores [28, 54]; por fim, para a seção que aborda o efeito Rashba-Edelstein, sugere-se a leitura adicional dos seguintes artigos: *Spin to Charge Interconversion Phenomena in the Interface and Surface States* dos autores Y. Ando e M. Shiraishi, *Current-induced spin-orbit torques* dos autores Pietro Gambardella e I. Miron e *Microscopic Theory of the Inverse Edelstein Effect* escrito por K. Shen e seus colaboradores [55–57].

Na sequência, será descrita a teoria de injeção de corrente de spin por meio do efeito de bombeamento de spin de um material ferromagnético (FM) para um material metálico não magnético (NM) e como esse bombeamento de spin pode gerar uma diferença de potencial. O efeito de bombeamento de spin ocorre na condição de ressonância ferromagnética, e para melhor entendê-la, será fornecida a teoria de um modelo de susceptibilidade magnética AC para equação de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG). Este modelo descreve a dinâmica da magnetização do sistema nas condições necessárias para ressonância ferromagnética. É

válido comentar que este modelo apresenta uma matemática complexa e rebuscada, e, além disto, existe uma dificuldade para encontrar sua solução de forma detalhada em livros textos. Por isso, é fornecido ao leitor na Seção 4 do Apêndice A (Seção A.4), uma abordagem um pouco mais didática onde é apresentada a solução do modelo para a equação de Landau-Lifshitz, que, embora tenha seu desenvolvimento similar a equação LLG, apresenta uma matemática mais simples. Esse conteúdo pode ser encontrado também em alguns livros como; *Magnetization Oscillations and Waves* dos autores G. A. Melkov e A. G. Gurevich, *Ferromagnetic Resonance* escrito por S. V. Vonsovskii e também, um mais recente chamado *Fundamentals of Magnonics* do autor Sergio M. Rezende.

Além disso, devido à natureza específica e avançada sobre magnetismo e física da matéria condensada apresentada neste capítulo, é importante reconhecer que certos termos e definições podem não ser familiares a todos os leitores, especialmente àqueles que estão começando sua jornada na spintrônica. Com o objetivo de esclarecer a um leitor iniciante no magnetismo, potenciais dúvidas e garantir que consiga acompanhar as explicações apresentadas, é fornecido à esse leitor uma seção introdutória sobre magnetismo no Apêndice A.

## 2.1 Introdução

O efeito Hall ordinário, também conhecido simplesmente como efeito Hall, foi descoberto por Edwin Hall em 1879 durante seu doutorado [58]. Essa descoberta ocorreu em um momento em que a teoria eletromagnética desenvolvida por James Clerk Maxwell entre 1861 e 1862 estava ganhando destaque [59–62].<sup>1</sup> A sistematização de Maxwell revelou questões importantes sobre as interações entre campos elétricos e magnéticos. No experimento de Hall foi demonstrado que, quando uma corrente elétrica passa por um condutor, e é exposta a um campo magnético externo perpendicular à direção de propagação dos portadores de carga, ocorre uma diferença de potencial transversal à corrente elétrica e ao campo magnético. Essa diferença de potencial é resultado da ação da força de Lorentz sobre os portadores de carga. A força de Lorentz pode ser expressa por [64]:

$$\vec{F} = q(\vec{\mathcal{E}} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (2.1)$$

onde  $q$  é a carga do portador,  $\vec{\mathcal{E}}$  é o campo elétrico,  $\vec{v}$  é a velocidade do portador e  $\vec{B}$  é o campo magnético externo.

<sup>1</sup>Maxwell publicou quatro artigos em 1861 e 1862 com as equações sistematizadas por ele, no total eram 20 equações. Em 1880 Oliver Heaviside reformulou as equações em quatro introduzindo o formalismo matemático que é utilizado até hoje. Mais detalhes podem ser encontrados em [63].

Como resultado, essa força causa uma deflexão dos portadores de carga perpendicularmente à  $\vec{B}$  e  $\vec{v}$ , gerando um acúmulo de carga nas extremidades da amostra.

O primeiro experimento realizado por Hall envolveu uma folha de ouro, que é um material não magnético. Nos anos seguintes, Hall repetiu o mesmo experimento em diferentes materiais e observou que em materiais ferromagnéticos a diferença de potencial transversal apresentava um termo adicional independente do campo magnético. Esse termo adicional era proporcional à magnetização da amostra e se tornava constante quando a amostra atingia a magnetização de saturação. Além disso, enquanto o efeito Hall ordinário, necessita da aplicação de um campo magnético externo, o efeito em materiais ferromagnéticos prescinde deste campo, ou seja, observou-se que estes materiais exibem uma diferença de potencial elétrico espontânea quando magnetizados. A elucidação deste termo adicional, requer conhecimentos avançados de mecânica quântica, que só foram desenvolvidos mais de meio século depois. Hall chamou esse comportamento adicional de "anômalo", e, posteriormente, o efeito passou a ser conhecido como efeito Hall anômalo (AHE) ou efeito Hall extraordinário (EHE) [65]. O AHE foi praticamente esquecido até os anos 1970, quando o efeito Hall de spin, que tem as mesmas origens quânticas que o AHE, começou a ser estudado.<sup>2</sup>

Em 1929 Nevill Mott fez uma previsão de que elétrons no vácuo poderiam interagir com um núcleo atômico e serem espalhados assimetricamente com dependência na orientação do seu spin [8]. Em 1971 Dyakonov e Perel estenderam a ideia do espalhamento proposta por Mott para uma rede cristalina, onde uma corrente elétrica (de carga) fluindo em um condutor resultaria em acúmulo de momento magnético nas bordas do material transversais à corrente de carga [9]. Curiosamente, este efeito só passou a ter maior destaque quando Hirsch, em 1999, utilizou o termo "efeito Hall de spin", em analogia o efeito Hall ordinário. A analogia reside no fato de ambos os efeitos gerarem acúmulos transversais à corrente de carga elétrica, sendo no efeito Hall ordinário um acúmulo de cargas, enquanto no SHE um acúmulo de momentos magnéticos [10]. A partir dos anos 1990, houve um avanço significativo nas tecnologias de crescimento de filmes finos e de litografia, o que contribuiu para o crescente interesse no SHE.

Por outro lado, a mesma nomenclatura que despertou a atenção da comunidade em relação a esse efeito, também causou confusão, tanto nos termos empregados, quanto na explicação de suas origens. Ao denominar que os acúmulo de momento magnético nas bordas de um condutor era gerado pelo "efeito Hall de spin", houve uma generalização equivocada, uma vez que esses momentos magnéticos podem ter origem no momento magnético de spin, no momento magnético orbital ou até mesmo em efeitos interfaciais. Um fator crucial que

---

<sup>2</sup>Uma boa contextualização histórica sobre o AHE foi feita no artigo *The Anomalous Hall Effect* escrito por Dimitrie Culcer [66].

contribuiu para essa confusão é a falta de experimentos capazes de separar essas diferentes contribuições. Todos os experimentos propostos até o momento medem, em última análise, a contribuição total dos efeitos que geram o acúmulo de momento magnético transversal às correntes de carga. Essa limitação experimental levou à adoção da nomenclatura "efeito Hall de spin", quando, na realidade, os sinais medidos são uma combinação de todos os efeitos Hall.

Somente nos últimos dez anos é que essa generalização começou a ser reconsiderada, à medida que houve um melhor entendimento das origens e dos mecanismos envolvidos, além da descoberta de novos efeitos, como o efeito Hall orbital (OHE), o efeito Hall de vale (VHE) e o efeito Rashba-Edelstein (REE), entre outros, que estão além do escopo desta tese.

Apesar de terem origens em mecanismos diferentes, todos esses efeitos têm em comum o acúmulo de momento magnético nas extremidades transversais às correntes de carga. Esse acúmulo pode ser entendido como uma corrente de momento magnético que flui transversalmente à corrente de carga. Em geral, essa corrente de momento magnético era denominada corrente pura de spin. Novamente, a terminologia adotada levou a uma generalização que pode não ser precisa. Somente nos últimos anos, é que começou a ser adotada a distinção entre corrente de spin e corrente orbital, embora sua adoção ainda seja baixa. É importante ressaltar que, se a avaliação experimental dos momentos de spin e dos momentos orbitais já é desafiadora, a avaliação das correntes orbitais e das correntes de spin é ainda mais complexa. No entanto, antes de entrar em mais detalhes sobre cada um dos efeitos Hall, é válido definir e esclarecer de forma mais precisa os tipos de correntes que serão mencionados ao longo desta tese.

## 2.2 Tipos de correntes

Conforme é amplamente conhecido, os elétrons possuem duas propriedades intrínsecas de especial interesse para esta discussão: carga e spin. Ao considerarmos uma corrente elétrica convencional em um metal, os elétrons se deslocam do potencial positivo para o negativo, buscando equilibrar a diferença de cargas entre os potenciais. Neste contexto, essa corrente é denominada corrente de carga, uma vez que as cargas são transportadas pelos elétrons de um lado para o outro do material. Além da carga, os elétrons também carregam consigo o momento de spin. No entanto, na maioria dos casos, não há uma orientação preferencial para os spins dos elétrons, ou seja, eles podem apontar em qualquer direção. Estatisticamente, a média, tanto espacial, quanto temporal, destes spins é nula e o momento de spin total que essa corrente elétrons carrega também é nulo. Na Figura 2.1 (a), está representada uma ilustração

pictórica desse tipo de corrente. É importante notar que, apesar de ter sido utilizada apenas uma direção para o spin na representação, os spins podem assumir quaisquer orientações.

	Corrente de carga	Corrente de magnetização
(a) Corrente de carga não polarizada		0
(b) Corrente elétrica de spin parcialmente polarizado		
(c) Corrente elétrica de spin totalmente polarizado		
(d) Corrente pura de spin	0	
(e) Corrente pura de momento orbital	0	

Figura 2.1 Representação de alguns tipos de corrente considerando a carga, o spin e o momento orbital dos elétrons. Em vermelho (azul), estão representados os elétrons com spin para cima,  $S_{\uparrow}$ , (baixo,  $S_{\downarrow}$ ) ou o momento angular com diferentes orientações. Em preto, está representada a direção de corrente de carga elétrica resultante, enquanto que em roxo a direção resultante da corrente de momento angular. Em (a), está representada uma corrente de carga não polarizada, ou uma corrente convencional, em (b), uma corrente elétrica parcialmente polarizada em spin, em (c), uma corrente elétrica totalmente polarizada em spin, em (d), uma corrente pura de spin e em (e), uma corrente pura de momento orbital.

De fato, na maioria dos casos, os elétrons não têm preferência pela polarização do spin. No entanto, existem situações em que uma corrente elétrica pode apresentar uma preferência pela orientação dos spins. Um exemplo que ilustra uma situação onde pode ser gerada uma corrente elétrica com preferência para orientação do spin está representado na Figura 2.2. Nesse exemplo, temos um sistema composto por três camadas, sendo duas camadas não magnéticas nas extremidades e uma camada ferromagnética entre elas, magnetizada na direção vertical. A camada ferromagnética atua como um "filtro de spin". Quando uma

corrente elétrica atravessa esse sistema, a seção de choque do espalhamento dos elétrons ao atravessarem a camada ferromagnética é menor para os elétrons com spin no mesmo sentido que a magnetização do material ferromagnético.<sup>3</sup> Como resultado, a resistência para elétrons com spin orientado no mesmo sentido que a magnetização é menor do que para elétrons com spin no sentido oposto. Isso faz com que a corrente elétrica no segundo material não magnético contenha uma maior quantidade de elétrons com spins alinhados à magnetização do material ferromagnético. Esse tipo de corrente é chamado de corrente elétrica de spin parcialmente polarizado, e uma representação simplificada dela está presente na Figura 2.1 (b).

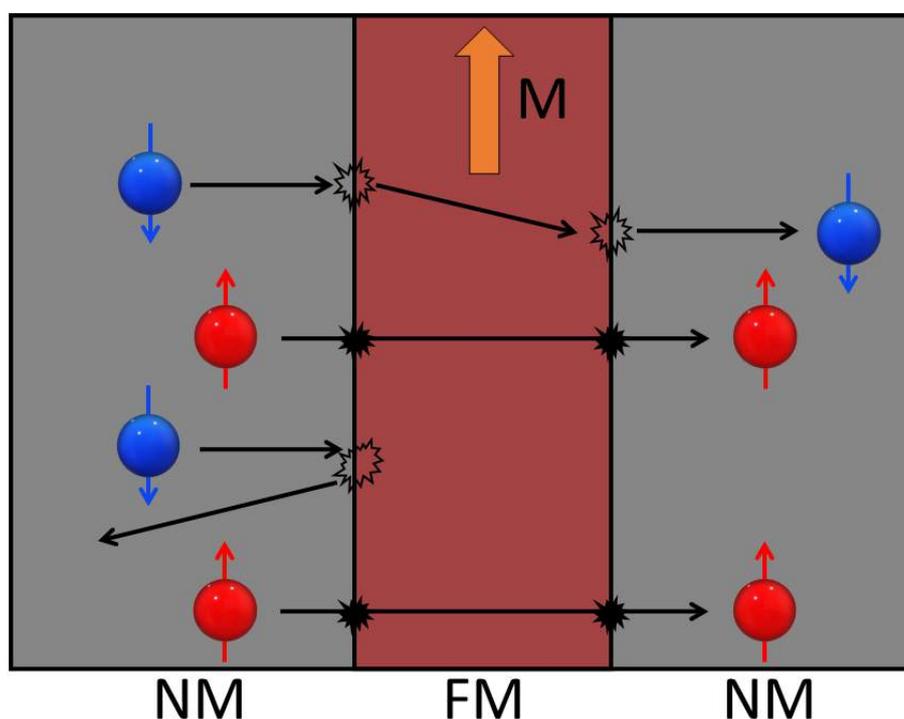


Figura 2.2 Ilustração de um filtro de spin utilizado para gerar uma corrente elétrica polarizada em spin. As camadas em cinza representam materiais metálicos não magnéticos (NM), enquanto a camada em vermelho representa um material ferromagnético (FM) com magnetização ( $M$ ) apontando na direção da seta laranja. Os elétrons com spin para baixo estão representados em azul, enquanto os elétrons com spin para cima estão representados em vermelho. Os elétrons com spin apontando antiparalelamente à magnetização do material FM têm uma seção de choque de espalhamento maior do que os elétrons com spins na mesma orientação da magnetização, resultando na geração de uma corrente elétrica polarizada em spin no segundo material não magnético (NM).

<sup>3</sup>Aqui assumi que os momentos magnéticos dos elétrons estão na mesma direção que os spins, novamente recaímos no contexto da nomenclatura genérica que será abordado na sequência.

Outro caso possível, semelhante ao anterior, ocorre quando todos os elétrons que fluem por um determinado material condutor possuem spins com a mesma orientação. Esse caso é exemplificado na Figura 2.1 (c) e é conhecido como corrente elétrica de spin totalmente polarizada.

Esses conceitos de corrente elétrica de spin parcialmente ou totalmente polarizado foram inicialmente tratados por R. H. Silsbee e seus colaboradores [67, 68] em 1979. Em seus primeiros trabalhos, os autores utilizaram o termo "corrente de magnetização" para descrever esses tipos de correntes. Contudo, assim como os efeitos Hall, — na verdade, muito por conta da nomenclatura utilizada por Hirsch [10] — o conceito de corrente de magnetização, ou correntes de spin como é mais conhecido, só obteve relevância nos últimos anos da década de 1990.

Ainda considerando materiais metálicos, outro tipo de corrente pode existir, é a corrente pura de spin. Essa corrente, em primeira análise, pode ser descrita através de duas correntes com cargas iguais e com polarização de spin opostas, propagando em sentidos opostos. Como ilustrado na Figura 2.1 (d), onde os elétrons com spin pra cima se movem para direita, enquanto os elétrons com spin pra baixo se movem para esquerda. Neste caso, não haverá uma corrente de carga resultante, ou seja, não haverá acúmulo, ou desbalanço de cargas. Contudo, haverá uma resultante de spin para cima se movendo para direita. Sendo assim, essas duas correntes de spins, com orientações opostas fluindo em sentidos opostos, podem ser representadas pelo dobro de uma dessas duas correntes de spins. Nesta análise bem perfunctória, essas correntes concorrentes transportam spins, mas não transportam cargas.

Analogamente, podemos pensar em uma corrente de momento angular orbital ao estender essa ideia para o momento angular orbital, como ilustrado na Figura 2.1 (e). Nesta representação, os elétrons com momento orbital em um dado estado (representado pela seta azul em sentido horário) se move para a esquerda, enquanto aqueles com momento orbital contrário (setas vermelhas no sentido anti-horário) se movem para direita. Neste caso, não haverá uma corrente de carga resultante, contudo, haverá uma resultante de momento angular orbital se movendo para direita. Sendo assim, estas correntes concorrentes transportam momento angular orbital, mas não transportam cargas. Tal descrição simplificada da corrente orbital é análoga à da corrente de spin. No entanto, uma clara diferença é que uma corrente orbital não pode ser definida no vácuo como a corrente de spin, que é frequentemente representada esquematicamente como um fluxo de "setas". A noção de corrente orbital é baseada no caráter orbital dos estados de Bloch em um sólido, que compreende muitos átomos [35].

Da mesma forma que uma diferença de potencial elétrico acarreta uma corrente elétrica, a corrente de spin pode ser obtida através de uma diferença de potencial químico ( $\Delta\mu = \mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}$ ) entre elétrons com spins para cima e elétrons com spins para baixo. Existem mecanismos

capazes de gerar um desequilíbrio no potencial químico, como o efeito Seebeck de spins e o bombeamento de spin, sendo este último abordado em detalhes na última seção deste capítulo.

É importante destacar que, uma vez que os elétrons transportam informações por meio das correntes de spin, colisões podem ocorrer, alterando a orientação do spin do elétron. Isso significa que, dependendo do material utilizado, existe um comprimento de difusão de spin (*spin diffusion length*,  $\lambda_s$ ) no qual os elétrons perdem a informação que carregam. Para materiais metálicos, como os que estamos considerando até o momento, essa grandeza é dado por [45]:

$$\lambda_s = \sqrt{\frac{1}{3} \lambda_l V_F \tau_{fs}} \quad (2.2)$$

onde  $\lambda_l$  é o livre caminho médio entre colisões,  $V_F$  é a velocidade de Fermi e  $\tau_{fs}$  é o tempo de relaxação dos spins.

Até o momento, a explicação sobre a corrente elétrica polarizada em spin e, principalmente, a explicação da corrente pura de spin, foram consideradas apenas para materiais metálicos, nos quais uma descrição quase clássica é suficiente. No entanto, as correntes de spin não ocorrem somente em materiais metálicos, elas também podem existir em isolantes elétricos. Um caso particular de grande interesse no âmbito deste trabalho são as correntes puras de spin em materiais magnéticos e isolantes elétricos.

No caso dos materiais dielétricos, a descrição de duas correntes elétricas com spins opostos fluindo em direções opostas não é aplicável. Em vez disso, a corrente pura de spin é explicada por meio de uma perturbação que se propaga através de uma rede de spins formando uma onda. Esta onda de momentos magnéticos dos elétrons em uma rede cristalina é comumente referido como *spin wave*, no termo em inglês. Além disso, essa onda é quantizada, e a quasipartícula responsável por essa quantização é conhecida como *mágnon*. Nos materiais isolantes o comprimento de difusão de spin é dado por [69]:

$$\lambda_s = v_{tm} \sqrt{\frac{2}{3} \tau_{fs} \tau_{mr}} \quad (2.3)$$

onde  $v_{tm} = 2\sqrt{J_s k_B T / \hbar^2}$  é definido como a velocidade térmica do *mágnon* e  $\tau_{mr}$  é o tempo de relaxação do *mágnon*.

Na Figura 2.3 é apresentada uma representação de uma corrente de spin unidimensional. A Figura 2.3 (a) mostra uma visão superior, enquanto a Figura 2.3 (b) apresenta uma visão lateral. Com esse modelo clássico, pode-se observar que os spins precessionam circularmente em torno de uma direção de equilíbrio, todos com a mesma amplitude. A onda nesse exemplo está se propagando na direção  $\hat{x}$  e o ângulo de precessão varia de acordo com a posição.

Após um período de tempo  $\Delta t$  todos os spins teriam precessionado um determinado ângulo na mesma direção. A menor distância entre dois spins com mesmo ângulo de precessão, que neste caso é representada pelos spins nas extremidades, é chamada de comprimento de onda. O comprimento de onda é descrito por  $\lambda = 2\pi/k$ , onde  $k$  é o número de onda.

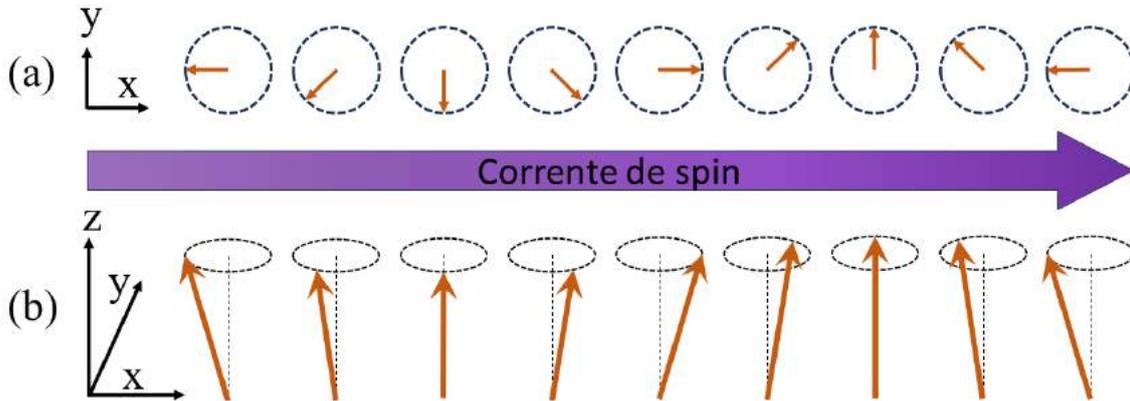


Figura 2.3 Representação de uma corrente de spin unidimensional polarizada na direção  $\hat{z}$  e fluindo na direção  $\hat{x}$ . Em (a), é mostrada uma visão superior, onde os spins estão precessionando em torno do eixo  $z$  e a corrente flui na direção  $\hat{x}$ . Em (b), é apresentada uma visão lateral.

Essa descrição das ondas de spin considerando os spins como vetores clássicos é adequada em muitos casos e pode ser encontrada com mais detalhes no Capítulo 2 do livro *Fundamentals of Magnonics* escrito pelo autor Sergio Rezende [70]. Este capítulo explora em detalhes os cálculos dessa descrição. No entanto, é importante ter em mente que tanto o spin quanto os mágnons, que são as quasipartículas que compõem as ondas de spin, são entidades quânticas. Portanto, é necessário utilizar o formalismo de segunda quantização para descrever diversos fenômenos físicos, como interações entre mágnons e ondas magnetoelásticas, espalhamentos inelásticos de luz e interações entre três e quatro mágnons. Caso haja interesse, o leitor pode encontrar esse formalismo quântico mais geral descrito no terceiro capítulo do mesmo livro.

Nesse formalismo quântico, os spins deixam de ser tratados como vetores clássicos e são tratados como um grau de liberdade na função de onda dos estados de Bloch. Contudo, é sabido que os estados dos elétrons têm, além do grau de liberdade dos spins, o grau de liberdade orbital. Sendo assim, esse grau de liberdade orbital pode, de maneira análoga ao spin, carregar momento angular, neste caso, na forma de uma corrente orbital. Essa corrente orbital tem uma descrição teórica bem semelhante a da corrente de spin, porém não pode ser representada através de vetores clássicos.

Um aspecto relevante a ser observado é que o grau de liberdade orbital é geralmente considerado "congelado" nos sólidos (o termo utilizado em inglês é *orbital quenching*). Isso está relacionado ao fato do campo cristalino determinar simetrias específicas aos estados de Bloch. Como a grande maioria dos materiais apresentam simetrias centrossimétricas, que implica em uma simetria de reversão espacial, responsável pelo congelamento do momento orbital, em boa parte dos sólidos, o momento orbital pode ser desprezado. Logo, a manifestação do momento orbital está associada à quebra da simetria de inversão espacial, que pode ocorrer na presença de um campo externo, ou em materiais não centrossimétricos. Como consequência, o grau de liberdade orbital não é congelado nesses materiais e a contribuição do momento orbital pode ser mais significativa do que a do momento de spin. Em vista de toda essa complexidade, o transporte orbital é até hoje menos explorado que o de spin [24–26, 71–75].

Compreendendo os diferentes tipos de correntes, como a corrente de spin e a corrente orbital, podemos agora explorar como essas correntes são geradas a partir de correntes elétricas, ou seja, os efeitos Hall que convertem corrente elétrica em correntes orbital ou de spin, assim como os efeitos inversos, nos quais essas correntes geram correntes elétricas.

## 2.3 Efeito Hall de spin

A equação de onda relativística proposta por Paul Dirac em 1928 [7] serviu como base para a descoberta de Nevill Mott no ano seguinte [8]. Mott previu que elétrons em movimento no vácuo ao interagirem com um núcleo atômico seriam espalhados de forma assimétrica. Essa assimetria seria causada pela orientação dos spins envolvidos no processo de espalhamento. Como resultado, a seção de choque desse espalhamento incluiria um termo adicional além do termo proposto por Rutherford para o espalhamento elástico. Esse termo adicional considera a interação entre os spins dos elétrons e dos núcleos.

Se considerarmos um feixe de elétrons não polarizado se propagando na direção  $\hat{y}$ , os spins desses elétrons podem apontar em todas as direções e, estatisticamente, apresentam uma quantidade igual de spins em direções opostas. Para simplificar a análise, podemos considerar que os elétrons possuem o seu spin ao longo de uma única direção, definida como a direção de quantização, que por convenção é definida na direção  $\hat{z}$  (ver Apêndice A). Nesse caso, os spins dos elétrons podem estar em dois estados de spin distintos: para cima (apontando para o sentido positivo de  $\hat{z}$ ) ou para baixo (apontando para o sentido negativo de  $\hat{z}$ ). Os elétrons serão espalhados na direção  $\hat{x}$  ao interagirem com o núcleo atômico, os elétrons com spin para cima terão maior probabilidade de serem espalhados em um sentido,

digamos  $+\hat{x}$ , enquanto para os elétrons com spin para baixo a probabilidade de espalhamento será maior para o sentido  $-\hat{x}$ .<sup>4</sup>

Em 1971, Dyakonov e Perel estenderam a ideia do espalhamento proposto por Mott para o contexto de uma rede cristalina. Eles propuseram que elétrons fluindo em um material sofrem um espalhamento sensível ao spin do elétron e esse espalhamento se dá transversalmente ao movimento do elétron. Por consequência, esse espalhamento assimétrico resulta numa corrente pura de spin na direção transversal à corrente de carga e, por fim, num acúmulo de momento magnético na forma de spin nas bordas da amostra, também transversais à corrente de carga. Essa descoberta levou à formulação do efeito Hall de spin (SHE, do inglês *Spin Hall Effect*) [76]. O SHE descreve a geração de uma corrente pura de spin perpendicular à direção da corrente elétrica, causando o acúmulo de spin nas bordas do material. Curiosamente, o SHE só passou a ser conhecido por esse nome em 1999 quando Hirsch adotou esta nomenclatura, que juntamente com o avanço nos estudos dos filmes finos, ajudou a difundir massivamente tanto o efeito quanto a spintrônica [10].

Assim como no caso do espalhamento Mott com um feixe de elétrons não polarizados, se pensarmos em um material não magnético, os elétrons de condução têm spin apontando em todas direções e, em média, a mesma quantidade em sentidos opostos. Numa primeira abordagem, tal qual a apresentada na Figura 2.4 (a), podemos considerar novamente os elétrons com spins somente na direção  $\hat{z}$ . Neste exemplo, existe uma corrente de carga na sentido  $-\hat{x}$  e os elétrons fluem no sentido  $\hat{x}$ . A maior probabilidade dos elétrons com spin para cima (no sentido  $\hat{z}$ ) serem defletidos para o sentido  $\hat{y}$  e dos elétrons com spin para baixo (no sentido  $-\hat{z}$ ) serem defletidos para o sentido  $-\hat{y}$  faz com que surja um corrente de spin na direção  $\hat{y}$  e, por consequência, um acúmulo de spin nas extremidades do material. Repare que não existe uma corrente de cargas na direção  $\hat{y}$ .

Embora esse modelo seja útil para visualizar o SHE, ele é bastante simplificado. De uma maneira mais geral, quando uma corrente elétrica passa por um material os elétrons possuem spin apontando em todas as direções, portanto o espalhamento dependente de spin ocasionará um acúmulo de spin perpendicular à direção da corrente de carga, como apresentado na Figura 2.4 (b).<sup>5</sup>

<sup>4</sup>No experimento proposto por Mott foram utilizadas duas folhas de um material com núcleo pesado; a primeira folha funcionou como um polarizador, onde o feixe de elétrons incidentes não polarizado espalhava assimetricamente gerando dois feixes polarizados, com ângulos próximos a  $90^\circ$ . Esses dois feixes polarizados tinham a mesma intensidade de elétrons, uma vez que não há preferências para esse espalhamento. O feixe gerado após o espalhamento, agora polarizado, era espalhado novamente pela segunda folha do material com núcleo pesado, agora por estar polarizado, a quantidade de elétrons espalhados na segunda folha, era assimétrica com um dos dois sentidos sendo privilegiado.

<sup>5</sup>Caso não estivéssemos utilizando um exemplo de um filme fino, esse acúmulo de spin teria um perfil de rotacional em torno da corrente elétrica.

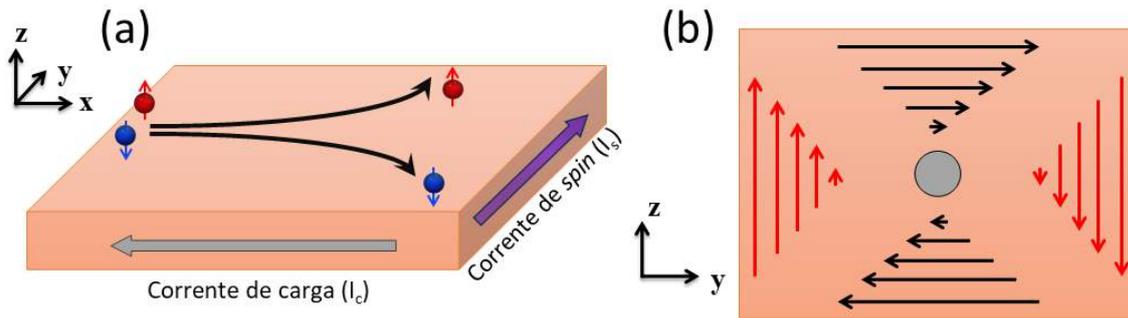


Figura 2.4 Em (a) representação do efeito Hall de Spin (SHE) em um metal não magnético atravessado por uma corrente elétrica fluindo no sentido  $\hat{x}$ , gerando uma corrente pura de spin ao longo da direção  $\hat{y}$ . Em (b) representação da seção transversal de um condutor não magnético atravessado por uma corrente de cargas fluindo ao longo do sentido  $-\hat{x}$  (círculo central cinza). As setas representam o acúmulo de spin perpendicular à corrente elétrica. As setas pretas representam o acúmulo de spin longitudinal, enquanto as setas vermelhas representam o efeito transversal.

É comum estudar o acúmulo de momento magnético<sup>6</sup> em filmes finos, neste caso, o acúmulo na direção  $\hat{y}$  (horizontal, setas pretas) é chamado de acúmulo de momento magnético longitudinal, esse acúmulo se dá na superfície do filme fino. O acúmulo na direção  $\hat{x}$  (vertical, setas vermelhas) são chamados de acúmulo de magnético transversal, esses acontecem nas laterais do filme fino.

Esse mecanismo de espalhamento, similar ao proposto por Mott, mais tarde foi chamado de efeito Hall de spin extrínseco [4]. Uma vez que o SHE foi o primeiro e é, até o momento, o efeito Hall mais estudado, outros tipos de mecanismo foram sendo descobertos. Microscopicamente, os efeitos extrínsecos mais relevantes são divididos em dois casos: o espalhamento assimétrico e o deslocamento lateral (*side jump*), que serão discutidos em detalhe ainda nesta seção.

Quando os elétrons de condução se movem sob a ação de um campo elétrico em uma rede cristalina perfeita, mesmo na ausência explícita de um espalhamento proveniente da interação com o núcleo, pode ser gerada uma corrente transversal dependente do spin através da interação spin-órbita relativística [77–79]. Essa segunda forma de gerar o SHE é conhecida como efeito Hall de spin intrínseco. Vale ressaltar que alguns desses mecanismos ainda não têm suas origens físicas totalmente entendidas e outros novos mecanismos vêm sendo descobertos e estudados.

Na Figura 2.4 foi representado o efeito Hall de spin total, ou seja, a soma de todas as contribuições. Vale ressaltar que os distintos mecanismos que contribuem para o efeito

<sup>6</sup>Aqui usei o termo momento magnético e não momento de spin porque esse comportamento será análogo para os outros efeitos Hall.

Hall de spin, e por consequência para o acúmulo de momento magnético nas bordas, não necessariamente têm a mesma orientação, de modo que um mecanismo pode anular parcial ou totalmente outro mecanismo.

### 2.3.1 Mecanismos do SHE

O efeito Hall de spin é uma combinação de várias contribuições, sendo as três mais relevantes as seguintes: o mecanismo intrínseco; de espalhamento assimétrico; e deslocamento lateral. Essas contribuições podem ser aditivas ou subtrativas, e a seção de choque total do efeito Hall de spin pode ser descrita pela soma das seções de cada choque de espalhamento individual, ou seja [53]:

$$\sigma^H = \sigma^{H-sj} + \sigma^{H-esp} + \sigma^{H-int} \quad (2.4)$$

onde  $\sigma^{H-esp}$  é a seção de choque do espalhamento assimétrico, também conhecido como *skew-scattering* e  $\sigma^{H-sj}$  é a seção de choque do deslocamento lateral, conhecido como *side-jump*. Além disso, há os mecanismos intrínsecos representados pela seção de choque  $\sigma^{H-int}$ .

Na sequência, será feita uma breve introdução desses três mecanismos. Os conceitos explorados nesses mecanismos podem ser encontrados em mais detalhes no artigo de revisão intitulado *Spin Hall Effects* dos autores Jairo Sinova, Sergio Valenzuela, J. Wunderlich, C. H. Back e T. Jungwirth [4]. Caso o leitor seja novo na área, essa é uma leitura extremamente recomendada. Outro ponto a ser comentado é que esses mecanismos são comuns tanto ao efeito Hall de spin quanto ao efeito Hall anômalo, que não será abarcado em muitos detalhes ao longo dessa tese.

#### Mecanismo intrínseco

Um cristal perfeito pode ser descrito matematicamente como uma rede de Bravais que, por definição, é periódica e, quando os elétrons se movem por essa estrutura cristalina, são influenciados por um potencial periódico conhecido como potencial de Bloch [80, 81]. É importante ressaltar que esse potencial não depende do spin dos elétrons e, portanto, não está relacionado ao efeito Hall de spin.

Contudo, a contribuição do efeito Hall de spin intrínseco depende apenas da estrutura de banda de um cristal, o que fez dela a contribuição mais estudada do ponto de vista teórico. De forma simplificada, o efeito Hall de spin intrínseco pode ser explicado por correções relativísticas que ocorrem quando elétrons são acelerados por um campo elétrico externo ( $\vec{\mathcal{E}}$ ) e se encontram fora do equilíbrio eletrodinâmico. Nesse caso, no referencial do elétron, existe

uma corrente gerada pelo movimento dos núcleos (em relação ao referencial do elétron). Devido a essa corrente, surge um campo magnético efetivo, que pode ser expresso como  $\vec{H}_{\text{eff}} = -(\vec{v} \times \vec{e})/c^2$ , onde  $\vec{v}$  é a velocidade do elétron e  $c$  é a velocidade da luz [82].<sup>7</sup> Esse campo magnético é percebido pelo spin do elétron, que é descrito pelas matrizes de Pauli  $\vec{\sigma}$ , resultando em uma interação spin-órbita (SO), que pode ser escrita como:

$$H_{\text{SO}} = \frac{g\mu_{\text{B}}}{2c^2} (\vec{v} \times \vec{e}) \cdot \vec{\sigma} \quad (2.5)$$

Nessa abordagem simplificada, o hamiltoniano do sistema é conhecido como hamiltoniano de Rashba. Em duas dimensões, ele assume a seguinte forma:

$$H_{\text{Rashba}} = \frac{p^2}{2m} - \frac{\lambda}{\hbar} \vec{\sigma} \cdot (\hat{z} \times \vec{p}) \quad (2.6)$$

onde  $\vec{p} = \hbar \vec{K}$  ( $\vec{K}$  é o vetor de onda) é o momento de um elétron considerando duas dimensões,  $\lambda$  é a constante de Rashba e  $\hat{z}$  é o vetor unitário perpendicular ao movimento do elétron em duas dimensões.

Esse sistema pode ser compreendido de forma mais clara ao analisarmos o esquema ilustrado na Figura 2.5. À esquerda, está representado o comportamento dos spins sob a influência do acoplamento spin-órbita de Rashba. À direita, é aplicado um campo elétrico na direção  $\hat{x}$ , resultando em um deslocamento leve da superfície de Fermi na mesma direção (indicado pela seta azul). Sendo assim, os elétrons são acelerados e se movem no espaço dos momentos com uma taxa dada por:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = e\mathcal{E}\hat{x} \quad (2.7)$$

O efeito Hall de spin intrínseco decorre da variação temporal do campo magnético efetivo experimentado pelo spin devido ao seu movimento no espaço de momento. No caso específico do Hamiltoniano de Rashba, o efeito pode ser compreendido de maneira mais simples ao considerar a equação de Bloch de uma partícula com spin.

A dinâmica do spin de um elétron na presença de acoplamento Zeeman dependente do tempo é descrita pela equação de Bloch:

$$\frac{\hbar d\hat{n}}{dt} = \hat{n} \times \vec{\Delta}(t) + \alpha \frac{\hbar d\hat{n}}{dt} \times \hat{n} \quad (2.8)$$

<sup>7</sup>De uma maneira mais formal, esse campo magnético efetivo é utilizado para descrever uma velocidade anômala dos elétrons. Essa velocidade anômala por sua vez está relacionada com a fase de Berry no espaço dos momentos.

onde  $\hat{n}$  indica a orientação do spin. Neste caso, o momento  $\vec{p}$  será dependente do acoplamento Zeeman e a parte do Hamiltoniano dependente do spin pode ser expressado por  $-s \cdot \vec{\Delta} / \hbar$ , com  $\vec{\Delta} = 2\lambda / \hbar (\hat{z} \times \hat{p})$ .

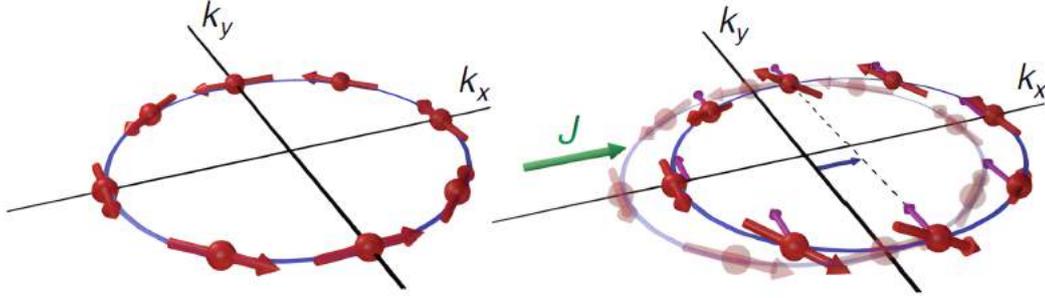


Figura 2.5 Esquema representativo do efeito Rashba sobre a superfície de Fermi de um material metálico não magnético. Como pode ser visto na figura à direita, em reação ao corrente elétrica na direção  $\hat{x}$ , representada pela seta verde, a superfície de Fermi será deslocada no mesmo sentido, representado pela seta azul. Os elétrons se movendo nos espaços dos momentos vão presenciar um termo adicional ao campo spin-órbita, representado pelas setas roxas, e como consequência, o spin dos elétrons sofre um desvio para cima (sentido  $\hat{z}$ ) na região  $k_y > 0$  e um desvio para baixo (sentido  $-\hat{z}$ ) na região  $k_y < 0$ , dando origem ao SHE [4].

Considerando um campo magnético efetivo de Rashba na direção  $\hat{x}$ , a equação 2.8 pode ser reduzida para uma dimensão e é dada por [79]:

$$n_{z, \vec{p}} = \frac{e\hbar^2 p_y \epsilon_x}{2\lambda p^3} \quad (2.9)$$

onde  $n_{z, \vec{p}}$  é a componente  $z$  do spin dos elétrons com um momento  $\vec{p}$ .

Esta componente pode ser observada na Figura 2.5, onde os spins adquirem uma componente para fora do plano XY. Na parte positiva do eixo  $y$ , os spins adquirem uma componente para cima (sentido  $+\hat{z}$ ). Por outro lado, aqueles na parte negativa do eixo  $y$  adquirem uma componente para baixo (sentido  $-\hat{z}$ ). Essa mudança acarreta uma corrente de spin na direção  $\hat{y}$  (representada pela seta roxa) [4].

Os autovalores do hamiltoniano de Rashba apresentado na equação 2.6 são:

$$E_{\pm} = \frac{p^2}{2m} \mp \frac{\Delta}{2} \quad (2.10)$$

onde o índice inferior (+) indica a energia mais baixa, enquanto o índice inferior (-) se refere à energia mais alta.

Por fim, a seção de choque do mecanismo intrínseco ( $\sigma^{H-int}$ ) é definida como sendo:

$$\sigma^{H-int} = -\frac{e}{\hbar} \frac{j_{s,y}}{\epsilon_x} \quad (2.11)$$

e a corrente de spin é dada por:

$$j_{s,y} = \frac{-e\epsilon_x}{16\pi\lambda m} (p_{F+} - p_{F-}) \quad (2.12)$$

onde  $p_{F+}$  e  $p_{F-}$  são os momentos no nível de Fermi para os elétrons das sub-bandas interna e externa do desdobramento Rashba.

Sendo assim, o mecanismo intrínseco tem mais relevância quando em materiais com forte acoplamento spin-órbita onde existe um maior desdobramento das sub-bandas de energia pelo efeito Rashba. Isto em diversos tipos de materiais, a exemplo dos metais de transição pesados.

### Mecanismo de espalhamento assimétrico

A contribuição de espalhamento assimétrico para o efeito Hall de spin (SHE) é um mecanismo proporcional ao tempo de vida de transporte dos estados de Bloch ( $\tau$ ). Portanto, essa contribuição tende a predominar em cristais quase perfeitos e é a única contribuição para o SHE que surge na teoria tradicional de transporte de Boltzmann. O espalhamento assimétrico ocorre devido a características quirais que surgem no espalhamento relativístico na presença de acoplamento spin-órbita.

Uma visão perfunctória que pode auxiliar a compreensão desse efeito parte da teoria semi-clássica de transporte de Boltzmann. Esta teoria utiliza a conhecida regra de ouro de Fermi (Equação 2.13) como base para o cálculo da taxa de espalhamento dos elétrons de condução [83, 84].

$$W_{n \rightarrow n'} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle n | V | n' \rangle|^2 \sigma(E_n - E_{n'}) \quad (2.13)$$

Nesse cálculo, geralmente é empregada a aproximação de primeira ordem da regra de ouro de Fermi, na qual a probabilidade de transição do estado  $n \rightarrow n'$  é considerada igual à probabilidade  $n' \rightarrow n$ . No entanto, essa aproximação não leva em conta a contribuição do potencial ( $V$ ) relacionado às interações spin-órbita. Portanto, esta aproximação não é adequada para materiais com acoplamento spin-órbita significativo, como esperado para o mecanismo de espalhamento assimétrico.

Nesta situação, faz-se necessária uma aproximação de terceira ordem, incorporando o acoplamento spin-órbita. As probabilidades de transição entre estados  $n \rightarrow n'$  e  $n' \rightarrow n$  deixam de ser iguais, passando a depender da direção da polarização da corrente de spin ( $\hat{P}$ ).<sup>8</sup> Portanto, a razão de espalhamento pode ser aproximada da seguinte forma:

$$W_{kk'}^A \sim (\vec{k} \times \vec{k}') \cdot \hat{P} \quad (2.14)$$

onde  $\vec{k}$  e  $\vec{k}'$  são os vetores de onda antes e após o espalhamento.

Incorporar essa assimetria na equação de Boltzmann resulta em uma corrente de spin proporcional à corrente longitudinal gerada pelo campo elétrico ( $\vec{\mathcal{E}}$ ) e perpendicular tanto a  $\vec{\mathcal{E}}$  quanto a  $\vec{M}$ , sendo  $\vec{M}$  a direção da polarização da corrente de spin no SHE. Desse modo, como ilustrado de maneira simplificada na Figura 2.6, observa-se que os elétrons com spin no sentido  $\hat{z}$  têm uma maior probabilidade de espalhar para cima (sentido  $\hat{x}$ ), enquanto os elétrons com spin no sentido  $-\hat{z}$  têm uma maior probabilidade de espalhar para baixo (sentido  $-\hat{x}$ ). Esta assimetria na dispersão dos elétrons com base na polarização do spin é uma consequência direta do acoplamento spin-órbita.

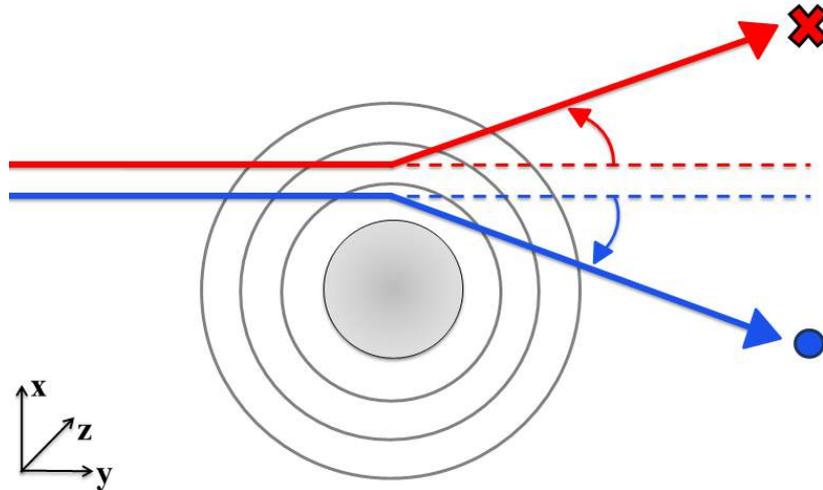


Figura 2.6 Esquema representando o mecanismo de espalhamento assimétrico dependente de spins dos elétrons de condução de um material metálico não magnético.

Existem diversos mecanismos específicos, bem como modelos desses mecanismos, que contribuem para o espalhamento assimétrico, todos estes solucionando a equação de Boltzmann levando em conta o espalhamento assimétrico. Esses modelos, em geral, são limitados pelo grau de desordem dos cristais. Um dos modelos mais genéricos foi descrito por A. Crépieux e P. Bruno [85], que foi utilizado para explicar o SHE no sistema GaAs. Este

<sup>8</sup>Para o caso do efeito Hall anômalo a dependência é da magnetização e não da corrente de spin.

modelo, parte do hamiltoniano de duas bandas, que é dado por:

$$H = \frac{p^2}{2m} - \mu_B (\vec{\sigma} \cdot \vec{B}_{\text{eff}}) + W \quad (2.15)$$

onde  $W$  é o potencial total, incluindo o acoplamento spin-órbita, dado por:

$$W = V(\vec{r}) + \lambda_{e-so} \sigma \cdot (\vec{k} \times \nabla V) \quad (2.16)$$

É importante ressaltar que, embora este modelo tenha sido inicialmente concebido para o cenário de duas bandas, ou seja, destinado a materiais semicondutores, em muitas situações é possível estendê-lo para abranger materiais metálicos. Outra observação importante é que o termo  $\lambda_{e-so}$ , conhecido como parâmetro efetivo de acoplamento spin-órbita, assume o valor  $\frac{\hbar}{4m^2c^2}$  para elétrons livres, entretanto, para o modelo de duas bandas utilizado neste desenvolvimento, tem-se que:

$$\lambda_{e-so} = \frac{P^2}{3} \left[ \frac{1}{E_g^2} - \frac{1}{(E_g + \Delta_{so})} \right] \quad (2.17)$$

onde  $E_g$  é a energia do *gap*,  $P$  é o elemento  $s-p$  da matriz dipolar e  $\Delta_{so}$  é o desdobramento em energia da banda de valência oriundo do acoplamento spin-órbita.

Através do hamiltoniano da Equação 2.15 e utilizando a regra de ouro de Fermi (Equação 2.13)<sup>9</sup>, é possível obter<sup>10</sup> a amplitude de espalhamento devido ao potencial do estado  $|\vec{k}, s\rangle$  para o estado  $|\vec{k}', s'\rangle$ , que é dada por:

$$\langle k', s' | W | k, s \rangle = V'_{kk'} \left[ \delta_{ss'} + \frac{i\hbar^2}{4m^2c^2} (\vec{\sigma}_{s's} \times \vec{k}') \cdot \vec{k} \right] \quad (2.18)$$

onde  $V'$  é a transformada de Fourier de  $V$  e o subíndice  $s$  indica a orientação do spin.

Esse espalhamento possui duas partes, uma simétrica e outra assimétrica, que se utilizadas para resolver a equação semiclássica de Boltzmann, que pode ser encontrada em detalhes em [86], resulta em dois tempos de vida de transporte dos estados de Bloch, dados por:

<sup>9</sup>Aqui também é utilizada a aproximação de Lippmann-Schwinger.

<sup>10</sup>Mais detalhes sobre o desenvolvimento das contas podem ser encontrados em [4, 53, 85].

$$\tau_{tr} = \tau_{tr}^0 \left[ 1 + \lambda_{e-so}^2 \frac{2k_F^4}{3} \right]^{-1} \quad (2.19a)$$

$$\tau_{sf} = \tau_{tr}^0 \frac{3}{k_F^4} \left[ \lambda_{e-so}^2 (1 + \cos^2 \theta) \right]^{-1} \quad (2.19b)$$

onde o termo  $\tau_{tr}^0$  é o tempo de vida de transporte sem considerar o acoplamento spin-órbita,  $\tau_{tr}$  é o tempo de vida do transporte com acoplamento spin-órbita e  $\tau_{sf}$  é o tempo entre inversões do spin dos elétrons.  $\theta$  é definido com o ângulo entre o sentido de propagação do elétron e seu spin.

A partir desses tempos e fazendo uso da parte assimétrica da equação de Boltzmann semiclássica é possível obter a contribuição do espalhamento assimétrico para o SHE que é dada por:

$$\sigma^{H-esp} = \frac{4\pi}{3} k_F^2 \lambda_{e-so} N_e V \quad (2.20)$$

onde  $N_e$  é o número de elétrons.

### Mecanismo de deslocamento lateral

O mecanismo de deslocamento lateral ou *side-jump* é considerado o mecanismo mais controverso dentre os citados. Na literatura, muitas vezes é usado como um termo genérico para todas as outras contribuições diferentes das duas mencionadas anteriormente. No entanto, nos últimos anos, tem havido uma adoção de uma definição mais formal, que se refere à contribuição quando uma impureza é introduzida no material e essa impureza espalha parte dos elétrons de condução, como ilustrado na Figura 2.7. Nesta figura, o centro espalhador (impurezas), irá defletir os elétrons lateralmente com base na orientação do seu spin. Embora seja uma contribuição proveniente de uma fonte extrínseca ao material, ou seja, uma impureza, convencionou-se dividir esse mecanismo em dois casos: deslocamento lateral extrínseco e deslocamento lateral intrínseco.

O deslocamento lateral extrínseco ocorre quando pacotes de ondas dos elétrons de condução, que possuem baixa interação spin-órbita, são espalhados por uma impureza com forte acoplamento spin-órbita. Este mecanismo pode ser modelado de maneira similar ao espalhamento assimétrico como proposto por A. Crépieux e P. Bruno [85]. Sendo assim, os tempos de vida de transporte dos estados de Bloch dados pela Equação 2.19 permanecem válidos. Neste caso, o potencial do centro espalhador será dado por  $V(\vec{r}) = v(\vec{r}) + v_{so}(\vec{r})$ , onde o segundo termo é a contribuição do acoplamento spin-órbita para o potencial do centro espalhador.

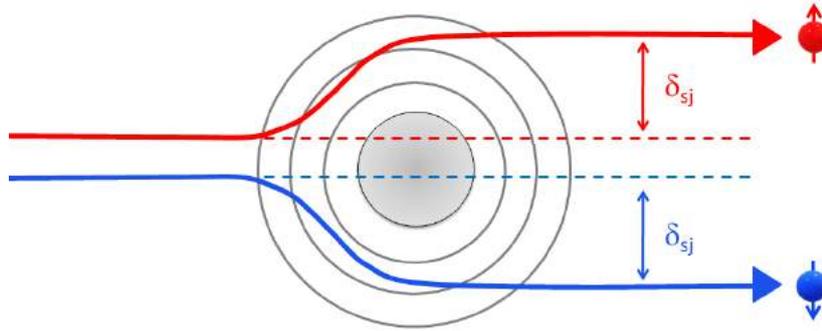


Figura 2.7 Esquema representando o mecanismo de deslocamento lateral, causado pelas interações dos elétrons de condução com impurezas no material.

Sendo assim, seguindo o mesmo desenvolvimento realizado para o espalhamento assimétrico, que pode ser encontrado em maiores detalhes na seção 12.2 da referência [86], a contribuição do deslocamento lateral extrínseco é dada por:

$$\sigma^{H-sj} = -\sigma_x \frac{2k_F}{l} \lambda_{e-so} \quad (2.21)$$

onde  $\sigma_x$  é a condutividade elétrica na direção  $\hat{x}$ , e  $l$  é o livre caminho médio.

O Deslocamento lateral intrínseco acontece quando os pacotes de onda dos elétrons de condução têm forte acoplamento spin-órbita e são espalhados por uma impureza com baixo acoplamento spin-órbita, sendo este mecanismo mais relevante para materiais metálicos pesados, como platina e tungstênio. Para descrever matematicamente este mecanismo, é necessário considerar a parte do acoplamento spin-órbita no pacote de onda dos elétrons que são espalhados. Neste caso, emprega-se um formalismo totalmente quântico utilizando a formula de Kubo.<sup>11</sup> Como resultado, essa contribuição se assemelha com a forma da contribuição intrínseca descrita na Equação 2.12.

Conforme mencionado anteriormente, os mecanismos descritos nesta seção contribuem para o Efeito Hall de Spin, podendo se somar ou se subtrair.

Na teoria do SHE, ainda existem desafios a serem superados e lacunas a serem preenchidas. Em parte, isso se deve à ausência de teorias gerais capazes de transitar de um regime de acoplamento spin-órbita fraco para um forte. Além disso, uma parcela significativa do desenvolvimento teórico do SHE foi conduzida sem considerar integralmente sua contraparte orbital, que será discutida na próxima seção.

<sup>11</sup>Ao leitor interessado em se aprofundar neste mecanismo, é aconselhada a leitura do apêndice A da referência [85], seção E da referência [4] e, de maneira mais geral, a referência [87].

### 2.3.2 Efeito Hall de spin inverso

O recíproco do efeito Hall de spin é conhecido pelo termo efeito Hall de spin inverso (iSHE). Neste caso, quando uma corrente de spin atravessa um material com grande interação spin-órbita, uma corrente elétrica de carga (convencional) transversal é gerada.

A consideração do efeito inverso é baseada na relação termodinâmica de reciprocidade de Kelvin-Onsager, que estabelece uma conexão entre fluxos e forças em sistemas termodinâmicos [88]. Um exemplo clássico dessa relação é ilustrado pelo efeito termoelétrico. Quando um gradiente de temperatura é aplicado a um sistema, uma diferença de voltagem pode surgir como resultado, e a esse efeito dá-se o nome de efeito Seebeck. Por outro lado, ao aplicar uma voltagem a um sistema, pode-se observar um gradiente de temperatura, denominado efeito Peltier. Os efeitos Seebeck e Peltier são reciprocamente relacionados de acordo com a relação de reciprocidade de Kelvin-Onsager. Outro exemplo clássico desta relação é o efeito piezoelétrico.

Entretanto, apesar da ideia do efeito recíproco parecer natural, uma curiosidade é que o efeito Hall de spin inverso foi medido antes mesmo de ser proposto. Em 2004, A. Azevedo e seus colaboradores [12] mediram uma diferença de potencial em um material não magnético gerada por uma camada magnética através de um efeito chamado de bombeamento de spin.<sup>12</sup> Interessante observar que o título desse artigo termina com um ponto de interrogação, pois os autores não sabiam ao certo a origem dessa diferença de potencial. O sinal elétrico obtido pelos autores foi interpretado como resultado da corrente de spin, no entanto, a origem da conversão não foi identificada.<sup>13</sup> Dois anos após, Saitoh e seus colaboradores [13], identificaram essa transformação de corrente de spin em corrente elétrica como sendo oriunda do efeito Hall de spin inverso [70].

Na Figura 2.8 é apresentado um esquema do efeito Hall de spin inverso. Nessa representação, uma corrente pura de spin é ilustrada fluindo através de um material na direção  $\hat{x}$ . Como mostrado na figura, existem duas correntes elétricas com spins opostos, uma composta por elétrons com spin apontando para cima seguindo o sentido  $+\hat{x}$  e a outra por elétrons com spins apontando para baixo fluindo no sentido  $-\hat{x}$ . Devido aos mesmos mecanismos descritos nas seções anteriores, essas correntes são espalhadas no sentido  $-\hat{y}$ . É importante observar que, se os elétrons de spins opostos estivessem se movendo no mesmo sentido, seriam espalhados para lados opostos. No entanto, como se movem em sentidos opostos, são espalhados na mesma extremidade do sistema, resultando no acúmulo de carga em uma das

<sup>12</sup>O bombeamento de spin será explicado em mais detalhes na próxima seção.

<sup>13</sup>Neste artigo os autores estavam tentando medir uma voltagem DC que era esperada para multicamadas magnéticas em condição de ressonância ferromagnética. Esse experimento foi realizado com uma tricamada FM/NM/FM.

bordas do material. Enquanto microscopicamente o SHE e o iSHE são efeitos equivalentes, o iSHE, ao contrário do SHE, gera um acúmulo de carga e pode ser facilmente medido por meio de uma diferença de potencial. Essa diferença de potencial é determinada pela seguinte equação:

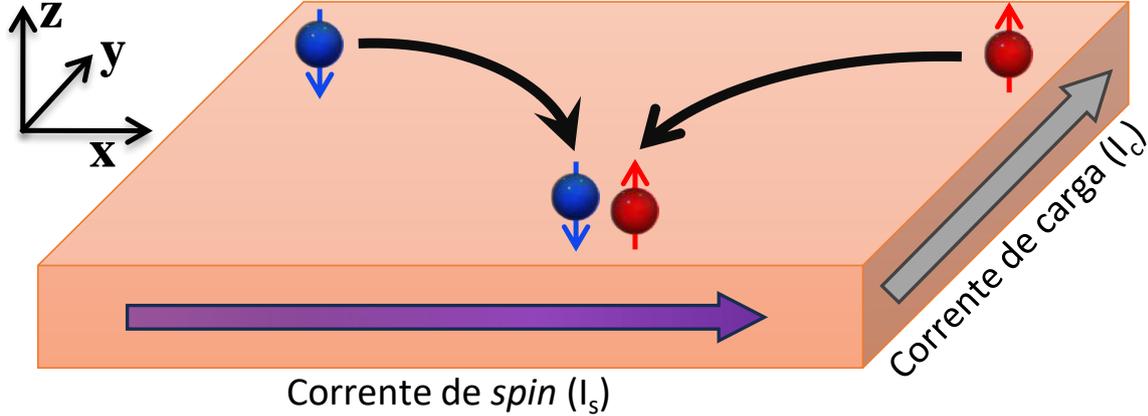


Figura 2.8 Modelo esquemático do efeito Hall de spin inverso. Neste caso, uma corrente pura de spin na direção  $\hat{x}$ , representada pela seta roxa, gera um acúmulo de carga na borda do material na direção  $-y$ . Esse acúmulo de carga pode ser medido experimentalmente através da diferença de potencial.

$$V_{iSHE} = \frac{l\alpha_h\lambda_N \tanh\left(\frac{d_N}{2\lambda_N}\right)}{d_N\sigma_N} \left(\frac{2e}{\hbar}\right) j_s \quad (2.22)$$

onde  $l$ ,  $d_N$ ,  $\sigma_N$ ,  $\alpha_h$  e  $\lambda_N$ , são, respectivamente, comprimento da amostra, espessura da amostra, condutividade elétrica, ângulo Hall de spin e profundidade de penetração da onda de spin do NM e  $j_s$  é a densidade de corrente de spin.

Muitos trabalhos apresentam seus resultados através do ângulo Hall de spin ( $\alpha_h$ ), que pode ser obtido relacionando a corrente de carga ( $\vec{j}_c$ ) e a corrente de spin ( $\vec{j}_s$ ) pela equação:

$$\vec{j}_c = \alpha_h \frac{2e}{\hbar} (\vec{j}_s \times \hat{P}) \quad (2.23)$$

onde  $e$  é a carga elétrica e  $\hat{P}$  é a polarização da corrente de spin.

## 2.4 Efeito Hall orbital

O primeiro artigo que aborda o efeito Hall orbital foi escrito por S. Zhang e Z. Yang em 2005 [24]. Nesse artigo teórico, os autores afirmaram que o efeito Hall de spin obtido através de um mecanismo intrínseco deveria ter uma contraparte orbital, uma vez que o

acoplamento spin-órbita responsável pelo efeito tem as grandezas do spin e orbital. Além disso, eles afirmaram, por meio de cálculos, que o efeito Hall orbital deveria ter a mesma intensidade que o efeito Hall de spin, porém com orientação oposta. Essa característica resultaria na compensação dos dois efeitos, anulando qualquer resultante magnética nas bordas das amostras transversais às correntes de carga. Alguns meses mais tarde, G. Y. Guo e seus colaboradores [25], também através de cálculos, afirmaram que esse efeito Hall orbital deveria existir, contudo, ele deveria ser uma ordem de grandeza menor que o efeito Hall de spin pelo mecanismo intrínseco. Ainda neste mesmo ano, B. Andrei Bernevig e seus colaboradores [26], publicaram um artigo teórico sobre o efeito Hall orbital em silício com dopagem do tipo  $p$ . Neste trabalho, os autores também introduziram o termo "orbitrônica".

Esses três artigos foram escritos tendo em mente materiais semicondutores num contexto donde a medida do efeito Hall acabara de ser realizada no GaAs [11]. Este contexto mudou após a verificação experimental do efeito Hall de spin em metais de transição [13]. Em 2008 e 2009 J. Inoue e seus colaboradores publicaram uma sequência de três artigos sobre o efeito Hall orbital em metais de transição e ligas compostas por esses metais [71–73]. Nestes artigos, os autores realizaram um estudo sistemático utilizando o modelo de *tight-binding*. Através deste modelo, atribuíram a origem do efeito Hall orbital, que é sempre positivo, a um mecanismo que se origina no efeito Aharonov-Bohm orbital [89, 90]. Ainda nestes trabalhos, conseguiram explicar um comportamento que segue a regra de Hund para o efeito Hall de spins, que é proporcional à polarização spin-órbita no nível de Fermi, a qual é positiva (negativa) em metais com preenchimento maior (menor) que a metade da última camada.

Durante os anos subsequentes, o estudo do efeito Hall orbital foi deixado em segundo plano.<sup>14</sup> Novos avanços significativos para orbitrônica e para o efeito Hall orbital foram feitos em 2018 por Hyun-Woo Lee e seus colaboradores [75]. Neste trabalho teórico foi demonstrado que mesmo quando o acoplamento spin-órbita não está presente e o momento orbital está completamente congelado, a textura orbital é capaz de gerar um efeito Hall orbital. Por outro lado, eles mostraram que uma vez que o acoplamento spin-órbita se torna significativo, o efeito Hall orbital é convertido em efeito Hall de spin. Sendo assim, segundo os autores, isso significaria que o efeito Hall orbital é mais fundamental que o efeito Hall de spin e o momento orbital atuaria como mediador do SHE.

No esquema apresentado na Figura 2.9, é fornecida uma representação simplificada do efeito Hall orbital. Os elétrons possuem momento angular orbital, representado pelos

---

<sup>14</sup>A discussão do motivo deste fato será melhor apresentada no próximo capítulo desta tese. Os principais motivos foram: (i) A falta de uma medida capaz de separar o efeito Hall orbital do efeito Hall de spin, (ii) a teoria acerca do efeito Hall de spin foi desenvolvida muito mais rapidamente e para grande maioria dos casos explicava os resultados e (iii) era entendido que o congelamento dos momentos orbitais impediria o efeito Hall orbital.

sentidos opostos nas cores azul (sentido horário) e vermelho (sentido anti-horário). Na presença de um campo elétrico externo  $\vec{\mathcal{E}}$  apontando para a direita, os elétrons se movem para a esquerda. Os elétrons com momento angular orbital no sentido horário (anti-horário) têm maior probabilidade de serem desviados para baixo (cima). Como resultado, uma corrente Hall orbital, representada pela seta verde, surge na direção perpendicular ao campo elétrico. É importante destacar que essa representação pictórica, assim como a representação do efeito Hall de spin, foi simplificada considerando apenas orbitais em uma direção, no entanto, os orbitais podem estar apontando em qualquer direção.

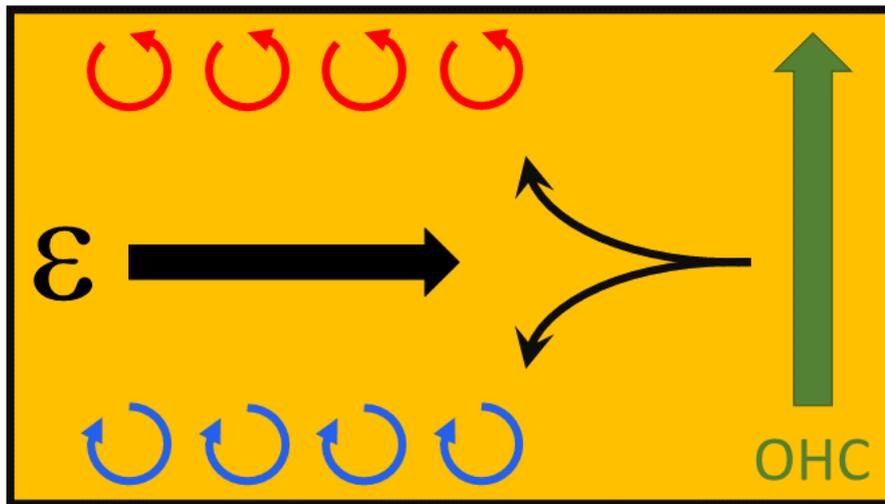


Figura 2.9 Modelo esquemático do efeito Hall orbital. As setas em azul representam o momento angular dos elétrons com sentido horário, enquanto as setas em vermelho representam o momento angular dos elétrons com sentido anti-horário. A corrente elétrica é representada pela seta preta, indicando o fluxo para a direita. Os elétrons são espalhados para cima (setas vermelhas) ou para baixo (setas azuis) de acordo com seu momento angular orbital. Isso resulta no surgimento de uma corrente Hall orbital no material, que é perpendicular à corrente de carga.

Da mesma forma que os mecanismos que compõem o efeito Hall de spin, o efeito Hall orbital e o efeito Hall de spin podem se somar ou subtrair. Mais especificamente, essa interação irá depender da distribuição eletrônica do material e está diretamente relacionada às regras de Hund, discutidas na Seção A.2. De acordo com a terceira regra de Hund, se o material possui menos da metade da última camada eletrônica preenchida, ocorrerá um acoplamento antiparalelo entre os momentos orbitais e de spin. Por outro lado, se a última camada eletrônica estiver mais do que a metade preenchida, haverá um acoplamento paralelo entre o momento orbital e o momento de spin.

O acoplamento entre o momento orbital e o de spin reflete diretamente no acúmulo de momento magnético gerado pelos efeitos Hall orbital e de spin, como ilustrado na Figura

2.10. Nesta figura, os momentos magnéticos dos elétrons são representados por setas vermelhas para a contribuição de spin e setas azuis para a contribuição orbital. À esquerda, é apresentada a convolução dos efeitos Hall orbital e de spin para materiais com acoplamento spin-órbita negativo ( $\vec{L} \cdot \vec{S} < 0$ ), o que significa que os momentos orbitais estão alinhados antiparalelamente aos momentos de spin. Nesse caso, a contribuição do efeito Hall de spin é oposta à contribuição do efeito Hall orbital, resultando na subtração dos dois efeitos. Este cenário é esperado, por exemplo para o molibdênio (Mo) e para o tungstênio (W).

Por outro lado, à direita, é mostrada a convolução dos efeitos Hall orbital e de spin para materiais com acoplamento spin-órbita positivo ( $\vec{L} \cdot \vec{S} > 0$ ), o que implica que os momentos orbitais estão alinhados paralelamente aos momentos de spin. Nesse caso, a contribuição do efeito Hall de spin tem o mesmo sentido da contribuição do efeito Hall orbital, resultando na soma dos dois efeitos. Esta configuração é prevista para platina (Pt) e para o ouro (Au).

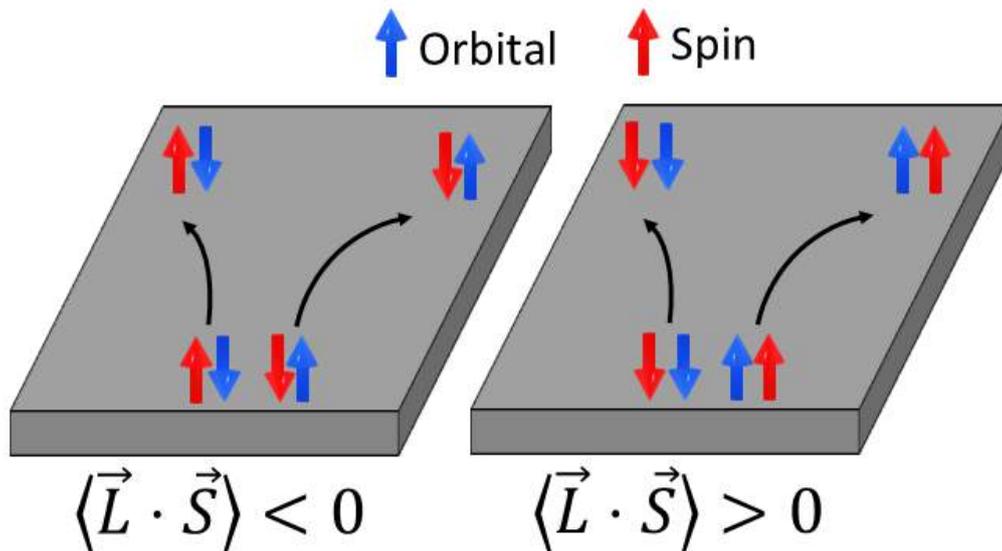


Figura 2.10 Modelo esquemático do efeito Hall de spin e do efeito Hall orbital ocorrendo simultaneamente. As setas azuis representam o momento angular orbital do elétron, enquanto as setas vermelhas representam o momento angular de spin do elétron. No modelo da esquerda, que ocorre para materiais com acoplamento spin-órbita negativo, o momento angular orbital e o momento angular de spin estão acoplados antiparalelamente, resultando na subtração dos dois momentos angulares. No modelo da direita, que ocorre para materiais com acoplamento spin-órbita positivo, o momento angular de spin e orbital estão acoplados paralelamente, resultando na soma dos dois momentos angulares.

De maneira análoga ao proposto para o efeito Hall de spin inverso, o efeito Hall orbital também possui um recíproco termodinâmico de acordo com a relação de reciprocidade de Kelvin-Onsager [89, 90]. Esse efeito, conhecido como efeito Hall orbital inverso, corresponde

à geração de uma diferença de potencial transversal a uma corrente orbital. Em maio de 2023, Ping Wang e seus colaboradores [91] publicaram um artigo afirmando terem realizado a primeira medição desse efeito. Eles utilizaram o método de espectroscopia de emissão na faixa do THz para injetar corrente orbital. Essas medidas foram realizadas em uma bicamada composta por um material ferromagnético e um material não magnético com baixo acoplamento spin-órbita. Os autores alegam ter medido o efeito Hall orbital, uma vez que não se espera o efeito Hall de spin para esses materiais. No entanto, é importante ressaltar que o método de injeção de corrente orbital também injeta corrente de spin, o que pode permitir a ocorrência do efeito Hall de spin por meio de impurezas, por exemplo.

Estes dois efeitos (OHE e SHE) podem se manifestar em diversos materiais, dependendo do acoplamento spin-órbita presente. A maioria dos materiais encontrados na natureza possui uma simetria relacionada ao centro da célula unitária, sendo chamados de materiais centrossimétricos. No entanto, em certos materiais, especialmente os bidimensionais, bem como nas interfaces, essa simetria pode ser quebrada, resultando em materiais que não são centrossimétricos. Essa quebra de simetria traz consigo efeitos que podem levar à conversão da corrente de carga em corrente magnética. A seguir, descreveremos dois desses casos.

## 2.5 Efeito Hall de vale

O efeito Hall de vale pode acontecer em materiais que têm o grau de liberdade de vale. Em um cristal, o ponto de máxima energia na banda de valência (VBM) ou o ponto de mínima energia na banda de condução (CBM), no espaço de momento, é conhecido como vale. Além dos graus de liberdade de carga, orbital e spin, um elétron também pode exibir um grau de liberdade de vale, que é específico do vale em que o elétron se encontra. A ideia de utilizar esse grau de liberdade do vale para guardar ou carregar informação levou a uma idealização da valetrônica, que acompanha as ideias similares à spintrônica e à orbitrônica [54].

A utilização do grau de liberdade do vale pode ser realizada em materiais semicondutores convencionais por meio da manipulação da quebra de simetria de inversão temporal, utilizando campos elétricos e magnéticos. No entanto, a manipulação desse grau de liberdade é um desafio significativo em sistemas semicondutores convencionais [92]. Por outro lado, em alguns materiais bidimensionais, podem existir propriedades intrínsecas que desempenham funções semelhantes às dos campos elétricos e magnéticos utilizados na manipulação do grau de liberdade do vale.

Certos materiais bidimensionais, em específico os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), que serão abordados com mais detalhes no próximo capítulo, apresentam uma

estrutura hexagonal, conhecida popularmente como favo de mel, ou *honeycomb* em inglês. A organização dessa estrutura está exemplificada na Figura 2.11 (a). No caso específico dos TMDs, os sítios representados pelas esferas azuis são ocupados por um metal de transição, enquanto que os sítios representados pelas esferas laranjas são ocupados por dois átomos de calcogênios, sendo um para cima e outro para baixo do plano a rede hexagonal. Essa ocupação por dois átomos em um determinado sítio acarreta a quebra de simetria de inversão espacial do material quando o mesmo se encontra em uma monocamada [28].<sup>15</sup>

Esses materiais apresentam uma estrutura eletrônica peculiar, onde os pontos de vale são localizados nos pontos  $+K$  e  $-K$  na borda da primeira zona de Brillouin, como pode ser visto na Figura 2.11 (b). Ademais, as propriedades eletrônicas dos TMDs são fortemente influenciadas pelos átomos que ocupam os sítios da estrutura hexagonal.

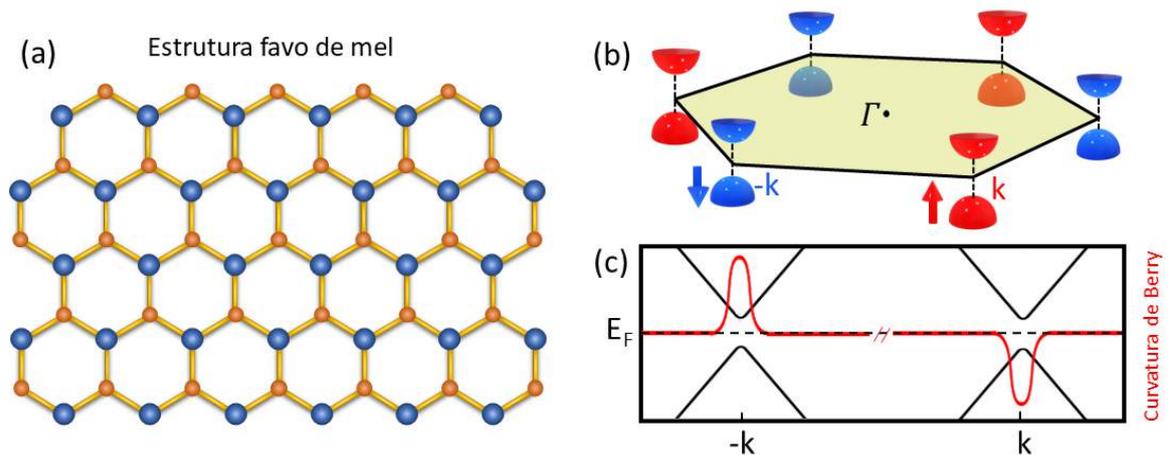


Figura 2.11 Em (a), está representada a estrutura hexagonal em duas dimensões, conhecida como estrutura de favo de mel. No caso dos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) o sítio representado pela esfera laranja é ocupado por dois átomos de calcogênios, enquanto os azuis representam um átomo de metais de transição. Em (b), está representada a primeira zona de Brillouin típica de materiais com essa estrutura. Os pontos de alta simetria nos vértices do hexágono são conhecidos como pontos de vale, indexados por  $K$  e  $-K$ . Em (c), está representado genericamente um diagrama de bandas para um material com estrutura do tipo favo de mel, nos pontos  $K$  e  $-K$ , a curvatura de Berry é não nula e tem sinais opostos.

De maneira geral, o efeito Hall de vale e o grau de liberdade de vale são entendido através da fase e da curvatura de Berry. De uma maneira bem simples, a fase de Berry é uma fase geométrica, semelhante à fase de Aharonov-Bohm, que da origem ao efeito Hall de spin

<sup>15</sup>Observe que utilizo a nomenclatura de monocamada mesmo com os dois átomos de calcogênios para fora do plano. Alguns teóricos chamam essa configuração de tricamada, considerando que uma monocamada é composta pelo calcogênio de baixo, outra pelo metal de transição e a última pelo calcogênio de cima.

intrínseco e ao efeito Hall orbital.<sup>16</sup> Nesse contexto, a curvatura de Berry pode ser entendida como um campo magnético efetivo no espaço do momento [93].

Nos materiais bidimensionais com estrutura do tipo favo de mel que não apresentam estrutura cristalina centrossimétrica, acontece uma quebra de simetria de inversão espacial. Nesses materiais, as curvaturas de Berry nos vales K e -K possuem sinais opostos, conforme exemplificado na Figura 2.11 (c). Isso implica que os elétrons nos diferentes pontos K e -K da primeira zona de Brillouin serão influenciados por campos magnéticos efetivos com orientações opostas [94].

Dessa forma, de maneira análoga a um elétron com velocidade não nula sendo defletido pela força de Lorentz no espaço real, a curvatura de Berry resulta em uma deflexão dos elétrons perpendicularmente a um campo elétrico aplicado no plano. Essa deflexão, também conhecida como "velocidade anômala", apresenta direções opostas para cada um dos dois vales [28]. Em outras palavras, o campo magnético gerado no espaço dos momentos pela curvatura de Berry gera uma velocidade transversal ao movimento dos elétrons, originando uma corrente Hall de vale perpendicular à corrente elétrica, como pode ser observado na Figura 2.12.<sup>17</sup>

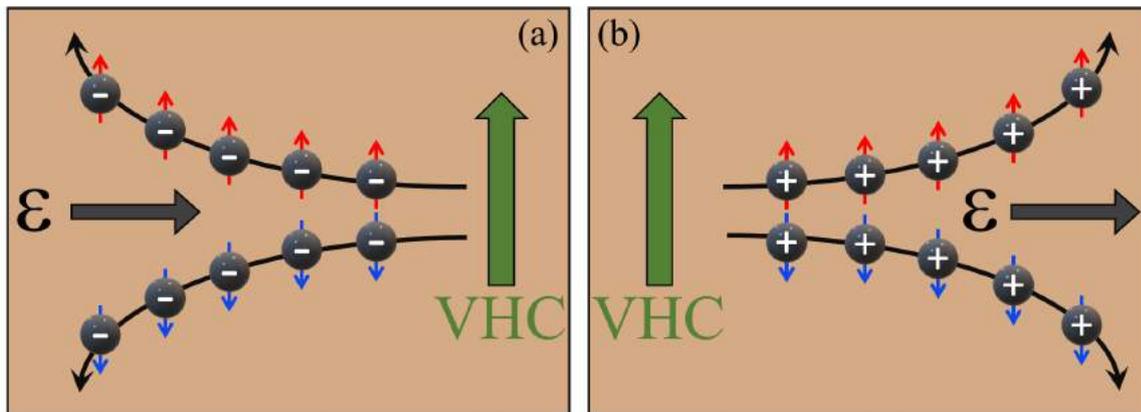


Figura 2.12 Modelo esquemático do efeito Hall de vale. O campo elétrico, representado pela seta cinza, faz com que os portadores de carga, representados pelas esferas cinza, se movam. Como resultado do efeito Hall de vale, os portadores com vales opostos, representados pelas setas vermelhas e azuis, são defletidos para lados opostos perpendicularmente ao campo elétrico, resultando em uma corrente chamada corrente Hall de vale, representada em verde. Em (a), os portadores de carga são elétrons, enquanto em (b), os portadores de carga são buracos.

<sup>16</sup>Os efeitos Hall de spin e orbital intrínsecos também podem ser compreendidos por meio de uma fase de Berry não nula.

<sup>17</sup>Os conceitos de fase de Berry e curvatura de Berry são complexos e exigem um estudo aprofundado para uma compreensão adequada. Para uma literatura complementar sobre esses conceitos é interessante consultar a referência [93].

Na Figura 2.12 (a) é apresentado um exemplo simplificado do efeito Hall de vale. Nessa figura, ao aplicar um campo elétrico para a direita, os elétrons com grau de liberdade de vale se movem para a esquerda. Os elétrons pertencentes ao vale K adquirem uma velocidade anômala para cima, devido à curvatura de Berry, por outro lado, os elétrons pertencentes ao vale -K apresentam uma velocidade anômala para baixo. Como resultado, uma corrente Hall de vale perpendicular à corrente elétrica é gerada.

Na explicação do efeito Hall de vale, é importante considerar a generalização para além dos elétrons, incluindo também os buracos deixados pelos elétrons. Portanto, em vez de se referir apenas aos elétrons, podemos usar o termo "portadores de carga" para abranger ambos os elétrons e buracos. Conforme ilustrado na Figura 2.12 (b), o efeito Hall de vale gerado pelos buracos será similar, diferindo apenas no sentido do movimento dos portadores de carga [54].

Nos pontos de vale, ocorre a formação de um éxciton, que consiste em um par elétron-buraco. Este éxciton, ou mais geralmente, o vale, está associado a um pseudo-spin. Os portadores do vale +K podem ser considerados, por exemplo, com um pseudo-spin de vale apontando para cima, enquanto os portadores do vale -K terão um pseudo-spin de vale apontando para baixo.

A quebra de simetria de inversão espacial em sistemas de vale resulta em uma regra de seleção óptica dependente do vale. Em um exemplo ilustrativo, uma luz circularmente polarizada à direita tem uma maior probabilidade de ser absorvida e promover uma transição eletrônica no vale +K, enquanto uma luz polarizada circularmente à esquerda tem maior probabilidade de ocasionar uma transição eletrônica no vale -K. Dessa forma, podemos observar que a quebra de simetria de inversão espacial em sistemas de vale não apenas afeta as propriedades de transporte, como o efeito Hall de vale, mas também influencia as regras de seleção óptica [27].

Além disso, de acordo com a relação de reciprocidade de Kelvin-Onsager, é possível inferir que um efeito Hall de vale inverso pode ser gerado por meio de uma corrente magnética. Esse efeito resultaria em uma corrente de carga transversal.

## 2.6 Efeito Rashba-Edelstein

O efeito Rashba-Edelstein ocorre em filmes finos e multicamadas de materiais metálicos pesados e é uma combinação dos dois mecanismos que nomeiam o efeito [55, 57, 95–99]. Para compreender o efeito Rashba-Edelstein, é válido lembrar primeiro o efeito Rashba separadamente.

O efeito Rashba, ou efeito Bychkov-Rashba, é um fenômeno originado do acoplamento spin-órbita e da quebra de simetria de inversão em interfaces ou materiais bidimensionais. Foi descoberto em 1984 pelos físicos Emmanuel Rashba e Yurii A. Bychkov. Esses sistemas podem ser tratados como um gás de elétrons em duas dimensões, e o hamiltoniano relativístico correspondente, que foi apresentado na equação 2.6, pode ser obtido por:

$$\begin{aligned}
 H &= -\frac{e\hbar}{2m_e^*c} \vec{\sigma} \cdot \vec{H} - \frac{e\hbar}{4m_e^*c^2} \vec{\sigma} \cdot \vec{\varepsilon} \times \vec{p} \\
 &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} + \frac{e\hbar^2 (\partial V / \partial z)}{4m_e^*c^2} (\vec{k} \times \hat{z}) \cdot \vec{\sigma} \\
 &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} + \alpha_R (\vec{k} \times \hat{z}) \cdot \vec{\sigma}
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

onde  $e$  é a carga elétrica,  $\hbar$  é a constante de Plank reduzida,  $c$  é a velocidade da luz,  $m_e^*$  é a massa efetiva do elétron,  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ ,  $\hat{z}$  é a coordenada normal à superfície e  $\alpha_r$  é o parâmetro de Rashba.

O primeiro termo do Hamiltoniano corresponde à interação Zeeman, que introduz uma dependência quadrática da energia em relação ao vetor de onda  $\vec{k}$ . Essa dependência é típica de um gás de elétrons em duas dimensões.

O segundo termo no Hamiltoniano é resultado da interação spin-órbita. Nesse sistema, é necessário utilizar um potencial escalar esfericamente simétrico  $V(r)$  e levar em conta o campo elétrico induzido pela quebra de simetria espacial do potencial cristalino  $V$ . No caso de filmes finos, o campo elétrico é representado por  $\varepsilon_R = -\hat{z} \partial V / \partial z$  [100].<sup>18</sup> Esse segundo termo varia linearmente e é dependente da polarização do spin.

Sendo assim, a partir desse hamiltoniano podemos escrever a relação de dispersão de energia através da equação:

$$E^{(\pm)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \pm \alpha_R k \tag{2.25}$$

Assim como o hamiltoniano, o primeiro termo da energia tem uma dependência quadrática do número de onda  $\vec{k}$ . Por outro lado, o segundo termo, que é decorrente do efeito Rashba, varia linearmente com o número de onda  $\vec{k}$ . Esse termo apresenta uma dependência com a orientação do spin que é dada pelos sinais  $\pm$  que correspondem a polarização do spin na direção  $\hat{k}$ . Esse segundo termo é responsável por um deslocamento linear das sub-bandas de energia para os lados no plano dos momentos  $\vec{k}$ . Os deslocamentos do segundo termo

<sup>18</sup>De uma maneira mais geral, sem considerar um sistema de filmes finos, a forma mais geral seria dada por:  $\varepsilon_R = -\hat{r} \partial V / \partial r$ .

podem ser calculados a partir do vínculo,  $E_{k_{F-}}^- = E_{k_{F+}}^+ = E_F$ . Para energia de Fermi esse deslocamento toma a forma:

$$k_{F\pm} = k_F \mp \frac{m_e^* \alpha_R}{\hbar^2} \quad (2.26)$$

Além disto, o mínimo de energia pode ser encontrado através do vínculo  $dE^{(\pm)}/dk = 0$ . Onde a menor energia para os dois sub-ramos da dispersão é dada por:

$$E_{min}^{\pm} = -\frac{\alpha_R^2 m_e^*}{2\hbar^2} \quad (2.27)$$

Uma ilustração das relações de dispersão é apresentada na Figura 2.13. É válido ressaltar que esses contornos não são um parabolóide de revolução como esperado para o gás de elétrons livres em duas dimensões. De fato são superfícies quadráticas geradas pela revolução de cada um dos dois ramos das dispersões de energia em torno de um ponto de alta simetria da primeira zona de Brillouin, em geral para metais pesados é o ponto de simetria  $\Gamma$ .

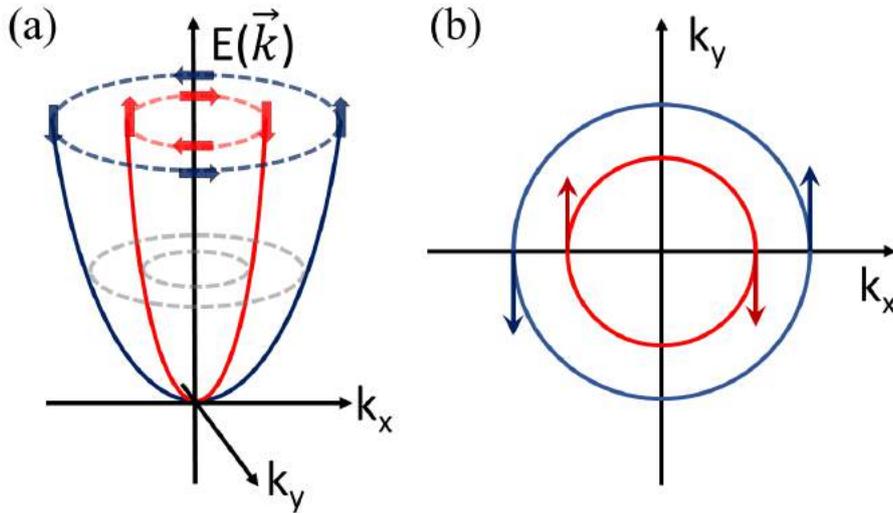


Figura 2.13 À esquerda em (a) é apresentada uma ilustração da energia de dispersão de um gás bidimensional de elétrons, considerando a interação Rashba. Um corte na energia de Fermi é apresentado em (b). Cada sub-banda apresenta polarização oposta em spin.

Uma decorrência direta do efeito Rashba em um gás de elétrons em duas dimensões é o vínculo entre o grau de liberdade do spin e o momento do elétron, em inglês, *spin-momentum locking*. Este pode ser observado na Figura 2.13, onde a sub-banda mais externa, representada em azul, tem spin com polarização oposta à mais interna, representada em vermelho. Uma maneira usual de entender esse vínculo entre o spin e o momento do elétron é pensar no segundo termo do hamiltoniano como sendo uma interação entre o spin e o campo magnético efetivo de Rashba  $\vec{H}_R \propto \vec{k} \times \vec{z}$ , esse campo alinha o spin perpendicularmente a  $\vec{k}$ . De

uma maneira mais formal, esse vínculo decorre da quantização do spin do elétron paralela ou antiparalelamente ao campo magnético gerado no acoplamento spin-órbita.

É importante observar que, na condição de equilíbrio, a polarização de spin total em cada sub-banda de energia se cancela, sendo assim, somente o efeito Rashba não produz nenhum acúmulo de momento magnético. Entretanto, esse efeito acarreta diferenças no comportamento dos elétrons fora do equilíbrio.

O mecanismo proposto por Edelstein é uma consequência do comportamento dos elétrons com spins polarizados fora do equilíbrio, ou seja, quando um campo elétrico é aplicado ao sistema. Como ilustrado pelo exemplo na Figura 2.14 (a), se um campo elétrico ( $\vec{\mathcal{E}}$ ) for aplicado no sentido  $-\hat{x}$ , haverá uma força fazendo com que os elétrons se movam para o sentido  $\hat{x}$ . Em contrapartida, todos os elétrons sofrerão uma pequena deflexão em seus momentos de  $\hbar\delta k_x$ . Sendo assim, as sub-bandas que no equilíbrio estão representadas pelas linhas tracejadas, sofrerão um deslocamento no espaço dos momentos de  $\delta k_x = e\mathcal{E}\tau/\hbar$  para o sentido  $\hat{x}$ , representados pelas linhas contínuas. O termo  $\tau$  é o tempo entre duas colisões sofridas por um determinado elétron em um gás de elétrons em duas dimensões [101].

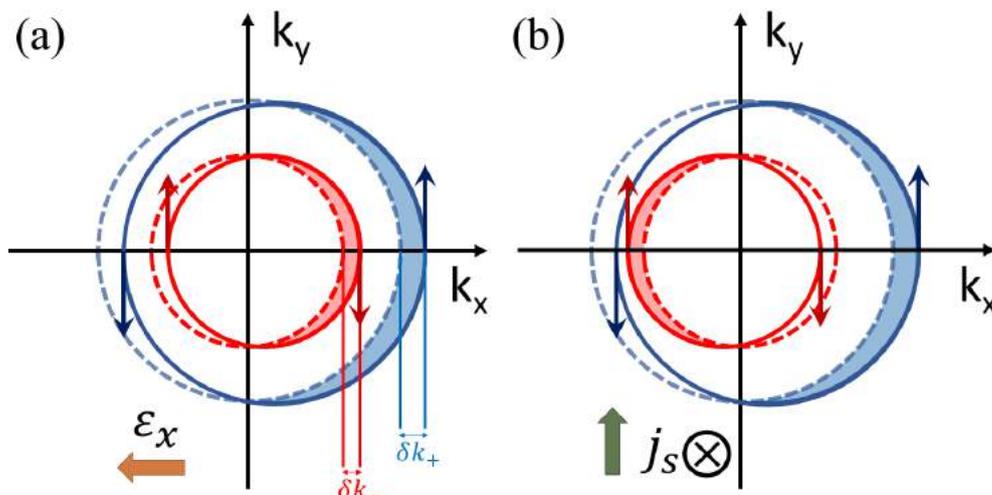


Figura 2.14 No item (a), está representado o efeito Rashba-Edelstein sob a ação de um campo elétrico aplicado no sentido  $-\hat{x}$ , como indicado pela seta laranja. Já no item (b), está representado o efeito Rashba-Edelstein inverso, causado por uma corrente pura de spin fluindo no sentido  $-\hat{z}$  e polarizada em spin na direção  $\hat{y}$ . As linhas tracejadas representam as sub-bandas no estado de equilíbrio, enquanto as linhas sólidas representam as sub-bandas com os respectivos campos aplicados. Observa-se que, fora do equilíbrio, existem mais estados ocupados com spins para cima (representados em azul) do que estados com spin para baixo (representados em vermelho).

Aqui gostaria de chamar atenção para uma importante observação que é omitida na maioria das referências, onde é utilizado o mesmo  $\tau$  para as duas sub-bandas. O tempo

de colisão tem uma dependência com a energia, portanto, deve ser ligeiramente diferente para as duas sub-bandas, se fosse o mesmo, o deslocamento seria igual para as duas. Por consequência, ambas teriam mais estados  $k_x$  populados em comparação aos estados  $-k_x$ . Sendo assim, as duas sub-bandas teriam um acúmulo de spin com mesma intensidade, porém com polarizações opostas, ou seja, não haveria acúmulo total. Porém, esse tempo entre colisões é diferente para as duas sub-bandas sendo,  $\tau_{\pm} = \tau(1 \mp \eta)$ , onde  $\eta = (m_e^* \alpha_R) / (\hbar^2 k_F)$  e  $k_F$  é o deslocamento das sub-bandas na energia de Fermi. Sendo assim, a variação de cada sub-banda vai ser dada por:

$$\delta k_x^{\pm} = -\frac{e\varepsilon}{\hbar} \tau_{\pm} = \frac{e\varepsilon}{\hbar} \tau(1 \mp \eta) \quad (2.28)$$

Isso significa que a resistividade e a condução delas são diferentes. É possível calcular a densidade de corrente elétrica utilizando a equação de Boltzmann de maneira similar às encontradas nos livros textos [102]. A densidade de corrente elétrica de cada sub-banda para um campo aplicado na direção  $\hat{x}$  é dada por:<sup>19</sup>

$$j_{\pm} = \frac{e^2 \varepsilon v_F K_{F\pm} \tau_{F\pm}}{4\pi\hbar} \quad (2.29)$$

onde  $v_F$  é a velocidade de Fermi. Nota-se que a densidade de corrente é maior para a sub-banda  $k_+$  em relação a sub-banda  $k_-$ .

Cada sub-banda fora do equilíbrio tem uma contribuição resultante de spins que pode ser calculada através da equação:

$$J_S^{\pm} = \pm \frac{e\varepsilon \tau_{F\pm} K_{F\pm}}{4\pi\hbar} \hat{y} \quad (2.30)$$

Dois constatações podem ser feitas a partir da Equação 2.30. A primeira, é que a orientação dos spins é oposta em cada uma das duas sub-bandas. Este fato, mais direto, já havia sido comentada no vínculo entre o grau de liberdade do spin e o momento do elétron do efeito Rashba. A segunda é que o módulo do acúmulo da sub-banda  $k_+$ , que tem spins apontando na orientação  $\hat{y}$ , é maior que o módulo da sub-banda  $k_-$ , que tem spins apontando no sentido  $-\hat{y}$ . Em uma aproximação de primeira ordem, esse acúmulo pode ser escrito da forma:

$$J_S = \frac{m_e^* \alpha_R}{e\hbar\varepsilon_F} j_C \hat{y} \quad (2.31)$$

Por fim, podemos observar na Figura 2.14 (a) que, com os deslocamento das sub-bandas, cada uma delas apresenta um momento magnético resultante. Porém, a mais interna, repre-

<sup>19</sup>Os detalhes dessa conta podem ser encontrados em [56].

sentada em vermelho, tem um deslocamento menor e, por consequência, um menor acúmulo de momento magnético comparada ao da sub-banda mais externa com um deslocamento maior, em azul. Essa diferença no deslocamento entre as sub-bandas, juntamente com o vínculo entre o momento e a polarização dos spins, é responsável pelo acúmulo de momento magnético na direção perpendicular ao campo elétrico  $\vec{\mathcal{E}}$ , dando origem ao efeito Rashba-Edelstein.

Assim como os demais efeitos Hall, o efeito Rashba-Edelstein também possui um efeito termodinamicamente recíproco, conhecido como efeito Rashba-Edelstein inverso. Na Figura 2.14 (b), estão ilustradas as mudanças nas sub-bandas de energia causadas por este efeito. Neste exemplo uma corrente de spin com polarização no sentido  $\hat{y}$  é injetada na direção perpendicular (direção  $\hat{z}$ ) ao plano do gás de elétrons bidimensional com interação Rashba. Como resposta, as sub-bandas vão ser deslocadas a fim de favorecer os elétrons com spin apontando na mesma orientação da polarização da corrente de spin. Sendo assim, a sub-banda mais interna, em vermelho, vai ser deslocada no sentido  $-\hat{x}$  e a sub-banda mais externa, em azul, irá ser deslocada no sentido  $\hat{x}$ . Sendo assim, as duas sub-bandas vão ter um desbalanço de spin privilegiando os spins na orientação  $\hat{y}$ . Entrementes, uma corrente de carga ocorrerá no sentido  $-\hat{x}$  para anular esse desbalanço.

O mesmo cálculo feito acima para o efeito Rashba-Edelstein poderia ser feito para calcular a corrente de carga obtida por uma corrente de spin através do efeito inverso. Contudo, existe uma maneira mais simples e que pode ilustrar de outra forma este efeito. Na ausência do efeito Rashba, se o raio do círculo de Fermi for aumentado em um valor infinitesimal de  $\delta k_x$ , a densidade de estados da parte positiva de  $k_x$  irá aumentar de  $\frac{\delta n_x}{2}$ . Por outro lado, a densidade de estados da parte negativa também aumentará de  $\frac{\delta n_x}{2}$ . Como resultado, haverá uma densidade de corrente de carga superficial dada por:

$$j_{C_x} = -e \frac{\hbar k_F}{m_e^*} \delta n_x = -e v_F \delta n_x \quad (2.32)$$

onde  $v_F$  é a velocidade de Fermi.

Com o efeito Rashba sendo levado em conta, o raio de Fermi dos elétrons com spin alinhados à polarização da corrente de spin será  $k_F^+ = k_F + k_0$ , enquanto o raio de Fermi dos elétrons com spin anti-paralelos a polarização da corrente de spin será  $k_F^- = k_F - k_0$ . Por consequência, a densidade de corrente para cada uma das orientações dos spins será dada por:

$$j_{C_x}^\pm = -\frac{e\hbar}{m_e^*} \delta n_x^\pm k_F^\pm \quad (2.33)$$

E ainda, a corrente total, que é a soma das correntes das duas orientações de spin, pode ser descrita pela equação:

$$j_C = \alpha_R \frac{e}{\hbar} \delta n \quad (2.34)$$

Repare que a corrente elétrica está em função da variação da densidade de estados, diferentemente do outro método no qual ela fora obtida em função da corrente de spin. Da mesma forma que existe um tempo entre colisões para os elétrons no efeito Rashba-Edelstein direto, aqui também haverá um tempo de relaxação  $\tau_S$ . Neste caso, o tempo de relaxação é definido como sendo o tempo médio para que as colisões entre os elétrons resultem na perda da coerência do momento de spin. Dessa forma, a corrente de spin que flui em um material tridimensional, por conta de um desbalanço de spins obtidos através de um incremento na densidade de estados de  $\delta n$ , pode ser escrita por:

$$j_S = \frac{e}{\tau_S} \delta n \quad (2.35)$$

As Equações 2.34 e 2.35 têm o termo  $\delta n$ , sendo assim, relacionando as duas equações é possível chegar na relação entre a corrente de spin fluindo em um material com interação Rashba e a corrente de carga gerada pelo efeito Rashba-Edelstein inverso, que é dada por:

$$j_C = \frac{\alpha_R \tau_S}{\hbar} j_S = \lambda_{iREE} j_S \quad (2.36)$$

onde o fator  $\lambda_{iREE}$  é conhecido como comprimento do efeito Rashba-Edelstein inverso. Este fator se assemelha ao ângulo Hall de spin, que quantifica a interconversão entre corrente de carga e corrente de spin.

Todo desenvolvimento feito nesta seção foi considerado através da interação entre os graus de liberdade de carga e de spin. Todavia, existem trabalhos que suportam que o efeito Rashba-Edelstein, e também o seu inverso, podem ter duas contribuições. Além da contribuição de spin, o momento angular orbital também pode ser capaz de gerar o efeito Rashba-Edelstein. Sendo assim, uma nomenclatura mais adequada seria efeito Rashba-Edelstein de spin e efeito Rashba-Edelstein orbital.

## 2.7 Bombeamento de spin

### 2.7.1 Dinâmica da magnetização

Um momento magnético atômico, quando posto sob a ação de um campo magnético externo (digamos que ao longo da direção  $\hat{z}$ , por convenção), tenderá a se alinhar a esse

campo magnético. A dinâmica desse momento magnético é tal que o alinhamento ocorrerá através de uma precessão em torno da direção do campo. A frequência dessa precessão é conhecida como frequência de Larmor, e é dada por:

$$\omega_0 = \gamma H_0 \quad (2.37)$$

onde  $H_0$  é a intensidade do campo magnético e  $\gamma$  é o fator giromagnético, que para o elétron é dado por:

$$\gamma = -g \frac{q_e}{2m_e} \quad (2.38)$$

que tem seu valor para o elétron livre no SI de aproximadamente  $2\pi \times 28,02 \text{ GHz T}^{-1}$ , enquanto no CGS é  $2\pi \times 2,802 \text{ GHz kOe}^{-1}$ . Logo, para campos magnéticos comuns em laboratório, a frequência de precessão dos elétrons será da ordem dos GHz. Os elétrons na grande maioria dos materiais terão um fator giromagnético próximo ao do elétron livre.

Se for considerado um sistema ferromagnético (ou ferrimagnético) formado por um conjunto de momentos magnéticos atômicos e se a esse sistema for aplicado um campo magnético estático (DC) suficientemente intenso para saturá-lo, a precessão se dará de forma coerente, por conta da interação de troca. Dada a coerência entre a precessão da magnetização de todos os momentos magnéticos do material, é possível modelar todo sistema como sendo um único momento magnético mais intenso, conhecido por macrospin [103].<sup>20</sup>

A equação de movimento de um macrospin com magnetização  $\vec{M}_s$  sob ação de um campo externo  $\vec{H}_0$ , pode ser descrita, em uma primeira aproximação, pela equação obtida no ano de 1935 por Lev Landau e Evgeny Lifshitz [104]:

$$\frac{\partial \vec{M}_s}{\partial t} = -\gamma \vec{M}_s \times \vec{H}_0 \quad (2.39)$$

Levando em consideração que  $-\frac{\vec{M}_s}{\gamma}$  é o momento angular da amostra. O termo  $\vec{M}_s \times \vec{H}_0$  é entendido como um torque atuando na magnetização devido ao campo  $\vec{H}_0$ . Sendo assim, quando há somente um campo magnético DC agindo sobre o macrospin, a solução desta equação será uma precessão infinita do macrospin em torno da direção do campo magnético, com a frequência de Larmor (2.37).

Experimentalmente é fácil verificar que o macrospin não precessiona indeterminadamente em torno da direção de um campo magnético aplicado. Após um curto período de tempo ele

<sup>20</sup>O termo macrospin aparece em outras situações no magnetismo como no modelo de Stoner-Wohlfarth. Por vezes, na aproximação de macrospin, é necessária uma simetria elipsoidal, porém, aqui essa condição não será obrigatória. Contudo, ela será mencionada no Apêndice A, onde a não obrigatoriedade da simetria acarreta um termo adicional oriundo do campo desmagnetizante.

relaxa se alinhando à direção desse campo. De fato, esse período de tempo necessário para o momento magnético do material se alinhar ao campo magnético aplicado, chamado de tempo de relaxação, será uma característica de cada material. Thomas Gilbert, atento a esse fato, no ano de 1955, adicionou à equação de Landau-Lifshitz um termo dissipativo para levar em conta essa relaxação (ou amortecimento) do vetor magnetização [105]. Esse termo é caracterizado pelo parâmetro adimensional  $\alpha$ , conhecido como parâmetro de amortecimento (ou relaxação) de Gilbert (em inglês, *Gilbert damping*). Essa equação fenomenológica é conhecida como equação de Landau-Lifshitz-Gilbert, ou simplesmente equação LLG e é dada por:

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H} + \frac{\alpha}{M_s} \vec{M} \times \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \quad (2.40)$$

É válido ressaltar que, o termo dissipativo adicionado por Gilbert descreve o amortecimento da magnetização, independente do mecanismo microscópico envolvido. No caso de materiais magnéticos condutores, dentre os vários mecanismos dissipativos existentes, os que mais contribuem ao amortecimento de Gilbert são os processos envolvendo os elétrons de condução [106]. Por outro lado, em isolantes magnéticos, como o YIG, o amortecimento é, em parte, devido tanto aos mecanismos extrínsecos (como, por exemplo, espalhamentos por impureza), quanto por mecanismos intrínsecos, tais como espalhamentos entre um mágnon e um fônon e espalhamentos entre dois mágnons, sendo o último mais relevante em sistemas bidimensionais, como os filmes finos [107].

A dinâmica da magnetização, regida pela equação LLG, está representada na Figura 2.15. Dessa figura, pode-se perceber que o termo adicionado por Gilbert (em vermelho), pode ser entendido como um torque atuando na magnetização total, a fim de alinhá-la à direção do campo magnético. Então, se por algum motivo a magnetização se desalinhar com o campo, ela voltará a se alinhar através de um movimento em espiral em torno do campo.

### 2.7.2 Ressonância ferromagnética

Se durante esse processo de dinâmica da magnetização também for aplicado um campo magnético alternado (AC) nas direções  $\hat{x}$  e  $\hat{y}$  e com amplitude  $h_0$ , tal que:  $h_0 \ll H_0$ ; será, também, induzida uma magnetização  $\vec{m}$ , com módulo muito menor que  $|M_s|$ . Esse campo magnético AC em geral é obtido por meio de uma onda eletromagnética na faixa da radiofrequência (RF), convenientemente a RF e a precessão de Larmor estão na mesma faixa de frequência. Nesse caso, o vetor campo magnético total é dado pela equação:

$$\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{h}(t) = h_x(t)\hat{x} + h_y(t)\hat{y} + H_0\hat{z} \quad (2.41)$$

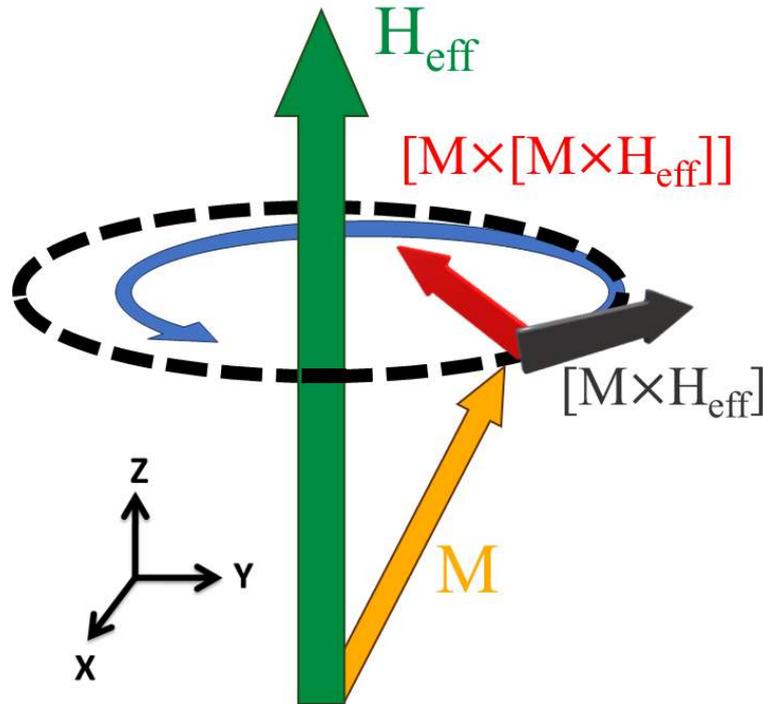


Figura 2.15 Representação da precessão de um macrospin em torno da direção do campo magnético aplicado,  $\hat{z}$ . Os termos da equação de Landau-Lifshitz-Gilbert estão destacado: em preto o torque, responsável pela precessão, em vermelho o amortecimento, em verde o campo magnético externo aplicado ao sistema e em amarelo a magnetização. O movimento de precessão é descrito pela seta azul.

E a magnetização total de uma amostra sob a atuação deste campo é dada por:

$$\vec{M} = \vec{M}_0 + \vec{m}(t) = m_x(t)\hat{x} + m_y(t)\hat{y} + M_0\hat{z} \quad (2.42)$$

onde  $\vec{M}_0$  é paralelo a  $\vec{H}_0$  e tem módulo muito maior que o de  $\vec{m}(t)$ . Como ambos,  $\vec{h}(t)$  e  $\vec{m}(t)$ , são devidos à RF e, por isso, comportam-se harmonicamente, podemos descrevê-los por exponenciais ou senos.

Como descrito em mais detalhes na Seção A.5, é possível expandir a equação LLG (Equação 2.40), utilizando as Equações 2.41 e 2.42. Neste caso, o vetor magnetização pode ser descrito em função da susceptibilidade dinâmica ( $\chi$ ) e do vetor de giro ( $\vec{G}$ ) da forma:

$$\vec{m} = \chi \vec{h} - i\vec{G} \times \vec{h} \quad (2.43)$$

com  $\chi$  e  $\vec{G}$  tomando as seguintes formas:

$$\begin{cases} \chi = \chi_0 \frac{\omega_e^2 + i\alpha\omega_0\omega}{\omega_e^2 - \omega^2 + 2i\alpha\omega_0\omega} \\ \vec{G} = \chi_0 \frac{\gamma\omega}{\omega_e^2 - \omega^2 + 2i\alpha\omega_0\omega} \vec{H}_0 \end{cases} \quad (2.44)$$

onde  $\omega_0$  é a frequência de Larmor já definida na Equação 2.37. Também definimos duas grandezas, a susceptibilidade devido ao campo DC ( $\chi_0 = \frac{M_s}{H_0}$ ) e  $\omega_e$  como:

$$\omega_e = (1 + \alpha^2)^{\frac{1}{2}} \gamma [H_0(H_0 + 4\pi M_s)]^{\frac{1}{2}} \quad (2.45)$$

É válido ressaltar que, de forma geral,  $\omega_e$  tem uma dependência com a geometria da amostra, e essa dependência tem origem no campo desmagnetizante. Contudo, como todas as amostras utilizadas nesse trabalho são filmes finos e o campo aplicado será sempre paralelo ao plano do filme, o campo desmagnetizante pode ser sempre aproximado para  $4\pi M_s$  no CGS. Nessa situação particular,  $\omega_e$  assumirá a expressão acima. Uma explicação mais detalhada é apresentada na Seção A.5.<sup>21</sup>

Por fim, pode-se decompor tanto a susceptibilidade dinâmica quanto o vetor de giro, em suas partes reais e imaginárias, da seguinte forma:

$$\begin{cases} \chi = \chi' - i\chi'' \\ \vec{G} = G' + iG'' \end{cases} \quad (2.46)$$

onde:

$$\chi' = \chi_0 \frac{\omega_e^2(\omega_e^2 - \omega^2) + 2\alpha^2\omega_0^2\omega^2}{(\omega_e^2 - \omega^2)^2 + 4\alpha^2\omega_0^2\omega^2} \quad (2.47a)$$

$$\chi'' = \chi_0 \frac{\alpha\omega_0\omega(\omega_e^2 + \omega^2)}{(\omega_e^2 - \omega^2)^2 + 4\alpha^2\omega_0^2\omega^2} \quad (2.47b)$$

$$\vec{G}' = \chi_0 \frac{\gamma\omega(\omega_e^2 - \omega^2)}{(\omega_e^2 - \omega^2)^2 + 4\alpha^2\omega_0^2\omega^2} \vec{H}_0 \quad (2.47c)$$

$$\vec{G}'' = \chi_0 \frac{2\alpha\gamma\omega^2\omega}{(\omega_e^2 - \omega^2)^2 + 4\alpha^2\omega_0^2\omega^2} \vec{H}_0 \quad (2.47d)$$

Dessa forma, a magnetização total do sistema (magnetização de saturação), pode ser representada por:

$$\vec{M}_s = \chi_{AC} \vec{H} \quad (2.48)$$

<sup>21</sup>Caso o leitor se interesse por mais detalhes sobre a influência da geometria da amostra no efeito de FMR, uma leitura sugerida é o primeiro capítulo do livro *Fundamentals of magnonics* do autor Sergio Rezende.

onde  $\chi_{AC}$  é o tensor de Polder, dado por:

$$\chi_{AC} = \begin{vmatrix} \chi & iG & 0 \\ -iG & \chi & 0 \\ 0 & 0 & \chi_0 \end{vmatrix} \quad (2.49)$$

As Equações 2.47 indicam que a amplitude da resposta da magnetização cresce rapidamente quando próximo a condição  $\omega = \omega_e$ , e tem seu máximo quando essa condição for satisfeita.<sup>22</sup> Esse comportamento é um comportamento típico de uma ressonância, que de fato ocorrerá com essa condição satisfeita. Portanto, na condição de ressonância as Equações 2.47 podem ser reescritas como:

$$\chi'_{\text{res}} = \frac{1}{2}\chi_0 \quad (2.50a)$$

$$\chi''_{\text{res}} = \frac{1}{2}\chi_0 \frac{\omega_e}{\alpha\omega_0} \quad (2.50b)$$

$$\vec{G}'_{\text{res}} = 0 \quad (2.50c)$$

$$\vec{G}''_{\text{res}} = \frac{\chi_0}{2\alpha} \quad (2.50d)$$

Experimentalmente as medidas de ressonância ferromagnética são feitas através da absorção da onda RF, que depende da parte imaginária da permeabilidade dinâmica ( $\chi$ ). Essa medida pode ser realizada utilizando duas configurações distintas, porém equivalentes:

- A primeira configuração é obtida fixando o campo magnético e, portanto, fixando o valor de  $\omega_e$  (ver Equação 2.45). Nesta configuração, a condição de ressonância é atingida variando a frequência ( $\omega$ ) da RF até que  $\omega = \omega_e$  seja satisfeito.

- A segunda maneira de realizar a medida é fixando a frequência da RF em um dado valor  $\omega_{\text{RF}}$ . Nesta configuração, a ressonância é conseguida variando a intensidade do campo  $H_0$  e, portanto, variando o valor de  $\omega_e$  (ver Equação 2.45) até que a condição  $\omega_e = \omega_{\text{RF}}$  seja satisfeita.

Se consideramos uma medida de um filme fino (simetria plana) utilizando a segunda configuração, a função que descreve a susceptibilidade dinâmica toma a forma:

<sup>22</sup>Note que nas Equações A.66, onde o termo do amortecimento de Gilbert não é considerado, a condição  $\omega = \omega_e$  diverge, tornando um caso fisicamente impossível, este fato deixa claro a necessidade da consideração do termo de amortecimento.

$$\chi = \frac{M_s \left( H_0 + 4\pi M_s + i\alpha \frac{\omega}{\gamma} \right)}{\left( H_0 + 4\pi M_s + i\alpha \frac{\omega}{\gamma} \right) \left( H_0 + i\alpha \frac{\omega}{\gamma} \right) - \left( \frac{\omega}{\gamma} \right)^2} \quad (2.51)$$

Observando que na ressonância, a largura de linha do espectro de FMR será  $\Delta H = \frac{\alpha\omega}{\gamma}$  e que  $H_{\text{res}} = \frac{\omega}{\gamma}$  corresponderá ao campo de ressonância. Substituindo esses valores, podemos reescrever essa expressão como:

$$\chi = \frac{M_s \left( H_0 + 4\pi M_s + i\Delta H \right)}{\left( H_0 + 4\pi M_s + i\Delta H \right) \left( H_0 + i\Delta H \right) - \left( H_{\text{res}} \right)^2} \quad (2.52)$$

Esta absorção, que tem a forma de uma função lorentziana, está representada no detalhe da Figura 2.16 [103]. Podemos ver no detalhe que a curva tem dois parâmetros importantes, a largura a meia altura ( $\Delta H$ ), que no caso do FMR será chamada de largura de linha e o centro do pico, que é conhecido como campo de ressonância ou frequência de ressonância, a depender de qual grandeza está sendo variada durante a medida. Nos experimentos de FMR, como será visto em mais detalhes no Capítulo 4, é comum obter a curva de ressonância na sua forma derivada, como mostrado também na Figura 2.16. Essa curva é equivalente a original e tem seus parâmetros preservados. Por se tratar de uma curva lorentziana, a largura de linha é definida como  $\frac{\sqrt{3}}{2}\Delta H_{pp}$ , onde  $\Delta H_{pp}$  é a distância entre o máximo e o mínimo da curva derivada.

Para uma medida acurada do amortecimento de Gilbert nessa configuração de medida, é aconselhado realizar uma série de medidas de ressonância em diferentes frequências da RF ( $\omega_{\text{RF}}$ ). Nesse caso, a largura de linha ( $\Delta H$ ) em função da frequência  $\omega_{\text{RF}}$  toma a seguinte forma:

$$\Delta H = \frac{\alpha}{|\gamma|} \omega_{\text{RF}} + \Delta H_k \quad (2.53)$$

onde  $\Delta H_k$  está relacionado à anisotropia efetiva do sistema de medidas, mais especificamente a relação entre o filme fino e a guia de onda, que serão melhor discutidos no Capítulo 4.

Considerando um sistema bidimensional (um filme fino) com campo aplicado paralelo ao plano do filme, podemos escrever a equação de Kittel da seguinte forma [80]:

$$\omega_{\text{RF}} = |\gamma| \sqrt{[H_{\text{res}} + H_u][H_{\text{res}} + H_u + 4\pi M_s]} \quad (2.54)$$

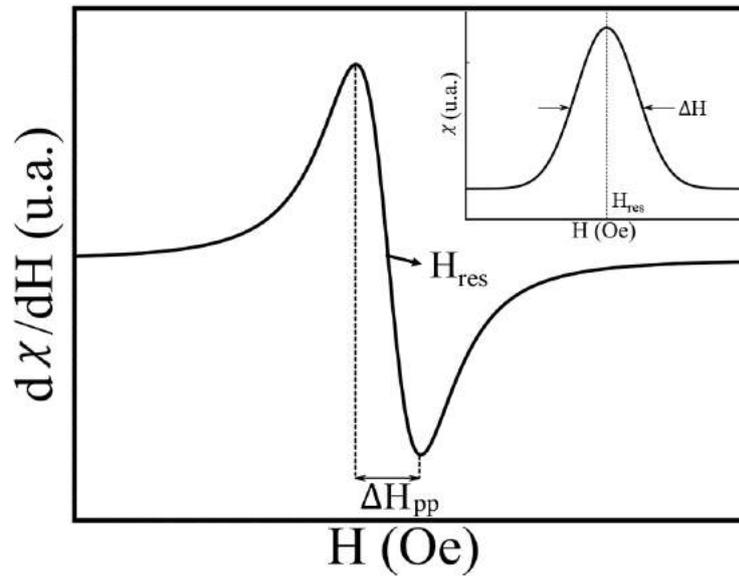


Figura 2.16 Representação dos parâmetros que podem ser extraídos da derivada da função lorentziana. No detalhe, a função Lorentziana original (antes de ser derivada) representando a forma de um espectro de ressonância de FMR.

Que pode ser ajustada matematicamente pela curva da frequência em função do campo de ressonância, para obter o campo efetivo de anisotropia ( $H_u$ ), a razão giromagnética efetiva ( $\gamma_{\text{eff}}$ ) e a magnetização de saturação ( $M_s$ ). Esses parâmetros são muito importantes para caracterização magnética do material.

### 2.7.3 Bombeamento de spin

O bombeamento de spin foi proposto inicialmente em 1979 por R. H. Silsbee [67, 68], porém o trabalho ficou parcialmente esquecido durante duas décadas. Em 2002, Tserkovnyak e seus colaboradores [108, 109] avançaram sobre o tema através de dois trabalhos com bastante rigor teórico. Nestes trabalhos eles introduziram a terminologia bombeamento de spin ou no inglês (*Spin Pumping*), que é utilizada até hoje. Tanto o rigor teórico do trabalho, quanto a nomenclatura utilizada pelos autores, ajudaram na difusão do efeito de bombeamento de spin, que pouco depois fora verificado experimentalmente [15].<sup>23</sup>

<sup>23</sup>Gostaria de enfatizar novamente a nomenclatura empregada. Ao longo do texto, destaquei de forma consistente a diferenciação entre os efeitos Hall de spin e orbital, a corrente orbital e de spin, assim como o momento angular de spin e orbital. Analogamente, seria razoável esperar uma distinção semelhante para o bombeamento orbital e o bombeamento de spin, ou, de maneira mais geral, o bombeamento de momento angular. No entanto, o termo "bombeamento orbital" (*orbital pumping*) começou a ser adotado na literatura apenas nos últimos meses [41–43] (em trabalhos ainda não revisados por pares) e sua base teórica ainda está em desenvolvimento. Por essa razão, optei por empregar o termo "bombeamento de spin", dado que sua teoria

Nestes trabalhos foi explorado como a precessão da magnetização de um material ferromagnético produz uma corrente de spin que flui através de uma interface com um outro material não magnético. Em sua grande maioria, esse efeito é tratado em filmes finos e as camadas ferromagnéticas são abreviadas para FM, enquanto as não magnéticas são abreviadas para NM. Essa corrente de spin que flui na interface FM/NM carrega consigo um momento angular. Por consequência da conservação do momento angular, esse novo mecanismo de dissipação da camada FM contribui para uma relaxação mais rápida da precessão da magnetização. Que é interpretado como um novo termo na constante de amortecimento de Gilbert. O efeito de bombeamento de spin pode existir em qualquer processo de magnetização variando no tempo, porém esse efeito é muito mais intenso quando o material ferromagnético está precessionando indefinidamente na condição de FMR, como visto na Seção 2.7.1.

A Figura 2.17 ilustra o processo de bombeamento de spin. A condição de ressonância ferromagnética é alcançada por meio da radiofrequência (RF), representada em roxo, e do campo magnético no sentido  $\hat{z}$ , representado em verde, quando a condição da Equação 2.37 é satisfeita. Na condição de ressonância, o material ferromagnético - representado em cinza - precessiona de maneira contínua, conforme indicado pela seta laranja, que representa a precessão da magnetização. A precessão da magnetização gera uma corrente de spin na direção  $\hat{y}$ , indicada pela seta vermelha, no material não magnético, representado em azul. Essa corrente de spin está polarizada na direção  $\hat{z}$ .<sup>24</sup>

Essa corrente de spin injetada pela camada FM na camada NM pode ser descrita por:

$$\vec{J}_S = \frac{\hbar}{4\pi M_s} \left( \frac{g_r^{\uparrow\downarrow}}{M_s} \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} - g_i^{\uparrow\downarrow} \frac{d\vec{M}}{dt} \right) \quad (2.55)$$

onde  $g_r^{\uparrow\downarrow} + ig_i^{\uparrow\downarrow} = g^{\uparrow\downarrow}$ . O termo  $g^{\uparrow\downarrow}$  é conhecido como condutância mista de spin (*spin-mixing conductance*) e tem dimensão de 1/área. As partes reais e imaginárias desse termo são dadas por:

$$g_r^{\uparrow\downarrow} = \frac{1}{2} \sum_{m,n} [ |r_{mn}^{\uparrow} - r_{mn}^{\downarrow}|^2 + |t_{mn}^{\uparrow} - t_{mn}^{\downarrow}|^2 ] \quad (2.56a)$$

$$g_i^{\uparrow\downarrow} = \text{Im} \sum_{m,n} [ r_{mn}^{\uparrow} (r_{mn}^{\downarrow})^* + t_{mn}^{\uparrow} (t_{mn}^{\downarrow})^* ] \quad (2.56b)$$

onde os termos  $r$  e  $t$  são respectivamente os coeficientes de reflexão e transmissão dos elétrons na interface FM/NM por unidade de área. Os índices superiores deste termo ( $\uparrow$ ) e ( $\downarrow$ ) indicam

está mais solidamente fundamentada. Entretanto, é prudente ter em mente que, genericamente, ocorre um bombeamento de momento angular, sendo este o termo mais apropriado para descrever o efeito.

<sup>24</sup>É válido ressaltar que para o bombeamento de spin ocorrer basta haver uma variação da magnetização no tempo. Contudo, para fins práticos, é utilizado a condição de ressonância ferromagnética.

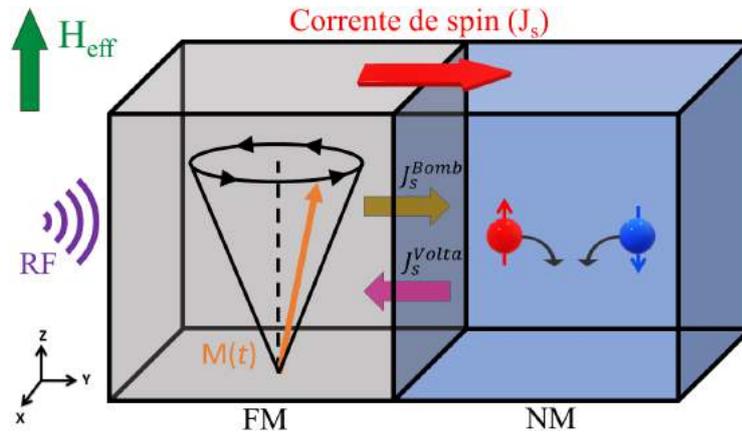


Figura 2.17 Representação do efeito de bombeamento de spin (SP). A seta verde representa o campo magnético efetivo ( $H_{\text{eff}}$ ) e em roxo esta representada a radiofrequência (RF), ambos necessários para atingir a condição de ressonância no material ferromagnético (FM), que por sua vez está representado em cinza. A precessão da magnetização do material FM, representada pela seta laranja, injeta uma corrente de spin ( $J_s^{\text{Bomb}}$ ) polarizada na direção  $\hat{z}$ , representada pela seta amarela, no material não magnético (NM), representado em azul. Parte dessa corrente de spin retorna o FM ( $J_s^{\text{Volta}}$ ) e está representada pela seta rosa. A diferença entre essas duas correntes é a corrente líquida de spin ( $J_s$ ) representada pela seta vermelha.

respectivamente a orientação dos spins destes elétrons, para cima ou para baixo. Os índices inferiores ( $m$ ) e ( $n$ ) indicam os elétrons envolvidos no fenômeno. Se o material FM for um metal, os índices  $m$  e  $n$  serão elétrons que estão na energia de Fermi. Por outro lado, se o material ferromagnético for um isolante (FMI), não haverá elétrons de condução na interface IFM/NM e por consequência as Equações 2.56 não serão válidas. Todavia, a Equação 2.55 permanece válida, uma vez que a corrente de spin pode fluir na interface FMI/NM através de um mecanismo interfacial de acoplamento de troca entre os spins dos elétrons  $d$  do material FMI e dos elétrons  $s$  do material NM, como mostrado nas referências [108–111].

O primeiro termo da Equação 2.55, que compreende a parte real da condutância mista de spins, tem a mesma forma do termo do amortecimento de Gilbert da Equação 2.40 e atua no plano da precessão da magnetização. Este termo é interpretado como um torque que atua no amortecimento de Gilbert é apresentado em algumas referências como torque do tipo amortecimento ou no inglês *damping-like torque*. O segundo termo desta mesma equação, que compreende a parte real da condutância mista de spins, é entendido como um torque gerado para fora do plano de precessão da magnetização e é conhecido como torque do tipo campo ou no inglês *field-like torque*. A parte imaginária do termo da condutância mista de spins é muito susceptível a espalhamentos balísticos, como mostrado por [108], e por consequência, essa parte imaginária é ordens de grandeza menor que a parte real, sendo assim, a Equação 2.56 (b) pode ser desconsiderada.

Nos dois trabalhos escritos por Tserkovnyak e seus colaboradores [108, 109], são apresentados dois exemplos que podem facilitar a compreensão do bombeamento de spin. No primeiro exemplo, toda corrente de spin injetada não volta para o material ferromagnético que injetou. No segundo, toda corrente injetada pelo material ferromagnético volta para ele.

No primeiro exemplo, é considerado que o material acoplado ao FM é uma camada NM que atua como um sumidouro perfeito de spin, portanto, todos os spins injetados pelo bombeamento relaxam por processos de inversão de spin, como espalhamentos, ou deixem o sistema. Este caso é similar a uma camada NM com alto acoplamento spin-órbita e pode ser descrito por:

$$J_s = J_s^{bomb} \quad (2.57)$$

onde  $J_s$  é a corrente de spin líquida injetada e  $J_s^{bomb}$  é a corrente de spin injetada.

Neste caso, na Figura 2.17, haveria somente a corrente bombeada representada pela seta em amarelo, enquanto a corrente que seria injetada de volta ao material ferromagnético representada pela seta rosa é nula.

No segundo exemplo, foi considerado um reservatório finito e perfeito, onde pela teoria de espalhamento dependente do tempo, os spins bombeados são completamente absorvidos pelos reservatórios ideais. Neste caso, devido à suposição adiabática, esse desbalanço de spin fora do equilíbrio deve fluir de volta para o ferromagneto, anulando qualquer corrente de spin gerada pela rotação da magnetização. Matematicamente, isso pode ser expresso por:

$$J_s = J_s^{volta} \quad (2.58)$$

onde  $J_s^{volta}$  é a corrente de spin que volta do material NM para o material FM.

Se assumirmos que o momento magnético dos spins estão alinhados paralelamente ao campo magnético efetivo ( $\mu_s \parallel H_{\text{eff}}$ ), o fluxo de  $N_s$  spins na interface irá transferir uma energia de  $\Delta E_{NM} = N_s \mu_s / 2$  e um momento angular de  $\Delta L_{NM} = N_s \hbar / 2$ , onde  $\mu_s$  é o momento magnético do spin. Pelas leis de conservação da energia e de momento angular,  $\Delta E_{FM} = -\Delta E_{NM}$  e  $\Delta L_{FM} = -\Delta L_{NM}$ . Sendo assim, a variação de energia magnética será dada por:

$$\Delta E_{FM} = \gamma \Delta L_{FM} H_{\text{eff}} = \gamma (-N_s \hbar / 2) H_{\text{eff}} \quad (2.59)$$

onde os subíndices FM e NM são respectivamente relacionados às camadas ferromagnéticas e não magnéticas.

Uma interpretação, que pode auxiliar o entendimento da geração da corrente pura de spin através do fenômeno de bombeamento de spin, é feita através do potencial químico  $\mu$ . A transferência de momento angular da precessão da magnetização da camada ferromagnética

para camada não magnética acarreta uma diferença entre os potenciais químicos das densidade de estados dos elétrons com spins para cima ( $\uparrow$ ) e elétrons com spins para baixo ( $\downarrow$ ) ( $\Delta\mu_s = \mu_{\uparrow} - \mu_{\downarrow}$ ). Assim como uma diferença de potencial elétrico induz uma corrente de carga para compensar a diferença de potencial, uma diferença de potencial químico faz fluir uma corrente pura de spin. Sendo assim, a variação da energia magnética da equação 2.59, irá afetar os potenciais químicos dos elétrons com spins cima e para baixo no NM que serão então desdobrados num valor de energia dado por:

$$\Delta\mu_s = \hbar\omega \quad (2.60)$$

Pode-se então utilizar a teoria do circuito magnetoeletrônico para derivar uma expressão para o fluxo de retorno da corrente de spin que, como argumentado anteriormente, deve ser igual à corrente de bombeamento e será dada por [112, 113]:

$$J_s^{volta} = \frac{g_r^{\uparrow\downarrow}}{4\pi} \mu_s \quad (2.61)$$

onde  $\mu_s$  é o acúmulo de spin na interface do NM.

De maneira mais geral, se espera que ocorra um regime intermediário entre os dois casos onde:

$$J_s = J_s^{bomb} - J_s^{volta} \quad (2.62)$$

que na interface pode ser aproximado por [70]:<sup>25</sup>

$$\vec{J}_s = \frac{\hbar g_{\text{eff}}^{\uparrow\downarrow}}{4\pi M_s^2} \left( \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} \right) \quad (2.63)$$

com:

$$g_{\text{eff}}^{\uparrow\downarrow} \approx \frac{g_r^{\uparrow\downarrow}}{1 + (2\sqrt{\varepsilon/3} \tanh \kappa t_{NM})^{-1}} \quad (2.64)$$

onde  $\kappa$  é o numero de onda,  $t_{NM}$  é a espessura do filme não magnético e  $\varepsilon$  é a probabilidade de inversão do spin por espalhamento dada por:

$$\varepsilon = \frac{\tau_{el}}{\tau_{sf}} \quad (2.65)$$

com  $\tau_{el}$  sendo o tempo médio entre espalhamentos elásticos dos elétrons e  $\tau_{sf}$  sendo o tempo médio entre inversões na orientação dos spins (*spin flip*), ambos no NM.

<sup>25</sup>Essa aproximação é derivada assumindo que o tempo de espalhamento elástico dos elétrons é significativamente menor que o tempo de inversão de spin, resultando em um parâmetro pequeno. Na prática, essa condição é facilmente atendida em metais com alto número atômico.

A partir das Equações 2.63, 2.64 e 2.65, podemos observar que, a injeção de corrente de spin de um FM em um NM é influenciada principalmente pela probabilidade de inversão do spin por espalhamento que esta relacionada com o tempo médio entre espalhamentos elásticos dos elétrons e tempo médio entre inversões na orientação dos spins no NM.

De maneira direta, metais mais leves, como Al, Cr e Cu, assim como metais mais pesados com apenas elétrons  $s$  na banda de condução, como Ag, Au e Ta, são menos eficazes como absorvedores de spin, uma vez que esses metais apresentam um acoplamento spin-órbita relativamente pequeno, geralmente têm a probabilidade de inversão do spin por espalhamento  $\epsilon < 10^{-2}$ . Por outro lado, elementos mais pesados, com números atômicos acima de 50 e elétrons nas camadas  $p$  ou  $d$  na banda de condução, como Pd e Pt, podem ser eficazes ou praticamente perfeitos como absorvedores de spin, já que possuem um acoplamento spin-órbita significativamente maior e uma probabilidade de inversão do spin por espalhamento  $\epsilon < 10^{-1}$  [114–116].

Sendo assim a injeção de corrente de spin está diretamente associada aos espalhamentos que ocorrem no material não magnético, e, por consequência, relacionada aos efeitos Hall.

A corrente de spin transporta momento angular para fora do material FM. Pela conservação do momento angular, os spins injetados no NM correspondem a um torque no FM. Sendo assim, podemos escrever a Equação 2.40, da dinâmica da magnetização de Landau-Lifshitz-Gilbert de uma maneira mais ampliada para um material FM acoplado a um material NM da forma:

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H} + \frac{\alpha}{M_s} \vec{M} \times \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} + \frac{\gamma \hbar}{4\pi M_s^2 t_{FM}} g_{\text{eff}}^{\uparrow\downarrow} \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} \quad (2.66)$$

onde os dois últimos termos dessa equação podem ser agrupados em um amortecimento de Gilbert efetivo da seguinte forma:

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha_{FM} + \frac{\gamma \hbar g_{\text{eff}}^{\uparrow\downarrow}}{4\pi M_s t_{FM}} \quad (2.67)$$

É válido comentar que o amortecimento da precessão da magnetização está determinado por um fluxo de momento angular por unidade de volume. Todavia, o efeito de bombeamento de spin é um efeito puramente interfacial, sendo assim, é necessário a inclusão do termo da espessura do material FM para manter a coerência entre a natureza do fenômeno e as unidades.

Como será visto em mais detalhes na seção experimental, uma das grandezas obtidas no experimento de ressonância ferromagnética é a largura de linha e, por consequência, o amortecimento de Gilbert. Mais especificamente, essas grandezas são medidas para o

sistema FM isolado e, posteriormente, para o sistema FM/NM. Sendo assim, é comum encontrar na literatura o efeito de bombeamento de spin representado através do aumento no amortecimento de Gilbert, que é dado por:

$$\alpha_{sp} = \alpha_{FM/NM} - \alpha_{FM} \quad (2.68)$$

Seguindo a mesma lógica, a condutância mista de spins pode ser reescrita de uma forma mais próxima dos resultados experimentais da forma:

$$g_{\uparrow\downarrow}^{\text{eff}} = \frac{4\pi M_s t_{FM}}{g\mu_B} \alpha_{sp} \quad (2.69)$$

onde  $g$  é o fator efetivo de Landé e  $\mu_B$  é o magneton de Bohr.

#### 2.7.4 Diferença de potencial gerada pelo bombeamento de spin

Como discutido na seção que aborda os efeitos Hall, a injeção de uma corrente de spin pode induzir uma corrente de carga por meio dos efeitos Hall inversos. Experimentalmente, é muito mais fácil medir uma corrente de carga em comparação com uma corrente de spin. Nesse contexto, o efeito de bombeamento de spin atua como uma fonte de corrente de spin a ser injetada no material em estudo. Dessa forma, os efeitos Hall podem ser estudados de maneira indireta por meio dos seus efeitos termicamente recíprocos.

A primeira medida de uma diferença de potencial gerada através do bombeamento de spin foi feita em 2004 por Antônio Azevedo e seus colaboradores [12]. Esta medida foi realizada em uma tracamada composta de duas camadas ferromagnéticas separadas por uma camada não magnética, pois, neste trabalho, os autores estavam tentando medir uma diferença de potencial DC que fora prevista acontecer em multicamadas ferromagnéticas na condição de ressonância ferromagnética. O sinal elétrico observado foi interpretado como oriundo do processo de bombeamento de spin. Contudo, a origem do processo não foi identificada e o título do artigo terminava com um ponto de interrogação. No ano seguinte, Saitoh e seus colaboradores [13], utilizando uma bicamada composta de uma camada ferromagnética acoplada a uma camada não magnética, identificaram o efeito como sendo oriundo do efeito Hall de spin inverso.

É válido ressaltar que, dentro do contexto da época, o efeito Hall de spin era o único dos efeitos Hall, abordados nessa tese, que vinha sendo estudado. Como resultado, tornou-se comum denominar o experimento que mede o efeito Hall de spin inverso através do bombeamento de spin simplesmente como "experimento iSHE". Essa nomenclatura continua

sendo utilizada até os dias de hoje, embora vários experimentos deste tipo estejam medindo uma convolução de todos os efeitos Hall inversos.

Um esquema deste experimento é apresentado na Figura 2.18. Nesta figura, o material ferromagnético na condição de ressonância ferromagnética injeta uma corrente de spin no material não magnético. A corrente de spin flui no sentido  $\hat{y}$  e tem polarização na direção  $\hat{z}$ . Ao entrar no material não magnético, essa corrente de spin faz gerar uma corrente elétrica na direção  $\hat{x}$ , por conta dos efeitos Hall inversos. Como representado na figura, existem duas correntes eletrônicas com spin opostos e fluindo na mesma direção, ou seja, uma de corrente de elétrons com spin apontando na direção  $\hat{z}$ , representada em vermelho, flui no sentido  $-\hat{x}$  e outra com spin na orientação  $-\hat{z}$ , representada em azul, que também segue no sentido  $-\hat{x}$ . Sendo assim, essas duas correntes compostas por elétrons com spins orientados em sentidos opostos são espalhados para o mesmo sentido ( $-\hat{x}$ ). Note que se os elétrons de spin contrários se movessem no mesmo sentido, eles seriam espalhados para lados opostos. Porém, como se movem em sentidos opostos, são espalhados em direção à mesma extremidade do sistema. Isso acaba por gerar um acúmulo de carga em uma das bordas do material, representado em cinza do lado  $-\hat{x}$  do material não magnético. Esse efeito pode ser medido de maneira mais simples através de uma diferença de potencial elétrico.

Uma vez que as medidas experimentais são todas decorrentes do experimento de ressonância ferromagnética, é conveniente expressar as equações através das grandezas medidas nesse experimento, em especial, a largura de linha de ressonância e o campo de ressonância. Sendo assim, a Equação 2.55, que quantifica a injeção de corrente de spin na interface do efeito de bombeamento de spin, pode ser reescrita da forma:

$$\begin{aligned}
 J_S &= \frac{\hbar\omega g_{\text{eff}}^{\uparrow\downarrow}}{16\pi} \left( \frac{h}{\Delta H} \right)^2 \left[ \frac{4\omega(H_r + 4\pi M_{\text{eff}})}{\gamma(2H_r + 4\pi M_{\text{eff}})^2} \right] \frac{\Delta H^2}{(H - H_r)^2 + \Delta H^2} \\
 &= \frac{\hbar\omega g_{\text{eff}}^{\uparrow\downarrow}}{16\pi} \left( \frac{h}{\Delta H} \right)^2 p L(H - H_r) \\
 &= \frac{g_{\uparrow\downarrow}^2 \gamma^2 \hbar h_{\text{RF}}^2}{8\pi \alpha_{\text{eff}}^2} \left[ \frac{4\pi M_{\text{eff}} \gamma + \sqrt{(4\pi M_{\text{eff}} \gamma)^2 + 4\omega^2}}{(4\pi M_{\text{eff}} \gamma)^2 + 4\omega^2} \right] \frac{2e}{\hbar}
 \end{aligned} \tag{2.70}$$

onde  $p$  é um fator geométrico elíptico e  $L(H - H_r)$  é uma função lorentziana,  $\alpha_{\text{eff}}$  é o amortecimento de Gilbert total do sistema FM/NM e  $h_{\text{RF}}$  é o campo magnético gerado pela radiofrequência. Essa equação é obtida substituindo as Equações 2.54, A.109 e A.113 na Equação 2.55, e é válida para qualquer tipo de camada acoplada à camada ferromagnética.

Através da utilização das Equações 2.23, 2.36 e 2.70, é possível derivar equações que descrevem a diferença de potencial gerada em uma camada não magnética, seja ela 2D ou

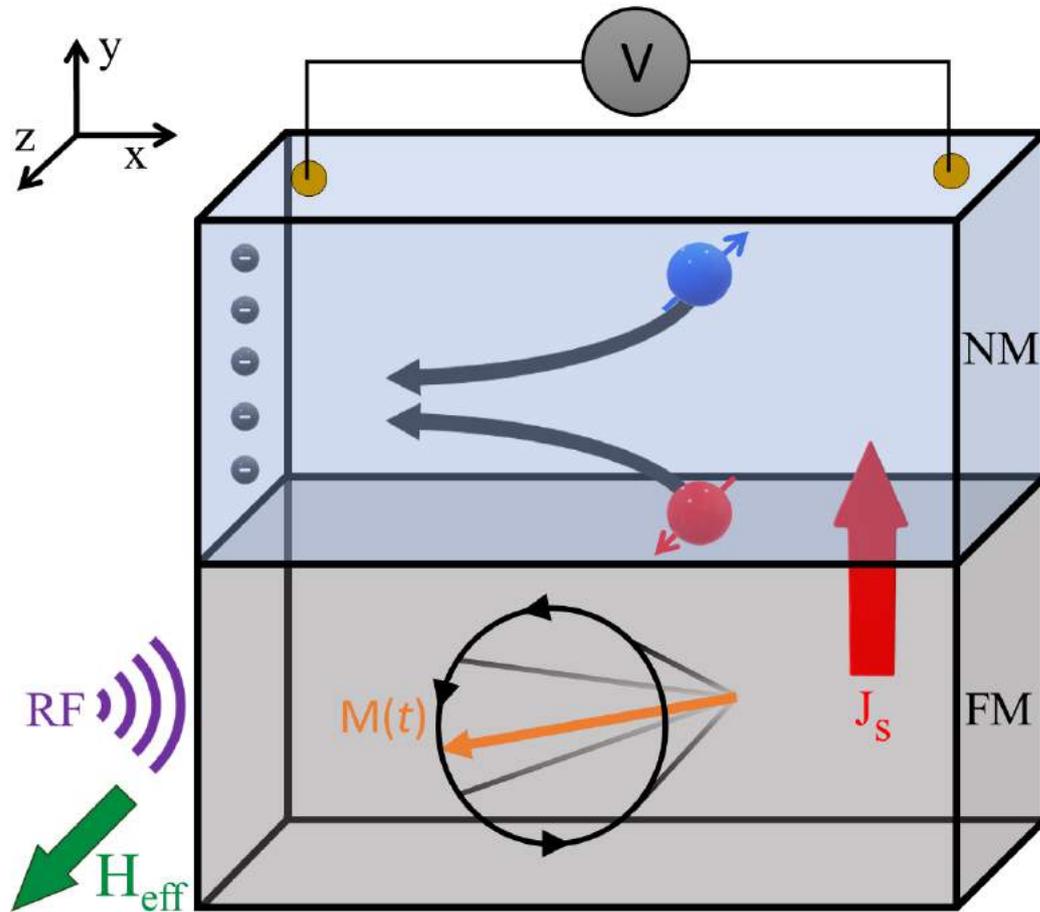


Figura 2.18 Representação da diferença de potencial gerada pelo bombeamento de spin. A seta verde representa o campo magnético efetivo ( $H_{\text{eff}}$ ) e em roxo esta representada a radiofrequência (RF), ambos necessários para atingir a condição de ressonância no material ferromagnético (FM), representado em cinza. A precessão da magnetização do material FM, representada pela seta laranja, injeta uma corrente de spin ( $J_s$ ) polarizada na direção  $\hat{z}$ , representada pela seta vermelha, no material não magnético (NM), representado em azul. Essa corrente de spin, gera, através dos efeitos Hall inversos, uma corrente de carga no sentido  $-\hat{x}$  e um acúmulo de carga nessa mesma extremidade do material não magnético. Esse acúmulo de carga pode ser medido através de uma diferença de potencial elétrico nas extremidades do material não magnético na direção  $\hat{x}$ .

3D, devido ao efeito de bombeamento de spin.<sup>26</sup> As diferenças de potencial elétrico para esses sistemas são dadas por:

<sup>26</sup>Neste contexto, considera-se o efeito Hall de spin inverso para sistemas 3D e o efeito Rashba-Edelstein inverso para sistemas 2D. A literatura que aborda esses dois efeitos é mais ampla no que diz respeito à relação teórica e medições experimentais.

$$V_{SP}^{3D} = \theta_{3D} \left[ \frac{1}{4} R w e f g_{\text{eff}}^{\uparrow\downarrow} p \right] \left( \frac{h}{\Delta H} \right)^2 \lambda_N \tanh \left( \frac{t_N}{2\lambda_N} \right) \quad (2.71a)$$

$$V_{SP}^{2D} = \lambda_{2D} \left[ \frac{1}{4} R w e f g_{\text{eff}}^{\uparrow\downarrow} p \right] \left( \frac{h}{\Delta H} \right)^2 \quad (2.71b)$$

onde  $f = \frac{\omega}{2\pi}$ ;  $R$ ,  $w$  e  $\lambda_N$  são respectivamente a resistência, a espessura e o comprimento de difusão de spin da camada não magnética. Observe que a Equação 2.71 (a) tem um termo adicional em relação à equação (b), esse termo depende somente da espessura e do comprimento de difusão do spin da camada não magnética.

Esta seção, foi dedicada a fornecer a fundamentação teórica necessária para compreender os experimentos de ressonância ferromagnética, bombeamento de spin e conversão de corrente de spin em corrente de carga por meio dos efeitos Hall inversos. Esses experimentos terão sua parte instrumental mais bem detalhadas no Capítulo 4.



# Capítulo 3

## Estado da arte

Neste capítulo serão apresentados os avanços já registrados na literatura de interesse direto para esse trabalho. Iniciaremos com uma breve revisão acerca dos principais materiais utilizados para os estudos dispostos nessa tese; na seção 3.1, a granada de ítrio-ferro (YIG) e na seção 3.2 família dos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs), com um foco particular no dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ). Esses materiais compõem as heteroestruturas YIG/TMDs. Na na seção 3.3 serão apresentados os resultados existentes na literatura sobre medidas de spintrônica nos TMDs, com particular interesse nas medidas de bombeamento de spin.

### 3.1 Granada de ítrio-ferro (YIG)

A granada de ítrio-ferro, mais conhecida pelo seu nome em inglês *yttrium iron garnet* ou ainda pelo seu acrônimo (YIG), tem a composição química  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . Este composto foi descoberto no ano de 1956 por Bertaut e Forrat [117], e desde então, o YIG tem sido amplamente utilizado em vários equipamentos de micro-ondas e radiofrequência, incluindo osciladores, filtros, antenas, deslocadores de fase e sensores de campo magnético.

O YIG possui uma estrutura cristalina cúbica comumente conhecida como granada (*garnet*), e pertence ao grupo espacial Ia-3d, com um parâmetro de rede de  $12,376 \pm 0,004$  Å [118]. Sua célula unitária está representada na Figura 3.1 (a), sendo composta por oito vezes a sua fórmula química, totalizando 160 átomos. Dentre esses átomos, encontram-se 96 íons de oxigênio com número de oxidação menos dois ( $\text{O}^{-2}$ ), 40 íons de ferro com número de oxidação mais três ( $\text{Fe}^{+3}$ ) e 24 íons de ítrio com número de oxidação mais três ( $\text{Y}^{+3}$ ).

Cada íon de  $\text{Y}^{+3}$  está rodeado por oito íons de  $\text{O}^{-2}$ , formando poliedros de 12 faces e oito vértices. Dos 40 íons  $\text{Fe}^{+3}$ , 16 ocupam sítios *a* e são cercados por seis íons de  $\text{O}^{-2}$ , criando uma simetria octaédrica representada pelos octaedros em verde. Os outros 24 íons de  $\text{Fe}^{+3}$

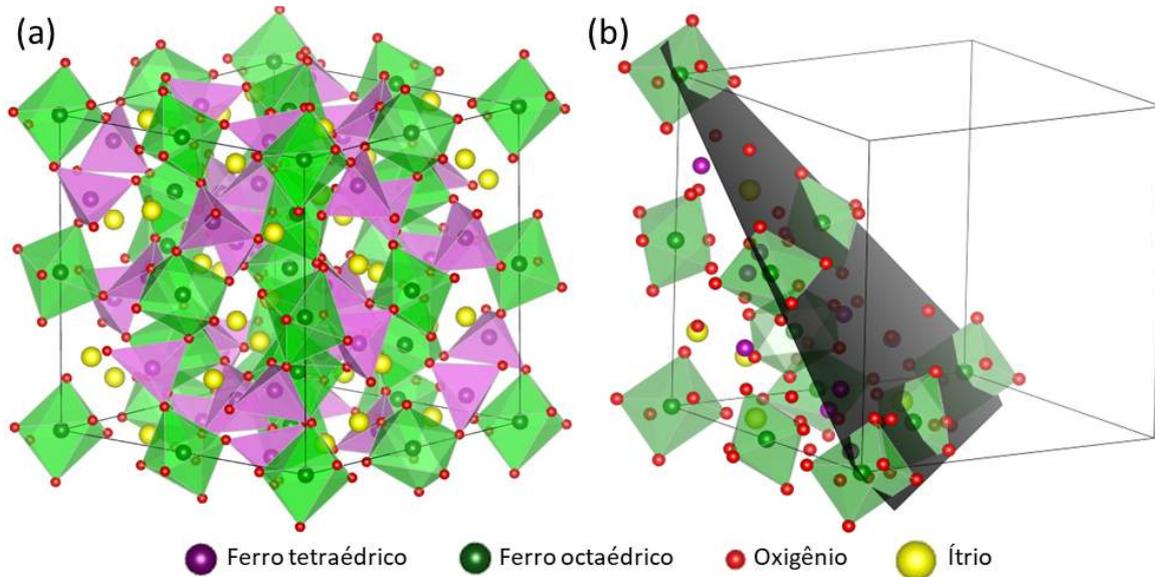


Figura 3.1 Estrutura cristalina do YIG. Os íons de oxigênios são representados pelas esferas vermelhas, os de ítrio pelas esferas amarelas, enquanto os de ferro com octaedros e tetraedros de oxigênio são representados por esferas verdes e roxas, respectivamente. Em (a) é apresentada a célula unitária, enquanto em (b), o corte do plano em preto corresponde a direção de fácil magnetização (111). Imagem gerada com o software Vesta [119].

estão em sítios  $b$ , e em sua vizinhança, há quatro íons de  $O^{-2}$  para cada um, formando uma estrutura tetraédrica representada em roxo. Além disso, cada átomo de oxigênio presente na estrutura cristalina ocupa simultaneamente os vértices de um octaedro relacionado ao  $Fe^{+3}$  dos sítios  $a$ , um tetraedro relacionado ao  $Fe^{+3}$  dos sítios  $b$ , e também está em dois dodecaedros com  $Y^{+3}$  em seu centro.

Os íons de ítrio não possuem momento magnético atômico, diferentemente dos íons  $Fe^{+3}$ , que têm um momento magnético atômico de  $5 \mu_B$ . Portanto, a magnetização do YIG resulta da interação entre a sub-rede formada pelos 16 íons de ferro nos sítios  $a$  e a sub-rede formada pelos 24 íons de ferro nos sítios  $b$ . À temperatura ambiente, essas sub-redes estão acopladas antiparalelamente, resultando no comportamento ferrimagnético do YIG, com um momento magnético total de  $40 \mu_B$  por célula unitária.

Vale destacar que, à temperatura ambiente, o YIG é um isolante elétrico e possui o menor amortecimento de Gilbert conhecido entre todos os materiais, na forma volumétrica o valor é de  $3 \times 10^{-5}$  [110]. Sendo estas as propriedades físicas mais relevante do YIG no âmbito deste trabalho. Adicionalmente, o YIG apresenta um longo comprimento de difusão de spins e é parcialmente transparente, absorvendo pouca luz na faixa do infravermelho. Essa combinação única de propriedades físicas despertou crescente interesse nas últimas duas décadas para estudos nas áreas da magnônica, spintrônica e magneto-óptica, além das

possibilidades de aplicação em dispositivos de transporte de spin e conversão de corrente de spin em corrente de carga [46, 120].

No entanto, para essas aplicações específicas, é imperativo que o YIG seja crescido na forma de filmes finos nanométricos, preservando ao máximo as propriedades observadas no material em sua forma volumétrica. O controle preciso da estrutura cristalina desempenha um papel fundamental nesse processo. Por essa razão, na maioria dos trabalhos recentes, o YIG é crescido sobre substratos que possuam uma estrutura cristalina do tipo granada, com destaque para a granada de gadolínio e gálio (*gadolinium gallium garnet*, GGG). Além de pertencer ao mesmo grupo espacial do YIG, o GGG apresenta parâmetros de rede muito próximos aos do YIG, com uma diferença de menos de 0,01 Å [118, 121].<sup>1</sup> Essa proximidade estrutural entre o YIG e o GGG facilita consideravelmente o ordenamento cristalino do YIG quando ele é crescido sobre esse substrato

Uma das propriedades mais desafiadoras de ser mantida quando o YIG é produzido na forma de filme fino é o amortecimento de Gilbert. Para alcançar o baixo amortecimento de Gilbert esperado para o material na forma volumétrica, é essencial crescer o YIG na direção do eixo de fácil magnetização, ou seja, ao longo do eixo (111), conforme ilustrado na Figura 3.1 (b). Portanto, os substratos utilizados na maioria dos casos também devem possuir essa mesma orientação. Os filmes finos de YIG podem ser produzidos por meio de diversas técnicas experimentais, com destaque para a epitaxia em fase líquida (*liquid phase epitaxy*, LPE), a deposição por laser pulsado (*pulsed laser deposition*, PLD) e a pulverização catódica (*magnetron sputtering*).

A epitaxia em fase líquida foi o primeiro método utilizado para o crescimento de filmes finos de YIG, datando dos anos 1970. Embora ainda seja amplamente empregada e resulte em filmes de alta qualidade, essa técnica demanda um tempo considerável, e os filmes resultantes geralmente têm uma espessura da ordem de centenas de nanômetros a micrômetros. Em contrapartida, os métodos de PLD e *sputtering* são mais adequados para a produção de filmes na escala nanométrica. O PLD produz filmes de excelente qualidade, mas frequentemente enfrenta desafios de reprodutibilidade devido à grande variedade de parâmetros envolvidos durante o crescimento. Por outro lado, o *sputtering* oferece vantagens como velocidade, custo mais baixo e compatibilidade com métodos industriais de produção em massa. No entanto, os filmes produzidos por *sputtering* geralmente não alcançam as propriedades cristalinas

---

<sup>1</sup>O parâmetro de rede do GGG é ligeiramente maior ( $a_{GGG}=12,383$  Å [122]) que o do YIG ( $a_{YIG}=12,376$  Å [118]).

desejadas imediatamente após o crescimento, sendo necessária uma etapa de tratamento térmico, conforme proposto primeiramente por Mingzhong Wu e seus colaboradores [123].<sup>2</sup>

A forte correlação entre a cristalinidade, a estequiometria e as propriedades magnéticas, particularmente o amortecimento de Gilbert, coloca em evidência a importância do tratamento térmico e dos parâmetros de crescimento. Vários grupos de pesquisa têm se empenhado em investigar métodos mais eficazes para o crescimento do YIG, com o objetivo de obter o menor amortecimento de Gilbert possível. Esses esforços incluíram o estudo de uma ampla gama de parâmetros que influenciam o crescimento por *sputtering*, como diferentes tipos de substratos, temperatura, pressão, atmosfera e potência. Além disso, foram examinados diversos tipos de processos pós-deposição, como o efeito de desgastamento químico (*etching*) e diferentes condições de tratamento térmico. Os parâmetros abordados nos tratamentos térmicos incluem variações na temperatura, tempo, atmosfera, fluxo de gases e pressão [123–130]. Para um aprofundamento mais detalhado sobre esses estudos e avanços na produção de YIG por *sputtering*, recomenda-se consultar [131–133].

Até o momento, o menor valor de amortecimento de Gilbert obtido para filmes finos foi alcançado por Jinjun Ding e seus colaboradores [129], com um valor de  $5,2 \times 10^{-5}$ . De acordo com os autores, a diferença significativa e a razão para esse resultado excepcional foi a introdução de uma camada de fotorresiste como proteção da superfície do substrato durante o procedimento de corte. Esse resultado destaca a crítica dependência das propriedades físicas do YIG com o seu processo de crescimento. Portanto, possíveis melhorias na qualidade dos filmes de YIG podem vir da melhor epitaxia com o substrato.

## 3.2 Dicalcogenetos de metais de transição (TMDs)

Os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) são materiais que têm sido objeto de estudo ao longo de muitos anos em sua forma volumétrica. Essa forma é caracterizada por um empilhamento de camadas interconectadas por meio da força de van der Waals, o que os classifica como parte da família de materiais conhecidos como materiais do tipo van der Waals (vdW) [134, 135]. Cada uma dessas camadas é composta por uma tricamada atômica, que consiste em dois átomos de calcogênios (X) posicionados em ambos os lados de um

---

<sup>2</sup>Vale mencionar que existem outras abordagens, como o crescimento do YIG em altas temperaturas, em atmosferas ricas em oxigênio, deposição por *sputtering* com simetria não axial (*off-axis sputtering*) e o uso de alvos com estequiometria alterada [124], que também podem ser consideradas em estudos específicos.

átomo de metal de transição (M).<sup>3</sup> Portanto, a fórmula química geral para essas camadas é  $\text{MX}_2$ .

Apesar de terem sido amplamente explorados no passado, os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) ganharam destaque significativo após o isolamento de uma monocamada de outro material do tipo van der Waals, o grafite. Em 2004, Konstantin Novoselov<sup>4</sup> e seus colaboradores foram capazes de separar, por meio de esfoliação mecânica, uma única camada de grafite, conhecida como grafeno, o que representou um marco na história da ciência. O grafeno, com suas propriedades excepcionais, serviu como um ponto de partida para a pesquisa, estudo e desenvolvimento de materiais bidimensionais, incluindo os TMDs.

A estrutura planar observada nos TMDs é resultado da formação de ligações covalentes entre o metal de transição, que possui um número de oxidação +4, e os calcogênios, que apresentam um número de oxidação -2. Portanto, as propriedades eletrônicas desses materiais são intrinsecamente dependentes dessas ligações covalentes e, em grande parte, do átomo que ocupa o sítio do metal de transição na estrutura. A escolha do metal de transição desempenha um papel crucial na determinação das características eletrônicas e físicas dos TMDs, influenciando fatores como a condutividade elétrica, atividade catalítica dentre outros.

Por exemplo, quando um calcogeneto do grupo XVI (S, Se, Te) forma ligações com metais de transição dos grupos IV (Ti, Zr, Hf) ou do grupo VI (Cr, Mo, W), geralmente resultam em TMDs que exibem propriedades semicondutoras ou isolantes. Em contraste, os compostos formados por metais de transição do grupo V (V, Nb, Ta) tendem a exibir um caráter metálico em suas propriedades eletrônicas. É importante ressaltar que existem também combinações que podem resultar em materiais com um caráter semi-metálico, como é o caso do  $\text{TiS}_2$  e do  $\text{WTe}_2$ .

### 3.2.1 Simetrias e grupos espaciais

Em cada monocamada dos TMDs, cada átomo do metal de transição (representados pelas esferas azuis) forma ligações com 6 átomos de calcogênio (representados pelas esferas laranjas) como seus primeiros vizinhos. Isso permite uma variedade de arranjos atômicos, que podem ser influenciados por diversos fatores, incluindo os elementos específicos envolvidos, o substrato utilizado e a técnica de crescimento aplicada. Uma das possibilidades estruturais é a configuração prismática trigonal, frequentemente representada como uma estrutura hexagonal (H). Um exemplo deste arranjo pode ser observado na Figura 3.2 (a), (b) e (c).

<sup>3</sup>É importante notar que, ao longo deste trabalho, quando utilizarmos o termo **camada**, estaremos sempre nos referindo a essa tricamada atômica. Caso seja necessário fazer referência a uma das três camadas atômicas individuais que compõem a tricamada, isso será explicitamente indicado.

<sup>4</sup>Por esse feito Andre Geim e Konstantin Novoselov foram laureados com o prêmio Nobel de física em 2010.

Outra configuração possível, que está representada na Figura 3.2 (d) é a estrutura octaédrica, também conhecida como estrutura tetragonal (T). Além disso, existe uma fase tetragonal distorcida ( $T'$ ), que pode ser obtida em condições específicas, ilustrada na Figura 3.2 (e). Estas diferentes estruturas atômicas nas camadas dos TMDs têm um impacto direto nas propriedades eletrônicas e físicas desses materiais.

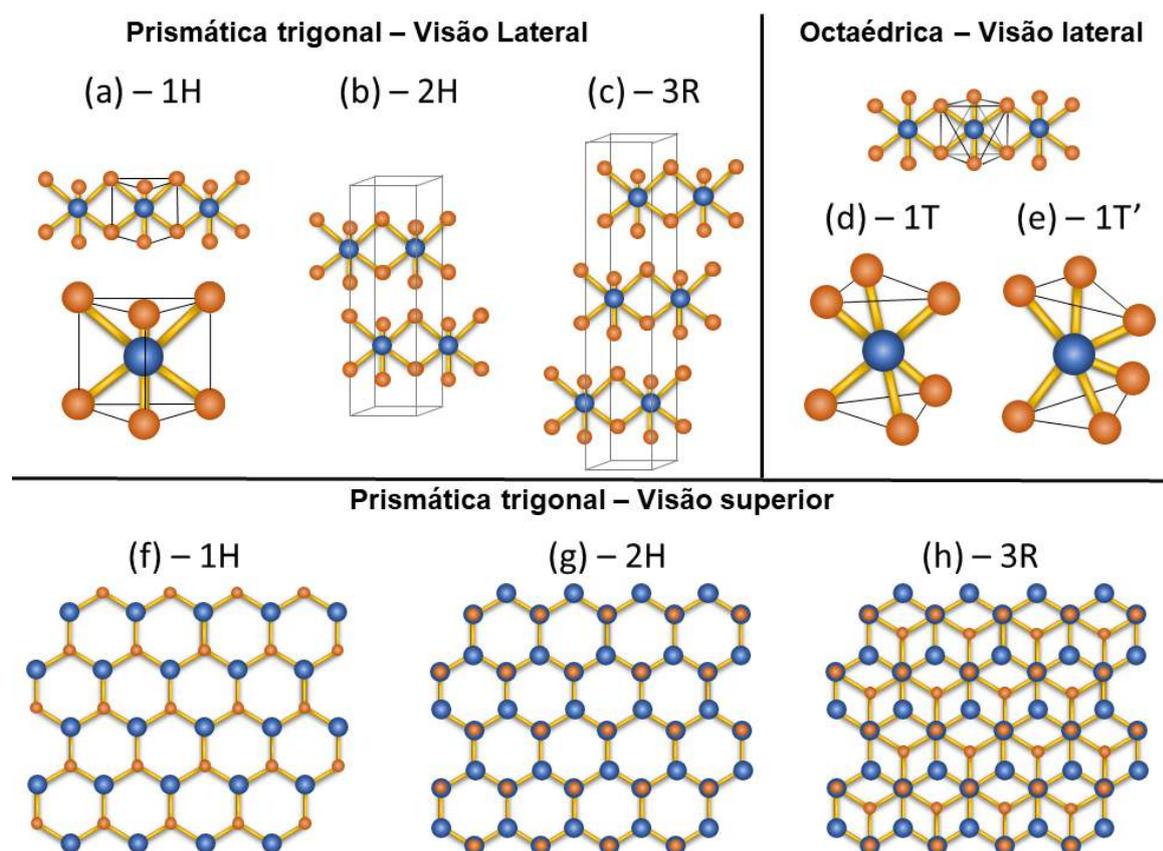


Figura 3.2 Estrutura cristalina dos dicalcogenetos de metais de transição (TMDs). Os átomos dos metais de transição são indicados pelas esferas azuis, enquanto os átomos de calcogênio são representados em laranja. No painel superior, são apresentadas visões laterais, ao longo das camadas dos TMDs, enquanto no painel inferior é apresentada uma visão superior das camadas. Em (a) e (f) é apresentada a estrutura hexagonal 1H. Em (b) e (g) é apresentada a estrutura hexagonal 2H. Em (c) e (h) é apresentada a estrutura romboédrica 3R. Em (d) e (e) são apresentadas respectivamente as estruturas tetragonal (T) e tetragonal distorcida ( $T'$ ).

Quando estão na forma de monocamada, é possível a formação da fase prismática trigonal, que possui uma estrutura hexagonal, conforme ilustrado na Figura 3.2 (a). A notação adotada para essa fase cristalina é 1H. Monocamadas de TMDs semicondutores como  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  e  $\text{WSe}_2$  geralmente são encontrados nesta estrutura [136]. Outra possibilidade para as monocamadas é a fase prismática octaédrica, como demonstrado na Figura 3.2 (d). A

notação utilizada para essa fase cristalina é 1T, geralmente, os compostos desse grupo são metálicos. Em alguns casos, a fase 1T não é termodinamicamente estável, e sua estrutura pode ser distorcida, como apresentado na Figura 3.2 (e), nesses casos, a notação utilizada é 1T'.

Quando os TMDs possuem mais de uma camada, outras fases são possíveis devido às variações nas ordens de empilhamento das camadas. Por exemplo, se as monocamadas do tipo 1H estiverem em um empilhamento do tipo Bernal (ABA-BAB), a fase é conhecida como 2H, conforme ilustrado na Figura 3.2 (b). Por outro lado, um empilhamento do tipo ABA-CAC-BCB resulta em uma estrutura cristalina romboédrica, cuja notação é 3R, como pode ser observado na Figura 3.2 (c). Nesta notação, o dígito na frente indica o número de camadas (X-M-X) na célula unitária, ou seja, o menor número de camadas necessário para descrever a sequência de empilhamento [137, 138].

Dentre as diversas combinações possíveis para os TMDs, destacam-se os compostos semicondutores formados por molibdênio (Mo) e tungstênio (W), como  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  e  $\text{WSe}_2$ , os quais iremos focar daqui para frente, esses compostos geralmente apresentam simetria hexagonal (H). No painel inferior da Figura 3.2 é apresentada a visão superior dos possíveis ordenamentos atômicos desses compostos. Quando estão em monocamadas (Figura 3.2 (f)), essa estrutura é semelhante à do grafeno, no entanto, em contraste com o grafeno, as sub-redes A e B são ocupadas por átomos diferentes. A sub-rede A é composta por um átomo de metal de transição por sítio, enquanto a sub-rede B é composta por dois átomos de calcogênio por sítio.

Essa rede hexagonal bidimensional exibe simetria de dobra tripla, o que pode possibilitar a simetria de inversão espacial, dependendo do número de camadas. Quando há um número par de monocamadas ou muitas camadas presentes, a estrutura cristalina adquire um centro de inversão, tornando-se centrossimétrica. Nesse cenário, a estrutura de prisma trigonal no tipo de empilhamento 2H é caracterizada por uma célula unitária que contém dois prismas de camadas adjacentes e pertence ao grupo espacial ( $D6h$ ) [139]. Essa simetria pode ser observada na Figura 3.2 (b) e (g). Por outro lado, em uma monocamada ou em um número ímpar e pequeno de camadas, a célula unitária não possui centrossimetria, resultando na ausência de simetria de inversão espacial. Para esses casos, o grupo espacial é ( $D3h$ ) devido à falta de simetria translacional ao longo do eixo z [140, 141].

### 3.2.2 Estrutura eletrônica

Como mencionado acima, ao contrário do grafeno, as sub-redes A e B da estrutura hexagonal bidimensional dos TMDs são ocupadas por átomos distintos (ver Figuras 3.2 (a) e (f)). Isso tem implicações imediatas na estrutura eletrônica desses materiais, resultando por

exemplo, na quebra da degenerescência dos estados eletrônicos nos pontos K e K' da primeira zona de Brillouin. Essa degenerescência desempenha um papel fundamental na formação da relação de dispersão do cone de Dirac no grafeno. Em contraste, nas monocamadas de TMDs semicondutores, é observada a existência de uma considerável lacuna (*gap*) de energia próximo à energia de Fermi. A configuração da estrutura de bandas eletrônica dos TMDs, em especial nesses pontos de alta simetria, é fortemente influenciada pelos tipos de átomos de metal de transição e calcogênio presentes, bem como pela espessura e ordem de empilhamento das camadas [142].

Os cálculos de estrutura eletrônica têm desempenhado um papel crucial na compreensão das propriedades físicas das monocamadas de TMDs. Próximo à região do *gap*, a estrutura eletrônica é predominantemente influenciada pelos orbitais  $d_{z^2}$  (fora do plano) e pelos orbitais  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{xy}$  (no plano) dos átomos de metal de transição, bem como pelos orbitais  $p_z$  dos átomos de calcogênio [143]. Especificamente para as monocamadas desses TMDs semicondutores, ocorre um *gap* direto situado nos pontos K da primeira zona de Brillouin, que é altamente dependente do orbital  $d$  do átomo do metal de transição. Este orbital não sofre grandes perturbações devido ao acoplamento entre camadas, graças à sua posição na célula unitária, sendo assim, essa região da estrutura de bandas será pouco afetada pelo número de camadas. Por outro lado, o ponto  $\Gamma$  e a região que se encontra ao longo do caminho que se estende entre o ponto  $\Gamma$  e o ponto K da primeira zona de Brillouin, é fortemente influenciada pela sobreposição entre o orbital  $d$  do metal de transição e o orbital  $p_z$  dos átomos de calcogênio. Essa influência está intimamente ligada ao acoplamento entre camadas. Como resultado, à medida que o número de camadas aumenta, é observada uma diminuição da energia nessa região na banda de condução e um aumento da energia na banda de valência. Como consequência, o *gap* eletrônico indireto nesses materiais passa a ser menor que o *gap* direto no ponto K [144].

O comportamento descrito anteriormente é ilustrado na Figura 3.3, que foi adaptada da referência [145]. Esta figura apresenta os diagramas de bandas para as monocamadas à esquerda e para a forma tridimensional à direita, considerando o  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  e  $\text{WSe}_2$ . Quando esses materiais estão na forma tridimensional, o limite superior da banda de valência (VBM) está localizado no ponto de simetria  $\Gamma$ , enquanto o limite inferior da banda de condução (CBM) encontra-se no ponto de alta simetria Q da primeira zona de Brillouin. Isso resulta em um *gap* eletrônico indireto, uma vez que esses pontos não coincidem na mesma região da primeira zona de Brillouin e, portanto, não permitem transições diretas entre os estados eletrônicos. Por outro lado, quando esses materiais estão na forma de monocamada, o VBM e o CBM se encontram na mesma região, especificamente no ponto de simetria K.

Isso caracteriza um *gap* eletrônico direto, o que significa que as transições eletrônicas diretas são possíveis nesses materiais quando estão na forma de monocamada.

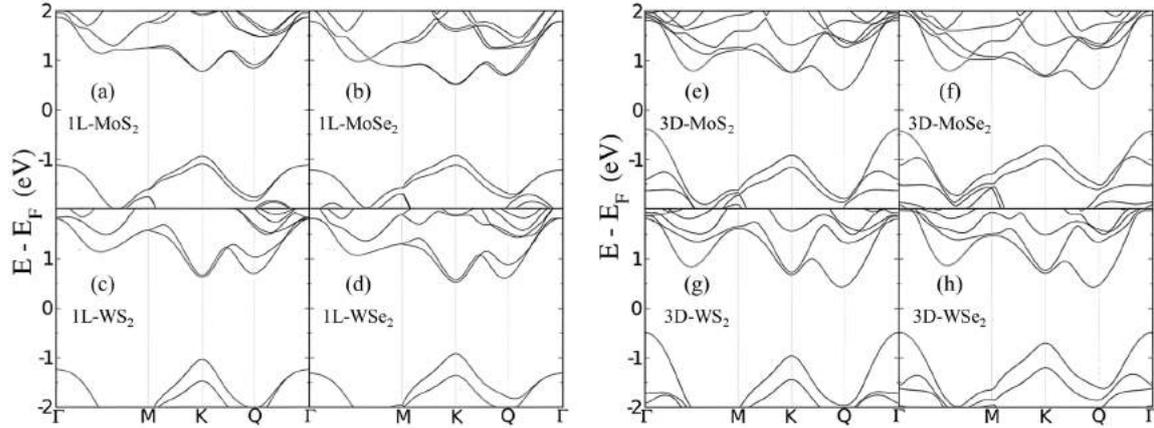


Figura 3.3 Estrutura de banda calculada por teoria da densidade funcional (DFT) para a monocamada (1L) à esquerda e para o material volumétrico (3D) à direita para o MoS<sub>2</sub> (a) e (e), MoSe<sub>2</sub> (b) e (f), WS<sub>2</sub> (c) e (g) e WSe<sub>2</sub> (d) e (h). Adaptado da referência [145].

Vale destacar que a maioria dos estudos teóricos que calculam a densidade de estados eletrônicos para os TMDs, conforme ilustrado na Figura 3.3, baseiam-se na utilização da teoria da densidade funcional (DFT). Os resultados encontrados na literatura para os valores do *gap* de energia, obtidos por meio da DFT, podem variar consideravelmente dependendo do tipo de cálculo realizado. Por exemplo, no caso da monocamada de MoS<sub>2</sub>, esses valores podem oscilar entre 1,6 e 2,8 eV [145–157]. Sendo valores em torno de 1,8 eV mais frequentemente reportados na literatura. É relevante mencionar que o DFT é conhecido por subestimar os valores dos *gaps* de energia calculados [158], o que faz com que esses valores coincidam com os *gaps* ópticos. Essa proximidade entre os valores obtidos por DFT e do *gap* óptico, obtido por métodos experimentais como fotoluminescência, pode por vezes gerar confusões.

### 3.2.3 Fotoluminescência (PL)

O *gap* óptico que se manifesta nos TMDs é atribuído à existência de um éxciton, uma quasipartícula eletricamente neutra que pode surgir em materiais isolantes e semicondutores. Este éxciton, que possui energia menor que o valor do *gap* eletrônico, é formado devido à atração coulombiana entre o par elétron-buraco. Na Figura 3.4, adaptada da referência

[159], são apresentados os espectros de absorção em cinza e a fotoluminescência (PL) para as monocamadas de MoS<sub>2</sub> (lilás), MoSe<sub>2</sub> (vermelho), WS<sub>2</sub> (verde) e WSe<sub>2</sub> (azul).<sup>5</sup>

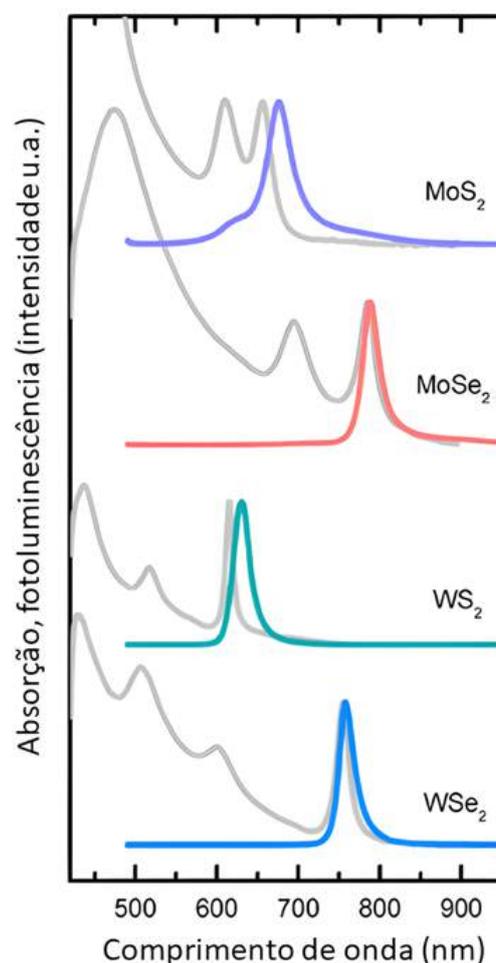


Figura 3.4 Espectros de absorção (linhas cinza) e fotoluminescência (linhas coloridas) de monocamadas de MoS<sub>2</sub> (lilás), MoSe<sub>2</sub> (vermelho), WS<sub>2</sub> (verde) e WSe<sub>2</sub> (azul). Figura adaptada da referência [159].

Assim como a estrutura eletrônica, os éxcitons e, por conseguinte, a fotoluminescência são bastante influenciados pelo número de camadas [157]. A PL dessas monocamadas de TMDs exibem dois picos distintos, que são atribuídos às transições excitônicas nos vales K ou K' e são denominados como éxciton A (energia mais baixa) e éxciton B (energia mais alta). No caso do MoS<sub>2</sub>, os valores experimentais para essas transições de energia são aproximadamente 1,9 eV para o éxciton A e 2 eV para o éxciton B, conforme representado

<sup>5</sup>É relevante observar que tanto a absorção quanto a fotoluminescência sofrem influência de outros fatores, tais como tensões mecânicas, interações de interface, geometria, transferências de carga, entre outros.

na Figura 3.4. A presença desses dois picos é resultado de um forte efeito excitônico nos TMDs. A separação entre os éxcitons A e B é causada pelo desdobramento gerado pela interação spin-órbita no topo da banda de valência, especificamente no ponto K. Neste ponto, ocorre a quebra da degenerescência dos estados eletrônicos correspondentes aos orbitais do tipo  $d_{x^2-y^2}$  e  $d_{xy}$  que formam os éxcitons com os estados eletrônicos dos orbitais do tipo  $d_{z^2}$  que estão situados no vale da banda de condução [160].

### 3.2.4 Modos vibracionais e espectroscopia Raman

Devido à natureza lamelar dos TMDs, os seus modos vibracionais são altamente influenciados pelo número de camadas, o que pode ser prontamente observado por meio da técnica de espectroscopia Raman. Em linhas gerais, os TMDs que adotam a estrutura cristalina 1H, pertencentes ao grupo espacial D3h, exibem dois picos Raman de primeira ordem.<sup>6</sup> Estes picos correspondem aos modos vibracionais  $A'_1$ , que ocorre fora do plano, e  $E'$ , que ocorre no plano do material, como ilustrado na Figura 3.5. No modo fônico  $A'_1$ , é possível notar que os átomos do metal de transição, representados em azul, permanecem relativamente estacionários, enquanto os calcogênios, representados em laranja, executam vibrações na direção para fora do plano. Por outro lado, no modo  $E'$ , os átomos de calcogênios vibram em fase no plano, enquanto o átomo do metal de transição vibra em fase, mas em uma direção oposta em relação aos átomos de calcogeneto.<sup>7</sup> Este comportamento vibracional também é observado em multicamadas dos TMDs que adotam o grupo espacial D6h, onde o modo  $A_{1g}$  das multicamadas corresponde ao modo  $A'_1$  da monocamada e o modo  $E_{2g}^1$  das multicamadas corresponde ao modo  $E'$  da monocamada [139, 161, 162].

Na Figura 3.5, são apresentados os espectros Raman obtidos experimentalmente, conforme relatado na referência [163], para o  $\text{MoS}_2$  (a),  $\text{MoSe}_2$  (b),  $\text{WS}_2$  (c) e  $\text{WSe}_2$  (d), em amostras que variam de uma até seis camadas (1L até 6L). É notável a sensibilidade dos modos Raman em relação ao número de camadas. Por exemplo, na Figura 3.5 (a), observa-se que a diferença na posição central do pico dos modos vibracionais  $A'_1$  e  $E'$  aumenta à medida que o número de camadas aumenta. Essa sensibilidade torna a espectroscopia Raman um dos principais métodos para a caracterização da espessura desses TMDs.

<sup>6</sup>A banda Raman de primeira ordem se origina da interação de um único fônon localizado no ponto central da zona de Brillouin. Em contraste, a banda Raman de segunda ordem emerge a partir da interação de dois fônons que podem estar em quaisquer pontos da primeira zona de Brillouin.

<sup>7</sup>Existe, adicionalmente, um terceiro modo de primeira ordem identificado como  $E''$ . Nesse modo, os elementos não nulos do tensor Raman correspondem a funções quadráticas dos planos  $xz$  e  $yz$ . É importante notar que esses modos não se manifestam na configuração típica de retroespalhamento Raman, na qual a direção do feixe de laser é perpendicular ao plano  $xy$  da camada, uma configuração comumente utilizada. Portanto, nos espectros Raman da simetria 1H sob esta configuração especial de retroespalhamento, apenas dois modos Raman de primeira ordem são observados, com as simetrias  $A'_1$  e  $E'$  [139, 161, 162].

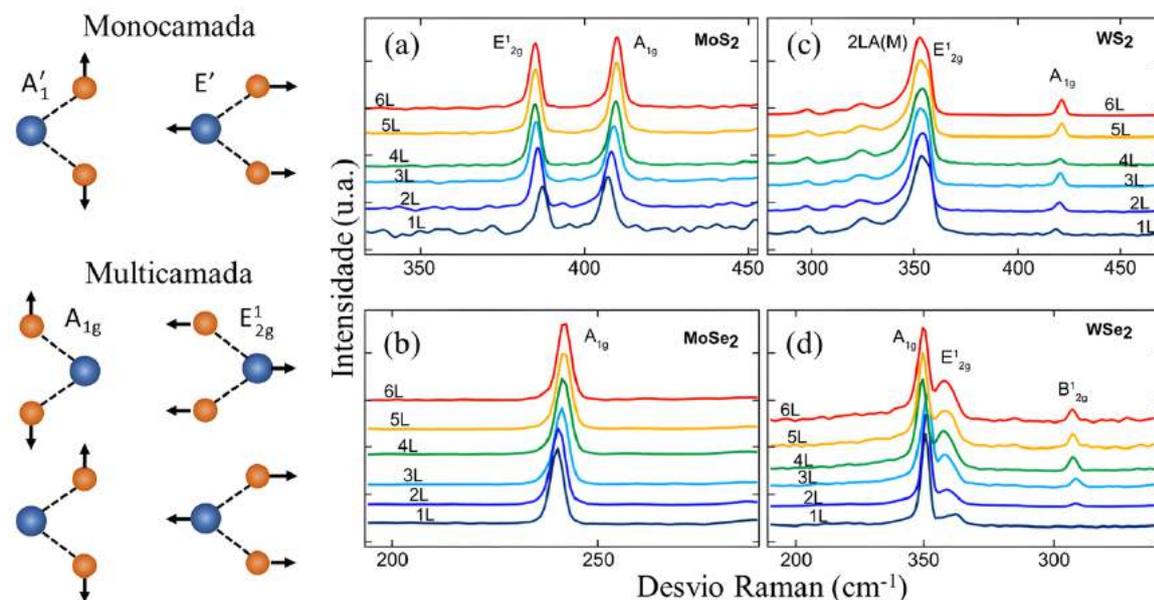


Figura 3.5 Modos vibracionais e espectroscopia Raman em (a)  $\text{MoS}_2$ , (b)  $\text{MoSe}_2$ , (c)  $\text{WS}_2$  e (d)  $\text{WSe}_2$  adaptado de [163]. Os átomos de metais de transição são representados pelas esferas azuis, enquanto os átomos de calcogênios são representados pelas esferas laranjas. As monocamadas apresentam os modos de vibração no plano ( $E'$ ) e fora do plano ( $A'_1$ ), enquanto as multicamadas apresentam os modos de vibração no plano ( $E'_{2g}$ ) e fora do plano ( $A_{1g}$ ).

### 3.2.5 Métodos de crescimento

Embora os TMDs em sua forma bidimensional apresentem uma ampla gama de propriedades completamente distintas daquelas encontradas nos materiais tridimensionais, ainda existem enormes desafios a serem superados. Estes desafios incluem a produção em larga escala desses materiais sem defeitos, a capacidade de controlar sua espessura e morfologia, bem como a versatilidade na escolha dos substratos para o crescimento. O método pioneiro para obter TMDs na forma de monocamadas envolve a esfoliação mecânica a partir de cristais em sua configuração tridimensional. Embora essa técnica resulte em materiais de alta qualidade, vale ressaltar que essa técnica não é facilmente escalável, sendo mais adequada para aplicações em estudos de natureza fundamental [164, 165].

Nesse contexto, a deposição química a vapor (CVD) se apresenta como uma alternativa promissora para o crescimento dos TMDs. Através desse método, torna-se possível obter TMDs em uma escala maior, com um alto nível de controle morfológico. Recentemente, variações do método CVD ganharam notoriedade devido às melhorias que oferecem em comparação com o CVD tradicional. Entre essas variações, destacam-se o CVD metal-orgânico (MOCVD), a deposição de camada atômica (ALD) e o método de deposição química a vapor em atmosfera controlada (APCVD). Cada um desses métodos possui

características próprias que tornam possível a deposição em larga escala e em grandes substratos, resultando em camadas de alta qualidade. É importante destacar que os TMDs produzidos por esses métodos não apenas exibem uniformidade em toda a superfície do substrato, mas também apresentam desempenho comparável às camadas obtidas pelo método de esfoliação convencional [166, 50, 167–169].

Por outro lado, é importante observar que os cristais de TMDs crescidos por meio do método CVD apresentam grãos internos, o que torna esses materiais mais susceptíveis à oxidação. Adicionalmente, a degradação pode ser acelerada pela exposição à umidade e radiação UV [170]. Uma desvantagem adicional desse método é a necessidade de altas temperaturas para o crescimento dos cristais. Apesar dos esforços para reduzir a temperatura de crescimento [171], os valores ainda são elevados o suficiente para comprometer a estrutura e as propriedades do substrato, especialmente se este for magnético. Uma solução alternativa para contornar esses desafios é realizar o crescimento inicial dos TMDs em um substrato adequado e, posteriormente, transferir-los para o substrato desejado [172]. Contudo, é importante notar que esse processo de transferência pode potencialmente causar danos aos TMDs, introduzindo defeitos e impurezas, o que pode resultar em uma interface de baixa qualidade [167, 173–175]. Além das questões relacionadas à qualidade, é relevante mencionar que o método CVD implica um investimento inicial significativo, frequentemente requerendo o uso de catalisadores, o que pode introduzir contaminação indesejada [176, 177]. Adicionalmente, o processo de crescimento por CVD envolve a emissão de diversos gases perigosos, como arsina e fosfina, complicando ainda mais as exigências do processo de crescimento [178, 179].

Os cristais de TMDs crescidos por meio do método CVD geralmente começam a se formar a partir de um núcleo hexagonal, conhecido como ponto de nucleação. Em muitos casos, nominalmente no  $\text{MoS}_2$  e no  $\text{WS}_2$ , esses cristais apresentam uma geometria triangular. Esse formato está relacionado à atmosfera na qual o CVD é realizado. Quando o processo de CVD ocorre em uma atmosfera rica em enxofre, é comum que os cristais terminem sempre com átomos de enxofre em suas extremidades. Isso ocorre devido às características das ligações químicas e terminações de borda com o átomo de enxofre, que favorecem a configuração triangular. Essa observação é fundamental para compreender e controlar a morfologia desses TMDs produzidos pelo método CVD e é de grande relevância para aplicações específicas que requerem essa geometria e tipo de borda [171, 172, 180, 181].

### 3.2.6 Estados de borda no dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ )

Assim como o grafeno, as monocamadas de TMDs podem apresentar bordas com diferentes tipos de terminações, incluindo zigue-zague, braço de poltrona, quiral, ou uma

combinação desses tipos. É importante ressaltar que o tipo de terminação das bordas pode ter um impacto significativo nas propriedades eletrônicas desses materiais. Um caso particularmente interessante ocorre com o dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ). As monocamadas de  $\text{MoS}_2$  podem exibir estados de borda que podem ser condutores ou semicondutores, dependendo da terminação das bordas. Para as camadas de  $\text{MoS}_2$  com terminações tipo braço de poltrona, os estados de borda tendem a exibir um comportamento semicondutor. Por outro lado, quando as bordas possuem terminações do tipo zigue-zague, como ocorre com os crescidos por CVD em uma atmosfera rica em enxofre, observa-se a presença do chamado estado de borda metálico. Em alguns casos, como nos cristais de  $\text{MoS}_2$  com bordas de terminação zigue-zague, é possível que ambas as condições - condutora e semicondutora - coexistam, ou seja, estados semicondutores na superfície do material cercados por estados condutores próximos às bordas. Como resultado, a presença desses estados de borda pode levar a alterações nos efeitos spintrônicos, como os efeitos Hall e o bombeamento de spin em regiões próximas às bordas.

Em 2001, Bollinger e seus colaboradores [182] realizaram uma medida pioneira demonstrando experimentalmente a existência de estados de borda metálicos unidimensionais no  $\text{MoS}_2$ . Essa descoberta foi obtida por meio da investigação de monocamadas triangulares de tamanho reduzido, com apenas alguns nanômetros de lado, crescidas em um substrato de ouro com orientação na direção (111). O método utilizado para a caracterização e observação dos estados de borda metálicos foi a microscopia de varredura por tunelamento (STM). Na Figura 3.6 (a) e (b) adaptada da referência [182], pode-se observar claramente a presença de uma condutância excepcionalmente alta que se estende ao longo de toda a borda dos triângulos. A região destacada em amarelo na figura está associada aos estados metálicos, em contraste com os estados semicondutores, que predominam no interior dos cristais. Isso sugere a existência de um conjunto de "fios" condutores que formam uma estrutura fechada ao longo de todo o perímetro dos triângulos de  $\text{MoS}_2$ . Essa descoberta foi de grande relevância, pois deu início à investigação dos estados de borda metálicos unidimensionais no  $\text{MoS}_2$  e abriu novas perspectivas para aplicações desses estados.

Neste estudo, os autores também conduziram cálculos de DFT para sustentar teoricamente a presença dos estados metálicos. Como indicado na Figura 3.6 (c), ao incorporar as bordas do  $\text{MoS}_2$  em seus cálculos, eles observaram a existência de três bandas que cruzam o nível de Fermi. Esse resultado sugere a presença de três possíveis estados de borda metálicos no  $\text{MoS}_2$ . Essa análise teórica complementa as descobertas experimentais, reforçando a existência desses estados metálicos unidimensionais nas bordas do  $\text{MoS}_2$ .

Em um estudo subsequente, Li e seus colaboradores [183] conduziram cálculos de primeiros princípios para investigar a estrutura eletrônica de nanofitas de  $\text{MoS}_2$  com bordas

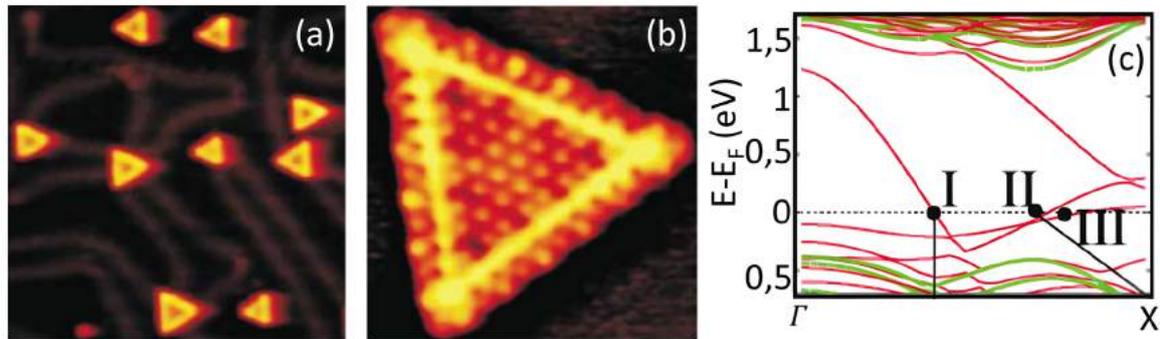


Figura 3.6 Microscopia de varredura por tunelamento (STM) dos cristais de MoS<sub>2</sub>, em (a) a dimensão da figura tem 28 nm de lado e em (b) 5 nm. Em (c) é apresentado o diagrama de bandas em torno do nível de Fermi, calculado por teoria da densidade funcional (DFT). Adaptado da referência [182].

do tipo zigue-zague e do tipo braço de poltrona. Eles observaram que as nanofitas com terminações do tipo braço de poltrona exibem comportamento semicondutor. À medida que a largura da fita aumenta, o intervalo de energia (*gap*) entre as bandas próximas ao nível de Fermi converge para um valor constante de cerca de 0,56 eV. Por outro lado, as nanofitas com terminações em zigue-zague apresentam um comportamento metálico nas bordas, independentemente de sua largura e espessura. Esse achado foi corroborado por Hui Pan e Yong-Wei Zhang [184], que também utilizaram cálculos de primeiros princípios em suas pesquisas. Além disso, eles não apenas confirmaram a existência de estados de borda metálicos nas bordas do tipo zigue-zague terminadas em enxofre, mas também previram que esse tipo de terminação de borda é energeticamente mais estável.

Recentemente, outros grupos de pesquisa também obtiveram resultados experimentais que fortalecem a evidência da existência de estados de borda no MoS<sub>2</sub>. Zhang e seus colaboradores [185] utilizaram microscopia de varredura por tunelamento (STM) e espectroscopia de tunelamento de varredura (STS) para investigar a estrutura eletrônica de monocamadas micrométricas de MoS<sub>2</sub> crescidas sobre grafite, como ilustrado nas figuras 3.7 (a) e (b). Na Figura 3.7 (c), pode-se notar que, por meio destas medidas, a região afastada da borda, ou seja, o "*bulk*" do MoS<sub>2</sub> em duas dimensões (2D), apresenta um comportamento semicondutor, com um *gap* de aproximadamente 2,15 eV. Além disso, o nível de Fermi ( $E_F$ ) está localizado a cerca de 1,83 eV acima do máximo da banda de valência (VBM). No entanto, a região situada a aproximadamente 5 nm da borda apresentou uma natureza metálica, como também foi confirmado por medidas de condutividade.

Em um estudo conduzido por Wu e seus colaboradores [186], foi realizada uma investigação na qual mapearam a distribuição de condutância em cristais micrométricos de MoS<sub>2</sub>

crescidos sobre óxido de silício. Essas amostras variavam desde monocamadas até poucas camadas de  $\text{MoS}_2$ , para essa investigação, eles empregaram a microscopia de impedância de microondas (MIM). Como pode ser observado na Figura 3.7 (d), (e) e (f) as regiões mais brilhantes ao longo das bordas dos triângulos correspondem às regiões com maior condutância. Além disso, como destacado na Figura (g), eles relataram que a borda do material apresenta uma condutividade significativamente maior do que a região interna, diferindo em pelo menos duas ordens de grandeza. Esses resultados fornecem uma compreensão mais completa das propriedades eletrônicas das bordas de  $\text{MoS}_2$  e destacam a transição de comportamento entre a região de borda metálica e o interior semicondutor do material, o que tem implicações importantes para aplicações em dispositivos baseados nos TMDs.

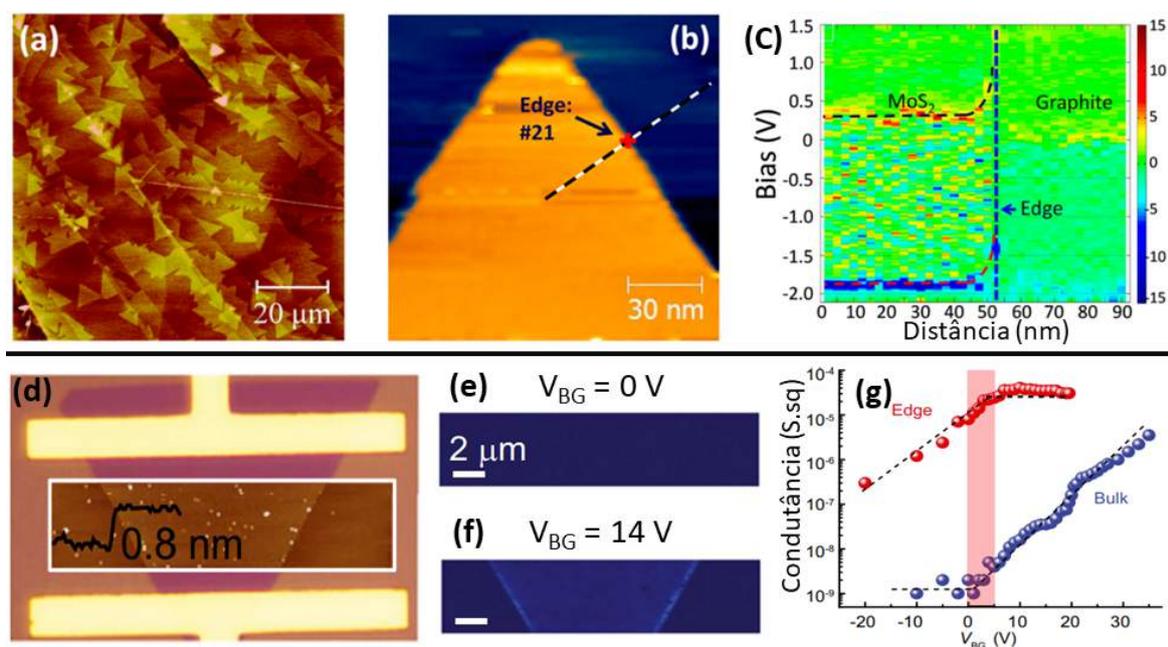


Figura 3.7 Em (a) e (b) microscopia de força atômica (AFM) dos cristais de  $\text{MoS}_2$  com escalas de  $20 \mu\text{m}$  e  $30 \text{ nm}$ , respectivamente. Em (c) é mostrado o mapeamento do espaço real do perfil da estrutura de bandas do  $\text{MoS}_2$ , onde a linha tracejada em preto representa o mínimo da banda de condução e a linha tracejada em vermelho representa o máximo da banda de valência. A linha tracejada em azul representa o limite da amostra e a distância da varredura está indicada na figura (b). As figuras (a), (b) e (c) foram adaptadas da referência [185]. Em (d) é apresentada a microscopia de força atômica (AFM) de um cristal de  $\text{MoS}_2$ . Em (e) e (f) são apresentadas as microscopias de impedância de microondas com a aplicação de uma voltagem de zero e  $14 \text{ V}$ . A escala corresponde a  $2 \mu\text{m}$ . Em (g) são apresentadas as condutividades efetivas da borda (em vermelho) e do volume (em azul) em função da voltagem aplica ao  $\text{MoS}_2$ . As figuras (d), (e), (f) e (g) foram adaptadas da referência [186].

### 3.3 Spintrônica em TMDs

Os estados de borda em TMDs apresentam uma física totalmente nova e distinta em comparação com os estados semicondutores convencionais. No entanto, até o momento, houve uma lacuna significativa no estudo das contribuições desses estados de borda em relação às propriedades eletrônicas, e ainda menos atenção foi dada à sua possível contribuição para os fenômenos spintrônicos. Por outro lado, a parte semicondutora dos TMDs tem sido objeto de pesquisa, principalmente devido aos fenômenos que apresentam um grande potencial para interconverter correntes de carga e correntes de spin. Esta atenção é justificada devido à estrutura em camadas dos TMDs, que induz uma quebra de simetria de inversão. Esse fenômeno pode, por sua vez, dar origem ao efeito Rashba-Edelstein (REE), como discutido na Seção 2.6 e resulta em um interessante vínculo entre o momento e o spin dos elétrons, conhecido como *spin-momentum locking*.

Dentro deste contexto, é importante ressaltar que trabalhos experimentais que exploram fenômenos como transferência de spin por torque (*spin transfer torque*), bombeamento de spin e a geração de diferença de potencial resultante do bombeamento de spin emergem como métodos altamente eficazes para aprofundar a compreensão dos fundamentos por trás dos fenômenos spintrônicos nesses materiais. Além disso, essas investigações experimentais têm o potencial de avaliar a viabilidade desses materiais para aplicação em dispositivos spintrônicos.

Em 2015, Cheng e seus colaboradores [187] pioneiramente reportaram uma medida de conversão da corrente de spin em corrente de carga em uma monocamada de MoS<sub>2</sub>. Esta medição foi realizada através do bombeamento de spin de uma camada de cobalto com 10 nm para cristais micrométricos que cobriam cerca de 40% da camada ferromagnética. Para explicar a alta eficiência dessa conversão, com uma condução mista de spins de  $g_{\text{eff}}^{\uparrow\downarrow} = 1,54 \times 10^{19} \text{ m}^{-2}$ , foi interpretado que a origem desse fenômeno estava associada ao efeito Rashba-Edelstein inverso (iREE).

Em um estudo subsequente, Zhang e seus colaboradores [188] conseguiram medir a conversão de corrente de carga em corrente de spin em um dispositivo composto por uma monocamada de MoS<sub>2</sub> sobre um filme fino com 5 nm de espessura de uma liga composta por ferro e níquel, conhecida como permalloy (Py), conforme representado na Figura 3.8 (a), adaptada da referência [188]. Ao passar uma radiofrequência através da bicamada Py/MoS<sub>2</sub> é induzida a ressonância ferromagnética do material ferromagnético. Através deste efeito, o torque spin-órbita do sistema Py/MoS<sub>2</sub> apresentou um valor excepcionalmente elevado quando comparado a outros sistemas, como ilustrado na figura (b), para a bicamada Ti/Py (destacada em vermelho). Esse resultado é incompatível com o efeito Hall de spin, levando

os autores a interpretarem que a origem desse fenômeno reside estritamente na interface entre o Py e o  $\text{MoS}_2$ , possivelmente relacionado ao efeito Rashba-Edelstein.

Em outro estudo, Shao e seus colaboradores [30] também observaram a conversão de corrente de carga em corrente de spin e conseguiram quantificá-la por meio de dispositivos de torque spin-órbita. Neste trabalho, optaram por utilizar a liga CoFeB como material ferromagnético, combinada com monocamadas de  $\text{MoS}_2$  e  $\text{WS}_2$ . Os autores também interpretaram a origem dessa conversão como sendo atribuída ao efeito Rashba-Edelstein. Além disso, como evidenciado na Figura 3.8 (c), adaptada da referência [30], a condutividade efetiva de spin mostrou uma leve diminuição com o aumento da temperatura.

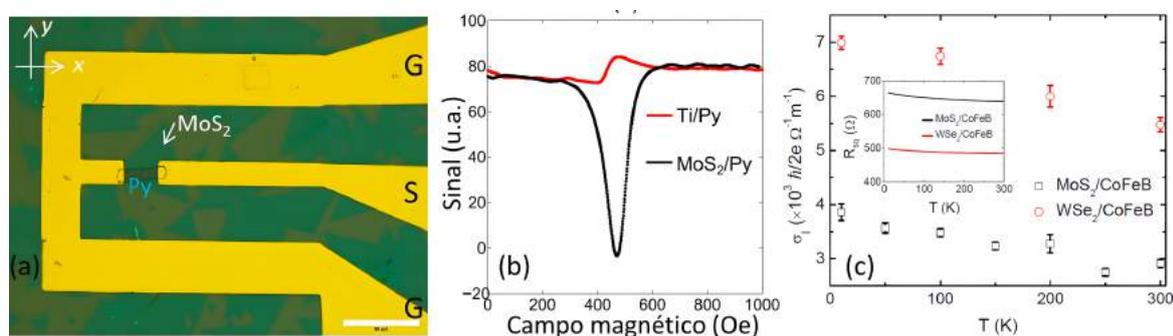


Figura 3.8 Em (a) é apresentada a microscopia óptica do dispositivo composto por uma bicamada de Py/ $\text{MoS}_2$  com uma barra de escala de  $50 \mu\text{m}$ . Em (b) é apresentado o sinal obtido pela medida de torque spin-órbita para a bicamada Py/ $\text{MoS}_2$ , em preto e para referência de Py/Ti, em vermelho. As figuras (a) e (b) foram adaptadas da referência [188]. Em (c) é apresentada a dependência da corrente de spin induzida em função da temperatura para o sistema CoFeB/ $\text{MoS}_2$ , em preto e para o sistema CoFeB/ $\text{WSe}_2$ , em vermelho. A figura (c) foi adaptada da referência [30].

Em 2006, foram reportados dois estudos sobre a influência do número de camadas de  $\text{MoS}_2$  no bombeamento de spin. Bansal e seus colaboradores [189] empregaram um filme fino de Py com 10 nm de espessura para injetar corrente de spin em amostras com duas camadas de  $\text{MoS}_2$  e amostras com três ou quatro camadas (referidas como 3,5 camadas), como mostrado respectivamente nas Figura 3.9 (a) e (b), adaptadas da referência [189]. Em ambos os casos, a condutância mista de spins apresentou um valor de  $29,3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ .

Husain e seus colaboradores [190] utilizaram um filme fino de 8 nm da liga  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  para injetar corrente de spin em amostras com uma até quatro camadas de  $\text{MoS}_2$ , como pode ser apresentado na Figura 3.9 (c), adaptada da referência [190]. O aumento no amortecimento de Gilbert efetivo das amostras com  $\text{MoS}_2$  em relação à amostra sem os TMDs é estatisticamente equivalente para todas as amostras que possuíam de uma a quatro camadas, resultando em uma condutância mista de spins de  $14,9 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ .

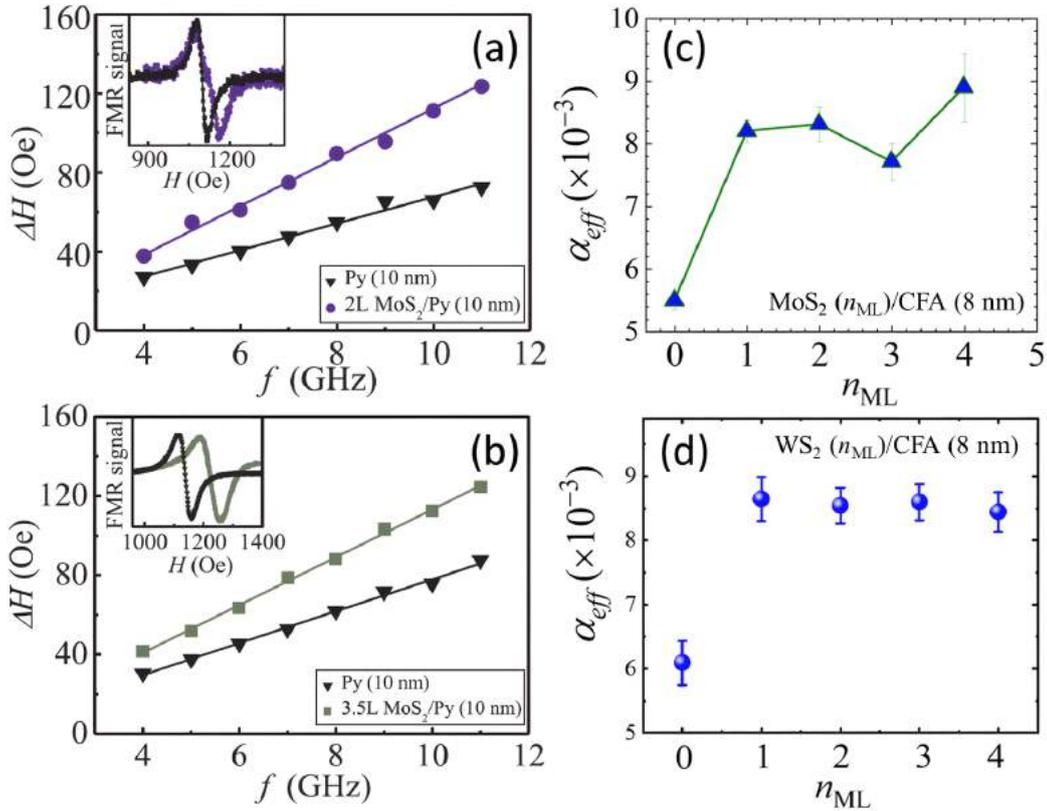


Figura 3.9 As figuras (a) e (b) são adaptadas da referência [189] e apresentam respectivamente a largura de linha ( $\Delta H$ ) da ressonância ferromagnética (FMR) do Py em função da radiofrequência acoplado a duas camadas de  $\text{MoS}_2$ , em roxo, e três ou quatro camadas de  $\text{MoS}_2$ , em verde, bem como  $\Delta H$  do Py puro, em preto. Nas inserções dessas figuras são apresentadas a FMR dessas amostras. As figuras (c) e (d) são respectivamente adaptadas das referências [190, 191] e apresentam a dependência com o número de camadas dos TMDs do amortecimento de Gilbert efetivo ( $\alpha_{\text{eff}}$ ) do  $\text{MoS}_2/\text{CFA}$  e  $\text{WS}_2/\text{CFA}$ . Tanto  $\Delta H$  quanto  $\alpha_{\text{eff}}$  são utilizados para obter a condutância mista de spins.

Hait e seus colaboradores [191] reportaram o aumento da largura de linha de FMR de um filme fino de  $\text{Co}_2\text{FeAl}$  com 8 nm em função do número de camadas de  $\text{WS}_2$ . Como apresentado na Figura 3.9, adaptada da referência [191], o valor desse aumento, e, por tanto, da condutância mista de spins, foi de  $7,5 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ , e permaneceu independente do número de camadas até a espessura de 4 camadas.

Em um filme de YIG crescido por LPE, Mendes e seus colaboradores [192] observaram um alargamento da largura de linha da ressonância ferromagnética adquirido em uma cavidade ressonante com frequência de 9,4 GHz. Esse alargamento é oriundo da conversão de corrente de spin em corrente de carga em um cristal de  $\text{MoS}_2$  com quatro camadas que fora esfoliado sobre o filme de YIG. Como pode ser visto na Figura 3.10, a largura de linha de

FMR para o YIG puro, com um valor de 0,34 Oe (Figura 3.10 (a)), aumentou para 0,65 Oe (Figura 3.10 (b)) quando acoplado ao MoS<sub>2</sub>. Esse aumento é atribuído ao fenômeno de bombeamento de spin do YIG para o MoS<sub>2</sub>. Adicionalmente, foi medido uma diferença de potencial gerada como resultado dessa conversão, que se originou do efeito Rashba-Edelstein inverso, como apresentado na Figura 3.10 (c). Através dessas medidas, foi calculada uma condutância mista de spins para a interface YIG/MoS<sub>2</sub> com o valor de  $\times 10^{17} \text{ m}^{-2}$ .

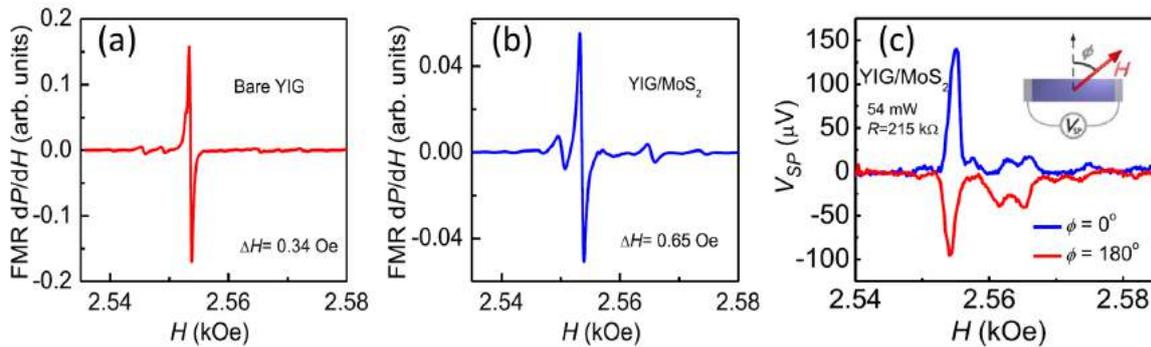


Figura 3.10 Espectro de ressonância ferromagnética (FMR) para o YIG puro em (a) e para o sistema YIG/MoS<sub>2</sub> em (b). Em (c) é apresentada a medida de diferença de potencial gerada pelo efeito Rashba-Edelstein inverso. Figura adaptada da referência [193].

Outra análise de grande interesse para discussão dos efeitos Hall foi feita por Bangar e seus colaboradores [31]. Eles avaliaram o bombeamento de spin a partir de uma camada de Py com 10 nm para monocamadas de diferentes tipos de TMDs, nominalmente MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> e WSe<sub>2</sub>, como pode ser visto na Figura 3.11, adaptada da referência [31]. O bombeamento de spin (eixo da direita da Figura 3.11 (b)) e a corrente de carga gerada através desse bombeamento de spin (eixo da esquerda da Figura 3.11 (b)) para os TMDs à base de molibdênio tem um valor próximo da metade em comparação aos TMDs à base de tungstênio. Esse comportamento se assemelha ao previsto teoricamente para o desdobramento (*split*) das duas sub-bandas de energia com spins opostos no topo da banda de valência nesses TMDs, como ilustrado na Figura 3.10 (c). É relevante destacar que as previsões teóricas para o efeito Hall orbital são praticamente independentes do valor do desdobramento dessas duas sub-bandas de energia. Por outro lado, o efeito Rashba-Edelstein é dependente do valor deste desdobramento. Sendo assim, esse trabalho experimental apresenta fortes indícios de que o efeito por trás da conversão entre corrente de spin e carga nos TMDs seja o efeito Rashba-Edelstein.

Para facilitar futuras comparações, na Tabela 3.1 está disposto um resumo de alguns resultados obtidos na literatura para a condutância mista de spins e bombeamento de spin para sistemas com TMDs.

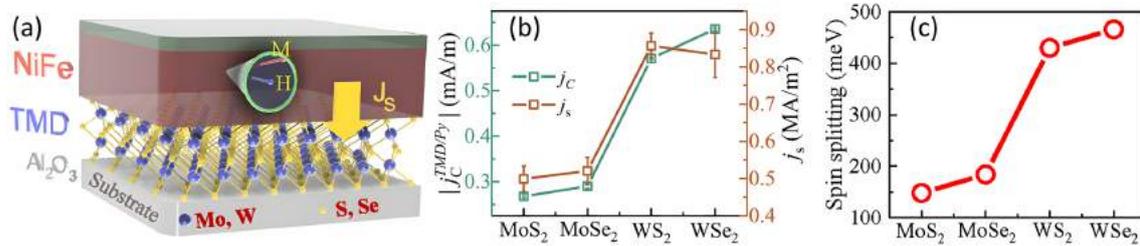


Figura 3.11 Em (a) ilustração do sistema Py/TMDs. Em (b) O bombeamento de spin (eixo da direita, em marrom) e a corrente de carga gerada através desse bombeamento de spin (eixo da esquerda, em verde). Em (c) o desdobramento (*split*) calculado para as duas sub-bandas de energia no topo da banda de valência nesses TMDs. Figura adaptada da referência [31].

Tabela 3.1 Resumo dos principais resultados de bombeamento de spin nos TMDs

Sistema	$\alpha_{SP}$ ( $\times 10^{-3}$ )	$g_{\text{eff}}^{\uparrow\downarrow}$ ( $\times 10^{-18} \text{ m}^{-2}$ )	Referência
Co (10 nm)/MoS <sub>2</sub> (1 camada)	2	15,4	[187]
Py (10 nm)/MoS <sub>2</sub> (2 e 3,5 camadas)	-	29,3	[189]
Co <sub>2</sub> FeAl (8 nm)/MoS <sub>2</sub> (1 até 4 camadas)	2,8	14,9	[190]
Co <sub>2</sub> FeAl (8 nm)/WS <sub>2</sub> (1 até 4 camadas)	2,5	7,5	[191]
YIG (6 $\mu\text{m}$ )/MoS <sub>2</sub> (4 camadas)	-	0,5	[193]
Py (10 nm)/MoS <sub>2</sub> (1 camada)	1,4	7,2	[31]
Py (10 nm)/MoSe <sub>2</sub> (1 camada)	1,5	7,8	[31]
Py (10 nm)/WS <sub>2</sub> (1 camada)	2,4	12,6	[31]
Py (10 nm)/WSe <sub>2</sub> (1 camada)	3,6	18,4	[31]

Mesmo com todas essas evidências experimentais, como as mencionadas anteriormente, apontando no sentido da conversão de corrente de spin em corrente de carga nos TMDs ter origem no efeito Rashba-Edelstein (REE), tem havido um contínuo debate na literatura sobre os fenômenos físicos que dão origem a essa conversão. Trabalhos teóricos têm atribuído a origem da conversão de corrente de carga em corrente de spin nos TMDs principalmente ao efeito Hall orbital (OHE) e ao efeito Hall de vale (VHE) [194].

Especificamente, Cysne e seus colaboradores [49] realizaram cálculos da estrutura eletrônica (painel da esquerda), das correntes Hall orbital (em azul no painel da direita) e de spin (em vermelho no painel da direita) para uma monocamada de MoS<sub>2</sub>, conforme apresentado na Figura 3.12, adaptada da referência [49]. Suas análises revelaram que estados semicondutores próximos ao nível de Fermi exibem um valor positivo para a corrente Hall orbital, enquanto os estados condutores apresentam valores negativos. Ademais, os estados condutores deste material também apresentam uma corrente Hall de spin positiva. Isso sugere que o MoS<sub>2</sub> é capaz de manifestar o efeito Hall orbital tanto nos estados semicondutores

quanto nos estados condutores. Por outro lado, o efeito Hall spin só está presente nos estados condutores. Tais resultados levantam questões sobre a influência das bordas condutoras nos efeitos Hall e se a excitação de estados condutores pode induzir modificações significativas nesses efeitos.

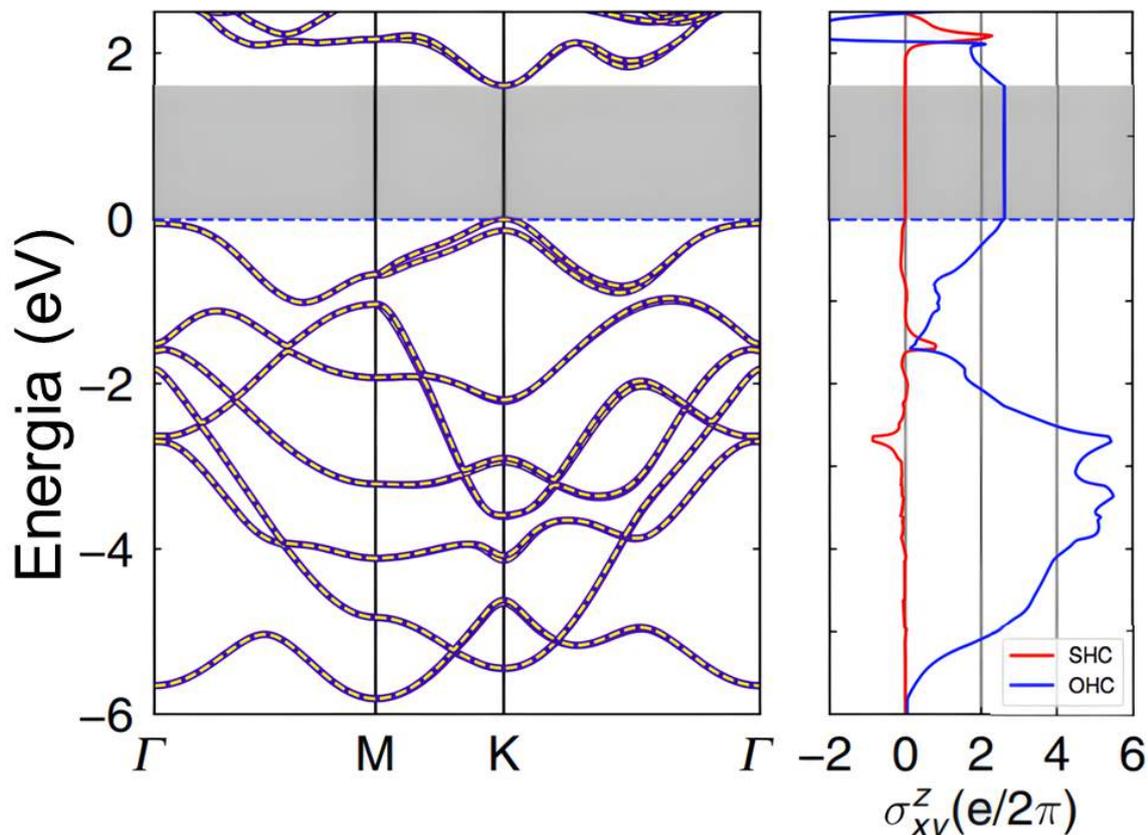


Figura 3.12 No painel da esquerda é apresentada a estrutura de bandas calculada por teoria da densidade funcional (DFT) para uma monocamada de MoS<sub>2</sub>. No painel da direita os valores calculados para a corrente Hall orbital (em azul) e corrente Hall de spin (em vermelho). Figura adaptada da referência [49].

### 3.4 Medidas diretas dos efeitos Hall

Quando os efeitos Hall acontecem em filmes finos, podemos distinguir dois tipos de acúmulo de momento magnético: o acúmulo longitudinal nas superfícies superior e inferior e o acúmulo transversal nas laterais do filme. Em metais não magnéticos (NMs), esse acúmulo de momentos magnéticos induzido é geralmente detectado de forma indireta por meio das interações com um material ferromagnético (FM) adjacente. Os métodos experimentais para

medir os efeitos Hall através de FMs incluem o efeito de bombeamento de spin e os torques de spin-órbita (que foram explorados na seção anterior), bem como a magnetorresistência de spin Hall, a reversão de magnetização, o efeito Seebeck de spin, entre outros. No entanto, em tais sistemas, o espalhamento que gera o acúmulo de momentos magnéticos depende também de diversos outros fatores para além dos efeitos Hall como a magnetização, o acoplamento spin-órbita interfacial e os efeitos de proximidade, tornando ainda mais complexa a determinação dos efeitos Hall nos NMs. Como resultado, as estimativas das taxas de interconversão das correntes de carga e momento magnético e do comprimento de difusão de spin ( $l_s$ ) apresentam variações de mais de uma ordem de grandeza para um mesmo NM [4].

Um método amplamente reconhecido para a detecção direta dos efeitos Hall é a medição dos acúmulos de momentos magnéticos resultantes por meio do efeito Kerr magneto-óptico (MOKE). Essa técnica foi empregada com sucesso pela primeira vez por Y. Kato e seus colaboradores em 2004 na identificação do SHE no GaAs e posteriormente estendida para outros semicondutores onde o comprimento de difusão de spins atinge a escala de alguns micrômetros e o acúmulo de spin pode ser observado nas laterais do filme fino [11, 195].

No entanto, a situação se torna consideravelmente mais desafiadora quando se trata de NMs, como a platina, onde  $l_s$  é da ordem de poucos nanômetros. Nesse contexto, se torna inviável detectar o acúmulo de momentos magnéticos laterais usando comprimentos de onda convencionais, especialmente aqueles na faixa do espectro visível. Ademais, apesar dos NMs apresentarem altos valores para os efeitos Hall, o acúmulo de momentos magnéticos final é até duas ordens de grandeza menor em comparação aos semicondutores, uma vez que a magnitude do acúmulo aumenta proporcionalmente ao comprimento de coerência.

Experimentos preliminares foram realizados na tentativa de estudar diretamente os acúmulos de momento magnético oriundos do SHE em filmes de NMs com alto acoplamento spin-órbita. Em um estudo conduzido por van't Erva e seus colaboradores [196] foi afirmada a medição de um sinal de acúmulo lateral de spins em um filme de tungstênio com 8 nm de espessura e em um filme de platina com 20 nm de espessura, embora nesse segundo o sinal fosse menor. Argumentou-se que a aparente mudança de sinal na rotação da polarização, no valor de  $3 \times 10^{-4}$  rad, era atribuída ao SHE.

Um trabalho subsequente realizado por Riego e seus colaboradores [197] divergiu dos resultados obtidos no estudo anterior. Utilizando um aparato experimental mais sensível, com limite de detecção da rotação Kerr na ordem de  $10^{-7}$  rad, eles demonstraram que o efeito induzido pela corrente estava relacionado a uma mudança na refletividade da amostra causada pelo aquecimento Joule, e não ao SHE. Na sequência, Su e seus colaboradores [198] chegaram a conclusões semelhantes e argumentaram que a detecção por meio do MOKE

requereria uma densidade de corrente de carga superior a  $10^8 \text{ A cm}^{-2}$ . Portanto, nenhum dos três estudos acima, que utilizaram uma densidade de corrente de carga da ordem de  $10^5$ , teria tido sensibilidade para medir o efeito da rotação Kerr, que foi estimada na ordem de  $10^{-9}$  rad, 5 ordens de grandeza menor que a rotação relatada no primeiro trabalho [196].

Cientes da sensibilidade necessária para realizar experimentos de MOKE capazes de medir o SHE em metais com forte acoplamento spin-órbita, Stamm e seus colaboradores [199], desenvolveram um microscópio de varredura MOKE com sensibilidade para medir rotações no eixo da polarização na ordem de  $5 \times 10^{-9}$  rad. Além desse aparato experimental altamente sensível, eles fabricaram por litografia, dispositivos conhecidos como barras Hall, apresentados na Figura 3.13 (a), adaptada de [199]. Esses dispositivos consistem em fios de platina ou tungstênio, crescidos sobre óxido de silício, com uma largura de 10 e  $20 \mu\text{m}$  e espessuras variando entre 5 e 60 nm. Ao aplicar uma corrente no sentido  $\hat{x}$  ao longo desses fios, ocorre um acúmulo de spins ao longo das bordas, como fica evidente na Figura 3.13 (b), onde o acúmulo longitudinal é indicado pelas setas vermelhas e o transversal pelas setas brancas.

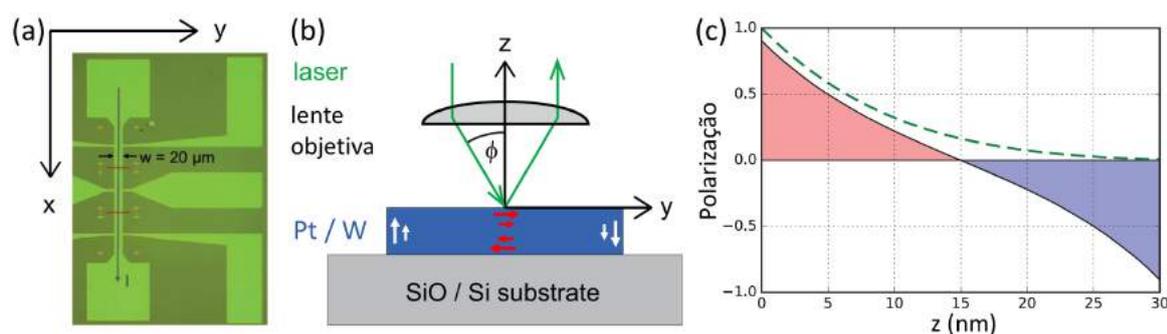


Figura 3.13 Figura adaptada de [199]. Em (a) é mostrado o dispositivo conhecido como barras Hall compostos de fios de platina (Pt) e tungstênio (W) com larguras de 10 e  $20 \mu\text{m}$  e espessuras variando entre 5 e 60 nm. Em (b) é apresentado um modelo esquemático com os acúmulos de spin longitudinal, representado pelas setas vermelhas e lateral representado pelas setas brancas. Em (c) é apresentado o perfil de profundidade do acúmulo de spins, a área vermelha representa a parte inferior do filme enquanto a área azul representa a parte superior do filme. A intensidade do laser em função da penetração esta representada pela linha verde tracejada.

Uma vez que este experimento fora desenvolvido com a intenção de medir o acúmulo de spin longitudinal, apontando no sentido  $\hat{y}$ , na parte superior dos dispositivos, os autores precisaram considerar a distribuição desse acúmulo ao longo da profundidade do fio (perfil de profundidade). Isso se torna crucial porque a espessura do filme e o comprimento de difusão de spin são da mesma ordem de grandeza. Para compreender melhor esse perfil de profundidade, é válido analisar a prospecção obtida através de cálculos e resultados

experimentais, que está disposta na Figura 3.13 (c), e foi gerada utilizando parâmetros de um fio de 30 nm de espessura e comprimento de coerência de spin de 8 nm. Pode-se observar que o acúmulo de spins na parte superior do filme ( $z = 30$  nm) é maximizado e aponta no sentido  $\hat{y}$ . Para regiões mais internas do fio, esse acúmulo tende a diminuir, até alcançar o centro do filme ( $z = 15$  nm), onde não é esperado um acúmulo de spins. A partir desta região, o acúmulo de spins se dará no sentido oposto ( $\hat{y}$ ) e terá seu máximo na parte de inferior do fio ( $z = 0$  nm). Em outras palavras, a região superior do filme, representada em azul, terá acúmulo de spin com polarização oposta à região inferior do filme, representada em vermelho. Esse perfil de profundidade é descrito pela equação:

$$V_s^y(z) = 4l_s \sigma_{xy}^{SH} \rho^2 j \sinh\left(\frac{t-2z}{2l_s}\right) \left[\cosh\frac{t}{2l_s}\right]^{-1} \quad (3.1)$$

onde  $l_s$  é o comprimento de difusão de spins,  $\sigma_{xy}^{SH}$  é o ângulo Hall,  $\rho$  é a resistividade,  $j$  é a densidade de corrente e  $t$  é a espessura do filme.

Aliado esse perfil de profundidade, é fundamental considerar a penetração do laser na amostra durante o experimento. Se a penetração do laser for muito profunda, a medição sondará tanto a parte superior quanto a parte inferior do fio, resultando em uma medida nula, uma vez que as duas partes se cancelariam. Conscientes desses dois aspectos, os autores optaram por utilizar um laser cujo perfil de intensidade na amostra é representado pela linha tracejada em verde na Figura 3.13 (c). Dessa forma, o laser utilizado possui uma intensidade que diminui exponencialmente em direção à amostra, sendo muito menor (quase nula) na região inferior do fio.

Na Figura 3.14, são exibidos os resultados experimentais da rotação Kerr induzida pelo SHE, conforme descritos na referência [199], para fios com  $20 \mu\text{m}$  de distância lateral, os resultados para platina estão representados em vermelho em (a) e (b) enquanto os resultados obtidos para o tungstênio estão dispostos em azul nas figuras (c) e (d). No gráfico (a), é possível observar uma rotação Kerr de aproximadamente 30 nanorradianos para um fio de platina com espessura de 15 nm, quando submetido a uma densidade de corrente de  $1,5 \times 10^7 \text{ A cm}^{-2}$ . Por outro lado, no gráfico (c), foi registrada uma rotação Kerr de cerca de 30 nanorradianos para um fio de tungstênio com espessura de 10 quando aplicada uma densidade de corrente de  $5,3 \times 10^6 \text{ A cm}^{-2}$ . É válido observar que a rotação resultante da interação do laser com o fio de tungstênio tem sentido oposto à rotação identificada no fio de platina. Essa inversão de sentido das rotações é um indício importante que corrobora a origem desses acúmulos de spins no SHE. Isso se deve ao fato de que a platina e o tungstênio apresentam ângulos Hall opostos, o que implica em acúmulos de spin com orientações também opostas.

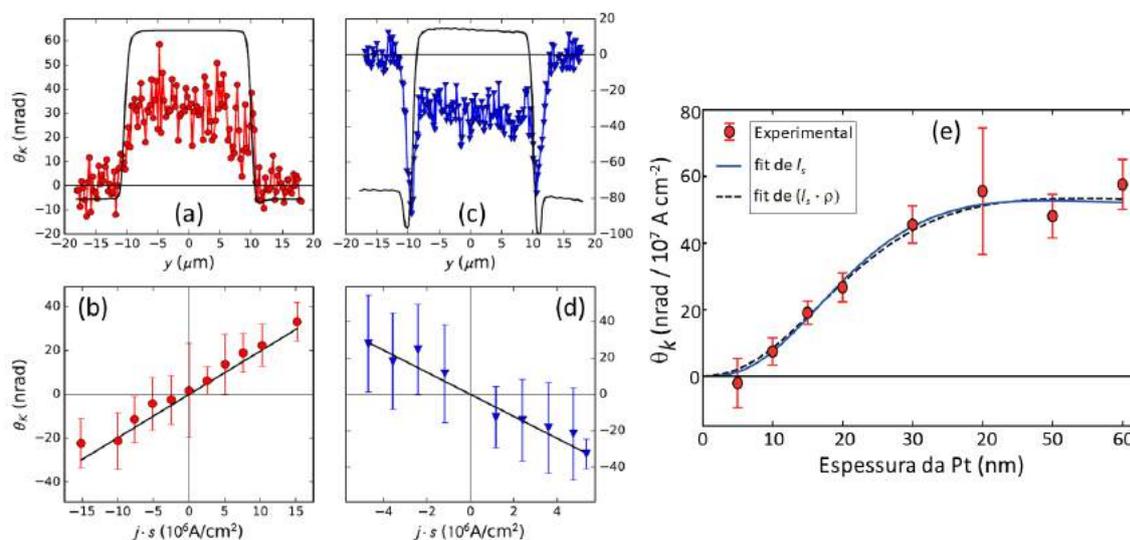


Figura 3.14 Figura adaptada de [199]. Em (a) e (c) são apresentadas as medidas do efeito Kerr magneto-óptico em função da posição dos fios para as amostras de platina e tungstênio, respectivamente. As posições 10 e  $-10 \mu\text{m}$  no eixo  $y$  representam as bordas. Em (b) e (d) é apresentada a dependência da rotação Kerr em função da densidade de corrente para as amostras de platina e tungstênio, respectivamente. Na figura (e) são apresentados os resultados obtidos da rotação Kerr para amostras de platina com diferentes espessuras mantendo a uma densidade de corrente constante com valor de  $10^7 \text{ A cm}^{-2}$ .

Além disso, foi investigada a relação entre a rotação Kerr e a densidade de corrente de carga aplicada nos fios. Na Figura 3.14 (b) e (d), respectivamente para platina e tungstênio, pode-se observar um comportamento linear do sinal do MOKE em relação à densidade de corrente de carga. Esse comportamento é conforme o esperado para um efeito decorrente do SHE. A linearidade dessa dependência reforça ainda mais a evidência dos sinais opostos observados para a platina e o tungstênio, o que está em conformidade com o ângulo Hall oposto para esses materiais.

Ainda neste estudo, também foi conduzida uma análise do comportamento da rotação Kerr em relação à espessura do filme de platina, mantendo uma densidade de corrente constante de  $10^7 \text{ A cm}^{-2}$ , apresentado na Figura 3.14 (e). Observou-se um aumento inicial na rotação Kerr para amostras com espessura de até aproximadamente 30 nm. Após esse ponto, a rotação Kerr permaneceu constante para filmes com espessura de até 60 nm. Esse comportamento peculiar pode ser explicado considerando tanto o perfil de profundidade do acúmulo de spins, que exibe orientações opostas nas regiões superior e inferior das amostras, quanto o limite de penetração do laser utilizado na análise. Além do acúmulo de momentos magnéticos ser menor para amostras mais finas, nesses casos, o laser sonda toda a amostra e o sinal da parte inferior cancela parcialmente o sinal da parte superior da amostra. Através

do ajuste dos dados experimentais, representados pela linha sólida e pela linha tracejada, os autores foram capazes de obter o comprimento de difusão de spin no valor de 11,4 nm e um ângulo Hall de 0,08. É relevante destacar que esse comprimento de difusão de spins é significativamente maior do que os obtidos por meio de medidas utilizando ferromagnetos, que geralmente estão na ordem de 2 nm [4, 200, 201].

Com o objetivo de estabelecer uma relação entre a rotação Kerr medida e o acúmulo de spins, os autores compararam os dados experimentais com cálculos de primeiros princípios. Foi estimado que, para uma corrente de  $1 \times 10^7 \text{ A cm}^{-2}$  nos filmes de platina com espessura superior a 40 nm, o acúmulo de momentos magnéticos na primeira camada atômica foi de  $5 \times 10^{-5} \mu_B/\text{átomo}$ . Além disso, a média da magnetização na metade superior do fio de platina foi de  $2 \times 10^{-5} \mu_B/\text{átomo}$ .

Liu e seus colaboradores [202] também mediram diretamente o acúmulo de momentos magnéticos induzido por uma corrente elétrica com densidade de até  $1,8 \times 10^6 \text{ A cm}^{-2}$ . Essas medições foram realizadas em um filme fino de platina com 6 nm de espessura e também em dois isolantes topológicos, nomeadamente  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (6 nm) e  $\text{BiSbTeSe}_2$  (100 nm). O experimento foi conduzido utilizando um sofisticado microscópio de varredura de fotovoltagem com luz circularmente polarizada, acoplado a um sistema de detecção síncrona. A configuração experimental, apresentada na Figura 3.15, adaptada de [202], ilustra o dispositivo adotado, que também consistem em barras Hall com a dimensão lateral de  $10 \mu\text{m}$ , onde a corrente de carga é aplicada na direção  $\hat{x}$ , enquanto o laser, que atua como sonda, incide na direção normal ao plano do filme fino, ou seja, na direção  $\hat{z}$ . Para investigar o acúmulo de momentos magnéticos, a helicidade do laser foi controlada por meio de um modulador fotoelástico, que age como uma lâmina quarto de onda, alterando a polarização do laser a uma frequência de 50 kHz. Dessa forma, qualquer diferença de intensidade entre a luz polarizada circularmente à direita e à esquerda está diretamente relacionada ao acúmulo de momentos magnéticos. Como pode ser observado na Figura 3.15, os resultados revelaram um acúmulo transversal de momentos magnéticos, com sinais opostos observados nas diferentes bordas dos materiais.

Na Figura 3.15 (a) até (e) e (f) até (j), adaptada de [202], são apresentados os mapas da varredura de fotovoltagem obtidos para o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (BS1) e para a platina (Pt). As linhas pretas tracejadas delimitam os limites laterais dos dispositivos, e as setas pretas nos centros de cada mapa indicam a direção das correntes de cargas aplicadas nos dispositivos. Nas Figuras (c) e (h), onde nenhuma corrente está sendo aplicada, observa-se a ausência de um sinal resultante. Por outro lado, nos casos ilustrados nas Figuras (a) e (f), nos quais uma corrente positiva está sendo aplicada aos dispositivos, há uma diferença de sinal entre as duas bordas. Em ambos os casos, uma voltagem negativa é observada na borda esquerda

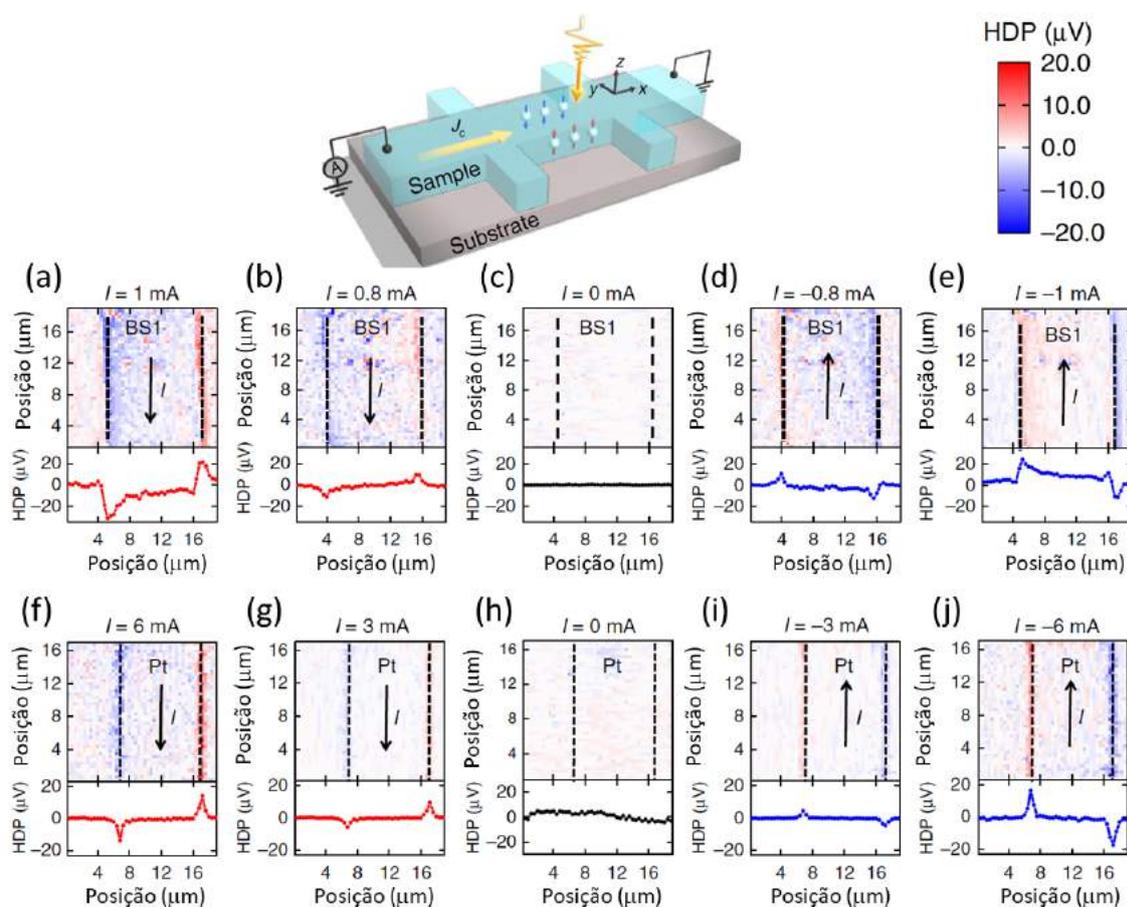


Figura 3.15 Figura adaptada de [202]. Na parte superior é apresentado um modelo esquemático do dispositivo junto ao aparato experimental. Nas figuras (a) até (j) são apresentados os mapas obtidos pela microscopia de foto-voltagem para para distintas densidades de correntes. De (a) até (e) para amostra de  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (BS1), enquanto de (f) até (j) para a amostra de platina (Pt). A escala com a intensidade da voltagem está apresentada na parte superior à direita.

da amostra, representada pela cor azul no mapa, enquanto na borda direita da amostra, há uma voltagem positiva, representada pela cor vermelha. À medida que a corrente de carga tem sua densidade diminuída, como evidenciado nas Figuras (b) e (g), a voltagem medida também diminui, o que confirma a dependência do acúmulo de momentos magnéticos em relação à corrente que os induz. Quando uma corrente é aplicada na direção oposta, como ilustrado nas Figuras (d), (e), (i) e (j), o sinal da voltagem se inverte, tornando-se positivo na borda esquerda e negativo na borda direita. Esse comportamento é esperado para acúmulos de momentos magnéticos resultantes dos efeitos do Efeito de Hall. Através dessas medidas, os autores conseguiram determinar os ângulos Hall, que apresentaram os seguintes valores: 0,0085 para o  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , 0,0616 para o  $\text{BiSbTeSe}_2$  e 0,0085 para a platina. É importante

destacar que esses valores são cerca de uma ordem de grandeza menor do que os obtidos por Stamm e seus colaboradores [199].

Ruiz-Gómez e seus colaboradores [203] realizaram medições utilizando um aparato de microscopia eletrônica de fotoemissão com raios X moles para detectar um acúmulo de momentos magnéticos na superfície de um dispositivo fabricado com cobre dopado com 5% de bismuto (CuBi), com espessuras entre 20 e 50 nm. A geometria do dispositivo, obtida por meio de fotolitografia, está exemplificada na Figura 3.16 (a), que foi adaptada da referência [203]. Nessa representação, a densidade de corrente de carga ( $J_e$ ) está indicada em amarelo, enquanto os acúmulos de momento angular são representados por setas verdes e laranjas, a depender da orientação dos momentos magnéticos. O feixe de raios X incide com um ângulo de 16 graus em relação a normal do filme fino, resultando em uma penetração de 5 nm na amostra. Na Figura (b), é possível observar duas regiões destacadas em laranja (1a e 2b) nas quais a corrente de carga está fluindo no mesmo sentido. sendo assim, essas regiões deveriam apresentar acúmulos de momentos magnéticos com a mesma orientação. Por outro lado, as duas regiões destacadas em verde (1b e 2a) possuem correntes de carga com sentidos opostos em relação às regiões em laranja, sendo esperado que essas regiões apresentem acúmulos de momentos magnéticos com orientações opostas às existentes nas regiões em laranja.

Na Figura 3.16 (c) é apresentado o mapeamento do sinal dicróico obtido na borda  $L_3$  do cobre intercalando entre as regiões selecionadas (verdes e laranjas) com correntes de carga em sentidos opostos. Tanto no mapeamento (Figura 3.16 (c)) quanto no sinal obtido pela integração do sinal ao longo do eixo de propagação do feixe, (Figura 3.16 (d)), é evidente um sinal dicróico com orientação invertida para as regiões com correntes de carga com sentido oposto. Isso confirma a presença de um acúmulo de momento magnético superficial induzido pela corrente de carga nos fios de CuBi. Na Figura (e), observa-se a dependência linear do sinal dicróico, obtido em uma das regiões destacadas, em relação à densidade de corrente, cujo valor máximo foi de aproximadamente  $6,3 \times 10^7 \text{ A cm}^{-2}$ . Além disso, é importante notar que o sinal dicróico se inverte juntamente com o sentido da corrente de carga, corroborando a dependência do acúmulo de momentos magnéticos em relação à corrente de carga. Com base nos resultados obtidos neste estudo, os autores conseguiram quantificar a média de momentos magnéticos acumulados nos primeiros 5 nanômetros da superfície da amostra, obtendo um valor de  $2,2 \times 10^{-5} \mu_B/\text{átomo}$ . Além disso, foi determinado um ângulo Hall de spin com um valor aproximado de -0,20, com o sinal sendo consistente com medições auxiliadas por camadas ferromagnéticas [204].

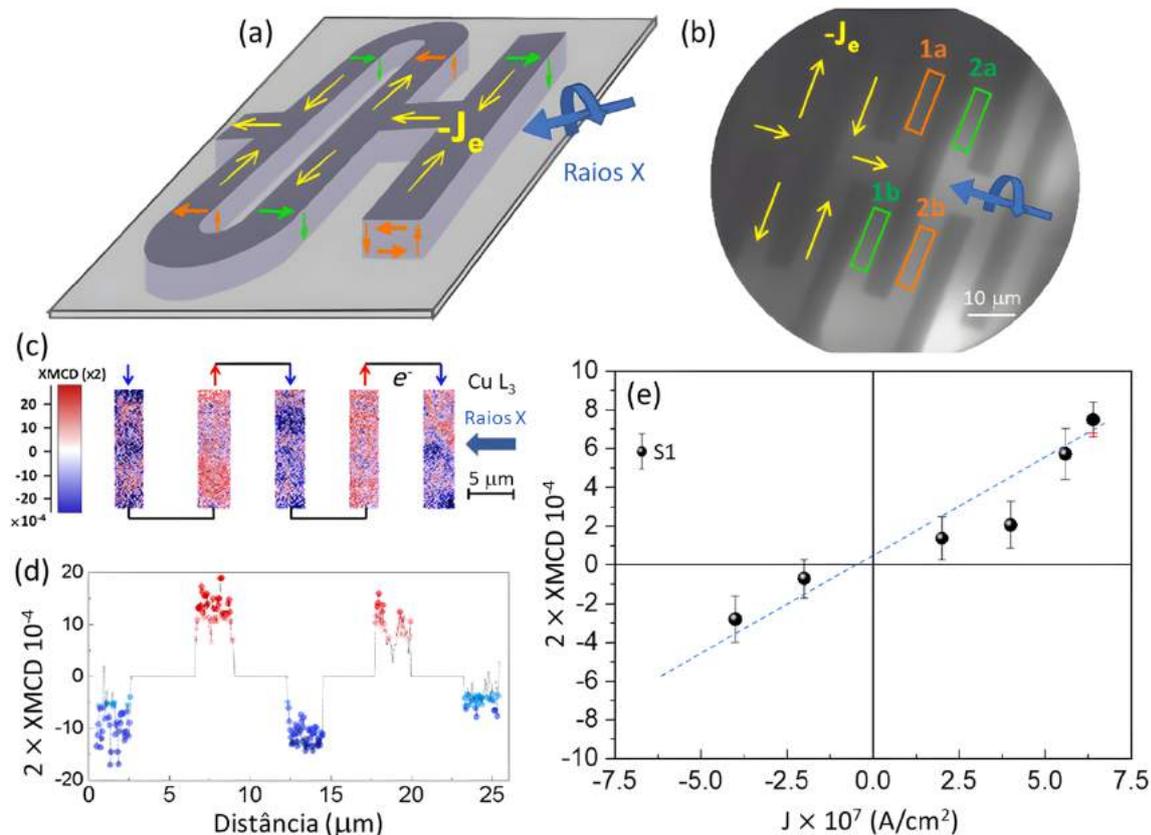


Figura 3.16 Figura adaptada da referência [203]. Em (a) é apresentada a geometria do dispositivo. Em (c) e (d) são apresentados os sinais dicróicos obtidos para as regiões destacadas em (b). A dependência do sinal dicróico em função da densidade de corrente é apresentada em (e).

Com um MOKE similar ao utilizado pelo na referência [199], Choi e seus colaboradores [39] relataram a observação de um acúmulo de momento magnético orbital induzido por uma corrente de carga em um fio de titânio (Ti) com uma largura de  $20 \mu m$  e uma espessura de 90 nm, como exemplificado na Figura 3.17 (a), adaptado da referência [39]. Neste experimento foi utilizado um laser com comprimento de onda de 780 nm incidindo com um ângulo de 25 graus em relação à normal do filme fino, resultando em uma penetração na amostra de Ti de aproximadamente 45 nm. É importante notar que, embora a técnica não possa distinguir entre os momentos magnéticos orbital e de spin, o titânio é um metal leve, com baixo acoplamento spin-órbita, e, portanto, não é esperado que exiba um efeito de Hall spin. Por outro lado, o titânio, com sua simetria cúbica de face centrada (FCC), apresenta uma textura orbital e uma fase de Berry bastante pronunciadas, o que sugere a existência de um alto efeito Hall orbital.

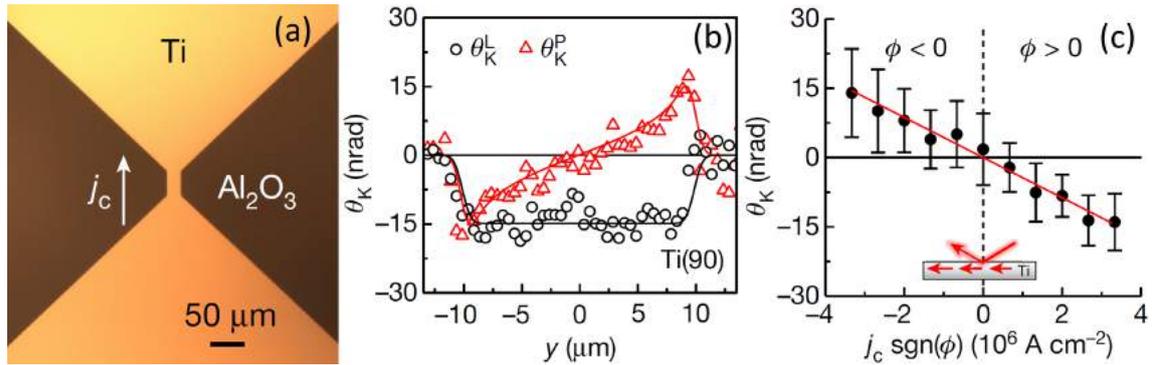


Figura 3.17 Figura adaptada da referência [39]. Em (a) é apresentada uma microscopia óptica da amostra utilizada no experimento. Em (b) a varredura espacial da medida da rotação Kerr, os círculos pretos abertos representam a rotação Kerr linear ( $\theta_K^L$ ), enquanto os triângulos vermelhos abertos representam a rotação Kerr polar ( $\theta_K^P$ ). Em (c) a rotação Kerr em função da densidade de corrente de carga.

Na Figura 3.17 (b), são exibidos os resultados experimentais da rotação Kerr em função da posição do laser sobre a amostra. Os círculos pretos abertos representam a rotação Kerr linear ( $\theta_K^L$ ), que é sensível a magnetização no plano, enquanto os triângulos vermelhos representam a rotação Kerr polar ( $\theta_K^P$ ), que é sensível a magnetização fora do plano. O sinal medido em  $\theta_K^P$  tem origem no campo de Oersted<sup>8</sup>, por outro lado, o sinal medido para  $\theta_K^L$ , que se mantém constante para toda região do fio, tem origem puramente no acúmulo de momentos magnéticos induzidos pelos efeitos Hall. Além disso, foi avaliada a dependência da rotação Kerr com a densidade de corrente aplicada na amostra, como pode ser visto na Figura 3.17 (c). Nessa análise, foi observada uma relação linear entre a rotação Kerr e a densidade de corrente. Além disso, a rotação Kerr, e, por conseguinte, a orientação do acúmulo de momentos magnéticos, se inverte com a mudança de sentido da corrente de carga. Com base nos dados experimentais, os autores foram capazes de quantificar um acúmulo de momento magnético orbital de  $1,2 \times 10^{-5} \mu_B/\text{átomo}$  utilizando uma densidade de corrente de  $3,3 \times 10^6 \text{ A cm}^{-2}$  e o ângulo Hall obtido foi de 0,015.

<sup>8</sup>Nesse artigo, foi feito um estudo bastante detalhado para excluir a contribuição do campo de Oersted da medida. Foram realizadas medidas em uma tricamada Ti/SiN/Ti onde a corrente elétrica somente era aplicada na camada de baixo do titânio e foi medida a rotação Kerr na camada superior, como resultado só houve rotação Kerr para a componente  $\theta_K^P$ , permitindo concluir que a componente  $\theta_K^L$  era oriunda do OHE.

Para facilitar futuras comparações, na Tabela 3.2 está disposto um resumo das densidades de correntes utilizadas e dos resultados obtidos para o acúmulo de momentos magnéticos e ângulo Hall nos trabalhos mencionados.

Tabela 3.2 Resumo das densidades de corrente de carga utilizadas, acúmulo de momento magnéticos e ângulo Hall medidos nas medidas diretas dos efeitos Hall em metais não magnéticos.

Material	Densidade de corrente ( $J_s$ ) ( $10^6 \times \text{A cm}^{-2}$ )	Acúmulo de momento magnético ( $\times 10^{-5} \mu_B/\text{átomo}$ )	Ângulo Hall ( $\theta$ )	Referência
Pt	15,0	2	0,08	[199]
W	5,3	-	-	[199]
Pt	1,8	-	0,0085	[202]
CuBi	6,3	2,2	-0,20	[203]
Ti	3,3	1,2	0,015	[39]

# Capítulo 4

## Detalhamento experimental

Este capítulo dedica-se à apresentação detalhada dos procedimentos experimentais. As três primeiras seções abordarão os métodos de crescimento das heteroestruturas YIG/TMDs utilizadas na tese. A primeira seção descreve a fabricação do YIG por meio de pulverização catódica (*magnetron sputtering*), a segunda seção abordará o crescimento de filmes de diversos tipos de TMDs por meio da esfoliação mecânica automatizada, e a terceira seção discutirá o crescimento de monocamadas de MoS<sub>2</sub> por meio da técnica de deposição química em fase de vapor.

Na sequência, serão apresentados em detalhes os experimentos de ressonância ferromagnética, que foram empregados para medir as propriedades da dinâmica da magnetização e o bombeamento de spin. Esta parte incluirá uma explicação das diferenças entre os aparatos experimentais de guia de onda coplanar e cavidade ressonante, bem como os procedimentos de ajuste dos dados experimentais de acordo com os modelos teóricos descritos no Capítulo 2.

Nas seções subsequentes, apresentaremos de forma concisa, sem entrar a fundo nos detalhes das técnicas, a instrumentação utilizada para as medições de difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia de força atômica, microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica, espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoluminescência.

### 4.1 Fabricação do YIG por sputtering

Os filmes finos da granada de ítrio-ferro (Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, YIG) foram crescidos pelo método de pulverização catódica (*magnetron sputtering*). Devido à alta sensibilidade dos parâmetros magnéticos do material em relação à sua estrutura cristalina, são necessários diversos cuidados durante o processo de fabricação do YIG para garantir a qualidade do material, incluindo

uma etapa de litografia, para prevenir o crescimento do YIG nas bordas do substrato e evitar problemas de orientação cristalográfica.

Como ilustrado na Figura 4.1, o processo de fabricação do YIG contou com as seguintes sete etapas: (i) corte e preparo do substrato, (ii) revestimento com fotorresiste, (iii) fotolitografia, (iv) revelação do fotorresiste, (v) deposição por *magnetron sputtering*, (vi) remoção do fotorresiste (*lift off*) e (vii) tratamento térmico.

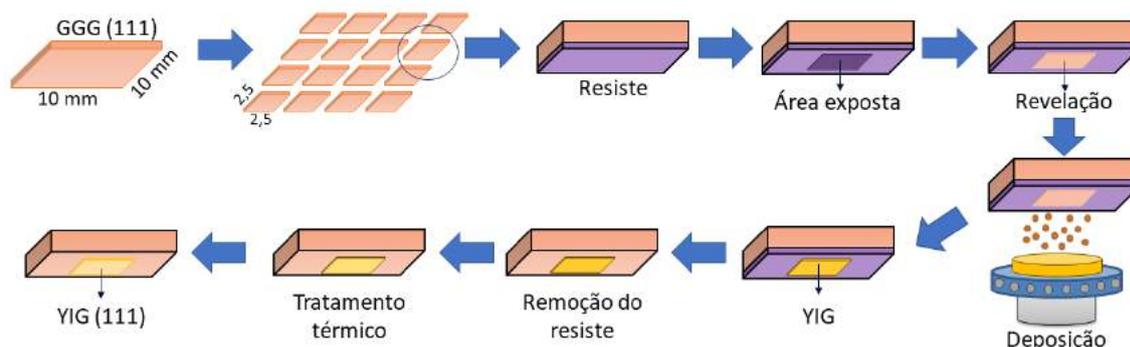


Figura 4.1 Diagrama esquemático da fabricação do YIG.

## Corte e preparo do substrato

O substrato utilizado para crescer o YIG foi a granada de gadolínio-gálio ( $Gd_3Ga_5O_{12}$ , GGG) adquirido na Macashew tecnologias *LTDA*. Cada substrato tem 0,5 mm de espessura,  $10 \times 10 \text{ mm}^2$  de área e orientação cristalográfica (111), com imprecisão no corte de  $0,3^\circ$  para a direção (211). A face em que será depositado o YIG é polida com rugosidade menor que 0,5 nm.

Cada substrato foi cortado em 16 pedaços iguais de aproximadamente  $2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$  cada, utilizando uma serra modelo 650 *Low speed diamond wheel saw*, da *South Bay Technology*, com disco de diamante modelo #50265-FH4, com 4 polegadas de diâmetro e espessura do corte 0,012 polegadas, com uma rotação nunca maior que 10 rpm. Previamente ao corte, o substrato foi colado em lâmina de vidro, pela parte polida, utilizando um fotorresiste AR-P 672.045 comercializado pela *Allresist GmbH*. Para ativação do fotorresiste, o substrato foi colocado em uma placa quente a  $150^\circ\text{C}$  durante 4 minutos.

Após o corte, o fotorresiste de cada pedaço é removido, separadamente, em banho ultrassônico (*Ultra Cleaner 800* da *Unic LTDA*) por 30 minutos em acetona ( $C_3H_6O$ ) P.A. 99,5% e mais 30 minutos em álcool isopropílico ( $C_3H_8O$ ) P.A.-A.C.S 99,5%. Por fim, os substratos são secados com ar comprimido seco para a perfeita limpeza da superfície de deposição do YIG. Esse procedimento de limpeza é necessário para evitar a contaminação

da superfície do substrato e é repetido após a deposição e previamente ao crescimento dos TMDs.

Para as amostras sem o processo de litografia, o corte do substrato é feito anteriormente ao processo de deposição. Por outro lado, para as amostras litografadas, o corte do substrato é feito após a deposição.

### Revestimento com fotorresiste

Após o preparo do substrato, ele é coberto com uma camada de fotorresiste, nesse processo foi utilizado o AR-P 3510 comercializado pela Allresist *GmbH*. São depositadas poucas gotas sobre o substrato, o que é suficiente para cobrir toda a superfície. Na sequência, o fotorresiste foi uniformizado por meio de uma alta rotação no valor de 8000 RPM por 1 minuto, fazendo uso de uma *spin coater* modelo WS-650Hzb-23NPPB-UD-3 da Laurell Technologies que dispõe de um adaptador para substratos menores que 1 mm<sup>2</sup>. Para ativação do fotorresiste, o substrato foi colocado em uma placa quente a 100 °C durante 1 minuto. Com esses parâmetros, a camada de fotorresiste sobre o substrato é de aproximadamente 1 μm. A rotação, o tempo de rotação, a temperatura da placa quente e o tempo de ativação do fotorresiste foram otimizados para deixar a camada polimérica uniforme. É válido ressaltar que esse procedimento deve ser feito em um ambiente com umidade menor que 60% e com luz amarela.

### Fotolitografia

Com o fotorresiste uniformemente depositado sobre o substrato e ativado termicamente, o polímero pode ser monomerizado quando exposto à luz, ou seja, apenas a parte exposta à luz será revelada (removida do substrato). Para a exposição do fotorresiste à luz, utilizou-se uma *laser writer* modelo Heidelberg μPG 101, que emprega um laser altamente focalizado com comprimento de onda de 633 nm e resolução crítica de 3 μm.

O padrão litografado na amostra, composto por quadrados de 1×1 mm<sup>2</sup>, foi criado usando o programa (*software*) de código aberto LibreCAD. Durante o processo de escrita com o laser, uma potência de 75% de 30 mW foi utilizada. Esse parâmetro é de suma importância no processo, uma vez que potências muito baixas podem não sensibilizar todo o fotorresiste, resultando na retenção de parte da camada exposta que deveria ser removida durante o processo de revelação no substrato. Por outro lado, uma dose excessivamente alta pode ocasionar imprecisões nas bordas.

Durante esse processo, as moléculas do fotorresiste que não foram expostas ao laser permanecem fortemente ligadas em longas cadeias poliméricas, enquanto a área exposta pelo laser tem suas cadeias quebradas.

## Revelação do fotorresiste

Após a etapa de litografia, a amostra exposta é submetida ao processo de revelação. Nessa fase, utilizou-se uma solução composta por uma proporção 1:1 de água destilada e o revelador AR300-47, que é recomendado para o fotorresiste empregado. Essa solução é colocada em um béquer, onde a amostra deve ser cuidadosamente imersa e mantida submersa por um período de 1 minuto. Após esse tempo, a amostra é imediatamente transferida para outro béquer contendo apenas água destilada no qual permanecerá durante 1 minuto para interromper o processo de revelação. Na sequência a amostra é secada com jatos bem suaves de ar comprimido.

Posteriormente ao processo de revelação, as partes do fotorresiste que não foram polimerizadas, ou seja, as áreas expostas à luz, se decompõem pela ação do revelador, deixando apenas o fotorresiste polimerizado, que não foi exposto à luz. Como resultado, a região que foi desenhada pela laser writer não contém mais fotorresiste. É recomendável realizar a revelação imediatamente após a etapa de litografia.

## Deposição por *magnetron sputtering*

Para o crescimento dos filmes finos utilizados nesse trabalho, foi empregada a técnica de deposição pelo método de pulverização catódica (*magnetron sputtering*). O equipamento utilizado foi um *ATC Flagship Series Sputtering Systems* comercializado pela *AJA international Inc.* Previamente a todas deposições, os alvos foram limpos pelo procedimento conhecido como *pré-sputtering*, que consiste em abrir o plasma de todos alvos para livrar as superfícies de quaisquer impurezas.

Após a introdução do substrato na câmara, ela é evacuada até uma pressão base nunca maior que  $9,0 \times 10^{-8}$  mTorr. Essa pressão base deve ser a menor possível para garantir boa qualidade do filme em relação a aspectos como pureza, baixa rugosidade, entre outros. Após a evacuação a câmara é preenchida com uma atmosfera de argônio, com uma pressão de 10 mTorr e um fluxo de 15 sccm.

As deposições foram feitas utilizando alvos de YIG com 50,8 mm de diâmetro com e purezas maiores que 99,99%. Os alvos foram mantidos a uma distância de 10 cm dos substratos. O YIG, por ser dielétrico, foi depositado utilizando uma fonte de radiofrequência

(RF) com potência de 75 W. Com esses parâmetros, a taxa de deposição do YIG foi de  $0,42 \text{ \AA s}^{-1}$ .

## Remoção do fotorresiste

O último estágio do processo de litografia envolve a remoção do fotorresiste, juntamente com a região indesejada do material depositado, no nosso caso, o YIG nas bordas do substrato. Essa etapa é realizada em um béquer utilizando acetona como solvente. Para facilitar o processo, a remoção do fotorresiste ocorre em um banho ultrassônico com duração de 20 segundos.

Como medida de precaução para evitar que qualquer fragmento de material volte a aderir ao substrato, é recomendado que o substrato esteja posicionado com a face depositada virada para baixo e em uma inclinação diagonal. Além disso, é crucial observar que o fotorresiste de cada substrato deve ser removido individualmente e que a acetona não pode ser reutilizada em processos subsequentes.

Todo o procedimento de litografia e limpeza foi feito dentro de uma capela classe 100 (menos de 3520 partículas maiores que  $0,5 \mu\text{m}$  por metro cúbico), localizada na sala limpa classe 1000 (menos de 35200 partículas maiores que  $0,5 \mu\text{m}$  por metro cúbico) do Labnano-CBPF.<sup>1</sup>

## Tratamento térmico

Após a deposição e litografia dos filmes finos de YIG, todas as amostras foram submetidas a um tratamento térmico fora da câmara de deposição, com o objetivo de obter uma estrutura monocristalina com orientação (111). Esse tratamento térmico foi realizado em uma atmosfera de oxigênio, com a finalidade de eliminar as vacâncias deste elemento na superfície dos filmes. Essas vacâncias podem ter sido geradas devido a uma possível falta de preservação da estequiometria durante o processo de deposição.

O tratamento térmico foi realizado no laboratório de fornos do CBPF, usando um sistema com atmosfera controlada por fluxo de gás, que estava acoplado a um forno tubular. O gás utilizado no processo foi fornecido a partir de um cilindro de oxigênio comprimido com uma pureza de 99,9999 %, atestado pela *Praxair Technology, Inc*, fornecedora do gás. Inicialmente, o gás passou por um rotâmetro 032-41-ST da *Aalborg Instruments and Controls, INC* que manteve o fluxo de oxigênio em  $70 \text{ ml min}^{-1}$ . Após passar pelo controlador de fluxo, o  $\text{O}_2$  foi injetado em um tubo de quartzo com 2 cm de diâmetro e 70 cm de comprimento,

<sup>1</sup>A sala limpa é recomendada, porém, com o devido cuidado de manipulação, é possível fazer a limpeza sem o uso dela.

completamente vedado, exceto pela saída de gás na coluna d'água, que funcionou como um regulador de pressão dentro do tubo. O tubo de quartzo, por sua vez, foi colocado dentro de um forno tubular *M Mini-Mite Tube Furnace C2*, comercializado pela *McQueen Laboratory Supply Company*. Durante o tratamento, as amostras foram dispostas sobre uma barquinha de alumina, que estava virada para baixo, com o objetivo de garantir a uniformidade do fluxo de gás na superfície das amostras.

O tratamento térmico foi conduzido em três etapas distintas. Na primeira etapa, houve uma rampa de aquecimento com duração de 2 horas, onde a temperatura do forno aumentou de forma linear desde a temperatura ambiente, que era de 30 °C, até atingir 800 °C. Na segunda etapa, a amostra foi mantida a uma temperatura constante de 800 °C por um período de 4 horas. Por fim, na terceira etapa, a amostra teve a sua temperatura reduzida de maneira linear durante 12 horas, até que a temperatura ambiente fosse alcançada.

É importante notar que, após o tratamento térmico, houve uma alteração na coloração da amostra. Ela passou de uma tonalidade amarela escura/marrom, parcialmente transparente, para uma coloração amarela clara/branca, tornando-se ainda mais transparente. A otimização dos parâmetros de tratamento térmico podem ser encontradas nas referências [131, 132].

## 4.2 Deposição química em fase de vapor

Para o crescimento de monocamadas de MoS<sub>2</sub> foi empregado um sistema de deposição química em fase de vapor à pressão atmosférica (APCVD) em uma atmosfera rica em enxofre. Na Figura 4.2 (a) é apresentada uma representação esquemática do sistema experimental utilizado, que dispõe de duas zonas de temperatura e fica localizado no laboratório Van de Graaff da PUC-Rio. O processo de crescimento ocorre dentro de um tubo de quartzo em um forno tubular responsável por determinar a temperatura na zona 1. Para criar a segunda zona de temperatura no tubo de quartzo, acopla-se um fio de Kanthal<sup>2</sup> na extremidade do tubo. A aplicação de uma corrente de aproximadamente 2,5 A ao fio de Kanthal permite atingir uma temperatura de 250°C na zona 2 do sistema.

Foram empregados dois cadinhos de alumina, posicionados dentro do tubo de quartzo, um em cada zona do forno. No cadinho da primeira zona, foi posicionado o precursor do molibdênio, neste caso foi utilizado 10 mg de MoO<sub>3</sub> na forma de pó, obtido através da Sigma-Aldrich, com uma pureza de 99,99%. No cadinho da segunda zona, foi colocado o precursor na forma de pó de enxofre. Utilizou-se 350 mg de enxofre em pó (Sigma-Aldrich, com 99,5% de pureza). A distância entre os dois cadinhos é de aproximadamente 25 cm.

---

<sup>2</sup>O Kanthal é uma liga de ferro-cromo-alumínio usada em uma ampla gama de aplicações de resistência e alta temperatura.

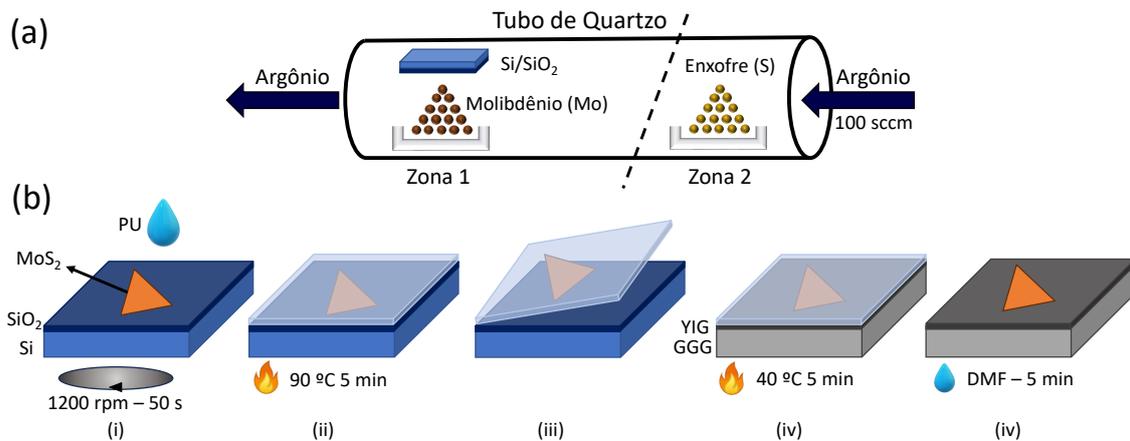


Figura 4.2 Em (a) é apresentado um diagrama esquemático para a síntese por CVD das monocamadas de  $\text{MoS}_2$ . Esse sistema é composto por um tubo de quartzo pelo qual flui um fluxo de argônio. Na zona 1 é posicionado sobre uma barquinha de alumina o precursor de molibdênio e o substrato. Na zona 2, também sobre uma barquinha de alumina, é posicionado o precursor de enxofre. Em (b) é apresentado um esquema do procedimento de transferência sem ataque químico utilizando poliuretano. Em (i) Aplicação de uma solução de poliuretano na amostra e revestimento por centrifugação. (ii) Aquecimento da amostra em uma chapa quente. (iii) Remoção da camada de poliuretano juntamente com os cristais do  $\text{MoS}_2$ . (iv) Transferência da camada de poliuretano com o  $\text{MoS}_2$  para o YIG e aquecimento da amostra em uma chapa quente. (v) Dissolução da camada de poliuretano usando DMF. Adaptado da referência [166].

Sobre o precursor da primeira zona, foi posicionado o substrato de  $\text{Si/SiO}_2$ , com a face polida voltada para baixo. Previamente, o substrato passou por um processo de limpeza. Esse processo começa com a imersão do substrato em acetona ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) P.A. 99,5% e a subsequente aplicação de ultrassom por 15 minutos, seguida de uma segunda etapa de ultrassom por 15 minutos em álcool isopropílico ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ ) P.A.-A.C.S 99,5%. Por fim, o substrato foi lavado com água destilada. É recomendável evitar a secagem do substrato com jatos de ar, uma vez que isso poderia resultar na aderência de pequenas partículas de sujeira à superfície.

Após posicionar os precursores e o substrato, inicia-se o fluxo de argônio dentro do tubo de quartzo com uma taxa constante de 100 sccm, mantendo-o assim durante todo o processo. Com o fluxo constante, a zona 1 é mantida a  $200^\circ\text{C}$  por 20 minutos, removendo assim o oxigênio e outras possíveis fontes de contaminação do ar. Após esse período, é aplicada uma rampa de aquecimento de  $33^\circ\text{C}/\text{min}$  até que a temperatura na zona 1 alcance  $850^\circ\text{C}$ . Simultaneamente, a temperatura na zona 2 é elevada para  $250^\circ\text{C}$ . Nessas condições se inicia a nucleação e crescimento das monocamadas de  $\text{MoS}_2$ . Essas temperaturas devem ser mantidas por um período de 15 a 25 minutos, dependendo do tamanho desejado para o

crystal. O tamanho dos cristais está diretamente relacionado ao tempo de crescimento. Ao final do crescimento, o forno deve ser resfriado por inércia térmica para evitar possíveis fraturas nos cristais. Para obter mais detalhes sobre a síntese, consulte a referência [171].

Após o crescimento em substrato de silício, as monocamadas de MoS<sub>2</sub> precisam ser transferidas para o YIG. É importante ressaltar que o crescimento direto no YIG por meio deste método é inviável, devido às altas temperaturas necessárias para crescer o MoS<sub>2</sub> que afetariam irreversivelmente as propriedades magnéticas do YIG que somente são obtidas com uma variação muito cuidadosa da temperatura que não é compatível com a síntese do MoS<sub>2</sub>.

O processo de transferência utilizado é conhecido por ser um procedimento sem ataque químico, não causando alterações tanto no MoS<sub>2</sub> quanto no YIG. Ele envolve o uso de um polímero para remover o MoS<sub>2</sub> do substrato de silício e transferi-lo para o YIG. Este processo é detalhado na Figura 4.2 (b). Primeiramente, o substrato SiO<sub>2</sub>/Si é colocado em um *spin coater*, sendo utilizado o modelo WS-650Hzb-23NPPB-UD-3 da Laurell Technologies. Uma fita adesiva é fixada em um dos cantos do substrato de SiO<sub>2</sub>/Si para facilitar a posterior remoção do polímero. O polímero utilizado é o poliuretano (PU, Elastollan R 1185 A, TPU), adquirido da BASF Polyurethanes. Para preparar uma solução concentrada de poliuretano, dissolve-se 1 g de poliuretano em 15 mL de N-dimetilformamida (DMF) e a mistura é agitada por 24 horas utilizando um agitador magnético.

O processo de transferência começa com a deposição de algumas gotas da solução de poliuretano sobre as amostras recém-crescidas de MoS<sub>2</sub>, o suficiente para cobrir o substrato. Enquanto a solução é adicionada, o substrato gira a uma velocidade angular de 1200 rpm. Esse processo de rotação dura 50 segundos para uniformizar o filme de poliuretano, que atinge uma espessura de aproximadamente 80 nm na superfície do substrato, como mostrado em (i). Na etapa (ii) do processo, a amostra é aquecida em uma chapa quente a 90 °C por 5 minutos. O poliuretano é adesivo e forma ligações de alta resistência com os cristais 2D de MoS<sub>2</sub> após a secagem facilitada pelo aquecimento. Em seguida, a camada de poliuretano, juntamente com os cristais de MoS<sub>2</sub>, é removida do substrato com o auxílio de pinças, conforme mostrado na etapa (iii). A camada de poliuretano é então transferida para o YIG na etapa e aquecida novamente em uma chapa quente a 40 °C por 5 minutos (iv). Por fim, a camada de poliuretano é submersa em DMF por 5 minutos, resultando na transferência dos cristais de MoS<sub>2</sub> para o YIG na etapa (v). Mais detalhes sobre a transferência dos TMDs do substrato de Si/SiO<sub>2</sub> para o YIG podem ser obtidas na referência [172].

### 4.3 Esfoliação mecânica automatizada

O método de esfoliação mecânica automatizada é fundamentado na utilização de uma máquina de controle numérico computadorizado (CNC), modelo *CNC Router 3020 Classic 3*, que foi adaptada para permitir a esfoliação controlada de TMDs sobre o substrato de interesse. Foram utilizados como precursores os TMDs na sua forma de pó, sulfeto de molibdênio (IV) (69860-100G), seleneto de molibdênio (IV) (778087-5G), sulfeto de tungstênio (IV) (243639-50G) e sulfeto de titânio (IV) (333492-10G), todos adquiridos da Sigma-Aldrich com 99,9% de pureza. Esta abordagem é ilustrada na Figura 4.3.

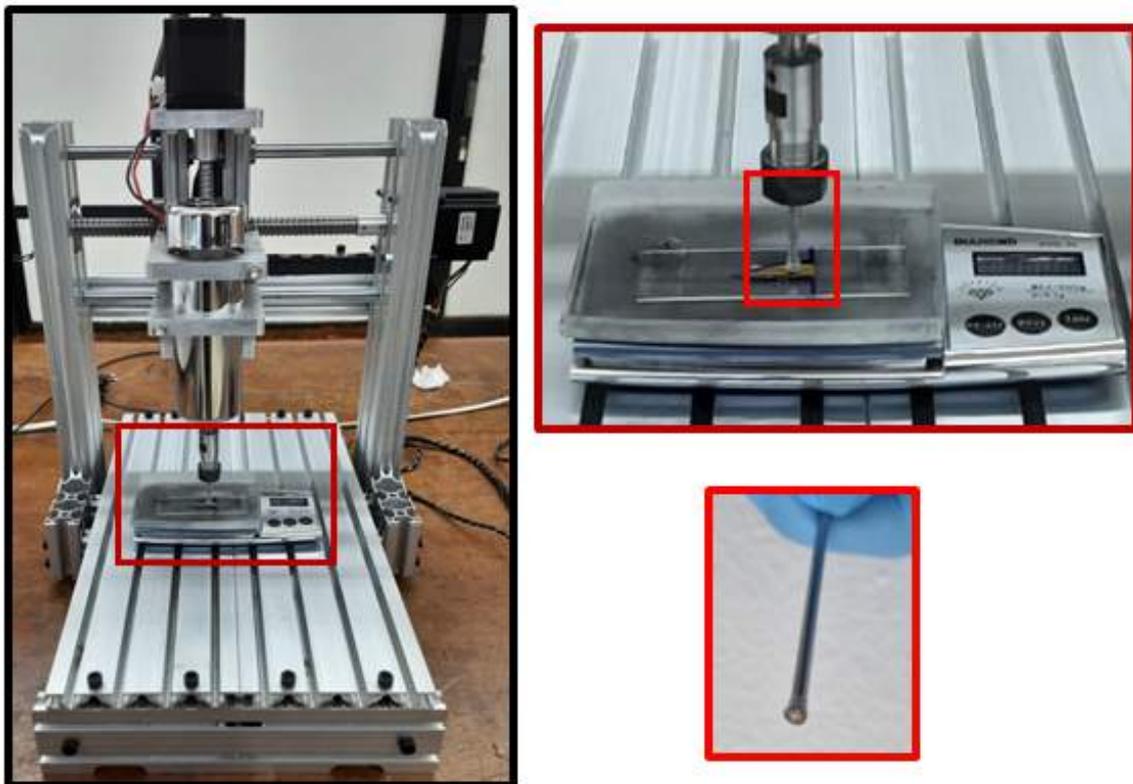


Figura 4.3 Sistema de deposição dos TMDs por esfoliação mecânica automatizada. À esquerda uma fotografia de todo o sistema com a máquina de controle numérico computadorizado (CNC) acoplada a um dispositivo piezoelétrico que funciona como uma balança de precisão. No detalhe à direita, a ponta recoberta com o polímero polidimetilsiloxano (PDMS) e uma lâmina de vidro como exemplo de substrato.

Uma das modificações cruciais realizadas na CNC envolve o revestimento da ponta da máquina com um polímero maleável, o polidimetilsiloxano (PDMS), conforme demonstrado no detalhe em vermelho da Figura 4.3. O PDMS desempenha um papel crucial neste processo, atuando como uma espécie de "almofada" para o precursor, permitindo que

este adira ao polímero. A extremidade da CNC, que está revestida com PDMS, é então cuidadosamente pressionada contra um precursor em pó do TMD. Com o pó firmemente aderido à ponta da CNC, esta age como uma plataforma de escrita bidimensional (XY), realizando a esfoliação mecânica do TMD e depositando-o ao longo de um trajeto específico, controlado pela CNC, facilitando assim a deposição.

Para garantir uma deposição extremamente uniforme, a CNC está equipada com um sensor piezoelétrico acoplado a ela. Este sensor desempenha um papel fundamental, uma vez que o substrato é posicionado sobre ele, permitindo o controle preciso da altura e da pressão exercida ao longo do eixo z. Esta combinação de CNC e sensor piezoelétrico viabiliza a deposição de filmes finos de TMD em grandes áreas e sem causar danos à superfície do substrato, além de proporcionar o controle sobre a rugosidade dos TMDs. É importante ressaltar que, devido à litografia da granada de ítrio-ferro (YIG) no centro do substrato da granada de gadolínio-gálio (GGG), quaisquer bordas e potenciais defeitos nos TMDs estão estrategicamente localizados fora da região onde o YIG foi depositado. Isso contribui para a integridade e qualidade do processo de deposição, assegurando que o YIG permaneça livre de contaminações e imperfeições.

A espessura do filme é sensivelmente influenciada por dois fatores-chave: a velocidade de varredura da deposição e, sobretudo, ao número de exfoliações do material sobre a superfície do substrato. Como resultado, essa abordagem se destaca pela sua capacidade de obter espessuras específicas, simplesmente ajustando o número de exfoliações realizadas. Adicionalmente, o controle da rugosidade e da homogeneidade do filme é obtido ao ajustar a pressão exercida pela ponta de deposição sobre o substrato, destacando a importância do componente piezoelétrico nesta configuração. Essa capacidade permite a produção de filmes com uma rugosidade reduzida, um atributo altamente desejável quando se pretende estudar efeitos interfaciais.

Esse processo demonstra uma alta versatilidade, podendo ser facilmente adaptado para deposição de qualquer TMD sobre virtualmente quaisquer substratos, tais como vidro, GGG, YIG, ou substratos flexíveis como plásticos e ITO. Além disso, sua alta reprodutibilidade e controle das propriedades dos filmes são alcançados através de um ajuste cuidadoso dos parâmetros no sistema de deposição, conforme será detalhado na Seção 5.4.

O processo de esfoliação ocorre em decorrência da força de van der Waals que acopla as camadas dos TMDs. No entanto, é crucial destacar que o método empregado neste estudo difere substancialmente da esfoliação convencional em vários aspectos fundamentais. A esfoliação mecânica convencional, também referida como micro-esfoliação mecânica, implica a aplicação de forças mecânicas de pequena magnitude durante o processo de esfoliação. No contexto dos TMDs bidimensionais, essa técnica visa a romper as forças de

van der Waals que mantêm unidas as camadas adjacentes do material, através da aplicação de força mecânica usando uma fita adesiva. Quando a força de adesão da fita excede a força de van der Waals entre as camadas, ocorre a separação de parte do material. O método convencional, por sua vez, traz consigo algumas desvantagens intrínsecas. Em grande parte das situações, é comum que uma única camada ou um conjunto de camadas permaneça firmemente aderido ao cristal volumétrico dos TMDs. Além disso, os cristais resultantes da esfoliação são notavelmente diminutos, o que restringe consideravelmente sua utilidade em uma ampla gama de aplicações práticas.

Por outro lado, a técnica desenvolvida neste estudo utiliza o pó do material de van der Waals (vdW) como precursor, em contraposição aos cristais empregados no método convencional. Além disso, o processo de esfoliação é conduzido por meio da fricção entre a almofada de deposição revestida com o pó do material de vdW e o substrato, no lugar da fita adesiva, acarretando em maior uniformidade e controlabilidade da área. Além disso, a automatização do processo confere a capacidade de produzir filmes em grandes áreas e de maneira rápida e barata, evidenciando a vantagem da escalabilidade.

## 4.4 Ressonância ferromagnética

Materiais magnéticos têm sua dinâmica da magnetização regida pela equação de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) (eq. 2.40). Quando submetidos a um campo magnético externo e excitados por uma radiofrequência (RF), eles podem entrar em ressonância se a relação de Kittel ( $h\nu = \omega_{\text{RF}} = g\mu_B H_{\text{res}}$ ) for satisfeita. Essa relação é frequentemente observada quando esses materiais são expostos a campos magnéticos da ordem de poucos kOe e excitados por uma RF com frequência na faixa de 1 a 40 GHz. Na condição de ressonância, o sistema absorverá uma fração da intensidade da RF que o excita. Portanto, um experimento de ressonância ferromagnética (FMR) pode ser conduzido de duas maneiras distintas: variando o campo magnético aplicado ou a frequência da RF, conforme detalhado na Seção 2.7.

Neste estudo, optou-se por fixar a frequência da RF ( $\omega_{\text{RF}}$ ) enquanto se varia a amplitude do campo magnético contínuo (DC) aplicado ( $H_0$ ) em torno do valor de campo de ressonância ( $H_{\text{res}}$ ). Simultaneamente, mede-se a intensidade da RF absorvida. Isso culmina no espectro de FMR representado através do gráfico da intensidade absorvida em função do campo magnético aplicado para uma determinada frequência. A escolha dessa abordagem se fundamenta na maior relação sinal-ruído.

## Configuração experimental

As medidas de ressonância ferromagnética foram conduzidas utilizando dois equipamentos com configurações ligeiramente distintas. O primeiro equipamento é um FMR, no qual a amostra é posicionada sobre um guia de onda coplanar. Este equipamento está situado no laboratório de magneto-óptica do CBPF e foi desenvolvido e montado internamente no próprio laboratório. Visando uma melhor descrição dos experimentos, e tendo em vista que esse equipamento não é comercial, uma descrição dos modelos dos principais componentes do equipamento é fornecida no Apêndice B.

O segundo equipamento é um FMR<sup>3</sup> comercial, modelo *EPR ESP 300E* da *Bruker*. Neste caso, a amostra é posicionada dentro de uma cavidade ressonante. Este equipamento está localizado no laboratório de ressonância paramagnética eletrônica do CBPF.

A configuração experimental desses dois equipamentos é semelhante e um diagrama destes experimentos é ilustrado na Figura 4.4. Um computador desempenha o controle das várias partes do sistema, incluindo a fonte de corrente contínua (DC) que alimenta o eletroímã para gerar o campo  $H_0$ , o gerador de radiofrequência (RF) responsável pela geração da onda RF, e o gerador de funções, que gera uma corrente alternada (AC) para alimentar a bobina de modulação. Esta última, por sua vez, gera um campo magnético alternado de modulação ( $H_{mod}$ ). Durante as medições, a frequência da RF é mantida constante em um valor específico ( $\omega_{RF}$ ), enquanto o campo magnético contínuo ( $H_0$ ) gerado pelo eletroímã é gradualmente variado. Quando o campo aplicado se aproxima do campo de ressonância da amostra ( $H_{res}$ ), a condição de Kittel é satisfeita, resultando na ressonância da amostra e na absorção de uma parte da energia da RF. A RF não absorvida pela amostra é direcionada ao diodo retificador, permitindo, em seguida, sua leitura pelo amplificador *lock-in* analógico. O sinal resultante é convertido em formato digital por meio de um conversor analógico-digital (DAC) e, finalmente, é registrado e armazenado no mesmo computador que controla todo o sistema experimental.

Um exemplo ilustrativo de um espectro de FMR obtido a partir desses sistemas é apresentado na Figura 4.5. Este exemplo específico foi adquirido na configuração de guia de onda, onde a frequência da RF foi mantida constante em 8,0 GHz.

Como explicado anteriormente na Seção 2.7, a absorção da radiofrequência pelo sistema, quando este está em ressonância, pode ser relacionada à susceptibilidade magnética AC e, por consequência, ao amortecimento de Gilbert e a magnetização efetiva através da Equação 2.52. Observando que a largura de linha do espectro de FMR será  $\Delta H = \frac{\alpha\omega}{\gamma}$  e que o campo de ressonância corresponderá a  $H_{res} = \frac{\omega}{\gamma}$ .

<sup>3</sup>Na verdade é um equipamento de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) que também pode ser empregado para medir FMR.

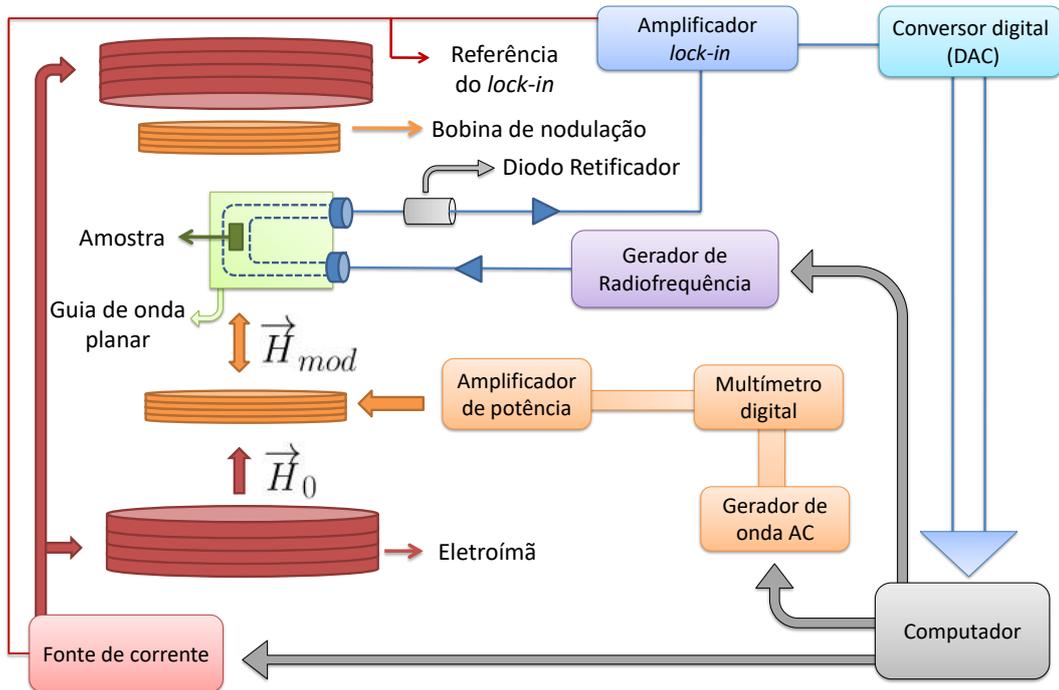


Figura 4.4 Diagrama do experimento de FMR. Em vermelho, estão representados os eletroímã e a fonte de corrente que o alimenta. Em laranja, estão representadas as bobinas de Helmholtz que geram o campo magnético AC que servem para modular o campo e os equipamentos utilizados para alimentá-la. Em verde escuro, está representada a amostra, enquanto, em verde claro está representada a guia de onda (ou, alternativamente, a cavidade ressonante). O gerador de RF está representado em lilás. O amplificador *lock-in* e o conversor digital estão representados em azul e azul claro, respectivamente. Por fim, em cinza, está representado o computador que controla o sistema e armazena os resultados.

A introdução da modulação por campo magnético AC, que é empregada para aprimorar a relação sinal-ruído, tem o efeito de modificar o sinal medido. Portanto, os resultados das medidas dos espectros de FMR, como ilustrado na Figura 4.5, podem ser ajustados utilizando duas curvas lorentzianas distintas: uma simétrica e outra antissimétrica. Dessa forma, o espectro de FMR obtido com a modulação em campo magnético pode ser ajustado utilizando a equação [103, 131]:

$$V = \frac{H_{ac}}{\Delta H_0} \left[ 2V_s \frac{\frac{H_0 - H_{res}}{\Delta H}}{\left( \frac{1 + (H_0 - H_u)^2}{(\Delta H)^2} \right)^2} + V_a \left[ \left( \frac{\frac{H_0 - H_{res}}{\Delta H}}{\frac{1 + (H_0 - H_u)^2}{(\Delta H)^2}} \right)^2 - \left( \frac{(\Delta H)^2}{1 + (H_0 - H_u)^2} \right)^2 \right] \right] \quad (4.1)$$

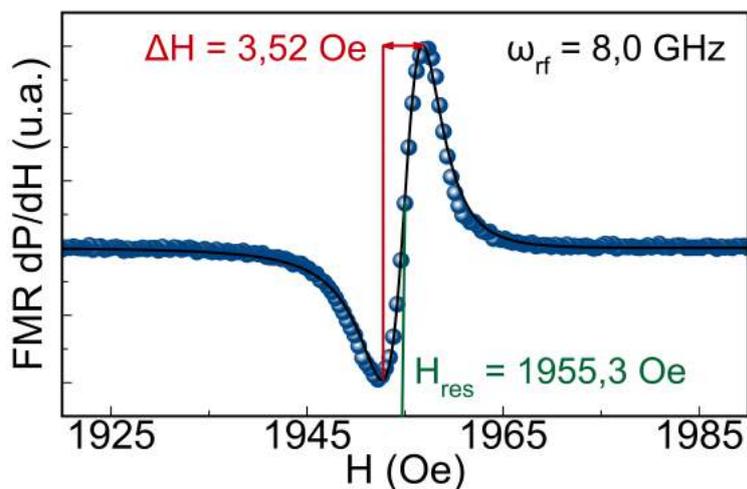


Figura 4.5 Curva da derivada da potência absorvida em função do campo magnético aplicado para frequência da RF de 8,0 GHz obtida em uma amostra de YIG. As esferas azuis representam os dados experimentais enquanto a curva preta representa o ajuste da Equação 4.1. Os parâmetros obtidos através deste ajuste foram, a largura de linha ( $\Delta H$ ), em vermelho, com um valor de 3,52 Oe e o campo de ressonância ( $H_{res}$ ), em verde, com um valor de 1955,3 Oe.

onde  $H_0$  é o campo magnético aplicado,  $H_u$  é o campo efetivo de anisotropia magnética do filme fino,  $\Delta H$  é a largura de linha,  $H_{res}$  é o campo de ressonância e  $V_a$  e  $V_s$ , são as amplitudes das funções antissimétrica e simétrica, respectivamente.

Através do ajuste utilizando a equação 4.1, é possível determinar dois parâmetros: a largura de linha de ressonância e o campo de ressonância. Esses dois parâmetros desempenham um papel crucial na obtenção do amortecimento de Gilbert, da magnetização efetiva e da razão giromagnética. No exemplo específico apresentado na Figura 4.5, o ajuste utilizando a Equação 4.1, foi possível obter a largura de linha de ressonância com um valor de 3,52 Oe e um campo de ressonância com um valor de 1955,3 Oe. Este espectro é similar para as duas configurações, contudo, algumas características podem ser distintas a depender dos limites e dos parâmetros dos experimentos, que serão pontuados na sequência.

### Cavidade ressonante

No experimento realizado com a cavidade ressonante, é empregada uma guia de onda de seção retangular para transmitir a RF até uma cavidade ressonante que opera em uma frequência fixa, nesse caso, a banda X com uma frequência de aproximadamente 9,8 GHz. É importante notar que nesse tipo de equipamento não é possível variar a frequência da RF, o que limita a medição do FMR a essa frequência específica.

Devido a essa limitação, torna-se mais desafiador e menos preciso extrair parâmetros relacionados à dinâmica da magnetização, como o amortecimento de Gilbert e o fator giromagnético, bem como a anisotropia e a magnetização de saturação, a partir de somente uma curva de FMR.

Uma das principais distinções entre os dois aparatos experimentais reside na região da amostra que é sondada. Na cavidade ressonante, toda a cavidade, que possui alguns centímetros cúbicos de volume, está sujeita à RF, resultando na excitação de toda a amostra. Além disso, devido à natureza ressonante da cavidade, a RF dentro dela e a absorção pela amostra são maximizadas, o que amplifica significativamente o sinal detectado.

Outra característica notável desse equipamento é a capacidade de variar rapidamente o campo magnético aplicado, em comparação ao FMR com guia de onda. Isso se traduz em um tempo de medição mais curto, onde um espectro de FMR pode ser adquirido em aproximadamente 1 minuto. Essa característica é vantajosa quando a intenção é medir o FMR ou realizar o bombeamento de spin enquanto se altera alguma condição externa, como a temperatura ou, como no caso deste trabalho, a incidência de luz.

Além disso, a capacidade de variar o campo magnético em incrementos muito pequenos torna possível observar com grande precisão as variações sutis nos valores da largura de linha dos espectros de FMR. Essa sensibilidade é valiosa para a análise de pequenas mudanças nos parâmetros magnéticos da amostra.<sup>4</sup>

### **Cavidade ressonante com luz**

Foram realizadas medidas de ressonância ferromagnética na configuração de cavidade ressonante utilizando lasers para excitar estados eletrônicos das amostras. Para conduzir essas medições, foi adaptado um caminho óptico que incorporou um laser e um espelho parcialmente refletor, cuja capacidade de refletir a luz do laser era determinada pelo ângulo de rotação do espelho. No lado esquerdo da Figura 4.6 é apresentado um esquema ilustrativo da configuração experimental com o uso de luz, enquanto à direita, apresenta-se uma fotografia do experimento.

No decorrer deste experimento, foram empregados três lasers distintos. Em particular, um laser violeta, com comprimento de onda de 405 nm, o que corresponde a uma energia de 3,06 eV, sendo capaz de gerar uma potência máxima de 50 mW. Adicionalmente, um laser verde, cujo comprimento de onda era de 532 nm, equivalente a uma energia de 2,33 eV, e uma potência máxima de 20 mW. Por fim, um laser vermelho, de 650 nm de comprimento de onda, associado a uma energia de 1,91 eV e uma potência máxima de 10 mW.

<sup>4</sup>Duas outras vantagens da utilização da cavidade que não serão exploradas neste trabalho são: (i) medir o FMR em função do ângulo e (ii) colocar a amostra numa posição de máximo de  $H_{RF}$  e mínimo de  $e_{RF}$ .

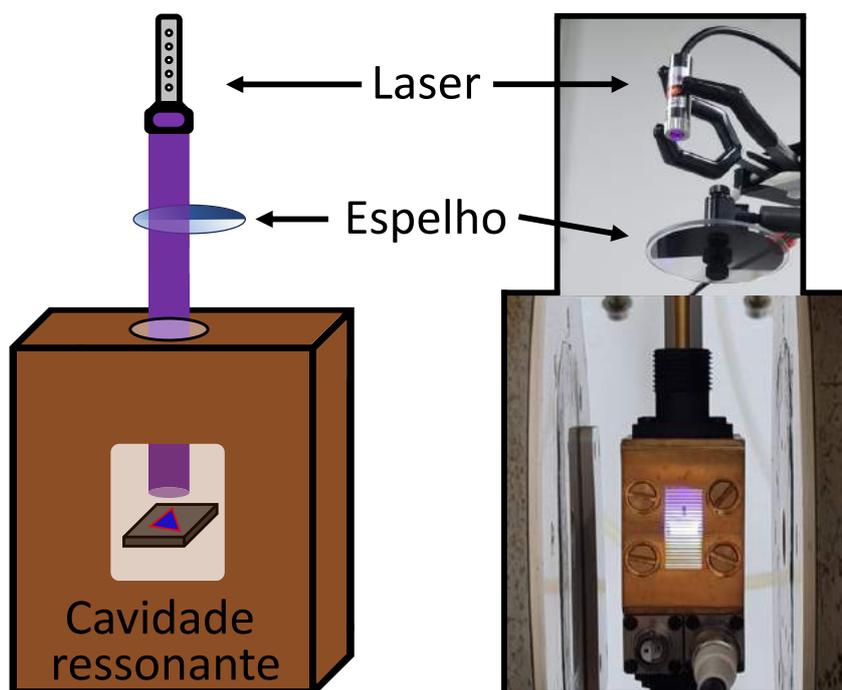


Figura 4.6 Configuração experimental do FMR com cavidade ressonante com excitação luminosa.

É importante ressaltar que a incidência de cada laser ocorria de forma perpendicular à amostra durante todo o procedimento experimental. Além disso, a intensidade dos lasers era cuidadosamente medida antes e após cada medida experimental, utilizando um fotodetector, modelo Power Meter 843-R da marca Newport. Adicionalmente, durante todo o experimento, a temperatura da amostra e da cavidade foram monitoradas.

### Guia de onda coplanar

Na configuração de guia de onda coplanar, que é apresentada na Figura 4.7, a RF é conduzida até a amostra por meio de uma guia de onda coplanar com aterramentos laterais. Esta linha de transmissão possui uma grande largura de banda, permitindo a transmissão de RF com frequências entre 1 e 20 GHz. Portanto, essa configuração oferece a flexibilidade de medir o FMR em várias frequências distintas.

Nesta guia de onda, a RF é transmitida no plano de uma placa entre dois aterramentos laterais com aproximadamente 0,7 mm de largura (ver Figura 4.7 (d)). Considerando que as amostras possuem uma área de 1 mm<sup>2</sup>, nem toda a amostra está sujeita à RF, uma vez que parte dela fica fora da área efetivamente excitada pela RF.

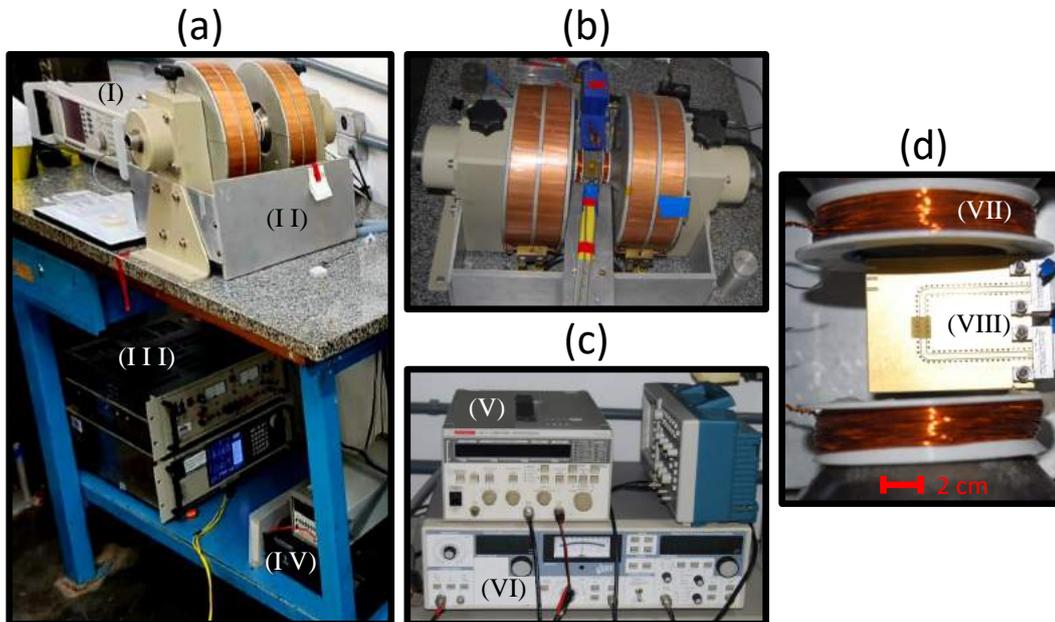


Figura 4.7 Experimento de ressonância ferromagnética com guia de onda coplanar. Em (a) é apresentado uma fotografia do experimento onde é possível observar a fonte de radiofrequência (I), o eletroímã (II), as fontes de corrente (III) e o amplificador de potência e o multímetro digital (IV). Em (c) é possível observar o gerador de função (V) e o amplificador *lock-in* (VI) que compõem o sistema. Em (b) é apresentada uma visão lateral do eletroímã onde ficam situados as bobinas de modulação (VII) e a guia de onda coplanar (VIII), que são apresentados em mais detalhes em (d). A barra de escalas em vermelho é de 2 cm.

A configuração da fonte de corrente e a disposição das bobinas, conforme detalhado no Apêndice B, permitem a aplicação de campos magnéticos de até 8,5 kOe com incrementos de campo magnético nunca menores que 0,38 Oe. No contexto deste estudo, a metodologia adotada consistiu em realizar medições de 1 até 18 GHz, com uma variação de 0,5 GHz entre as frequências medidas. Isso resulta em um total de 35 medições de ressonância ferromagnética, cobrindo uma faixa significativa de frequências. Embora o intervalo de variação do campo magnético deste sistema seja significativamente maior em comparação com o sistema de cavidade ressonante, resultando em um espectro com menos pontos, a obtenção de um número tão elevado de espectros de FMR em diferentes frequências se traduz em uma determinação mais precisa das propriedades magnéticas das amostras.

No aparato da guia de onda, cada ponto de medido requer alguns segundos, considerando o tempo de aquisição e as mudanças na corrente elétrica da bobina e, conseqüentemente, no campo magnético. Também deve ser considerado que a grande variação do campo de ressonância do YIG com a mudança de frequência torna necessário realizar varreduras em um amplo intervalo de campo magnético. Além disso, a estreita largura de linha do YIG também

impõe a necessidade de variar o campo magnético com o menor intervalo possível entre valores de campo magnético. Todos esses fatores somados a uma quantidade substancial de espectros de FMR adquiridos no aparato da guia de onda torna-se um desafio devido ao tempo necessário para cada medição.

Diante dessas dificuldades, a solução adotada foi utilizar a menor variação no campo magnético somente na região da ressonância. No entanto, essa abordagem requer a localização da ressonância antes de iniciar a medição com um passo mais estreito nessa região específica. Para automatizar tanto a busca pela ressonância quanto a redução do passo na região de interesse, foi desenvolvido um programa em Python, que se encontra no Apêndice B. Esse programa localiza a ressonância para cada frequência e reduz o passo em campo magnético apenas nessa região. Essa automatização permitiu que a obtenção de cada espectro de FMR em uma dada frequência dure aproximadamente 20 minutos.

Todos os espectros de FMR obtidos foram ajustadas com a Equação 4.1. A partir desses ajustes, foram obtidos os parâmetros de larguras de linha ( $\Delta H$ ) e campos de ressonância ( $H_{\text{res}}$ ) para cada uma das 35 frequências fixadas da RF ( $\omega_{\text{RF}}$ ).

A partir dos valores obtidos das larguras de linha ( $\Delta H$ ) em função das frequências da RF utilizadas ( $\omega_{\text{RF}}$ ) podemos ajustar esses dados experimentais pela expressão 4.2:

$$\Delta H = \frac{\alpha}{|\gamma|} \omega_{\text{RF}} + \Delta H_k \quad (4.2)$$

onde  $\Delta H_k$  leva em conta tanto a anisotropia efetiva do sistema de medidas como o acoplamento entre o filme e a guia de onda utilizada e  $|\gamma| = 2,802 \text{ MHz Oe}^{-1}$  para o caso do elétron livre.

Um exemplo deste ajuste é mostrado na Figura 4.8 (a), onde os dados experimentais são obtidos através do ajuste das curvas pela Equação 4.1 e em vermelho o ajuste destes pontos utilizando a Equação 4.8. A partir deste ajuste, é fácil obter o valor do amortecimento de Gilbert ( $\alpha$ ), que para essa amostra representativa foi de  $1,28 \times 10^{-3}$ .

Conhecendo os valores da frequência da RF aplicada e os campos de ressonância ( $H_{\text{res}}$ ) obtidos dos ajustes dos espectros de FMR, pode-se utilizar a equação de Kittel (4.3):

$$\omega_{\text{RF}} = |\gamma_{\text{eff}}| \sqrt{[H_{\text{res}}][H_{\text{res}} + 4\pi M_{\text{eff}}]} \quad (4.3)$$

para ajustar esses dados e obter os valores da razão giromagnética efetiva ( $|\gamma_{\text{eff}}|$ ) e da magnetização efetiva ( $M_{\text{eff}}$ ).

Um exemplo dessa análise é mostrado na Figura 4.8 (b), onde em azul estão os pontos relacionando  $\omega_{\text{RF}}$  com  $H_{\text{res}}$  e em vermelho o ajuste desses pontos para a equação de Kittel.

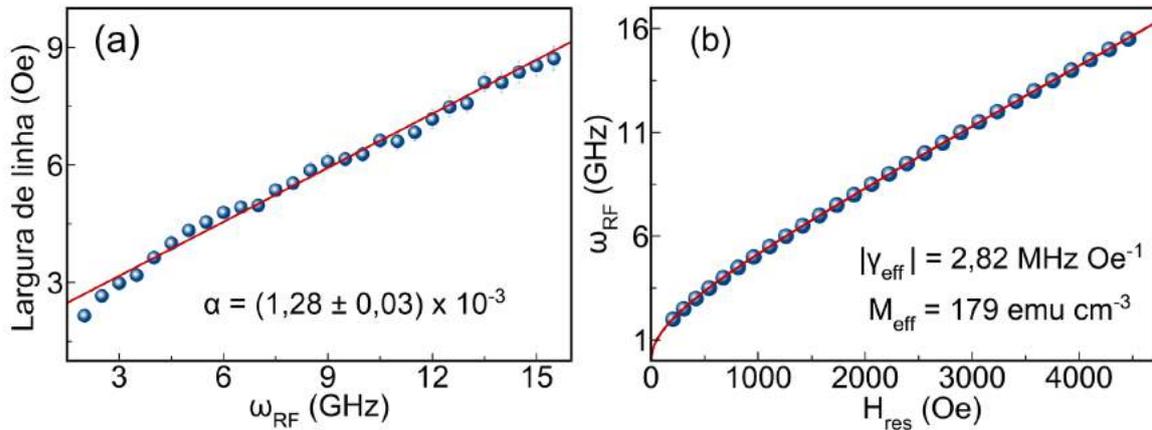


Figura 4.8 Em (a), é apresentada a curva da largura de linha em função das frequências de ressonâncias fixadas durante as medidas de FMR. Em azul, os dados experimentais obtidos através do ajuste das curvas pela Equação 4.1 e em vermelho o ajuste destes pontos utilizando a Equação 4.8. Em (b), é apresentada a curva da frequência da RF utilizada na medida do espectro ( $\omega_{RF}$ ) em função do campo de ressonância  $H_{res}$ . Em azul, os dados experimentais obtidos através do ajuste das curvas de FMR e em vermelho o ajuste dos dados utilizando a equação de Kittel.

A partir deste ajuste, é possível obter os valores para  $|\gamma_{eff}| = 2,82 \text{ MHz Oe}^{-1}$  e  $M_{eff} = 179 \text{ emu cm}^{-3}$ .

## 4.5 Bombeamento de spin

A medida de bombeamento de spin consiste na diferença entre o amortecimento de Gilbert, como mensurado pela ressonância ferromagnética, do sistema antes e após o acoplamento do material ferromagnético, neste caso o YIG, com o material no qual a corrente de spins será injetada, no contexto deste estudo os TMDs. O amortecimento de Gilbert engloba todos os mecanismos (intrínsecos e extrínsecos) que contribuem para o amortecimento da precessão da magnetização do material ferromagnético, sendo assim, quando acoplamos os TMDs ao YIG o amortecimento do YIG puro será acrescido pelos novos mecanismos de dissipação que ocorrem através do bombeamento de spin.

Diversas abordagens são empregadas para relatar o fenômeno do bombeamento de spin, sendo as mais comuns detalhadas a seguir. A primeira delas consiste em mensurar o aumento na largura de linha ( $\Delta H_{FM/NM} - \Delta H_{FM}$ ). De forma gráfica, essa representação é apresentada na Figura 4.9 (a), onde se observa que a largura de linha de ressonância aumentou de 2,68 Oe, representada em azul, no caso do YIG puro, para 3,65 Oe, representada em vermelho, quando o TMD foi acoplado ao YIG.

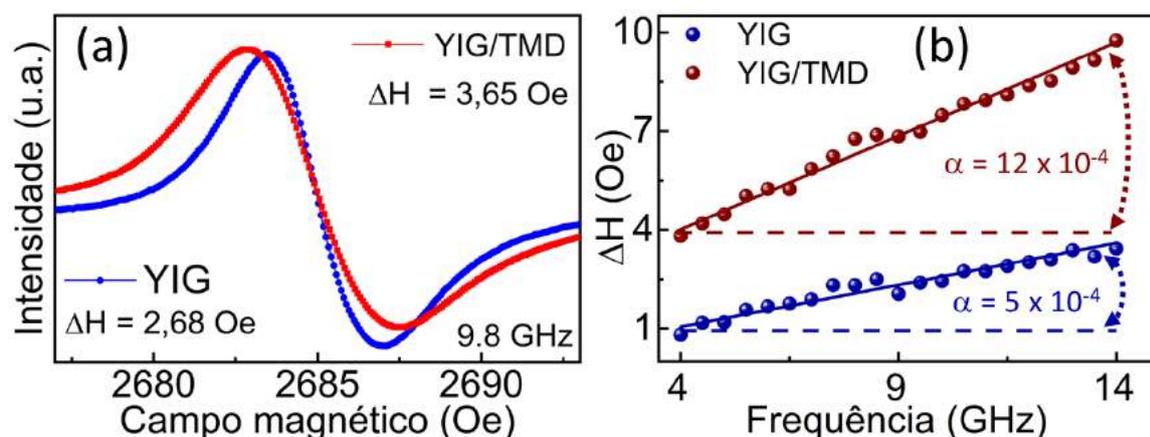


Figura 4.9 Ajustes para obter o bombeamento de spin. Em (a) é apresentado duas curvas de FMR, em azul a do YIG desacoplado e em vermelho a da heteroestrutura YIG/MoS<sub>2</sub>. O aumento da largura de linha de ressonância está relacionado ao bombeamento de spin. Em (b) é apresentado a dependência da largura de linha com a frequência de excitação da RF. O aumento do coeficiente angular das retas que ajustam esses pontos está relacionada com o bombeamento de spin.

A segunda maneira de relatar o bombeamento de spin envolve a avaliação do aumento no amortecimento de Gilbert ( $\alpha_{sp} = \alpha_{FM/NM} - \alpha_{FM}$ ), conforme descrito na Equação 2.68. Geralmente, essa abordagem é empregada quando o equipamento de FMR é capaz de medir a ressonância em várias frequências de excitação. Na Figura 4.9 (b) é apresentado um exemplo deste aumento no amortecimento de Gilbert, no qual o YIG puro exibiu um amortecimento de Gilbert de  $5 \times 10^{-4}$ , e após ser acoplado ao TMD, passou a apresentar um amortecimento de Gilbert de  $12 \times 10^{-4}$  resultando em um  $\alpha_{sp} = 7 \times 10^{-4}$ . Uma forma relativamente simples de identificar esse aumento é observando a inclinação das curvas. Visto que o amortecimento de Gilbert está diretamente relacionado à inclinação da reta que melhor se ajusta aos dados experimentais da largura de linha em função da frequência de excitação de FMR, um aumento nessa inclinação indica a ocorrência do bombeamento de spin.

É importante notar que essas duas formas de representar o bombeamento de spin não levam em consideração as propriedades magnéticas do material que injeta a corrente de spins, tornando-as ideais para comparações entre materiais iguais. No entanto, quando se deseja realizar comparações entre diferentes materiais ferromagnéticos, é comum utilizar grandezas como a condutância mista de spins, conforme descrita na Equação 2.69, que possui unidade de comprimento. Como pode ser observado, esta equação incorpora tanto o  $\alpha_{sp}$  quanto a espessura e a magnetização efetiva do material, tornando-a mais apropriada para análises comparativas entre diversos materiais ferromagnéticos.

Adicionalmente, pode-se empregar a densidade de corrente de spins, conforme apresentada na Equação 2.70, na qual o denominador considera o amortecimento de Gilbert efetivo. Essa abordagem é particularmente útil para comparações entre materiais ferromagnéticos de diferentes características, como macios e duros.

Há de se destacar que a medida do bombeamento de spin apresenta uma diferença significativa em comparação com outras medições indiretas dos efeitos Hall. Uma das distinções mais importantes reside no fato de que o bombeamento de spin é sensível ao aumento no amortecimento de Gilbert, e, por esse motivo, não distingue a polarização magnética da corrente de spins injetada, fornecendo apenas valores positivos.

## 4.6 Difração de raios X

Para as medidas de difração de raios X foi utilizado um difratômetro modelo *Empyrean* da *Panalytical* no laboratório de raios X do CBPF. Este difratômetro é equipado com uma fonte de raios X de cobre com radiação  $K_{\alpha 1} = 1.54056 \text{ \AA}$  e  $K_{\alpha 2} = 1.54439 \text{ \AA}$ . O tubo emissor de raios X estava sujeito a uma corrente de 40 mA e uma diferença de potencial elétrico de 40 kV.

As medidas foram realizadas na configuração  $\theta - 2\theta$ . O intervalo angular foi de  $20^\circ$  até  $130^\circ$  para as medidas feitas no YIG e de  $10^\circ$  até  $70^\circ$  para as medidas feitas nos TMDs. O passo em ângulo foi de  $0,02^\circ$ , o tempo de contagem foi de 1000 segundos por ponto. A amostra girava aproximadamente  $30 \text{ rad s}^{-1}$ . Nas medidas feitas em incidência rasante, a amostra não se movia e o ângulo de incidência utilizado foi de  $3^\circ$ .

No caminho óptico incidente foi utilizado na seguinte ordem, uma fenda Soller de  $0,03 \text{ rad}$ , uma máscara de  $14 \text{ mm}$ , um fenda de  $1/16^\circ$  e uma máscara de  $2 \text{ mm}$ . No caminho óptico difratado, após a interação com a amostra, foi utilizada uma fenda de  $1/2^\circ$ . Foram utilizados todos os 255 canais do detector de área.

## 4.7 Microscopia eletrônica de transmissão

As medidas de microscopia de transmissão foram conduzidas nas seções transversais (cross-section) das lamelas preparadas a partir das amostras. Utilizou-se um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução Titan 80-300 da marca FEI do laboratório de microscopia (Nulam) do INMETRO. O equipamento possui uma resolução nominal de  $0,20 \text{ nm}$  para o modo transmissão (HRTEM) e  $0,136 \text{ nm}$  para o modo de varredura (HRSTEM). As imagens foram adquiridas no modo *probe corrected* a  $300 \text{ kV}$ . Os padrões de difração

foram obtidos por meio da transformada rápida de Fourier (FFT) das imagens obtidas no modo HRSTEM.

Antes das análises de TEM, as lamelas foram preparadas a partir dos filmes finos utilizando um feixe de íons focalizados em um microscópio eletrônico de varredura (SEM) por efeito de campo (FEG) e um feixe de íons focalizados (FIB). Foi empregado um microscópio de feixe duplo SEM/FIB DualBeam Helios NanoLab 650 da marca FEI do laboratório de microscopia (Nulam) do INMETRO, que é capaz de realizar imagens com tensões de 50 a 30 kV.

Dado que YIG e GGG são materiais isolantes e os TMDs são semicondutores, foi depositada por evaporação uma camada de carbono com espessura entre 5 a 50 nm e também foi depositada uma camada de ouro por *sputtering* com espessura de 20 a 50 nm, ambos sobre a superfície dos filmes finos antes da preparação da lamela. Esse procedimento é realizado para evitar o acúmulo de carga durante o processo de corte da lamela.

## 4.8 Microscopia de força atômica

Para as análises topográficas e de espessura dos TMDs, foram feitas microscopias utilizando um microscópio de força atômica (AFM). Em resumo, o mecanismo de funcionamento deste equipamento consiste em uma placa, chamada *cantilever*, com uma ponta de poucos nanômetros de raio em uma de suas bordas. Quando a ponta chega próximo à superfície, forças entre a ponta e a superfície causam uma deflexão no *cantilever*.

Dentre os diversos modos que são permitidos pelo equipamento, o utilizado foi o *tapping mode*. Nesse modo, o *cantilever* oscila em sua frequência de ressonância natural a uma amplitude constante. Quando a ponta se aproxima da superfície, o *cantilever* tem sua amplitude de oscilação variada devido às forças de interação ponta-superfície. As imagens, então, são geradas a partir das análises dessas variações. Essa técnica nos permite analisar, dentre outras coisas, a rugosidade da superfície dos filmes finos e a altura de degraus. Os valores da rugosidade foram medidos pelo desvio médio quadrático (*root-mean-square*, RMS), com varreduras numa área de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ . As espessuras dos TMDs foram obtidas através da média de pelo menos 100 alturas de degraus feitos cuidadosamente nos TMDs.

Foram utilizados dois equipamentos, um *Multimode 8 AFM, nanoscope V* da Bruker, localizado no laboratório de superfícies do CBPF e um *FlexAFM* da Nanosurf, localizado no laboratório de nanodispositivos e interfaces semicondutoras (Lab-Lins) da UNB. Os microscópios estavam equipados com um *cantilever* com  $125 \mu\text{m}$  de comprimento,  $30 \mu\text{m}$  de largura e  $2 \mu\text{m}$  de espessura e com frequência de ressonância na faixa de 90 e 230 kHz.

A ponta utilizada foi de silício com 15  $\mu\text{m}$  de altura e 10 nm de raio e recoberta com uma camada de ouro.

## 4.9 Microscopia eletrônica de varredura

Para medida de espessura dos filmes de TMDs foi empregado um a técnica de microscópio eletrônico de varredura (SEM) por efeito de campo (FEG) integrado a um feixe de íons focalizados (FIB). Foi utilizado um um Microscópio de dupla coluna elétrons-gálio *TESCAN LYRA3*, com resolução de 1,2 nm em 30 kV do LabNano-CBPF.

Antes da microscopia, foi aplicada uma camada de ouro com espessura de 50 nm por meio de evaporação catódica. Essa camada de ouro foi depositada com o propósito de prevenir o acúmulo de cargas na superfície das amostras.

O procedimento experimental utilizado para medir as espessuras dos filmes finos envolveu a criação de uma trincheira na amostra utilizando um feixe de íons de gálio. Posteriormente, o imageamento foi realizado com a amostra inclinada, o que possibilitou a obtenção de uma visão lateral da amostra. Essa abordagem é eficaz para a medição de espessuras em amostras finas, permitindo uma caracterização precisa das espessuras das camadas dos filmes finos.

## 4.10 Microscopia óptica

A microscopia óptica foi empregada para determinar o tamanho dos cristais dos TMDs e avaliar sua integridade. Utilizamos dois microscópios ópticos: o modelo Axio Scope localizado no laboratório Van de Graaff da PUC-Rio e o modelo Axio Plan, localizado no laboratório de superfícies do CBPF, ambos da marca Zeiss. Ambos os microscópios possuem estágios móveis nas direções x, y e z, cinco lentes objetivas com magnificação de até 100 vezes e uma lente ocular. As imagens foram visualizadas e capturadas em um computador por meio de uma câmera digital acoplada ao microscópio. No entanto, devido ao contraste muito baixo entre os TMDs e o YIG nos sistemas YIG/TMDs, foram utilizados filtros nas cores azul e amarela para auxiliar na visualização. Isso resultou em imagens com colorações distintas, tornando mais fácil a identificação dos TMDs nos casos em que o contraste natural era reduzido.

## 4.11 Espectroscopia Raman

Para investigar os modos vibracionais dos TMDs, recorreremos à espectroscopia Raman, uma técnica amplamente difundida na caracterização de materiais bidimensionais (2D). Essa escolha se justifica pela alta sensibilidade dos modos vibracionais desses materiais a diversos parâmetros, como o acoplamento entre camadas, qualidade e composição. A espectroscopia Raman consiste na medição da intensidade de fótons espalhados de forma inelástica em função da diferença de energia entre o fóton incidente e o fóton espalhado, que é representada pelo deslocamento Raman e possui unidades em  $\text{cm}^{-1}$  ( $1 \text{ meV} = 8,0655447 \text{ cm}^{-1}$ ).

No caso dos filmes de TMDs, as medições Raman foram realizadas utilizando um microespectrômetro Horiba LabRAM Evolution, operando à temperatura ambiente, com uma linha de laser de 532 nm (com cerca de 1,07 mW de potência), no laboratório de Espectroscopia Óptica (LEO) da UNB.

Para as monocamadas de TMDs, empregamos um espectrômetro micro-Raman (NT-MDT, NTEGRA SPECTRA) localizado no laboratório Van de Graaff da PUC-Rio. Esse espectrômetro está equipado com um detector CCD e utiliza um laser de estado sólido com comprimento de onda de 473 nm (equivalente a 2,62 eV). Para resolver o sinal em energia, foi utilizada uma grade de difração com 1800 linhas/mm. Realizamos as medições com uma lente objetiva de ampliação de 100 vezes, resultando em um ponto de laser com diâmetro de aproximadamente  $1 \mu\text{m}^2$  e uma abertura numérica de 0,7. Além disso, o espectrômetro é dotado de um cerâmico piezoelétrico com todos os componentes eletrônicos de um microscópio, permitindo a criação de mapas Raman em uma área de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ , com um passo de  $1,0 \mu\text{m}$ .

## 4.12 Espectroscopia de fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica comumente empregada para caracterizar as propriedades optoeletrônicas de semicondutores, e neste estudo, foi utilizada para analisar essas propriedades nos TMDs. A configuração experimental da espectroscopia de fotoluminescência envolve o uso de um laser cuja energia está próxima à diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução do material em estudo. Quando o feixe de laser (fóton) incide sobre a amostra, os elétrons na banda de valência do material podem absorver um fóton e serem excitados para a banda de condução. Após a excitação, os elétrons retornam a um estado de menor energia, resultando na emissão de um fóton com energia característica dessa transição eletrônica. A luz emitida passa por

um cabo de fibra óptica e entra em um espectrômetro.<sup>5</sup> Dentro do espectrômetro, uma grade de difração dispersa diferentes comprimentos de onda em diferentes direções em direção a um conjunto de fotodetectores que medem a intensidade de cada comprimento de onda e esse sinal é convertido em um sinal eletrônico, gerando um espectro de fotoluminescência. Esse espectro mostra as intensidades da luz emitida pela amostra em função dos seus comprimentos de onda.

Realizamos a espectroscopia de fotoluminescência usando o mesmo equipamento utilizado para medir a espectroscopia Raman, o NT-MDT, NTEGRA SPECTRA. A única modificação necessária é a troca da grade de difração por uma maior, neste caso com 150/600 linhas/mm.

---

<sup>5</sup>Como a luz do laser incidente também é coletada e normalmente possui intensidade significativamente maior, um filtro é colocado em frente à entrada da fibra para remover a luz do laser incidente.



# Capítulo 5

## Resultados: Fabricação das heteroestruturas YIG/TMDs

### 5.1 Introdução

As heteroestruturas utilizadas neste estudo consistem em uma camada do filme fino da granada de ítrio-ferro (YIG) com 60 nm de espessura acoplado a: cristais de monocamadas de  $\text{MoS}_2$ ; um filme com algumas monocamadas de diferentes dicalcogenetos de metais de transição (TMD). O filme fino de YIG foi crescido sobre um substrato de granada de gadolínio-gálio (GGG), ambos com orientação (111). Um exemplo destas heteroestruturas está ilustrado na Figura 5.1, onde os átomos do metal de transição (Mo, W e Ti) são representados por esferas azuis, enquanto os átomos do calcogênio (S e Se) são representados por esferas verdes, formando o TMD, e o YIG é representado em cinza.

Os filmes finos de YIG foram produzidos utilizando o processo de sputtering combinado com fotolitografia, que foram realizados em dois laboratórios: o Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas (LabSurf-CBPF) e o Laboratório de Nanociências e Nanotecnologia (Labnano-CBPF).

Os TMDs foram crescidos através de dois métodos distintos:

(i) Foram crescidas monocamadas de  $\text{MoS}_2$  através da técnica de deposição por vapor químico em uma atmosfera rica em enxofre, realizado em colaboração com o grupo de materiais topológicos da PUC-RJ.

(ii) Através da técnica de exfoliação mecânica automatizada, que foi conduzida em colaboração com o grupo de materiais topológicos da UnB, foram crescidos filmes de TMDs com poucas camadas.

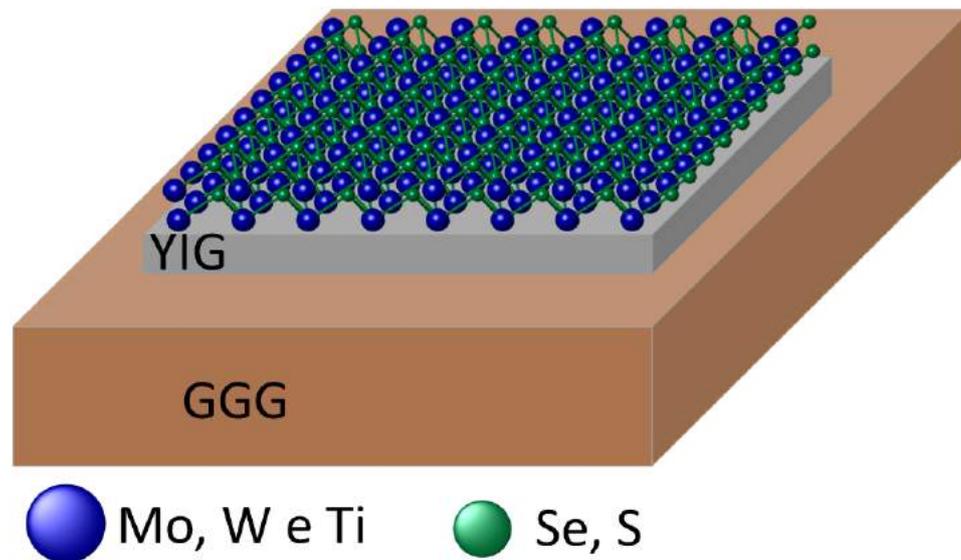


Figura 5.1 Ilustração da heteroestrutura de YIG/TMD. O substrato da granada de gadolínio-gálio está representado em marrom, e o filme fino da granada de ítrio-ferro está representado em cinza. Os átomos do metal de transição (Mo, W e Ti) dos TMDs são representados por esferas azuis, enquanto os átomos do calcogênio (S e Se) são representados por esferas verdes.

A seguir, serão apresentados e discutidos os principais resultados e caracterizações dos três processos de crescimento.

## 5.2 Granada de ítrio-ferro

A granada de ítrio-ferro foi o material magnético escolhido para ser o injetor de momento angular na forma de corrente de spin nos TMDs. É válido comentar que parte do processo de fabricação do YIG, que inclui a otimização dos parâmetros de crescimento e do tratamento térmico, bem como algumas caracterizações básicas e testes de bombeamento de spin em sistemas conhecidos, foi realizado durante um trabalho prévio [131], e está fora do escopo desta tese. Entretanto, uma síntese dessas informações estará disponível no Apêndice C. O conteúdo deste apêndice inclui a otimização dos parâmetros de tratamento térmico, medidas de rugosidade por microscopia de força atômica e medidas de bombeamento de spin e efeito Hall de spin inverso no sistema YIG/Pt. Os resultados obtidos nas amostras com Pt servirão como base para comparações, pois a platina é o material mais bem estudado. É importante observar que uma parte significativa do processo de fabricação do YIG, em especial a inclusão do processo de fotolitografia, foi realizada durante o desenvolvimento deste trabalho, e esses resultados serão apresentados e discutidos nesta seção.

O método de crescimento escolhido foi por pulverização catódica (*magnetron sputtering*), por ser rápido, de baixo custo, escalonável e reprodutivo. Após a deposição, a amostra foi submetida a um tratamento térmico com fluxo de oxigênio para melhor formação da estrutura cristalina e compensação de possíveis vacâncias de oxigênio que podem ter sido geradas durante a deposição. Os detalhes experimentais do crescimento do YIG podem ser encontrados na Seção 4.1.

A escolha do YIG como material base para este estudo se fundamentou principalmente em duas de suas propriedades. A primeira é o YIG ser um isolante elétrico, o que significa que não há transporte de carga elétrica. Isso elimina efeitos secundários, como sinal de AMR, observados em materiais magnéticos condutores durante processos de bombeamento de spin.

A segunda propriedade de interesse do YIG é seu baixo amortecimento de Gilbert, que é o menor conhecido na literatura. No entanto, para que o YIG exiba esse baixo amortecimento de Gilbert na forma de um filme fino, é imprescindível que seja crescido monocristalino na direção de seu eixo de fácil magnetização (111). Para atender a esse requisito, foi utilizado o substrato de  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (GGG) com orientação (111). Além de ser um isolante elétrico, esse substrato possui a mesma estrutura cristalina, bem como parâmetros de rede muito semelhantes aos do YIG. Essa proximidade estrutural facilita o ordenamento cristalino do YIG.

Uma alternativa para investigar a estrutura cristalina e a orientação do YIG é por meio da técnica de difração de raios X. No entanto, a diferença entre os parâmetros de rede do GGG e do YIG é extremamente pequena, de apenas 0,01 Å, o que torna a investigação dos filmes finos de YIG com 60 nm de espessura, sobre o GGG (bem mais espesso) um desafio. Mesmo ao realizar uma medida de difração de raios X com incidência rasante, que sonda regiões mais próximas à superfície da amostra, uma parte substancial do sinal de difração medido virá do substrato.

Na Figura 5.2 (a), podemos observar a medida de difração de raios X, em incidência rasante, de uma amostra de GGG/YIG obtido sob as condições experimentais descritas na Seção 4.6. É possível identificar a presença de picos de Bragg correspondentes às reflexões (444) e (888). Estes picos estão associados à família de planos (111) da estrutura cúbica do grupo espacial Ia-3d. Dentro dos limites de sensibilidade desta técnica, não foi detectada a presença de picos de Bragg relacionados a reflexões de outras fases ou famílias de planos cristalográficos. Isso indica que o filme de YIG, após o crescimento e tratamento térmico, está monocristalino com a orientação desejada e não apresenta a presença de fases adicionais. Este difratograma é semelhante ao obtido apenas no substrato de GGG, uma vez que os picos de Bragg do YIG e do GGG aparecem praticamente no mesmo ângulo devido à proximidade de seus parâmetros de rede.

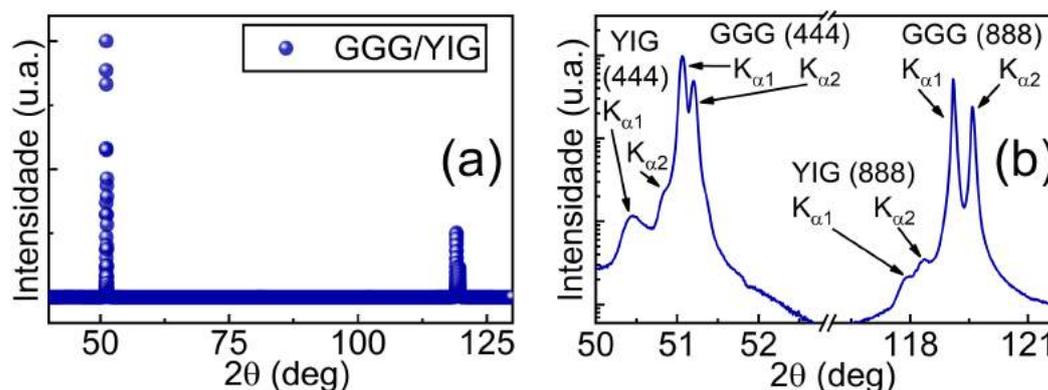


Figura 5.2 Difração de raios X do GGG/YIG (60 nm) obtida com incidência rasante de  $3^\circ$ . Em (a), o ângulo é variado de  $30^\circ$  a  $130^\circ$ , em (b) estão destacados os picos de Bragg referentes às reflexões (444) e (888) do YIG e do GGG.

Entretanto, ao focar apenas nas regiões dos picos relacionados às reflexões (444) e (888), e ao utilizar uma escala logarítmica no eixo da intensidade, como ilustrado na Figura 5.2 (b), é possível identificar os picos associados ao YIG, embora com uma intensidade consideravelmente menor em comparação ao GGG. Esses picos do YIG estão localizados em ângulos ligeiramente menores do que os ângulos de Bragg do substrato. Para a reflexão (444), os picos do YIG, utilizando a radiação  $K_{\alpha 1}$  e  $K_{\alpha 2}$  do cobre, estão localizados em  $50,63^\circ$  e  $51,01^\circ$ , enquanto os picos do GGG estão em  $51,27^\circ$  e  $51,40^\circ$ . No caso da reflexão (888), os picos do YIG estão em  $117,89^\circ$  e  $118,35^\circ$ , enquanto os picos do GGG estão em  $119,09^\circ$  e  $119,58^\circ$ . Essa pequena diferença na posição dos picos ocorre devido à também pequena diferença entre os parâmetros de rede do YIG e do GGG.

Vale ressaltar que, na forma volumétrica, é esperado que o parâmetro de rede do YIG ( $12,376 \text{ \AA}$ ) seja menor do que o do GGG ( $12,382 \text{ \AA}$ ), e, portanto, o pico de Bragg estaria localizado à direita do pico do GGG. No entanto, devido à estrutura cristalina do substrato, é comum encontrar o YIG com um parâmetro de rede ligeiramente maior do que o do GGG, sendo assim, os picos de Bragg do YIG estão à esquerda dos picos de Bragg do GGG e o parâmetro de rede observado para o YIG na forma de filme fino foi de  $12,47 \text{ \AA}$ .

Para uma avaliação mais precisa da estrutura cristalina do YIG, da qualidade da recristalização epitaxial e da monocristalinidade, especialmente na interface YIG/GGG, foram realizadas medições de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Antes da análise de TEM, uma lamela foi preparada a partir do filme fino utilizando um feixe de íons focalizados em um microscópio eletrônico de varredura (FIB). Os detalhes das condições experimentais dessas medições e da preparação da lamela estão descritos na Seção 4.7.

Na Figura 5.3 (a) é apresentada uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRSTEM) da seção transversal da interface YIG/GGG, vista ao longo do eixo

de zona [110]. É evidente que ambas as camadas (YIG e GGG) possuem a mesma estrutura cristalina. A diferença de contraste entre essas camadas é atribuída à diferença na densidade de massa de cada camada. Não foram observados sinais de defeitos ou impurezas visíveis na estrutura do material e, por esta análise, não foi possível verificar qualquer imperfeição na interface YIG/GGG.

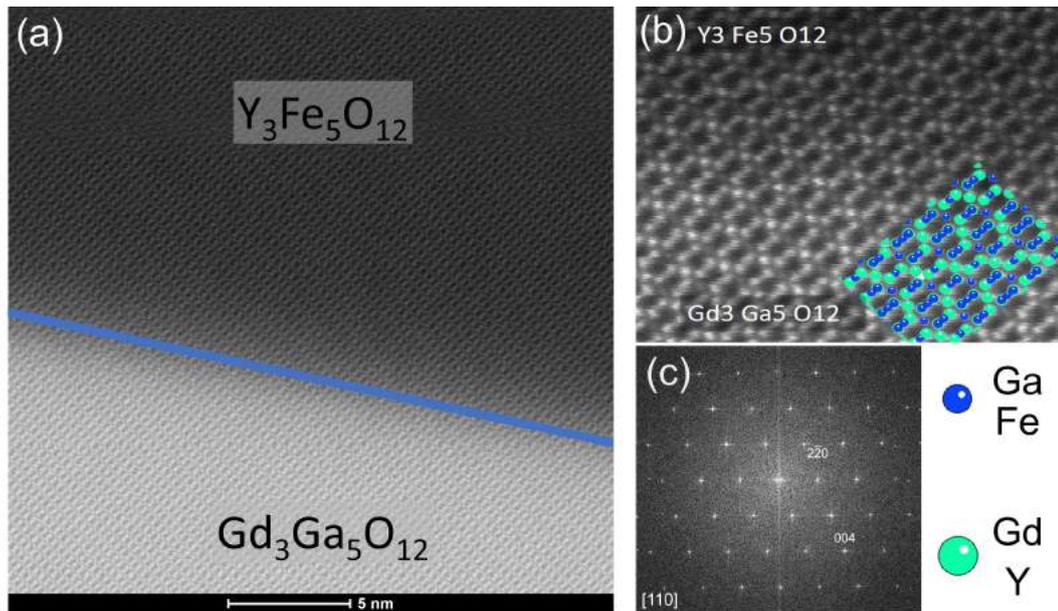


Figura 5.3 Em (a) é apresentada uma imagem de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRSTEM) da seção transversal da interface YIG/GGG, vista ao longo do eixo de zona [110]. Em (b) é possível observar em mais detalhes a estrutura do YIG e do GGG, as esferas verdes representam os átomos de gadolínio e ítrio, enquanto as esferas azuis representam os átomos de gálio e ferro. Em (c) é apresentado a transformada de Fourier obtida a partir da HRSTEM.

Na Figura 5.3 (b), é possível visualizar as posições dos átomos de ítrio (verde) e ferro (azul), que coincidem perfeitamente com a estrutura teórica do YIG crescida na direção (111). A partir da imagem de HRSTEM, foi possível obter um padrão de difração por meio de uma transformada rápida de Fourier (FFT), conforme mostrado na Figura 5.3 (c). É possível notar que a rede recíproca observada é consistente com a estrutura cúbica do grupo espacial Ia-3d, confirmando os resultados obtidos pela difração de raios X discutidos anteriormente.

Embora essas duas técnicas empregadas para avaliar a estrutura do YIG tenham apresentado resultados compatíveis com filmes finos monocristalinos e sem defeitos, é válido ressaltar que a difração de raios X pode não ser sensível a pequenas regiões que apresentem uma estrutura diferente da maior parte da amostra. Da mesma forma, a microscopia eletrônica de transmissão, mesmo sendo uma técnica extremamente eficaz para avaliar a estrutura, é

realizada somente em uma pequena parte da amostra. É importante destacar que a região selecionada para análise por microscopia eletrônica de transmissão geralmente é escolhida no centro do filme fino por conveniência durante a preparação da lamela. Portanto, pequenas variações na orientação do YIG nas bordas do substrato podem passar despercebidas na análise baseada nos resultados dessas técnicas.

### 5.2.1 Efeito das bordas no amortecimento de Gilbert

Até o momento, nossa análise concentrou-se na avaliação da estrutura cristalina do YIG. Tal abordagem se mostra imperativa devido à influência que a estrutura e a orientação exercem sobre as propriedades magnéticas do YIG, especialmente no amortecimento de Gilbert, onde defeitos e impurezas podem resultar em um aumento no amortecimento de Gilbert. Contudo, além de avaliar a estrutura do YIG, se torna ainda mais relevante avaliar diretamente suas propriedades magnéticas, especialmente as propriedades dinâmicas.

Este estudo das propriedades magnéticas do YIG foi conduzido por meio do experimento de ressonância ferromagnética (FMR), cujos detalhes estão descritos com mais profundidade nas Seções 2.7 e 4.4. É relevante enfatizar um detalhe experimental crucial para esta análise: dispomos de duas configurações experimentais para medir o FMR.

Na primeira configuração, conhecida como guia de onda coplanar, apenas uma pequena região central da amostra é excitada pela radiofrequência, e, como resultado, essa região central é responsável pela origem do espectro de FMR medido. Portanto, o espectro de FMR obtido nessa configuração está limitado a essa área central e, conseqüentemente, não é sensível aos defeitos nas bordas da amostra.

Na segunda configuração, chamada de cavidade ressonante, toda a amostra é excitada. Nessa segunda configuração, é esperado que o espectro medido seja gerado pela amostra como um todo, sendo assim igualmente sensível à dinâmica da magnetização nas bordas da amostra.

Ao realizar a ressonância ferromagnética em uma amostra de filme fino de YIG sem litografia, ou seja, quando o YIG cresce sobre todo o substrato, incluindo suas bordas, são observados dois sinais distintos ao utilizar as configurações experimentais da guia de onda coplanar e da cavidade ressonante. Nas medidas realizadas com a configuração da guia de onda coplanar, observamos uma ressonância com uma largura de linha da ordem de poucos Oersteds, como o exemplo utilizado na Figura 4.5 da Seção 4.4, para o ajuste das curvas de FMR. Isso sugere que a região da amostra sondada apresenta apenas uma fase magnética.

Por outro lado, ao medirmos essa mesma amostra na configuração de cavidade ressonante, na qual toda a amostra é avaliada, observamos um espectro de ressonância ferromagnética que apresenta diversos picos, como mostrado na Figura 5.4 (a). Nesse caso, observamos

não apenas uma ressonância principal, mas também várias ressonâncias com intensidades menores. A presença desses picos com intensidades menores, observados apenas na configuração experimental que sonda as bordas do material, indica que existem fases magnéticas espúrias presentes em regiões menores, nas bordas do filme fino.<sup>1</sup>

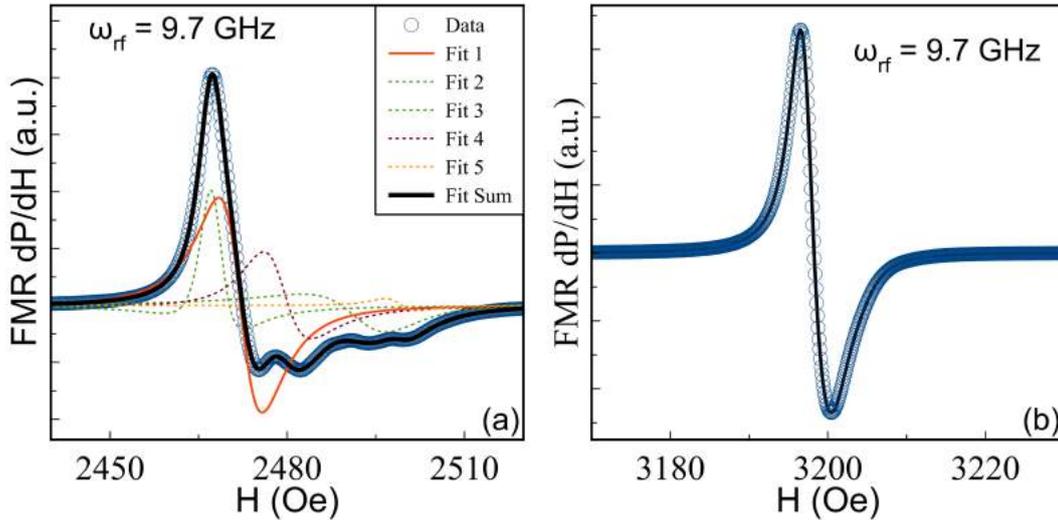


Figura 5.4 As esferas azuis apresentam os dados de FMR obtidos na cavidade ressonante de banda X. Amostra não litografada (a) apresentando 5 picos de ressonância e (b) amostra litografada com apenas uma ressonância.

É esperado que as bordas dos substratos possam apresentar imperfeições e desvios na orientação cristalina. Sendo assim, o YIG crescido nessas regiões imperfeitas também pode apresentar um leve desvio em sua orientação. Esse desvio justificaria o aparecimento de ressonâncias ligeiramente deslocadas em relação ao FMR principal. Além disso, as ressonâncias relacionadas aos defeitos apresentam larguras de linha maiores, o que implica em amortecimentos de Gilbert maiores em relação ao da fase principal. Isso sugere que essas regiões possuem orientações magnéticas que não estão alinhadas com o eixo de fácil magnetização do YIG. Outra observação pertinente é que, mesmo as ressonâncias apresentando deslocamentos e larguras de linha distintas, elas não ocorrem em campos de ressonância completamente diferentes da ressonância principal. Conseqüentemente, essas fases magnéticas nas bordas da amostra não são muito distintas da fase magnética principal. Se considerarmos a equação de Kittel (Equação 2.54), podemos observar que o campo de ressonância depende da anisotropia magnética. Uma vez que todas as ressonâncias têm campos de ressonância próximos, isso implica que elas também devem possuir uma

<sup>1</sup>Esse comportamento foi observado no YIG crescido tanto nas bordas do substrato que foram cortadas cortadas conforme descrito na Seção 4.1, quanto nas bordas originais do substrato.

anisotropia magnética semelhante, o que não seria verdade se o YIG nas bordas tivesse uma orientação muito diferente, como, por exemplo, filmes crescidos na orientação (100) [205].

Para evitar a formação dessas fases magnéticas indesejadas decorrentes de imperfeições na estrutura cristalina nas bordas do filme fino de YIG, que podem prejudicar a análise das propriedades magnéticas, bem como estudos de bombeamento de spin que utilizam esse material, foi incorporada uma etapa de fotolitografia no processo de fabricação dos filmes. As etapas detalhadas da litografia são apresentadas na Seção 4.1. Através do uso da fotolitografia, os filmes de YIG foram crescidos em uma área de  $1 \times 1 \text{ mm}^2$  no centro do substrato com área de aproximadamente  $2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$ . Isso garante que o YIG não cresça nas proximidades das bordas do substrato.

A Figura 5.4 (b) apresenta um espectro representativo do YIG litografado obtido na cavidade ressonante. O espectro mostra apenas um pico de FMR, o que indica que as amostras litografadas possuem apenas uma fase magnética do YIG. Isso confirma que as outras fases magnéticas observadas eram provenientes do YIG que cresceu nas bordas do substrato e que a litografia foi eficaz em eliminar essas fases indesejadas.

Além da eliminação das fases magnéticas indesejadas, as amostras litografadas surpreendentemente apresentaram uma mudança significativa nas propriedades magnéticas em relação às amostras não litografadas, sobretudo no que concerne ao amortecimento de Gilbert. Foi realizado um teste de reprodutibilidade em amostras crescidas e tratadas termicamente de maneira separada. Foram utilizadas 5 amostras não litografadas, nomeadas como N-1 até N-5, e 5 amostras litografadas, nomeadas como L-1 até L-5. Os valores do amortecimento de Gilbert e da magnetização efetiva obtidos por FMR nestes testes são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Valores do amortecimentos de Gilbert ( $\alpha$ ) e magnetização efetiva ( $M_{\text{eff}}$ ) para as amostras utilizadas na análise de reprodutibilidade, bem como as médias e o desvio padrão (SD). Essas amostras foram litografadas e tinham 60 nm de espessura e foram tratadas termicamente durante 4 horas a uma temperatura de 800 °C e um fluxo de  $\text{O}_2$  de 70 ml/min. As amostras N-1 até N-5 não foram litografadas enquanto as amostras L-1 até L-5 foram litografadas.

	N-1	N-2	N-3	N-4	N-5	Média	SD	L-1	L-2	L-3	L-4	L-5	Média	SD
$\alpha$ ( $\times 10^{-4}$ )	10,8 $\pm 0,6$	10,9 $\pm 0,3$	11,0 $\pm 0,3$	11,1 $\pm 0,7$	11,2 $\pm 0,3$	11,0	0,2	1,6 $\pm 0,2$	1,7 $\pm 0,2$	1,8 $\pm 0,1$	1,9 $\pm 0,3$	1,6 $\pm 0,3$	1,72	0,08
$M_{\text{eff}}$ ( $\text{emu cm}^{-3}$ )	148 $\pm 1$	148 $\pm 1$	149 $\pm 1$	150 $\pm 1$	147 $\pm 1$	148,9	1,1	181 $\pm 2$	182 $\pm 2$	179 $\pm 2$	179 $\pm 2$	176 $\pm 2$	179,3	2,1

Nas amostras não litografadas o amortecimento de Gilbert medido teve um valor de  $(1,1 \pm 0,02) \times 10^{-3}$  e a magnetização efetiva  $148,9 \pm 1 \text{ emu cm}^{-3}$ . No entanto, ao analisarmos as amostras litografadas, o amortecimento de Gilbert diminuiu uma ordem de magnitude em relação às amostras não litografadas, apresentando um valor médio de  $(1,72 \pm 0,08) \times 10^{-4}$ . Ademais, a magnetização efetiva dos filmes finos de YIG litografados apresentaram um valor de  $179 \pm 2 \text{ emu cm}^{-3}$ . Essas propriedades magnéticas tornam as amostras litografadas ainda mais adequadas para aplicações em spintrônica, especialmente para a injeção de spins.

### 5.3 TMDs por deposição química em fase de vapor

O método selecionado para o crescimento das monocamadas de  $\text{MoS}_2$  bidimensionais foi a deposição química em fase de vapor a pressão atmosférica (APCVD) em uma atmosfera rica em enxofre. Esse crescimento foi realizado em colaboração com o grupo de materiais topológicos da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), e os detalhes experimentais estão descritos em maiores detalhes na Seção 4.2. Neste processo, as monocamadas de  $\text{MoS}_2$  foram crescidas inicialmente em um substrato de  $\text{Si/SiO}_2$  e, posteriormente, transferidas para o YIG.

É fundamental assegurar que o processo de crescimento do  $\text{MoS}_2$  tenha sido bem-sucedido, e, especialmente, que a transferência dos cristais de  $\text{MoS}_2$  do substrato de  $\text{Si/SiO}_2$  para o YIG tenha ocorrido sem causar danos aos cristais. Sendo assim, a microscopia óptica foi o primeiro passo na linha de análise das monocamadas de TMDs, fornecendo uma visão inicial da morfologia e tamanho dos cristais. Na Figura 5.5 são apresentadas imagens representativas obtidas por microscopia óptica dos cristais de  $\text{MoS}_2$ , onde (a) mostra os cristais crescidos sobre o substrato de silício e (b) após a sua transferência para o YIG.

No método de APCVD, o crescimento de cada cristal de  $\text{MoS}_2$  origina-se a partir de um único ponto, denominado ponto de nucleação. A partir desses pontos, as monocamadas de  $\text{MoS}_2$  começam a expandir. Na Figura 5.5, estão destacados em vermelho alguns cristais que revelam claramente esses pontos de nucleação, visíveis como uma região mais brilhante próxima ao centro do cristal.

Como pode ser observado na Figura 5.5, o processo de APCVD resulta em cristais de  $\text{MoS}_2$  com a forma de triângulos equiláteros. A presença de uma atmosfera rica em enxofre é favorável ao crescimento do  $\text{MoS}_2$  com átomos de enxofre nas extremidades, resultando em cristais com a simetria H e bordas em formato de zigue-zague. Uma característica distintiva deste material é que ele somente cresce na forma de triângulos equiláteros quando possui simetria H e bordas do tipo zigue-zague. Essa simetria está apresentada no detalhe da Figura

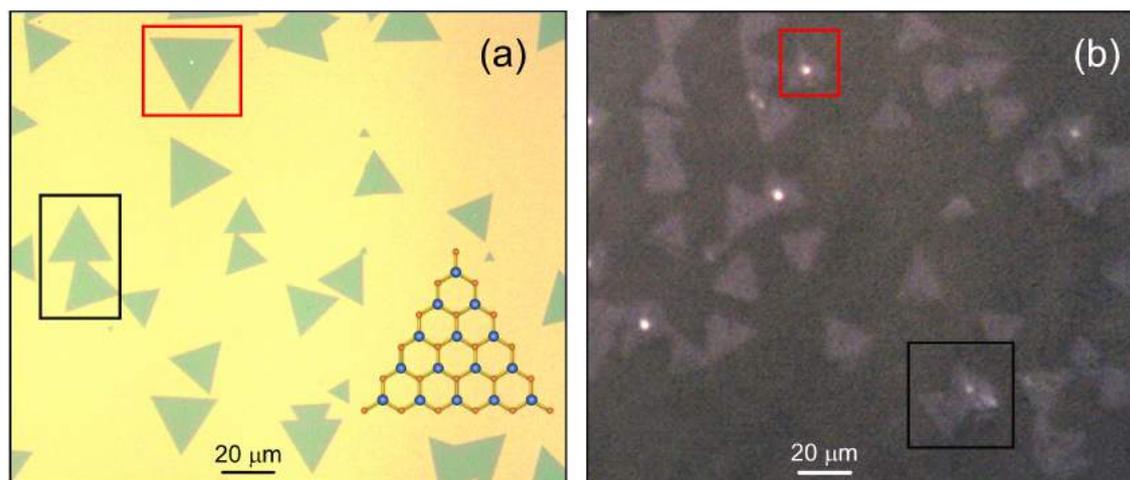


Figura 5.5 Microscopia óptica dos cristais de  $\text{MoS}_2$  em (a) crescidos em  $\text{Si/SiO}_2$  e (b) transferidos para o YIG. Os cristais destacados em vermelho revelam pontos de nucleação, notavelmente mais brilhantes no centro dos triângulos. Nas regiões destacadas em preto, observa-se a coalescência de dois cristais. No detalhe em (a), é disposta uma representação da configuração dos átomos nos cristais com forma de triângulos equiláteros com terminação do tipo zigue-zague, onde os átomos de molibdênio estão representados em azul e os átomos de enxofre são representados pelas esferas laranjas.

5.5 (a), onde as esferas azuis representam o molibdênio e as esferas laranjas representam o enxofre

É importante observar que cristais maiores podem se formar pela união destes triângulos. Com o aumento do tempo de crescimento, os triângulos aumentam de tamanho, podendo chegar a até  $40 \mu\text{m}$  preservando o formato de triângulo equilátero. Conforme o crescimento continua, dois ou mais cristais podem coalescer, resultando na formação de um cristal de maior dimensão, como evidenciado nas regiões destacadas em preto. Em estágios posteriores do crescimento, é possível obter até um filme monocamada contínuo. É relevante ressaltar que esses cristais maiores, provenientes da coalescência, são monocamadas de cristais que se uniram e não se tratam de cristais sobrepostos que formariam uma bicamada.

A microscopia apresentada na Figura 5.5 (a) foi escolhida para enfatizar a capacidade de crescimento de cristais com diversos tamanhos, apresentando cristais com tamanhos de lado que variam de  $1$  até  $30 \mu\text{m}$ . No entanto, ao observar uma área mais abrangente, para um determinado tempo de crescimento, é possível notar uma pequena variação no tamanho dos cristais, como melhor retratada na Figura 5.5 (b).

Uma primeira evidência de que os cristais de  $\text{MoS}_2$  são de fato monocamadas, é através do contraste de cor dos triângulos, é possível observar a uniformidade na coloração no interior de todos os cristais, independente dos seus tamanhos e se foram formados após a união

de dois ou mais cristais. Esse padrão é mantido mesmo após a transferência para o YIG, como visto na figura (b), onde a forma e a morfologia dos triângulos de  $\text{MoS}_2$  permanecem preservadas, sugerindo que a transferência ocorreu sem danificar os cristais. Além disso, não há vestígios dos reagentes utilizados na transferência, indicando que o processo sem ataque químico não introduz contaminantes, o que atesta o sucesso do procedimento. Vale ressaltar que as microscopias realizadas no silício apresentam um contraste significativamente superior em comparação com as realizadas no YIG/GGG, devido à semitransparência desses materiais.

Para atestar a qualidade do crescimento das monocamadas de  $\text{MoS}_2$  foram feitas medidas de espectroscopia Raman utilizando um laser com comprimento de onda de 473 nm. Na Figura 5.6 (a) é apresentado o espectro Raman de uma monocamada de  $\text{MoS}_2$  crescido sobre o substrato de silício. O espectro exibe um modo de vibração no plano  $E'$  em  $379,4 \text{ cm}^{-1}$  e outro modo fora do plano  $A'_1$  em  $399,5 \text{ cm}^{-1}$  em total consonância com a literatura [206]. A diferença entre as posições dos picos desses modos é de  $20,1 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a uma monocamada [207]. Além disso, a largura a meia altura do pico  $E'$  tem um valor de  $3,4 \text{ cm}^{-1}$ , indicando alta qualidade cristalina e nenhuma fase amorfa [208].

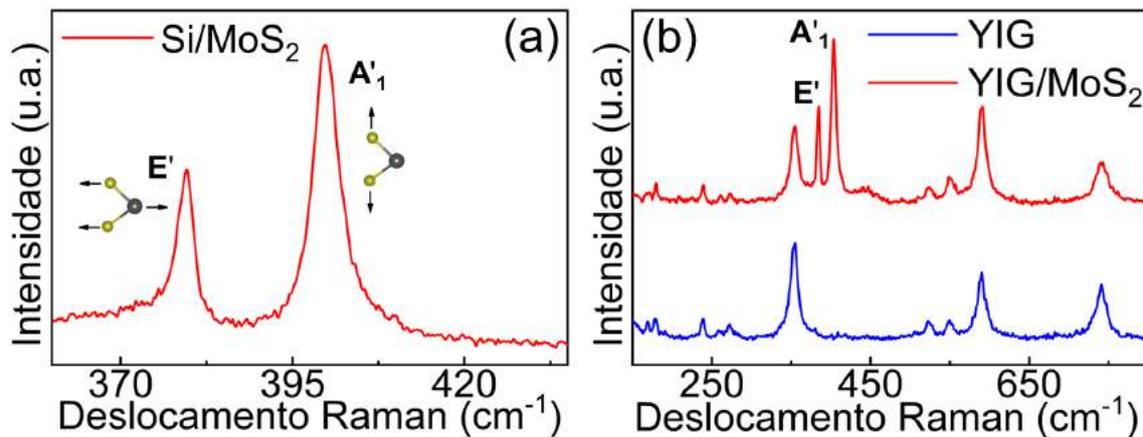


Figura 5.6 Em (a) é apresentada a espectroscopia Raman das monocamadas de  $\text{MoS}_2$  crescidas sobre silício, com os picos referentes aos modos  $E'$  e  $A'_1$ . Em (b) é apresentada a espectroscopia Raman do YIG, em azul e da heteroestrutura YIG/ $\text{MoS}_2$ , em vermelho.

Na Figura 5.6 (b), é apresentado o espectro Raman do YIG, tanto antes (azul) quanto após (vermelho) a transferência do  $\text{MoS}_2$ . No espectro após a transferência, identificam-se os modos no plano e fora do plano  $A'_1$  e  $E'$  do  $\text{MoS}_2$ , juntamente com os outros picos previamente medidos antes da transferência e atribuídos aos modos do YIG e do GGG. Além disso, a distância entre os picos referentes aos modos  $A'_1$  e  $E'$ , bem como as suas larguras a meia altura, permanecem praticamente inalteradas após a transferência. Esse resultado

evidência que os cristais não foram danificados no processo de transferência e não tiveram alterações significativas no parâmetro de rede e na rugosidade.

Uma vez que a microscopia óptica apresentou um contraste muito baixo para as amostras transferidas para o YIG em comparação às microscopias realizadas nas amostras sobre o substrato de silício, foi realizado um mapeamento Raman sobre algumas regiões das heteroestruturas YIG/MoS<sub>2</sub>. Na Figura 5.7 (a), é apresentado um mapa da intensidade dos picos do modo A<sub>1</sub>' para um destes cristais. Esse mapa representativo, bem como todos os cristais medidos, exibem uma distribuição uniforme de intensidade no interior do triângulo. Nas regiões periféricas dos cristais, a intensidade é ligeiramente menor, devido às características do feixe utilizado para o mapeamento. Esse mapa evidencia a uniformidade e a qualidade estrutural dos cristais bem como a sua preservação após a transferência.

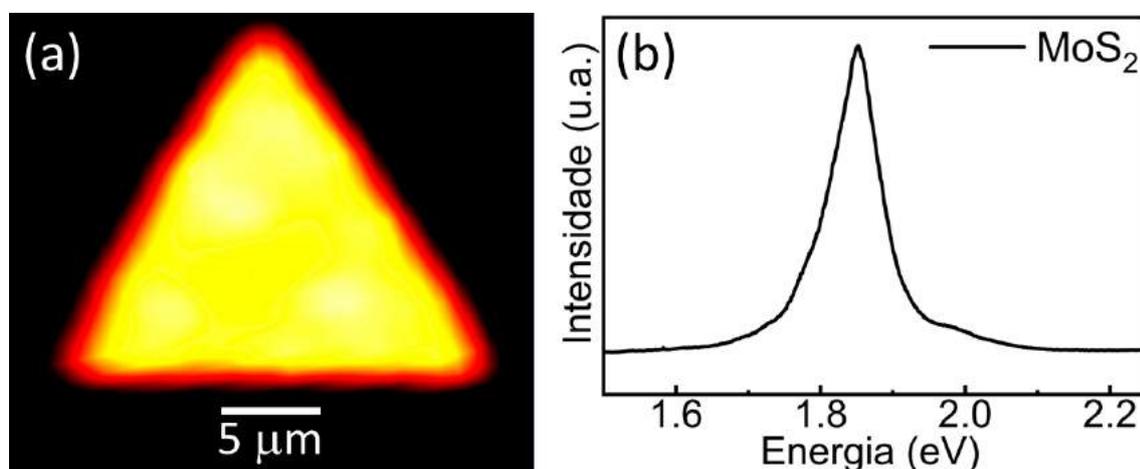


Figura 5.7 Em (a) é apresentado o mapeamento Raman de um cristal de MoS<sub>2</sub>m, obtido através da intensidade do modo A<sub>1</sub>'. Em (b) é apresentado um espectro de fotoluminescência representativo dos cristais de MoS<sub>2</sub>.

Conforme ilustrado na Figura 5.7 (b), foi adquirido o espectro de fotoluminescência tanto antes quanto após a transferência das amostras. Em ambos os cenários, a observação se limitou a um único pico de éxciton neutro, situado a 1,83 eV (670 nm). A presença de um pico único e intenso no espectro de fotoluminescência atesta a elevada qualidade óptica dos cristais de MoS<sub>2</sub>. Essa intensa fotoluminescência está associada a um *gap* direto, o que respalda a conclusão de que se trata de uma monocamada de MoS<sub>2</sub>, uma vez que esse material na forma volumétrica ou em bicamadas apresenta um *gap* indireto [209–211]. Tanto os espectros Raman quanto os de fotoluminescência do MoS<sub>2</sub> reforçam a conclusão relativa à espessura de monocamada e à qualidade das amostras.

## 5.4 TMDs por esfoliação mecânica automatizada

O método selecionado para o crescimento dos filmes com poucas camadas de TMDs foi o processo de esfoliação mecânica automatizada, realizado em colaboração com o grupo de materiais topológicos da Universidade de Brasília (UnB) e está explicado em maiores detalhes na Seção 4.3.

Inicialmente, este método apresenta a vantagem de possibilitar o crescimento das camadas dos TMDs diretamente sobre a superfície de praticamente qualquer substrato. Neste estudo, o processo de esfoliação mecânica foi conduzido diretamente na superfície do YIG, com o auxílio de uma máquina de controle numérico computadorizado (CNC) que fora integrada a um dispositivo piezoelétrico que funciona como uma balança de precisão, conforme ilustrado na Figura 5.8 à esquerda. Este procedimento resulta na esfoliação de múltiplas camadas de TMDs empilhadas sobre o YIG, como evidenciado no detalhe à direita desta mesma figura.

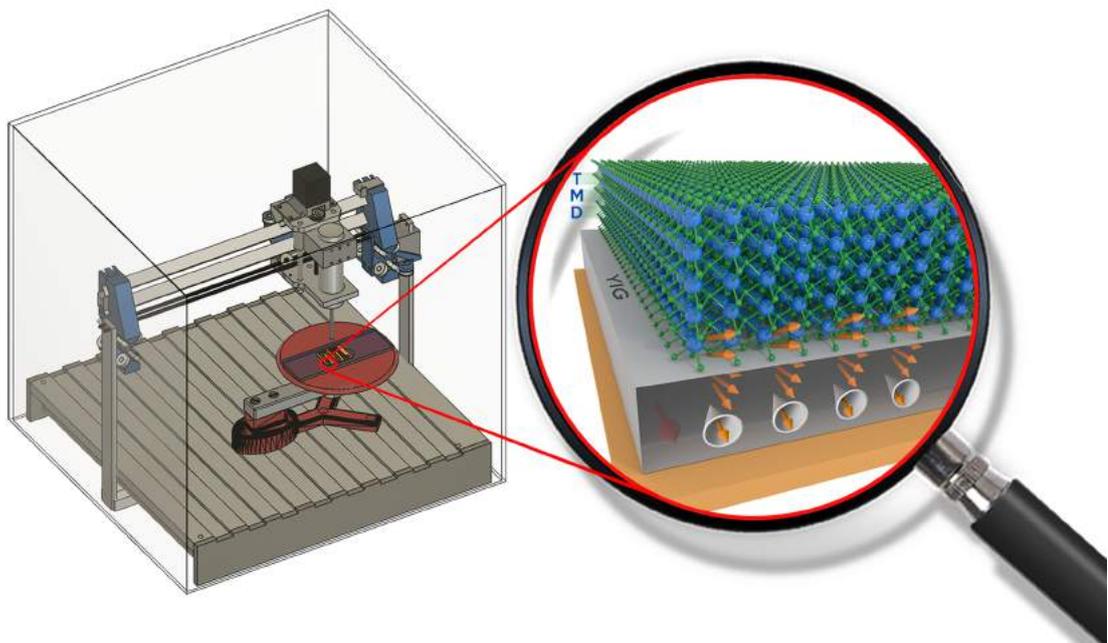


Figura 5.8 Representação esquemática do sistema de deposição por esfoliação mecânica automatizada e da heteroestrutura YIG/TMD litografada.

Uma característica deste método de crescimento reside em sua versatilidade, que possibilita a fabricação de diversos TMDs, incluindo o  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$  e  $\text{TiS}_2$  produzidos neste estudo. Em contraste, outras técnicas de crescimento exigiriam a elaboração de rotas de crescimento distintas para cada tipo de TMD, tornando-as consideravelmente mais complexas. Além disso, a esfoliação mecânica se destaca pela sua segurança, uma vez que não requer o uso de gases tóxicos como precursores, como a arsina, uma substância altamente tóxica.

Alguns dos desafios no crescimento em escala industrial dos TMDs são a baixa reprodutibilidade e a falta de compatibilidade com a produção em larga escala. Entretanto, com a adoção deste método, ambas as questões são contornadas de forma eficaz. Isso ocorre devido à automatização do processo e à utilização da máquina da CNC, que possibilita o crescimento em grandes áreas e oferece a vantagem de obter TMDs com precisão, controlando tanto a espessura quanto a rugosidade.

A espessura do filme é primordialmente controlada pelo número de esfoliações, embora também possa ser afetada em menor medida pela pressão exercida pela ponta da CNC no substrato e pela sua velocidade de varredura. Como resultado, essa abordagem se destaca pela sua capacidade de obter espessuras específicas, simplesmente ajustando o número de exfoliações realizadas. Para demonstrar a capacidade da técnica de crescer TMDs de alta qualidade com o controle de espessura foi fabricada uma série de quatro amostras de MoS<sub>2</sub> sobre substrato de vidro variando o número de esfoliações, enquanto todos os outros parâmetros de crescimento foram mantidos constantes. Nesta série, identificada como série E, o número de esfoliações aumentou gradativamente da amostra E1 até a amostra E4.

O controle da rugosidade e da homogeneidade do filme é obtido ao ajustar a pressão exercida pela ponta da CNC sobre o substrato durante a deposição. Esse parâmetro é controlado de maneira precisa pela integração do sistema CNC com o piezoelétrico. Esse controle automatizado oferece uma vantagem em relação aos métodos manuais, como a esfoliação micromecânica tradicional via fita adesiva, permitindo um controle extremamente preciso da rugosidade da amostra em grandes áreas. Para avaliar a eficácia desse controle de rugosidade e homogeneidade no método de crescimento, foi fabricada uma série de quatro amostras, identificada como série P. Essas amostras foram depositadas em substrato de vidro com todos os parâmetros mantidos constantes, exceto a pressão exercida pela ponta no substrato, que foi gradativamente aumentada da amostra P1 para a amostra P4. As séries E e P também foram utilizadas para garantir a qualidade e a direção de crescimento dos TMDs.

Para demonstrar a reprodutibilidade da técnica, foi preparada uma série, nomeada série R, com cinco amostras identificadas como R1 a R5, utilizando parâmetros idênticos aos empregados para as amostras crescidas sobre YIG, que serão posteriormente estudadas por meio do bombeamento de spin. É válido ressaltar que as caracterizações das amostras crescidas sobre YIG serão apresentadas e discutidas no próximo capítulo, sendo esta seção mais focada no controle e crescimento dos TMDs.

Os resultados apresentados na sequência referem-se exclusivamente ao filme fino MoS<sub>2</sub>. Porém, é importante enfatizar que esta técnica se aplica igualmente à obtenção de filmes finos de qualquer material do tipo Van der Waals (vdW) sobre qualquer substrato.

### Qualidade e direção do crescimento

Para assegurar que os TMDs foram crescidos na forma de monocamadas acopladas por interações do tipo van der Waals e não exibem fases estruturais espúrias ou contaminações, foram conduzidas medidas de difração de raios X com incidência rasante e espectroscopia Raman. Estas análises foram feitas tanto no precursor em pó como nos filmes finos das séries E e P.

As Figuras 5.9 (a) e (b) apresentam, respectivamente, as difrações de raios X obtidas para as séries E e P. As difrações estão representadas em preto para o precursor em pó e em cores para os TMDs na forma de filme. Todos os picos de difração são correspondentes aos esperados para fase hexagonal e do grupo cristalográfico P63/mmc. Observa-se que alguns picos de difração presentes no precursor na forma de pó não aparecem nos filmes dos TMDs, onde só estão presentes os picos referentes à família de planos (001). Isso indica que os filmes são formados por camadas de TMD acopladas pela interação de van der Waals e crescidas ao longo do eixo c da estrutura hexagonal, eixo de empilhamento das camadas.

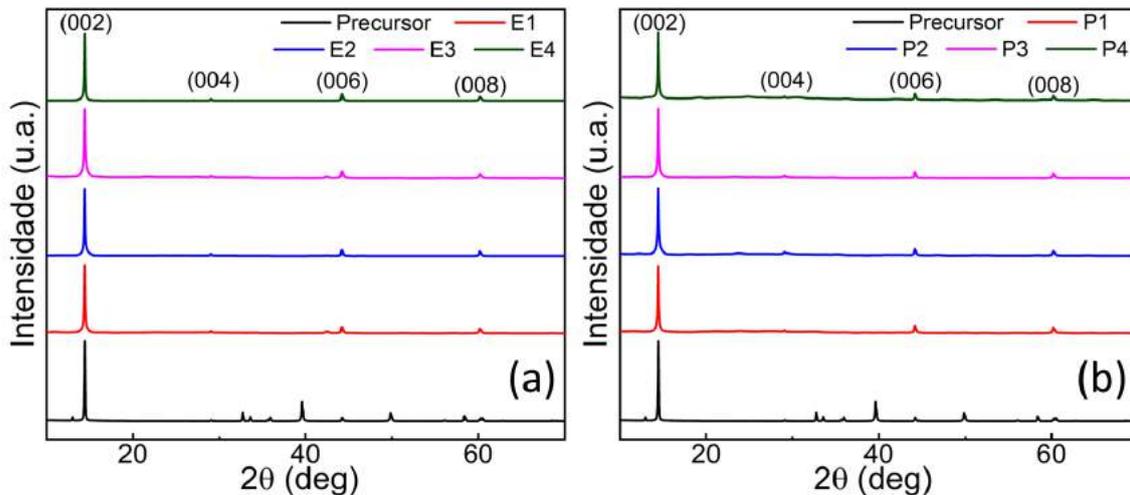


Figura 5.9 Padrões de difração de raios X (XRD) das séries E e P, respectivamente em (a) e (b). Os resultados das medidas no precursor em pó estão apresentados em preto, enquanto os resultados das medidas nos filmes são apresentados em cores.

A espectroscopia Raman é sensível aos modos vibracionais, proporcionando informações valiosas sobre as estruturas cristalinas e eletrônicas dos materiais. No caso dos TMDs, é amplamente conhecido que os modos vibracionais são sensíveis à espessura e à orientação, devido às ligações de van der Waals entre as camadas. Para caracterizar os TMDs, foram conduzidas medidas de espectroscopia Raman. As Figuras 5.10 (a) e (b) apresentam os resultados da espectroscopia Raman para as amostras das séries E e P, respectivamente. Essas análises revelam a presença dos modos vibracionais  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$ . A detecção exclusiva desses

modos vibracionais corrobora a qualidade da estrutura dos TMDs e reforça a boa qualidade do processo de crescimento.

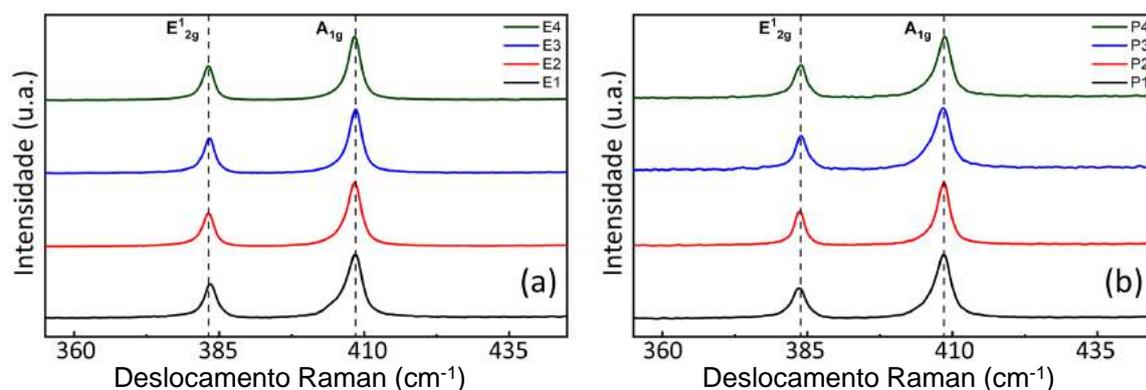


Figura 5.10 Espectroscopia Raman das séries E e P, respectivamente em (a) e (b).

Para o  $\text{MoS}_2$ , é observado que filmes com até cerca de 8 camadas têm uma distância menor entre os modos vibracionais  $E'_{2g}$  e  $A_{1g}$  em comparação com filmes mais espessos ou com o material em sua forma volumétrica. Isso se deve às interações entre as camadas e à influência das ligações de van der Waals nas propriedades vibracionais. Com base nisto, foi possível observar que a distância entre os modos vibracionais  $E'_{2g}$  e  $A_{1g}$  dos filmes é equivalente a distância desses modos no precursor na forma de pó. Sendo assim, é possível inferir que os filmes das séries E e P têm espessuras superiores a 8 camadas. Para obter uma avaliação mais precisa da espessura dessas amostras, são necessárias outras técnicas de medição.

### Controle da espessura

Uma vez que a espessura desses filmes é superior a 8 camadas e a avaliação da espessura não pode ser feita através da espectroscopia Raman, recorreu-se às técnicas de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura por feixe de íons focado (FIB-SEM)<sup>2</sup>, conforme detalhado no Capítulo 4. É fundamental destacar que o método FIB-SEM requer a deposição de uma camada metálica para evitar o acúmulo de carga na superfície da amostra, tornando o processo destrutivo. Além disso, o processo de medição de espessura por AFM envolve a criação controlada de trincheiras na amostra, também sendo um procedimento destrutivo. Em virtude disso, as medições de AFM e FIB-SEM foram realizadas em amostras distintas, embora tenham sido crescidas com parâmetros idênticos. Essa metodologia foi adotada para garantir a precisão das medições enquanto também contribuiu para a verificação da reprodutibilidade do método.

<sup>2</sup>Este procedimento de FIB-SEM foi diferente dos utilizados para fazer lamelas para TEM.

No painel superior da Figura 5.11, estão disponíveis imagens de microscopia das amostras E2, E3 e E4, respectivamente em (a), (b) e (c). Para a obtenção dessas imagens foi feito uma trincheira na amostra utilizando um feixe de íons de gálio e, posteriormente, o imageamento foi realizado com a amostra inclinada, o que possibilitou a obtenção de uma visão lateral da amostra. A região inferior, de coloração mais escura, corresponde ao substrato de vidro, a região central retrata o  $\text{MoS}_2$ , e a parte superior é a camada de ouro, que foi depositado para evitar o acúmulo de elétrons na superfície dos filmes. A espessura foi determinada com base na média de três regiões, como similares às apresentadas na figura. É importante ressaltar que as análises das imagens obtidas por FIB-SEM da amostra E1 revelaram que a espessura dessa amostra era menor que a resolução do equipamento, impossibilitando a determinação da espessura por meio desse método.

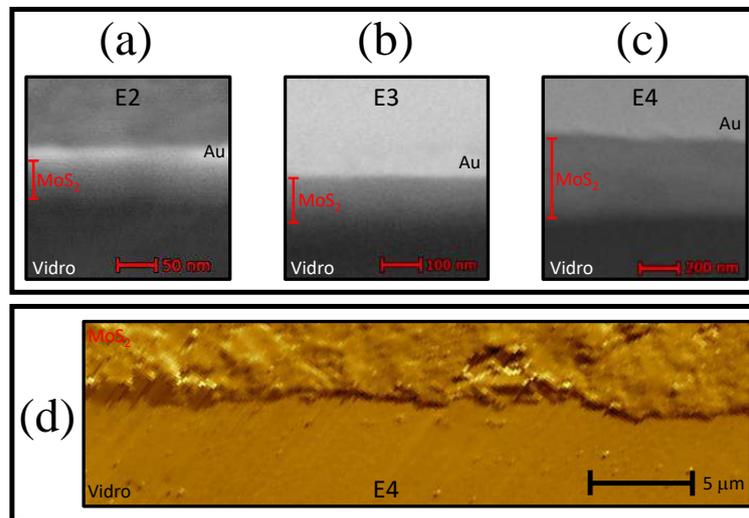


Figura 5.11 As imagens obtidas por FIB-SEM são apresentadas em (a), (b) e (c), respectivamente para as amostras E2, E3 e E4. Em (d) é apresentado uma topografia representativa obtida por AFM da amostra E4. Vale ressaltar que todas as figuras apresentam escalas distintas.

Na Figura 5.11 (d), é apresentada uma imagem de AFM de um dos degraus utilizados para medir a espessura dos filmes de  $\text{MoS}_2$ . Essa figura foi obtida na amostra E4 e é apresentada de maneira representativa. A fim de obter uma estimativa precisa da espessura dos filmes, foram realizadas mais de 100 medições de espessura em cada amostra, em diferentes regiões e degraus.

Na Figura 5.12 é apresentada a espessura das amostras em função do número de esfoliações realizadas na deposição. Os quadrados vermelhos abertos representam os dados obtidos por meio das medições de AFM, enquanto os triângulos azuis correspondem às medições realizadas com FIB-SEM. As barras de erros foram obtidas através do desvio

padrão das medidas. Dentro dos limites das incertezas das medições, os valores obtidos por ambas as técnicas experimentais são estatisticamente equivalentes. Mesmo com um número limitado de pontos neste gráfico, a partir do ajuste apresentado pela curva preta, é possível observar uma relação entre a espessura e o número de esfoliações seguindo um comportamento quadrático. Sendo assim, é possível afirmar que o controle da espessura é obtido através do ajuste do número de esfoliações.

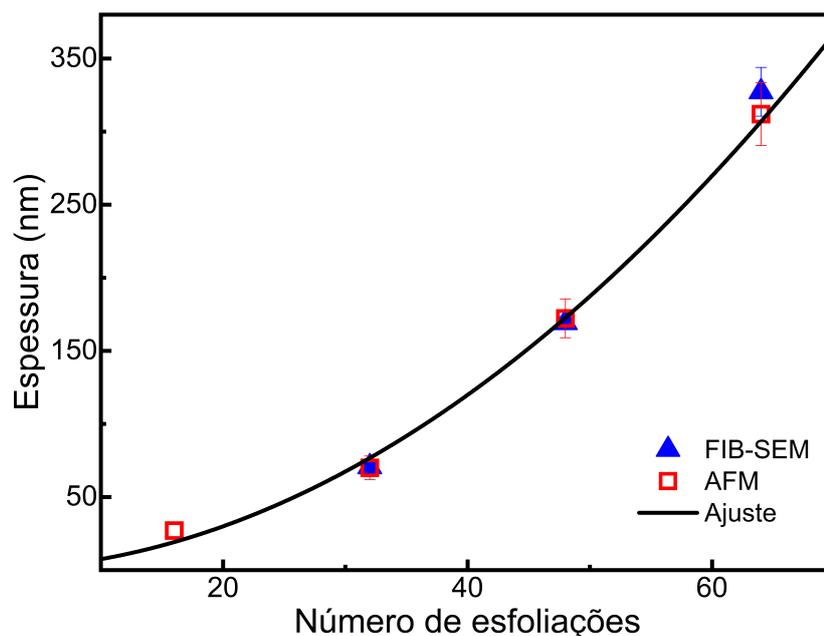


Figura 5.12 Dependência da espessura com o número de esfoliações realizadas durante o crescimento. Os dados extraídos das análises de FIB-SEM em triângulos azuis e os dados extraídos das análises de AFM em quadrados vermelho. Em preto está apresentado um ajuste quadrático.

### Controle da rugosidade

A rugosidade da superfície foi avaliada através do desvio médio quadrático (*root-mean-square*, RMS), utilizando microscopia de força atômica (AFM) em uma área de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ . A fim de ilustrar o mapeamento utilizado para obter a rugosidade, na Figura 5.13 (a) é apresentado um mapa topográfico representativo obtido por AFM. A dependência da rugosidade em relação ao parâmetro de pressão utilizado para crescer as amostras identificadas como P1 até P4 é apresentada na Figura 5.13 (b), onde as círculos azuis representam os dados experimentais. É possível observar a diminuição da rugosidade à medida que a pressão exercida durante a deposição aumenta. Mesmo a série contendo apenas quatro amostras, a rugosidade parece seguir um comportamento assintótico exponencial, conforme evidenciado

pelo ajuste em preto. Sendo assim, é possível afirmar que o controle da rugosidade é obtido através do ajuste da pressão exercida durante a deposição.

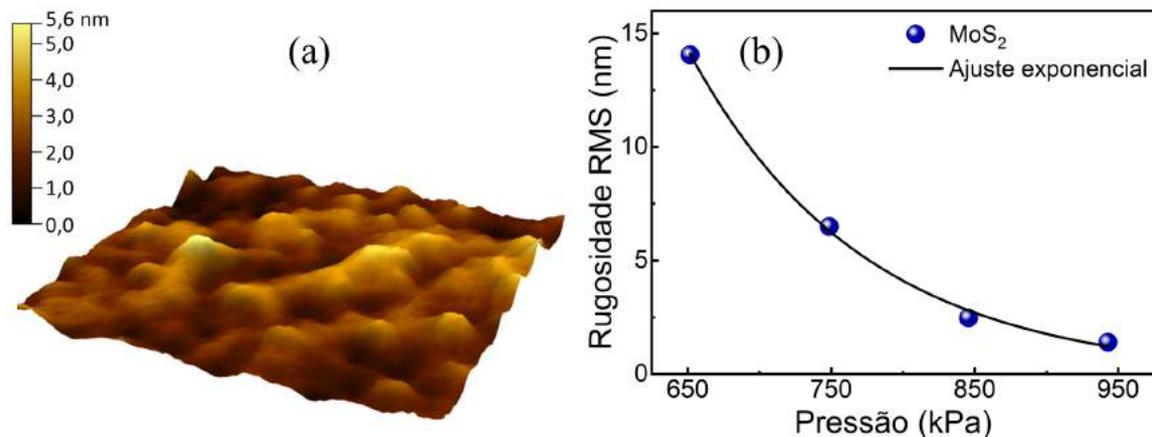


Figura 5.13 Em (a) é apresentado um mapa topográfico obtido por AFM ilustrando a topografia da superfície dos TMDs com uma área de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . Em (b) é apresentada a dependência da rugosidade em função da pressão exercida durante a deposição. Os dados experimentais das rugosidades obtidas por AFM estão representados em azul, enquanto em preto é apresentado um ajuste exponencial.

### Reprodutibilidade do método

Para demonstrar a reprodutibilidade da técnica, foram preparadas cinco amostras identificadas como R1 a R5, utilizando parâmetros idênticos aos empregados para as amostras crescidas sobre YIG. Os parâmetros de crescimento utilizados para essas amostras sugeriam a formação de filmes com uma quantidade reduzida de camadas, por isso, a espectroscopia Raman foi utilizada para determinar com precisão o número de camadas de  $\text{MoS}_2$ .

Os espectros obtidos para esta série de amostras são apresentados na Figura 5.14, em cores para os filmes e em preto para o precursor na forma de pó. Todas as cinco amostras exibiram mudanças na posição dos picos no espectro do  $\text{MoS}_2$  em comparação com a medição do material na forma de pó, indicando o baixo número de camadas. A partir da análise da distância entre as posições dos picos dos modos  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$ , que corresponde a aproximadamente  $25 \text{ cm}^{-1}$ , foi possível concluir que cada um dos filmes depositados consiste em um empilhamento de 6 camadas. Esses resultados confirmam a excelente reprodutibilidade da espessura obtida por nossa técnica, mesmo para filmes com poucas camadas atômicas, demonstrando a consistência no número de camadas alcançado com os mesmos parâmetros de crescimento.

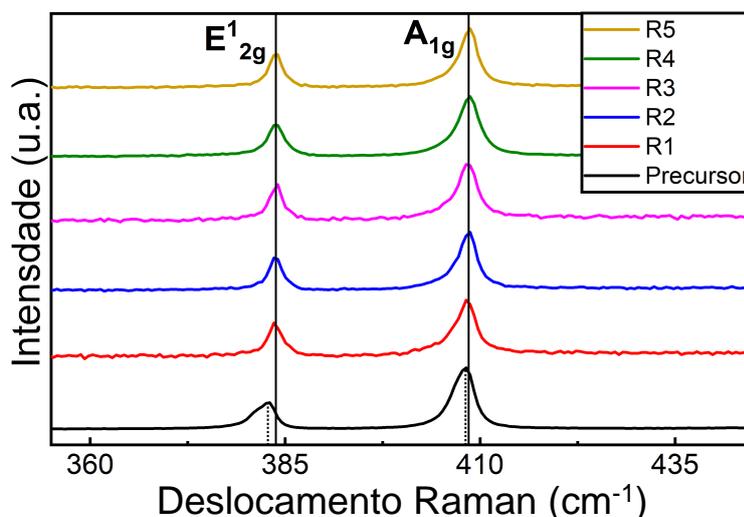


Figura 5.14 Espectroscopia Raman da série de testes de reprodutibilidade. O espectro Raman do volume  $\text{MoS}_2$  é mostrado como uma linha preta, enquanto as linhas coloridas representam os filmes com poucas camadas de  $\text{MoS}_2$ . As linhas verticais são para facilitar a visualização da posição dos picos referentes aos modos de vibração  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$ .

## 5.5 Conclusões parciais

Este capítulo foi dedicado à apresentação dos resultados e discussões referentes à fabricação das heteroestruturas YIG/TMDs.

O filme fino monocristalino de YIG, com 60 nm de espessura, foi crescido com êxito na orientação (111) por meio do processo de pulverização catódica seguido de tratamento térmico. Esse sucesso foi verificado por meio de técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. Foi introduzida uma etapa de fotolitografia previamente à deposição, visando prevenir o crescimento do YIG próximo às bordas do substrato de GGG. Como resultado, obteve-se uma produção reprodutiva dos filmes finos de YIG com um baixo amortecimento de Gilbert ( $\alpha = 1,72 \times 10^{-4}$ ). Além disso, esses filmes finos demonstraram estar sem quaisquer fases magnéticas indesejadas, conforme confirmado por meio de medidas de ressonância ferromagnética.

Através do método de deposição química em fase de vapor a pressão atmosférica (APCVD), foi possível o crescimento de monocamadas de dissulfeto de molibdênio sobre substratos de silício. Essas monocamadas estavam dispostas na forma de cristais com formato de triângulos equiláteros. Posteriormente, os cristais de  $\text{MoS}_2$ , foram transferidos com êxito do substrato de silício para o YIG. A validade deste processo de crescimento e transferência foi confirmada por meio de técnicas de microscopia óptica, espectroscopia Raman e fotoluminescência. Como resultado, obteve-se com sucesso fabricação das he-

teroestruturas YIG/MoS<sub>2</sub>, com monocamadas de dissulfeto de molibdênio na forma de triângulos.

Para a produção das heteroestruturas YIG/TMDs, utilizando diferentes tipos de TMDs com poucas camadas de espessura, empregou-se o método de esfoliação mecânica automatizada. Neste processo, os filmes finos dos distintos TMDs foram depositados diretamente sobre o YIG. Através das análises das medidas de difração de raios X, espectroscopia Raman, microscopia eletrônica e microscopia de força atômica, é possível concluir que as heteroestruturas fabricadas possuem orientação bem definida. Além disso, a técnica demonstrou ser capaz de produzir heteroestruturas com um alto controle de espessura e rugosidade, apresentando também uma alta reprodutibilidade.

Tendo em vista o exposto, é possível afirmar que as heteroestruturas YIG/TMDs, que serão empregadas no estudo dos efeitos Hall por meio do bombeamento de spin na continuidade deste trabalho, foram obtidas com ótima qualidade e reprodutibilidade.



# Capítulo 6

## Resultados: Bombeamento de spin em heteroestruturas YIG/TMD

### 6.1 Introdução

Este capítulo é dedicado à exposição e análise dos resultados obtidos referentes ao bombeamento de spin em heteroestruturas YIG/TMDs. Para ilustrar o fenômeno de bombeamento de spin nessas heteroestruturas, na Figura 6.1 é apresentado um exemplo esquemático. Nesta representação, os átomos do metal de transição são exibidos como esferas azuis, enquanto os átomos de calcogênio foram representados por esferas verdes, constituindo o TMD. O filme fino de YIG é representado em cinza. Quando o YIG é submetido às condições de ressonância ferromagnética, seus momentos magnéticos, simbolizados pelas setas laranjas, precessionam, como indicado pelos cones brancos, tentando alinhar-se com o campo magnético externo, representado pelas setas vermelhas. Essa precessão perdura enquanto as condições de ressonância são mantidas. Nesse contexto, durante a ressonância, o YIG transmite, por meio da interface, momento angular ao TMD na forma de uma corrente de momento angular. Essa injeção de momento pode ser convertida em uma corrente de carga transversal por meio dos efeitos Hall inversos.

Existe um debate em curso sobre o mecanismo subjacente ao bombeamento de spin em heteroestruturas FM/TMDs. Trabalhos teóricos mostram uma forte condutividade Hall orbital nos TMDs e, por consequência, a conversão de spin em carga seria relacionada aos efeitos Hall orbital, de vale e seus inversos [49, 194]. Em contraste, estudos experimentais indicam que o efeito Rashba-Edelstein e seu inverso são os principais mecanismos [30, 31, 188, 192]. Para contribuir com essas discussões fundamentais acerca dos efeitos Hall nos TMDs, na Seção 6.2, examinaremos como diferentes elementos químicos que compõem os TMDs

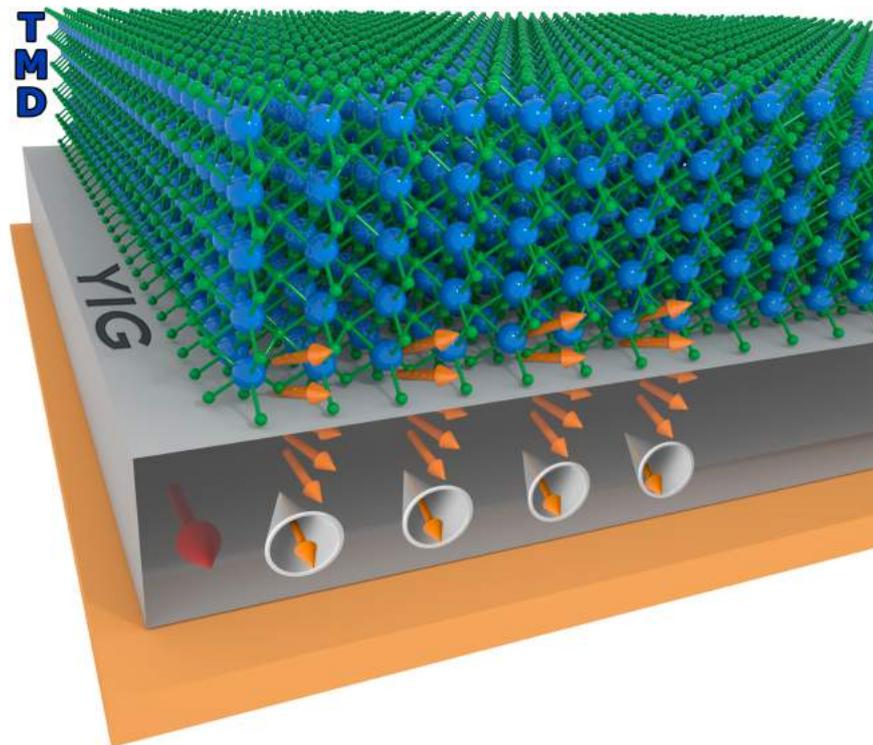


Figura 6.1 Ilustração do bombeamento de spin nas heteroestruturas YIG/TMDs. O substrato da granada de gadolínio-gálio está representado em laranja, e o filme fino da granada de ítrio-ferro está representado em cinza. Os átomos do metal de transição dos TMDs são representados por esferas azuis, enquanto os átomos do calcogênio são representados por esferas verdes. O campo magnético é representado pela seta vermelha, enquanto os momentos magnéticos do YIG, que são representados pelas setas laranjas, estão precessionando em torno do campo magnético, como ilustrado pelos cones brancos e injetando uma corrente de momento angular, também representada por setas laranjas.

contribuem para o bombeamento de spin, e como a análise dessas diferentes heteroestruturas YIG/TMDs pode contribuir para o entendimento dos efeitos Hall.

Com o objetivo de buscar uma maior compreensão dos fundamentos subjacentes aos efeitos Hall e seus inversos nos TMDs, na Seção 6.3 será estudada a influência da espessura para o bombeamento de spin de um TMD específico, o dissulfeto de molibdênio.

Posteriormente, será investigado o bombeamento de spin nos diferentes estados eletrônicos que podem ocorrer no dissulfeto de molibdênio. Na Seção 6.4, serão exploradas a contribuição dos estados semicondutores e dos estados metálicos encontrados na região da borda do MoS<sub>2</sub>. Por fim, na Seção 6.5, será analisada a influência de estados eletrônicos condutores excitados por luz no dissulfeto de molibdênio. A contribuição desses distintos estados eletrônicos nos TMDs abre novas possibilidades para o controle do bombeamento de spin, seja por meio da excitação luminosa ou da manipulação de sua morfologia.

## 6.2 Bombeamento de spin em diferentes TMDs

A origem do bombeamento de spins e dos efeitos Hall nos TMDs vem sendo investigada do ponto de vista teórico e experimental. Contudo, ainda há em curso controvérsias sobre os mecanismos que originam a interconversão de corrente de carga e corrente de momento angular nestes materiais. Em trabalhos teóricos essa conversão é atribuída majoritariamente ao efeito Hall orbital que surge de curvaturas de Berry não nulas nos pontos K da primeira zona de Brillouin [49, 194]. Em princípio, essa curvatura de Berry não nula também poderia dar origem ao efeito Hall de vale. Contudo, como demonstrado por T. Cysne e seus colaboradores [49], o OHE existe mesmo na ausência de VHE como no caso do acoplamento de duas monocamadas de MoS<sub>2</sub> rotacionadas entre si num ângulo de 180°.

Por outro lado, trabalhos experimentais afirmam que o efeito existente nas heteroestruturas FM/TMDs é o efeito Rashba-Edelstein [30, 31, 188, 192]. Essas afirmações são feitas principalmente com base nos valores obtidos para o bombeamento de spin na interface, que é incompatível com valores esperados para materiais tridimensionais. Em um trabalho concomitante ao nosso estudo, H. Bangar e seus colaboradores [31] exploraram a dependência dos metais de transição Mo e W no bombeamento de spin em estruturas com Py como injetor de corrente de spin. Neste trabalho, eles concluem que existe uma correlação entre valor do acoplamento spin-órbita do metal de transição e a intensidade do bombeamento de spin que pode ser explicada através do efeito Rashba-Edelstein inverso e não é compatível com o efeito Hall orbital.

Para contribuir com essas discussões fundamentais acerca dos efeitos Hall nos TMDs, examinaremos como diferentes elementos químicos que compõem os TMDs contribuem para o bombeamento de spin, e como a análise dessas diferentes heteroestruturas YIG/TMDs pode contribuir para o entendimento dos efeitos Hall. Além disso, será dado um destaque para o papel da interface no fenômeno de bombeamento de spins.

Nessa primeira parte do estudo, optamos por utilizar TMDs obtidos por meio do método de esfoliação mecânica automatizada, devido à sua facilidade de produzir diferentes tipos de TMDs e cobrir toda a superfície do YIG. Inicialmente, os parâmetros selecionados para o crescimento desses filmes visavam obter poucas camadas atômicas. No entanto, é importante destacar que a otimização foi realizada apenas para o MoS<sub>2</sub>, sendo possível que os demais TMDs possam ser obtidos em menores espessuras em trabalhos futuros.

Para avaliar as estruturas cristalinas e as fases obtidas após a abrasão dos TMDs, foram realizadas medidas de difração de raios X com ângulo de incidência rasante e espectroscopia Raman. A espectroscopia Raman foi igualmente empregada para estimar a espessura dos TMDs, complementada por medidas de microscopia eletrônica de transmissão em lamelas preparadas por feixe de íons focalizados. Além de fornecer informações sobre a espessura

dos TMDs, o TEM permite investigar a qualidade da interface entre o YIG e os TMDs. A qualidade da interface é um fator crítico que pode impactar o bombeamento de spin, e é relevante notar que, em uma busca cuidadosa na literatura não encontramos qualquer trabalho acerca da análise da qualidade da interface FM/TMD sobre bombeamento de spin em TMDs.

Por fim, para investigar o bombeamento de spin nesses diferentes TMDs, foi utilizado o experimento de ressonância ferromagnética com guia de onda coplanar, obtendo curvas de ressonâncias para frequências entre 2 e 14 GHz, antes e após o acoplamento dos TMDs ao YIG. Esse experimento não apenas permite uma avaliação mais precisa do bombeamento de spin, mas também possibilita a investigação das propriedades magnéticas do YIG e das heteroestruturas YIG/TMD.

### 6.2.1 Dissulfeto de molibdênio

Como discutido na Seção 5.4, com o intuito de garantir que os TMDs não tenham sofrido alterações em sua fase estrutural ou contaminações durante o processo de esfoliação, foram realizadas medidas de difração de raios X em ângulo de incidência rasante, tanto no precursor em pó, quanto nos filmes de TMDs. É relevante notar que os padrões de DRX apresentados foram obtidos a partir dos TMDs crescidos em substrato de vidro para facilitar a visualização, uma vez que os picos do YIG e do GGG apresentariam uma intensidade muito maior em relação aos TMDs.

Na Figura 6.2 (a), são apresentadas as medidas de difração de raios X em incidência rasante do MoS<sub>2</sub> crescido sobre vidro, onde os dados referentes ao precursor estão em preto e os do filme em vermelho.<sup>1</sup> Com base na posição dos picos de Bragg, foi possível identificar que esse padrão de difração corresponde à fase hexagonal, pertencente ao grupo cristalográfico P63/mmc. É evidente que alguns picos de difração presentes no precursor não estão presentes nos filmes. Nota-se que no filme, apenas os picos de Bragg relacionados ao plano (001) são observados. A ausência dos picos referentes aos demais planos corrobora a organização monocristalina ao longo do eixo c da estrutura hexagonal, indicando que o filme de MoS<sub>2</sub> é composto por um empilhamento de camadas acopladas por meio de interações do tipo van der Waals.

Os resultados da espectroscopia Raman obtidos na heteroestrutura YIG/MoS<sub>2</sub> são apresentados na Figura 6.2 (b). Observa-se que a posição do pico associado ao modo de vibração E'<sub>2g</sub> migra da posição 382,0 cm<sup>-1</sup> no precursor (representado em preto) para 384,8 cm<sup>-1</sup> no filme (em vermelho). Além disso, o pico relacionado ao modo de vibração A'<sub>1g</sub> também

<sup>1</sup>A amostra de MoS<sub>2</sub> crescida sobre o YIG apresenta parâmetros de crescimento ligeiramente distintos das séries utilizadas para os estudos da seção 5.4. Sendo assim, a amostra de MoS<sub>2</sub> sobre vidro utilizada na medida da Figura 6.2 (a) é distinta das utilizadas anteriormente.

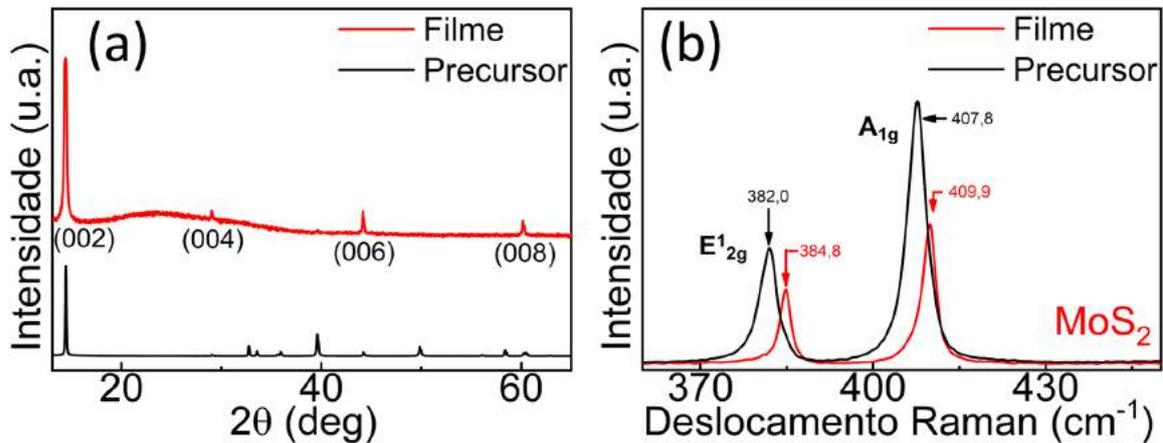


Figura 6.2 Em (a) difração de raios X em incidência rasante de  $3^\circ$  obtida na amostra de vidro/MoS<sub>2</sub> e em (b) espectroscopia Raman obtida nos filmes de YIG/MoS<sub>2</sub>. Os resultados do precursor na forma de pó são exibidos em preto, enquanto os dados do filme fino de MoS<sub>2</sub> são apresentados em vermelho.

apresenta uma alteração, deslocando-se da posição  $407,8 \text{ cm}^{-1}$  no precursor, para  $409,9 \text{ cm}^{-1}$  no filme fino. Essas alterações nas posições dos picos refletem diretamente uma mudança nos modos vibracionais da rede do material decorrente da modificação causada pelas interações entre as camadas. Ao contrário do precursor, que se encontra na forma volumétrica, os filmes finos consistem de um empilhamento de poucas camadas por meio de ligações do tipo Van der Waals. Além disso, a distância entre os picos referentes aos modos  $E'_{2g}$  e  $A'_{1g}$  é de  $25,1 \text{ cm}^{-1}$ , permitindo-nos inferir que a amostra de MoS<sub>2</sub> é composta por aproximadamente 6 camadas [212]. Além disso, a largura a meia altura do modo  $E'_{2g}$  é de  $1,1 \text{ cm}^{-1}$ , indicando alta cristalinidade e nenhuma fase amorfa.

Para confirmar a espessura do filme de MoS<sub>2</sub>, foram realizadas medidas de microscopia de transmissão em alta resolução (HRTEM) da seção transversal do filme. Na Figura 6.3 é possível constatar que o MoS<sub>2</sub> de fato cresceu na forma de um empilhamento de camadas atômicas e não há evidência de defeitos, amorfização ou formação de óxidos. Além disso, a análise das camadas em várias regiões das lamelas revela que o número de camadas se situa entre 6 e 8 camadas, o que é consistente com o estimado a partir dos dados da espectroscopia Raman.

Conforme pode ser observado no detalhe da Figura 6.3, a interface entre o YIG e o MoS<sub>2</sub> apresenta uma excelente qualidade mostrando-se adequada para o estudo de injeção de corrente de spin. Além disso, é relevante destacar que o YIG, mesmo sujeito a toda a fricção gerada pela abrasão mecânica, mantém sua estrutura monocristalina e orientada ao longo da direção (111) após a deposição do TMD, o que indica a preservação de suas propriedades estruturais e magnéticas.

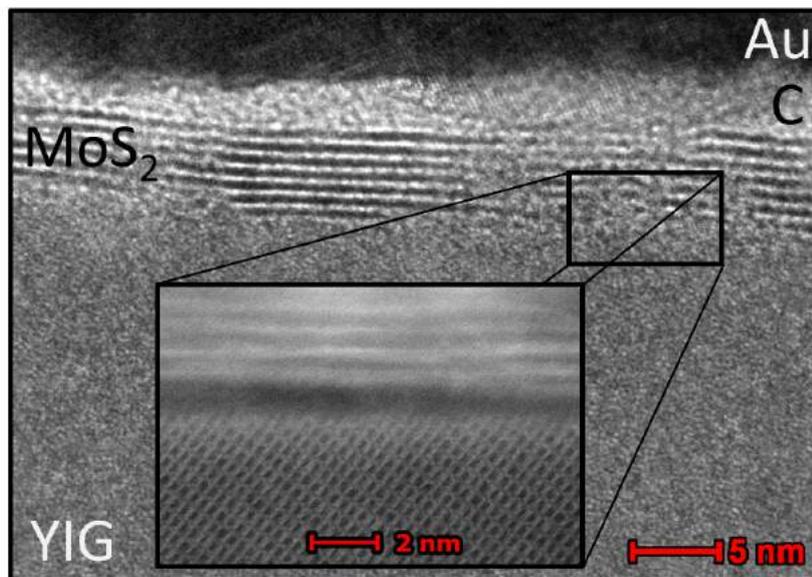


Figura 6.3 Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRSTEM) da seção transversal da interface YIG/MoS<sub>2</sub>, com uma escala de 5 nm. As camadas de carbono (C) e ouro (Au) (bem como uma camada de platina (Pt) que não aparece na imagem) sobre o filme de MoS<sub>2</sub> foram introduzidas para prevenir danos ao TMD durante o processo de fabricação da lamela. No detalhe, é possível uma observação mais detalhada da estrutura cristalina do YIG, da interface e do empilhamento das camadas de MoS<sub>2</sub>, com uma escala de 2 nm.

Embora as imagens de TEM revelem uma excelente qualidade cristalina e da interface YIG/MoS<sub>2</sub>, é importante salientar que esta análise é restrita a uma região limitada das amostras, diferente das medições de FMR que sondam toda a amostra. Dado que as propriedades magnéticas do filme de YIG são suscetíveis à mudanças estruturais e de superfície, após a deposição do TMD, torna-se crucial verificar se essas propriedades não foram comprometidas durante o processo. Para esta avaliação, foi empregada a medida de ressonância ferromagnética (FMR). Na Figura 6.4 (a) é apresentado o espectro de FMR, registrados a 10 GHz, do filme de YIG puro (em azul) e da heteroestrutura YIG/MoS<sub>2</sub> (em vermelho). É importante destacar que o filme de YIG medido é o mesmo da heteroestrutura, ou seja, ele foi medido e caracterizado e na sequência foi depositado o MoS<sub>2</sub> sobre ele. Por fim, ele foi medido e caracterizado novamente, agora na forma da heteroestrutura YIG/MoS<sub>2</sub>.

Conforme exemplificado na Seção 4.4, o ajuste das diversas curvas de FMR fornece o campo de ressonância ( $H_{res}$ ) para cada frequência utilizada na RF ( $\omega_{RF}$ ). Na Figura 6.4 (b), pode ser observado que os dados referentes à heteroestrutura YIG/MoS<sub>2</sub> (em vermelho) coincidem quase que perfeitamente com os dados do YIG puro (em azul). Por meio do ajuste desses dados utilizando a equação de Kittel (Equação 4.3), foi possível determinar que a magnetização efetiva ( $4\pi M_{eff}$ ) permaneceu inalterada após a deposição do MoS<sub>2</sub> sobre o

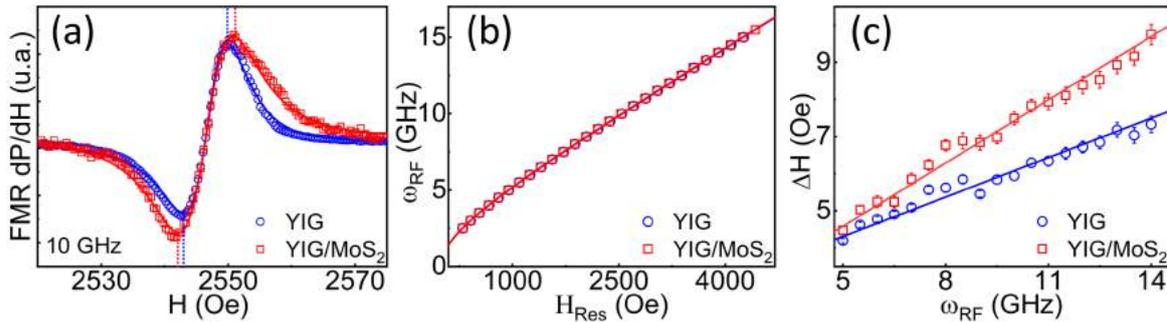


Figura 6.4 Medidas de ressonância ferromagnética e bombeamento de spin, onde os círculos azuis representam os dados do YIG puro e os quadrados vermelhos representam os dados da heteroestrutura YIG/MoS<sub>2</sub>. As curvas de ajuste correspondentes estão em azul e vermelho, respectivamente. Em (a), as curvas representam a dependência das derivadas da intensidade absorvida da radiofrequência em relação ao campo magnético aplicado, a uma frequência de 10 GHz. Essas curvas são ajustadas usando uma função derivada de lorentziana. Em (b), as curvas ilustram a dependência das frequências de ressonância em relação ao campo magnético de ressonância, ajustadas pela equação de Kittel. Em (c), as curvas mostram a dependência das larguras de linha da ressonância ferromagnética em relação à frequência da radiofrequência, com o ajuste linear fornecendo o valor do amortecimento de Gilbert.

YIG, com um valor de 2358 G. Este resultado sugere que a magnetização no plano não sofreu modificações e indica que a anisotropia do material permanece inalterada.

O segundo parâmetro obtido a partir das curvas de FMR é a largura de linha de ressonância ( $\Delta H$ ). Conforme ilustrado na Figura 6.4 (a), nota-se que a largura de linha de ressonância é maior para a heteroestrutura YIG/MoS<sub>2</sub> (em vermelho) em comparação com a amostra de YIG desacoplado (em azul). Esse aumento na largura de linha está diretamente relacionado a um aumento no amortecimento de Gilbert, como evidenciado pela Equação 4.2. Esse aumento no amortecimento de Gilbert está associado ao bombeamento de spin, uma vez que um novo canal de amortecimento é introduzido a precessão da magnetização quando o YIG injeta momento angular no MoS<sub>2</sub>.

Uma avaliação mais precisa do amortecimento de Gilbert pode ser realizada através do ajuste da largura de linha de FMR ( $\Delta H$ ) em relação à frequência da RF ( $\omega_{RF}$ ), utilizando a Equação 4.2. Nesse contexto, o amortecimento de Gilbert é diretamente relacionado à inclinação (coeficiente angular) dessas retas. Conforme pode ser observado na Figura 6.4 (c), a inclinação da reta que ajusta os pontos relacionados à heteroestrutura YIG/MoS<sub>2</sub> é significativamente maior em comparação com o YIG puro. Portanto, o amortecimento de Gilbert no YIG puro é medido em  $(10,1 \pm 0,4) \times 10^{-4}$ , enquanto na heteroestrutura YIG/MoS<sub>2</sub>, o valor é de  $(15,9 \pm 0,5) \times 10^{-4}$ .

A intensidade do bombeamento de spin, relacionada ao aumento do amortecimento de Gilbert, é comumente quantificada através da equação  $\alpha_{sp} = \alpha_{FM/NM} - \alpha_{FM}$  (Equação 2.68). No caso da heteroestrutura YIG/MoS<sub>2</sub>, o incremento gerado pelo bombeamento de spin do YIG para o MoS<sub>2</sub> é de  $(5,9 \pm 0,9) \times 10^{-4}$ .

Adicionalmente, para efeitos de comparação com sistemas que utilizam outros materiais ferromagnéticos como injetores de corrente de spins, é comum relatar o aumento no amortecimento de Gilbert como condutância mista de spins ( $g_{\uparrow\downarrow}$ ) e densidade de corrente de spin ( $j_s$ ). Ambos são calculados a partir das medições de FMR, empregando a teoria do bombeamento de spin por meio das equações 2.69 e 2.70, respectivamente. Os valores obtidos para a condutância mista de spins e densidade de corrente de spin foram de  $(3.7 \pm 0.3) \times 10^{18} \text{m}^{-2}$  e  $(8.6 \pm 0.7) \times 10^7 \text{A m}^{-2}$ , respectivamente.

## 6.2.2 Disseleneto de molibdênio

Na Figura 6.5 (a) são apresentadas as medidas de difração de raios X em incidência rasante do MoSe<sub>2</sub> crescido sobre vidro. Os dados do precursor estão representados em preto, enquanto os do filme fino estão em verde. Semelhante ao MoS<sub>2</sub>, a análise dos picos de Bragg permitiu identificar que o MoSe<sub>2</sub> possui uma estrutura hexagonal pertencente ao grupo cristalográfico P63/mmc. No filme de MoSe<sub>2</sub>, observam-se exclusivamente os picos de Bragg relacionados à família de planos (001), o que indica que o filme é monocristalino, com as camadas interconectadas por forças de van der Waals e empilhadas ao longo do eixo c da estrutura hexagonal.

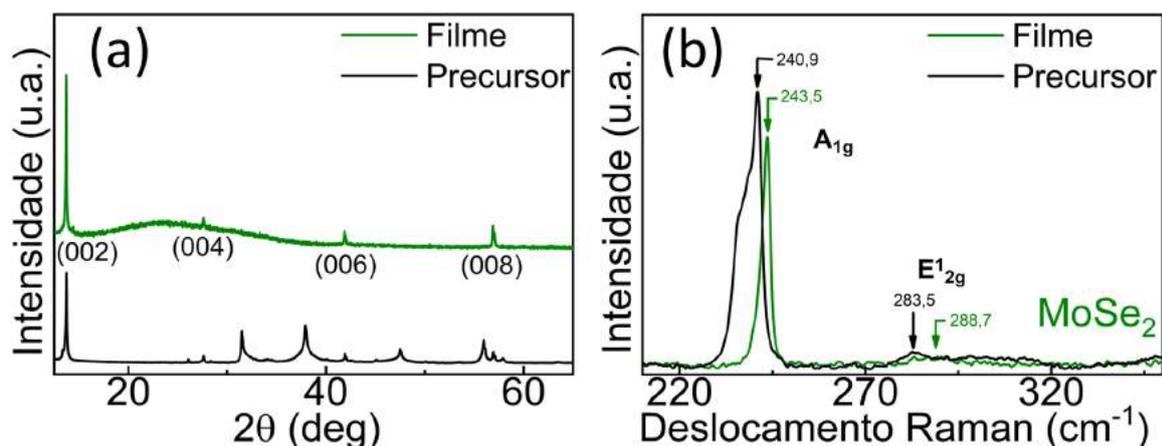


Figura 6.5 Em (a) difração de raios X em incidência rasante de 3° obtida na amostra de vidro/MoSe<sub>2</sub> e em (b) espectroscopia Raman obtida na heteroestrutura YIG/MoSe<sub>2</sub>. Os resultados do precursor na forma de pó são exibidos em preto, enquanto os dados do filme fino de MoSe<sub>2</sub> são apresentados em verde.

As medidas de espectroscopia Raman da heteroestrutura YIG/MoSe<sub>2</sub> estão apresentadas na Figura 6.5 (b). Observa-se que a posição dos picos referentes aos modos de vibração E'<sub>2g</sub> e A'<sub>1g</sub> no filme (em verde) estão deslocadas em comparação com os picos correspondentes no precursor (em preto). Esse deslocamento sugere que o filme é composto por poucas camadas empilhadas. Especificamente, o pico referente ao modo A'<sub>1g</sub>, está localizado em 240,9 cm<sup>-1</sup>, enquanto o modo E'<sub>2g</sub> está em 285,5 cm<sup>-1</sup>. Essas diferenças de posição, de 2,6 cm<sup>-1</sup> para os modos A'<sub>1g</sub> e 5,2 cm<sup>-1</sup> para o modo E'<sub>2g</sub> em comparação com o precursor, indicam uma redução na espessura do MoSe<sub>2</sub> e sugerem que o filme apresenta mais de 10 camadas [213, 214].

A imagem de microscopia eletrônica de transmissão na geometria de seção transversal da interface da heteroestrutura YIG/MoSe<sub>2</sub> é apresentada na Figura 6.6. Observa-se que o filme de MoSe<sub>2</sub> exibe um empilhamento de camadas com um número entre 12 e 16, o que está em concordância com os resultados obtidos através da espectroscopia Raman. Adicionalmente, não foram observados indícios de amorfização ou formação de óxidos na região avaliada. A interface entre o YIG e o MoSe<sub>2</sub> apresentou uma excelente qualidade de interface. Além disso, o YIG mantém sua estrutura monocristalina.

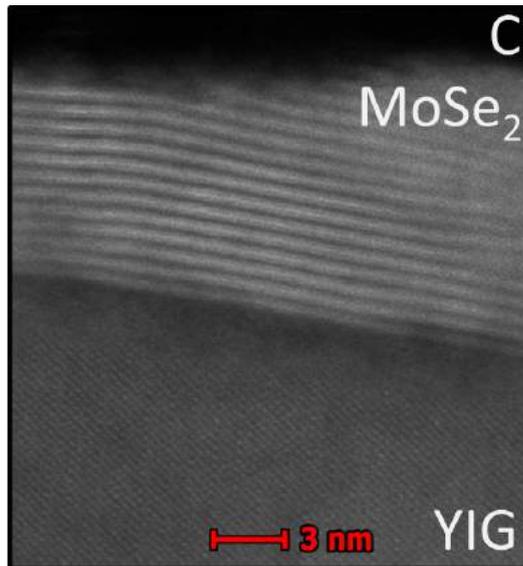


Figura 6.6 Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRSTEM) da seção transversal da interface YIG/MoSe<sub>2</sub>, com uma escala de 3 nm.

Como pode ser observado na Figura 6.7 (a), a largura de linha de ressonância medida a 10 GHz é significativamente maior para a heteroestrutura YIG/MoSe<sub>2</sub>, representada em verde, em comparação à amostra de YIG isolado, em azul. É válido destacar novamente que o filme de YIG isolado é o mesmo utilizado na heteroestrutura YIG/MoSe<sub>2</sub>. Além disso, a dependência da largura de linha com a frequência, exibida na Figura 6.7 (c), demonstra que a

inclinação das curvas da heteroestrutura YIG/MoSe<sub>2</sub> é consideravelmente maior do que a do YIG puro. Conseqüentemente, o amortecimento de Gilbert do YIG puro, com um valor de  $(4,8 \pm 0,5) \times 10^{-4}$ , é menor do que o observado na heteroestrutura YIG/MoSe<sub>2</sub>, que possui um valor de  $(9,6 \pm 0,4) \times 10^{-4}$ . O incremento causado pelo bombeamento de spin do YIG para o MoSe<sub>2</sub>, seguindo a Equação 2.68, é de  $(4,8 \pm 0,9) \times 10^{-4}$ . O valor obtido para a condutância efetiva mista de spin, seguindo a Equação 2.69, foi de  $(2,9 \pm 0,3) \times 10^{18} \text{m}^{-2}$ , enquanto a densidade de corrente de spin, obtida através da Equação 2.70, foi de  $(18 \pm 1) \times 10^7 \text{A m}^{-2}$ .

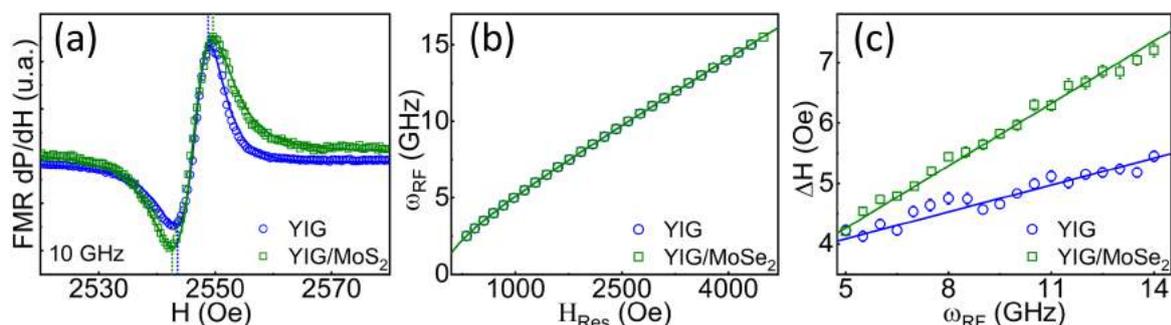


Figura 6.7 Medidas de ressonância ferromagnética e bombeamento de spin, onde os círculos azuis representam os dados do YIG puro e os quadrados verdes representam os dados da heteroestrutura YIG/MoSe<sub>2</sub>. As curvas de ajuste correspondentes estão em azul e verde, respectivamente. Em (a), as curvas representam a dependência das derivadas da intensidade absorvida da radiofrequência em relação ao campo magnético aplicado, a uma frequência de 10 GHz. Essas curvas são ajustadas usando uma função derivada de lorentziana. Em (b), as curvas ilustram a dependência das frequências de ressonância em relação ao campo magnético de ressonância, ajustadas pela equação de Kittel. Em (c), as curvas mostram a dependência das larguras de linha da ressonância ferromagnética em relação à frequência da radiofrequência, com o ajuste linear fornecendo o valor do amortecimento de Gilbert.

Conforme ilustrado na Figura 6.7 (b), os dados da heteroestrutura YIG/MoSe<sub>2</sub>, em verde, apresentam uma notável coincidência com os dados do YIG puro, em azul. A partir desses dados e utilizando a Equação 4.3, foi possível constatar que a magnetização efetiva ( $4\pi M_{\text{eff}}$ ) permaneceu inalterada após a deposição do MoSe<sub>2</sub> sobre o YIG, com um valor de 2238 G, sugerindo que a magnetização no plano não sofreu modificações e indicando que a anisotropia do material permaneceu inalterada.

### 6.2.3 Dissulfeto de tungstênio

Na Figura 6.8 (a), são apresentadas as medidas de difração de raios X em incidência rasante do WS<sub>2</sub> crescido sobre vidro, onde os dados referentes ao precursor estão em preto, e

os relativos ao filme fino estão em amarelo. De maneira semelhante aos TMDs à base de molibdênio, a análise da posição dos picos de Bragg revelou que o  $\text{WS}_2$  possui uma estrutura hexagonal, pertencente ao grupo cristalográfico  $P63/mmc$ . No filme de  $\text{WS}_2$ , observam-se exclusivamente os picos de Bragg relacionados à família de planos (001), indicando que o filme é monocristalino e com as camadas empilhadas ao longo do eixo  $c$  da estrutura hexagonal.

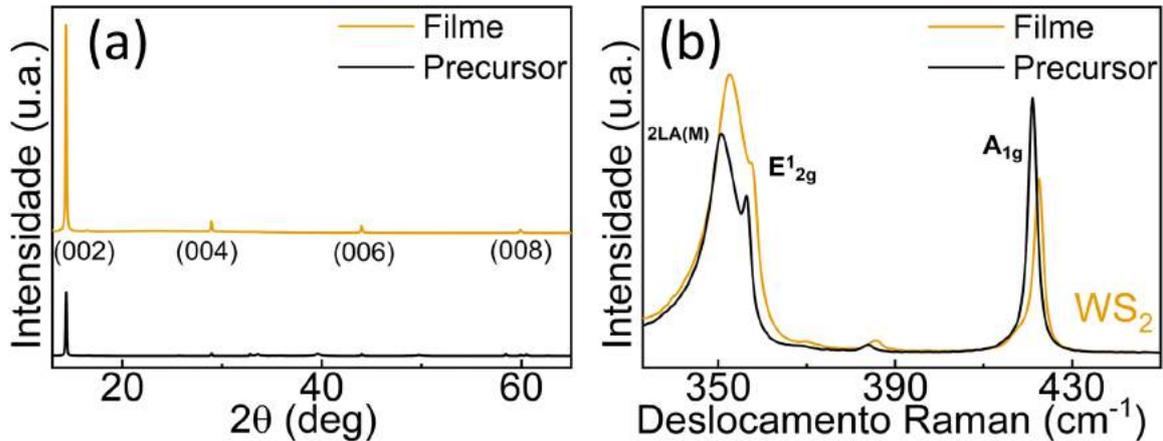


Figura 6.8 Em (a) difração de raios X em incidência rasante de  $3^\circ$  obtida na amostra de vidro/ $\text{WS}_2$  e em (b) espectroscopia Raman obtida na heteroestrutura YIG/ $\text{WSe}_2$ . Os resultados do precursor são exibidos em preto, enquanto os dados do filme de  $\text{WS}_2$  são apresentados em amarelo.

As medidas de espectroscopia Raman da heteroestrutura YIG/ $\text{WS}_2$  são apresentadas na Figura 6.8 (b). Observa-se um deslocamento na posição dos picos relacionados aos modos de vibração  $E'_{2g}$  e  $A'_{1g}$  no filme (em amarelo) em comparação com os picos correspondentes no precursor (em preto). Especificamente, com base na posição do pico associado ao modo de vibração  $A'_{1g}$ , localizado em  $422,5 \text{ cm}^{-1}$ , pode-se inferir que a espessura do filme é composta por mais de 8 camadas [163].

A imagem de microscopia eletrônica de transmissão da interface da heteroestrutura YIG/ $\text{WS}_2$  é apresentada na Figura 6.9. Observa-se que o filme de  $\text{WS}_2$  apresentou um empilhamento de camadas entre 9 e 11 camadas, o que está de acordo com os resultados obtidos por meio da espectroscopia Raman. Além disso, não foi observada nenhuma amorfização ou formação de óxidos na região do  $\text{WS}_2$ . O YIG, por sua vez, manteve sua estrutura monocristalina. No entanto, é possível notar uma região amorfa, destacada em amarelo, na interface entre o YIG e o  $\text{WS}_2$ , com aproximadamente 2 ou 3 nm de espessura, dependendo da região. Essa região amorfa é formada por W e S, possivelmente na forma de óxidos. Existem duas possibilidades para a formação dessa região amorfa, a primeira oriunda da própria deposição, e neste caso, essa região amorfa na interface pode ter um impacto neg-

ativo no bombeamento de spin. A segunda possibilidade, que não pode ser descartada, é uma amorfização durante a preparação da lamela. O feixe de íons utilizado para deixar a lamela fina para sua medição por microscopia eletrônica de transmissão pode ter danificado a estrutura do TMD. Neste caso, essa região amorfa não teria influência sobre o bombeamento de spin, uma vez que foi gerada posteriormente à sua medida.

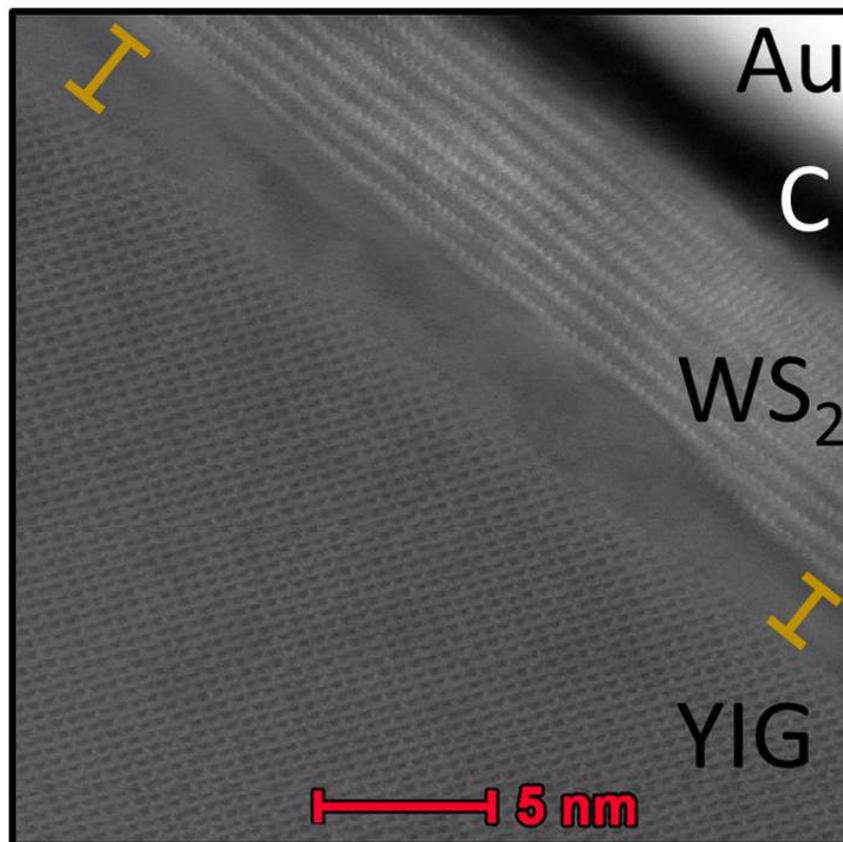


Figura 6.9 Microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução (HRSTEM) da seção transversal da interface YIG/WS<sub>2</sub>, com uma escala de 5 nm.

Na Figura 6.10 (a) estão apresentado os dados de FMR da heteroestrutura YIG/WS<sub>2</sub>, em amarelo, e do YIG puro, em azul. Em (a), é possível observar que a largura de linha de ressonância do YIG puro apresenta um aumento ao ser acoplado ao WS<sub>2</sub>. O filme de YIG puro é o mesmo utilizado na heteroestrutura YIG/WS<sub>2</sub>. A dependência da largura de linha com a frequência, apresentada na Figura 6.10 (c), também exibe uma inclinação mais acentuada na heteroestrutura YIG/WS<sub>2</sub> em comparação com o YIG puro. Portanto, o amortecimento de Gilbert no YIG puro, com um valor de  $(4,9 \pm 0,4) \times 10^{-4}$ , é menor do que o observado na heteroestrutura YIG/WS<sub>2</sub>, com um valor de  $(9,0 \pm 0,5) \times 10^{-4}$ . O aumento decorrente do bombeamento de spin do YIG para o WS<sub>2</sub>, dado pela equação 2.68 é

de  $(4,1 \pm 0,9) \times 10^{-4}$ . Esse aumento corresponde a uma condutância efetiva de mistura de spin, dada pela equação 2.70, com valor de  $(2,5 \pm 0,3) \times 10^{18} \text{m}^{-2}$  e a densidade de corrente de spin apresenta um valor de  $(5,9 \pm 0,8) \times 10^7 \text{A m}^{-2}$ .

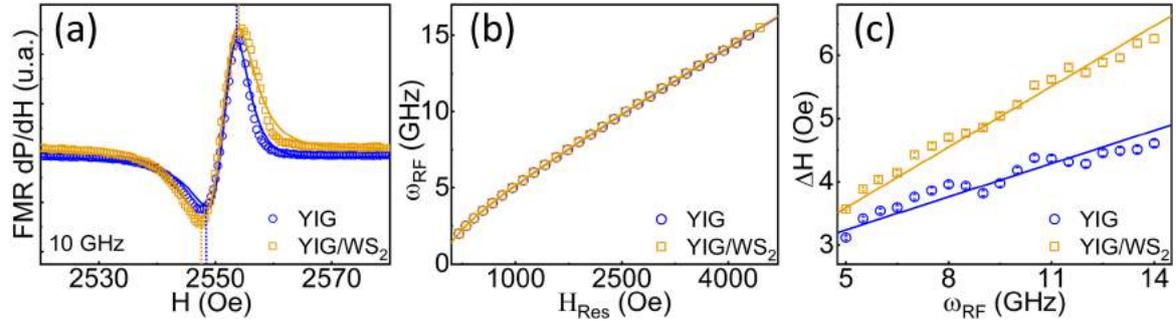


Figura 6.10 Medidas de ressonância ferromagnética e bombeamento de spin, onde os círculos azuis representam os dados do YIG puro e os quadrados amarelos representam os dados da heteroestrutura YIG/WS<sub>2</sub>. As curvas de ajuste correspondentes estão em azul e amarelo, respectivamente. Em (a), as curvas representam a dependência das derivadas da intensidade absorvida da radiofrequência em relação ao campo magnético aplicado, a uma frequência de 10 GHz. Essas curvas são ajustadas usando uma função derivada de lorentziana. Em (b), as curvas ilustram a dependência das frequências de ressonância em relação ao campo magnético de ressonância, ajustadas pela equação de Kittel. Em (c), as curvas mostram a dependência das larguras de linha da ressonância ferromagnética em relação à frequência da radiofrequência, com o ajuste linear fornecendo o valor do amortecimento de Gilbert.

Conforme evidenciado na Figura 6.10 (b), os dados referentes ao WS<sub>2</sub> (amarelo) coincidem significativamente com os dados do YIG puro (azul). A partir desses resultados, fazendo uso da Equação 4.3, podemos inferir que a magnetização efetiva ( $4\pi M_{\text{eff}}$ ) permaneceu inalterada após a deposição do WS<sub>2</sub> sobre o YIG, com um valor de 2325 G. Indicando que a magnetização no plano não sofreu alterações e que as propriedades anisotrópicas do YIG se mantiveram inalteradas após a abrasão.

#### 6.2.4 Dissulfeto de titânio

Na Figura 6.11 (a), são apresentadas as medidas de difração de raios X em incidência rasante do TiS<sub>2</sub> crescido sobre vidro, onde o precursor é representado em preto e o filme em vinho. Em contraste aos outros TMDs avaliados, a análise do XRD identificou que o TiS<sub>2</sub> foi obtido com estrutura trigonal e no grupo espacial P3m1. No XRD do filme de TiS<sub>2</sub>, observam-se apenas os picos de Bragg relacionados à família de planos (001), o que sugere que um empilhamento das camadas ao ao longo do eixo c da estrutura trigonal.

As medidas de espectroscopia Raman da heteroestrutura YIG/TiS<sub>2</sub> estão representadas na Figura 6.11 (b). Observa-se que a posição dos picos correspondentes aos modos de

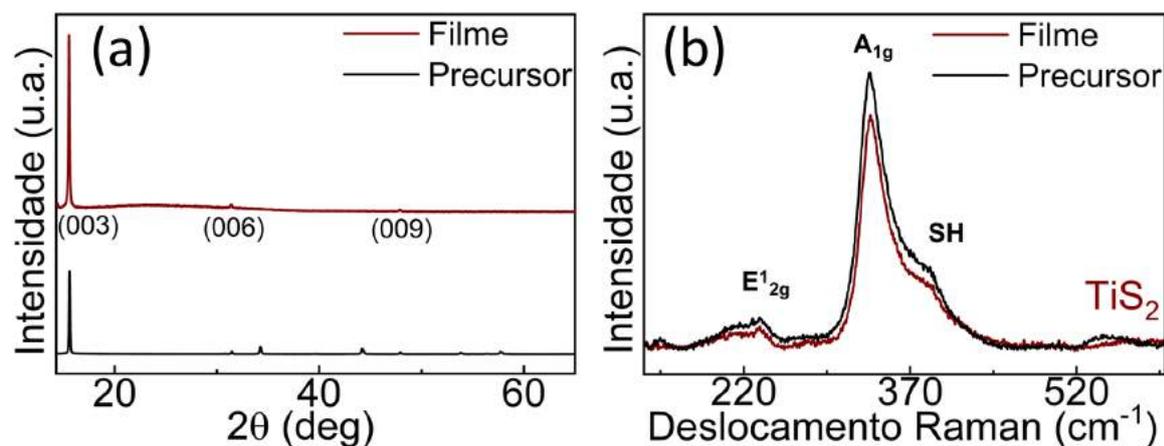


Figura 6.11 Em (a) difração de raios X em incidência rasante de 3° obtida na amostra de vidro/TiS<sub>2</sub> e em (b) espectroscopia Raman obtida obtida na heteroestrutura YIG/TiS<sub>2</sub>. Os resultados do precursor são exibidos em preto, enquanto os do filme de TiS<sub>2</sub> são apresentados em vinho.

vibração  $E'_{2g}$  e  $A'_{1g}$  permanecem inalteradas no filme (em vinho) em comparação com os picos do precursor (em preto). Essa concordância entre os picos do precursor na forma volumétrica e do filme sugere que os modos de vibração do TiS<sub>2</sub> não sofreram alterações. Esse comportamento é esperado apenas quando o filme mantém as características do material em sua forma volumétrica, indicando que o filme possui uma espessura da ordem de dezenas de nanômetros.

A imagem de microscopia eletrônica de transmissão da interface GGG/YIG/TiS<sub>2</sub> é apresentada na Figura 6.12. A amostra de TiS<sub>2</sub> apresentou um comportamento significativamente diferente das demais, exibindo uma camada espessa e não uniforme de TiS<sub>2</sub> com mais de 100 nm de espessura. Foi possível identificar várias regiões com empilhamentos de camadas atômicas e outras amorfas, com as regiões amorfas sendo predominantes. Estes resultados não estão de acordo com os obtidos por difração de raios X, onde foi observado um comportamento monocristalino sem evidências de um filme amorfo. Sendo assim, um indicativo de que o filme pode ter sido amorfizado no processo de fabricação da lamela.

Uma observação importante a ser feita é que apesar da considerável espessura desse filme, o YIG manteve sua estrutura monocristalina e orientada na direção (111).

Como pode ser observado na Figura 6.13 (a), a largura de linha de ressonância é praticamente a mesma para a heteroestrutura YIG/TiS<sub>2</sub>, em vinho, quando comparada à amostra de YIG desacoplado, em azul. É válido observar que o filme de YIG puro é o mesmo utilizado na heteroestrutura YIG/TiS<sub>2</sub>. Da mesma forma, as dependências das larguras de linha com a frequência, apresentada na Figura 6.13 (c), mostra que ambos possuem valores de coeficiente angular muito próximos, de fato, dentro da margem de erro experimental, são coincidentes.

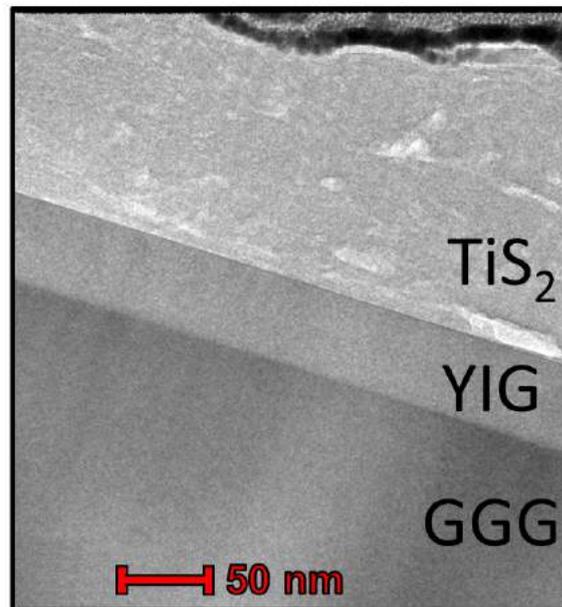


Figura 6.12 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM) da seção transversal das interfaces GGG/YIG/TiS<sub>2</sub>, com uma escala de 50 nm.

Isso indica que o amortecimento de Gilbert não sofreu alterações ao ser acoplado com o filme de TiS<sub>2</sub>. Portanto, não houve bombeamento de spin na heteroestrutura YIG/TiS<sub>2</sub>. Como resultado, o  $\alpha_{SP}$ , a condutância efetiva de mistura de spin e a densidade de corrente de spin são nulos.

Como pode ser observado na Figura 6.13 (b), os dados da dependência do  $\omega_{RF}$  com o campo de ressonância do TiS<sub>2</sub> (em vinho) coincidem quase que perfeitamente com os dados do YIG puro (em azul). Sendo assim, a magnetização efetiva ( $4\pi M_{eff}$ ), obtida através da Equação 4.3, permaneceu inalterada após a deposição do TiS<sub>2</sub> sobre o YIG, com um valor de 2267 G. Esses resultados indicam que a magnetização no plano não sofreu alterações e que a anisotropia do material permanece inalterada. É notável que, mesmo com a deposição de um filme espesso, o YIG não foi afetado durante o processo, mantendo sua integridade.

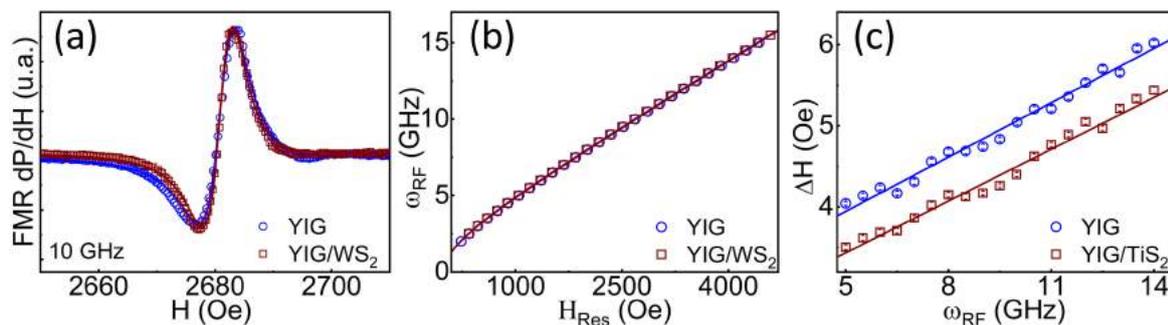


Figura 6.13 Medidas de ressonância ferromagnética e bombeamento de spin, onde os círculos azuis representam os dados do YIG puro e os quadrados em vinho representam os dados da heteroestrutura YIG/TiS<sub>2</sub>. As curvas de ajuste correspondentes estão em azul e vinho, respectivamente. Em (a), as curvas representam a dependência das derivadas da intensidade absorvida da radiofrequência em relação ao campo magnético aplicado, a uma frequência de 10 GHz. Essas curvas são ajustadas usando uma função derivada de lorentziana. Em (b), as curvas ilustram a dependência das frequências de ressonância em relação ao campo magnético de ressonância, ajustadas pela equação de Kittel. Em (c), as curvas mostram a dependência das larguras de linha da ressonância ferromagnética em relação à frequência da radiofrequência, com o ajuste linear fornecendo o valor do amortecimento de Gilbert.

### 6.2.5 Comparação do bombeamento de spin em diferentes TMDs

Para facilitar as discussões sobre o bombeamento de spin nos diferentes TMDs, na tabela 6.1, estão dispostos os principais resultados das heteroestruturas YIG/TMDs obtidas por meio do método de esfoliação mecânica automatizada.

Tabela 6.1 Propriedades das heteroestruturas YIG/TMDs. Estrutura, grupo espacial, espessura e valores da magnetização efetiva ( $4\pi M_{\text{eff}}$ ), aumento do amortecimento de Gilbert ( $\alpha_{SP}$ ), condutância mista de spins ( $g_{\uparrow\downarrow}$ ) e densidade de corrente de spins ( $j_s$ ).

TMD	Estrutura	Grupo espacial	Espessura (Camadas)	$4\pi M_{\text{eff}}$ (G)	$\alpha_{SP}$ ( $\times 10^{-4}$ )	$g_{\uparrow\downarrow}$ ( $\times 10^{18} m^{-2}$ )	$j_s$ ( $\times 10^7 Am^{-2}$ )
MoS <sub>2</sub>	Hexagonal	P63/mmc	6 a 8	2358	$5,9 \pm 0,9$	$3,7 \pm 0,3$	$8,6 \pm 0,7$
MoSe <sub>2</sub>	Hexagonal	P63/mmc	12 a 16	2238	$4,8 \pm 0,9$	$2,9 \pm 0,3$	$18 \pm 1$
WS <sub>2</sub>	Hexagonal	P63/mmc	9 a 11	2325	$4,1 \pm 0,9$	$2,5 \pm 0,3$	$5,9 \pm 0,8$
TiS <sub>2</sub>	Trigonal	P3m1	>100 nm	2267	-	-	-

Os TMDs MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub> e WS<sub>2</sub> que compõem as heteroestruturas YIG/TMDs, foram obtidos com estrutura hexagonal pertencente ao grupo espacial P63/mmc. Esses TMDs, com essa estrutura cristalina e espessura de poucas camadas, são conhecidos por apresentarem um comportamento semicondutor com um *gap* indireto. Além disso, essa estrutura permite

uma quebra de simetria de inversão em interfaces, resultando em uma curvatura de Berry não nula em regiões específicas da primeira zona de Brillouin. Como consequência, esse materiais podem manifestar os efeitos OHE, VHE e REE bem como suas contrapartes termodinamicamente inversas, que podem dar origem ao bombeamento de spin observados nessas heteroestruturas.

Por outro lado, o  $\text{TiS}_2$  possui uma estrutura cristalina trigonal, pertencendo ao grupo espacial  $P3m1$ . Nessa fase, o  $\text{TiS}_2$  se comporta como um material semi-metálico. Nesse cenário, é esperado que o nível de Fermi esteja localizado próximo a um máximo de densidade eletrônica em uma das sub-bandas de spin (por exemplo, spin para cima), enquanto na outra sub-banda (spin para baixo), a densidade de estados é nula. Assim, em condições ideais, um semimetal terá todos os elétrons de condução com o mesmo estado de spin.

A ausência de bombeamento de spin na heteroestrutura YIG/ $\text{TiS}_2$  pode ser atribuída a quatro fatores. O primeiro fator, é a natureza meio-metálica do  $\text{TiS}_2$  que permite elétrons de condução com uma polarização específica de spin. A polarização da corrente de spin injetada pelo YIG é paralela a sua magnetização. Sendo assim, para haver injeção, é necessário que esta polarização seja a mesma dos elétrons condutores do  $\text{TiS}_2$ . Isso provavelmente não acontece, uma vez que é esperado que a sub-banda preenchida no  $\text{TiS}_2$  tenha spins mesma polarização da magnetização do YIG, enquanto a sub-banda livre tenha polarização oposta.

O segundo fator diz respeito à própria estrutura cristalina do  $\text{TiS}_2$ . Embora teoricamente a sua estrutura permita uma quebra de simetria de inversão na interface, a curvatura de Berry resultante dessa quebra de simetria, que dá origem aos efeitos Hall, pode ser muito pequena em comparação aos materiais com estrutura  $P63/mmc$ . O terceiro fator está relacionado ao valor do acoplamento spin-órbita no Ti, que pelo fato de ser muito pequeno pode não dar origem ao bombeamento de spin.

O quarto fator envolve a qualidade da interface e a espessura do  $\text{TiS}_2$  obtido. Como observado na microscopia eletrônica de transmissão, o  $\text{TiS}_2$  exibiu várias regiões amorfas e algumas regiões com empilhamentos de camadas, mas na maioria dos casos, esses empilhamentos estavam distantes da interface com o YIG. Portanto, é provável que, independentemente dos dois primeiros fatores, a qualidade do  $\text{TiS}_2$  tenha impedido a ocorrência do bombeamento de spin.

É importante destacar que os bombeamentos de spin obtido para os três TMDs com estrutura hexagonal são consideravelmente altos. Esses resultados, por si só, posicionam estas heteroestruturas como excelentes candidatas para aplicações em dispositivos spintrônicos. Contudo, para uma melhor avaliação dos valores de bombeamento de spin obtidos em nossas heteroestruturas, é relevante comparar com resultados relatados na literatura.

Inicialmente, podemos considerar a platina, um material amplamente estudado e conhecido por apresentar um dos maiores valores para o bombeamento de spin. No sistema YIG/Pt, os valores típicos do  $\alpha_{SP}$  são próximos a  $9 \times 10^{-4}$ . Ao ampliar nossas comparações para outros sistemas que envolvem materiais ferromagnéticos (FM) e metais pesados tridimensionais (HM), como Ag, Ta, W e Au [215], observamos que os valores de  $g_{\uparrow\downarrow}$  nesses sistemas estão na mesma ordem de grandeza que os obtidos em nossas heteroestruturas YIG/TMDs. No entanto, para uma comparação mais precisa entre os TMDs, que são sistemas 2D, com os HM, que são 3D, faz-se necessário considerar o pseudo ângulo-spin Hall, como relatado por A. Fert e seus colaboradores [96]. Essa grandeza é inversamente proporcional à espessura do material  $e$ , portanto, evidencia a maior conversão de spin nos sistemas 2D.

Também podemos realizar comparações entre os resultados obtidos em nossas heteroestruturas e outros sistemas YIG/2D. Conforme evidenciado por Mendes e sua equipe em seus estudos [193, 192], os valores do coeficiente  $g_{\uparrow\downarrow}$  para o sistema YIG/SLG, onde SLG representa uma camada de grafeno, e para o sistema YIG/MoS<sub>2</sub>, são, respectivamente, da ordem de  $4 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$  e  $5 \times 10^{17} \text{ m}^{-2}$ . Embora próximos estes resultados são ligeiramente menores que os valores obtidos em nossas heteroestruturas.

Quando comparamos com os resultados da literatura para o bombeamento de spin em estruturas formadas por TMDs acoplados a camadas ferromagnéticas condutoras (Py, Co, CoFeB, CoFeAl), os valores do coeficiente  $g_{\uparrow\downarrow}$  relatados são semelhantes aos apresentados na Tabela 6.1. No entanto, devido ao extremamente baixo amortecimento de Gilbert do YIG, os valores de  $j_s$  são ordens de magnitude superiores [31, 187, 191, 216, 217].

Ao observar os bombeamentos de spin presentes em interfaces do tipo Rashba, como Py/(Ag, Au, Al ou Cu)/(Bi, Sb ou Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [96, 218, 219], notamos que a densidade de corrente de spin obtida na heteroestrutura YIG/MoSe<sub>2</sub> é ligeiramente mais elevada. Esse alto valor, observado apenas nas interfaces do tipo Rashba, é um indício de que o fenômeno subjacente ao bombeamento de spin nas heteroestruturas YIG/TMDs tem sua origem no efeito interfacial Rashba-Edelstein inverso.

Fundamentalmente, a avaliação do bombeamento de spin em diferentes tipos de TMDs semicondutores na forma hexagonal se baseou na dependência dos efeitos Hall em relação ao desdobramento (*split*) de energia da banda de valência. Esse *split* é resultante do acoplamento spin-órbita e diretamente proporcional à sua intensidade. Enquanto o OHE apresenta uma dependência fraca em relação ao valor do acoplamento spin-órbita, o REE é fortemente dependente [96, 220]. Outra informação importante é que os TMDs à base de tungstênio (W), apresentam uma interação spin-órbita mais forte em comparação aos TMDs à base de molibdênio (Mo) [221].

Portanto, se o bombeamento de spin for decorrente do efeito Rashba-Edelstein inverso, seria esperado que os TMDs à base de tungstênio (W) apresentassem um bombeamento de spin maior que os TMDs à base de molibdênio (Mo). Por outro lado, se a origem estiver relacionada ao efeito Hall orbital inverso, o bombeamento de spin nesses TMDs deveria ser praticamente independente do acoplamento spin-órbita e por consequência metal de transição.

Concomitantemente ao desenvolvimento deste estudo, um trabalho conduzido por Bangar e seus colaboradores [31], que foi discutido na Seção 3.3, abordou o mesmo tema: investigar o bombeamento de spin em TMDs à base de molibdênio e tungstênio e comparar as intensidades de seus bombeamentos com o acoplamento spin-órbita nesses materiais. Assim como os resultados obtidos em nosso estudo, os valores da densidade de corrente de spins para a heteroestrutura de  $\text{MoSe}_2$  foram ligeiramente maiores do que os encontrados para a heteroestrutura de  $\text{MoS}_2$ , o que coincide com as intensidades do acoplamento spin-órbita desses materiais.

Por outro lado, os resultados do bombeamento de spin dos TMDs à base de tungstênio apresentados no trabalho de Bangar e seus colaboradores foram significativamente maiores em comparação com os compostos à base de molibdênio. Esse resultado está em consonância com as intensidades do acoplamento spin-órbita destes materiais, sugerindo que o efeito subjacente ao bombeamento de spin nas heteroestruturas FM/TMDs provavelmente é o efeito Rashba-Edelstein inverso.

Entretanto, ao examinar os resultados de bombeamento de spin para nossas amostras de  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$  e  $\text{WS}_2$ , observamos que os valores de bombeamento de spin são muito próximos. De fato, considerando a margem de erro experimental, esses valores são equivalentes. A primeira impressão seria concluir que essa proximidade resulta de uma fraca dependência do acoplamento spin-órbita do material, sugerindo que o efeito responsável pelo bombeamento de spin fosse o efeito Hall orbital inverso, o que contradiz as conclusões do trabalho de Bangar e seus colaboradores.

No entanto, os resultados da microscopia eletrônica de transmissão revelaram que, especificamente na amostra de  $\text{WS}_2$ , uma camada amorfa se formou na interface entre o YIG e o  $\text{WS}_2$ . Essa camada pode ter atuado como um atenuador do bombeamento de spin e possivelmente, impediu o bombeamento da heteroestrutura YIG/ $\text{WS}_2$  de ser maior.

Sendo assim, apesar dos valores próximos no bombeamento de spin, não descartarem a possibilidade do OHE dar origem ao SP, a intensidade do bombeamento de spin medido e a qualidade da interface da heteroestrutura YIG/ $\text{WS}_2$ , indicarem para o efeito Rashba-Edelstein inverso como origem do bombeamento de spin nas heteroestruturas YIG/TMDs.

É válido comentar que, apesar das discussões dos resultados apresentados nessa seção e da comparação com outros trabalhos da literatura, o papel da qualidade da interface ainda se encontra praticamente inexplorado na literatura.

Outro ponto importante a ser destacado, é que os  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$  e  $\text{WS}_2$  são semicondutores com *gap* de energia muito maior que a energia da radiofrequência que excita a precessão do YIG. Dessa forma, não é esperado a condução de elétrons nesses TMDs semicondutores. Em não havendo condução de elétrons, não é esperado que a existência do SHE e do OHE.

### 6.3 Influência da espessura no dissulfeto de molibdênio

Conforme abordado na seção anterior (Seção 6.2), entre os efeitos que podem dar origem ao bombeamento de spin nos TMDs, o mais verossímil é o efeito interfacial Rashba-Edelstein inverso. Dada sua natureza interfacial, é esperado que toda dependência do bombeamento de spin ocorrerá na interface entre o YIG e o TMD. Isso difere dos demais efeitos, os quais deveriam apresentar um aumento proporcional à espessura, até atingir espessuras críticas, comumente próximas ao comprimento de coerência, seja este relacionado à corrente de spin ou à corrente orbital.

Na Seção 3.3 foram abordados com maiores detalhes dois trabalhos que investigaram a influência da espessura dos TMDs no bombeamento de spin. Nesses estudos, foi concluído que o bombeamento de spin não demonstrava dependência em relação à espessura [190, 191]. No entanto, é relevante ressaltar que esses estudos empregaram variações mínimas no número de camadas, avaliando o bombeamento de spin para no máximo 4 camadas de espessura ( $\sim 2,8$  nm), deixando uma lacuna sobre o comportamento do bombeamento de spin para TMDs com espessuras maiores. Além disso, essas investigações utilizaram materiais ferromagnéticos condutores com um amortecimento de Gilbert mais elevado que podem acarretar em efeitos termoelétricos indesejados.

Nesse sentido, escolhemos analisar o bombeamento de spins no dissulfeto de molibdênio para diversas espessuras abrangendo desde uma monocamada até espessuras que podem ser consideradas *bulk*. A monocamada foi obtida através do método de deposição química em fase de vapor a pressão atmosférica (APCVD). Nesse caso, o  $\text{MoS}_2$  consistiu em um filme monocamada contínua, crescido sobre substrato de silício e posteriormente transferido sobre o YIG. As amostras mais espessas foram fabricadas empregando o método de esfoliação mecânica automatizada diretamente sobre o YIG. É válido observar que as amostras utilizadas para esse estudo são também utilizadas nas outras análises, sendo assim, as caracterizações como difração de raios X, espectroscopia Raman e de fotoluminescência foram apresentadas nas seções anteriores.

Na Figura 6.14 são apresentados os valores do bombeamento de spin obtidos em nossas heteroestruturas YIG/MoS<sub>2</sub> em função do número de camadas de MoS<sub>2</sub>. O primeiro ponto no gráfico (i)<sup>2</sup> corresponde ao bombeamento de spin do MoS<sub>2</sub> com uma camada cuja espessura é de 0,7 nm resultando em um valor de  $\alpha_{sp} = (5,5 \pm 0,3) \times 10^{-4}$ , obtido a partir da Equação 2.68. O segundo ponto (ii)<sup>3</sup> representa a amostra com cerca de sete camadas (aproximadamente 5 nm), que apresenta um valor de bombeamento de spin de  $\alpha_{sp} = (5,9 \pm 0,9) \times 10^{-4}$ . Por fim, o terceiro ponto no gráfico (iii) corresponde a uma amostra com aproximadamente 38 camadas de MoS<sub>2</sub> (cerca de 27 nm), apresentando um valor de  $\alpha_{sp} = (6,2 \pm 0,5) \times 10^{-4}$ .

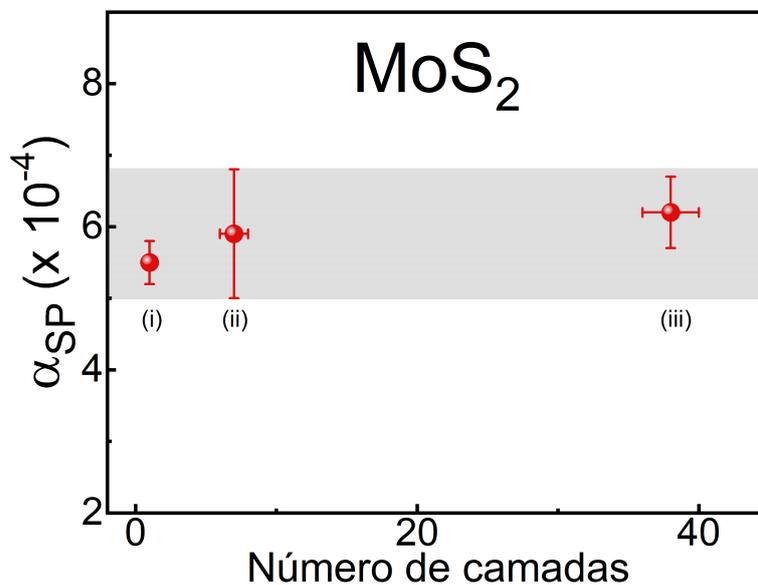


Figura 6.14 Bombeamento de spin na heteroestrutura YIG/MoS<sub>2</sub> em função do número de camadas de MoS<sub>2</sub>. A região cinza foi introduzida para facilitar a visualização.

Quando comparamos os resultados do bombeamento de spin para diferentes espessuras de MoS<sub>2</sub>, fica evidente que os valores obtidos para o  $\alpha_{sp}$  são muito próximos. De fato, considerando a margem de erro experimental, podemos afirmar que esses valores são estatisticamente indistinguíveis. Dessa forma, nossos resultados estão em consonância com os estudos anteriores que abordavam somente poucas camadas de espessura.

### 6.3.1 Origem do bombeamento de spin no dissulfeto de molibdênio

Esses resultados nos permitem fazer algumas observações. Em primeiro lugar, ambos os métodos de crescimento demonstraram igual eficácia no que diz respeito ao bombeamento

<sup>2</sup>Essa amostra é amostra identificada como S4 na Seção 6.4.

<sup>3</sup>Essa amostra é a estudada na seção 6.2.1.

de spin nas heteroestruturas YIG/TMDs. Essa constatação sugere que esses métodos de crescimento podem ser aplicados não apenas para o bombeamento de spin em TMDs, mas também a outros sistemas efeitos interfaciais que envolvam heteroestruturas compostas por TMDs.

Outra importante observação é sobre os efeitos Hall inversos que dão origem ao bombeamento de spin. Como mencionado anteriormente, os estudos iniciais acerca do bombeamento de spin se concentraram em sistemas compostos por materiais ferromagnéticos (FM) acoplados a filmes finos de metais pesados tridimensionais (HM) com alto acoplamento spin-órbita. Nesse contexto, a origem do bombeamento de spin é atribuída ao efeito Hall de spin inverso e fora objeto de extensa investigação.

Um dos objetos de estudo nesses sistemas foi investigar a dependência do bombeamento de spin em relação à espessura dos HMs, como mostrado nas referências [222–226]. Nesses trabalhos foi observado que o bombeamento de spin aumenta à medida que a espessura do material cresce. No entanto, após atingir uma determinada espessura crítica, o valor do bombeamento de spin se estabiliza. Esse comportamento é esperado, uma vez que a corrente de spin injetada no HM penetra apenas por alguns nanômetros, dependendo do comprimento de coerência de spin característico desses materiais, que normalmente varia entre 2 e 20 nm. Portanto, o bombeamento de spin proveniente do efeito Hall de spin inverso para os HMs exibe um aumento em função da espessura até espessuras próximas ao comprimento de coerência de spin. Para filmes com espessuras maiores que este comprimento de coerência, bombeamento de spin apresenta um comportamento constante em função da espessura.

Um comportamento análogo ao observado no bombeamento de spin decorrente do SHE deve ser esperado para sua contraparte orbital. Um exemplo dessa dependência em relação à espessura foi reportado por Santos e colaboradores ao estudar o efeito de torque orbital inverso em multicamadas de YIG/Pt/CuO [227]. Outras instâncias dessa dependência podem ser observadas em medidas diretas do OHE no titânio e no cromo utilizando o efeito Kerr magneto-óptico (MOKE) e espectroscopia de emissão na faixa do THz, como apresentado nas referências [39, 91, 228]. Em ambas as situações, a intensidade desses efeitos demonstram um notável aumento em filmes de baixa espessura, seguido por uma subsequente saturação.

Essa visão pode igualmente ser aplicada ao efeito Hall de vale inverso. Visto que o iVHE é resultado das curvaturas de Berry não nulas que ocorrem nos pontos K de alta simetria, localizados nas extremidades da primeira zona de Brillouin. Sendo assim, a depender do comprimento de coerência, todas as camadas do MoS<sub>2</sub> podem contribuir para o bombeamento de spin. Resultando na dependência da intensidade desse efeito em relação à espessura.

Por outro lado, o efeito Rashba-Edelstein inverso, em TMDs com estrutura hexagonal, pode ocorrer em duas circunstâncias distintas. A primeira, quando o MoS<sub>2</sub> assume a forma

de uma monocamada. Nesta configuração ocorre uma quebra da simetria de inversão devido a uma célula unitária não centrossimétrica. A segunda situação envolve a quebra de simetria de inversão na interface entre o  $\text{MoS}_2$  e o substrato, que na nossa heteroestrutura é o YIG.

Em ambos cenários, todo o fenômeno do bombeamento de spin se desenrola estritamente na interface da heteroestrutura YIG/ $\text{MoS}_2$ . Sendo assim, independentemente da heteroestrutura ser constituída por uma ou múltiplas camadas de  $\text{MoS}_2$ , o bombeamento de spin resultante do iREE só receberá contribuições da primeira camada do TMD. Portanto, ao analisarmos a constatação da independência das intensidades do bombeamento de spin na heteroestrutura YIG/ $\text{MoS}_2$  em relação a espessura do  $\text{MoS}_2$  (Figura 6.14), podemos chegar à conclusão de que esse resultado constitui uma sólida indicação de que o bombeamento de spin observado no  $\text{MoS}_2$  está associado ao iREE. Concomitantemente às discussões da seção anterior, podemos inferir ainda que o iREE também está associado ao bombeamento de spin nos outros TMDs semicondutores com simetria hexagonal que foram objeto de estudo.

## 6.4 Contribuição dos estados eletrônicos do dissulfeto de molibdênio

Conforme é conhecido, os TMDs na fase hexagonal, tais como  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$ , e outros, apresentam um comportamento semicondutor e têm sido extensivamente investigados na literatura para diversas aplicações. Nas duas seções anteriores (seções 6.2 e 6.3), nossas investigações sobre o bombeamento de spin concentraram na análise dos efeitos Hall inversos que podem dar origem ao bombeamento de spin nas heteroestruturas YIG/TMDs. Foi observada a interconversão de spin e carga nas interfaces YIG/TMDs e esta foi associada ao iREE, assim como em estudos realizados por outros grupos (ver Seção 3.3).

Embora seja clara a existência da interconversão de spin e carga nessas interfaces, os TMDs exibem propriedades topológicas que, até o presente momento, foram negligenciadas no contexto da investigação sobre o bombeamento de spin. Um exemplo são os estados condutores de borda, que podem estar presentes nos TMDs, principalmente quando estes estão na forma de monocamada. A contribuição destes estados de borda no processo de bombeamento de spin ainda não foi devidamente explorada.

### 6.4.1 Estados eletrônicos do dissulfeto de molibdênio

O tipo de terminação das bordas pode exercer um impacto substancial nas propriedades eletrônicas dos materiais dos TMDs. As monocamadas de TMDs com estrutura hexagonal podem apresentar diferentes terminações nas bordas, dentre elas, uma de especial interesse

para esse trabalho, é a do tipo zigue-zague. Uma característica singular desses materiais com estrutura hexagonal e bordas zigue-zague é seus cristais crescem na forma de triângulos equiláteros, conforme ilustrado na Figura 6.15 (a).

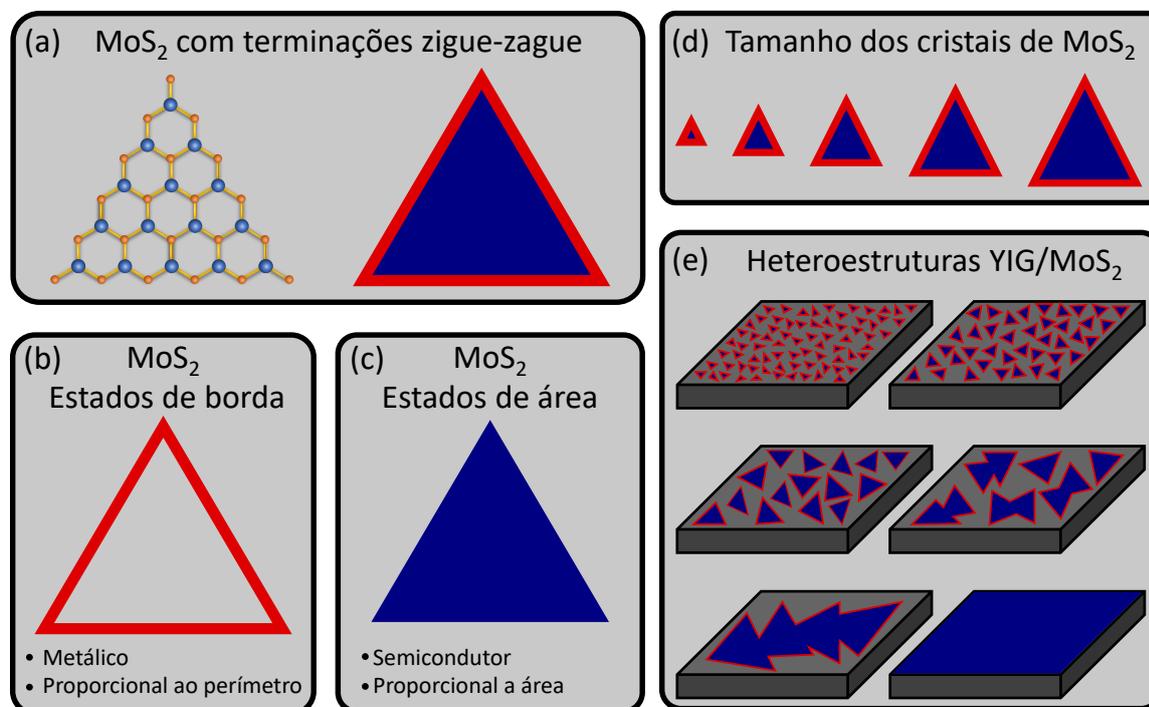


Figura 6.15 Representação pictórica dos estados eletrônicos do dissulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>). No painel (a) está exemplificada a estrutura cristalina hexagonal (1H) do MoS<sub>2</sub> e a terminação do tipo zigue-zague. Os átomos do molibdênio são indicados pelas esferas azuis, enquanto os átomos do enxofre são representados em laranja. A direita da estrutura cristalina são representados os estados de borda (metálico) e os estados de área (semicondutor) do MoS<sub>2</sub>. Nos painéis (b) e (c), esses estados são ilustrados separadamente para realçar a dependência dos estados de borda com o perímetro dos cristais e dos estados de área com a área dos cristais. No painel (d) é representado a influência dos tamanhos dos cristais na proporção entre estados de borda e estados de área. No painel (e) são apresentadas as heteroestruturas YIG/MoS<sub>2</sub> com diferentes tamanhos cristais cobrindo a superfície do YIG.

Especificamente em relação às monocamadas de MoS<sub>2</sub> com terminações do tipo zigue-zague, é importante ressaltar que foi observada a presença de um estado de borda metálico, portanto condutor [182–186]. Este estado se manifesta apenas em uma estreita região, da ordem de alguns poucos nanômetros, ao longo das bordas dos cristais triangulares, como representado pela cor vermelha na Figura 6.15 (a). Nesses casos, torna-se possível

a coexistência de dois estados eletrônicos distintos: o estado de borda, representado pela região vermelha, e o estado de área, que é semicondutor, representado pela região azul.<sup>4</sup>

Conforme ilustrado na Figura 6.15 (b), os estados de borda do MoS<sub>2</sub> que são de natureza metálica, se encontram estritamente nas bordas dos triângulos. Conseqüentemente, esses estados de borda estão diretamente relacionados ao perímetro dos cristais. Por outro lado, como pode ser observado na Figura 6.15 (c), os estados de área do MoS<sub>2</sub>, que apresentam um caráter semicondutor, se estendem por toda a região interna do triângulo MoS<sub>2</sub>, com exceção de uma pequena área próxima à borda. Sendo assim, esses estados semicondutores são diretamente proporcionais a área dos cristais.

Dado que os estados metálicos estão relacionados ao perímetro e os estados semicondutores estão associados à área das estruturas de MoS<sub>2</sub>, o tamanho dos cristais triangulares desempenha um papel fundamental na manifestação dos efeitos nesses cristais. Conforme ilustrado na Figura 6.15 (d), a influência dos estados metálicos de borda em cristais muito pequenos (à esquerda) será mais significativa em comparação aos cristais maiores (à direita). Isso destaca a relevância da dimensão dos cristais na compreensão dos fenômenos observados nesse material.

#### 6.4.2 Heteroestruturas YIG/MoS<sub>2</sub>

Para aprofundar as investigações sobre a influência desses estados no fenômeno de bombeamento de spin nos TMDs, foram fabricadas diversas heteroestruturas YIG/MoS<sub>2</sub>. As monocamadas de MoS<sub>2</sub>, apresentando uma estrutura hexagonal e bordas do tipo zigue-zague, foram crescidas utilizando o método de APCVD em substratos de silício, e posteriormente transferidas para superfície do YIG. Como exemplificado na Figura 6.15 (e), ao variar o tempo de crescimento, foi possível produzir cristais com forma de triângulos equiláteros com tamanhos variando de aproximadamente 1 micrômetro até cerca de 20 micrômetros. Também foi possível obter cristais de maiores dimensões e até mesmo filmes contínuos, por meio da coalescência de dois ou mais cristais triangulares. É importante ressaltar que a área da superfície do YIG de todas as heteroestruturas foi sempre igual a 1 mm<sup>2</sup>, a fim de facilitar as investigações. Os detalhes pormenorizados referentes ao processo de fabricação das heteroestruturas podem ser encontrados nas seções 4.2 e 5.3.

Após o crescimento das heteroestruturas YIG/MoS<sub>2</sub>, a superfície de todas as amostras foram minuciosamente mapeadas por meio de microscopia óptica. Utilizando o *software* ImageJ, foi possível medir a área e o perímetro de cada cristal de MoS<sub>2</sub> em todas as amostras.

<sup>4</sup>É válido comentar que existe uma dubiedade na notação estado de área. O termo utilizado para os estados de área em inglês é *bulk states*, que seria estados de volume, porém, uma vez que as monocamadas são materiais bidimensionais, o 'volume' de uma material bidimensional é sua área.

A partir dessas medições, foram calculadas a área total de cobertura do MoS<sub>2</sub> sobre o YIG e o perímetro total do MoS<sub>2</sub> sobre o YIG de cada uma das amostras. Sendo assim, a área total pode ser definida como:

$$A = \sum_i a_i \quad (6.1)$$

onde  $A$  é a área total do MoS<sub>2</sub> e  $a_i$  é a área de cada um dos cristais triangulares.

De forma análoga, podemos definir o perímetro total como sendo:

$$P = \sum_i p_i \quad (6.2)$$

onde  $P$  é o perímetro total do MoS<sub>2</sub> e  $p_i$  é o perímetro de cada um dos cristais triangulares.

Os mapeamentos de todas as amostras das heteroestruturas YIG/MoS<sub>2</sub> encontram-se disponíveis no Apêndice D.

### 6.4.3 Contribuições para o bombeamento de spin

O estudo do bombeamento de spin nas heteroestruturas YIG/TMD foi conduzido utilizando a configuração experimental de guia de onda coplanar do experimento de FMR. Essa configuração foi escolhida com o objetivo de obter uma determinação mais precisa do aumento no amortecimento de Gilbert causado pelo bombeamento de spin. A fim de garantir uma maior precisão experimental, o amortecimento de Gilbert do filme de YIG desacoplado foi medido individualmente para cada heteroestrutura, de forma que a Equação 2.68 pode ser escrita na forma:

$$\alpha_{sp}^j = \alpha_{YIG/MoS_2}^j - \alpha_{YIG}^j \quad (6.3)$$

onde o índice superior  $j$  destaca que o YIG utilizado é o mesmo na medição da amostra desacoplada correspondente à heteroestrutura YIG/TMD.

Na Figura 6.16, são apresentadas as dependências das larguras de linha em função da frequência de excitação da RF para algumas amostras, bem como o ajuste linear desses resultados utilizando a Equação 4.2. Estes resultados são referentes a quatro heteroestruturas YIG/MoS<sub>2</sub> representativas com diferentes recobrimentos de monocamadas de MoS<sub>2</sub>.<sup>5</sup> Em (a) é apresentado o resultado de bombeamento de spins, obtido através da Equação 6.3, para a amostra S1, onde os dados experimentais da heteroestrutura estão representados por quadrados abertos em roxo. Os dados experimentais medidos nessa mesma amostra de YIG utilizada para injetar corrente de spin antes de ser acoplado ao MoS<sub>2</sub> estão representados por quadrados azuis sólidos. Em (b) é apresentado o resultado do SP para a amostra S2,

<sup>5</sup>Por uma questão de conveniência, as amostras selecionadas serão aquelas investigadas na próxima seção, com a aplicação de luz.

representado por pentágonos abertos em amarelo; o resultado do YIG desacoplado utilizado nessa heteroestrutura está representado por pentágonos azuis sólidos. Em (c), os círculos abertos em verde representam os dados da amostra S3, enquanto os dados do YIG desacoplado utilizado nessa heteroestrutura está representado por círculos azuis sólidos. Os resultados experimentais da amostra S4 estão representados por hexágonos vermelhos em (d), enquanto os resultados experimentais do YIG desacoplado são representados por hexágonos azuis sólidos.

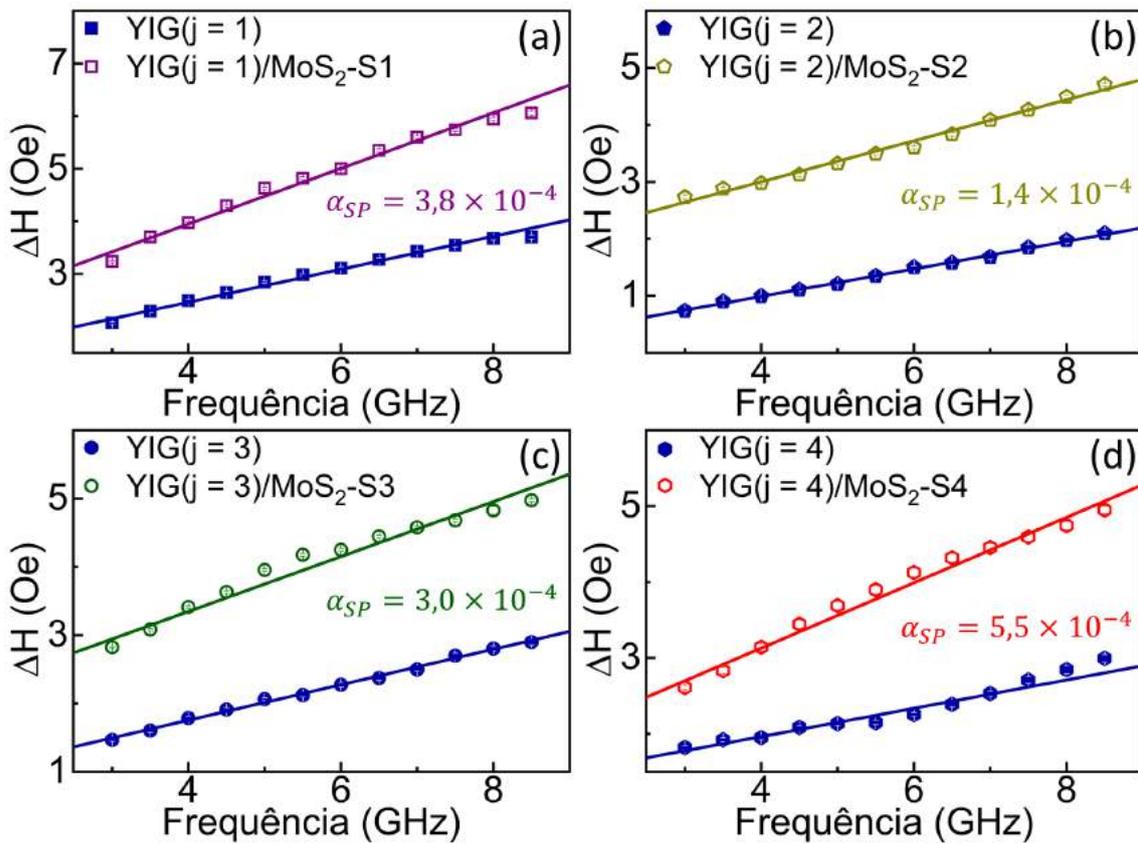


Figura 6.16 Variação da largura de linha de FMR em função da frequência de excitação da RF utilizada para obter o amortecimento de Gilbert. Os dados dos YIGs desacoplados estão representados em azul sólido, enquanto das quatro heteroestruturas representativas estão representados por símbolos coloridos abertos. As amostras S1, S2, S3 e S4 estão respectivamente nas figuras (a), (b), (c) e (d). As retas são os ajustes lineares dos dados experimentais.

Observa-se que, em todas as amostras, o amortecimento de Gilbert<sup>6</sup> apresentou um aumento significativo em comparação à amostra de YIG puro.

<sup>6</sup>Lembrete: O amortecimento de Gilbert é diretamente proporcional à inclinação, ou seja, o coeficiente angular, da reta que melhor ajusta os pontos da largura de linha em função da frequência, dado pela Equação 4.2.

Na Figura 6.17, para facilitar as comparações, são apresentadas novamente as dependências da largura de linha em função da frequência de excitação de RF para essas mesmas quatro amostras, agora sem o YIG desacoplado, bem como o ajuste linear desses resultados. Além do bombeamento de spin, obtido pela equação 6.3, também é apresentado a condutância mista de spins, obtida através da equação 2.70. Novamente, os resultados referentes às heteroestruturas YIG/MoS<sub>2</sub> com diferentes recobrimentos de MoS<sub>2</sub> são apresentados em cores para quatro amostras representativas.

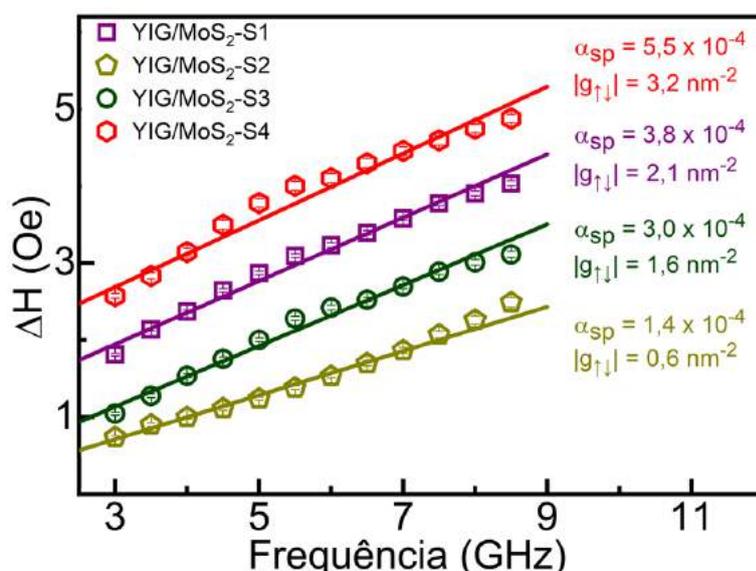


Figura 6.17 Variação da largura de linha de FMR em função da frequência da RF, utilizada para obter o amortecimento de Gilbert de quatro amostras representativas. Os símbolos coloridos representam diferentes coberturas. As retas são os ajustes lineares dos dados experimentais. Os valores do amortecimento de Gilbert e da condutância mista de spins para cada uma das heteroestruturas está apresentado na mesma cor ao lado dos dados.

É perceptível que o aumento no amortecimento de Gilbert muda para diferentes recobrimentos de MoS<sub>2</sub>, evidenciando uma dependência do bombeamento de spin em relação à cobertura de MoS<sub>2</sub> sobre o YIG.

Uma primeira possibilidade para explicar a dependência do bombeamento de spin em relação à cobertura seria se apenas os estados semicondutores fossem responsáveis pelo bombeamento de spin. Como o iREE está sendo considerado como efeito que dá origem ao SP e esse efeito é proporcional à interface, quanto maior a interface, maior deve ser o efeito, portanto, o SP deveria ser proporcional à área total. Nesse contexto, seria razoável esperar um aumento linear do bombeamento de spin à medida que a área de cobertura de MoS<sub>2</sub> crescesse.

Para avaliar se essa dependência se verifica, na Figura 6.18 (a), está apresentada a relação entre o bombeamento de spin, representado pela condutância mista de spin, de todas as heteroestruturas YIG/MoS<sub>2</sub> analisadas neste estudo em função da área de YIG coberta pelas monocamadas de MoS<sub>2</sub>. É possível observar que não há evidência de uma dependência linear do bombeamento de spin em relação à área, sugerindo que a dependência do bombeamento de spin associada aos estados semicondutores presentes na área do MoS<sub>2</sub> não é o único fator a ser considerado.

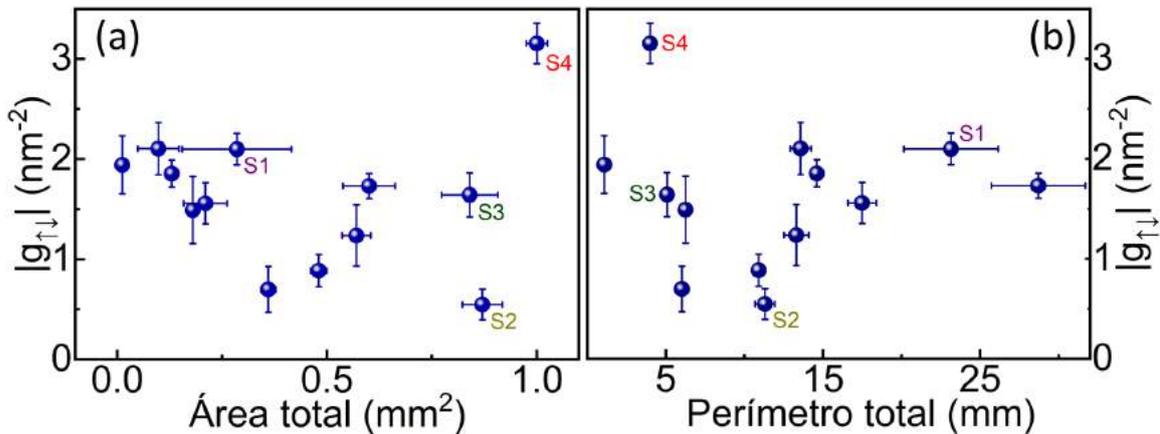


Figura 6.18 Condutância mista de spin em função da (a) área total e (b) do perímetro total de MoS<sub>2</sub> sobre o YIG.

Por outro lado, seria possível que somente os estados condutores das bordas do MoS<sub>2</sub> contribuíssem para o bombeamento de spin. É válido ressaltar que, uma vez que os estados de borda são condutores, eles podem apresentar o SHE, OHE ou outros efeitos. Nesse caso, seria esperado um comportamento linear do bombeamento de spin em relação ao perímetro total das bordas que cobrem o YIG. No entanto, conforme evidenciado pela Figura 6.18 (b), o bombeamento de spin não apresenta uma dependência clara com o comprimento total dos perímetros dos cristais de MoS<sub>2</sub> sobre o YIG. Isso sugere que a contribuição dos estados de borda não é o único fator determinante nesse fenômeno.

A falta aparente de relação entre a área e o perímetro dos cristais de MoS<sub>2</sub> que cobrem o YIG com o bombeamento de spin nas heteroestruturas YIG/MoS<sub>2</sub> não implica em independência do efeito em relação a essas grandezas; ao contrário, sugere uma dependência conjunta desses dois parâmetros. Portanto, uma compreensão mais completa da origem da injeção de corrente de spin no MoS<sub>2</sub> deve considerar a interdependência entre os estados condutores nas bordas do MoS<sub>2</sub> e os estados semicondutores na área do MoS<sub>2</sub>.

#### 6.4.4 Competição entre as contribuições

Para investigar a influência dos estados de borda metálicos e dos estados de área semicondutores que contribuem simultaneamente para o bombeamento de spin na heteroestrutura YIG/MoS<sub>2</sub>, foram realizadas análises detalhadas na tentativa de separar as duas contribuições. Surpreendentemente, observou-se que o bombeamento de spin nessas heteroestruturas apresenta uma dependência em relação à razão entre a área dos estados semicondutores, que basicamente corresponde à soma da área total de cada amostra e a área dos estados de borda metálicos, que consiste essencialmente no perímetro total dos cristais de MoS<sub>2</sub> sobre o YIG multiplicado por uma largura constante. Esta razão é adimensional e, por simplicidade, será referida por "razão área/perímetro".

Na Figura 6.19, são apresentados os valores da condutância mista de spins ( $|g_{\uparrow\downarrow}|$ ) em função da razão área/perímetro normalizada. Para uma interpretação mais clara desses resultados, é válido considerar o eixo x como sendo o tamanho médio dos cristais de MoS<sub>2</sub> sobre o YIG. Desta forma, os valores próximos a zero indicam cristais menores. À medida que os valores da razão área/perímetro aumentam, o tamanho médio dos cristais que cobrem o YIG também aumentam. A normalização da razão área/perímetro foi feita em relação à amostra S4. Essa amostra consiste em um filme fino monocamada de MoS<sub>2</sub> que cobre integralmente o YIG.<sup>7</sup>

Esses dados revelam dois comportamentos distintos. Na área vermelha do gráfico, onde se encontram baixos valores da razão área/perímetro (indicando coberturas com cristais menores), a intensidade da condutância mista de spins diminui à medida que tamanho médio dos cristais aumenta. No entanto, após atingir um determinado valor da razão área/perímetro, esse comportamento se inverte. Na região em azul, à medida que o tamanho dos cristais continua a aumentar, o bombeamento de spin também aumenta.

Esses resultados podem ser explicados através de uma competição entre os efeitos dos estados semicondutores (área) e os estados condutores (bordas). Para pequenos cristais, os estados condutores nas bordas são muito mais relevantes, tornando o bombeamento de spin proveniente desses estados dominante, em relação ao dos estados semicondutores. Conforme o tamanho médio dos cristais aumenta, os efeitos dos estados semicondutores relacionados à área tornam-se mais proeminentes, resultando em uma diminuição do bombeamento de spin. Quando, em média, os cristais atingem um tamanho crítico (região limítrofe entre a zonas vermelha e azul do gráfico), os efeitos dos estados metálicos e semicondutores se cancelam e o bombeamento de spin resultante é nulo. Para amostras formadas por cristais com tamanho médio maiores que o tamanho crítico, a contribuição para o bombeamento de spin dos estados semicondutores passa a predominar sobre as contribuições dos estados

<sup>7</sup>Essa amostra foi a mesma utilizada na análise da espessura da Seção 6.3.

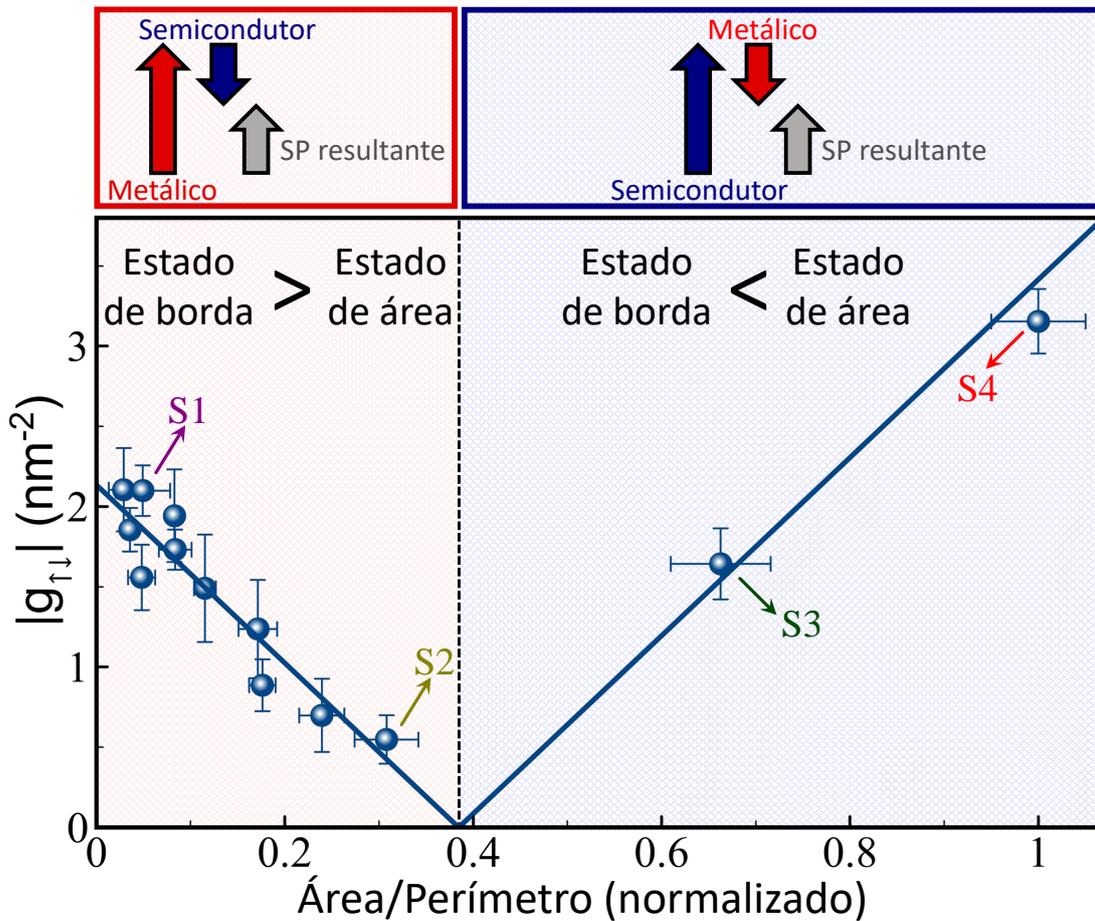


Figura 6.19 Condutância mista de spins ( $|g_{\uparrow\downarrow}|$ ) em função da razão área/perímetro normalizada. A área destacada em vermelho representa a região na qual os estados de borda condutores desempenham um papel mais significativo no bombeamento de spin. Na área em azul, os estados semicondutores presentes na região do MoS<sub>2</sub> predominam no processo de bombeamento de spin. No painel superior, as setas azuis simbolizam o bombeamento de spin associado aos estados semicondutores, enquanto as setas vermelhas representam o bombeamento de spin dos estados metálicos. As setas em cinza representam o bombeamento de spin resultante após a interação dessas duas contribuições.

condutores. Como resultado, ocorre um aumento na intensidade do bombeamento de spin em função do aumento do tamanho dos cristais.

É importante ressaltar a reta azul nesta figura é o ajuste da função módulo de uma única reta (expressa como  $y = lax + bl$ ). Este excelente ajuste, de todas as amostras fabricadas, com uma única reta é surpreendente sobretudo se forem consideradas as várias etapas na preparação das amostras. Isso destaca ainda mais a interação competitiva entre os dois tipos de estados eletrônicos presentes no MoS<sub>2</sub> e seus papéis no bombeamento de spin da heteroestruturas YIG/MoS<sub>2</sub>.

### Possível origem da competição

A medida de bombeamento de spin é, essencialmente, a diferença entre o amortecimento de Gilbert do material magnético antes e após o acoplamento ao material estudado. O amortecimento de Gilbert, por sua vez, abarca todos os mecanismos que contribuem para o amortecimento da precessão da magnetização do material ferromagnético. Portanto, quando incorporamos o MoS<sub>2</sub> ao YIG, o amortecimento do YIG puro é aumentado pelos novos mecanismos de dissipação que podem resultar do efeitos Hall inversos. Por consequência, esse aumento no amortecimento devido ao bombeamento de spin será proporcional ao efeito Hall inverso que o originou.

A medida de bombeamento de spin apresenta uma grande diferença em comparação com outras medidas indiretas dos efeitos Hall. Por exemplo, ao considerar a medida da diferença de potencial obtida por meio do efeito Hall de spin inverso, o sinal da voltagem medida é sensível à polarização da magnetização da corrente de spins injetada no material avaliado. Isso significa que, se a polarização da corrente de spin mudar de sentido, o sinal da voltagem também mudará. Por outro lado, o bombeamento de spin é sensível ao aumento no amortecimento de Gilbert e, portanto, não difere quanto ao sentido da polarização da corrente de spin injetada. Consequentemente, o valor do aumento do amortecimento de Gilbert causado pelo acoplamento com o TMD, e por consequência da condutância de mistura de spin ( $|g_{\uparrow\downarrow}|$ ), adotarà apenas valores positivos.

Uma possível explicação para a competição no bombeamento de spin entre os estados condutores e semicondutores poderia estar relacionada à injeção de correntes de spins com polarizações opostas.

Uma possibilidade seria a constante que caracteriza a conversão spin-carga, ter polaridades diferentes para os estados metálicos de borda e semicondutores na área do TMD. No entanto, devido à insensibilidade do  $|g_{\uparrow\downarrow}|$  à polarização da corrente de spins, não é possível fazer essa afirmação com certeza. Se a técnica fosse sensível à polarização da magnetização da corrente de spins injetada, os valores de  $|g_{\uparrow\downarrow}|$  poderiam ter sinais opostos antes e depois dessa mudança de comportamento, tornando a interpretação dos dados mais clara.

### 6.4.5 Origem do bombeamento de spin no dissulfeto de molibdênio

Estudos experimentais, incluindo o presente como discutido nas seções anteriores [30, 31, 187, 188, 192], propõem que o efeito Rashba-Edelstein (REE) e seu inverso são os candidatos mais prováveis para serem os principais efeitos por trás dessa interconversão. Por outro lado, trabalhos teóricos têm atribuído principalmente a origem da conversão de spin em carga aos efeitos Hall orbital e de vale (OHE e VHE) [49, 194]. Ou seja, existe um extenso debate em

andamento sobre o mecanismo específico subjacente ao fenômeno que interconverte corrente de carga e corrente de spin nas heteroestruturas FM/TMDs.

Devido à natureza semicondutora presente na parte da área do MoS<sub>2</sub>, diversos efeitos Hall, como o efeito Hall de spin, não foram considerados como uma possível origem da conversão de spin em carga no MoS<sub>2</sub>. Isso ocorre devido à ausência de elétrons de condução que seriam necessários para esses efeitos. No entanto, como observado, os estados de borda condutores do MoS<sub>2</sub> com terminação do tipo zigue-zague também contribuem para o bombeamento de spin no sistema YIG/MoS<sub>2</sub>. Portanto, mesmo que em uma área restrita próxima às bordas dos cristais de MoS<sub>2</sub>, é válido considerar a possibilidade de que o efeito Hall de spins, bem como seu inverso e outros que dependam da condução de carga, possam estar presentes nessas heteroestruturas.

Uma maneira prática de confirmar que o bombeamento de spin nas heteroestruturas YIG/MoS<sub>2</sub> é de fato dependente dos estados condutores e semicondutores é através da excitação dos estados eletrônicos do MoS<sub>2</sub>. Isso pode ser realizado induzindo a transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução por meio de radiação eletromagnética, ou seja, iluminando a amostra.

## 6.5 Contribuição dos estados eletrônicos irradiados por luz

Para investigar mais a fundo as contribuições dos estados metálicos e dos estados semicondutores ao bombeamento de spin do MoS<sub>2</sub>, propõe-se a investigação do bombeamento de spin enquanto estados eletrônicos metálicos são promovidos, através da excitação de elétrons da banda de valência para a de condução por meio da luz. Neste sentido, a população da banda de condução será diretamente proporcional à intensidade da luz incidente na amostra. Para conduzir esse estudo, optou-se por utilizar a configuração experimental do FMR com cavidade ressonante, principalmente devido à rapidez das medições e à sensibilidade dessa configuração para detectar pequenas variações na largura de linha da ressonância.

Durante o desenvolvimento da seção anterior (Seção 6.4), pode-se observar que alguns pontos específicos nas medidas de bombeamento de spin foram destacados nos gráficos. A seleção destas amostras baseou-se principalmente na sua posição em relação à razão entre a área e o perímetro dos cristais de MoS<sub>2</sub>. Ao observar a Figura 6.19, nota-se que as amostras S1 (representada em amarelo) e S2 (representada em roxo) estão posicionadas nas proximidades dos limites do regime no qual o bombeamento de spin é predominantemente governado pelos estados metálicos. Por outro lado, as amostras S3 (representada em verde) e S4 (representada em vermelho) se encontram na faixa em que o bombeamento de spin é predominantemente influenciado pelos estados semicondutores.

A seleção cuidadosa desses pontos foi realizada com o propósito de contemplar os diferentes comportamentos possíveis durante o estudo do bombeamento de spin com a excitação dos estados metálicos por meio de luz. Contudo, antes de adentrarmos na avaliação desse estudo, é interessante compreender alguns aspectos relacionados às transições eletrônicas no dissulfeto de molibdênio.

### 6.5.1 Transições eletrônicas no dissulfeto de molibdênio

A fim de excitar estados condutores por meio da luz, é essencial que a energia dos fótons seja superior à diferença de energia entre o máximo da banda de valência (VBM) e o mínimo da banda de condução (CBM). Especificamente, no caso das monocamadas de MoS<sub>2</sub> estas energias estão localizadas na mesma região da primeira zona de Brillouin (ZB), mais precisamente no ponto de alta simetria K. Portanto, essas monocamadas são conhecidas por serem semicondutores com uma *gap* direto, o que facilita a transição eletrônica dos estados da banda de valência para os estados da banda de condução.

A maioria significativa dos estudos que investigam os estados eletrônicos dos TMDs é conduzida por meio de cálculos utilizando a teoria da densidade funcional (DFT), empregando diversos métodos de cálculo. Por isso, os resultados obtidos para os valores do *gap* de energia podem variar consideravelmente. No caso do MoS<sub>2</sub>, esses valores variam entre 1,6 e 2,8 eV [146–157].

É importante destacar que a teoria da densidade funcional é conhecida por subestimar os valores dos *gaps* de energia calculados [158]. No caso específico do MoS<sub>2</sub>, isto acarreta em uma coincidência que, em muitos casos, pode gerar confusões. Em materiais semicondutores e isolantes, e neste caso específico, no MoS<sub>2</sub>, ocorre um *gap* óptico atribuído à existência de um éxciton, uma quasipartícula eletricamente neutra que possui energia menor que o valor do *gap* eletrônico, é formado devido à atração coulombiana entre o par elétron-buraco. O valor do *gap* eletrônico calculado é muito próximo ao do *gap* óptico presente no MoS<sub>2</sub>. Além disso, experimentalmente, é mais comum determinar os valores de energia do *gap* óptico, através de técnicas como fotoluminescência, do que medir diretamente o valor do *gap* eletrônico. Como resultado, muitas vezes, essas duas propriedades físicas acabam sendo confundidas e interpretadas como sendo iguais. Sendo assim, é provável que, experimentalmente, o *gap* eletrônico seja maior do que os valores calculados teoricamente.

Por essa razão, optou-se por empregar três lasers com diferentes energias, nas cores vermelha, verde e violeta, com o propósito de investigar como os elétrons respondem diferentes energias de excitação. Isso possibilita uma melhor compreensão da energia necessária para a transição eletrônica entre os estados da banda de valência para a banda de condução do MoS<sub>2</sub> e, por consequência, do processo de bombeamento de spin.

### 6.5.2 Irradiação com luzes vermelha e verde

Na Figura 6.20, são apresentados os dados relativos ao bombeamento de spin em função da intensidade da luz incidente nas amostras S1 (representadas por quadrados roxos), S2 (representadas por pentágonos amarelos), S3 (representadas por círculos verdes), S4 (representadas por hexágonos vermelhos) e na amostra YIG desacoplada (representada por esferas azuis). Em (a), estão dispostos os resultados correspondentes a iluminação das amostras com o laser vermelho, que possui um comprimento de onda de 650 nm, o que equivale a uma energia de 1,91 eV. Enquanto em (b), são apresentados os resultados obtidos com a iluminação com laser verde, cujo comprimento de onda é de 532 nm, equivalente a uma energia de 2,33 eV.

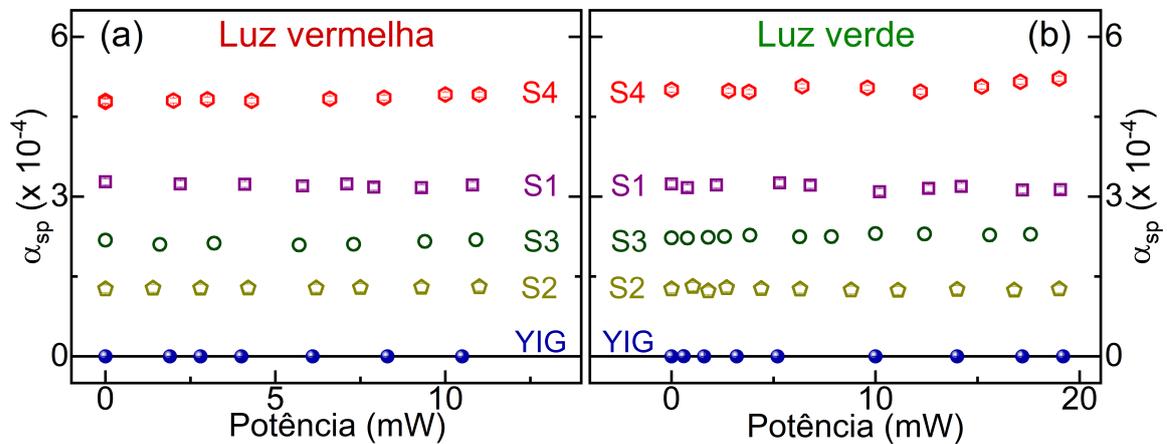


Figura 6.20 Bombeamento de spin em função da potência da luz incidente nas amostras amostras S1 (quadrados abertos, cor roxa), S2 (pentágonos abertos, cor amarela), S3 (quadrados abertos, cor roxa) e S4 (pentágonos abertos, cor amarela). Em (a) utilizando laser vermelho e em (b) utilizando laser verde.

Conforme fica evidente nos gráficos da Figura 6.20, ao empregar os lasers de energia vermelha e verde, com valores de 1,91 e 2,33 eV, respectivamente, em diferentes intensidades, não foi observada qualquer modificação no termo de relaxação de Gilbert das heteroestruturas em relação às medidas sem luz. Da mesma forma, o valor do amortecimento de Gilbert do YIG puro também não apresentou variação em função da intensidade dos lasers. A ausência de alterações no bombeamento de spin pode ser atribuída à energia dos lasers usados serem inferiores à energia do *gap* do MoS<sub>2</sub>. Neste caso os elétrons não são excitados para banda de condução.

É importante notar que a medida correspondente à potência sem luz são equivalentes às aquelas apresentadas na Figura 6.19, porém medidas na cavidade ressonantes e não através da guia de coplanaronda.

### 6.5.3 Irradiação com luz violeta

Ao utilizar uma luz mais energética, um comportamento completamente distinto foi observado em todas as heteroestruturas selecionadas. Sob a irradiação com laser violeta, com um comprimento de onda de 405 nm, equivalente a uma energia de 3,06 eV, todas as quatro amostras analisadas apresentaram variações significativas em seu amortecimento de Gilbert.

Conforme discutido na seção anterior, o bombeamento de spin dessas heteroestruturas tem duas contribuições distintas. A primeira provém dos estados de borda metálicos, enquanto a segunda é oriunda dos estados semicondutores relacionados à área dos cristais de MoS<sub>2</sub>. A natureza competitiva entre essas duas contribuições resulta em um bombeamento de spin resultante. Conforme será mostrado em maiores detalhes a seguir, quando luz na cor violeta incide na amostra, elétrons que anteriormente ocupavam estados na banda de valência do material adquirem energia suficiente para popular a banda de condução do MoS<sub>2</sub>. Como resultado, uma nova contribuição para o bombeamento de spin passa a ocorrer.

Para facilitar a compreensão dos resultados e as discussões subsequentes, a dependência do bombeamento de spin com a intensidade da luz violeta será apresentados em etapas distintas. Inicialmente, serão discutidos os resultados das amostras S1 e S2, situadas na região vermelha da Figura 6.19, onde o tamanho médio dos cristais de MoS<sub>2</sub> é menor e a principal contribuição para o bombeamento de spin advém dos estados de borda metálicos. Em seguida, serão apresentados os resultados das amostras S3 e S4, localizadas na região azul da Figura 6.19, onde o tamanho médio dos cristais de MoS<sub>2</sub> é maior e a principal contribuição para o bombeamento de spin é proveniente dos estados semicondutores.

No entanto, antes de abordarmos esses dois cenários, é crucial assegurar que a amostra de YIG pura não manifesta quaisquer variações em seu comportamento quando exposta à mesma intensidade de luz violeta. Na Figura 6.21, é apresentada a dependência do amortecimento de Gilbert em uma amostra de YIG em relação à potência da luz violeta. Como evidenciado, não há alterações no valor da constante de amortecimento de Gilbert, ilustrada pelos círculos azuis, em relação à potência, excluindo a possibilidade dos efeitos que serão apresentados a seguir serem provenientes de efeitos térmicos ou da interação da luz com o YIG.

#### Regime metálico

Na Figura 6.22, os resultados do bombeamento de spin em função da intensidade da luz violeta são apresentados para as amostras S1 (quadrados roxos) e S2 (pentágonos amarelos). É possível observar que para ambas amostras o bombeamento de spin aumenta de forma linear com o aumento da intensidade da luz. Sendo assim, nossos resultados indicam de maneira bem robusta que para essas amostras, o bombeamento de spin está diretamente relacionado

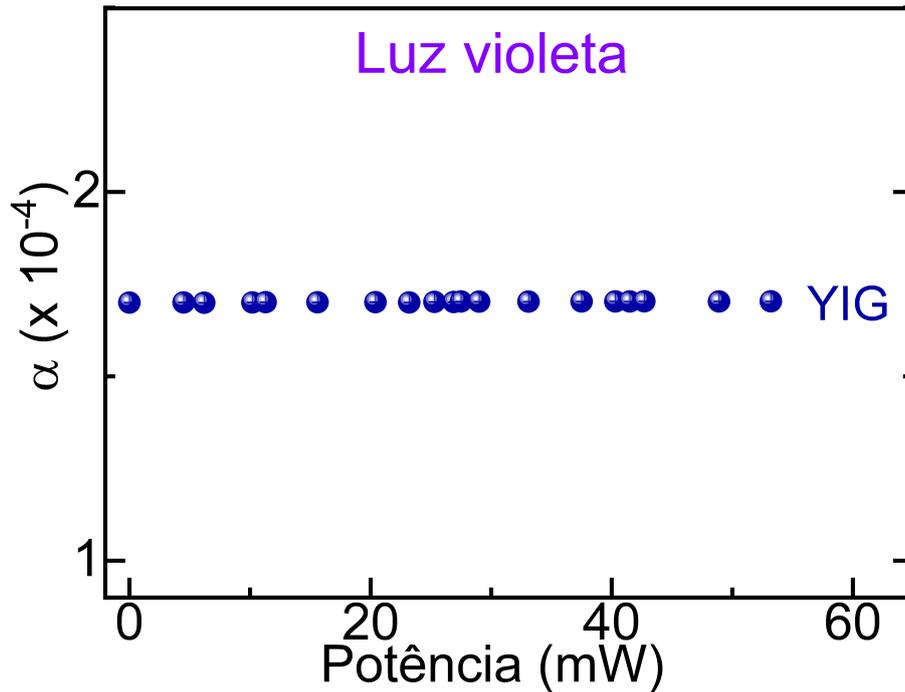


Figura 6.21 Dependência do amortecimento de Gilbert do YIG em função da potencia da luz violeta. Os círculos azuis representam os dados experimentais de uma amostra de YIG puro.

ao aumento da população de estados eletrônicos da banda de condução promovido pela luz violeta.

Para auxiliar na discussão desses resultados, na parte superior da figura, é fornecido um esquema que ilustra as três contribuições presentes no  $\text{MoS}_2$  para o bombeamento de spin. Nestas amostras, a contribuição dos estados metálicos para o bombeamento de spin, representada pela seta vermelha, é maior do que a contribuição dos estados semicondutores, representada pela seta azul. Como resultado, há uma contribuição resultante para o bombeamento de spin antes das amostras serem irradiadas, representada pela seta cinza. Ao excitar as amostras com luz, a população dos estados metálicos aumenta, como indicado pelas setas na cor violeta, onde o gradiente de cor representa a intensidade luminosa. Como resultado, o bombeamento de spin total, representado em preto, também aumenta.

Portanto, é possível observar que, para as amostras situadas na região onde a contribuição do bombeamento de spin sem luz é predominantemente proveniente dos estados metálicos de borda, a contribuição dos estados metálicos excitados pela luz é aditiva à contribuição dos estados metálicos já presentes na borda do  $\text{MoS}_2$  e compete com as contribuições dos estados semicondutores. Além disso, o bombeamento de spin oriundo desses estados metálicos excitados é linearmente dependente da intensidade da luz.

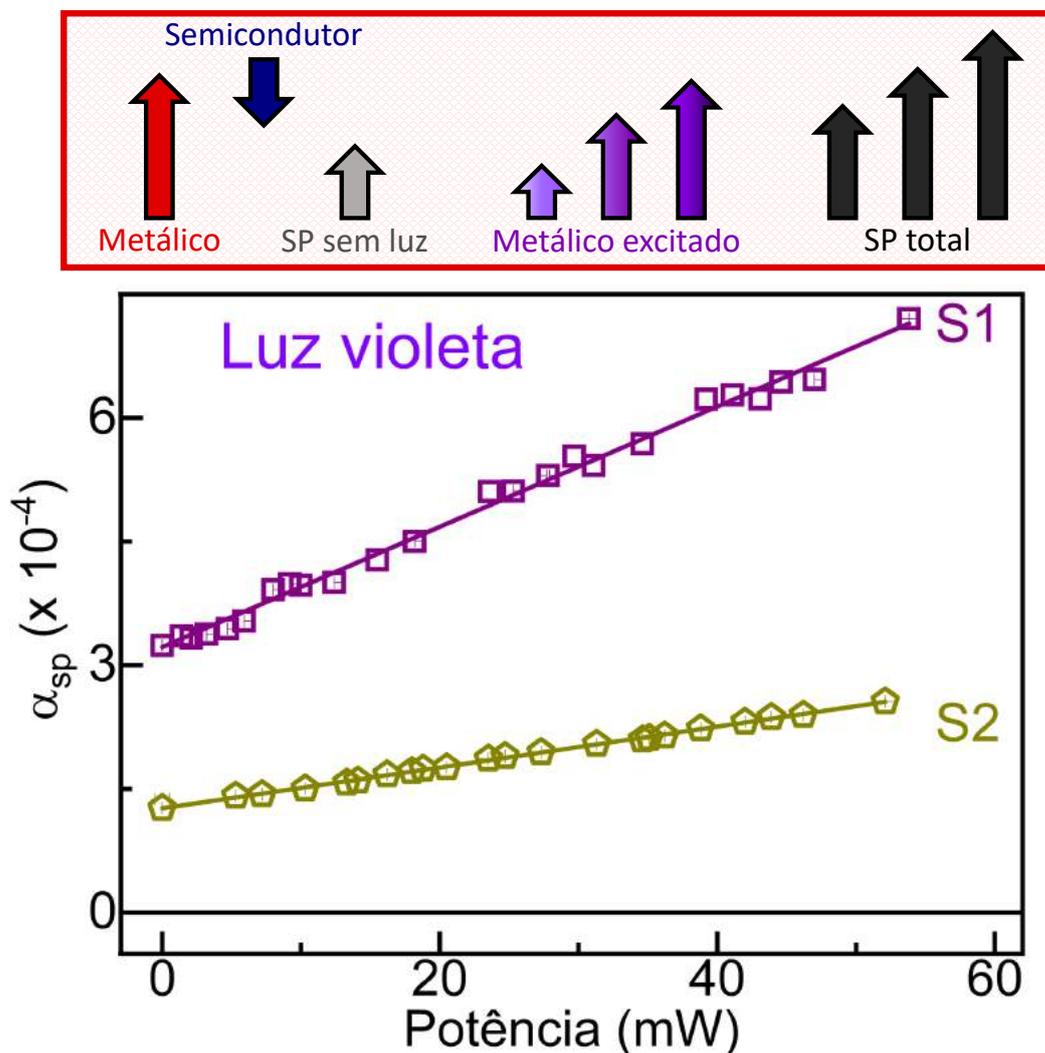


Figura 6.22 Dependência do bombeamento de spin ( $\alpha_{SP}$ ) em função da intensidade da luz violeta incidente sobre as amostras S1 (quadrados abertos, cor roxa) e S2 (pentágonos abertos, cor amarela). No painel superior, são representadas as contribuições para o bombeamento de spin, sendo que a cor do fundo hachurado indica qual regime está predominantemente contribuindo para o bombeamento de spin. A contribuição dos estados metálicos na borda é indicada pela seta vermelha, a contribuição dos estados semicondutores na área é representada pela seta azul, e a contribuição dos estados metálicos excitados pela luz é destacada em violeta. A intensidade da luz que excita esses estados é representada pelo gradiente violeta nestas setas. O bombeamento de spin total na ausência de luz é representado pela seta cinza, enquanto o bombeamento de spin total é indicado pelas setas pretas.

É importante ressaltar que, além da análise do comportamento das contribuições dos estados eletrônicos para o bombeamento de spin, o aumento observado no bombeamento de spin foi significativo. Por exemplo, para a amostra S1, o valor do bombeamento de spin mais

do que dobrou, passando de  $3,3 \times 10^{-4}$  para  $7,2 \times 10^{-4}$ . Esse aumento expressivo, por si só, já apresenta um grande potencial para futuras aplicações.

### **Regime semicondutor**

Na Figura 6.23, são apresentados os resultados do bombeamento de spin em função da intensidade da luz violeta para a amostra e S4 (hexágonos vermelhos). Como pode ser observado, o bombeamento de spin para a amostra S4 diminui linearmente com o aumento da intensidade luminosa.

Com o propósito de facilitar a discussão dos resultados apresentados, na parte superior da Figura 6.23, foi incorporado um esquema ilustrativo que delinea as contribuições dos estados eletrônicos do MoS<sub>2</sub> para o bombeamento de spin. Na amostra S4, a competição entre os estados de borda metálicos (seta vermelha) e os estados semicondutores (seta azul) na área resulta em um bombeamento de spin predominantemente governado pelos estados semicondutores (seta cinza). Ao incidir luz violeta sobre a amostra, ocorre um aumento na população dos estados metálicos (conforme indicado pelas setas violeta), introduzindo uma nova contribuição ao processo de bombeamento de spin. Esta contribuição se soma aos estados metálicos já presentes nas bordas e atua de maneira oposta aos estados semicondutores, seguindo o mesmo comportamento observado nas amostras S1 e S2.

Sendo assim, na amostra S4, onde o estado semicondutor governa o processo de bombeamento de spin, o acréscimo na contribuição dos estados metálicos excitados pela luz resulta em uma redução do bombeamento de spin global, como indicado pelas setas pretas. Esta redução do bombeamento de spin final se manifesta de maneira clara na amostra S4.

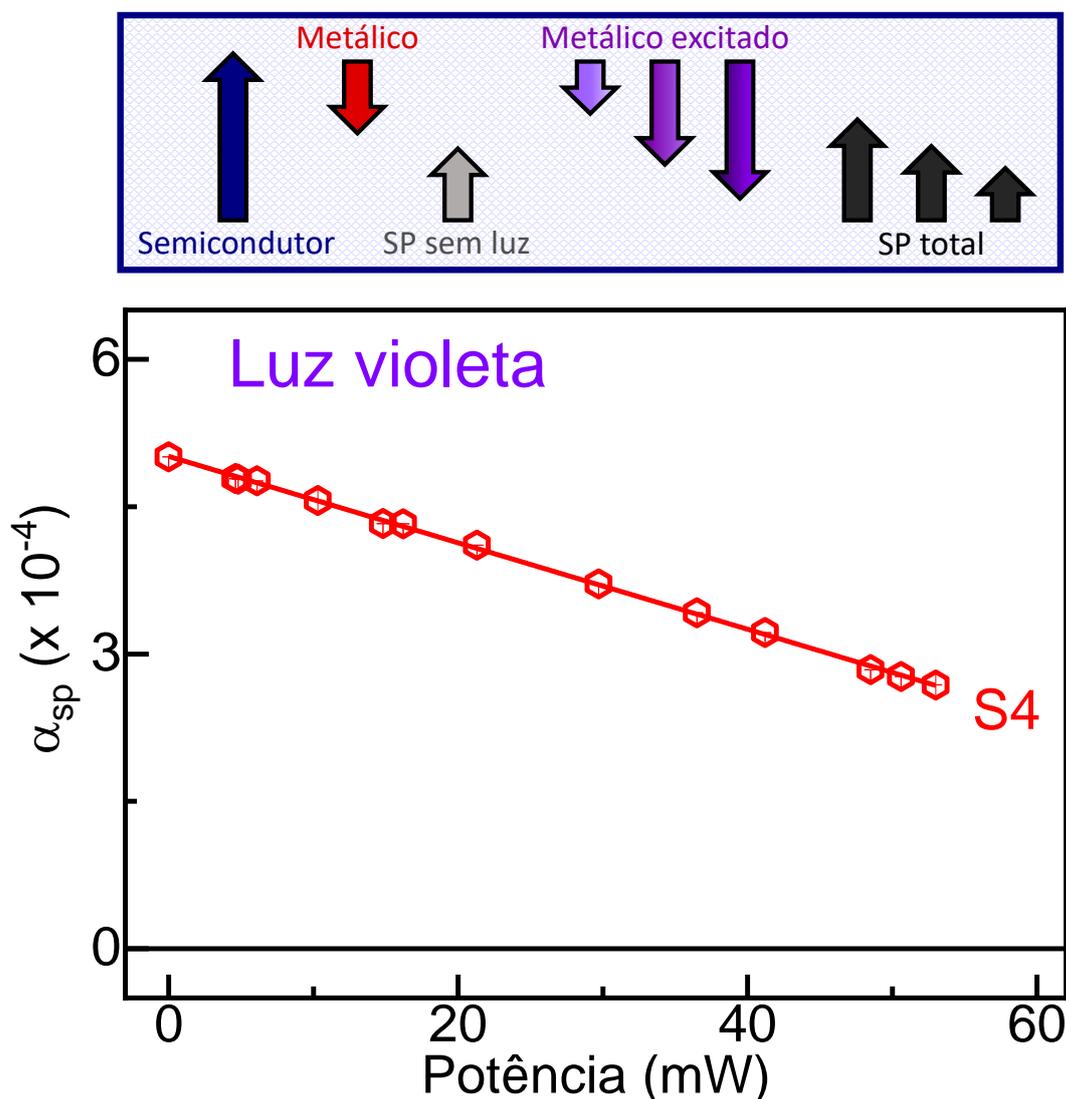


Figura 6.23 Dependência do bombeamento de spin ( $\alpha_{SP}$ ) em função da intensidade da luz violeta incidida sobre a amostra S4 (hexágonos abertos, cor vermelha). No painel superior, são representadas as contribuições para o bombeamento de spin, sendo que a cor azul do fundo hachurado indica que o regime semiconductor predomina nessa amostra. A contribuição dos estados metálicos na borda é indicada pela seta vermelha, a contribuição dos estados semicondutores na área é representada pela seta azul, e a contribuição dos estados metálicos excitados pela luz é destacada em violeta. A intensidade da luz que excita esses estados é representada pelo gradiente violeta das setas. O bombeamento de spin total na ausência de luz é representado pela seta cinza, enquanto o bombeamento de spin total é indicado pelas setas pretas.

#### Mudança do regime semiconductor para o regime metálico

Os resultados do bombeamento de spin em função da intensidade da luz violeta são apresentados para as amostras S3 (círculos verdes) na Figura 6.24. Inicialmente, essa amostra

apresenta um comportamento semelhante ao observado para a amostra S4. No entanto, ocorre um caso singular nessa amostra. À medida que a intensidade da luz é aumentada, o bombeamento de spin começa a diminuir. Em certo ponto, próximo a potência de 30 mW, o bombeamento de spin atinge o valor zero, o que significa que a amostra não apresenta mais bombeamento de spin. Em outras palavras, o amortecimento de Gilbert da heteroestrutura YIG/MoS<sub>2</sub> volta a ser o mesmo que o bombeamento de spin da amostra de YIG desacoplada. Após esse valor de potência da luz, o bombeamento de spin passa a aumentar linearmente com a intensidade da luz.

Esse comportamento também pode ser compreendido através do esquema previamente discutido. Antes de atingir os 30 mW, à medida que a população dos estados metálicos excitados pela luz aumenta, o bombeamento de spin decresce. Contudo, próximo ao ponto crítico de aproximadamente 30 mW, as contribuições dos estados semicondutores, que inicialmente dominavam o processo de bombeamento de spin, se anulam com as contribuições dos estados metálicos da borda e os excitados pela luz. Nesse ponto, o bombeamento de spin torna-se nulo e o amortecimento de Gilbert da heteroestrutura é o mesmo que o do YIG antes do acoplamento. Após esse ponto crítico, à medida que aumentamos ainda mais a população dos estados condutores, o bombeamento de spin inicia um crescimento linear em relação à intensidade da luz. Tornando evidente uma mudança do regime semicondutor para o regime metálico.

É importante destacar que o módulo da inclinação da curva verde, que correlaciona o bombeamento de spin com a intensidade da luz para a amostra S3, permanece inalterado para toda faixa de intensidade de luz utilizada. A única alteração observada reside no sinal da inclinação, que se inverte no ponto crítico. Essa inversão no sinal pode ser interpretada como uma mudança no estado predominante do bombeamento de spin. O bombeamento de spin, que originalmente dependia principalmente da parte semicondutora na ausência de luz, se anula nesse ponto crítico e, para maiores intensidades de luz, passa a ser mais fortemente influenciado pelos estados metálicos. Este comportamento é demonstrado pela transição dos regimes representados pela região azul e vermelha no esquema ilustrativo apresentado na parte superior da Figura 6.24.

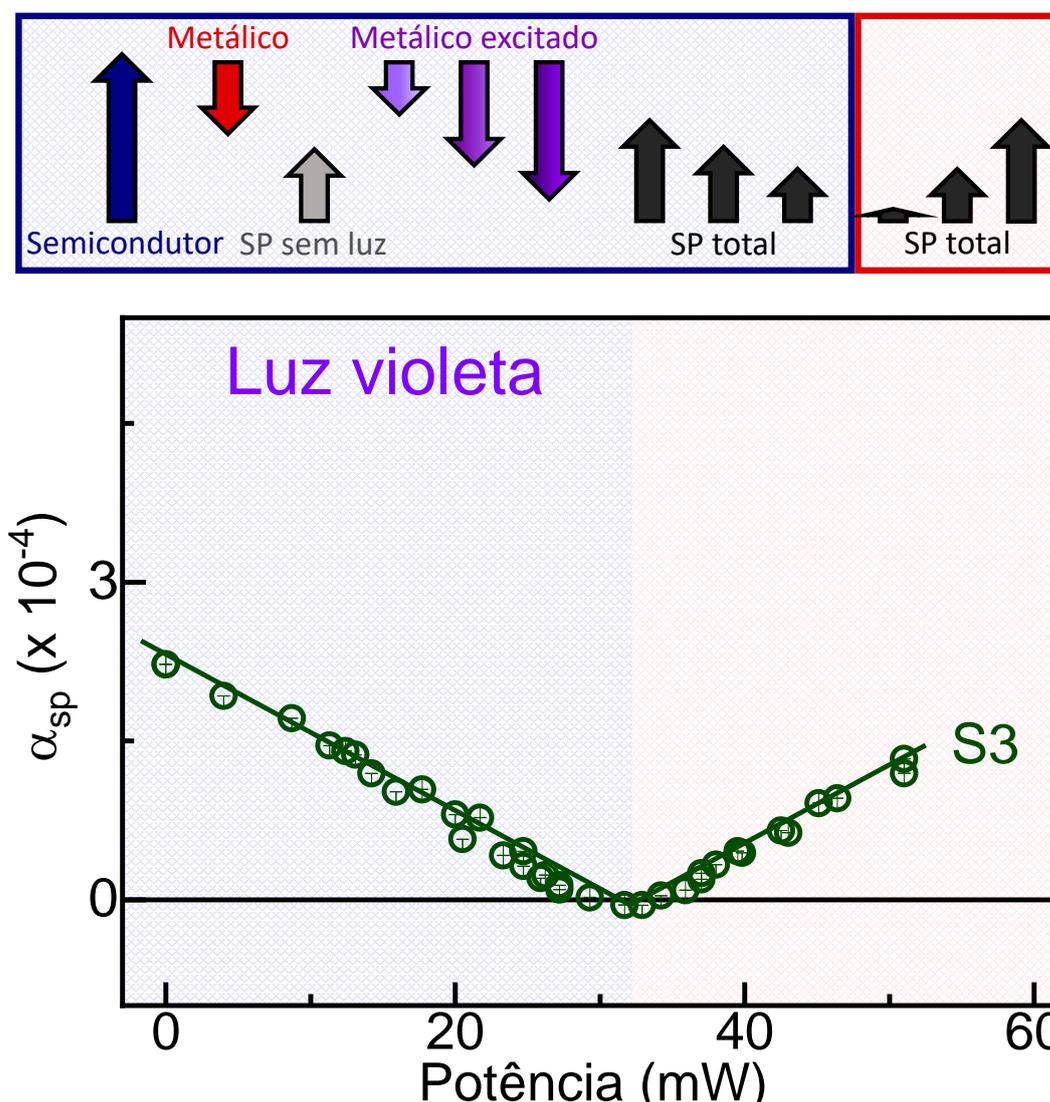


Figura 6.24 Dependência do bombeamento de spin ( $\alpha_{SP}$ ) em função da intensidade da luz violeta incidida sobre a amostra S3 (círculos abertos, cor verde). No painel superior, são representadas as contribuições para o bombeamento de spin, sendo que a cor do fundo hachurado indica qual regime está predominantemente contribuindo para o bombeamento de spin. A contribuição dos estados metálicos na borda é indicada pela seta vermelha, a contribuição dos estados semicondutores na área é representada pela seta azul, e a contribuição dos estados metálicos excitados pela luz é destacada em violeta. A intensidade da luz que excita esses estados é representada pelo gradiente violeta das setas. O bombeamento de spin total na ausência de luz é representado pela seta cinza, enquanto o bombeamento de spin total é indicado pelas setas pretas.

### 6.5.4 Controle da injeção de corrente de spins através de luz

Para uma visualização mais completa dos resultados discutidos acima, na Figura 6.25 os dados relativos ao bombeamento de spin das amostras S1, S2, S3 e S4 são representados em função da intensidade da luz violeta, em um único gráfico. Nessa figura, também são apresentados os resultados do amortecimento de Gilbert para o YIG desacoplado. Como pode ser observado, nenhuma mudança no amortecimento de Gilbert foi detectada para a amostra de YIG puro, garantindo que o comportamento observado do bombeamento de spin induzido pela luz vem do  $\text{MoS}_2$ .

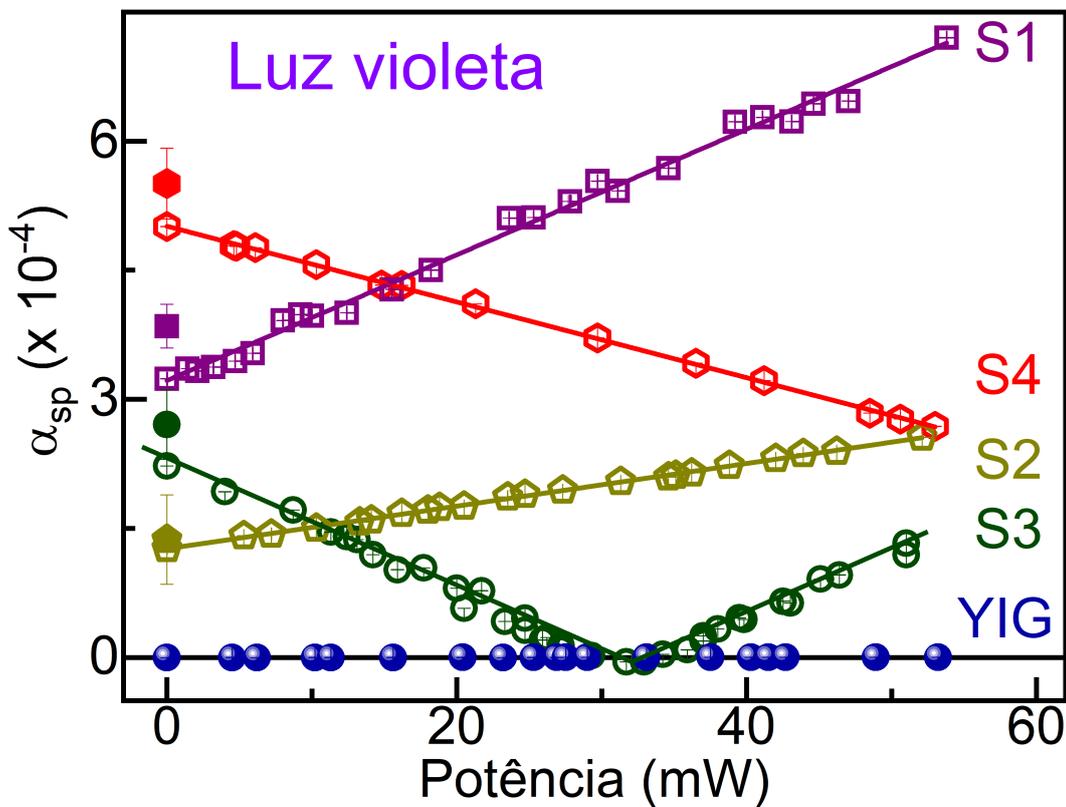


Figura 6.25 Bombeamento de spin em função da potência da luz violeta incidente nas amostras amostras S1 (quadrados abertos, cor roxa), S2 (pentágonos abertos, cor amarela), S3 (círculos abertos, cor verde) e S4 (hexágonos abertos, cor vermelha). Os símbolos preenchidos são referentes às medidas de bombeamento de spin nas mesmas amostras realizada na configuração de guia de onda sem excitação luminosa.

Como evidenciado pela Figura 6.25, os resultados obtidos nesse estudo indicam que a excitação luminosa popula os estados condutores, afetando o bombeamento de spin. Mais especificamente, a contribuição para o bombeamento de spin dos estados condutores excitados pela luz no  $\text{MoS}_2$  contribuem de forma aditiva aos estados condutores de borda e têm uma

contribuição concorrente aos estados semicondutores presentes na área. Consequentemente, a incidência de luz nas amostras contribui de maneira oposta ao bombeamento de spin dependendo do regime onde se encontra a amostra. O bombeamento de spin é incrementado para amostras no regime abaixo da relação área/perímetro crítica e diminuído para amostras no regime acima da relação área/perímetro crítica.

Isso significa que os valores do bombeamento de spin podem ser drasticamente aumentados, como evidenciado pelas amostras S1 e S2. Da mesma forma, o bombeamento de spin pode ser significativamente reduzido, como demonstrado pela amostra S4. Além disso, como observado na amostra S3, próxima do valor crítico de  $A/P$ , é possível controlar, de maneira similar a um interruptor, de forma a ligar e desligar a corrente de spin injetada através da incidência de luz. Além disso, esses resultados abrem possibilidades para investigações de injeções de spins que podem ser finamente ajustadas entre altos e baixos valores de SP ou mesmo ser desligada por meio da incidência de luz.

Além dos resultados obtidos na configuração de cavidade ressonante, na Figura 6.25, são apresentados quatro pontos adicionais, um para cada amostra, representados por símbolos completamente preenchidos. Esses pontos, que correspondem ao valor zero de intensidade luminosa, são relacionados ao bombeamento de spin obtidos por meio da configuração de guia de ondas, sem a incidência de luz. É notável que, apesar de terem sido obtidos por meio de configurações experimentais distintas, existe uma alta compatibilidade entre os valores obtidos. Esse comportamento reforça ainda mais as intensidades obtidas por ambos os métodos para o bombeamento de spin.

O fato da medida do YIG puro irradiado com luz violeta, apresentada na Figura 6.21, não ter apresentado nenhuma variação no valor medido do amortecimento de Gilbert em função da intensidade da luz, já dá uma considerável segurança que as variações observadas no bombeamento de spins das heteroestruturas YIG/MoS<sub>2</sub> se originam, efetivamente, da população dos estados metálicos e não de algum eventual efeito térmico. Ademais, foi tomado o cuidado de verificar a temperatura das amostras e da cavidade ressonante durante todas as medições. Não foi identificada qualquer alteração na temperatura em nenhuma das amostras ao longo das medidas, o que exclui a possibilidade de mudanças no bombeamento de spin decorrentes de efeitos térmicos.

Para garantir que a luz não afetou as amostras (por exemplo, oxidação, danos físicos ou alterações estrutural ou morfológica), os espectros de FMR foram medidos antes da primeira incidência de luz e ao término de todas as medidas em função das irradiações luminosas. Na Figura 6.26 são apresentadas essas medidas onde os símbolos em preto representam as medidas antes de qualquer irradiação luminosa e os símbolos em cores representam as amostras após a irradiação luminosa. A amostra S1 é representada por quadrados roxos, a

S2 por pentágonos amarelos, a S3 por círculos verdes e, finalmente, a S4 por hexágonos vermelhos. Como pode ser verificado, não houve alterações nas larguras de linha e, por consequência, no bombeamento de spin. Esses cuidados permitiram constatar que a variação no bombeamento de spin é inteiramente reversível. Além disso, esse procedimento elimina a possibilidade de variações devido a danos causados às amostras pela incidência do laser.

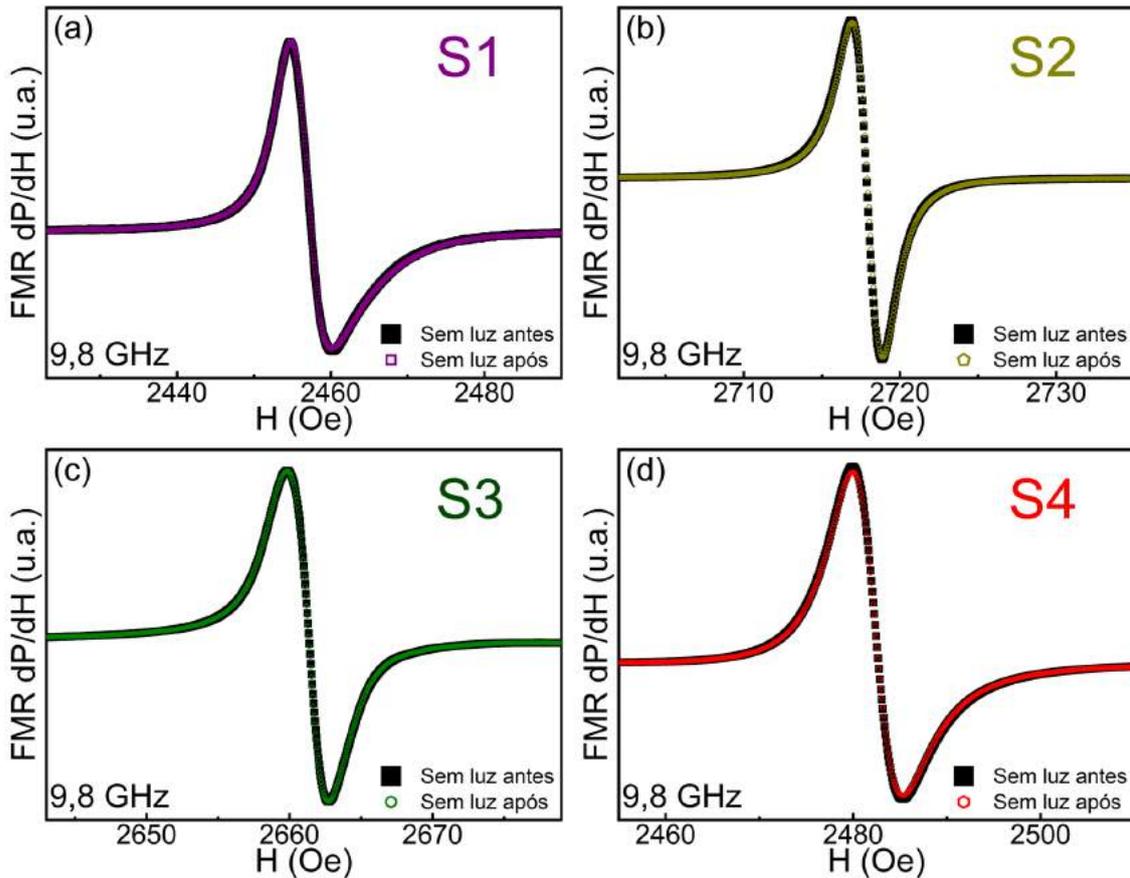


Figura 6.26 Espectros de FMR antes e após irradiação luminosa. Os símbolos em preto representam as medidas antes de qualquer irradiação luminosa e os símbolos em cores representam as amostras após a irradiação luminosa, sendo a amostra S1 representada por quadrados roxos, S2 por pentágonos amarelos, S3 por círculos verdes e S4 por hexágonos vermelhos.

Essas descobertas não apenas demonstram a existência de contribuições distintas dos estados de área, borda e excitação por luz, mas também oferecem uma visão sobre a natureza física desses efeitos. Elas fornecem contribuições significativas para a compreensão da conversão de spin em carga nos dicalcogenetos de metais de transição, um tópico que ainda não está completamente elucidado e que tem intrigado a comunidade científica. No que diz respeito aos estados excitados pela luz, eles têm a capacidade de ajustar o bombeamento de

spin variando a intensidade da luz. Essa capacidade de ajuste na injeção de corrente de spin abre novas perspectivas para o desenvolvimento de dispositivos e aplicações spintrônicas inovadoras.

## 6.6 Conclusões parciais

Neste capítulo, nos dedicamos à apresentação e análise dos resultados obtidos em relação ao fenômeno do bombeamento de spin em heteroestruturas YIG/TMDs. Os resultados obtidos nessas heteroestruturas permitiram uma ampliação da compreensão dos efeitos Hall que se manifestam nos TMDs, bem como das contribuições advindas dos diversos estados eletrônicos para o bombeamento de spin.

Foi possível observar a injeção de uma densidade de corrente de spins proveniente do YIG nos diferentes tipos de TMDs semicondutores com estrutura hexagonal, pertencentes ao grupo espacial  $P63/mmc$ . A qualidade da interface entre o YIG e os TMDs foi analisada por meio de medidas de microscopia eletrônica de transmissão. Essas análises revelaram uma forte dependência da qualidade da interface com o fenômeno do bombeamento de spin.

A dependência do bombeamento de spin nas heteroestruturas YIG/MoS<sub>2</sub> em relação à espessura do MoS<sub>2</sub> foi analisada em amostras contendo desde uma camada até cerca de quarenta camadas. Não obstante a grande variação de espessura, os valores do bombeamento de spin permaneceram consistentes, dentro da margem de erro experimental.

Os resultados obtidos na investigação do bombeamento de spin em diversos TMDs e em diferentes espessuras indicam que o efeito Rashba-Edelstein inverso é o responsável pelo bombeamento de spin nos sistemas YIG/TMDs. Além disso, as heteroestruturas exibem intensidades de bombeamento de spin comparáveis, e em alguns casos, até mesmo superiores àquelas observadas em metais tridimensionais pesados com alto acoplamento spin-órbita, interfaces Rashba e outros materiais bidimensionais. Portanto, essas heteroestruturas YIG/TMDs despontam como candidatos altamente promissores para a conversão de corrente de carga em corrente de spins.

Foram estudadas as contribuições advindas dos diferentes estados eletrônicos do dissulfeto de molibdênio para o bombeamento de spin. Para essa análise foram utilizadas as heteroestruturas YIG/MoS<sub>2</sub>, nas quais o MoS<sub>2</sub> foi crescido na forma de monocamadas triangulares com bordas do tipo zigue-zague, que favorecem a existência de estados de bordas metálicos. Ao manipular o tamanho médio desses cristais, foi possível variar a contribuição dos estados de borda em relação aos estados semicondutores presentes na área do MoS<sub>2</sub>. Essa análise revelou que o bombeamento de spin nestas heteroestruturas depende mutuamente dos estados de borda e dos estados de área. Além disso, observou-se uma competição entre esses

dois estados. Em particular, em cristais menores, a contribuição dos estados eletrônicos nas bordas condutoras prevalece sobre os estados semicondutores presentes na área do MoS<sub>2</sub>. Em contrapartida, para cristais maiores, ocorre o inverso, com os estados de área desempenhando um papel mais proeminente.

Nessas mesmas heteroestruturas, investigou-se a influência de estados metálicos excitados por meio de luz. Notou-se que, para determinadas energias dos fótons, nomeadamente na faixa do verde e vermelho, não houve alterações perceptíveis no bombeamento de spin. No entanto, quando a energia dos fótons incidentes foi maior, na região do violeta, observou-se uma considerável modificação no bombeamento de spin. Nos cristais em que o bombeamento de spin era inicialmente mais influenciado pelos estados eletrônicos metálicos nas bordas, a incidência da luz resultou em um aumento do bombeamento de spin. Por outro lado, nas heteroestruturas onde os estados eletrônicos semicondutores na área do MoS<sub>2</sub> desempenhavam um papel mais proeminente no bombeamento de spin, a luz reduziu significativamente esse processo.

Portanto, pode-se concluir que os estados condutores excitados pela luz e os estados condutores presentes nas bordas do MoS<sub>2</sub> contribuem de maneira aditiva e, ao mesmo tempo, competem com os estados eletrônicos semicondutores na área do MoS<sub>2</sub>. Além disso, foi observado que, para valores específicos da razão entre a área e o perímetro, é possível ativar ou desativar o bombeamento de spin por meio da incidência de luz.

Estas descobertas não apenas evidenciam a existência de distintas contribuições aos estados eletrônicos semicondutores na área e dos estados condutores nas bordas, bem como da excitação por luz, para o processo de bombeamento de spin, mas também ajudam no entendimento microscópico da natureza física subjacente a esses fenômenos. Contribuindo para o entendimento da conversão de spin em carga em dicalcogenetos de metais de transição.

As implicações dessas descobertas vão além da pesquisa fundamental e oferecem promissoras aplicações práticas. O caráter competitivo entre os estados de área e os estados de borda, na influência do bombeamento de spin, pode ser explorado para ajustar a intensidade desse processo ao manipular a relação entre área e perímetro. Quanto aos estados excitados pela luz, eles apresentam a capacidade de ajustar o bombeamento de spin por meio da variação da intensidade da luz. Essa sintonia na injeção de corrente de spin abre novas possibilidades no desenvolvimento de dispositivos e aplicações na área da spintrônica.



# Capítulo 7

## Conclusões e trabalhos futuros

Neste trabalho foram investigados os efeitos Hall não convencionais em dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) bidimensionais através do bombeamento de spin em heteroestruturas de YIG/TMD.

É possível afirmar que logramos êxito na fabricação das heteroestruturas de YIG/TMDs, visto terem sido obtidas com excelente qualidade e reprodutibilidade. O filme fino monocristalino de YIG foi crescido com sucesso na orientação (111) por meio do processo de pulverização catódica, seguido de tratamento térmico. Para prevenir o crescimento do YIG nas proximidades das bordas do substrato e evitar a formação de fases magnéticas indesejadas, foi implementada uma etapa prévia de fotolitografia. Como resultado, obteve-se uma produção reprodutiva do YIG com um baixo amortecimento de Gilbert. Esse método de fabricação se destaca por ser rápido, reprodutível, economicamente viável e atender aos critérios para produção industrial em larga escala.

Os TMDs foram crescidos e acoplados ao YIG utilizando dois métodos distintos. Através do método de deposição química em fase de vapor à pressão atmosférica, foi possível o crescimento de cristais monocamadas de dissulfeto de molibdênio sobre substratos de óxido de silício e sua posterior transferência para o YIG. Esses cristais se destacam por sua estrutura hexagonal, com bordas do tipo zigue-zague que favorecem seu crescimento na configuração de triângulos equiláteros, apresentando estados de borda metálicos. O segundo método utilizado foi a esfoliação mecânica automatizada, que possibilita a deposição com um alto controle de espessura e rugosidade, apresentando também uma alta reprodutibilidade, além de grande versatilidade, pois com essa metodologia é possível a deposição diretamente sobre qualquer tipo de substratos, dentre os quais, plásticos flexíveis, vidro, ou até mesmo o YIG.

Os resultados de bombeamento de spin obtidos nessas heteroestruturas permitiram uma ampliação da compreensão dos efeitos Hall que se manifestam nos TMDs, bem como das suas diversas contribuições. Suas intensidades estão entre as maiores observadas na literatura,

fazendo com que as heteroestruturas YIG/TMDs despontem como candidatos altamente promissores para a interconversão de corrente de carga e corrente de spin. Além disso, foi constatado que existe uma forte dependência da qualidade da interface com o bombeamento de spin.

Foi possível observar a injeção de corrente de spin proveniente do YIG para diferentes tipos de TMDs semicondutores com estrutura hexagonal, pertencentes ao grupo espacial  $P63/mmc$ . A dependência do bombeamento de spin nas heteroestruturas YIG/MoS<sub>2</sub> em relação à espessura do MoS<sub>2</sub> foi analisada em amostras contendo desde uma camada, até cerca de quarenta camadas. Não obstante a grande variação de espessura, os valores do bombeamento de spin apresentaram um comportamento constante e independente da espessura. Esses resultados indicam que a origem do bombeamento de spin está relacionada ao efeito Rashba-Edelstein inverso, que se manifesta na interface YIG/TMD.

Foram identificadas duas contribuições em cristais triangulares de monocamadas de dissulfeto de molibdênio para o bombeamento de spin. A primeira advinda de estados condutores presentes nas bordas dos cristais bidimensionais, enquanto a segunda provinha de estados semicondutores existentes em todas as regiões excetuando-se a borda, sendo essa contribuição proporcional à área dos cristais bidimensionais. A partir da manipulação do tamanho médio desses cristais foi possível observar uma competição entre as contribuições desses dois estados eletrônicos. Em particular, em cristais menores, a contribuição dos estados eletrônicos nas bordas condutoras prevalece sobre os estados semicondutores presentes na área do MoS<sub>2</sub>. Em contrapartida, para cristais maiores, ocorre o inverso, com os estados de área desempenhando um papel mais proeminente.

Nessas mesmas heteroestruturas, foi investigada a influência de estados metálicos excitados por meio de luz. Para energia dos fótons maiores que o *gap* eletrônico observou-se uma considerável modificação no bombeamento de spin. Nos cristais em que o bombeamento de spin era inicialmente mais influenciado pelos estados eletrônicos metálicos nas bordas, a incidência da luz resultou em um aumento linear do bombeamento de spin em função com a intensidade da luz. Por outro lado, nas heteroestruturas onde os estados eletrônicos semicondutores na área do MoS<sub>2</sub> desempenhavam um papel dominante no bombeamento de spin, a luz reduziu de forma linear o bombeamento de spins. Além disso, foi observado que, para valores específicos da razão entre a área e o perímetro, é possível ativar ou desativar o bombeamento de spin por meio da incidência de luz. Também foi constatado que os estados condutores excitados pela luz e os estados condutores presentes nas bordas do MoS<sub>2</sub> contribuem de maneira aditiva e, ambos, competem com os estados eletrônicos semicondutores existentes na área.

Esses resultados evidenciam a existência de distintas contribuições dos estados eletrônicos para o de bombeamento de spin nos dicalcogenetos de metais de transição e lançam luz sobre a natureza dos efeitos Hall, contribuindo significativamente para o entendimento da conversão de spin em materiais bidimensionais. As implicações dessas descobertas vão além da pesquisa fundamental, abrindo caminho para aplicações práticas promissoras ao possibilitar o controle da injeção de corrente de spin por meio da manipulação dos estados eletrônicos através da morfologia e excitação por luz.

No entanto, como sugestão para trabalhos futuros, podem ser explorados outros tipos de dicalcogenetos de metais de transição, a exemplo dos TMDs semi-metálicos que podem atuar como um filtro de spin, uma vez que só admitem elétrons condutores com uma polarização de spin. Além disso, é possível também explorar as heteroestruturas formada por empilhamentos de dois ou mais tipos de TMDs. Recentemente, heteroestruturas de Moiré vêm sendo propostas utilizando o acoplamento entre camadas de TMDs distintos. Essas super-redes abrem a possibilidade de explorar através da manipulação do ângulo de rotação entre os TMDs, efeitos como magnetismo cinético (*kinetic magnetism*) que podem facilitar o transporte eletrônico [229].

Ainda como sugestão para uma abordagem mais fundamental em trabalhos futuros, é explorar os efeitos Hall através da medida de diferença de potencial gerada pelos efeitos Hall inversos. Essa medida pode ajudar a compreender ainda mais a competição no bombeamento de spin proveniente dos estados metálicos borda e dos estados semicondutores relacionados à área do dissulfeto de molibdênio. Nesse contexto, pode ser proveitoso aliar essas medidas para além das heteroestruturas YIG/TMDs, utilizando também metais tridimensionais com forte acoplamento spin-órbita, como a platina e o tungstênio. Uma vez que as medidas de diferença de potencial são sensíveis à polarização do spin, ou, em outras palavras, sensíveis ao sinal do ângulo Hall, a utilização desses materiais tridimensionais, que apresentam o efeito Hall de spin em sentidos opostos, abre diversas possibilidades para o estudo em tricamadas FM/TMD/HM ou FM/HM/TMD.

Sob uma perspectiva mais direta no contexto de aplicações tecnológicas, é possível explorar uma variedade de dispositivos por meio da manipulação da injeção de corrente de spin através da morfologia dos cristais de dissulfeto de molibdênio, e sobretudo, no controle dessa injeção por meio da luz. Em um cenário simplificado, como o caso de dispositivos eletrônicos, como transistores em que a corrente opera como um sistema binário, há a oportunidade de utilizar a geração dessa corrente elétrica, agora polarizada em spin por meio da luz. Isso possibilitaria a introdução de um grau de liberdade adicional a esse sistema binário, resultando em um aumento potencial na eficiência do processamento.

Apesar de existirem diversas outras perspectivas para trabalhos futuros relacionados ao desenvolvimento desta tese, gostaria de abordar com mais detalhes uma em particular, que não apenas serviu como motivação inicial, mas também está sendo desenvolvida simultaneamente a este trabalho.

Uma abordagem para estudar e deconvoluir os efeitos Hall, especialmente o efeito Hall de spin e o efeito Hall orbital, consiste em realizar uma medida direta capaz de separar essas contribuições. Entretanto, até o momento, essa tarefa ainda não foi concretizada. Uma proposta para conduzir um experimento que permita essa separação é através da medida de dicroísmo circular magnético de raios X (XMCD). Esta medida é sensível ao acúmulo de momentos magnéticos em uma região específica e, mediante o emprego das regras de soma, possibilita a deconvolução das contribuições do momento magnético orbital e do momento magnético de spin.

Embora essa técnica seja eficaz na separação dessas contribuições e diversos estudos já tenham realizado essa deconvolução em materiais magnéticos, é crucial destacar que o acúmulo de momentos magnéticos induzidos pelos efeitos Hall por meio de correntes elétricas é consideravelmente menor em comparação aos induzidos por campos magnéticos em materiais ferromagnéticos. Portanto, para mensurar esse acúmulo oriundo dos efeitos Hall, torna-se necessário aplicar uma alta densidade de corrente de carga no material a ser analisado. Além dessa dificuldade, o acúmulo de momentos magnéticos em toda a região da amostra é anulado, pois em lados opostos, os momentos magnéticos apontam em sentidos opostos. Assim, é essencial utilizar um feixe de raios X altamente focalizado para investigar apenas a região de interesse.

Diante desses desafios experimentais e requisitos para a realização dessa medida, um trabalho em colaboração com o grupo de pesquisa da linha de luz EMA do LNLS está em andamento e continuará a ser desenvolvido. Este esforço engloba não apenas o comissionamento da linha de luz para conduzir tais medidas, mas também a fabricação e otimização de amostras capazes de suportar elevadas correntes de carga. Até o presente momento, quase todas as dificuldades experimentais foram suplantadas. No entanto, persiste a necessidade de uma maior estabilidade do criostato onde a amostra está localizada, uma vez que, devido à exigência da alta densidade de carga, a amostra precisa ser refrigerada, e as vibrações mecânicas da bomba de vácuo desalinham o feixe de raios X na amostra, impedindo a realização das medidas.

# Apêndice A

## Introdução ao magnetismo

### A.1 Introdução

Nesta seção, serão apresentados de forma breve alguns conceitos do magnetismo, começando com a origem do magnetismo em átomos, utilizando uma abordagem quântica. O formalismo desta parte pode ser encontrado com mais detalhes em livros-texto de mecânica quântica. Um bom exemplo onde esse formalismo está bem disposto é no livro *Quantum Mechanics* dos autores Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu e Franck Laloë. Em seguida, serão abordados conceitos fundamentais como o acoplamento spin-órbita e as regras de Hund, que desempenham um papel importante nas discussões ao longo deste trabalho. Posteriormente, serão apresentadas algumas grandezas e unidades magnéticas no intuito de evitar confusões de notações. Por fim, serão apresentados os tipos de ordenamentos magnéticos mais comuns. Para um aprofundamento desses tópicos, recomenda-se a consulta de livros-texto sobre magnetismo. Alguns exemplos de obras que abordam esses conceitos são *Physics of Magnetism and Magnetic Materials* dos autores K. H. J. Buschow e F. R. de Boer e o livro *Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos* do autor Alberto Passos Guimarães.

### A.2 Origem do momento magnético atômico

Os diversos comportamentos magnéticos que os materiais podem apresentar são oriundos do ordenamento dos seus momentos magnéticos atômicos. Seguindo uma abordagem quântica, a solução da equação de Schrödinger para átomos fornece informações sobre os níveis de energia aos quais os elétrons podem ocupar. Esses estados são descritos por quatro números quânticos, que surgem durante a resolução da equação Schrödinger. A partir desses

estados eletrônicos, representados pelos seus números quânticos, podemos obter o momento magnético de um determinado átomo.

## Momento angular na mecânica quântica

Antes de abordar especificamente a equação de Schrödinger e suas soluções, convém revisar alguns conceitos importantes, como o momento angular na mecânica quântica e as consequências da sua quantização. O momento angular na mecânica quântica é definido de maneira similar ao momento angular clássico, e é dado por [230]:

$$\vec{L} = \vec{R} \times \vec{P}, \quad (\text{A.1})$$

onde, diferentemente da mecânica clássica em que as grandezas são representadas por vetores, no formalismo quântico  $\vec{L}$  é o operador momento angular,  $\vec{R}$  é o operador posição e  $\vec{P}$  é o operador momento. Todos os três operadores com as componentes cartesianas  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  e  $\hat{z}$ .

Embora as componentes dos operadores  $\vec{R}$  e  $\vec{P}$  comutem entre si, ou seja,  $[R_i, R_j] = [P_i, P_j] = 0$ , os operadores momento e posição não comutam, e sua relação é dada por  $[R_i, P_j] = i\hbar\delta_{ij}$ . Como consequência direta, as componentes do operador momento angular também não comutam e podem ser escritas da seguinte forma:

$$[L_i, L_j] = i\hbar L_k \quad (\text{A.2})$$

onde  $i, j$  e  $k$ , são os vetores unitários das coordenadas cartesianas e  $\hbar$  é a constante de Plank dividida por  $2\pi$ .

Como o objetivo desta subseção é apresentar ferramentas para facilitar a compreensão da solução da equação de Schrödinger para átomos, é pertinente apresentar os operadores no sistema de coordenadas esféricas, uma vez que os elétrons em átomos estão sujeitos a um potencial radial. As componentes do momento angular podem ser expressas nas coordenadas esféricas da seguinte forma:

$$\begin{aligned} L_x &= -i\hbar \left( -\sin\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \\ L_y &= -i\hbar \left( \cos\varphi \frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta \sin\varphi \frac{\partial}{\partial\varphi} \right) \\ L_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial\varphi} \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Uma vez que as componentes do momento angular não comutam entre si, não é possível obter simultaneamente seus autovalores. Em geral, adota-se uma componente, digamos  $L_z$ , para se construir os autoestados. Além deste, utiliza-se também o operador  $\vec{L}^2$ , dado por:

$$\vec{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2 \quad (\text{A.4})$$

em coordenadas cartesianas e, quando expresso em coordenadas esféricas, assume a seguinte forma:

$$\vec{L}^2 = -\hbar^2 \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \psi^2} \right) \quad (\text{A.5})$$

O operador  $\vec{L}^2$  comuta com o operador  $\vec{L}$ . Através desses operadores é possível construir simultaneamente os seguintes autovetores para  $L_z$  e  $\vec{L}^2$ :

$$\begin{aligned} L_z |l, m_l\rangle &= m_l \hbar |l, m_l\rangle \\ \vec{L}^2 |l, m_l\rangle &= l(l+1) \hbar^2 |l, m_l\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

A solução simultânea dos autovalores desses autovetores será omitida e é facilmente encontrada em livros texto de mecânica quântica [231, 232]. No entanto, é relevante mencionar alguns aspectos importantes. A solução deste sistema acarreta alguns vínculos e limites para esses estados e seus números quânticos  $(l, m_l)$ , que serão mais explorados na sequência. De maneira geral, esses números quânticos só podem assumir valores inteiros e semi-inteiros. Além disso, o termo  $l(l+1)$  é entendido com mais facilidade com a utilização dos chamados operadores escadas para solução desse sistema [233].

## Elétrons em átomos

Os níveis de energia que elétrons podem ocupar em um átomo são obtidos através da solução da equação de Schrödinger [234]:

$$\mathcal{H}\Psi(\vec{r}) = E_n \Psi(\vec{r}) \quad (\text{A.7})$$

onde  $\mathcal{H}$  é o hamiltoniano do sistema e  $E_n$  são os níveis de energia.

O hamiltoniano clássico de uma partícula é dado por  $\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + V$ , onde  $\vec{p}$  é o momento,  $m$  é a massa e  $V$  é o potencial sentido pela partícula. Ao trocarmos o momento clássico pelo operador  $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}$ , a equação de Schrödinger assume a seguinte forma:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}) + (E - V) \Psi(\vec{r}) = 0 \quad (\text{A.8})$$

onde:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{\tan \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right) \quad (\text{A.9})$$

é o laplaciano, neste caso, em coordenadas esféricas. O termo entre parênteses dessa expressão, que leva em conta as dependências angulares, pode ser escrito em termo do operador  $\vec{L}^2$ . Na verdade, esse termo corresponde ao operador  $\vec{L}^2$  dividido por  $-\hbar^2$ . Sendo assim, o hamiltoniano do sistema pode ser escrito da forma:

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2mr^2} L^2 + V(r) \quad (\text{A.10})$$

e as soluções para equação de Schrödinger podem ser obtidas através de:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2mr^2} L^2 + V(r) \right] \Psi(r, \theta, \varphi) = E \Psi(r, \theta, \varphi) \quad (\text{A.11})$$

Uma maneira de resolver essa equação é através da seguinte técnica de separação de variáveis [235]:

$$\Psi(\vec{r}) = R(r) Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (\text{A.12})$$

onde  $R(r)$  é uma função que depende apenas da parte radial e de valores fixos de  $l$ , enquanto  $Y_l^m(\theta, \varphi)$  são os harmônicos esféricos.

Se nos concentrarmos apenas na parte radial da equação de Schrödinger, temos:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l(l+1)\hbar^2}{2mr^2} + V(r) \right] R_{k,l}(r) = E_{k,l} R_{k,l}(r) \quad (\text{A.13})$$

onde  $k$  é um índice associado aos autovalores da energia para um dado  $l$ . Uma vez que a dependência em  $l$  do termo radial é constante para cada  $l$ , o segundo e o terceiro termo entre os colchetes podem ser tratados como um potencial efetivo. Como resultado, a equação possui a seguinte solução:

$$E_n = \frac{1}{n^2} E_0; \quad \text{onde } n = l + k = 1, 2, 3, \dots \quad (\text{A.14})$$

O índice  $n$  é conhecido como número quântico principal e será comentado em mais detalhes na próxima seção. Além disso,  $E_0$  representa o estado fundamental do átomo em questão.

Por outro lado, os harmônicos esféricos que admitem soluções do tipo:

$$Y_l^m(\theta, \varphi) = C e^{im\varphi} P_l^m(\cos\theta) \quad (\text{A.15})$$

onde  $C$  é uma constante e  $P_l^m$  são os polinômios de Legendre [236].

Ao final, obtemos uma solução que depende de três equações diferenciais independentes. A primeira que depende apenas da parte radial ( $r$ ), a segunda que depende apenas da componente angular azimutal ( $\varphi$ ) e a terceira que depende apenas da componente angular polar ( $\theta$ ).

Note que as soluções das partes angulares da equação dependem dos termos  $l$  e  $m$ , que são números inteiros que representam, respectivamente, o grau e a ordem dos polinômios de Legendre. Dessa forma, a solução através dos polinômios de Legendre impõe a relação  $l \geq 0$  e  $|m| \leq l$ . Já a solução da parte radial, depende do termo  $n$ . Os termos  $n$ ,  $l$  e  $m$  são os três números quânticos que, em conjunto com o número quântico de spin, descrevem as possíveis energias dos elétrons de um átomo. A próxima seção será dedicada a uma melhor interpretação física desses números quânticos.

## Os números quânticos

### Número quântico principal

O número quântico principal ( $n$ ) refere-se ao nível de energia do elétron, ou seja, à camada eletrônica em que o elétron está localizado. Esse número está relacionado à resolução da parte radial da equação de Schrödinger. Portanto, o valor de  $n$  pode ser um número inteiro entre um e sete, correspondendo às camadas eletrônicas K, L, M, N, O, P e Q, respectivamente. É importante ressaltar que quando há mais de um elétron em uma mesma camada, a energia pode sofrer pequenas alterações devido às interações entre os elétrons.

### Número quântico de momento angular

O número quântico de momento angular ( $l$ ) está relacionado ao momento angular do elétron e fornece informações sobre a forma dos orbitais. Esse número quântico pode assumir os valores  $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$ , onde  $n$  é o número quântico principal. Cada valor de  $l$  está associado a um tipo de orbital:  $s, p, d$ , e assim por diante. Por exemplo, na camada L, podem existir elétrons com orbitais  $s$  e  $p$ .

Para um elétron com um determinado número quântico  $l$ , a magnitude do momento angular devido à sua órbita é dada por  $\hbar\sqrt{l(l+1)}$ . Essa expressão representa a relação entre o momento angular e o número quântico de momento angular. Além disso, os elétrons

possuem momentos magnéticos associados ao seu momento angular. Consequentemente, existe um momento magnético correspondente ao momento orbital. A expressão para o momento magnético orbital é dada por:

$$|\vec{\mu}_l| = -\frac{|q_e|}{2m_e} \sqrt{l(l+1)} = \mu_B \sqrt{l(l+1)}; \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{A.16})$$

onde  $\mu_B$  é o magneton de Bohr e  $m_e$  é a massa do elétron e  $q_e$  é a carga elétrica.

### Número quântico magnético

O número quântico magnético ( $m_l$ ) descreve a componente do momento angular orbital ( $l$ ) ao longo de uma direção específica, frequentemente ao longo do eixo do campo magnético aplicado, que aqui chamaremos de  $\hat{z}$  por conveniência. O número quântico  $m_l$  só pode assumir valores inteiros. Para um dado  $l$ ;  $m_l = l, l-1, \dots, 0, \dots, -l+1, -l$ .

A projeção do momento angular no eixo do campo magnético é dada por  $\hbar m_l$ . Consequentemente, os planos das órbitas eletrônicas estão restritos a certas orientações. Isso significa que o átomo exibe uma quantização espacial, onde os orbitais têm direções preferenciais.

A componente do momento magnético ao longo do eixo do campo magnético externo aplicado é dada por:

$$\mu_{lz} = -\mu_B m_l; \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (\text{A.17})$$

Este comportamento pode ser observado no exemplo da Figura A.1 para elétrons do tipo d ( $l = 2$ ). Para os valores de  $m_l = -2, -1, 0, 1$  e  $2$ , os possíveis valores para o momento angular ao longo do eixo do campo magnético são  $2\hbar, \hbar, 0, -\hbar$  e  $-2\hbar$ , respectivamente. Isso implica que as projeções dos momentos magnéticos nesse eixo serão  $2\mu_B, \mu_B, 0, -\mu_B$  e  $-2\mu_B$ .

### Número quântico de spin

O número quântico de spin ( $m_s$ ) descreve a componente do spin eletrônico ao longo de uma direção específica, que, mais uma vez, é a direção do campo magnético aplicado. O spin é uma propriedade intrínseca do elétron que está relacionada ao seu momento angular. Os valores possíveis para  $m_s$  são  $\pm 1/2$ , correspondendo a momentos angulares de  $\pm \hbar/2$ . Em geral, o momento angular de spin é entendido através da analogia clássica da rotação do elétron em torno de um eixo interno.

O momento magnético associado ao momento angular de spin é dado por:

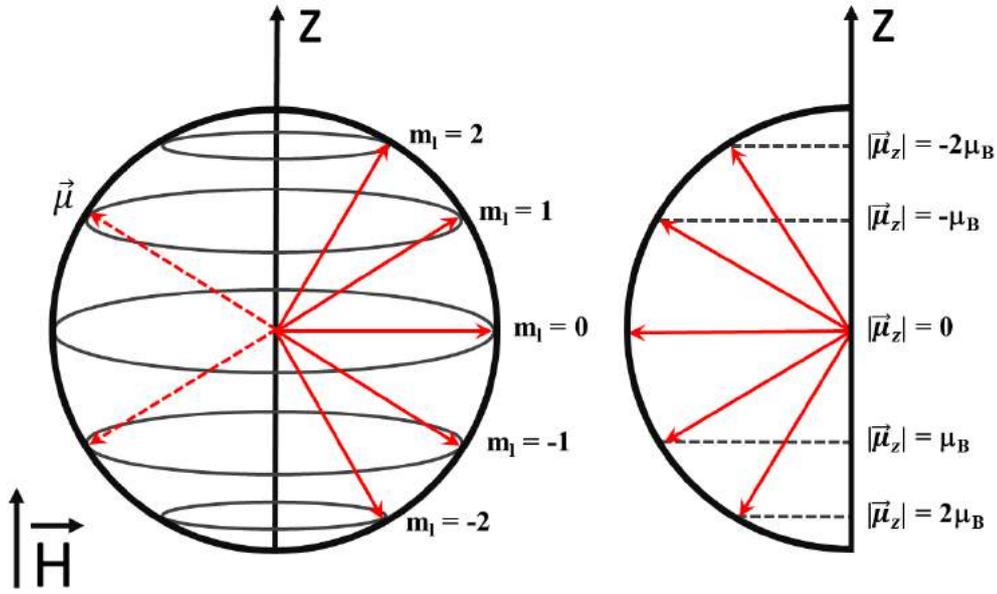


Figura A.1 A esquerda está representado um modelo de vetores para o momento angular orbital de um elétron  $d$  ( $l = 2$ ) com campo aplicado no sentido  $\hat{z}$ . A direita estão representados os vetores momento magnético orbital com os valores das suas respectivas projeções no eixo  $z$ .

$$\vec{\mu}_s = -2 \frac{|q_e| \hbar}{2m_e} \vec{s} = -g_e \mu_B \vec{s} = \mu_{sz} = -g_e \mu_B m_s; \quad m_s = \pm \frac{1}{2}, \quad (\text{A.18})$$

onde  $g_e$  é conhecido como fator  $g$  para o elétron livre e decorre da solução da equação de Dirac. Ademais, se forem consideradas as correções dos campos elétricos, incluindo o do próprio elétron, o valor de  $g_e$  é corrigido para 2,002319304.

É válido observar que além destes quatro números quânticos ( $n, l, m_l, m_s$ ), o caráter fermiônico dos elétrons impõe a eles o princípio de Pauli. De acordo com esse princípio, dois elétrons não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente, ou seja, não podem ter os mesmos valores para os quatro números quânticos ao mesmo tempo.

A energia relacionada ao momento magnético de spin é descrita pelo hamiltoniano:

$$H = -\mu_0 \vec{\mu}_s \cdot \vec{H} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} \quad (\text{A.19})$$

onde  $\vec{B}$  é a densidade de fluxo magnético e a constante de permeabilidade magnética no vácuo é dada por  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ T m A}^{-1}$ .

Os possíveis valores de energia para esses momentos magnéticos de spin são:

$$E = -\mu_0\mu_{sz}H = g_e m_s \mu_0 \mu_B H = \pm \frac{1}{2} g_e \mu_0 \mu_B H; \quad m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (\text{A.20})$$

sendo a contribuição  $m_s = -1/2$  paralela ao campo magnético externo aplicado e a contribuição  $m_s = 1/2$  antiparalela ao campo magnético externo aplicado.

Conforme pode ser observado na Figura A.2, na ausência de um campo magnético, a energia de dois estados com os três primeiros números quânticos iguais não possui contribuição do termo de spin, e, portanto, são iguais. Esses dois elétrons com estados de mesma energia são chamados de elétrons degenerados. No entanto, na presença de um campo magnético, esses dois estados passam a ter energias diferentes, resultando na quebra da degenerescência. É importante destacar que essa quebra da degenerescência não requer a aplicação de um campo magnético externo, pois o próprio campo produzido pelo momento orbital do elétron é suficiente para isso. Esse campo é proporcional ao momento angular  $l$ , e a energia é proporcional a  $\vec{s} \cdot \vec{l}$ . Nesse caso, a degenerescência é quebrada devido à interação spin-órbita.

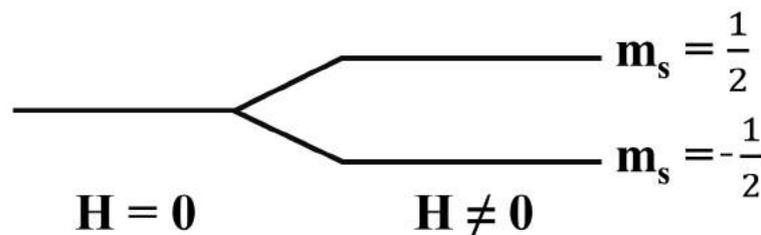


Figura A.2 Quebra na degenerescência de dois estados eletrônicos com números quânticos de spin  $m_s = 1/2$  e  $m_s = -1/2$ . Na ausência de um campo magnético externo os estados degenerados possuem a mesma energia, uma vez que um campo magnético externo é aplicado os níveis de energia dos estados sofre um alteração a depender do estado do spin.

### Acoplamento spin-órbita

Na descrição da origem do magnetismo atômico, é necessário levar em consideração o momento magnético orbital, o momento magnético de spin e as interações entre eles. No entanto, quando dois elétrons pertencentes ao mesmo átomo são considerados, a interação entre os dois momentos orbitais e a interação entre os dois momentos de spin são significativamente maiores do que a interação entre o momento de spin e o momento orbital - exceto para átomos pesados. Como resultado, surge um momento angular total orbital e um momento angular total de spin. Esse acoplamento é conhecido como acoplamento Russell-Saunders ou acoplamento LS. O momento angular orbital total de um átomo ( $\vec{L}$ ) é definido como:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i \quad (\text{A.21})$$

onde a somatória é realizada sobre todos os elétrons.

É válido ressaltar que a soma feita sobre uma camada eletrônica completamente cheia é zero. Portanto, o momento angular orbital total só possui contribuições das camadas eletrônicas incompletas.

O momento angular de spin total é definido de maneira análoga como:

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i \quad (\text{A.22})$$

Desta forma, os operadores momento orbital total  $\vec{L}$  e momento de spin total  $\vec{S}$  se combinam para formar o operador momento angular total, que é definido por:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad (\text{A.23})$$

Tomando o produto escalar do momento angular total com ele mesmo e lembrando que os operadores  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$  comutam entre si, segue-se que:

$$\begin{aligned} \vec{J} \cdot \vec{J} &= (\vec{L} + \vec{S}) \cdot (\vec{L} + \vec{S}) \\ &= \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + \vec{L} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{L} \\ &= \vec{L}^2 + \vec{S}^2 + 2\vec{L} \cdot \vec{S} \end{aligned} \quad (\text{A.24})$$

E podemos tornar evidente a relação  $\vec{L} \cdot \vec{S}$  da seguinte forma:

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = \frac{\vec{J}^2 - \vec{L}^2 - \vec{S}^2}{2} \quad (\text{A.25})$$

O termo a esquerda da Equação A.25 é conhecido como interação spin-órbita (SOC) e é frequentemente expresso como  $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ , onde o  $\lambda$  é a constante de acoplamento spin-órbita. A interação spin-órbita é um efeito relativístico que ocorre em partículas com spin. A partir do referencial do elétron, o núcleo está em movimento ao seu redor, gerando uma corrente, que por sua vez produz um campo magnético. Esse campo magnético é sentido pelo momento magnético intrínseco do elétron - o spin - resultando na interação spin-órbita.

Embora seja uma perturbação pequena nos níveis de energia dos elétrons, ela pode quebrar a degenerescência de estados e separar estados que antes teriam a mesma energia. Isso se torna ainda mais relevante para estados próximos ao nível de Fermi. Muitos efeitos de interesse físico e tecnológico têm sua origem no acoplamento spin-órbita, como o efeito

Rashba, o efeito Dresselhaus e o efeito Hall de spin. Este último será abordado com mais detalhes na próxima seção.

Como  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$  estão em diferentes espaços de Hilbert, a soma deles pode ser tratada como uma simples soma vetorial. Os vínculos e limites dos números quânticos  $\vec{L}$  e  $\vec{S}$  também devem ser levados em consideração no momento angular total. A Figura A.3 ilustra uma forma conveniente de determinar os valores extremos do momento angular total ( $\vec{J}$ ), representados pelo número quântico  $j$ , através da soma ou subtração do momento de spin do momento angular orbital.

$$|\vec{L} - \vec{S}| \leq \vec{J} \leq \vec{L} + \vec{S} \quad (\text{A.26})$$

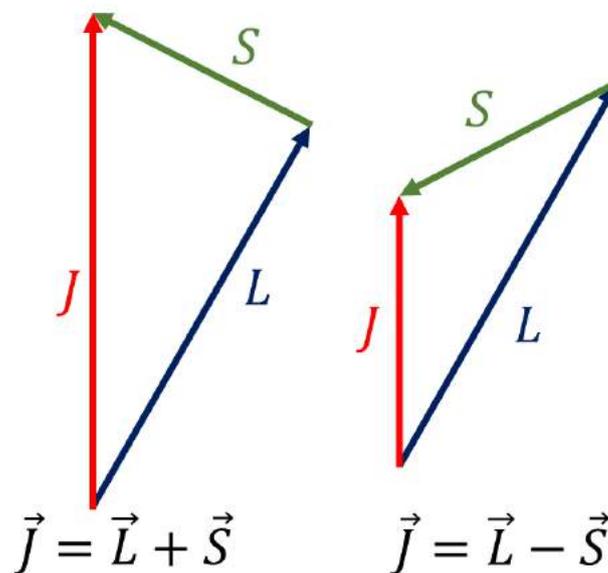


Figura A.3 Representação vetorial dos momentos angulares. O momento angular de spin ( $S$ ) é representado pela seta verde, o momento angular orbital ( $L$ ) é representado pela seta azul, e o momento angular total ( $J$ ) é representado pela seta vermelha.

## Regras de Hund

Até este ponto, vimos que os elétrons em átomos só podem ocupar determinados estados de energia quantizados, definidos pelos seus números quânticos. Agora, abordaremos a questão de determinar em qual estado um elétron irá ocupar. Essa resposta não é trivial e está fundamentada em dois princípios físicos.

A partir das leis da termodinâmica, mais especificamente da segunda lei, deriva-se o princípio de mínima energia. No âmbito de elétrons em átomos, esse princípio impõe que os

elétrons tendem a ocupar o estado de menor energia disponível. Aliado a este, o princípio de exclusão de Pauli impede que dois elétrons, devido à sua natureza fermiônica, ocupem o mesmo estado quântico simultaneamente. Em outras palavras, não é possível que dois elétrons tenham todos os números quânticos iguais ao mesmo tempo. Com base nesses dois princípios, obtém-se o estado fundamental de um átomo com vários elétrons.

A energia dos elétrons em um átomo é fortemente dependente da camada atômica, representada pelo número quântico principal ( $n$ ). Quanto maior o valor de  $n$ , maior será a energia do elétron. Concomitantemente, a energia também tem uma grande dependência com o número quântico orbital  $l$ . Estados de números orbitais menores permanecem perto do núcleo atômico durante um tempo maior em comparação a estados com números quânticos orbitais maiores. Deste modo, a energia dos orbitais cresce com o número quântico  $l$ . Portanto é possível que um orbital de  $l$  pequeno tenha energia menor, que um subnível orbital de  $l$  grande pertencente a uma camada superior. Por exemplo, a camada  $6s$  tem energia menor que a camada  $4f$ .

A diferença de energia entre orbitais atômicos subsequentes é, na maioria dos casos, maior do que a variação de energia causada pela quebra da degenerescência desses estados, o que leva os elétrons a ocuparem primeiro todo o orbital de menor energia antes de começarem a preencher os orbitais de maior energia. Ou seja, os elétrons apenas ocuparão orbitais atômicos de maior energia uma vez que os de menor energia estejam totalmente ocupados. Sendo assim, as regras de Hund podem ser utilizadas para descrever a ocupação eletrônica em orbitais preenchidos parcialmente. As regras de Hund são:

1. Para uma dada configuração eletrônica, o termo com maior multiplicidade terá a menor energia. A multiplicidade é definida como  $2S + 1$ . Esse termo é igual ao número de elétrons desemparelhados mais 1. Assim sendo, o estado de menor energia é o estado com o maior número de elétrons desemparelhados, ou seja estado com maior  $S$ .
2. Com a primeira regra satisfeita, são possíveis vários valores para um mesmo  $2S + 1$ . O estado de menor energia será então o com maior valor de  $L$ .
3. Para o par  $S$  e  $L$ , existem várias possibilidades para o momento angular total  $J$ . O  $J$  de menor energia dependerá da constante do acoplamento spin-órbita  $\lambda$ .
  - Quando a camada eletrônica é menos que a metade preenchida,  $\lambda$  é positivo e a menor energia é encontrada para  $S$  e  $L$  antiparalelos, ou seja,  $J = L - S$ .
  - Quando a camada eletrônica é mais que a metade preenchida,  $\lambda$  é negativo e a menor energia é encontrada para  $S$  e  $L$  paralelos, ou seja,  $J = L + S$ .

A terceira regra de Hund esta associada ao acoplamento spin-órbita, e tem vários dobramentos interessantes, incluindo no âmbito da spintrônica, o sinal do efeito Hall de spin.

## Momento magnético total

Considerando o acoplamento spin-órbita de um determinado átomo e a sua distribuição eletrônica seguindo as regras de Hund, podemos relacionar o momento magnético total desse átomo à soma dos momentos magnéticos orbital e de spin, conforme expresso por:

$$\vec{\mu}_J = \vec{\mu}_L + \vec{\mu}_S \quad (\text{A.27})$$

Utilizando as Equações A.17, A.18, A.23 e e A.27 podemos chegar na relação:

$$g_j \vec{J} = g_L \vec{L} + g_S \vec{S} \quad (\text{A.28})$$

onde  $g_L = 1$  e  $g_S = 2$  são os fatores  $g$  para o momento angular orbital e de spin, respectivamente, e  $g_j$  é o fator  $g$  para o momento angular total  $\vec{J}$ . Esse fator pode ser determinado através de um pouco de álgebra. Fazendo o produto escalar da equação anterior com o  $\vec{J}$ , obtemos:

$$\begin{aligned} g_j J^2 &= g_L \vec{L} \cdot \vec{J} + g_S \vec{S} \cdot \vec{J} \\ g_j J^2 &= g_L(L^2 + \vec{L} \cdot \vec{S}) + g_S(S^2 + \vec{L} \cdot \vec{S}) \\ g_j J^2 &= g_L(L^2 + \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2)) + g_S(S^2 + \frac{1}{2}(J^2 - L^2 - S^2)) \end{aligned} \quad (\text{A.29})$$

Utilizando os autovalores de  $L^2$ ,  $S^2$  e  $J^2$ , os dois últimos construídos de forma análoga ao primeiro, e os valores conhecidos para  $g_L$  e  $g_S$  podemos obter:

$$g_j = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (\text{A.30})$$

Em geral, esse fator é conhecido como fator de Landé e é expresso apenas como  $g$ . Esse termo é responsável pela quebra da degenerescência em sistemas com um mesmo momento angular.

Por fim, podemos descrever o momento magnético total de um átomo por:

$$\vec{\mu}_J = -g\mu_B \vec{J} \quad (\text{A.31})$$

com sua magnitude dada por:

$$|\vec{\mu}_J| = -g\mu_B\sqrt{J(J+1)} \quad (\text{A.32})$$

## Elétrons em uma rede de átomos

Até este ponto, foram abordados o comportamento e as propriedades dos elétrons ligados a átomos individuais. No entanto, nos materiais, esses átomos tendem a se agrupar formando estruturas mais complexas. Em muitos casos, como em metais e minerais, esses agrupamentos ocorrem de maneira ordenada, resultando em arranjos periódicos conhecidos como estruturas cristalinas. Um material cristalino pode ser descrito por meio de uma rede periódica chamada rede de Bravais.<sup>1</sup>

Dentro de um cristal, os elétrons não estão apenas sujeitos ao potencial central de um átomo individual, mas sim a um potencial periódico resultante da rede cristalina composta por vários átomos. O potencial central na equação de Schrödinger, representado pela Equação A.7, assume a forma  $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$ , onde  $\vec{R}$  é um vetor que descreve todas as componentes da rede de Bravais. Com esse potencial periódico, a solução da função de onda na equação de Schrödinger toma a forma de ondas planas e pode ser expressa como:

$$\psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{A.33})$$

onde  $\vec{r}$  é a posição,  $\psi$  é a função de onda,  $u$  é uma função periódica com a mesma periodicidade do cristal e  $\vec{k}$  é o vetor de onda do momento do cristal. A Equação A.33 é conhecida como teorema de Bloch, e foi proposta em 1929 por Felix Bloch.<sup>2</sup>

O índice  $n$  na Equação A.33 é frequentemente utilizado para destacar que, para um determinado vetor de onda  $\vec{k}$ , existem várias soluções para a equação de Schrödinger, assim como observado no caso do elétron em um átomo. De uma maneira mais geral, esse estado é descrito pelos quatro números quânticos além do vetor de onda  $\vec{k}$ . A solução na forma de vetor de onda plana implica que os elétrons em um cristal podem possuir estados com os mesmos quatro números quânticos, mas associados a diferentes valores do vetor de onda  $\vec{k}$ .

Na grande maioria dos cristais, a simetria da rede de Bravais implica em estruturas centrossimétricas. Essa característica pode ser entendida através da simetria de inversão espacial, que significa que se existe um átomo na posição  $\vec{r}$ , haverá outro átomo idêntico na posição oposta, representada por  $-\vec{r}$ . Essa propriedade de simetria de inversão espacial garante a presença de uma simetria em relação ao centro do cristal. No entanto, existem

<sup>1</sup>Para mais detalhes sobre as estruturas e propriedades de uma rede cristalina, recomenda-se a leitura do capítulo 4 e 7 do livro *Solid State Physics* de N. Ashcroft e N. Mermin.

<sup>2</sup>Algumas formas de provar o teorema de Bloch, bem como uma interpretação mais abrangente pode ser encontrada em mais detalhes no capítulo 8 do livro *Solid State Physics* de N. Ashcroft e N. Mermin.

materiais que não possuem essa simetria de inversão espacial, conhecidos como materiais não centrossimétricos. Para esses materiais, as funções de onda de Bloch dos elétrons adquirem uma fase adicional, chamada fase de Berry.<sup>3</sup> A presença da fase de Berry indica uma quebra de simetria e implica em propriedades eletrônicas distintas, tornando esses materiais de interesse em diversas áreas.

### A.3 Grandezas e unidades magnéticas

#### Magnetização

A magnetização ( $\vec{M}$ ) de um material é definida como a soma vetorial dos momentos magnéticos atômicos dividida pelo volume ( $V$ ) do material, como explicitado na equação:

$$\vec{M} = \frac{\sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i}{V} \quad (\text{A.34})$$

onde o somatório é tomado sobre todos os  $N$  momentos magnéticos atômicos do material. A magnetização é expressa em unidades do Sistema Internacional (SI) como Ampères por metro ( $\text{A m}^{-1}$ ) ou Webers por metro quadrado ( $\text{Wb m}^{-2}$ ). No sistema centímetro-grama-segundo (CGS), a magnetização é medida em Oersteds (Oe) ou ainda em unidades eletromagnéticas por centímetro cúbico ( $\text{emu cm}^{-3}$ ) (sendo *emu* a abreviação de unidade eletromagnética).

#### Indução magnética

A resposta de um material quando submetido a um campo magnético externo  $\vec{H}$  é denominada indução magnética ou densidade de fluxo magnético ( $\vec{B}$ ). Essas duas grandezas,  $\vec{H}$  e  $\vec{B}$ , muitas vezes são confundidas e chamadas genericamente de "campo magnético". A relação entre  $\vec{B}$  e  $\vec{H}$  é caracterizada pelas propriedades do material em que elas estão. No vácuo, esta relação é dada por  $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ . Todavia, dentro de um material essa relação também leva em conta a magnetização do material. Sendo assim, a relação entre as grandezas  $\vec{B}$ ,  $\vec{H}$  e  $\vec{M}$  é definida pelas seguintes equações:

$$\begin{aligned} \vec{B} &= \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) & (\text{SI}) \\ \vec{B} &= \vec{H} + 4\pi \vec{M} & (\text{CGS}) \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

<sup>3</sup>A descrição detalhada dos fundamentos teóricos dessa condição não é nada trivial e pode ser encontrada em mais detalhes na referência [237].

Através dessas relações pode-se observar que a indução magnética em um material é influenciada por duas contribuições distintas. Uma contribuição proveniente do campo magnético  $\vec{H}$  e outra da magnetização  $\vec{M}$ .

É bastante comum no campo do magnetismo a utilização de dois sistemas de unidades; o SI e o CGS. A grandeza  $\vec{B}$  no SI é medida em Tesla (T), que por definição é a força de um newton (N) pela carga de um Coulomb (C) se movendo a uma velocidade de um metro por segundo ( $\text{m s}^{-1}$ ). Já no sistema CGS, essa mesma grandeza tem como unidade o Gauss (G). Um Tesla equivale a  $10^4$  Gauss. A grandeza  $\vec{H}$  é medida no SI em unidades Ampères por metro ( $\text{A m}^{-1}$ ) e no sistema CGS em Oersteds (Oe).

Uma das principais vantagens em utilizar o sistema CGS é que os campos  $\vec{B}$  e  $\vec{H}$  têm as mesmas intensidades no vácuo. Isso significa que, para um campo magnético externo ( $\vec{H}$ ) de intensidade 1 Oe, a densidade de fluxo magnético correspondente será de 1 G. No entanto, essa proximidade escalar entre as duas grandezas também acaba por gerar confusão sobre qual grandeza está sendo medida.

## Susceptibilidade magnética

Outra grandeza muito importante no magnetismo é a susceptibilidade magnética ( $\chi$ ). Essa grandeza adimensional indica como a magnetização do material ( $M$ ) responde à aplicação de um campo magnético externo ( $\vec{H}$ ). A susceptibilidade magnética é definida por:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (\text{A.36})$$

Em grande parte dos materiais, a magnetização é paralela ao campo magnético externo aplicado. Nestes casos, a susceptibilidade magnética pode ser considerada linear e simplificada como um escalar, que pode ser positivo ou negativo. No entanto, é válido lembrar que a susceptibilidade magnética é, na verdade, um tensor de segunda ordem, levando em conta as três dimensões do espaço. Em algumas situações, é necessário considerar a susceptibilidade magnética de forma mais geral, definida como a derivada parcial da magnetização em relação ao campo magnético externo aplicado. Essa abordagem mais completa leva em consideração a dependência da direção do campo magnético.

## Tipos de ordenamento magnético

A partir do conceito de susceptibilidade magnética linear, é possível definir duas classes de materiais magnéticos: diamagnéticos, que possuem susceptibilidade magnética negativa ( $\chi < 0$ ), e materiais com susceptibilidade magnética positiva ( $\chi > 0$ ). Os materiais com

susceptibilidade magnética positiva podem ser subdivididos em diferentes tipos, como paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos, entre outros, a depender das propriedades magnéticas que apresentam.

### **Diamagnetismo**

O diamagnetismo é um efeito puramente indutivo e independente da temperatura. Quando um circuito elétrico é submetido a um campo magnético, surge uma corrente que se opõe à corrente primária do sistema. Essa nova corrente é decorrente de um efeito equivalente a lei de Lenz. No caso de um elétron atômico que percorre uma órbita sob a influência de um campo magnético externo, ocorre a geração de uma corrente induzida que resulta na redução do momento magnético orbital. Esse tipo de arranjo magnético é caracterizado por uma dependência linear da magnetização com o campo magnético aplicado e com direção oposta à do campo. Como resultado, a susceptibilidade magnética é negativa.

Por ser um efeito puramente indutivo decorrente das órbitas dos elétrons, o diamagnetismo é intrínseco a todos os materiais. No entanto, a intensidade desse efeito é muito pequena, e o diamagnetismo só se torna relevante para materiais que não possuem outros tipos de ordenamento magnético, como os descritos na sequência.

### **Paramagnetismo**

O paramagnetismo é um tipo de ordenamento magnético no qual não há interação de longo alcance entre os momentos magnéticos de uma rede. Sua susceptibilidade magnética é positiva. Uma condição necessária para o paramagnetismo ocorrer é a presença de dipolos magnéticos permanentes no material, os quais se orientam na presença de um campo magnético externo. No entanto, essa orientação pode ser perturbada por flutuações térmicas.

Os momentos magnéticos responsáveis pelo paramagnetismo podem ter natureza localizada ou itinerante. Momentos magnéticos localizados são provenientes de elétrons presentes em camadas internas do átomo que não estão completamente preenchidas, como ocorre nos metais terras raras ( $4f$ ) e actinídeos ( $5f$ ). Esse efeito é conhecido como paramagnetismo de Langevin, e sua susceptibilidade magnética varia linearmente com o inverso da temperatura ( $T$ ), seguindo a lei de Curie, dada por  $\chi = C/T$ , onde  $C$  é a constante de Curie do material.

Por outro lado, o paramagnetismo de Pauli está relacionado aos momentos magnéticos dos elétrons quase livres na banda de valência. A susceptibilidade magnética desse tipo de paramagnetismo é praticamente independente da temperatura e possui uma magnitude significativamente menor em comparação ao paramagnetismo de Langevin.

O paramagnetismo está presente em materiais conhecidos como paramagnéticos e também ocorre acima da temperatura de ordenamento magnético em materiais com magnetismo coletivo, como o ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo, que serão mencionados posteriormente.

### **Magnetismo coletivo**

O magnetismo coletivo resulta da interação de troca entre dipolos magnéticos permanentes, que, novamente, podem ser localizados ou itinerantes. A susceptibilidade magnética dos materiais que exibem magnetismo coletivo é muito mais complexa do que as apresentadas para o dia- e paramagnetismo. Além da temperatura, ela depende do campo magnético aplicado e da "história" da amostra.

Em geral, uma amostra de material magnético é formada de regiões onde os momentos magnéticos estão ordenados num mesmo sentido. Essas regiões são denominadas domínios magnéticos. Em uma situação genérica, os diversos domínios magnéticos presentes na amostra têm orientações aleatórias.

Idealmente, no zero absoluto ( $T = 0$  K), a amostra apresentaria apenas um domínio, tendo assim sua magnetização máxima, conhecida como magnetização de saturação. No entanto, em condições mais realistas, onde a temperatura se encontra acima do zero absoluto e abaixo da temperatura crítica do material, os domínios magnéticos podem ter sua estrutura alterada através da aplicação de um campo magnético externo. Todavia, a magnetização no interior de cada um dos domínios permanecerá igual à magnetização de saturação do material.

Quando um material tem a sua estrutura de domínios alterada por um campo magnético externo, não necessariamente a estrutura dos domínios voltará a ser a mesma quando o campo for removido. Portanto, ao analisar o comportamento magnético da amostra, é importante levar em consideração se a amostra já foi magnetizada anteriormente ou se foi submetida a uma temperatura acima da temperatura crítica de ordenamento magnético. Em outras palavras, a "história" da amostra deve ser levada em conta.

Na literatura, o magnetismo coletivo é comumente dividido em três subclasses.

### **Ferromagnetismo**

Trata-se de um arranjo no qual os momentos magnéticos atômicos interagem fortemente com seus vizinhos por meio da interação de troca. Essa interação de longo alcance provoca o alinhamento espontâneo dos momentos magnéticos no material. Esse comportamento ocorre apenas abaixo da temperatura crítica, conhecida como temperatura de Curie ( $T_C$ ). Acima de  $T_C$ , a energia térmica se torna mais relevante do que a interação de troca, fazendo com

que os momentos magnéticos deixem de interagir e, conseqüentemente, esse ordenamento magnético desapareça. Assim, acima de  $T_C$ , o sistema entra no estado paramagnético, e sua susceptibilidade segue a lei de Curie-Weiss, representada pela equação  $\chi = C/(T - T_C)$ .

### **Antiferromagnetismo**

O antiferromagnetismo pode ser compreendido ao considerarmos a existência de duas sub-redes ferromagnéticas com magnitudes iguais, mas sentidos opostos. Como resultado, a magnetização total é nula. O alinhamento espontâneo das sub-redes ocorre somente abaixo da temperatura crítica  $T_N$ , também conhecida como temperatura de Néel.

### **Ferrimagnetismo**

O ordenamento ferrimagnético é semelhante ao antiferromagnético, porém, neste caso, as sub-redes orientam-se antiparalelamente e são compostas por átomos ou íons diferentes, resultando em intensidades de magnetização diferentes. Como resultado, a magnetização total não é nula na ausência de campo magnético.

Existe ainda uma ampla variedade de comportamentos magnéticos que não serão abordados neste trabalho, como metamagnetismo, superparamagnetismo, superferromagnetismo, magnetismo inclinado, speromagnetismo, asperomagnetismo, sperimagnetismo, vidros de spin, entre outros.

Além da classificação com base nos tipos de ordenamento, os materiais magnéticos também podem ser classificados de acordo com suas propriedades magnéticas. Essas classificações podem levar em consideração a magnitude, orientação dos momentos magnéticos e a mobilidade dos elétrons, entre outros fatores. Uma classificação particularmente relevante para aplicações práticas e de interesse para este trabalho é a classificação de acordo com a facilidade de inverter a magnetização de um material pela aplicação de um campo magnético, ou seja, se o material tende a manter sua magnetização ou não. Materiais que exigem um campo magnético significativo para inverter sua magnetização e, portanto, tendem a permanecer magnetizados na mesma direção são chamados de materiais magnéticos duros. Os ímãs permanentes são exemplos de materiais magnéticos duros. Por outro lado, materiais que requerem um baixo campo magnético para inverter sua magnetização e, conseqüentemente, não tendem a permanecer magnetizados são conhecidos como materiais magnéticos macios ou doces.

## A.4 Susceptibilidade magnética AC com a equação de Landau-Lifshitz

Esta seção foi introduzida para facilitar os leitores menos familiarizados com o desenvolvimento das contas do modelo de susceptibilidade magnética AC para equação de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG). Seguindo uma abordagem um pouco mais didática, será apresentada a solução do modelo para a equação de Landau-Lifshitz, que, embora tenha seu desenvolvimento similar a equação LLG, apresenta uma matemática menos robusta. A equação de movimento de um macrospin com magnetização  $\vec{M}_s$  sob ação de um campo externo  $\vec{H}_0$ , pode ser descrita, em uma primeira aproximação, pela equação obtida por Lev Landau e Evgeny Lifshitz [104]:

$$\frac{\partial \vec{M}_s}{\partial t} = -\gamma \vec{M}_s \times \vec{H}_0 \quad (\text{A.37})$$

Levando em consideração que  $-\frac{\vec{M}_s}{\gamma}$  é o momento angular da amostra. O termo  $\vec{M}_s \times \vec{H}_0$  é entendido como um torque atuando na magnetização devido ao campo  $\vec{H}_0$ . Sendo assim, quando há somente um campo magnético DC agindo sobre o macrospin, a solução desta equação será uma precessão infinita do macrospin em torno da direção do campo magnético, com a frequência de Larmor (2.37).

Se a esse sistema também for aplicado um campo magnético alternado (AC) nas direções  $\hat{x}$  e  $\hat{y}$  e com amplitude,  $h_0$  tal que:  $h_0 \ll H_0$ ; será, também, induzida uma magnetização  $\vec{m}$ , com módulo muito menor que  $|M_s|$ .

Nesse caso, o vetor campo magnético total é dado pela equação:

$$\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{h}(t) = h_x(t)\hat{x} + h_y(t)\hat{y} + H_0\hat{z} \quad (\text{A.38})$$

Podemos determinar a magnetização total de uma amostra que sente esse campo como:

$$\vec{M} = \vec{M}_0 + \vec{m}(t) = m_x(t)\hat{x} + m_y(t)\hat{y} + M_0\hat{z} \quad (\text{A.39})$$

onde  $\vec{M}_0$  é paralelo a  $\vec{H}_0$  e tem módulo muito maior que o de  $\vec{m}(t)$ . Como ambos,  $\vec{h}(t)$  e  $\vec{m}(t)$ , são devidos à RF e, por isso, comportam-se harmonicamente, podemos descrevê-los por exponenciais ou senos.

Utilizando as Equações A.38 e A.39, podemos expandir a equação de Landau-Lifshitz (A.37) da forma:

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = -\gamma \vec{M}_0 \times \vec{h} - \gamma \vec{m} \times \vec{H}_0 \quad (\text{A.40})$$

$$\frac{\partial \vec{M}_s}{\partial t} = \frac{\partial (\vec{M}_0 + \vec{m}(t))}{\partial t} = \frac{\partial \vec{M}_0}{\partial t} + \frac{\partial \vec{m}(t)}{\partial t} = \frac{\partial \vec{m}(t)}{\partial t} = -\gamma \vec{M}_s \times \vec{H}_0 \quad (\text{A.41})$$

$$\frac{\partial \vec{m}}{\partial t} = -\gamma \vec{M}_s \times \vec{H}_0 \quad (\text{A.42})$$

$$\frac{\partial \vec{m}}{\partial t} = -\gamma \left[ \vec{M}_0 \times \vec{H}_0 + \vec{m} \times \vec{H}_0 + \vec{M}_0 \times \vec{h} + \vec{m} \times \vec{h} \right] \quad (\text{A.43})$$

Note que o primeiro termo entre colchetes é zero, pois são produto vetorial de vetores paralelos, e o ultimo termo é o termo de segunda ordem que foi ignorado.

$$\frac{\partial \vec{m}}{\partial t} = -\gamma \left[ \vec{m} \times \vec{H}_0 + \vec{M}_0 \times \vec{h} \right] \quad (\text{A.44})$$

Sendo assim, precisamos calcular os produtos vetoriais.

$$\vec{M}_0 \times \vec{h} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ 0 & 0 & M_0 \\ h_x & h_y & 0 \end{vmatrix} = (-M_0 h_y, M_0 h_x, 0)$$

$$\vec{M}_0 \times \vec{h} = \begin{vmatrix} i & j & k \\ m_x & m_y & 0 \\ 0 & 0 & H_0 \end{vmatrix} = (m_y H_0, -m_x H_0, 0)$$

Utilizando os produtos vetoriais calculados acima, a Equação A.44 fica:

$$\frac{\partial \vec{m}}{\partial t} = -\gamma \left[ (H_0 m_y - M_0 h_y, -H_0 m_x + M_0 h_x, 0) \right] \quad (\text{A.45})$$

$$\vec{m} = \int (-\gamma H_0 m_y + \gamma M_0 h_y) \hat{x} dt + \int (\gamma H_0 m_x - \gamma M_0 h_x) \hat{y} dt \quad (\text{A.46})$$

Podemos escrever as componentes do campo AC da RF e a magnetização geradas por ela como exponenciais do tipo  $e^{i\omega t}$ , onde  $\omega$  é a frequência de oscilação da RF. Sendo assim, a solução assume a forma:

$$\vec{m} = \left( -\frac{\gamma H_0 m_y}{i\omega} + \frac{\gamma M_0 h_y}{i\omega}, \frac{\gamma H_0 m_x}{i\omega} - \frac{\gamma M_0 h_x}{i\omega}, 0 \right) \quad (\text{A.47})$$

Sendo assim, as componentes ficam:

$$\begin{cases} i) & m_x = -\frac{\gamma H_0 m_y}{i\omega} + \frac{\gamma M_0 h_y}{i\omega} \\ ii) & m_y = \frac{\gamma H_0 m_x}{i\omega} - \frac{\gamma M_0 h_x}{i\omega} \\ iii) & m_z = 0 \end{cases} \quad (\text{A.48})$$

Substituindo *ii)* em *i)* temos:

$$m_x = -\frac{\gamma H_0}{i\omega} \left( \frac{\gamma H_0 m_x}{i\omega} - \frac{\gamma M_0 h_x}{i\omega} \right) + \frac{\gamma M_0 h_y}{i\omega} \quad (\text{A.49})$$

$$m_x = -\frac{\gamma H_0}{i\omega} \frac{\gamma H_0 m_x}{i\omega} + \frac{\gamma H_0}{i\omega} \frac{\gamma M_0 h_x}{i\omega} + \frac{\gamma M_0 h_y}{i\omega} \quad (\text{A.50})$$

$$m_x = \frac{\gamma^2 H_0^2 m_x}{\omega^2} - \frac{\gamma^2 H_0 M_0 h_x}{\omega^2} + \frac{\gamma M_0 h_y}{i\omega} \quad (\text{A.51})$$

$$m_x \left( 1 - \frac{\gamma^2 H_0^2}{\omega^2} \right) = -\frac{\gamma^2 H_0 M_0 h_x}{\omega^2} - \frac{i\gamma M_0 h_y}{\omega} \quad (\text{A.52})$$

Utilizando  $\gamma^2 H_0^2 = \omega_0^2$  ficamos com:

$$m_x = \frac{-\frac{\gamma^2 H_0 M_0 h_x}{\omega^2} - \frac{i\gamma M_0 \omega h_y}{\omega^2}}{1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}} \quad (\text{A.53})$$

$$m_x = \frac{-\gamma^2 H_0 M_0 h_x - i\gamma M_0 \omega h_y}{\omega^2 - \omega_0^2} \quad (\text{A.54})$$

Multiplicando e dividindo o numerador por  $H_0$  e utilizando  $\chi_0 = \frac{M_0}{H_0}$  temos :

$$m_x = \frac{\omega_0^2 \chi_0 h_x}{\omega_0^2 - \omega^2} + \frac{i\gamma \omega \chi_0 H_0}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad (\text{A.55})$$

De forma análoga, substituindo *i)* em *ii)* da Equação A.63, temos :

$$m_y = \frac{\gamma H_0 m_x}{i\omega} - \frac{\gamma M_0 h_x}{i\omega} \quad (\text{A.56})$$

$$m_y = -\frac{\gamma H_0}{i\omega} \left( -\frac{\gamma H_0 m_y}{i\omega} + \frac{\gamma M_0 h_y}{i\omega} \right) - \frac{\gamma M_0 h_x}{i\omega} \quad (\text{A.57})$$

$$m_y = \frac{H_0^2 \gamma^2 m_y}{\omega^2} - \frac{\gamma^2 H_0 M_0 h_y}{\omega^2} - \frac{\gamma M_0 h_x}{i\omega} \quad (\text{A.58})$$

$$m_y \left( 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2} \right) = -\frac{H_0 \gamma^2 M_0 h_y}{\omega^2} - \frac{\gamma M_0 h_x}{i\omega} \quad (\text{A.59})$$

$$m_y = -\frac{H_0 \gamma^2 M_0 h_y}{\omega^2 - \omega_0^2} + \frac{i\gamma M_0 \omega h_x}{\omega^2 - \omega_0^2} \quad (\text{A.60})$$

$$m_y = \frac{i\gamma M_0 \omega}{\omega_0^2 - \omega^2} h_x + \frac{H_0 \gamma^2 M_0}{\omega_0^2 - \omega^2} h_y \quad (\text{A.61})$$

$$m_y = \frac{-i\gamma\omega\chi_0 H_0}{\omega_0^2 - \omega^2} h_x + \frac{\chi_0 \omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2} h_y \quad (\text{A.62})$$

Sendo assim, podemos identificar as componentes como:

$$\begin{cases} m_x = \chi h_x + i\vec{G} h_y \\ m_y = -i\vec{G} h_x + \chi h_y \\ m_z = 0 \end{cases} \quad (\text{A.63})$$

onde:

$$\chi = \chi_0 \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2}; \quad \vec{G} = \chi_0 \frac{\gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2} \vec{H}_0; \quad \chi_0 = \frac{M_s}{H_0}; \quad \omega_0 = \gamma H_0$$

ou ainda escrever na forma vetorial da Equação A.65:

$$\vec{m} = \chi \vec{h} - i\vec{G} \times \vec{h} \quad (\text{A.64})$$

Essa equação se encontra resolvida no Apêndice A, tem soluções do tipo:

$$\vec{m} = \chi \vec{h} - i\vec{G} \times \vec{h} \quad (\text{A.65})$$

onde  $\chi$  é chamado de susceptibilidade dinâmica e  $\vec{G}$  é conhecido como vetor de giro e são definidos pelas relações:

$$\chi = \chi_0 \frac{\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2}; \quad \vec{G} = \chi_0 \frac{\gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2} \vec{H}_0; \quad \chi_0 = \frac{M_s}{H_0}; \quad \omega_0 = \gamma H_0 \quad (\text{A.66})$$

Esse sistema pode ser descrito nas coordenadas cartesianas da forma:

$$\begin{cases} m_x = \chi h_x + i\vec{G}h_y \\ m_y = -i\vec{G}h_x + \chi h_y \\ m_z = 0 \end{cases} \quad (\text{A.67})$$

A natureza tensorial das Equações A.67 mostra que, quando o campo é aplicado na direção  $\hat{x}$ ; ele gera uma componente real da magnetização na direção  $\hat{x}$  e outra componente imaginária na direção perpendicular  $\hat{y}$ .

A onda eletromagnética RF aplicada ao sistema pode ser decomposta em circularmente polarizada à direita e à esquerda. Sendo assim, podemos definir o campo gerado por ela da seguinte maneira:

$$h_+ = h_x + ih_y = h_0 e^{i\omega t}; \quad h_- = h_x - ih_y = h_0 e^{-i\omega t} \quad (\text{A.68})$$

onde  $h_+$  e  $h_-$  representam o campo gerado pela RF com polarização à direita e à esquerda, respectivamente. Dessa forma, as magnetizações para cada polarização são descritas por:

$$m_+ = \chi_+ h_+ = \chi \frac{\omega_0}{\omega_0 - \omega}; \quad m_- = \chi_- h_- = \chi \frac{\omega_0}{\omega_0 + \omega} \quad (\text{A.69})$$

Para tanto, partindo das relações:

$$i) h_+ = h_x + ih_y = h_0 e^{i\omega t}; \quad ii) h_- = h_x - ih_y = h_0 e^{-i\omega t} \quad (\text{A.70})$$

$$iii) m_+ = \chi_+ h_+ = \chi \frac{\omega_0}{\omega_0 - \omega}; \quad iv) m_- = \chi_- h_- = \chi \frac{\omega_0}{\omega_0 + \omega} \quad (\text{A.71})$$

Somando e subtraindo as equações *i*) e *ii*), temos:

$$2h_x = h_+ + h_- \quad (\text{A.72})$$

$$2ih_y = h_+ - h_- \quad (\text{A.73})$$

Somando e subtraindo as equações *iii*) e *iv*) temos

$$2m_x = m_+ + m_- \quad (\text{A.74})$$

$$2im_y = m_+ - m_- \quad (\text{A.75})$$

Ficamos, então, com:

$$m_x = \frac{m_+ + m_-}{2} = \chi h_x + Gh_y = \chi \frac{h_+ + h_-}{2} + iG \frac{h_+ - h_-}{2i} \quad (\text{A.76})$$

$$m_y = \frac{m_+ - m_-}{2i} = -iGh_x + \chi h_y = +G \frac{h_+ + h_-}{2i} + \chi \frac{h_+ - h_-}{2i} \quad (\text{A.77})$$

Podemos escrever então:

$$m_+ + m_- = \chi(h_+ + h_-) + G(h_+ - h_-) \quad (\text{A.78})$$

$$m_+ - m_- = G(h_+ + h_-) + \chi(h_+ - h_-) \quad (\text{A.79})$$

Somando e subtraindo as Equações A.78 e A.79, obtemos:

$$m_+ = (\chi + G)h_+ \quad (\text{A.80})$$

$$m_- = (\chi - G)h_- \quad (\text{A.81})$$

com,

$$\chi + G = \frac{\chi_0(\omega_0^2 + \gamma\omega H_0)}{\omega_0^2 - \omega^2} = \frac{\chi_0}{\omega_0^2 - \omega^2}(\omega_0^2 + \omega\omega_0) = \frac{\chi_0\omega_0}{\omega_0 - \omega} = \chi_+ \quad (\text{A.82})$$

$$\chi - G = \frac{\chi_0^2(\omega^2 - \gamma\omega H_0)}{\omega_0^2 - \omega^2} = \frac{\chi_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2}(\omega^2 - \omega\omega_0) = \frac{\chi_0\omega_0}{\omega_0 + \omega} = \chi_- \quad (\text{A.83})$$

sendo assim,

$$\frac{1}{2}(\chi_+ + \chi_-) = \frac{1}{2} \frac{(\chi_0\omega_0)(\omega_0 + \omega) + \chi_0\omega_0(\omega_0 - \omega)}{(\omega_0 - \omega)(\omega_0 + \omega)} \quad (\text{A.84})$$

$$\frac{1}{2}(\chi_+ + \chi_-) = \frac{1}{2} \frac{2\chi_0\omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)} = \chi \quad (\text{A.85})$$

e

$$\frac{1}{2}(\chi_+ - \chi_-) = \frac{1}{2} \frac{(\chi_0\omega_0)(\omega_0 + \omega) - \chi_0\omega_0(\omega_0 - \omega)}{(\omega_0 - \omega)(\omega_0 + \omega)} \quad (\text{A.86})$$

$$\frac{1}{2}(\chi_+ - \chi_-) = \frac{1}{2} \frac{2\chi_0\gamma\omega H_0}{(\omega_0^2 - \omega^2)} = G \quad (\text{A.87})$$

Então as componentes do tensor susceptibilidade magnética podem ser escritas da forma:

$$G = \frac{1}{2}(\chi_+ - \chi_-) \quad (\text{A.88})$$

$$\chi = \frac{1}{2}(\chi_+ + \chi_-) \quad (\text{A.89})$$

e a magnetização total do sistema (magnetização de saturação) pode ser representada por:

$$\vec{M}_s = \chi_{AC} \vec{H} \quad (\text{A.90})$$

onde  $\chi_{AC}$  é o tensor de Polder, dado por:

$$\chi_{AC} = \begin{vmatrix} \chi & iG & 0 \\ -iG & \chi & 0 \\ 0 & 0 & \chi_0 \end{vmatrix} \quad (\text{A.91})$$

## A.5 Equação de Landau-Lifshitz-Gilbert

De maneira similar ao realizado na seção A.4, nessa seção, é pretendido, a partir da equação de Landau-Lifshitz-Gilbert (2.40), mostrar que a magnetização do macrospin do sistema pode ser escrita na forma da Equação 2.43.

Para tanto, partindo da equação de Landau-Lifshitz-Gilbert (2.40), temos:

$$\frac{\partial \vec{M}_s}{\partial t} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H} + \frac{\alpha}{M_s} \vec{M} \times \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \quad (\text{A.92})$$

$$\frac{\partial \vec{m}}{\partial t} = -\gamma [\vec{m} \times \vec{H}_0 + \vec{M}_0 \times \vec{h}] - \frac{\alpha \gamma}{M_0} \vec{M} \times [\vec{m} \times \vec{H}_0 + \vec{M}_0 \times \vec{h}] \quad (\text{A.93})$$

Abrindo os produtos vetoriais ficamos com:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vec{m}}{\partial t} = & (-\gamma H_0 m_y + \gamma M_0 h_y - H_0 m_x \alpha \gamma + \alpha \gamma M_0 h_x) \hat{x} + \\ & + (H_0 m_x \gamma - \gamma M_0 h_x - \alpha \gamma H_0 m_y + \alpha \gamma M_0 h_y) \hat{y} \quad (\text{A.94}) \end{aligned}$$

Integrando, ficamos com:

$$\vec{m} = \left( -\frac{\gamma H_0 m_y}{i\omega} + \frac{\gamma M_0 h_y}{i\omega} - \frac{H_0 m_x \alpha \gamma}{i\omega} + \frac{\alpha \gamma M_0 h_x}{i\omega} \right) \hat{x} + \left( \frac{H_0 m_x \gamma}{i\omega} - \frac{\gamma M_0 h_x}{i\omega} - \frac{\alpha \gamma H_0 m_y}{i\omega} + \frac{\alpha \gamma M_0 h_y}{i\omega} \right) \hat{y} \quad (\text{A.95})$$

Separando em coordenadas cartesianas, temos:

$$m_x = -\frac{\gamma H_0 m_y}{i\omega} + \frac{\gamma M_0 h_y}{i\omega} - \frac{H_0 m_x \alpha \gamma}{i\omega} + \frac{\alpha \gamma M_0 h_x}{i\omega} \quad (\text{A.96})$$

$$m_y = \frac{\gamma H_0 m_x}{i\omega} - \frac{\gamma M_0 h_x}{i\omega} - \frac{H_0 m_y \alpha \gamma}{i\omega} + \frac{\alpha \gamma M_0 h_y}{i\omega} \quad (\text{A.97})$$

então:

$$m_x \left( 1 + \frac{H_0 \alpha \gamma}{i\omega} \right) = -\frac{\gamma H_0 m_y}{i\omega} + \frac{\gamma M_0 h_y}{i\omega} + \frac{\alpha \gamma M_0 h_x}{i\omega} \quad (\text{A.98})$$

$$m_y \left( 1 + \frac{H_0 \alpha \gamma}{i\omega} \right) = \frac{\gamma H_0 m_x}{i\omega} - \frac{\gamma M_0 h_x}{i\omega} + \frac{\alpha \gamma M_0 h_y}{i\omega} \quad (\text{A.99})$$

então:

$$m_x (i\omega + H_0 \alpha \gamma) = -\gamma H_0 m_y + \gamma M_0 h_y + \gamma \alpha M_0 h_x \quad (\text{A.100})$$

$$m_y (i\omega + H_0 \alpha \gamma) = \gamma H_0 m_x - \gamma M_0 h_x + \gamma \alpha M_0 h_y \quad (\text{A.101})$$

Sendo assim, as componentes ficam:

$$\begin{cases} i) & m_x = \frac{-\gamma H_0 m_y + \gamma M_0 h_y + \gamma \alpha M_0 h_x}{i\omega + H_0 \alpha \gamma} \\ ii) & m_y = \frac{\gamma H_0 m_x - \gamma M_0 h_x + \gamma \alpha M_0 h_y}{i\omega + H_0 \alpha \gamma} \\ iii) & m_z = 0 \end{cases} \quad (\text{A.102})$$

Substituindo *ii)* em *i)*, temos:

$$m_x = \frac{-\gamma H_0 \left[ \frac{\gamma H_0 m_x - \gamma M_0 h_x + \gamma \alpha M_0 h_y}{i\omega + H_0 \alpha \gamma} \right] + \gamma M_0 h_y + \gamma \alpha M_0 h_x}{i\omega + H_0 \alpha \gamma} \quad (\text{A.103})$$

$$m_x = \frac{-\gamma^2 H_0^2 m_x + \gamma^2 H_0 M_0 h_x + i\omega \gamma M_0 h_y + i\omega \alpha \gamma H_0 h_x + \alpha^2 \gamma^2 H_0 M_0 h_x}{(i\omega + H_0 \alpha \gamma)^2} \quad (\text{A.104})$$

$$m_x(i\omega + H_0\alpha\gamma)^2 = -\gamma^2 H_0^2 m_x + \gamma^2 H_0 M_0 h_x + i\omega\gamma M_0 h_y + i\omega\alpha\gamma H_0 h_x + \alpha^2 \gamma^2 H_0 M_0 h_x \quad (\text{A.105})$$

Fazendo  $\omega_e = (1 + \alpha^2)^{\frac{1}{2}} \gamma H_0$  e  $\omega_0 = \gamma H_0$  temos:

$$m_x = \frac{\gamma^2 H_0 M_0 h_x + i\omega\gamma M_0 h_y + i\omega\alpha\gamma H_0 h_x + \alpha^2 \gamma^2 H_0 M_0 h_x}{\omega_e^2 - \omega^2 + 2i\alpha\omega_0} \quad (\text{A.106})$$

Gostaria de chamar atenção para esse passo da conta. Aqui, quando chamamos  $\omega_0$  de  $\gamma H_0$ , estamos fazendo uso do caráter elipsoidal da aproximação de macrospin. Quando consideramos uma geometria arbitrária, o campo sentido pela amostra deixa de ser  $\vec{H}_0$  e passa a ser  $\vec{H} = \vec{H}_0 - \vec{N} \cdot \vec{M}$ . Onde  $N$  é o tensor dos fatores desmagnetizantes. Esse tensor vai estar diretamente relacionado a geometria da amostra. No SI ele satisfará a condição  $N_x + N_y + N_z = 1$ , enquanto no CGS ele satisfará a condição  $N_x + N_y + N_z = 4\pi$ . Para o caso com simetria elipsoidal teremos  $N_x = N_y = N_z = 4\pi/3$  (no CGS) e a condição  $\omega_0 = \gamma H_0$  será retomada. Por outro lado, no caso mais comum em sistemas medidos em FMR, os filmes finos com magnetização no plano, teremos:  $N_x = N_z = 0$  e  $N_y = 4\pi$  (no CGS), então a condição será  $\omega_0 = \gamma[H_0(H_0 + 4\pi M)]^{\frac{1}{2}}$ .

$$m_x = \frac{(\gamma^2 H_0 M_0 + i\omega\alpha\gamma H_0 + \alpha^2 \gamma^2 H_0^2) h_x - (i\omega\gamma M_0) h_y}{\omega_e^2 - \omega^2 + 2i\alpha\omega_0} \quad (\text{A.107})$$

Fazendo  $\chi_0 = \frac{M_0}{H_0}$ , ficamos com:

$$m_x = \frac{\chi_0(\omega_0^2 + i\omega\alpha\omega_0 + \alpha^2 \omega_0^2) h_x - i\chi_0(\omega\gamma H_0) h_y}{\omega_e^2 - \omega^2 + 2i\alpha\omega_0} \quad (\text{A.108})$$

$$m_x = \frac{\chi_0(\omega_e^2 + i\omega\alpha\omega_0) h_x - i\chi_0(\omega\gamma) H_0 h_y}{\omega_e^2 - \omega^2 + 2i\alpha\omega_0} \quad (\text{A.109})$$

Por outro lado, voltando nas Equações A.102 e substituindo  $i$  em  $ii$ ), temos:

$$m_y = \frac{\gamma H_0 \left[ \frac{-\gamma H_0 m_y + \gamma M_0 h_y + \alpha M_0 h_x}{i\omega + H_0\alpha\gamma} \right] - \gamma M_0 h_x + \gamma\alpha M_0 h_y}{i\omega + H_0\alpha\gamma} \quad (\text{A.110})$$

$$m_y = \frac{-\gamma^2 H_0^2 m_y + \gamma^2 M_0 H_0 h_y + \alpha\gamma^2 M_0 H_0 h_x + (i\omega + H_0\alpha\gamma) [-\gamma M_0 h_x + \alpha\gamma M_0 h_y]}{(i\omega + H_0\alpha\omega)^2} \quad (\text{A.111})$$

$$m_y = \frac{-\gamma^2 H_0^2 m_y + \gamma^2 M_0 H_0 h_y - i\omega\gamma M_0 h_x + i\omega\alpha\gamma h_y + H_0 M_0 \alpha^2 \gamma^2 h_y}{(i\omega + H_0 \alpha \omega)^2} \quad (\text{A.112})$$

Novamente fazendo:  $\omega_e = (1 + \alpha^2)^{\frac{1}{2}} \gamma H_0$ ;  $\omega_0 = \gamma H_0$  e  $\chi_0 = \frac{M_s}{H_0}$  ficamos com:

$$m_y = \frac{\chi_0 (\omega_e^2 + i\omega\alpha\omega_0) h_y - i\chi_0 (\omega\gamma) H_0 h_x}{\omega_e^2 - \omega^2 + 2i\alpha\omega_0} \quad (\text{A.113})$$

Definindo:

$$\chi = \chi_0 \frac{\omega_e^2 + i\omega\alpha\omega_0}{\omega_e^2 - \omega^2 + 2i\alpha\omega_0} \quad (\text{A.114})$$

$$\vec{G} = \chi_0 \frac{\gamma\omega}{\omega_e^2 - \omega^2 + 2i\alpha\omega_0} \vec{H}_0 \quad (\text{A.115})$$

Podemos escrever o a magnetização  $\vec{m}$  da forma:

$$\vec{m} = \chi \vec{h} - i\vec{G} \times \vec{h} \quad (\text{A.116})$$

# Apêndice B

## Detalhes do FMR com guia de onda

Para atingir a condição de ressonância, é necessário um campo magnético DC e uma RF. O campo magnético DC é gerado por um eletroímã *5403AC Electromagnet* da empresa *GMW Associates*, que garante uma boa homogeneidade na região da amostra. Essa bobina é alimentada por uma fonte de corrente DC da marca *Kepeco BOP 40-50M*, que permite aplicar correntes entre -50 A até 50 A. Com essa corrente, a amplitude máxima do campo magnético gerado pela bobina é de 8,5 kOe e o menor passo em campo é de 0,38 Oe. Esse campo magnético é medido por uma sonda Hall comercial da marca *LakeShore* modelo 455A058.

Para gerar a RF foi utilizado um gerador da marca *Anritsu* modelo *MG3692C* com frequências da faixa de 1 até 20 GHz e com potência máxima de 18 dBm. Para transformar o sinal AC gerado pela fonte RF e transmitida pela amostra (absorvido na condição de ressonância) em um sinal DC, foi necessária a utilização de um diodo retificador. O modelo utilizado foi um *8474B Planar-Doped Barrier Diode Detector*, da *Keysight Technologies*, capaz de retificar sinais com frequências entre 0.01 e 18 GHz.

Em geral, os sinais gerados por experimentos de ressonância ferromagnética são muito pequenos, muitas vezes menores que os ruídos experimentais. A solução mais comum nesses casos é a utilização de um amplificador *lock-in*. Nesse experimento, foi utilizado um *SR124 Analog lock-in Amplifier* da empresa *Stanford Research Systems*. Este tipo de amplificador toma como base uma frequência de referência. Ele detecta somente o sinal com esta frequência de referência, eliminando sinais espúrios com frequências distintas.

A frequência que o amplificador *lock-in* usa como referência é a frequência de modulação de um campo magnético de modulação.<sup>1</sup> Para gerar o campo de modulação, foi utilizado um par de bobinas de Helmholtz com 2 cm de diâmetro. Estas bobinas foram alimentadas por

---

<sup>1</sup>A modulação por campo magnético melhora ainda mais a relação sinal ruído. Contudo, ela muda a forma do sinal medido de uma curva lorentziana para uma curva na forma de uma derivada de lorentziana. Mais detalhes sobre esse tipo de modulação podem ser encontrados em [131].

um gerador de função *Function Synthesizer 3910* da marca *Keithley Instruments*, acoplado a um amplificador de potência *EP4000* da marca *Behringer*. O gerador aplica uma diferença de potencial nas bobinas de 0,86 V. Essa tensão é aferida por um multímetro digital *mdm-8165A* da marca *Minipa*. A tensão AC, devidamente aferida, gera um campo magnético AC na região central das bobinas de campo DC com amplitude de 0,5 Oe.

Após ser lido pelo *Lock-In*, esse sinal é convertido em digital por um conversor analógico digital - DAC *USB-6002* da *National Instruments* - e, ao final, lido e armazenado no mesmo computador que controla o sistema.

## **Programa de automatização**

**#MEDIR FMR COM DAC#****#IMPORTAR BIBLIOTECAS#**

```
import visa
import numpy as np
import time
import os
from sys import stdout
from PyDAQmx import *
import matplotlib.pyplot as plt
plt.ion()
```

**#INSERIR PARAMETROS DA MEDIDA#**

```
N = 100    # num de pontos adquiridos para fazer média
rate = 1000.0
```

```
freq_exc_i = 18.0e9    #frequencia inicial
freq_exc_f = 1.e9     #frequencia final
delta_f = -0.5e9     #passo em frequência
```

```
campo_max = 8551.0    # Campo máximo
campo_min = -200.0    # Campo mínimo
```

```
filename = 'nome_do_arquivo' # nome do arquivo
```

**#### Instrumentos ####**

```
os.system('cls')
print 'Localtime: ', time.asctime( time.localtime(time.time()) ), '\n'
print 'Instruments found: ', visa.get_instruments_list(), '\n'
```

**#### 1 - kepco ####**

```
kepco = visa.instrument('GPIB0::6')
kepco.write('FUNC:MODE CURR')
```

**#### 3 - Signal Generator RF ####**

```
sg = visa.instrument('GPIB0::5')
sg.write(':OUTPut 0')
sg.write(':SOURce:POWer 18')
```

**#### 4 - Signal Generator Mod ####**

```
sg2 = visa.instrument('GPIB0::20')
sg2.write('A0')
sg2.write('F450000000')
sg2.write('O1')
```

**# leitura dos dados com DAC #**

```
def med():
    analog_input = Task()
    read = int32()
    data = numpy.zeros((N,), dtype=numpy.float64)

    # DAQmx Configure Code
    analog_input.CreateAIVoltageChan("Dev1/ai1", "", DAQmx_Val_Cfg_Default, -10.0, 10.0, DAQmx_Val_Volts, None)
    analog_input.CfgSampClkTiming("", rate, DAQmx_Val_Rising, DAQmx_Val_FiniteSamps, N)

    # DAQmx Start Code
    analog_input.StartTask()

    # DAQmx Read Code
    analog_input.ReadAnalogF64(N, 10.0, DAQmx_Val_GroupByChannel, data, N, byref(read), None)

    return data
```

**#### Definição de variáveis ####**

```
campo = 0                # Campo magnético atual
campo_maiormedv = 0     # Campo magnético da ressonância
maior_medv = 0          # Valor da intensidade da ressonância

i_start = 41.0          # Corrente inicial
i_max = 41.0            # Corrente máxima permitida
i_min = -0.10000        # Corrente final
delta_iext = -0.1000    # Passo maior
delta_iext_um = -0.5    # Passo maior no programa de busca
delta_ig = -0.1000     # Passo menor no programa de busca
delta_ip = -0.00320     # Passo menor significa 0,38 Oe

contador_subida = 0     # Contadoras
medida_anterior = 0.0  # Contadoras
contador_descida = 0   # Contadoras
mod = 0                 # Contadoras
delta_i = -0.0032      # Contadoras
god = 0                 # Contadoras
godb = 0                # Contadoras
```

**# Não travar o programa caso a kepcó não entregue um valor#**

```
def isfloat(value):
    try:
        float(value)
        return True
    except ValueError:
        return False
```

**#### Aquisição dos dados ####**

```
for i in np.arange(freq_exc_i, freq_exc_f, delta_f):      # Varredura em frequência
```

```
    f = open('buscapico_'+filename+'_'+str(int(i))+'.dat', 'w')
    f.write("freq i field SR124\n")
```

```
    sg.write(':SOURce:FREQuency:CW'+'+str(i))
    freq_now = float(sg.ask(':SOURce:FREQuency:CW?'))
    sg.write(':OUTPut 1')
```

```
    kepco.write('CURR '+ str(i_start))
    time.sleep(1.0)
    i_atual = kepco.ask('MEAS:CURR?')
    print i_atual
    i_max = i_start
    print '\n'
    print 'freq i field SR124'
    time.sleep(1.0)
```

**#Programa de busca da ressonância, corrida rápida e salva o campo de ressonância #**

```

while i_max > i_min:
    i_max=round(i_max,5)
    kepc.write('CURR '+ str(i_max)) # poe a corrente
    time.sleep(0.1)
    god = kepc.ask('MEAS:CURR?')
    if isfloat(god):
        i_atuala = float(god)
    else:
        i_atuala = i_atuala
    data = med()
    media = 0
    for k in np.arange(0,N-1,1):
        media = media + data[k]
    medV = data[0]
    campo = i_atuala*122.8122+20.25
    if abs(maior_medv) < abs(medV):
        maior_medv = medV
        maior_medv = round(maior_medv,5)
        campo_maiormedv = campo
        campo_maiormedv = round(campo_maiormedv,5)
    mod = abs(medV - medida_anterior)
    if mod > 0.3:
        contador_subida += 1
        contador_descida = 0
    else:
        contador_subida = 0
        contador_descida += 1
    medida_anterior = medV
    if contador_subida == 2:
        delta_iext = delta_ip
    elif contador_descida == 10:
        delta_iext = delta_ig
    i_max_ant = i_max
    i_max = i_max + delta_iext
    i_atualb = round(i_atuala,5)
    med_iatual = 0.5*i_atualb + 0.5*i_atuala
    field = med_iatual*122.8122+20.25
    # salva no arquivo
    result = str(freq_now/1e9)+' '+str(campo_maiormedv)+' '+str(maior_medv)+' '+str(i_max_ant)+'
'+str(i_atuala)+' '+str(field)+' '+str(medV)+'\n'
    f.write(result)
    print freq_now/1e9, campo_maiormedv, maior_medv, i_max_ant, i_atuala, field, medV
    f.flush()

```

**#Definicao dos parâmetros da medida a partir do programa de busca#**

```

print campo_maiormedv
print maior_medv
time.sleep(1.0)
campo_ini = round(campo_maiormedv + 25)
campo_fim = round(campo_maiormedv - 65)
i_ini = round(campo_ini/122.8122,5)
i_fim = round(campo_fim/122.8122,5)
time.sleep(1.0)

```

**#Medida do espectro#**

```

f = open('medida1_'+filename+'_'+str(int(i))+'.dat', 'w')
f.write("freq i field SR124\n")

sg.write(':SOURce:FREQuency:CW'+'+str(i))
freq_now = float(sg.ask(':SOURce:FREQuency:CW?'))
sg.write(':OUTPut 1')

kepc.write('CURR '+ str(i_ini))
time.sleep(3.0)
i_atual = kepc.ask('MEAS:CURR?')
print i_atual

print '\n'
print 'freq i field SR124'

```

**#Regiao externa da ressonância, passo grande#**

```

for j in np.arange(i_max_um,i_ini,delta_iext_um): # positive current

    j=round(j,5)
    kepc.write('CURR '+ str(j)) # poe a corrente
    time.sleep(0.3)

    i_atual = float(kepc.ask('MEAS:CURR?'))
    i_atual=round(i_atual,5)

    field = j*122.8122+20.25

    data = med()
    media = 0
    for k in np.arange(0,N-1,1):
        media = media + data[k]
    medV = data[0]

# salva no arquivo

result = str(freq_now/1e9)+' '+str(j)+' '+str(field)+' '+str(medV)+'\n'
f.write(result)
print freq_now/1e9, j, field, medV
f.flush()

```

**#Regiao interna da ressonancia, passo pequeno#**

```

for j in np.arange(i_ini,i_fim,delta_i): # positive current

    j=round(j,5)
    kepc.write('CURR '+ str(j)) # poe a corrente
    time.sleep(1.0)

    i_atual = float(kepc.ask('MEAS:CURR?'))
    i_atual=round(i_atual,5)

    field = j*122.8122+20.25

    #data = v2400.ask('MEAS:VOLT?')
    #data=data.split(',')

    data = med()
    media = 0
    for k in np.arange(0,N-1,1):
        media = media + data[k]
    medV = data[0]

# salva no arquivo

    result = str(freq_now/1e9)+' '+str(j)+' '+str(field)+' '+str(medV)+'\n'

```

**#Regiao interna da ressonância, passo pequeno#**

```

for j in np.arange(i_ini,i_fim,delta_i): # positive current

    j=round(j,5)
    kepc.write('CURR '+ str(j)) # poe a corrente
    time.sleep(1.0)

    i_atual = float(kepc.ask('MEAS:CURR?'))
    i_atual=round(i_atual,5)

    field = j*122.8122+20.25

    #data = v2400.ask('MEAS:VOLT?')
    #data=data.split(',')

    data = med()
    media = 0
    for k in np.arange(0,N-1,1):
        media = media + data[k]
    medV = data[0]

# salva no arquivo

    result = str(freq_now/1e9)+' '+str(j)+' '+str(field)+' '+str(medV)+'\n'
    f.write(result)
    print freq_now/1e9, j, field, medV
    f.flush()

```

**#Regiao externa da ressonância, passo grande#**

```

for j in np.arange(i_fim,i_min_um,delta_iext_um): # positive current

    j=round(j,5)
    kepco.write('CURR '+ str(j)) # poe a corrente
    time.sleep(0.3)

    i_atual = float(kepco.ask('MEAS:CURR?'))
    i_atual=round(i_atual,5)

    field = j*122.8122+20.25

    #data = v2400.ask('MEAS:VOLT?')
    #data=data.split(',')

    data = med()
    media = 0
    for k in np.arange(0,N-1,1):
        media = media + data[k]
    medV = data[0]

    # salva no arquivo

    result = str(freq_now/1e9)+' '+str(j)+' '+str(field)+' '+str(medV)+'\n'
    f.write(result)
    print freq_now/1e9, j, field, medV
    f.flush()

```

**#Zerar contadoras#**

```

campo_maiormedv = 0.0
maior_medv = 0.0

```

**# Volta pra interação na frequência seguinte#**

```

print 'ja vai comecar outra frequencia, :)\n'

```

**# Zera todos equipamentos#**

```

kepco.write('BEEP')
time.sleep(1.0)
f.close()

```

```

kepco.write('CURR 0') # zera a corrente da kepco
sg2.write('00')      # zera a modulação
sg.write(':OUTPut 0') # zera a saída RF

```

```

print 'End. Type enter to close'
raw_input()

```

```

##### FIM #####

```



# Apêndice C

## Caracterização do YIG não litografado

### C.1 Otimização dos parâmetros de crescimento e tratamento térmico

A forte correlação entre cristalinidade, estequiometria e propriedades magnéticas, com ênfase no amortecimento de Gilbert, ressalta a importância do processo de tratamento térmico e dos parâmetros de crescimento do filme fino de YIG. Para otimizar as propriedades magnéticas, foi conduzido um estudo com uma variação sistemática nos parâmetros de tempo e temperatura de tratamento térmico, no fluxo de oxigênio e na espessura do filme. É válido ressaltar que o tempo das rampas de temperatura do tratamento térmico foi mantido igual para todas amostras, sendo duas horas da temperatura ambiente até a temperatura de tratamento térmico e doze horas da temperatura de tratamento térmico até a temperatura ambiente. A dependência da espessura foi avaliada com a dependência dos parâmetros de tratamento térmico otimizados.

O primeiro parâmetro investigado foi o tempo de tratamento térmico no qual foram avaliados períodos de duas a seis horas. Foram utilizadas amostras com 50 nm de espessura, mantendo a temperatura em 800 °C e um fluxo de O<sub>2</sub> de 60 ml min<sup>-1</sup>. A Figura C.1 (a) mostra que o menor valor de  $\alpha$  foi obtido para amostras tratadas por 4 horas. Sendo assim, esse tempo foi fixado para o estudo dos outros parâmetros.

O segundo parâmetro investigado foi a temperatura do tratamento térmico. Os parâmetros fixados foram a espessura de 50 nm e o fluxo de oxigênio, mantido a 60 ml min<sup>-1</sup>. A Figura C.1 (b) mostra que os menores valores de  $\alpha$  foram para as amostras tratadas a 750 °C e 800 °C.

Na sequência foi analisado a dependência do fluxo de oxigênio, com um fluxo de O<sub>2</sub> de zero (ambiente) até 120 ml min<sup>-1</sup>. Foram fixados a temperatura de tratamento térmico

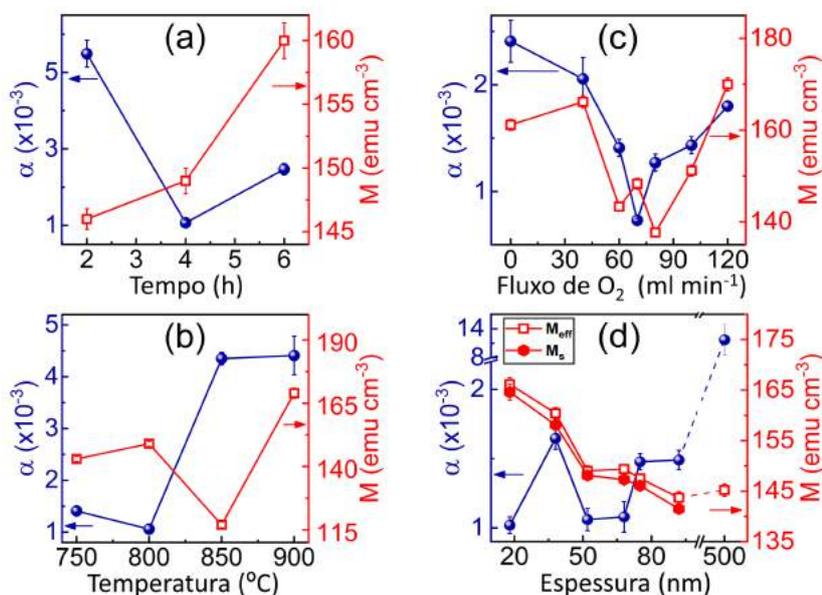


Figura C.1 Dependência do amortecimento de Gilbert (azul, esquerda) e magnetização efetiva (vermelho, direita) em função de: (a) tempo de tratamento térmico (b) temperatura do tratamento térmico, (c) fluxo de oxigênio e (d) espessura.

em  $750^{\circ}\text{C}$  e a espessura da amostra em  $50\text{ nm}$ . O menor valor encontrado para o  $\alpha$  foi na amostra tratada com  $70\text{ ml min}^{-1}$  de fluxo de oxigênio.

A dependência com a espessura está apresentada na Figura C.1 (d). Foram mantidas constantes a temperatura de tratamento térmico em  $800^{\circ}\text{C}$  e  $70\text{ ml min}^{-1}$  de fluxo de oxigênio. O menor valor de  $\alpha$  foi encontrado para as amostras de  $18\text{ nm}$  e entre  $50$  e  $70\text{ nm}$ .

## C.2 Reprodutibilidade

Após essa otimização, foram escolhidos e fixados os valores de  $60\text{ nm}$  de espessura de YIG, tratado termicamente por 4 horas a  $800^{\circ}\text{C}$  com um fluxo de oxigênio de  $70\text{ ml min}^{-1}$ . Para validar o processo de crescimento, foram crescidas e medidas cinco amostras nessas condições. Essas cinco amostras foram crescidas e tratadas separadamente. A média do amortecimento de Gilbert e da magnetização de saturação foi  $(1,10 \pm 0,02) \times 10^{-3}$  e  $149 \pm 1\text{ emu cm}^{-3}$ , respectivamente. A variação dos valores de  $\alpha$  é bem pequena, tendo um desvio padrão de  $0,2 \times 10^{-4}$  que confirma a reprodutibilidade da deposição do YIG seguido do tratamento térmico com fluxo de oxigênio.

### C.3 Microscopia de força atômica

A qualidade da interface YIG/X é de extrema importância para as aplicações desses sistemas em spintrônica. Por exemplo, no bombeamento de spin, a quantidade de momento angular transferido do FM para o NM depende criticamente desse parâmetro. Dentre os fatores que contribuem para a melhor qualidade da interface, um dos principais deles é a rugosidade superficial do YIG.

As medidas de microscopia de força atômica, para obtenção dos valores de rugosidade das superfícies, foram feitas em uma série de amostras. Os valores de rugosidade variaram entre 0,2 e 0,3 nm. Essa rugosidade é comparável aos melhores resultados obtidos para filmes finos de YIG na literatura, além disso, esta rugosidade é similar à rugosidade do substrato comercial de GGG. Sendo assim, é viável a utilização desses filmes para bombardeamento de spin em materiais NM, assim como em análise de efeito Hall de spin inverso.

A Figura C.2 apresenta uma imagem representativa tridimensional da superfície de uma das amostras, obtida com a técnica de AFM.

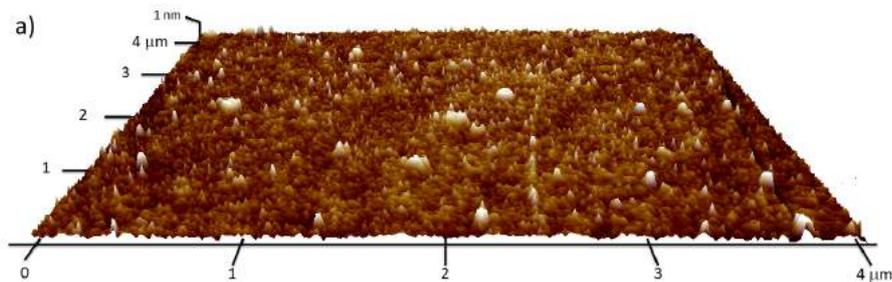


Figura C.2 Imagem obtida por microscopia de força atômica da superfície de uma das amostras de YIG.

### C.4 Bombeamento de spin e efeito Hall de spin inverso no sistema YIG/Pt

A platina foi escolhida para atestar a qualidade do YIG no SP e iSHE por ser muito bem caracterizada quanto ao bombeamento de spins e o iSHE na literatura. Para tanto, depositamos sobre o YIG um filme de Pt com 6 nm.

Para avaliar o bombeamento de spin do sistema YIG/Pt medimos a ressonância ferromagnética de uma amostra de YIG para diversas radiofrequência. Como pode ser observado na Figura C.3 (a) o coeficiente angular, e por consequência o  $\alpha$  é menor para o YIG puro (esferas

azuis) em comparação ao YIG com uma camada de platina (quadrados vermelhos). Esse aumento no amortecimento de Gilbert é dado pela injeção de corrente de spin do YIG para a platina, que atua como um novo mecanismo de amortecimento da precessão da magnetização do YIG. O valor obtido  $\alpha_{sp} = (9,3 \pm 0,1) \times 10^{-4}$  está em excelente acordo com resultados previamente publicados.

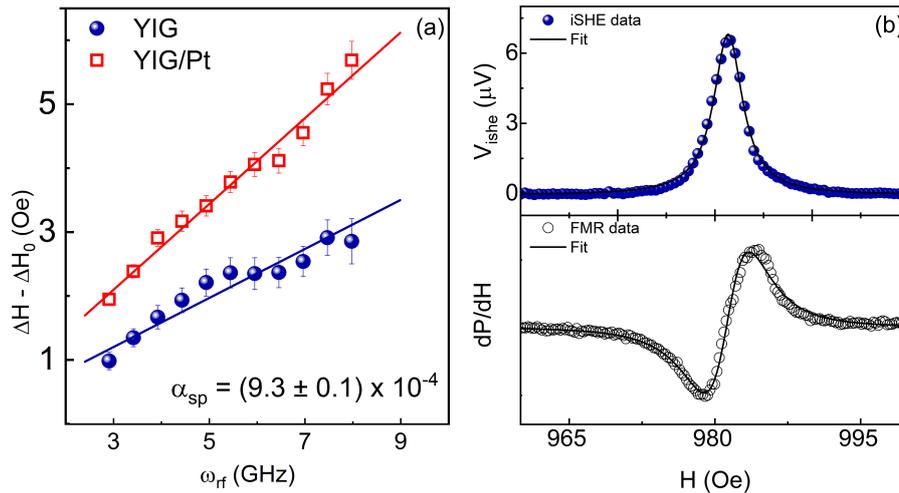


Figura C.3 Em (a), o aumento do  $\alpha$  do YIG puro (esferas azuis) e quando adicionada uma camada de platina (quadrados vermelhos). Em (b), a tensão gerada pelo iSHE na parte superior em azul pela FMR da amostra YIG/Pt na parte inferior em preto, ambos medidos em 5,0 GHz.

Essa estimativa pode ainda ser confirmada e confrontada pela medida da tensão que surge no metal não magnético, devido à corrente de spin injetada pelo bombeamento de spin, ou seja, através da medida do iSHE. Excitando a amostra com uma RF entorno da frequência de Larmor do YIG, ocorrerá a injeção de corrente spin polarizada na Pt, por conta do iSHE, exatamente no campo de ressonância, aparecerá uma tensão nas extremidades da amostra. Esse resultado é apresentado na Figura C.3 (b). Na parte inferior vemos a medida de ressonância ferromagnética obtida com uma frequência de excitação de 5,0 GHz, enquanto na parte superior, no mesmo campo de ressonância, vemos a medida da tensão gerada pelo iSHE. Novamente, a tensão medida está em acordo com o previamente publicado para esse mesmo sistema [238, 239].

## C.5 Dependência da largura de linha em função da temperatura

Uma das potenciais aplicações do YIG é servir como injetor de corrente de spins em heteroestruturas que incluem materiais supercondutores. Portanto, é de suma importância compreender as propriedades magnéticas do YIG em baixas temperaturas, especialmente o amortecimento de Gilbert e, por conseguinte, a largura de linha de ressonância.

Na Figura C.4, apresenta-se a largura de linha de ressonância em função da temperatura, obtida na configuração da cavidade ressonante para uma amostra de YIG com 50 nm. O comportamento do YIG revela características notáveis: a largura de linha permanece constante em temperaturas próximas à ambiente (cerca de 300 K) até aproximadamente 150 K. Entre 150 K e 70 K, a largura de linha aumenta de forma exponencial, e na proximidade de 70 K, ela se alarga a tal ponto que torna-se indistinguível. Para temperaturas inferiores a 70 K, a largura de linha diminui progressivamente até atingir aproximadamente 100 Oe em torno de 20 K. Abaixo de 20 K, a largura de linha mantém-se estável.

Portanto, para facilitar as medições de bombeamento de spins, é aconselhável conduzi-las a temperaturas inferiores a 20 K.

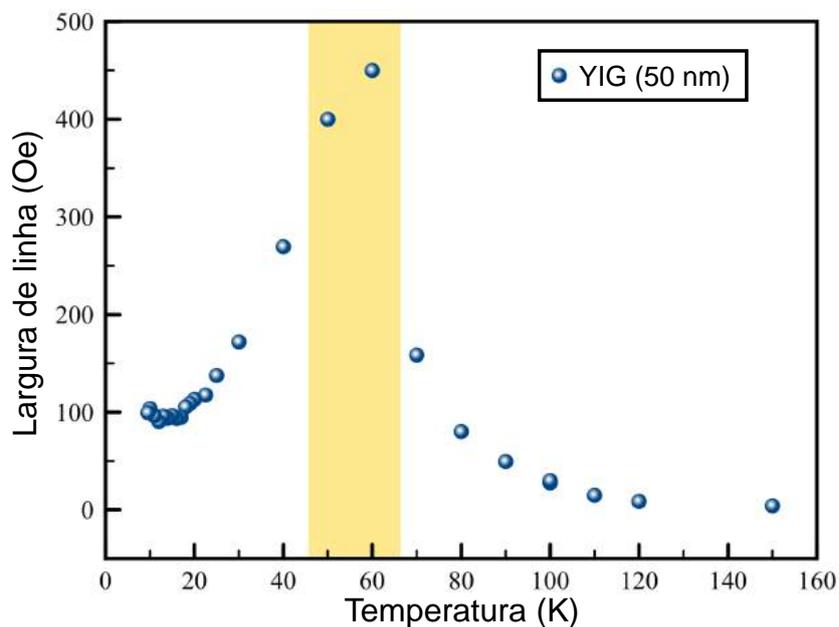


Figura C.4 Largura de linha de ressonância do YIG em função da temperatura.



## Apêndice D

# Mapeamento das heteroestruturas YIG/MoS<sub>2</sub>

Para facilitar a correlação entre os rótulos e o mapa de de cada uma das heteroestruturas, na Figura D.1 é apresentado um gráfico equivalente ao previamente apresentado na Figura 6.19.

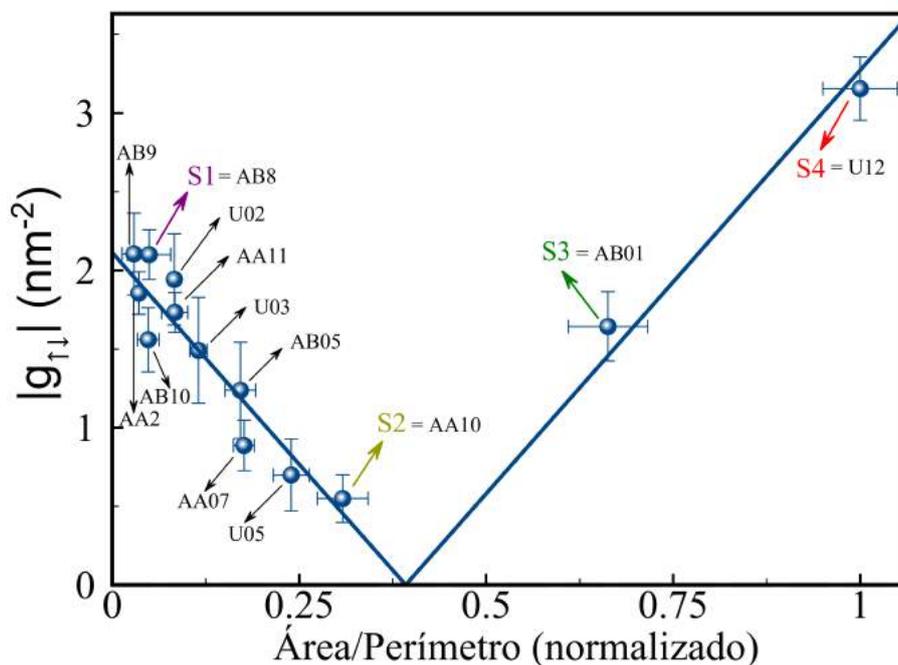


Figura D.1 Condução mista de spins em função da razão área/perímetro.

A seguir serão apresentados os mapas de cada uma dessas heteroestruturas.

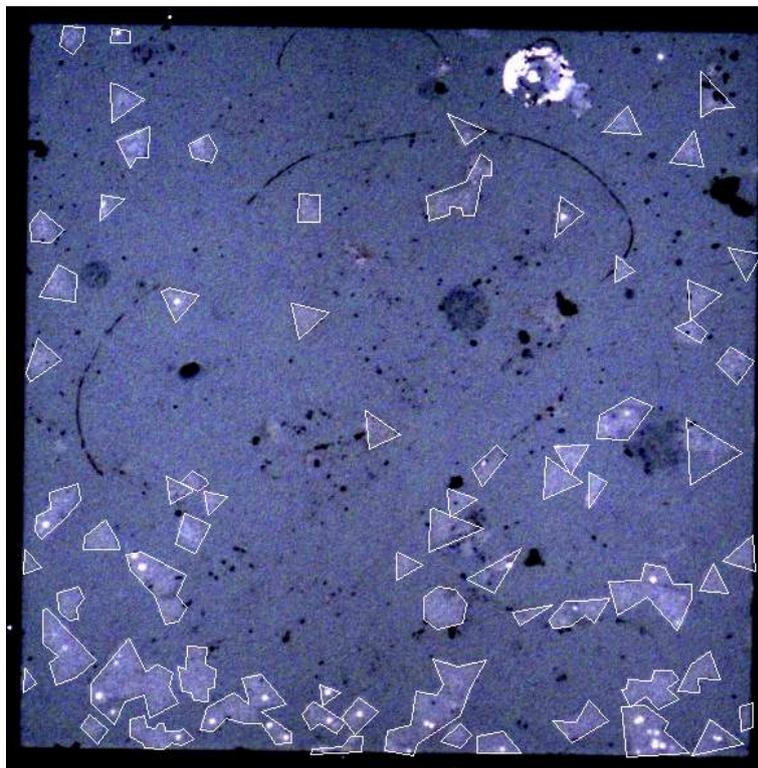


Figura D.2 Mapeamento amostra AB9.



Figura D.3 Mapeamento amostra AA2.



Figura D.4 Mapeamento amostra AB10.

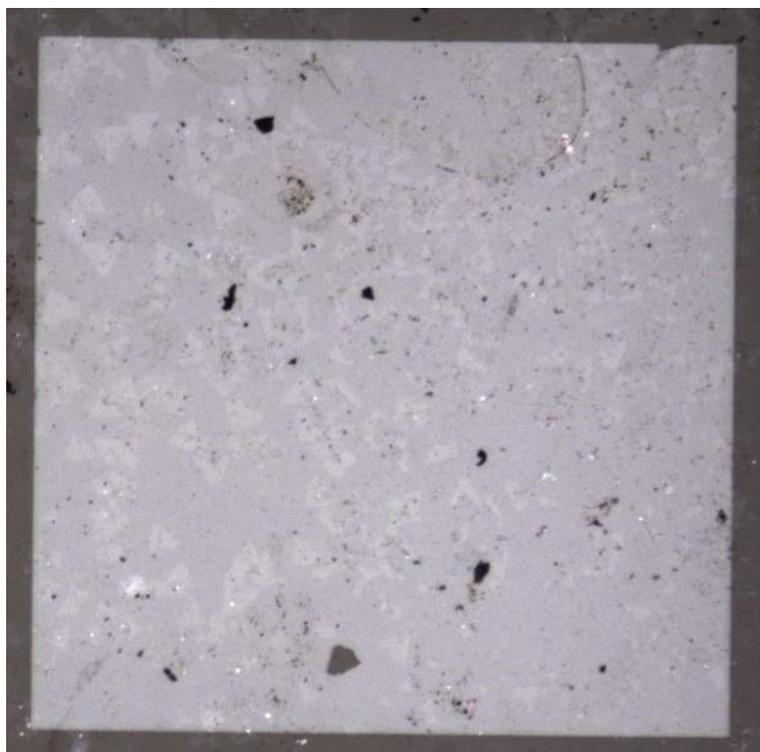


Figura D.5 Mapeamento amostra AB8.

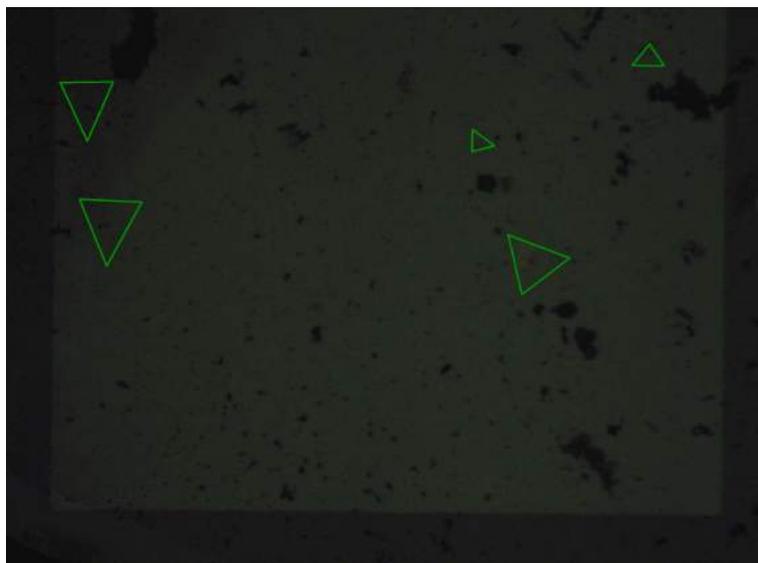


Figura D.6 Mapeamento amostra U02.

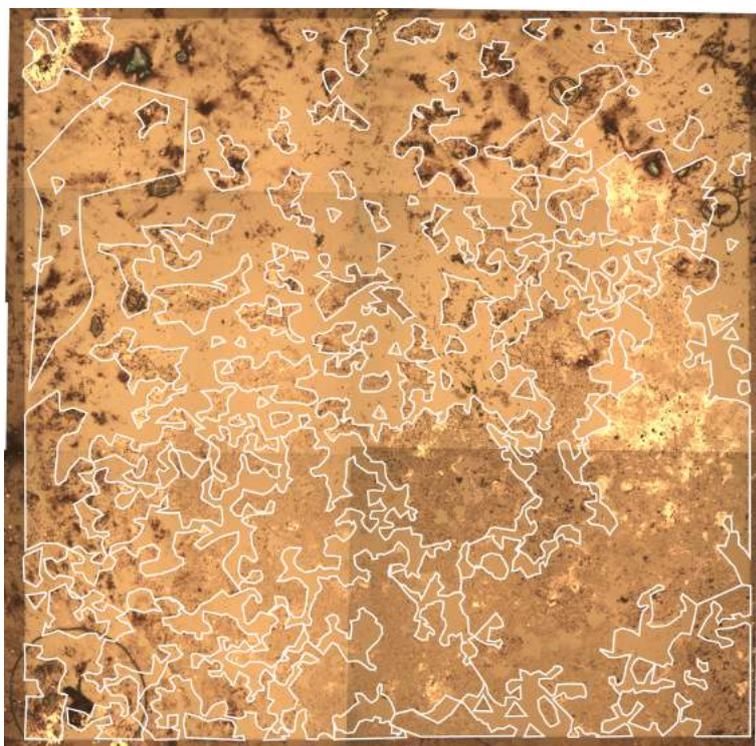


Figura D.7 Mapeamento amostra AA11.



Figura D.8 Mapeamento amostra U03.

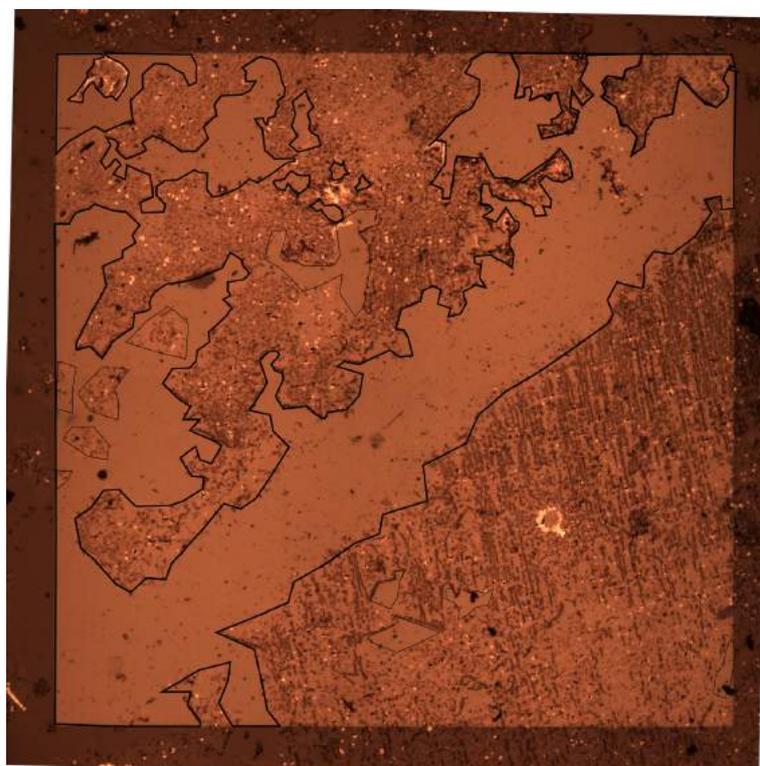


Figura D.9 Mapeamento amostra AB05.

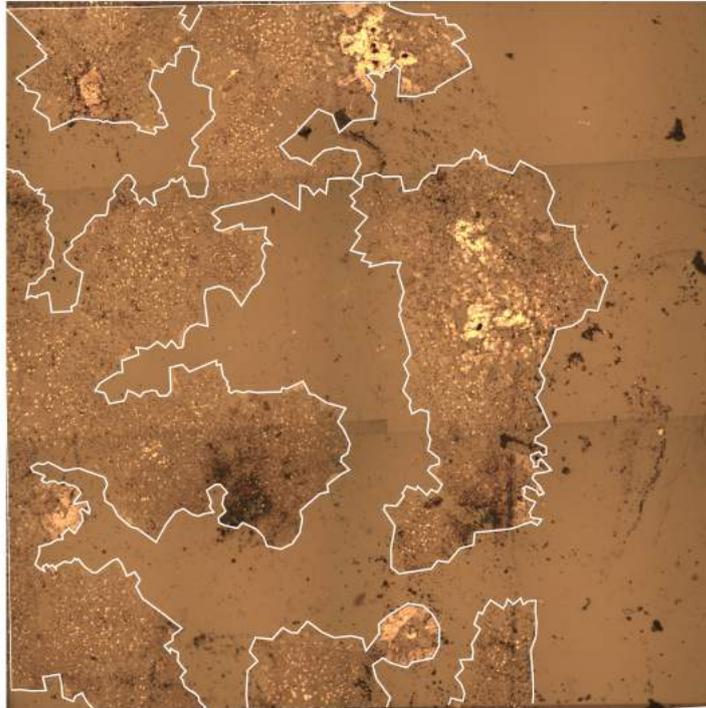


Figura D.10 Mapeamento amostra AA07.



Figura D.11 Mapeamento amostra U05.

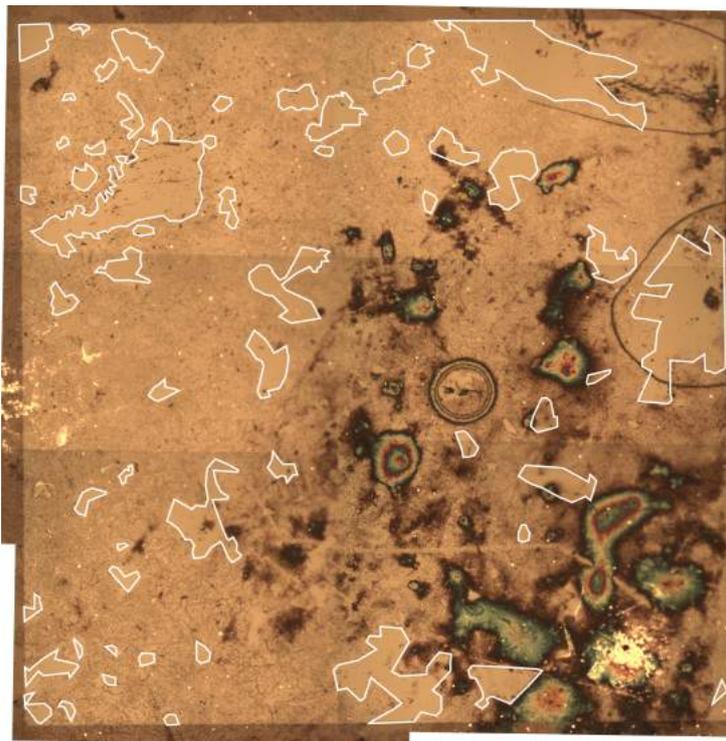


Figura D.12 Mapeamento amostra AA10.

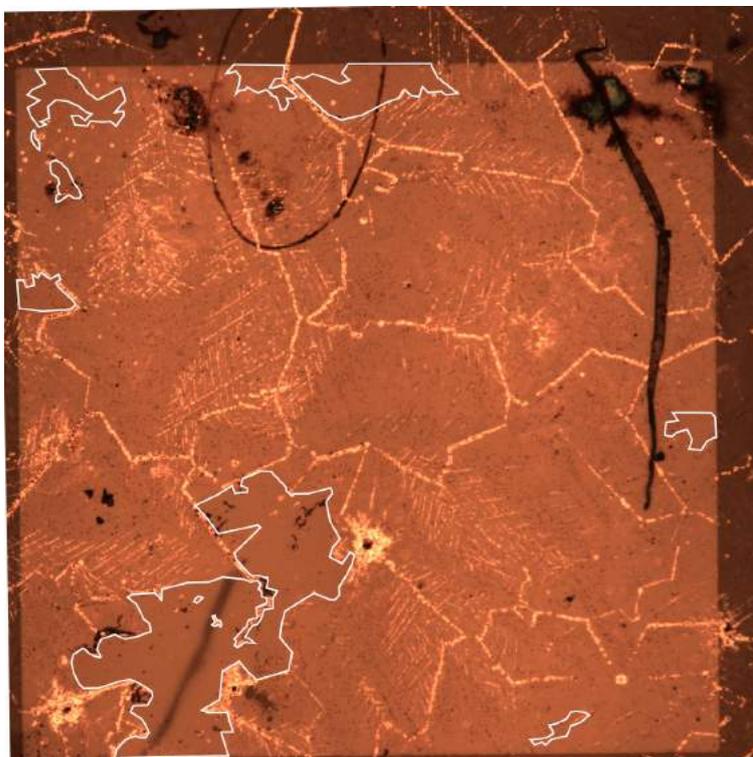


Figura D.13 Mapeamento amostra AB01.

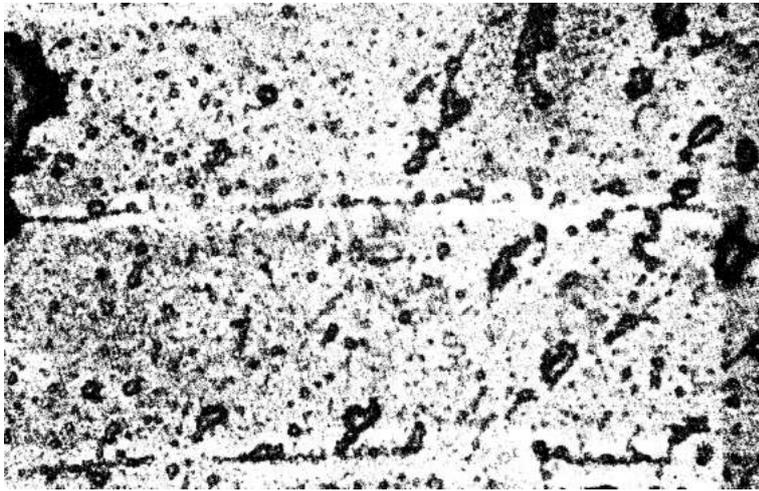


Figura D.14 Mapeamento amostra U12.

# Referências

- [1] Simon Hugh Lavington. *Early British computers: the story of vintage computers and the people who built them*. Manchester University Press, 1980.
- [2] William Shockley. The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors. *Bell System Technical Journal*, 28(3):435–489, 1949.
- [3] James McKenzie. Moore’s law: further progress will push hard on the boundaries of physics and economics. <https://physicsworld.com>, June 2023. Physics World.
- [4] Jairo Sinova, Sergio O Valenzuela, J Wunderlich, CH Back, and T Jungwirth. Spin Hall effects. *Reviews of Modern Physics*, 87(4):1213, 2015.
- [5] Mario Norberto Baibich, Jean Marc Broto, Albert Fert, F Nguyen Van Dau, Frédéric Petroff, P Etienne, G Creuzet, A Friederich, and J Chazelas. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Physical Review Letters*, 61(21):2472, 1988.
- [6] Peter Grünberg, R Schreiber, Y Pang, MB Brodsky, and H Sowers. Layered magnetic structures: Evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers. *Physical Review Letters*, 57(19):2442, 1986.
- [7] Paul Adrien Maurice Dirac. The quantum theory of the electron. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 117(778):610–624, 1928.
- [8] Nevill Francis Mott. The scattering of fast electrons by atomic nuclei. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 124(794):425–442, 1929.
- [9] MI Dyakonov and VI Perel. Spin relaxation of conduction electrons in noncentrosymmetric semiconductors. *Soviet Physics Solid State, Ussr*, 13(12):3023–3026, 1972.

- [10] JE Hirsch. Spin Hall effect. *Physical Review Letters*, 83(9):1834, 1999.
- [11] Yuichiro K Kato, Roberto C Myers, Arthur C Gossard, and David D Awschalom. Observation of the spin Hall effect in semiconductors. *Science*, 306(5703):1910–1913, 2004.
- [12] A Azevedo, LH Vilela Leão, RL Rodriguez-Suarez, AB Oliveira, and SM Rezende. DC effect in ferromagnetic resonance: Evidence of the spin-pumping effect? *Journal of Applied Physics*, 97(10):10C715, 2005.
- [13] E Saitoh, M Ueda, H Miyajima, and G Tatara. Conversion of spin current into charge current at room temperature: Inverse spin-Hall effect. *Applied physics letters*, 88(18):182509, 2006.
- [14] K Uchida, S Takahashi, K Harii, J Ieda, W Koshibae, Kazuya Ando, S Maekawa, and E Saitoh. Observation of the spin Seebeck effect. *Nature*, 455(7214):778, 2008.
- [15] S Mizukami, Y Ando, and T Miyazaki. Effect of spin diffusion on Gilbert damping for a very thin permalloy layer in Cu/Permalloy/Cu/Pt films. *Physical Review B*, 66(10):104413, 2002.
- [16] J Flipse, FL Bakker, A Slachter, FK Dejene, and BJ Van Wees. Direct observation of the spin-dependent Peltier effect. *Nature nanotechnology*, 7(3):166, 2012.
- [17] Daniel C Ralph and Mark D Stiles. Spin transfer torques. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(7):1190–1216, 2008.
- [18] Thomas J Silva and William H Rippard. Developments in nano-oscillators based upon spin-transfer point-contact devices. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(7):1260–1271, 2008.
- [19] Yiming Huai et al. Spin-transfer torque MRAM (STT-MRAM): Challenges and prospects. *AAPPS bulletin*, 18(6):33–40, 2008.
- [20] JA Katine and Eric E Fullerton. Device implications of spin-transfer torques. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(7):1217–1226, 2008.
- [21] JZ Sun and DC Ralph. Magnetoresistance and spin-transfer torque in magnetic tunnel junctions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(7):1227–1237, 2008.

- [22] Megha Shenoy, Grishma Jain, and Tara Parthasarathy. Indian energy policy and strategy: Pre-and post-Copenhagen 2009. *International Development Policy| Revue internationale de politique de développement*, 2(2), 2011.
- [23] Shoun Matsunaga, Jun Hayakawa, Shoji Ikeda, Katsuya Miura, Haruhiro Hasegawa, Tetsuo Endoh, Hideo Ohno, and Takahiro Hanyu. Fabrication of a nonvolatile full adder based on logic-in-memory architecture using magnetic tunnel junctions. *Applied Physics Express*, 1(9):091301, 2008.
- [24] S Zhang and Z Yang. Intrinsic spin and orbital angular momentum Hall effect. *Physical Review Letters*, 94(6):066602, 2005.
- [25] GY Guo, Yugui Yao, and Qian Niu. Ab initio calculation of the intrinsic spin Hall effect in semiconductors. *Physical Review Letters*, 94(22):226601, 2005.
- [26] B Andrei Bernevig, Taylor L Hughes, and Shou-Cheng Zhang. Orbitronics: The intrinsic orbital current in p-doped silicon. *Physical Review Letters*, 95(6):066601, 2005.
- [27] Kin Fai Mak, Kathryn L McGill, Jiwoong Park, and Paul L McEuen. The valley Hall effect in MoS<sub>2</sub> transistors. *Science*, 344(6191):1489–1492, 2014.
- [28] Michihisa Yamamoto, Yuya Shimazaki, Ivan V Borzenets, and Seigo Tarucha. Valley Hall effect in two-dimensional hexagonal lattices. *Journal of the Physical Society of Japan*, 84(12):121006, 2015.
- [29] Jieun Lee, Kin Fai Mak, and Jie Shan. Electrical control of the valley Hall effect in bilayer MoS<sub>2</sub> transistors. *Nature nanotechnology*, 11(5):421–425, 2016.
- [30] Qiming Shao, Guoqiang Yu, Yann-Wen Lan, Yumeng Shi, Ming-Yang Li, Cheng Zheng, Xiaodan Zhu, Lain-Jong Li, Pedram Khalili Amiri, and Kang L Wang. Strong Rashba-Edelstein effect-induced spin-orbit torques in monolayer transition metal dichalcogenide/ferromagnet bilayers. *Nano Letters*, 16(12):7514–7520, 2016.
- [31] Himanshu Bangar, Akash Kumar, Niru Chowdhury, Richa Mudgal, Pankhuri Gupta, Ram Singh Yadav, Samaresh Das, and Pranaba Kishor Muduli. Large spin-to-charge conversion at the two-dimensional interface of transition-metal dichalcogenides and permalloy. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 14(36):41598–41604, 2022.
- [32] Talieh S Ghiasi, Alexey A Kaverzin, Patrick J Blah, and Bart J Van Wees. Charge-to-spin conversion by the Rashba-Edelstein effect in two-dimensional van der Waals heterostructures up to room temperature. *Nano Letters*, 19(9):5959–5966, 2019.

- [33] Annika Johansson, Börge Göbel, Jürgen Henk, Manuel Bibes, and Ingrid Mertig. Spin and orbital Edelstein effects in a two-dimensional electron gas: Theory and application to srtio 3 interfaces. *Physical Review Research*, 3(1):013275, 2021.
- [34] Dongwook Go, Daegeun Jo, Tenghua Gao, Kazuya Ando, Stefan Blügel, Hyun-Woo Lee, and Yuriy Mokrousov. Orbital Rashba effect in a surface-oxidized Cu film. *Physical Review B*, 103(12):L121113, 2021.
- [35] Dongwook Go, Daegeun Jo, Hyun-Woo Lee, Mathias Kläui, and Yuriy Mokrousov. Orbitronics: Orbital currents in solids. *Europhysics Letters*, 135(3):37001, 2021.
- [36] Junyeon Kim and Yoshichika Otani. Orbital angular momentum for spintronics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 563:169974, 2022.
- [37] Dongwook Go and Hyun-Woo Lee. Orbital torque: Torque generation by orbital current injection. *Physical Review Research*, 2(1):013177, 2020.
- [38] Junyeon Kim, Dongwook Go, Hanshen Tsai, Daegeun Jo, Kouta Kondou, Hyun-Woo Lee, and YoshiChika Otani. Nontrivial torque generation by orbital angular momentum injection in ferromagnetic-metal/Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trilayers. *Physical Review B*, 103(2):L020407, 2021.
- [39] Young-Gwan Choi, Daegeun Jo, Kyung-Hun Ko, Dongwook Go, Kyung-Han Kim, Hee Gyum Park, Changyoung Kim, Byoung-Chul Min, Gyung-Min Choi, and Hyun-Woo Lee. Observation of the orbital Hall effect in a light metal Ti. *Nature*, 619(7968):52–56, 2023.
- [40] Giacomo Sala and Pietro Gambardella. Giant orbital Hall effect and orbital-to-spin conversion in 3 d, 5 d, and 4 f metallic heterostructures. *Physical Review Research*, 4(3):033037, 2022.
- [41] Dongwook Go, Kazuya Ando, Armando Pezo, Stefan Blügel, Aurélien Manchon, and Yuriy Mokrousov. Orbital pumping by magnetization dynamics in ferromagnets. *arXiv preprint arXiv:2309.14817*, 2023.
- [42] Seungyun Han, Hye-Won Ko, Jung Hyun Oh, Hyun-Woo Lee, Kyung-Jin Lee, and Kyoung-Whan Kim. Theory of orbital pumping. *arXiv preprint arXiv:2311.00362*, 2023.
- [43] Hiroki Hayashi and Kazuya Ando. Observation of orbital pumping. *arXiv preprint arXiv:2304.05266*, 2023.

- [44] VE Demidov, O Dzyapko, SO Demokritov, GA Melkov, and AN Slavin. Thermalization of a parametrically driven magnon gas leading to Bose-Einstein condensation. *Physical Review Letters*, 99(3):037205, 2007.
- [45] Jack Bass and William P Pratt Jr. Spin-diffusion lengths in metals and alloys, and spin-flipping at metal/metal interfaces: an experimentalist's critical review. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(18):183201, 2007.
- [46] Thomas Schneider, Alexander A Serga, Britta Leven, Burkard Hillebrands, Robert L Stamps, and Mikhail P Kostylev. Realization of spin-wave logic gates. *Applied Physics Letters*, 92(2):022505, 2008.
- [47] Konstantin S Novoselov, Vladimir I Falko, Luigi Colombo, Pr R Gellert, Matthias Georg Schwab, and Kwanpyo Kim. A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419):192–200, 2012.
- [48] Sajedeheh Manzeli, Dmitry Ovchinnikov, Diego Pasquier, Oleg V Yazyev, and Andras Kis. 2D transition metal dichalcogenides. *Nature Reviews Materials*, 2(8):1–15, 2017.
- [49] Tarik Cysne, Marcio Costa, Luis M Canonico, M Buongiorno Nardelli, RB Muniz, and Tatiana G Rappoport. Disentangling orbital and valley Hall effects in bilayers of transition metal dichalcogenides. *Physical Review Letters*, 126(5):056601, 2021.
- [50] Wonbong Choi, Nitin Choudhary, Gang Hee Han, Juhong Park, Deji Akinwande, and Young Hee Lee. Recent development of two-dimensional transition metal dichalcogenides and their applications. *Materials Today*, 20(3):116–130, 2017.
- [51] Andrea Splendiani, Liang Sun, Yuanbo Zhang, Tianshu Li, Jonghwan Kim, Chi-Yung Chim, Giulia Galli, and Feng Wang. Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub>. *Nano Letters*, 10(4):1271–1275, 2010.
- [52] Hongming Guan, Ning Tang, Hao Huang, Xiaoyue Zhang, Meng Su, Xingchen Liu, Lei Liao, Weikun Ge, and Bo Shen. Inversion symmetry breaking induced valley Hall effect in multilayer WSe<sub>2</sub>. *ACS Nano*, 13(8):9325–9331, 2019.
- [53] Naoto Nagaosa, Jairo Sinova, Shigeki Onoda, AH MacDonald, and Nai Phuan Ong. Anomalous Hall effect. *Reviews of Modern Physics*, 82(2):1539, 2010.
- [54] John R Schaibley, Hongyi Yu, Genevieve Clark, Pasqual Rivera, Jason S Ross, Kyle L Seyler, Wang Yao, and Xiaodong Xu. Valleytronics in 2D materials. *Nature Reviews Materials*, 1(11):1–15, 2016.

- [55] Yuichiro Ando and Masashi Shiraishi. Spin to charge interconversion phenomena in the interface and surface states. *Journal of the Physical Society of Japan*, 86(1):011001, 2017.
- [56] Pietro Gambardella and Ioan Mihai Miron. Current-induced spin–orbit torques. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 369(1948):3175–3197, 2011.
- [57] Ka Shen, Giovanni Vignale, and Roberto Raimondi. Microscopic theory of the inverse Edelstein effect. *Physical Review Letters*, 112(9):096601, 2014.
- [58] EH Hall. On a new action of the magnet on electric currents. *American Journal of Mathematics*, 2(3):287–292, 1879.
- [59] James Clerk Maxwell. XXV. on physical lines of force: Part 1. the theory of molecular vortices applied to magnetic phenomena. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 21(139):161–175, 1861.
- [60] James Clerk Maxwell. XXV. on physical lines of force: Part 2. the theory of electrical vortices applied to electric currents. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 21(139):281–291, 1861.
- [61] James Clerk Maxwell. XXV. on physical lines of force: Part 3. the theory of electrical vortices applied to statical electricity. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 23(151):12–24, 1862.
- [62] James Clerk Maxwell. XXV. on physical lines of force: Part 4. the theory of electrical vortices applied to the action of magnetism on polarized light. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 23(139):85–95, 1862.
- [63] Damian P Hampshire. A derivation of Maxwell’s equations using the Heaviside notation. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 376(2134):20170447, 2018.
- [64] Hendrik Antoon Lorentz and HA Lorentz. *Versuch einer Theorie der electrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern*. Springer, 1937.
- [65] Edwin Herbert Hall. XVIII. on the “rotational coefficient” in nickel and cobalt. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 12(74):157–172, 1881.

- [66] Dimitrie Culcer. The anomalous Hall effect. *arXiv preprint arXiv:2204.02434*, 2022.
- [67] RH Silsbee, A Janossy, and P Monod. Coupling between ferromagnetic and conduction-spin-resonance modes at a ferromagnetic-normal-metal interface. *Physical Review B*, 19(9):4382, 1979.
- [68] Mark Johnson and RH Silsbee. Coupling of electronic charge and spin at a ferromagnetic-paramagnetic metal interface. *Physical Review B*, 37(10):5312, 1988.
- [69] Ludo J Cornelissen, Kevin JH Peters, Gerrit EW Bauer, Rembert A Duine, and Bart J van Wees. Magnon spin transport driven by the magnon chemical potential in a magnetic insulator. *Physical Review B*, 94(1):014412, 2016.
- [70] Sergio M Rezende. *Fundamentals of magnonics*, volume 969. Springer, 2020.
- [71] Hiroshi Kontani, T Tanaka, DS Hirashima, K Yamada, and J Inoue. Giant intrinsic spin and orbital Hall effects in  $\text{Sr}_2\text{MO}_4$  (M= Ru, Rh, Mo). *Physical Review Letters*, 100(9):096601, 2008.
- [72] T Tanaka, Hiroshi Kontani, Masayuki Naito, T Naito, Dai S Hirashima, K Yamada, and J Inoue. Intrinsic spin Hall effect and orbital Hall effect in 4d and 5d transition metals. *Physical Review B*, 77(16):165117, 2008.
- [73] Hiroshi Kontani, T Tanaka, DS Hirashima, K Yamada, and J Inoue. Giant orbital Hall effect in transition metals: Origin of large spin and anomalous Hall effects. *Physical Review Letters*, 102(1):016601, 2009.
- [74] Dongwook Go, Daegeun Jo, Changyoung Kim, and Hyun-Woo Lee. Intrinsic spin and orbital Hall effects from orbital texture. *Physical Review Letters*, 121(8):086602, 2018.
- [75] Daegeun Jo, Dongwook Go, and Hyun-Woo Lee. Gigantic intrinsic orbital Hall effects in weakly spin-orbit coupled metals. *Physical Review B*, 98(21):214405, 2018.
- [76] MI Dyakonov and VI Perel. Current-induced spin orientation of electrons in semiconductors. *Physics Letters A*, 35(6):459–460, 1971.
- [77] Robert Karplus and JM Luttinger. Hall effect in ferromagnetics. *Physical Review*, 95(5):1154, 1954.
- [78] T Jungwirth, Qian Niu, and AH MacDonald. Anomalous Hall effect in ferromagnetic semiconductors. *Physical Review Letters*, 88(20):207208, 2002.

- [79] Jairo Sinova, Dimitrie Culcer, Qian Niu, NA Sinitsyn, T Jungwirth, and AH MacDonald. Universal intrinsic spin Hall effect. *Physical Review Letters*, 92(12):126603, 2004.
- [80] Charles Kittel, Paul McEuen, and Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*, volume 8. Wiley New York, 1976.
- [81] Neil W Ashcroft and N David Mermin. Solid state physics. *Book HRW International Editions*, 1976.
- [82] Laurens W Molenkamp, Georg Schmidt, and Gerrit EW Bauer. Rashba hamiltonian and electron transport. *Physical Review B*, 64(12):121202, 2001.
- [83] Jasprit Singh. *Modern physics for engineers*, volume 400. Wiley Online Library, 1999.
- [84] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Franck Laloë. Quantum mechanics. *Book, Wiley*, 1977.
- [85] Adeline Crépieux and Patrick Bruno. Theory of the anomalous Hall effect from the Kubo formula and the Dirac equation. *Physical Review B*, 64(1):014416, 2001.
- [86] S Maekawa and S Takahashi. 12 spin Hall effect. *Spin Current*, 17:194, 2012.
- [87] Gerald D Mahan. *Many-particle physics*. Springer Science & Business Media, 2000.
- [88] John Ågren. The Onsager reciprocity relations revisited. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, pages 1–8, 2022.
- [89] C Alden Mead. Electronic spin—orbit interaction and the molecular Aharonov—Bohm effect. *Chemical Physics*, 49(1):33–38, 1980.
- [90] Masashi Wakamatsu, Yoshio Kitadono, Liping Zou, and Pengming Zhang. The role of electron orbital angular momentum in the Aharonov-Bohm effect revisited. *Annals of Physics*, 397:259–277, 2018.
- [91] Ping Wang, Zheng Feng, Yuhe Yang, Delin Zhang, Quancheng Liu, Zedong Xu, Zhiyan Jia, Yong Wu, Guoqiang Yu, Xiaoguang Xu, et al. Inverse orbital Hall effect and orbitronic terahertz emission observed in the materials with weak spin-orbit coupling. *Quantum Materials*, 8(1):28, 2023.
- [92] Ashish Soni and Suman Kalyan Pal. Valley degree of freedom in two-dimensional van der Waals materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2022.

- [93] Di Xiao, Ming-Che Chang, and Qian Niu. Berry phase effects on electronic properties. *Reviews of Modern Physics*, 82(3):1959, 2010.
- [94] Xiaodong Xu, Wang Yao, Di Xiao, and Tony F Heinz. Spin and pseudospins in layered transition metal dichalcogenides. *Nature Physics*, 10(5):343–350, 2014.
- [95] Gustav Bihlmayer, O Rader, and Roland Winkler. Focus on the Rashba effect. *New journal of physics*, 17(5):050202, 2015.
- [96] JC Sánchez, Laurent Vila, G Desfonds, S Gambarelli, JP Attané, JM De Teresa, C Magén, and A Fert. Spin-to-charge conversion using Rashba coupling at the interface between non-magnetic materials. *Nature Communications*, 4(1):1–7, 2013.
- [97] Aurelien Manchon, Hyun Cheol Koo, Junsaku Nitta, SM Frolov, and RA Duine. New perspectives for Rashba spin–orbit coupling. *Nature Materials*, 14(9):871–882, 2015.
- [98] J-C Rojas-Sánchez, S Oyarzún, Y Fu, A Marty, C Vergnaud, S Gambarelli, Laurent Vila, M Jamet, Y Ohtsubo, A Taleb-Ibrahimi, et al. Spin to charge conversion at room temperature by spin pumping into a new type of topological insulator:  $\alpha$ -Sn films. *Physical Review Letters*, 116(9):096602, 2016.
- [99] Aurelien Manchon, Jakub Železný, Ioan M Miron, Tomáš Jungwirth, Jairo Sinova, André Thiaville, Kevin Garello, and Pietro Gambardella. Current-induced spin-orbit torques in ferromagnetic and antiferromagnetic systems. *Reviews of Modern Physics*, 91(3):035004, 2019.
- [100] Yua A Bychkov and E I Rashba. Properties of a 2D electron gas with lifted spectral degeneracy. *JETP lett*, 39(2):78, 1984.
- [101] Victor M Edelstein. Spin polarization of conduction electrons induced by electric current in two-dimensional asymmetric electron systems. *Solid State Communications*, 73(3):233–235, 1990.
- [102] John M Ziman. *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge University Press, 1972.
- [103] Alexandre Medeiros Gonçalves. Dinâmica da magnetização em sistemas spintrônicos: CoFeB/MgO e Py/Cu/Pt. *Tese de doutorado, CBPF*, 2015.
- [104] LALE Landau and Evgeny Lifshitz. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies. In *Perspectives in Theoretical Physics*, pages 51–65. Elsevier, 1992.

- [105] TL Gilbert and JM Kelly. Anomalous rotational damping in ferromagnetic sheets. In *Conf. Magnetism and Magnetic Materials, Pittsburgh, PA*, pages 253–263, 1955.
- [106] V Korenman and RE Prange. Anomalous damping of spin waves in magnetic metals. *Physical Review B*, 6(7):2769, 1972.
- [107] SM Rezende, RL Rodríguez-Suárez, MM Soares, LH Vilela-Leão, D Ley Domínguez, and A Azevedo. Enhanced spin pumping damping in Yttrium Iron Garnet/Pt bilayers. *Applied Physics Letters*, 102(1):012402, 2013.
- [108] Yaroslav Tserkovnyak, Arne Brataas, and Gerrit EW Bauer. Enhanced Gilbert damping in thin ferromagnetic films. *Physical Review Letters*, 88(11):117601, 2002.
- [109] Yaroslav Tserkovnyak, Arne Brataas, and Gerrit EW Bauer. Spin pumping and magnetization dynamics in metallic multilayers. *Physical Review B*, 66(22):224403, 2002.
- [110] Y Kajiwara, K Harii, S Takahashi, Jun-ichiro Ohe, K Uchida, M Mizuguchi, H Umezawa, H Kawai, Kazuya Ando, K Takanashi, et al. Transmission of electrical signals by spin-wave interconversion in a magnetic insulator. *Nature*, 464(7286):262, 2010.
- [111] Mathias Weiler, Matthias Althammer, Michael Schreier, Johannes Lotze, Matthias Pernpeintner, Sibylle Meyer, Hans Huebl, Rudolf Gross, Akashdeep Kamra, Jiang Xiao, et al. Experimental test of the spin mixing interface conductivity concept. *Physical Review Letters*, 111(17):176601, 2013.
- [112] Arne Brataas, Yu V Nazarov, and Gerrit EW Bauer. Finite-element theory of transport in ferromagnet–normal metal systems. *Physical Review Letters*, 84(11):2481, 2000.
- [113] Yaroslav Tserkovnyak, Arne Brataas, Gerrit EW Bauer, and Bertrand I Halperin. Nonlocal magnetization dynamics in ferromagnetic heterostructures. *Reviews of Modern Physics*, 77(4):1375, 2005.
- [114] R Meservey and PM Tedrow. Surface relaxation times of conduction-electron spins in superconductors and normal metals. *Physical Review Letters*, 41(12):805, 1978.
- [115] Gerd Bergmann. Inelastic life-time of the conduction electrons in some noble metal films. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 48:5–16, 1982.

- [116] Q Yang, P Holody, S-F Lee, LL Henry, R Loloee, PA Schroeder, WP Pratt Jr, and J Bass. Spin flip diffusion length and giant magnetoresistance at low temperatures. *Physical Review Letters*, 72(20):3274, 1994.
- [117] Félix Bertaut and Francis Forrat. Structure des ferrites ferrimagnetiques des terres rares. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences*, 242(3):382–384, 1956.
- [118] Gerhard Winkler. *Magnetic Garnets*, volume 5. Vieweg, 1981.
- [119] Wei Chung Hu, Chia Hung Kao, Feng Pu Yang, Hewijin-Christine Jiau, and Kuo-Feng Ssu. Vesta: A view-based software quality assessment model for software evolution management. In *22nd International Conference on Software Engineering and Knowledge Engineering, SEKE 2010*, pages 345–348, 2010.
- [120] AA Serga, AV Chumak, and B Hillebrands. YIG magnonics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(26):264002, 2010.
- [121] Brandon M Howe, Satoru Emori, Hyung-Min Jeon, Trevor M Oxholm, John G Jones, Krishnamurthy Mahalingam, Yan Zhuang, Nian X Sun, and Gail J Brown. Pseudomorphic Yttrium Iron Garnet thin films with low damping and inhomogeneous linewidth broadening. *Ieee Magnetics Letters*, 6:1–4, 2015.
- [122] Sergey A Manuilov, Rickard Fors, SI Khartsev, and Alexander M Grishin. Submicron  $Y_3Fe_5O_{12}$  film magnetostatic wave band pass filters. *Journal of Applied Physics*, 105(3):033917, 2009.
- [123] Tao Liu, Houchen Chang, Vincent Vlaminc, Yiyan Sun, Michael Kabatek, Axel Hoffmann, Longjiang Deng, and Mingzhong Wu. Ferromagnetic resonance of sputtered Yttrium Iron Garnet nanometer films. *Journal of Applied Physics*, 115(17):17A501, 2014.
- [124] Phuoc Cao Van, Srivathsava Surabhi, Viet Dongquoc, Rambabu Kuchi, Soon-Gil Yoon, and Jong-Ryul Jeong. Effect of annealing temperature on surface morphology and ultralow ferromagnetic resonance linewidth of Yttrium Iron Garnet thin film grown by rf sputtering. *Applied Surface Science*, 435:377–383, 2018.
- [125] Christoph Hauser, Tim Richter, Nico Homonnay, Christian Eisenschmidt, Mohammad Qaid, Hakan Deniz, Dietrich Hesse, Maciej Sawicki, Stefan G Ebbinghaus, and Georg Schmidt. Yttrium Iron Garnet thin films with very low damping obtained by recrystallization of amorphous material. *Scientific Reports*, 6:20827, 2016.

- [126] Shaozhen Li, Wei Zhang, Junjia Ding, John E Pearson, Valentine Novosad, and Axel Hoffmann. Epitaxial patterning of nanometer-thick  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  films with low magnetic damping. *Nanoscale*, 8(1):388–394, 2016.
- [127] Houchen Chang, Peng Li, Wei Zhang, Tao Liu, Axel Hoffmann, Longjiang Deng, and Mingzhong Wu. Nanometer-thick Yttrium Iron Garnet films with extremely low damping. *IEEE Magnetics Letters*, 5:1–4, 2014.
- [128] Yiyang Sun, Young-Yeal Song, Houchen Chang, Michael Kabatek, Michael Jantz, William Schneider, Mingzhong Wu, Helmut Schultheiss, and Axel Hoffmann. Growth and ferromagnetic resonance properties of nanometer-thick Yttrium Iron Garnet films. *Applied Physics Letters*, 101(15):152405, 2012.
- [129] Jinjun Ding, Tao Liu, Houchen Chang, and Mingzhong Wu. Sputtering growth of low-damping Yttrium-Iron-Garnet thin films. *IEEE Magnetics Letters*, 11:1–5, 2020.
- [130] Young-Min Kang, Sung-Hun Wee, Seong-Il Baik, Seong-Gi Min, Seong-Cho Yu, Seung-Hyun Moon, Young-Woon Kim, and Sang-Im Yoo. Magnetic properties of YIG ( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ) thin films prepared by the post annealing of amorphous films deposited by rf-magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, 97(10):10A319, 2005.
- [131] Rodrigo Torrão. Estudo da dinâmica de magnetização em sistemas FM/NM para aplicações em spintrônica. *Dissertação de Mestrado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas*, 2019.
- [132] R Torrão, OC Alves, BS Archanjo, LC Sampaio, and F Garcia. Reproducible low Gilbert damping Yttrium Iron Garnet by magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds*, 923:166300, 2022.
- [133] Georg Schmidt, Christoph Hauser, Philip Trempler, Maximilian Paleschke, and Evangelos Th Papaioannou. Ultra thin films of Yttrium Iron Garnet with very low damping: A review. *Physica Status Solidi (b)*, 257(7):1900644, 2020.
- [134] RF Frindt and AD Yoffe. Physical properties of layer structures: optical properties and photoconductivity of thin crystals of molybdenum disulphide. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 273(1352):69–83, 1963.
- [135] JI A Wilson and AD Yoffe. The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties. *Advances in Physics*, 18(73):193–335, 1969.

- [136] YJ Zhang, M Yoshida, R Suzuki, and Y Iwasa. 2D crystals of transition metal dichalcogenide and their iontronic functionalities. *2D Materials*, 2(4):044004, 2015.
- [137] Zhong Lin, Bruno R Carvalho, Ethan Kahn, Ruitao Lv, Rahul Rao, Humberto Terrones, Marcos A Pimenta, and Mauricio Terrones. Defect engineering of two-dimensional transition metal dichalcogenides. *2D Materials*, 3(2):022002, 2016.
- [138] Damien Voiry, Aditya Mohite, and Manish Chhowalla. Phase engineering of transition metal dichalcogenides. *Chemical Society Reviews*, 44(9):2702–2712, 2015.
- [139] Jenaina Ribeiro-Soares, RM Almeida, Eduardo B Barros, Paulo T Araujo, Mildred S Dresselhaus, Luiz G Cançado, and Ado Jorio. Group theory analysis of phonons in two-dimensional transition metal dichalcogenides. *Physical Review B*, 90(11):115438, 2014.
- [140] Gui-Bin Liu, Di Xiao, Yugui Yao, Xiaodong Xu, and Wang Yao. Electronic structures and theoretical modelling of two-dimensional group-vib transition metal dichalcogenides. *Chemical Society Reviews*, 44(9):2643–2663, 2015.
- [141] Alejandro Molina-Sanchez and Ludger Wirtz. Phonons in single-layer and few-layer MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 84(15):155413, 2011.
- [142] Weijie Zhao, Ricardo Mendes Ribeiro, and Goki Eda. Electronic structure and optical signatures of semiconducting transition metal dichalcogenide nanosheets. *Accounts of Chemical Research*, 48(1):91–99, 2015.
- [143] Chung-Huai Chang, Xiaofeng Fan, Shi-Hsin Lin, and Jer-Lai Kuo. Orbital analysis of electronic structure and phonon dispersion in MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub> monolayers under strain. *Physical Review B*, 88(19):195420, 2013.
- [144] Yajing Sun, Dong Wang, and Zhigang Shuai. Indirect-to-direct band gap crossover in few-layer transition metal dichalcogenides: a theoretical prediction. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(38):21866–21870, 2016.
- [145] Rafael Roldán, Jose A Silva-Guillén, M Pilar López-Sancho, Francisco Guinea, Emmanuele Cappelluti, and Pablo Ordejón. Electronic properties of single-layer and multilayer transition metal dichalcogenides MX<sub>2</sub> (M= Mo, W and X= S, Se). *Annalen der Physik*, 526(9-10):347–357, 2014.
- [146] Eugene S Kadantsev and Pawel Hawrylak. Electronic structure of a single MoS<sub>2</sub> monolayer. *Solid State Communications*, 152(10):909–913, 2012.

- [147] Ashok Kumar and PK Ahluwalia. Electronic structure of transition metal dichalcogenides monolayers 1H-MX<sub>2</sub> (M= Mo, W; X= S, Se, Te) from ab-initio theory: new direct band gap semiconductors. *The European Physical Journal B*, 85:1–7, 2012.
- [148] Wen Huang, Xin Luo, Chee Kwan Gan, Su Ying Quek, and Gengchiao Liang. Theoretical study of thermoelectric properties of few-layer MoS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(22):10866–10874, 2014.
- [149] Yi Ding, Yanli Wang, Jun Ni, Lin Shi, Siqi Shi, and Weihua Tang. First principles study of structural, vibrational and electronic properties of graphene-like MX<sub>2</sub> (M= Mo, Nb, W, Ta; X= S, Se, Te) monolayers. *Physica B: Condensed Matter*, 406(11):2254–2260, 2011.
- [150] Ashwin Ramasubramaniam. Large excitonic effects in monolayers of molybdenum and tungsten dichalcogenides. *Physical Review B*, 86(11):115409, 2012.
- [151] Jason K Ellis, Melissa J Lucero, and Gustavo E Scuseria. The indirect to direct band gap transition in multilayered MoS<sub>2</sub> as predicted by screened hybrid density functional theory. *Applied physics letters*, 99(26), 2011.
- [152] Ferdows Zahid, Lei Liu, Yu Zhu, Jian Wang, and Hong Guo. A generic tight-binding model for monolayer, bilayer and bulk MoS<sub>2</sub>. *Aip Advances*, 3(5), 2013.
- [153] Tawinan Cheiwchanchamnangij and Walter RL Lambrecht. Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk MoS<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 85(20):205302, 2012.
- [154] Alejandro Molina-Sánchez, Davide Sangalli, Kerstin Hummer, Andrea Marini, and Ludger Wirtz. Effect of spin-orbit interaction on the optical spectra of single-layer, double-layer, and bulk MoS<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 88(4):045412, 2013.
- [155] H Sahin, Sefaattin Tongay, S Horzum, W Fan, J Zhou, J Li, J Wu, and FM Peeters. Anomalous Raman spectra and thickness-dependent electronic properties of WSe<sub>2</sub>. *Physical Review B*, 87(16):165409, 2013.
- [156] T Eknapakul, PDC King, M Asakawa, P Buaphet, R-H He, S-K Mo, H Takagi, KM Shen, F Baumberger, T Sasagawa, et al. Electronic structure of a quasi-freestanding MoS<sub>2</sub> monolayer. *Nano Letters*, 14(3):1312–1316, 2014.
- [157] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F Heinz. Atomically thin MoS<sub>2</sub>: a new direct-gap semiconductor. *Physical Review Letters*, 105(13):136805, 2010.

- [158] John P Perdew. Density functional theory and the band gap problem. *International Journal of Quantum Chemistry*, 28(S19):497–523, 1985.
- [159] Goki Eda and Stefan A Maier. Two-dimensional crystals: managing light for optoelectronics. *ACS Nano*, 7(7):5660–5665, 2013.
- [160] Diana Y Qiu, Felipe H Da Jornada, and Steven G Louie. Optical spectrum of MoS<sub>2</sub>: many-body effects and diversity of exciton states. *Physical Review Letters*, 111(21):216805, 2013.
- [161] Marcos A Pimenta, Elena Del Corro, Bruno R Carvalho, Cristiano Fantini, and Leandro M Malard. Comparative study of Raman spectroscopy in graphene and MoS<sub>2</sub>-type transition metal dichalcogenides. *Accounts of Chemical Research*, 48(1):41–47, 2015.
- [162] H Terrones, E Del Corro, S Feng, JM Poumirol, D Rhodes, D Smirnov, NR Pradhan, Z Lin, MAT Nguyen, AL Elías, et al. New first order Raman-active modes in few layered transition metal dichalcogenides. *Scientific Reports*, 4(1):4215, 2014.
- [163] Yue Niu, Sergio Gonzalez-Abad, Riccardo Frisenda, Philipp Marauhn, Matthias Drüppel, Patricia Gant, Robert Schmidt, Najme S Taghavi, David Barcons, Aday J Molina-Mendoza, et al. Thickness-dependent differential reflectance spectra of monolayer and few-layer MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>. *Nanomaterials*, 8(9):725, 2018.
- [164] Gábor Zsolt Magda, János Pető, Gergely Dobrik, Chanyong Hwang, László P Biró, and Levente Tapasztó. Exfoliation of large-area transition metal chalcogenide single layers. *Scientific Reports*, 5(1):14714, 2015.
- [165] Xiaoping Hong, Jonghwan Kim, Su-Fei Shi, Yu Zhang, Chenhao Jin, Yinghui Sun, Sefaattin Tongay, Junqiao Wu, Yanfeng Zhang, and Feng Wang. Ultrafast charge transfer in atomically thin MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> heterostructures. *Nature nanotechnology*, 9(9):682–686, 2014.
- [166] Syed Hamza Safeer Gardezi. *Transition-Metal Dichalcogenides: From Synthesis to Electro-Optical Properties*. PhD thesis, PUC-Rio, 2020.
- [167] Yumeng Shi, Henan Li, and Lain-Jong Li. Recent advances in controlled synthesis of two-dimensional transition metal dichalcogenides via vapour deposition techniques. *Chemical Society Reviews*, 44(9):2744–2756, 2015.

- [168] Bolutife Olofinjana, Gabriel Egharevba, Bidini Taleatu, Olumide Akinwunmi, Ezekiel Oladele Ajayi, et al. MOCVD of molybdenum sulphide thin film via single solid source precursor bis-(morpholinodithioato-s, s')-mo. *Journal of Modern Physics*, 2(05):341, 2011.
- [169] Jung Joon Pyeon, Soo Hyun Kim, Doo Seok Jeong, Seung-Hyub Baek, Chong-Yun Kang, Jin-Sang Kim, and Seong Keun Kim. Wafer-scale growth of MoS<sub>2</sub> thin films by atomic layer deposition. *Nanoscale*, 8(20):10792–10798, 2016.
- [170] Jian Gao, Baichang Li, Jiawei Tan, Phil Chow, Toh-Ming Lu, and Nikhil Koratkar. Aging of transition metal dichalcogenide monolayers. *ACS Nano*, 10(2):2628–2635, 2016.
- [171] Syed Hamza Safeer, Marcus VO Moutinho, Arthur RJ Barreto, Braulio Soares Archanjo, Omar Ginoble Pandoli, Marco Cremona, Marcelo Eduardo Huguenin Maia da Costa, Fernando Lazaro Freire, and Victor Carozo. Sodium-mediated low-temperature synthesis of monolayers of molybdenum disulfide for nanoscale optoelectronic devices. *ACS Applied Nano Materials*, 4(4):4172–4180, 2021.
- [172] Syed Hamza Safeer, Thiago L Vasconcelos, Bruno S Oliveira, Braulio Soares Archanjo, Michael Nazarkovsky, Cecilia Vilani, Fernando Lazaro Freire, and Victor Carozo. Etching-free transfer and nanoimaging of CVD-Grown MoS<sub>2</sub> monolayers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(38):21011–21017, 2021.
- [173] Sang A Han, Ahrum Sohn, and Sang-Woo Kim. Recent advanced in energy harvesting and storage applications with two-dimensional layered materials. *FlatChem*, 6:37–47, 2017.
- [174] Yu-Chuan Lin, Wenjing Zhang, Jing-Kai Huang, Keng-Ku Liu, Yi-Hsien Lee, Chi-Te Liang, Chih-Wei Chu, and Lain-Jong Li. Wafer-scale MoS<sub>2</sub> thin layers prepared by moo 3 sulfurization. *Nanoscale*, 4(20):6637–6641, 2012.
- [175] Xinsheng Wang, Hongbin Feng, Yongmin Wu, and Liying Jiao. Controlled synthesis of highly crystalline MoS<sub>2</sub> flakes by chemical vapor deposition. *Journal of the American Chemical Society*, 135(14):5304–5307, 2013.
- [176] Jingxue Yu, Jie Li, Wenfeng Zhang, and Haixin Chang. Synthesis of high quality two-dimensional materials via chemical vapor deposition. *Chemical science*, 6(12):6705–6716, 2015.

- [177] Desirée L Plata, A John Hart, Christopher M Reddy, and Philip M Gschwend. Early evaluation of potential environmental impacts of carbon nanotube synthesis by chemical vapor deposition. *Environmental Science & Technology*, 43(21):8367–8373, 2009.
- [178] Ting Kang, Tsz Wing Tang, Baojun Pan, Hongwei Liu, Kenan Zhang, and Zhengtang Luo. Strategies for controlled growth of transition metal dichalcogenides by chemical vapor deposition for integrated electronics. *ACS Materials Au*, 2(6):665–685, 2022.
- [179] Henrik Pedersen, Seán T Barry, and Jonas Sundqvist. Green CVD—toward a sustainable philosophy for thin film deposition by chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 39(5):051001, 2021.
- [180] Siya Zhu and Qian Wang. A simple method for understanding the triangular growth patterns of transition metal dichalcogenide sheets. *AIP Advances*, 5(10), 2015.
- [181] Dan Cao, Tao Shen, Pei Liang, Xiaoshuang Chen, and Haibo Shu. Role of chemical potential in flake shape and edge properties of monolayer MoS<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(8):4294–4301, 2015.
- [182] MV Bollinger, JV Lauritsen, Karsten Wedel Jacobsen, Jens Kehlet Nørskov, S Helveg, and Flemming Besenbacher. One-dimensional metallic edge states in MoS<sub>2</sub>. *Physical Review Letters*, 87(19):196803, 2001.
- [183] Yafei Li, Zhen Zhou, Shengbai Zhang, and Zhongfang Chen. MoS<sub>2</sub> nanoribbons: high stability and unusual electronic and magnetic properties. *Journal of the American Chemical Society*, 130(49):16739–16744, 2008.
- [184] Hui Pan and Yong-Wei Zhang. Edge-dependent structural, electronic and magnetic properties of MoS<sub>2</sub> nanoribbons. *Journal of Materials Chemistry*, 22(15):7280–7290, 2012.
- [185] Chendong Zhang, Amber Johnson, Chang-Lung Hsu, Lain-Jong Li, and Chih-Kang Shih. Direct imaging of band profile in single layer MoS<sub>2</sub> on graphite: quasiparticle energy gap, metallic edge states, and edge band bending. *Nano Letters*, 14(5):2443–2447, 2014.
- [186] Di Wu, Xiao Li, Lan Luan, Xiaoyu Wu, Wei Li, Maruthi N Yogeesh, Rudresh Ghosh, Zhaodong Chu, Deji Akinwande, Qian Niu, et al. Uncovering edge states and electrical inhomogeneity in MoS<sub>2</sub> field-effect transistors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(31):8583–8588, 2016.

- [187] Cheng Cheng, Martin Collet, Juan-Carlos Rojas Sánchez, Viktoria Ivanovskaya, Bruno Dlubak, Pierre Seneor, Albert Fert, Hyun Kim, Gang Hee Han, Young Hee Lee, et al. Spin to charge conversion in MoS<sub>2</sub> monolayer with spin pumping. *arXiv preprint arXiv:1510.03451*, 2015.
- [188] Wei Zhang, Joseph Sklenar, Bo Hsu, Wanjun Jiang, Matthias B Jungfleisch, Jiao Xiao, Frank Y Fradin, Yaohua Liu, John E Pearson, John B Ketterson, et al. Research update: Spin transfer torques in permalloy on monolayer MoS<sub>2</sub>. *APL Materials*, 4(3):032302, 2016.
- [189] Rajni Bansal, Akash Kumar, Niru Chowdhury, Naveen Sisodia, Arun Barvat, Anjana Dogra, Prabir Pal, and PK Muduli. Extrinsic spin-orbit coupling induced enhanced spin pumping in few-layer MoS<sub>2</sub>/Py. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 476:337–341, 2019.
- [190] Sajid Husain, Abhishek Kumar, Prabhat Kumar, Ankit Kumar, Vineet Barwal, Nilamani Behera, Sudhanshu Choudhary, Peter Svedlindh, and Sujeet Chaudhary. Spin pumping in the Heusler alloy Co<sub>2</sub>FeAl/MoS<sub>2</sub> heterostructure: Ferromagnetic resonance experiment and theory. *Physical Review B*, 98(18):180404, 2018.
- [191] Soumyarup Hait, Nanhe Kumar Gupta, Nikita Sharma, Lalit Pandey, Nakul Kumar, Vineet Barwal, Prabhat Kumar, and Sujeet Chaudhary. Spin pumping in nanolayers of WS<sub>2</sub>/Co<sub>2</sub>FeAl heterostructures: Large spin mixing conductance and spin transparency. *Journal of Applied Physics*, 132(13):133901, 2022.
- [192] JBS Mendes, A Aparecido-Ferreira, J Holanda, A Azevedo, and SM Rezende. Efficient spin to charge current conversion in the 2D semiconductor mos<sub>2</sub> by spin pumping from Yttrium Iron Garnet. *Applied Physics Letters*, 112(24):242407, 2018.
- [193] JBS Mendes, O Alves Santos, LM Meireles, RG Lacerda, LH Vilela-Leão, FLA Machado, RL Rodríguez-Suárez, A Azevedo, and SM Rezende. Spin-current to charge-current conversion and magnetoresistance in a hybrid structure of graphene and Yttrium Iron Garnet. *Physical Review Letters*, 115(22):226601, 2015.
- [194] Luis M Canonico, Tarik P Cysne, Alejandro Molina-Sanchez, RB Muniz, and Tatiana G Rappoport. Orbital Hall insulating phase in transition metal dichalcogenide monolayers. *Physical Review B*, 101(16):161409, 2020.
- [195] Vanessa Sih, RC Myers, YK Kato, WH Lau, AC Gossard, and DD Awschalom. Spatial imaging of the spin Hall effect and current-induced polarization in two-dimensional electron gases. *Nature physics*, 1(1):31–35, 2005.

- [196] OMJ Van't Erve, AT Hanbicki, KM McCreary, CH Li, and BT Jonker. Optical detection of spin Hall effect in metals. *Applied Physics Letters*, 104(17), 2014.
- [197] Patricia Riego, Saül Vélez, Juan M Gomez-Perez, Jon Ander Arregi, Luis E Hueso, Felix Casanova, and Andreas Berger. Absence of detectable current-induced magneto-optical Kerr effects in Pt, Ta, and W. *Applied Physics Letters*, 109(17), 2016.
- [198] Yudan Su, Hua Wang, Jie Li, Chuanshan Tian, Ruqian Wu, Xiaofeng Jin, and YR Shen. Absence of detectable MOKE signals from spin Hall effect in metals. *Applied Physics Letters*, 110(4):042401, 2017.
- [199] Christian Stamm, Christoph Murer, Marco Berritta, Junxiao Feng, Mihai Gabureac, Peter M Oppeneer, and Pietro Gambardella. Magneto-optical detection of the spin Hall effect in Pt and W thin films. *Physical Review Letters*, 119(8):087203, 2017.
- [200] Edurne Sagasta, Yasutomo Omori, Miren Isasa, Martin Gradhand, Luis E Hueso, Yasuhiro Niimi, YoshiChika Otani, and Fèlix Casanova. Tuning the spin Hall effect of Pt from the moderately dirty to the superclean regime. *Physical Review B*, 94(6):060412, 2016.
- [201] Yasuhiro Niimi, Dahai Wei, Hiroshi Idzuchi, Taro Wakamura, Takeo Kato, and YoshiChika Otani. Experimental verification of comparability between spin-orbit and spin-diffusion lengths. *Physical Review Letters*, 110(1):016805, 2013.
- [202] Yang Liu, Jean Besbas, Yi Wang, Pan He, Mengji Chen, Dapeng Zhu, Yang Wu, Jong Min Lee, Lan Wang, Jisoo Moon, et al. Direct visualization of current-induced spin accumulation in topological insulators. *Nature Communications*, 9(1):1–6, 2018.
- [203] Sandra Ruiz-Gómez, Rubén Guerrero, Muhammad W Khaliq, Claudia Fernández-González, Jordi Prat, Andrés Valera, Simone Finizio, Paolo Perna, Julio Camarero, Lucas Pérez, et al. Direct X-ray detection of the spin Hall effect in CuBi. *Physical Review X*, 12(3):031032, 2022.
- [204] Sandra Ruiz-Gómez, Aída Serrano, Rubén Guerrero, Manuel Munoz, Irene Lucas, Michael Foerster, Lucia Aballe, José F Marco, Mario Amado, Lauren McKenzie-Sell, et al. Highly Bi-doped Cu thin films with large spin-mixing conductance. *APL Materials*, 6(10), 2018.
- [205] Ganesh Gurjar, Vinay Sharma, Satyabrata Patnaik, and Bijoy K Kuanr. Control of magnetization dynamics by substrate orientation in YIG thin films. *Materials Research Express*, 8(6):066401, 2021.

- [206] T. J. Wieting and J. L. Verble. Infrared and Raman studies of long-wavelength optical phonons in hexagonal MoS<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 3(12):4286–4292, 1971.
- [207] Shaoqing Xiao, Peng Xiao, Xuecheng Zhang, Dawei Yan, Xiaofeng Gu, Fang Qin, Zhenhua Ni, Zhao Jun Han, and Kostya Ken Ostrikov. Atomic-layer soft plasma etching of MoS<sub>2</sub>. *Sci. Rep.*, 6(December 2015):1–8, 2016.
- [208] Xin Zhang, Xiao Fen Qiao, Wei Shi, Jiang Bin Wu, De Sheng Jiang, and Ping Heng Tan. Phonon and Raman scattering of two-dimensional transition metal dichalcogenides from monolayer, multilayer to bulk material. *Chem. Soc. Rev.*, 44(9):2757–2785, 2015.
- [209] Kin Fai Mak, Changgu Lee, James Hone, Jie Shan, and Tony F. Heinz. Atomically thin MoS<sub>2</sub>: A new direct-gap semiconductor. *Phys. Rev. Lett.*, 105(13):2–5, 2010.
- [210] Andrea Splendiani, Liang Sun, Yuanbo Zhang, Tianshu Li, Jonghwan Kim, Chi Yung Chim, Giulia Galli, and Feng Wang. Emerging photoluminescence in monolayer MoS<sub>2</sub>. *Nano Lett.*, 10(4):1271–1275, 2010.
- [211] Yajing Sun, Dong Wang, and Zhigang Shuai. Indirect-to-Direct Band Gap Crossover in Few-Layer Transition Metal Dichalcogenides: A Theoretical Prediction. *J. Phys. Chem. C*, 120(38):21866–21870, 2016.
- [212] H. Terrones, E. Del Corro, S. Feng, J. M. Poumirol, D. Rhodes, D. Smirnov, N. R. Pradhan, Z. Lin, M. A.T. Nguyen, A. L. Elías, T. E. Mallouk, L. Balicas, M. A. Pimenta, and M. Terrones. New First Order Raman-active Modes in Few Layered Transition Metal Dichalcogenides. *Sci. Rep.*, 4:1–9, 2014.
- [213] Ning Zhang, Tahir Khan, Haomin Guo, Shaoshuai Shi, Wei Zhong, and Weiwei Zhang. Functionally graded materials: an overview of stability, buckling, and free vibration analysis. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2019:1354150, 2019.
- [214] Philipp Tonndorf, Robert Schmidt, Philipp Böttger, Xiao Zhang, Janna Börner, Andreas Liebig, Manfred Albrecht, Christian Kloc, Ovidiu Gordan, Dietrich RT Zahn, et al. Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>. *Optics express*, 21(4):4908–4916, 2013.
- [215] Chunhui Du, Hailong Wang, P Chris Hammel, and Fengyuan Yang. Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> spin pumping for quantitative understanding of pure spin transport and spin Hall effect in a broad range of materials. *Journal of Applied Physics*, 117(17):172603, 2015.

- [216] Sajid Husain, Sreya Pal, Xin Chen, Prabhat Kumar, Ankit Kumar, Amrit Kumar Mondal, Nilamani Behera, Nanhe Kumar Gupta, Soumyarup Hait, Rahul Gupta, et al. Large Dzyaloshinskii-Moriya interaction and atomic layer thickness dependence in a ferromagnet-WS<sub>2</sub> heterostructure. *Physical Review B*, 105(6):064422, 2022.
- [217] Congli He, Armin Razavi, Jinwu Wei, Hongjun Xu, Guoqiang Yu, Kin L Wong, Hao Wu, Shipeng Shen, Qingqiang Chen, Zhongming Zeng, et al. Interfacial spin transmission and spin-orbit torques in as-grown and annealed W/Co<sub>2</sub>FeAl/MgO multilayers. *Applied Physics Letters*, 117(17):172406, 2020.
- [218] Wei Zhang, Matthias B Jungfleisch, Wanjun Jiang, John E Pearson, and Axel Hoffmann. Spin pumping and inverse Rashba-Edelstein effect in NiFe/Ag/Bi and NiFe/Ag/Sb. *Journal of Applied Physics*, 117(17):17C727, 2015.
- [219] Hanshen Tsai, Shutaro Karube, Kouta Kondou, Naoya Yamaguchi, Fumiyuki Ishii, and Yoshichika Otani. Clear variation of spin splitting by changing electron distribution at non-magnetic metal/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces. *Scientific Reports*, 8(1):5564, 2018.
- [220] Sayantika Bhowal and Sashi Satpathy. Intrinsic orbital and spin Hall effects in monolayer transition metal dichalcogenides. *Physical Review B*, 102(3):035409, 2020.
- [221] R Tyer, G Van der Laan, WM Temmerman, Z Szotek, and H Ebert. Systematic theoretical study of the spin and orbital magnetic moments of 4 d and 5 d interfaces with Fe films. *Physical Review B*, 67(10):104409, 2003.
- [222] Carl T Boone, Justin M Shaw, Hans T Nembach, and Thomas J Silva. Spin-scattering rates in metallic thin films measured by ferromagnetic resonance damping enhanced by spin-pumping. *Journal of Applied Physics*, 117(22), 2015.
- [223] MB Jungfleisch, AV Chumak, A Kehlberger, V Lauer, DH Kim, MC Onbasli, CA Ross, M Kläui, and B Hillebrands. Thickness and power dependence of the spin-pumping effect in Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/Pt heterostructures measured by the inverse spin Hall effect. *Physical Review B*, 91(13):134407, 2015.
- [224] Markus Haertinger, Christian H Back, Johannes Lotze, Mathias Weiler, Stephan Geprägs, Hans Huebl, Sebastian TB Gönnerwein, and Georg Woltersdorf. Spin pumping in YIG/Pt bilayers as a function of layer thickness. *Physical Review B*, 92(5):054437, 2015.

- [225] Vincent Vlamincq, John E Pearson, Sam D Bader, and Axel Hoffmann. Dependence of spin-pumping spin Hall effect measurements on layer thicknesses and stacking order. *Physical Review B*, 88(6):064414, 2013.
- [226] Vincent Castel, Nynke Vlietstra, J Ben Youssef, and Bart J van Wees. Platinum thickness dependence of the inverse spin-Hall voltage from spin pumping in a hybrid Yttrium Iron Garnet/platinum system. *Applied Physics Letters*, 101(13), 2012.
- [227] E Santos, JE Abrão, Dongwook Go, LK de Assis, Yuriy Mokrousov, JBS Mendes, and A Azevedo. Inverse orbital torque via spin-orbital intertwined states. *Physical Review Applied*, 19(1):014069, 2023.
- [228] Igor Lyalin, Sanaz Alikhah, Marco Berritta, Peter M Oppeneer, and Roland K Kawakami. Magneto-optical detection of the orbital Hall effect in chromium. *arXiv preprint arXiv:2306.10673*, 2023.
- [229] Livio Ciorciaro, Tomasz Smolenski, Ivan Morera, Natasha Kiper, Sarah Hiestand, Martin Kroner, Yang Zhang, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Eugene Demler, et al. Kinetic magnetism in triangular Moiré materials. *arXiv preprint arXiv:2305.02150*, 2023.
- [230] Dmitriui Aleksandrovich Varshalovich, Khersonskii Moskalev, Anatolij Nikolaevic, and Valerii Kel'manovich. *Quantum theory of angular momentum*. World Scientific, 1988.
- [231] Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu, and Frank Laloe. Quantum mechanics, volume 1. *Quantum Mechanics*, 1:898, 1986.
- [232] Jun John Sakurai and Eugene D Commins. Modern quantum mechanics, revised edition, 1995.
- [233] Anthony Joseph. Self-adjoint ladder operators (i). *Reviews of Modern Physics*, 39(4):829, 1967.
- [234] Erwin Schrödinger. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. *Physical Review*, 28(6):1049, 1926.
- [235] Willard Miller Jr. Symmetry and separation of variables. *Book*, 1977.
- [236] PC McCarthy, JE Sayre, and BLR Shawyer. Generalized Legendre polynomials. *Journal of mathematical analysis and applications*, 177(2):530–537, 1993.

- 
- [237] M Gradhand, DV Fedorov, Falko Pientka, P Zahn, I Mertig, and BL Györfy. First-principle calculations of the Berry curvature of bloch states for charge and spin transport of electrons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(21):213202, 2012.
- [238] J Lustikova, Y Shiomi, Z Qiu, T Kikkawa, R Iguchi, K Uchida, and E Saitoh. Spin current generation from sputtered  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  films. *Journal of Applied Physics*, 116(15):153902, 2014.
- [239] Z Qiu, Kazuya Ando, K Uchida, Y Kajiwara, R Takahashi, H Nakayama, T An, Y Fujikawa, and E Saitoh. Spin mixing conductance at a well-controlled platinum/Yttrium Iron Garnet interface. *Applied Physics Letters*, 103(9):092404, 2013.

