

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia**  
**Programa de Pós-Graduação em Física**

**RAPHAEL GARCIA MORAES DA FONSECA**

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS EM FILMES FINOS DE MoS<sub>2</sub> PRODUZIDOS  
PELO MÉTODO DE ESFOLIAÇÃO EM SOLVENTE**

**SÃO CARLOS**  
**SETEMBRO DE 2020**

**RAPHAEL GARCIA MORAES DA FONSECA**

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS EM FILMES FINOS DE MoS<sub>2</sub> PRODUZIDOS  
PELO MÉTODO DE ESFOLIAÇÃO EM SOLVENTE**

Tese de doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências – Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Adilson J. A. De Oliveira

**SÃO CARLOS**  
**SETEMBRO de 2020**

Garcia Moraes da Fonseca, Raphael

Propriedades magnéticas em filmes finos de MoS<sub>2</sub>  
produzidos pelo método de esfoliação em solvente /  
Raphael Garcia Moraes da Fonseca -- 2020.  
120f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos,  
campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Adilson Jesus Aparecido de Oliveira  
Banca Examinadora: Yara Galvão Gobato, Matheus Paes  
Lima, Pedro Schio de Noronha Muniz, José Varalda  
Bibliografia

1. Anisotropia magnética. 2. Material bidimensional. 3.  
Estrutura de van der waals. I. Garcia Moraes da  
Fonseca, Raphael. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática  
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Ronildo Santos Prado - CRB/8 7325



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Física

---

### Folha de Aprovação

---

Defesa de Tese de Doutorado do candidato Raphael Garcia Moraes da Fonseca, realizada em 28/09/2020.

#### Comissão Julgadora:

  
Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira (UFSCar)

  
Profa. Dra. Yara Galvão Gobato (UFSCar)

  
Prof. Dr. Matheus Paes Lima (UFSCar)

  
Prof. Dr. Pedro Schito de Noronha Muniz (LNLS)

  
Prof. Dr. José Varalda (UFPR)

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

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Física.

## **DEDICATÓRIA**

A minha mãe Doralice Garcia expresso gratidão imensa por ser sábia, virtuosa e guerreira. E meu pai David Moraes Da Fonseca por ter sido batalhador, enquanto estive entre nós. Foram muitos os ensinamentos que me passaram e pelos quais estarei eternamente grato. Se hoje, sou quem sou, é porque tive o prazer de tê-los como exemplo de pais.

“HONRA, GLÓRIA E GUERRA”

(AYER, DAVID, *FURY* (“CORACÕES DE FERRO”), 2014.)

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a minha família por todo apoio, incentivo, amor e conselhos que me foram dados ao longo da minha vida acadêmica. Vocês foram essenciais para essa realização.

A todos os meus amigos do Departamento de Física da UFSCar pelo companheirismo, com quem compartilhei, conversas, conselhos, enfim, por mostrar e exercer o real significado da palavra amizade.

Aos amigos e colegas de turma de doutorado que me ajudaram nas mais diversas situações e divertida convivência de sala Alberto, José Carlos, Lincoln, Marlon, Danusa, Korvally, Vinicius, Ítalo, Elijah, Leonardo, Lázaro, Hugo, Ricardo, Aloadir, David e em especial a Maria Helena pelo apoio, amizade, discussões e divertimentos durante estes quatro anos, pelo profissionalismo e pela dedicação ao grupo.

A todos aqueles cujo trabalho tornaram possível este trabalho: técnicos de todos os laboratórios e da criogenia, secretárias e auxiliares, o meu sincero muito obrigado.

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido De Oliveira pela orientação neste projeto, pelo aprendizado adquirido através das discussões e experimentos e pela amizade ao longo de todos estes anos.

A todos os professores do Departamento de Física da UFSCar, em especial ao Prof. Dr. Paulo Cesar De Camargo por toda a colaboração, profissionalismo, por sempre atenderem as minhas dúvidas e problemas.

E, por fim, ao Prof. Dr. Edson Roberto Leite por ter concedido toda infraestrutura do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC). A Rebecca, pois foi quem me deu o primeiro apoio na produção e caracterizações morfológicas e estruturais das amostras. Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro pela colaboração nas medidas de Espectroscopia de Fótons Elétrons Excitados por raios

X (XPS). A Prof. Dra. Yara Galvão Gobato pelo apoio nas medidas de Fotoluminescência (PL). A Gabriela pela ajuda na realização das medidas de PL.

As instituições CAPES pelo apoio financeiro, CNPq e FAPESP pelo financiamento dos diversos equipamentos utilizados nesta tese. Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados filmes finos de dissulfeto de molibdênio denominados 2D ( $\text{MoS}_2$ ), preparados em diferentes temperaturas (15, 25, 30 e 45 °C) pelo método de esfoliação em solvente. Este processo possibilitou alterações na morfologia e na estrutura da rede cristalina que afetaram diretamente as propriedades magnéticas destes filmes, em especial a anisotropia magnética. As amostras foram caracterizadas morfológicamente e estruturalmente pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e de Alta Resolução (METAR), Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Fótons Elétrons Excitados por raios X (XPS). As propriedades magnéticas foram investigadas pela técnica de Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV), utilizando-se um magnetômetro com sensor SQUID. Os nossos resultados mostraram que a origem das mudanças nas propriedades magnéticas são devidas a diversos defeitos de vacâncias de átomos encontrados nos filmes preparados. Foi proposto um modelo de Hubbard modificado para ajustar os dados magnéticos a partir de parâmetros mensuráveis, associados aos elétrons ancorados nos defeitos de vacâncias das amostras de filmes finos de  $\text{MoS}_2$ . As mudanças na anisotropia magnética das amostras foram investigadas em função do campo magnético externo aplicado em diferentes direções e os resultados foram discutidos em termos do balanço energético das interações do spin-órbita e do momento angular orbital eletrônico com o campo cristalino dos defeitos de vacâncias localizados na borda em zigzag dos filmes de poucas camadas do  $\text{MoS}_2$ .

**Palavras-chave:** anisotropia magnética, material bidimensional, estrutura de van der Waals e  $\text{MoS}_2$ .

## ABSTRACT

In this work, thin films of molybdenum disulfide 2D ( $\text{MoS}_2$ ) were prepared at different temperatures (15, 25, 30 and 45 ° C) using the solvent exfoliation method. This process produces changes in the morphology and structure of the crystal lattice, and as a consequence, changes the magnetic properties of these films, in particular the magnetic anisotropy. The samples were characterized morphologically and structurally using techniques of Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and High Resolution (HTEM), Raman Spectroscopy and X-ray Excited Electron Spectroscopy (XPS). The magnetic properties were investigated by the Vibrating Sample Magnetometry (VSM) technique, using a magnetometer with SQUID sensor. Our results show that the origin of the changes in the magnetic properties are due to several defects of vacancies of atoms found in the prepared films. A modified Hubbard model was proposed to adjust the magnetic data from measurable parameters associated with the electrons pinning in the vacancy and defects of the  $\text{MoS}_2$  samples. The changes in the magnetic anisotropy of the samples were investigated as a function of the external magnetic field applied in different directions and the results were discussed in terms of the energy balance of the spin-orbit interactions and the electronic orbital angular momentum with the crystalline field of the vacancy defects located on the zigzag edge of the  $\text{MoS}_2$  few-layer films.

**Keywords:** magnetic anisotropy, two-dimensional material, van der Waals structure and  $\text{MoS}_2$ .

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 (a) e (b) curvas de magnetização simuladas na direção z em função da temperatura para o valor da razão dos parâmetros de repulsão coulombiana intra-sítios e dinâmica eletrônica inter sítios igual a ( $U/t = 0.5$ ) para diferentes valores de h. 31
- Figura 2 Definição dos cossenos diretores. (Figura adaptada da referência (24)). 36
- Figura 3 A dependência angular das funções de ondas dos elétrons s, p e d. (Figura adaptada da referência (26)). 43
- Figura 4 Fórmula molecular dos materiais da família dos MTDs. Existem cerca de 40 materiais da família dos MTDs, que exibem estrutura de camadas empilhadas. Os diferentes átomos de metal de transição e os 3 elementos químicos que predominantemente cristalizam em estruturas de camadas são destacados na tabela periódica. Os elementos químicos parcialmente destacados para Co, Rh, Ir e Ni indicam que somente determinados dicalcogenetos formam estrutura em camadas empilhadas. Por exemplo,  $NiS_2$  é encontrado na estrutura pyrite e  $NiTe_2$  é um material que exhibe estrutura de camadas empilhadas. (Figura adaptada da referência (33)). 46
- Figura 5 Fragmento da estrutura octahedral do material da classe dos MTDs demonstrando a distribuição dos elétrons de valência. O átomo de metal de transição é mostrado em azul e os átomos de calcogênio são mostrados em laranja. Os elétrons fornecidos por cada espécie são apresentados como setas de uma cor correspondente usando a seguinte convenção. Elétrons desemparelhados usados para formar ligações covalentes são mostrados como uma única seta em um círculo. Elétrons de pares únicos usados para formar ligações dativas (coordenadas) são mostrados como duas setas em direções opostas em um círculo, elétrons de pares únicos sem ligações são

mostrados como duas setas em direções opostas em uma forma oval. Finalmente, orbitais vazios são mostrados como círculos vazios. Observe que o átomo de metal de transição fornece quatro elétrons mais dois orbitais vazios para formar ligações. (Figura adaptada da referência (26)). 48

Figura 6 Para o  $\text{MoS}_2$  na fase 1T (em cima), o átomo de Mo está em uma coordenação octaédrica, sob este campo cristalino, os estados dos elétrons 4d são divididos em  $d_{xz}/d_{yz}/d_{xy}$  e  $d_{x^2-y^2}/d_{z^2}$  orbitais. Os dois elétrons 4d tendem a ocupar paralelamente dois dos três orbitais degenerados. Para o  $\text{MoS}_2$  na fase 2H (abaixo), o átomo de Mo está em uma coordenação trigonal-prismática, sob este campo cristalino, os estados dos elétrons 4d são divididos em  $d_{xz}/d_{yz}$ ,  $d_{xy}/d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  orbitais. Os dois elétrons 4d tendem a ocupar antiparalelamente o orbital  $d_{z^2}$ . (Figura adaptada da referência (26)).

49

Figura 7 Curva de magnetização em função do campo magnético à temperatura de 2 K para o pristine  $\text{MoS}_2$ . (Figura adaptada da referência (36)). 51

Figura 8 Isosuperfície de diferentes densidades de cargas de uma vacância tripla  $\text{MoS}_2$  em uma supercélula do  $\text{MoS}_2$ . (Figura adaptada da referência (38)). 53

Figura 9 Visão panorâmica da estrutura da supercélula das monocamadas de  $\text{MoS}_2$  com dois diferentes tipos de defeitos de vacância S e  $\text{MoS}_6$ . Os átomos de molibdênio Mo e enxofre S são representados pelas esferas de coloração azul e amarela, respectivamente. (Figura adaptada da referência (39)). 54

Figura 10 Densidade de estados de spin up e down para monocamadas de  $\text{MoS}_2$  livres de tensões e defeitos e monocamadas de  $\text{MoS}_2$  com defeitos de vacância de S e  $\text{MoS}_6$ . (Figura adaptada da referência (37)). 55

Figura 11 (a), (b), (c) e (d) Diferença da densidade de carga na estrutura de monocamada de  $\text{MoS}_2$  sem tensão para vacâncias do tipo  $V_s$ ,  $V_{s2}$ ,  $V_{\text{MoS}_3}$  e  $V_{\text{MoS}_6}$ , respectivamente. (Figura adaptada da referência (38)). 56

Figura 12 Densidade de estados de spin *up* e *down* de estruturas de monocamada de  $\text{MoS}_2$  livres de tensões para vacâncias do tipo  $V_s$ ,  $V_{s2}$ ,  $V_{\text{MoS}_3}$  e  $V_{\text{MoS}_6}$ . (Figura adaptada da referência (41)). 57

Figura 13 Modelo de Hubbard com  $U_s = 1.7$  eV e  $U_{\text{Mo}} = 0.6$  eV parâmetros. Curvas em vermelho e preto correspondem *spin-up* e *spin-down*, respectivamente. (Figura adaptada da referência (42)). 58

Figura 14 A tabela mostra os valores de cálculos para as propriedades de 10 átomos não metálicos absorvidos nas monocamadas de 1H  $\text{MoS}_2$ . Na coluna (e) mostra a carga total transferida da monocamada de  $\text{MoS}_2$  para as moléculas de gás. A linha em vermelho é o momento magnético induzido por átomos individuais absorvidos nas monocamadas de 1H  $\text{MoS}_2$ . (Figura adaptada da referência (35)). 59

Figura 15 Fluxograma simplificado das etapas do método de produção dos materiais da classe dos MTDs em dispersão com mono ou poucas camadas por esfoliação em fase líquida. 61

Figuras 16 (a) (b) (c) (d) (e) mostram imagens de Microscopia Eletrônica Varredura de baixa magnificação das amostras M00, 2D  $\text{MoS}_2$  15, 25, 30 e 45 °C, respectivamente. 71

Figuras 17 (a), (b), (c), (d) e (e) mostram histograma da distribuição da área basal das amostras M00, 2D  $\text{MoS}_2$  15, 25, 30 e 45 °C, respectivamente. As distribuições da área basal foram ajustadas usando uma função do tipo log-normal como pode ser visto pela linha sólida vermelha. E parâmetros do

- ajuste foram extraídos como tamanho e largura da distribuição da área basal média. 73
- Figuras 18 (a), (b), (c) e (d) Imagens de MET de baixa magnificação da morfologia dos materiais que formam as amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45°C, respectivamente. 75
- Figuras 19 (a), (b), (c) e (d) ilustram imagens de microscopia de alta resolução das amostras 2D MoS<sub>2</sub> de 15, 25, 30 e 45 °C. 77
- Figura 20 Espectros Raman das amostras M00 e 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45°C, mostrando que o deslocamentos dos picos em relação a amostra massiva indica a formação de amostras com 4 camadas. 78
- Figuras 21 Espectro survey de XPS das amostras M00, 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C. Mostra ausência de elementos magnéticos como Fe, Ni e Co. 81
- Figuras 22 (a), (b), (c), (d) e (e) mostram o espectro de alta resolução de XPS e ajustes do Mo 3d das amostras M00, 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C, respectivamente. 83
- Figuras 23 (a), (b), (c), (d) e (e) mostram o espectro de alta resolução de XPS e ajustes do S 2p das amostras M00, 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C, respectivamente. 85
- Figuras 24 (a), (b), (c) e (d) mostram curvas de magnetização medidas na temperatura de 3 K depois da subtração do diamagnetismo para amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C, respectivamente. 87
- Figuras 25 (a), (b), (c) e (d) mostram curvas de magnetização medidas na temperatura de 300 K depois da subtração do diamagnetismo para amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C, respectivamente. 89

Figuras 26 (a), (b), (c) e (d) mostram a dependência da magnetização de saturação ( $M_s$ ) com a temperatura das amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C, respectivamente. 91

Figuras 27 (a), (b), (c) e (d) mostram a relação do campo coercivo ( $H_c$ ) com a temperatura das amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C, respectivamente. 92

Figuras 28 (a), (b), (c) e (d) mostram a constante de anisotropia efetiva ( $K_{eff}$ ), correspondentes às áreas obtidas das curvas de magnetização em função do campo, para as amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C nas direções perpendicular e paralela ao plano basal. 94

Figura 29 (a)-(h) mostram magnetização dc medidas nos modos ZFC e FC no intervalo de temperatura entre 3 até 300 K com a aplicação de um campo magnético externo aplicado ( $H$ ) de 39800 A/m paralelo (a), (c), (e) e (g) e perpendicular (b), (d), (f) e (h) com relação ao plano basal (direção ab) das amostras. 97

Figura 30 Curvas de magnetização medidas no modo FC medidas nas direções perpendicular e paralelo ao plano basal no valor de 39800, 79600 e 398000 A/m da amostra 2D MoS<sub>2</sub> 15°C. As linhas vermelhas são os ajustes utilizando o modelo modificado de Hubbard. 101

Figura 31 Curvas de magnetização medidas no modo FC performadas nas direções perpendicular e paralelo ao plano basal no valor de 39800, 79600 e 398000 A/m da amostra 2D MoS<sub>2</sub> 25°C. As linhas vermelhas são os ajustes utilizando o modelo modificado de Hubbard. 103

Figura 32 Curvas de magnetização no modo FC nas direções perpendicular e paralelo ao plano basal no valor de 39800, 79600 e 398000 A/m da amostra 2D MoS<sub>2</sub> 30°C. As linhas vermelhas são os ajustes utilizando o modelo modificado de Hubbard. 106

Figura 33 Curvas de magnetização medidas no modo FC performadas nas direções perpendicular e paralelo ao plano basal no valor de 39800, 79600 e 398000 A/m da amostra 2D MoS<sub>2</sub> 45 °C. As linhas vermelhas são os ajustes utilizando o modelo modificado de Hubbard.

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 Configurações de spins. 26
- Tabela 2 Denominação adotada para as diferentes amostras e as respectivas condições experimentais utilizadas para obter as mesmas. 65
- Tabela 3 Lista de parâmetros obtidos a partir de ajustes dos dados dos histogramas da distribuição da área basal das amostras M00, 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C. *Apresentamos: os valores das áreas basais médias e largura da distribuição das áreas basais médias.* 71
- Tabela 4 Lista de valores do espaçamento Interplanar determinados através da aplicação de um método digital nas Figuras de HRTEM. 76
- Tabela 5 Lista de valores dos números de onda dos picos característicos  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$ , diferenças dos números de onda entre os picos com seus respectivos valores de desvios padrão das amostras M00, 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45°C. 79
- Tabela 6 Parâmetros obtidos do ajuste da curva de magnetização medida no modo FC com o modelo modificado de Hubbard. Onde U, t e Xp são os termos de repulsão coulombiana intra sítios, a integral de transferência entre vizinhos e a susceptibilidade magnética de Pauli, respectivamente, da amostra 2D MoS<sub>2</sub> 15 °C. 102
- Tabela 7 Parâmetros obtidos do ajuste da curva de magnetização medida no modo FC com o modelo modificado de Hubbard. Onde U, t, Xp são os termos de repulsão coulombiana intra sítios e a integral de transferência entre vizinhos e a susceptibilidade magnética de Pauli, respectivamente, da amostra 2D MoS<sub>2</sub> 25 °C. 104
- Tabela 8 Parâmetros obtidos do ajuste das curvas de magnetização medidas no modo FC com o modelo modificado de Hubbard. Onde U, t e Xp são os termos

de repulsão coulombiana intra sítios, a integral de transferência entre vizinhos e a susceptibilidade magnética de Pauli, respectivamente, da amostra 2D MoS<sub>2</sub> 30 °C. 105

Tabela 9 Parâmetros obtidos do ajuste da curva de magnetização medidas no modo FC com o modelo modificado de Hubbard. Onde U, t e Xp são os termos de repulsão coulombiana intra sítios, a integral de transferência entre vizinhos e a susceptibilidade magnética de Pauli, respectivamente, da amostra 2D MoS<sub>2</sub> 45 °C. 106

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2. REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1 REVISÃO DO MAGNETISMO	25
2.2 PARAMAGNETISMO DE PAULI	31
2.3 ENERGIAS ASSOCIADAS À ANISOTROPIA MAGNÉTICA	34
2.3.1 ENERGIA MAGNETOCRISTALINA	35
2.3.2 ENERGIA MAGNETOSTÁTICA	39
2.4 TEORIA DO CAMPO CRISTALINO	42
2.5 ESTRUTURA CRISTALINA DO MoS <sub>2</sub>	45
2.5.1 COMPOSIÇÃO, FASE E ESTRUTURA ATÔMICA DO MoS <sub>2</sub>	46
2.6 MAGNETISMO EM MATERIAIS DA CLASSE DOS MTDs	50
2.6.1 MAGNETISMO INDUZIDO POR VACÂNCIA	51
2.6.2 MAGNETISMO INDUZIDO POR ABSORÇÃO DE ÁTOMOS NÃO METÁLICOS	58
3 MATERIAIS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	60
3.1 PRODUÇÃO DOS 2D-MoS <sub>2</sub> A PARTIR DA EXFOLIAÇÃO DO MASSIVO MoS <sub>2</sub> EM FASE LÍQUIDA	60
3.2 MATERIAIS E SOLVENTES UTILIZADOS	62
3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	63
3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	66
3.4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	66

3.4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO E DE ALTA RESOLUÇÃO (MET E METAR)	66
3.4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	67
3.4.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X68	
3.4.5 MAGNETOMETRIA	68
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	70
4.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS	70
4.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS	80
4.3. CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DAS AMOSTRAS	86
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	110
REFERÊNCIAS	113

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais que pertencem a classe dos metais de transição dicalcogenetos (MTD) apresentam uma fórmula molecular do tipo  $X=M=X$  (1) e são divididos em duas categorias estruturais. Quando  $M$  corresponde a um elemento do grupo 4-7 da tabela periódica, formam-se materiais com uma estrutura de camadas individuais empilhadas. No caso de  $M$  corresponder a um elemento do grupo 8-10, normalmente formam-se estruturas não empilhadas. O elemento  $X$  representa um átomo calcogênio (2). Nesses materiais as camadas empilhadas estão conectadas pela força de Van der Waals, (3), (4), (5), (6) enquanto que os átomos no interior das camadas estão conectados por ligação covalente.

Devido ao fato de que as camadas individuais estão ligadas pela força de van der Waals, e esta ser pouco intensa, as técnicas de esfoliação permitem a obtenção de camadas individuais dos MTD, permitindo a formação de sistemas bidimensionais que possuem propriedades elétricas e óticas (7) distintas quando comparadas ao material volumétrico. Dentre os MTD se destaca o dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ). O  $\text{MoS}_2$  volumétrico é um semicondutor de *gap* indireto de energia 1.2 eV, com topo da banda de valência posicionado no ponto gamma da estrutura de bandas do  $\text{MoS}_2$  e fundo da banda de condução posicionado na metade dos pontos K e gamma da estrutura de bandas do  $\text{MoS}_2$ , com sinal de fotoluminescência pouco intenso (8). Por outro lado, monocamadas de  $\text{MoS}_2$  apresenta comportamento semicondutor de *gap* direto de energia 1.8 eV, com o topo da banda de valência e fundo da banda de condução coincidentes com o ponto K da estrutura de bandas do  $\text{MoS}_2$  com sinal forte de fotoluminescência (9), (2), devido às transições diretas no ponto K na zona de Brillouin dos éxcitons A1 e B1. A diferença de energia desses éxcitons ocorre devido a separação da banda de valência proporcionada pela interação spin-órbita.

Os MTD com estrutura em camadas possuem várias promissoras aplicações desde lubrificantes à seco, que são compostos à base do material em pó de  $\text{MoS}_2$  disperso em meio solventes que evaporam logo após a aplicação, até novos

dispositivos de gravação magnética, em particular devido aos efeitos de anisotropia magnética, permitindo gravar informações em átomos individuais absorvidos em superfícies bidimensionais, (10), (11), (12), (13).

Estudos teóricos têm sugerido que sistemas como MTD bidimensionais são candidatos promissores para se aproximar do limite da miniaturização dos bits de gravações magnéticas (14). Os sistemas propostos são estruturados com poucas camadas de  $\text{MoS}_2$  apresentando átomos de metais de transição, como manganês (Mn) e ferro (Fe) absorvidos em vacâncias de dois átomos de enxofre. A partir da base de cálculos de primeiros princípios e teoria do acoplamento spin-órbita (14) foi mostrado que os átomos de metais de transição Mn e Fe absorvidos nas vacâncias de dois átomos de enxofre são quimicamente estáveis e modificam a energia de anisotropia magnética (EAM). O eixo fácil de magnetização pode ser mudado do plano do filme para fora deste mudando a posição dos átomos absorvidos de Mn para Fe, respectivamente. Odkhuu *et al* (15) calcularam a EAM perpendicular e observaram um aumento na ordem de 100 meV por átomos individuais de rutênio e ósmio absorvidos em uma única vacância de átomos de enxofre em  $\text{MoS}_2$  bidimensional. Além disso, esses autores calcularam altos valores de anisotropia magneto cristalina gigante perpendicular (AMP) devido a uma transição do estado de spin envolvendo a hibridização entre os orbitais de molibdênio e os metais de transição absorvidos.

Com o objetivo de aplicar esses materiais para estocagem magnética algumas estratégias podem ser utilizadas. Uma das alternativas a ser explorada são as rotas de síntese para absorver os átomos individuais de metais de transição nos defeitos de vacâncias dos átomos de enxofre, permitindo depositar os átomos individuais de metais de transição nos defeitos de vacâncias de átomos de enxofre (14), (15). Outra situação que deve ser satisfeita é a existência de uma forte ligação entre os átomos de metais de transição absorvidos nos sistemas bidimensionais de poucas camadas de  $\text{MoS}_2$ . Finalmente, o material deve apresentar uma intensa EAM.

Em contrapartida, foi demonstrado que um anti sítio ( $\text{Mo}_s$ ) em sistemas bidimensionais de poucas camadas de  $\text{MoS}_2$  induz diferentes valores com momento magnético entre 1 a 3 magnetons de Bohr, o qual pode ser trocado alterando o nível de Fermi (16). Um anti sítio ( $\text{Mo}_s$ ) no sistema bidimensional de poucas camadas de  $\text{MoS}_2$  caracteriza uma energia de anisotropia magnética com valor de 550 meV com eixo fácil de magnetização fora do plano. Han *et al* (17) exploraram esta situação de duas maneiras: irradiação por próton e recozimento em atmosfera de hidrogênio, para induzir ordenamento ferromagnético em cristais de  $\text{MoS}_2$  diamagnéticos, resultando em eixo fácil de magnetização no plano e fora do plano, respectivamente.

Com base nesses trabalhos, esta tese tem como um dos seus objetivos produzir amostras do material bidimensional de  $\text{MoS}_2$  pelo processo de sonicação em solvente, como uma alternativa para produzir amostras controlando parâmetros como a temperatura, potência do banho ultrassônico e tempo de sonificação para obter-se diferentes estruturas cristalinas e morfológicas. Em um segundo momento relacionamos as propriedades magnéticas das diferentes amostras de  $\text{MoS}_2$ . Foram realizadas caracterizações morfológicas pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e de Alta Resolução (METAR), caracterizações estruturais e químicas pelas técnicas de Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Fóton Elétrons Excitados por raios X (XPS), e magnética por Magnetometria de Amostra Vibrante utilizando magnetômetro com sensor SQUID.

Essa tese está estruturada em 4 capítulos. No capítulo 1 fazemos uma breve revisão bibliográfica das propriedades estruturais e magnéticas dos materiais da família dos MTDs, do modelo modificado de Hubbard que descreve as propriedades magnéticas induzidas pelos defeitos de vacâncias e das diferentes energias associadas à anisotropia magnética induzidas pela desordem na estrutura de rede das amostras.

No capítulo 2 descrevemos o método de sonicação empregado na produção dos materiais da classe MTDs, bem como as técnicas utilizados para obtenção das medidas de MEV, MET, METAR, espectroscopia Raman, XPS e magnetometria..

No capítulo 3 são apresentados e discutidos os resultados morfológicos caracterizados pelas técnicas de MEV, MET e METAR, estruturais pelas técnicas de espectroscopia Raman e XPS e magnéticos pela técnica de magnetometria de amostra vibrante das amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C.

No capítulo 4 são apresentadas as conclusões gerais deste trabalho das propriedades estruturais, morfológica e magnética das amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C e apresentamos as perspectivas possíveis para este trabalho que possam vir a ser feitos seguindo esta linha de pesquisa.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 REVISÃO DO MAGNETISMO

Uma alternativa para compreender a origem do magnetismo da fase hexagonal (2H) do  $\text{MoS}_2$  é o modelo de Hubbard, que foi primeiramente introduzido em sistemas magnéticos compostos de um arranjo periódico de átomos com cada orbital atômico contendo um único elétron para descrever aproximadamente os saltos dos elétrons a partir de um orbital para um outro orbital mais próximo ( $t$ ). Este modelo considera a interação de Coulomb através de um potencial de curto alcance que atua entre pares de elétrons ( $U$ ) (18), levando uma correlação eletrônica, quando a intensidade da energia da interação de Coulomb entre estes é comparável em relação a energia dos saltos dos elétrons a partir de um orbital para um outro orbital mais próximo, devido ao afastamento dos átomos. No limite no qual  $U/t \gg 1$ , o arranjo periódico de átomos se resolve em um conjunto de momentos magnéticos isolados. Se  $U/t$  não for muito grande, pode surgir uma variedade de ordenamentos magnéticos tais como o ferromagnético, o antiferromagnético, etc. dependendo dos parâmetros  $t$  e  $U$  do modelo.

O modelo aqui considerado é baseado na ausência de um átomo calcogênio na estrutura cristalina que induziria no orbital atômico do átomo de metal de transição vizinho ocupação por um elétron. Se o número de átomos calcogênios removidos do entorno do átomo de metal de transição for igual a um e, se e somente se, o átomo calcogênio que compartilhava um elétron na ligação covalente com o átomo de metal de transição mais próximo for removido, o orbital atômico do átomo de metal de transição vizinho terá um elétron.

Se inicialmente considerarmos que dois átomos forem removidos do entorno de dois vizinhos teremos dois orbitais atômicos, cada um ocupado por um elétron. Além disso, se supusermos uma orientação preferencial do momento magnético na

direção z devido a um campo magnético estático e uniforme aplicado na direção z ( $H^Z$ ) e que também o momento magnético do elétron localizado no orbital atômico é igual a um magneton de Bohr, poderemos construir uma hamiltoniana para um único par de orbitais atômicos **a** e **b**, consistindo de duas partes essenciais: 1) o termo que expressa a dinâmica eletrônica inter orbitais (“saltos”), caracterizado pela integral de transferência entre orbitais vizinhos t; 2) o termo de repulsão coulombiana intra orbitais, representado pela energia U. Para um sistema de dois orbitais atômicos, **a** e **b**, submetido a um campo magnético estático e uniforme na direção z ( $H^Z$ ), podemos escrever a hamiltoniana como

$$\hat{H} = -t \sum_{\sigma} (a_{\sigma}^{\dagger} b_{\sigma} + b_{\sigma}^{\dagger} a_{\sigma}) + U(n_{a\uparrow} n_{a\downarrow} + n_{b\uparrow} n_{b\downarrow}) - h \sum_{\sigma} \sigma (n_{a\sigma} + n_{b\sigma}), \quad (1)$$

onde  $a_{\sigma}^{\dagger}(b_{\sigma}^{\dagger})$  e  $a_{\sigma}(b_{\sigma})$  são operadores de criação e destruição de elétrons, respectivamente, do orbital atômico **a(b)**,  $\sigma$  é o índice do spin (+1, -1 ou  $\uparrow, \downarrow$ ),  $n_{a\sigma} = a_{\sigma}^{\dagger} a_{\sigma}$  ( $n_{b\sigma} = b_{\sigma}^{\dagger} b_{\sigma}$ ) é o operador número para elétrons no orbital atômico **a(b)**, e  $h = \mu_B H^Z$ .

Devido ao princípio de exclusão de Pauli, dois elétrons de mesmo spin não podem ocupar um mesmo orbital. Assim, um sistema de dois orbitais atômicos, de diferentes números quânticos, com cada um ocupado por um elétron apresenta seis possíveis configurações de spins, conforme estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Configurações de spins

Configuração de spins		Vetores de estado	Componente z se spins ( $S^z$ )
Orbital atômico <b>a</b>	Orbital atômico <b>b</b>		
$\uparrow$	$\uparrow$	$ A\rangle = a_{\uparrow}^{\dagger} b_{\uparrow}^{\dagger}  0\rangle$	1
$\downarrow$	$\downarrow$	$ B\rangle = a_{\downarrow}^{\dagger} b_{\downarrow}^{\dagger}  0\rangle$	-1
$\uparrow$	$\downarrow$	$ C\rangle = a_{\uparrow}^{\dagger} b_{\downarrow}^{\dagger}  0\rangle$	0
$\downarrow$	$\uparrow$	$ D\rangle = a_{\downarrow}^{\dagger} b_{\uparrow}^{\dagger}  0\rangle$	0

$\uparrow\downarrow$		$ E\rangle = a_{\uparrow}^{\dagger} a_{\downarrow}^{\dagger}  0\rangle$	0
	$\uparrow\downarrow$	$ F\rangle = b_{\uparrow}^{\dagger} b_{\downarrow}^{\dagger}  0\rangle$	0

Na Tabela 1 e no que se segue são apresentados os vetores de estados  $|A\rangle, \dots, |F\rangle$ , correspondentes às configurações de spins em termos do estado vazio (vácuo),  $|0\rangle$ , definido tal que um operador de criação agindo sobre o estado de vácuo cria um elétron no orbital atômico e um operador de destruição agindo sobre o estado de vácuo destrói o estado de vácuo.

O problema de autovalores da Hamiltoniana acima (1) pode ser resolvido exatamente, e existem 6 autovalores não degenerados (35),(36) de energia  $\varepsilon_1 : 0$ ,  $\varepsilon_2 : +2h$ ,  $\varepsilon_3 : -2h$ ,  $\varepsilon_4 : U$ ,  $\varepsilon_5 : (U + \sqrt{U^2 + 16t^2})/2$  e  $\varepsilon_6 : (U - \sqrt{U^2 + 16t^2})/2$

Para representar  $N$  pares de orbitais atômicos **a** e **b** é necessário fazer algumas considerações. As mais simples seriam:

**01)** Imaginemos que estes  $N$  pares de orbitais atômicos **a** e **b** são equivalentes e não interagentes e estão em equilíbrio com um reservatório térmico à temperatura  $T$ .

**02)** Cada  $N$  pares de orbitais atômicos **a** e **b** pode ter 6 autovalores não degenerados de energia  $\varepsilon_{1N} : 0$ ,  $\varepsilon_{2N} : +2h$ ,  $\varepsilon_{3N} : -2h$ ,  $\varepsilon_{4N} : U$ ,

$$\varepsilon_{5N} : (U + \sqrt{U^2 + 16t^2})/2 \text{ e } \varepsilon_{6N} : (U - \sqrt{U^2 + 16t^2})/2.$$

**03)** Cada microestado é dado por uma lista com o valor de energia de cada  $N$  pares de orbitais atômicos **a** e **b**:  $\{\varepsilon_{i1}, \dots, \varepsilon_{iN}\}$ .

**04)** Dado um microestado, caracterizado pelo conjunto de valores  $\{\varepsilon_{ij}\}$ , a energia desse estado pode ser escrita na forma  $E(\{\varepsilon_{ij}\}) = \sum_{j=1}^N \varepsilon_{ij}$ .

Portanto, a função de partição canônica do sistema pode ser escrita na forma:

$$Z = \sum_{\{\varepsilon_{ij}\}} \exp(-\beta E(\{\varepsilon_{ij}\})) = \sum_{\varepsilon_{i1}, \dots, \varepsilon_{iN}} \exp\left(-\sum_{j=1}^N \beta \varepsilon_{ij}\right) = \sum_{\varepsilon_{i1}} \dots \sum_{\varepsilon_{iN}} \exp(-\beta(\varepsilon_{i1} + \dots + \varepsilon_{iN})). \quad (2)$$

Como não há termos de interação entre os  $N$  pares de orbitais atômicos **a** e **b**, a soma múltipla se fatoriza, dando origem a uma expressão muito simples,

$$Z = \left[ \sum_{\varepsilon_{i1}} \exp(-\beta \varepsilon_{i1}) \right] \dots \left[ \sum_{\varepsilon_{iN}} \exp(-\beta \varepsilon_{iN}) \right] = (Z_1)^N, \quad (3)$$

onde

$$Z_1 = \sum_{i=1}^6 \exp(-\beta \varepsilon_{iN}) = 1 + 2 \cosh(2\beta h) + 2 \exp(-\beta U/2) \cosh\left[\frac{\beta \sqrt{U^2 + 16t^2}}{2}\right] + \exp(-\beta U), \quad (4)$$

$$\text{sendo } \beta = 1/k_B T. \quad (5)$$

Portanto, o problema se limita a tudo calcular a função de partição canônica  $Z_1$  de um único par de orbitais atômicos **a** e **b** isolado!

A partir da função de partição canônica estabelecemos a conexão com a termodinâmica. (19), (20) Primeiro obtemos a energia livre de Helmholtz do sistema, dada pela expressão

$$F = -k_B T \ln(Z)$$

$$= -Nk_B T \ln \left[ 1 + 2\cosh(2\beta h) + 2\exp(-\beta U/2)\cosh\left[\frac{\beta\sqrt{U^2+16t^2}}{2}\right] + \exp(-\beta U) \right]. \quad (6)$$

A partir dessa equação fundamental podemos calcular todas as propriedades termodinâmicas do modelo. Em particular, a magnetização como função da temperatura do sistema é dada por

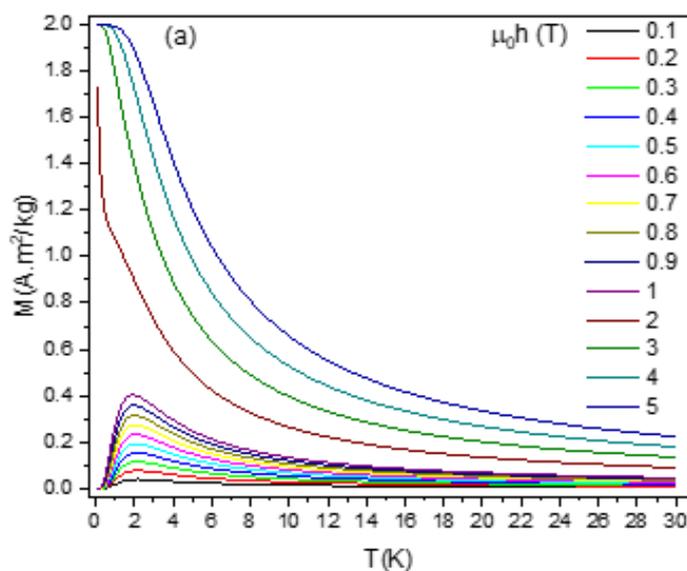
$$\begin{aligned} M &= -\left(\frac{\partial F}{\partial B}\right)_{T,V} = -\mu_B \left(\frac{\partial F}{\partial h}\right)_{T,V} \\ &= 4N\mu_B \sinh(2\beta h) \left[ 1 + 2\cosh(2\beta h) + 2e^{-\beta U/2}\cosh\left[\frac{\beta\sqrt{U^2+16t^2}}{2}\right] + e^{-\beta U} \right]^{-1}. \quad (7) \end{aligned}$$

As Figuras 1 (a) e (b) apresentam gráficos de curvas de magnetização na direção z em função da temperatura simuladas para o valor da razão dos parâmetros de repulsão coulombiana intra orbitais e dinâmica eletrônica inter orbitais igual a ( $U/t = 0.5$ ) para diferentes valores de campo magnético externo aplicado ( $h$ )

A Figura 1 (a) mostra que a magnetização inicial na região de temperaturas baixas é dependente do valor do campo magnético externo aplicado. Começa em um mesmo valor igual a zero, para diferentes valores de  $h$  abaixo do valor de campo externo aplicado igual a 1 T e para valores de  $h$  acima deste valor, a magnetização inicial na região de temperaturas baixas apresenta um valor diferente de zero. Esse comportamento pode ser entendido pois a baixas temperaturas os estados provocados pela excitação térmica são desprezíveis e além do mais os estados fundamentais definidos com ordenamento anti paralelo dos spins ( $S^Z = 0$ ) ficam congelados impedindo que os spins sejam orientados na direção paralela ao campo magnético aplicado para valores do campo  $h$  abaixo do valor de campo externo igual

a 1 T. Quando o valor do campo  $h$  é maior do que 1 T, a magnetização inicial na região de baixas temperaturas possui um valor diferente de zero. Esse comportamento pode ser interpretado porque ocorre uma degenerescência no estado fundamental entre estados de ordenamento paralelo dos spins ( $S^Z = 1$ ) e de ordenamento anti paralelo dos spins ( $S^Z = 0$ ), ou porque o sistema atinge o valor máximo de magnetização ( $S^Z = 1$ ) (dois elétrons alinhados). Esse valor sofre interferência com o aumento da temperatura, pois esta tende a destruir o alinhamento em razão da competição com os demais estados provocados pela excitação térmica.

Para valores de campos  $h$  aplicados abaixo de 1 T, a magnetização apresenta um máximo, que rapidamente decresce com aumento da temperatura. Esse máximo na magnetização cresce com o aumento do campo magnético externo. Este pico é devido à competição entre os efeitos do campo magnético que tende a alinhar o sistema e da temperatura que tende destruir este alinhamento. A Figura 1 (b) mostra que o valor da magnetização logo acima da região de baixas temperaturas decresce com o aumento da temperatura, pois esta tende a destruir o alinhamento em razão da competição com os demais estados provocados pelas excitações térmicas.



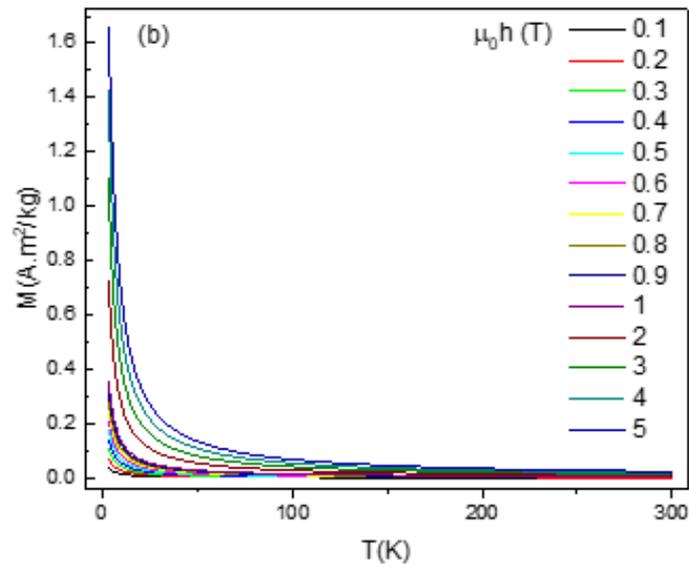


Figura 1 (a) e (b) curvas de magnetização simuladas na direção z em função da temperatura para o valor da razão dos parâmetros de repulsão coulombiana intra-sítios e dinâmica eletrônica inter sítios igual a ( $U/t = 0.5$ ) para diferentes valores de h.

## 2.2 PARAMAGNETISMO DE PAULI

Para explicar a contribuição paramagnética de metais, podemos assumir que os elétrons de condução não interagem entre si e, portanto, o hamiltoniano de um único elétron do gás de elétrons livres na presença de um campo magnético é dado pela expressão:

$$\hat{H} = \vec{p}^2/2m - \mu_B \vec{\sigma} \cdot \vec{B}, \quad (8)$$

cuja solução é dada na forma de onda planas:

$$\psi = \chi_\sigma \exp(i\vec{k} \cdot \vec{x}), \quad (9)$$

resultando na seguinte relação de dispersão:

$$E_{k\sigma} = \hbar^2 k^2 / 2m - \mu_B \bar{\sigma} \cdot \bar{B}. \quad (10)$$

Novamente vamos assumir que o campo aplicado está na direção z, tal que:

$$E_{k\sigma} = \hbar^2 k^2 / 2m - \mu_B \sigma B, \quad (11)$$

sendo  $k = |\bar{k}|$  e  $\sigma = \pm 1$  são os autovalores de  $\sigma_z$  para as projeções positiva e negativa do spin ao longo da direção do eixo z e  $\mu_B$  é o magneton de Bohr.

A grande função de partição é dada pela expressão

$$\begin{aligned} \ln \Xi &= \sum_{\vec{k}} \sum_{\sigma} \ln \{1 + z \exp(-\beta \hbar^2 k^2 / 2m + \beta \mu \sigma B)\} = \\ &= VC \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} \left\{ \sum_{\sigma} \ln [1 + z \exp(-\beta \hbar^2 k^2 / 2m + \beta \mu \sigma B)] \right\} d\varepsilon. \end{aligned} \quad (12)$$

Portanto, podemos escrever

$$\ln \Xi = \ln \Xi_+ + \ln \Xi_-, \quad (13)$$

onde

$$\ln \Xi_{\pm} = VC \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} \left\{ \sum_{\sigma} \ln [1 + z \exp(-\beta \hbar^2 k^2 / 2m \pm \beta \mu B)] \right\} d\varepsilon. \quad (14)$$

O número médio de elétrons será dado por

$$\langle N_{\pm} \rangle = z \left( \frac{\partial \ln \Xi_{\pm}}{\partial z} \right)_{T,V}, \quad (15)$$

onde

$$\langle N_{\pm} \rangle = VC \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} \{1 + 1/[z \exp(+\beta \hbar^2 k^2 / 2m \mp \beta \mu B)]\}^{-1} d\varepsilon. \quad (16)$$

Também podemos utilizar essa notação para escrever o valor esperado da magnetização do sistema,

$$M = \mu_B \langle N_+ - N_- \rangle. \quad (17)$$

Tomando o limite  $\beta \rightarrow \infty$  na equação (16), temos os seguintes resultados no estado fundamental:

$$\langle N_+ \rangle = VC \int_0^{\varepsilon + \mu B} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = VC \int_{-\mu B}^{\varepsilon} (\varepsilon + \mu B)^{1/2} d\varepsilon = \frac{2}{3} VC (\varepsilon + \mu B)^{3/2} \quad (18)$$

e

$$\langle N_- \rangle = VC \int_0^{\varepsilon - \mu B} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = VC \int_{+\mu B}^{\varepsilon} (\varepsilon - \mu B)^{1/2} d\varepsilon = \frac{2}{3} VC (\varepsilon - \mu B)^{3/2}, \quad (19)$$

onde  $\varepsilon$  é o potencial químico para  $T = 0$  (ou seja, a energia de Fermi). Tudo se passa como se a densidade de estados para os elétrons com spin para cima estivesse deslocado no eixo da energia por um valor  $-\mu B$ , enquanto a densidade para os elétrons com spin para baixo sofre um deslocamento para  $+\mu B$ . Portanto, temos a magnetização,

$$M = \mu_B \langle N_+ - N_- \rangle = \frac{2}{3} VC \mu_B [(\varepsilon + \mu B)^{3/2} - (\varepsilon - \mu B)^{3/2}]. \quad (20)$$

Para campos fracos ( $\mu B \ll \varepsilon$ ), podemos escrever

$$M = 2VC \mu_B \varepsilon^{3/2} \left( \frac{\mu B}{\varepsilon} \right) + o \left[ \left( \frac{\mu B}{\varepsilon} \right) \right]. \quad (21)$$

Portanto, em ordem dominante, temos

$$M = \frac{3}{2} N \mu_B \left( \frac{\mu_B}{\varepsilon} \right). \quad (22)$$

Podemos, então, escrever a suscetibilidade a campo nulo no estado fundamental,

$$\chi_{\text{Pau.}} = \left( \frac{\partial M}{\partial B} \right)_{T=0, V, N, B=0} = \frac{3}{2} \frac{N}{\varepsilon} \mu_B^2, \quad (23)$$

que é um dos resultados característicos do *paramagnetismo de Pauli*. Usualmente o *paramagnetismo de Pauli* apresenta fraca dependência com a temperatura, uma vez que a temperatura de Fermi é muito maior que as temperaturas usuais.

### 2.3 ENERGIAS ASSOCIADAS À ANISOTROPIA MAGNÉTICA

Quando uma determinada propriedade física tem resposta diferente em função da direção na qual ela é medida dizemos que existe uma anisotropia. Em outras palavras, no caso de sistemas magnéticos, as propriedades magnéticas de um material dependem da direção na qual se aplica o campo magnético, como também da orientação dos momentos magnético, fazendo com que eles se alinhem preferivelmente em relação a determinados eixos.(21), (22) Essas diferenças podem ser observadas comparando as curvas de magnetização para campo magnético externo aplicado em diferentes direções.

Existem diferentes tipos de contribuições para a energia de anisotropia. Na sequência apresentamos as que são mais relevantes para o estudo realizado nas propriedades magnéticas do MoS<sub>2</sub>

### 2.3.1 ENERGIA MAGNETOCRISTALINA

Na anisotropia magnetocristalina os momentos magnéticos atômicos preferem se orientar em certas direções dos eixos cristalinos do material. Existe então uma condição de menor energia para que ocorra a saturação da magnetização quando o campo externo é aplicado em um dos eixos de fácil magnetização. Em termos energéticos, esses seriam mínimos de energia magnetocristalina, na qual  $E(m_{\min}) = E(-m_{\min})$ , uma vez que os sentidos de orientação desses eixos são equivalentes. Quando um campo externo é aplicado em direções não favoráveis pela anisotropia, a saturação também poderá ser atingida, entretanto o campo externo deverá possuir uma magnitude maior do que a necessária caso o campo estivesse orientado no eixo de fácil magnetização. Para modificar a direção dos momentos magnéticos de um eixo fácil para a direção de um eixo difícil (menos favorável energeticamente) é necessária uma quantidade de energia denominada de energia de anisotropia magnetocristalina, responsável por manter a magnetização orientada em direções bem definidas.

A origem dessa anisotropia está relacionada na interação spin-órbita entre os spins de elétrons localizados responsáveis pelo ferromagnetismo e o campo produzido pelo momento orbital dos elétrons no cristal. O alinhamento desses spins ocorre de forma natural já que os orbitais eletrônicos estão atrelados à estrutura cristalina.

O físico Russo Akulov mostrou em 1929 (23), (24) que a densidade de energia livre de Gibbs para a anisotropia magnetocristalina pode ser descrita por uma expansão em série de potências das componentes em termos de cossenos diretores  $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$  da direção da magnetização  $\hat{M} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$  em relação aos eixos do cristal  $(\hat{x}_1, \hat{x}_2, \hat{x}_3)$ , dada por:

$$G_{crist.} = b_0 + \sum_i b_i \alpha_i + \sum_{i,j} b_{ij} \alpha_i \alpha_j + \sum_{i,j,k} b_{ijk} \alpha_i \alpha_j \alpha_k + \sum_{i,j,k,l} b_{ijkl} \alpha_i \alpha_j \alpha_k \alpha_l + \dots \quad (24)$$

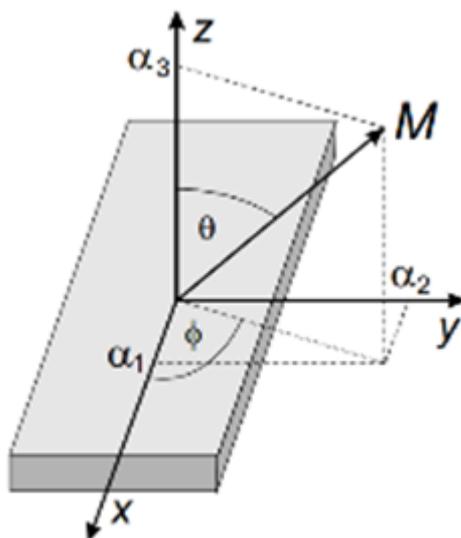


Figura 2 Definição dos cossenos diretores. (Figura adaptada da referência (24)).

Para os cossenos diretores ( $\alpha_i$ ), devido à normalização, aplica-se o seguinte:  $\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1$ . Eles são consistentes com a definição geral do sistema de coordenadas retangulares (ver Figura. (2)) de acordo com a relação conhecida  $(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$  com o ângulo polar ( $\theta$ ) e o ângulo azimutal ( $\varphi$ ). É possível continuar a série para aumentar infinitamente as potências dos  $\alpha_i$ , mas as potências altas descrevem oscilações rápidas da anisotropia com a mudança dos ângulos diretores  $\hat{M}$ . No entanto, isto não foi observado experimentalmente e pode-se admitir que estes termos são pequenos e insignificantes.

Não há diferença de energia para sistemas magnetizados de maneira oposta. Portanto, a energia depende apenas do alinhamento:

$$G(\hat{M}) = G(-\hat{M}) \quad (25)$$

isto é

$$G(\alpha_i) = G(-\alpha_i). \quad (26)$$

Assim, nenhum termo ímpar dos  $\alpha_i$  ocorre na expansão em série e podemos reduzir a expansão para:

$$G_{crist.} = b_0 + \sum_{i,j} b_{ij} \alpha_i \alpha_j + \sum_{i,j,k,l} b_{ijkl} \alpha_i \alpha_j \alpha_k \alpha_l + \dots \quad (27)$$

Para um sistema cúbico ferromagnético devido à simetria, (i)  $G(\alpha_i) = G(-\alpha_i)$ . Portanto, não há termos ímpares  $\alpha_i$  ou termos cruzados  $\alpha_i \alpha_j$  ( $b_{ij} = 0$  para  $i \neq j$ ). (ii) Os índices  $i = 1, 2, 3$  são indistinguíveis.

Se explorarmos a normalização de  $\alpha_i$ 's ainda mais, obteremos a expressão conhecida para a densidade de energia livre de Gibbs da anisotropia de sistemas cúbicos explicitamente até a sexta ordem em  $\alpha_i$ :

$$G_{crist.}^{cúb.} = K_0 + K_1 \left( \alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2 \right) + K_2 \left( \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 \right) + \dots \quad (28)$$

Os coeficientes  $K_1$  e  $K_2$  são chamadas primeira e segunda constantes de anisotropia para cristais cúbicos e são combinações lineares simples de  $b_{11}$ ,  $b_{1111}$ ,

$b_{111111}$ ,  $b_{1122}$ ,  $b_{111122}$ ,  $b_{112233}$ . Observamos que não existe um termo de segunda ordem para sistemas cúbicos. O primeiro termo diferente de zero é de ordem quatro. Normalmente o termo de sexta ordem é necessário para descrever satisfatoriamente os resultados experimentais a baixas temperaturas.

Utilizando uma abordagem análoga, para sistemas hexagonais pode-se obter termos de até sexta ordem em  $\alpha_i$ :

$$G_{crist.}^{hex.} = K_0 + K_1 (\alpha_1^2 + \alpha_2^2) + K_2 (\alpha_1^2 + \alpha_2^2)^2 + K_3 (\alpha_1^2 + \alpha_2^2)^3 + K_4 (\alpha_1^2 - \alpha_2^2) (\alpha_1^4 - 14\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^4) + \dots \quad (29)$$

Se utilizarmos as coordenadas polares esféricas  $(\theta, \varphi)$  em vez dos cossenos diretores  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ , para especificar a direção do vetor magnetização ( $\hat{M}$ ), podemos expressar Equação. (13) sob a forma de densidade de energia livre de Gibbs para a anisotropia magnetocristalina que é comum para os sistemas hexagonais:

$$G_{crist.}^{hex.} = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta + K_4 \sin^6 \theta \cos 6\varphi + \dots, \quad (30)$$

onde  $\theta$  e  $\varphi$  são os ângulos em relação aos eixos  $a$  e  $c$  do cristal hexagonal.

Os coeficientes  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  e  $K_4$  são as constantes de anisotropia dos sistemas hexagonais. A notação das constantes  $K_1$ ,  $K_2$  e etc. é fortemente tradicional e por vezes muito incoerente. Por exemplo, a constante  $K_1$  é uma constante de quarta ordem para os sistemas cúbicos, mas uma constante de segunda ordem para os sistemas hexagonais. Para sistemas hexagonais, a expressão  $G_{crist.}^{hex.}$  já contém contribuições de segunda ordem de  $\alpha_i$ . Até os termos da quarta ordem a expressão da Equação (11) é simetricamente cilíndrica em vez de

hexagonal e depende apenas do ângulo  $\theta$  entre o vetor magnetização e o eixo  $c$ . Essa propriedade também é chamada de uniaxial. O ângulo azimutal  $\varphi$  (que define a posição da projeção de  $\hat{M}$  no plano perpendicular ao eixo de simetria) descreve a anisotropia no plano basal que é a energia livre necessária para rodar a magnetização no plano perpendicular ao eixo  $c$ . O termo  $\cos 6\varphi$  reflete a simetria seis vezes maior do plano basal hexagonal.

Para todos os sistemas uniaxiais (simetria cilíndrica, hexagonal, tetragonal e romboédrica) é útil e comum especificar a energia livre de Gibbs em função das coordenadas polares.

Para o caso de filmes finos a simetria tetragonal desempenha um papel importante e, por esse motivo, expressamos a densidade de energia livre de Gibbs como uma função das coordenadas polares esféricas.

$$G_{cris.}^{tet.} = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^4 \theta \cos 4\varphi + \dots, \quad (31)$$

$K_3$  às vezes é chamado de  $K_2'$ . Aqui, o termo  $\cos 4\varphi$  reflete a simetria quatro vezes maior do plano basal tetragonal.

### 2.3.2 ENERGIA MAGNETOSTÁTICA

A anisotropia de forma como sugere o nome é uma consequência da geometria da amostra. Em particular para sistemas que não apresentam contribuições relevantes para a energia de anisotropia magnetocristalina, ou seja, caso não possua direções preferenciais de magnetização (devido a organização dos cristais), a geometria dos sistemas será determinante nas curvas de magnetização.

Em filmes finos, devido à baixa dimensionalidade, a anisotropia de forma é uma das principais contribuições para anisotropia magnética total do sistema e deve

ser sempre considerada. Esta anisotropia está relacionada com a energia magnetostática devido aos dipolos magnéticos descompensados na superfície, originando um campo antiparalelo à magnetização, que surge dentro do material ferromagnético devido a própria magnetização, produzido pelos dipolos magnéticos na sua superfície. Estes dipolos magnéticos representam um campo contrário à magnetização, sendo chamados, portanto, de campo desmagnetizante  $\vec{H}_d$ . Este campo depende somente da magnetização e da geometria da amostra e sua intensidade é dada por

$$\vec{H}_d = -N\vec{M}, \quad (32)$$

onde  $N$  é o coeficiente de desmagnetização e depende da direção da magnetização, sendo menor na direção onde o material é mais longo.

Como o campo desmagnetizante possui uma determinada energia, na ausência de campo magnético externo, a magnetização permanecerá nesta direção. Essa energia, chamada magnetostática, é dada por:

$$E_{dis.} = -\frac{1}{2} \int \mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H}_d dV. \quad (33)$$

Substituindo (13) em (14), temos:

$$E_{dis.} = \frac{1}{2} \cdot \mu_0 \int \vec{M} N \vec{M} dV = \frac{1}{2} \cdot V \mu_0 \vec{M} N \vec{M} \quad (34)$$

sendo  $V$  o volume da amostra.  $N$  é um tensor diagonal se os semi eixos  $a$ ,  $b$  e  $c$  representam os eixos do sistema de coordenadas. Então, o traço é dado por:

$$\text{tr}N = 1. \quad (35)$$

Uma direção arbitrária da magnetização em relação aos semi eixos pode ser caracterizada pelos cossenos diretores  $\alpha_a$ ,  $\alpha_b$  e  $\alpha_c$ . O tensor é dado por:

$$N = \begin{pmatrix} N_a & 0 & 0 \\ 0 & N_b & 0 \\ 0 & 0 & N_c \end{pmatrix}. \quad (36)$$

e a energia do campo disperso por volume é de:

$$E_{dis.} = \frac{1}{2} \cdot \mu_0 M^2 (N_a \alpha_a^2 + N_b \alpha_b^2 + N_c \alpha_c^2). \quad (37)$$

No caso de uma esfera, temos  $a = b = c$ , e o tensor equivale a:

$$N = \begin{pmatrix} 1/3 & 0 & 0 \\ 0 & 1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1/3 \end{pmatrix} \quad (38)$$

e a densidade de energia do campo disperso é de:

$$E_{dis.} = \frac{1}{6} \cdot \mu_0 M^2. \quad (39)$$

Assim, nós encontramos um comportamento isotrópico porque todas as direções são energeticamente equivalentes. Esta situação só é válida para uma esfera.

Para uma placa infinitamente expandida e muito fina, temos  $a = b = \infty$ , e o tensor equivale a:

$$N = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (40)$$

agora, a densidade de energia do campo disperso é de:

$$E_{dis.} = \frac{1}{2} \cdot \mu_0 M^2 \cos^2 \theta. \quad (41)$$

Este resultado é importante para filmes finos e multicamadas magnéticas.(25) A energia do campo disperso atinge o seu valor mínimo em  $\theta = 90^\circ$ . Isto significa que a anisotropia de forma favorece uma magnetização paralela à superfície.

## 2.4 TEORIA DO CAMPO CRISTALINO

Para compreender o efeito do campo elétrico dos átomos mais próximos colocados em posições bem determinadas em uma estrutura cristalina sobre os níveis de energia ou elétrons de valência dos átomos de metais de transição (íon), é necessário considerar a geometria e a dependência angular da função de onda dos elétrons para os orbitais s, p e d, pois quando os elétrons associados com os ligantes são trazidos próximos do átomo de metal de transição, formam na maioria das vezes, uma distribuição esfericamente não simétrica. Portanto as diferentes funções de ondas do elétron para os orbitais s, p e d são desestabilizadas de diferentes maneiras quando os ligantes se aproximam de acordo com a configuração da estrutura cristalina do cristal.

Na descrição anterior, somente foi considerado o efeito da interação eletrostática repulsiva entre a função de onda dos elétrons de valência dos orbitais  $d$  dos átomos de metais de transição (íon) com a função de onda dos elétrons dos ligantes. Quando os elétrons associados aos ligantes são aproximados do átomo de metal de transição existe a possibilidade de ocorrer uma sobreposição dos orbitais atômicos. Se a sobreposição dos lóbulos dos orbitais  $d$  com a função de onda dos elétrons dos ligantes for frontal, leva a uma interação eletrostática repulsiva mais efetiva do que quando houver uma sobreposição parcial dos orbitais atômicos.

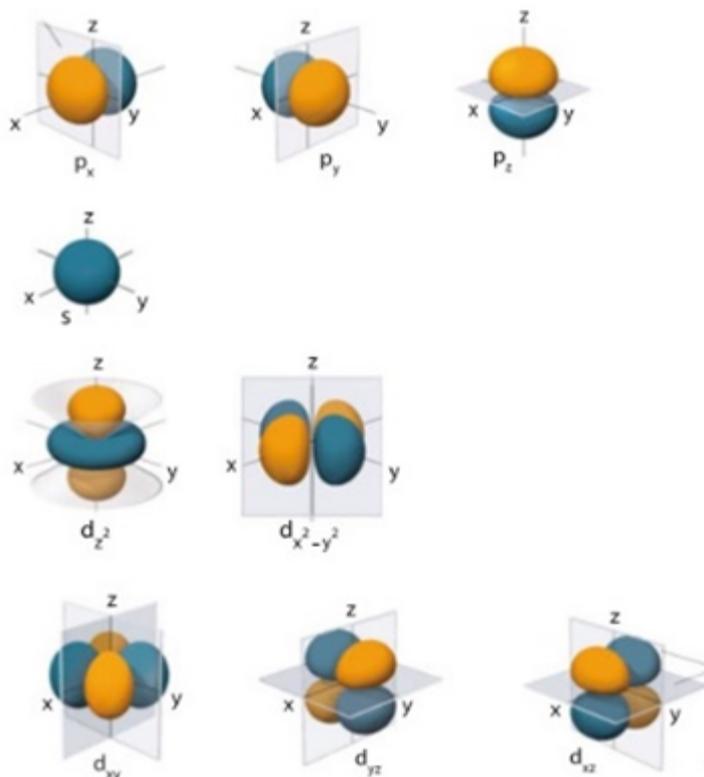


Figura 3 A dependência angular das funções de ondas dos elétrons s, p e d. (Figura adaptada da referência (26)).

Somente as funções de ondas do elétron para os orbitais  $s$  são simetricamente esféricas; dentre as outras funções de ondas do elétron para os

orbitais  $p$  e  $d$  têm pronunciada dependência angular. O orbital  $d$  divide-se em duas classes: os orbitais da classe denominadas  $t_{2g}$  os quais apontam entre dois eixos coordenados  $x$ ,  $y$  e  $z$  (são os orbitais  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xy}$ ) e os orbitais  $e_g$  os quais apontam ao longo dos eixos cartesianos  $x$ ,  $y$  e  $z$  (são os orbitais  $d_{z^2}$ , o qual tem os lóbulos apontando ao longo do eixo  $z$  e o orbital  $d_{x^2-y^2}$ , o qual tem os lóbulos apontando ao longo de ambos  $x$ - e  $y$ - eixos cartesianos, como apresentados na Figura 3.

A teoria do campo cristalino mostra como o posicionamento dos átomos de calcogênios em volta dos átomos de metal de transição, na simetria da fase estrutural trigonal (1T), nos permite obter um comportamento paramagnético. Inicialmente as funções de onda do elétron dos orbitais  $d$  do átomo de metal de transição isolado estão no mesmo nível de energia. Quando o átomo isolado é colocado no centro de uma superfície esférica de raio  $r$  com uma quantidade de cargas negativas distribuídas, as funções de onda do elétron dos orbitais  $d$  do átomo de metal transição isolado permanecem no mesmo nível de energia, mais sua energia deve ser aumentada devido a repulsão eletrostática entre a quantidade de carga negativa distribuída uniformemente sobre uma superfície esférica e as cargas negativas das funções de onda do elétron dos orbitais  $d$  do átomo de metal de transição isolado. Se considerar que toda a quantidade de carga distribuída simetricamente sobre a superfície esférica esteja concentrada em seis pontos discretos de cargas, cada uma colocada nos vértices de um octaedro, mais permanecendo sobre a superfície da esfera a energia média das funções de onda do elétron dos orbitais  $d$  do átomo de metal de transição permanece inalterada mais uma quebra da degenerescência é criada. Em particular os orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  são os mais afetados devido à interação eletrostática entre os elétrons desses orbitais e os elétrons dos ligantes serem frontal. Essa aproximação frontal vai levar uma repulsão mais efetiva entre os elétrons do ligante e os elétrons do metal. Essa situação é diferente quando consideramos os orbitais  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xy}$  pois os lóbulos dos orbitais  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xy}$  estão entre os eixos cartesianos quando os ligantes se

aproximam eles não vão ter uma sobreposição frontal vai ter uma sobreposição parcial, isso vai levar uma repulsão menor.

O diagrama de níveis de energia da Figura 6 ajuda a resumir essas idéias. A separação das energias entre os dois conjuntos de orbitais é chamada de desdobramento do campo ligante,  $\Delta_o$  (O indica octaedro). Devido à quebra de degenerescência dos orbitais d no campo cristalino não alterar a energia total dos cinco orbitais d, mas os dois orbitais  $d_{z^2}$  e  $d_{x^2-y^2}$  aumentam sua energia em  $0,6\Delta_o$ , enquanto os três orbitais  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xy}$  diminuem em energia em  $0,4\Delta_o$ . Logo a natureza paramagnética da fase 1T é causada pelo parcialmente preenchimento dos orbitais denominados  $t_{2g}$  (ou somente t) são aqueles que possuem seus lóbulos nos planos coordenados, mas fora dos eixos (x, y e z) e são em números de três, ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xy}$ ).

## 2.5 ESTRUTURA CRISTALINA DO MoS<sub>2</sub>

Materiais da família dos MTD exibem estrutura de camadas empilhadas que normalmente apresentam três tipos de polimorfismo: 1T, 2H e 3R nas quais as letras representam o arranjo dos átomos de calcogênios ao redor dos átomos de metais de transição (trigonal, hexagonal e romboédrica), respectivamente e o dígito indica o número de camadas na sequência de empilhamento. Além disso, podemos encontrar diferentes politipos, ou seja, diferentes sequências de empilhamento das camadas. Este aspecto influencia diretamente as propriedades fundamentais desses materiais. Portanto, devido a essa importância, nas seções a seguir discutiremos com mais detalhes as diferentes composições, fases e estruturas atômicas dos materiais da classe dos MTD, com base na teoria do campo cristalino, como também a disposição dos átomos de calcogênios em duas simetrias distintas: as fases 2H e 1T, que permitem obter diferentes comportamentos magnéticos.

### 2.5.1 COMPOSIÇÃO, FASE E ESTRUTURA ATÔMICA DO MoS<sub>2</sub>

Os MTD podem ser encontrados em duas formas diferentes: com ou sem estrutura de camadas empilhadas.(27) Os MTD normalmente encontrados na estrutura sem camadas empilhadas são formados por elementos químicos do grupo 8-10 da Tabela Periódica. Por outro lado, os MTD que são formados por sequência de camadas individuais empilhadas apresentam uma fórmula molecular comum do tipo MX<sub>2</sub> sendo M um elemento químico do grupo 4-7 da Tabela Periódica e X um átomo calcogênio conforme mostrado na Figura 4. (28) As camadas individuais empilhadas exibem uma fórmula química generalizada X=M=X. Os átomos dentro dessas camadas individuais estão acoplados através da ligação covalente e entre as camadas adjacentes individuais existe predominantemente uma ligação mediada pela força de van der Waals (28, 29, 30), o que permite utilizar técnicas de esfoliação para isolar em camadas individuais os MTD, produzindo assim outros potenciais candidatos a sistemas bidimensionais da família dos MTD.(31), (32)

1												13	14	15	16	17	18	
H	2												B	C	N	O	F	He
Li	Be												Al	Si	P	S	Cl	Ar
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Bi	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo	

MX<sub>2</sub>  
 M = Metal de transição  
 X = Calcogênio

Figura 4 Fórmula molecular dos materiais da família dos MTD. Existem cerca de 40 materiais da família dos MTDs, que exibem estrutura de camadas empilhadas. Os diferentes átomos de metal de transição e os 3 elementos químicos que predominantemente cristalizam em estruturas de camadas são destacados na tabela periódica. Os elementos químicos parcialmente destacados para Co, Rh, Ir e Ni indicam que somente determinados dicalcogenetos formam estrutura em camadas empilhadas.

Por exemplo,  $\text{NiS}_2$  é encontrado na estrutura pyrite e  $\text{NiTe}_2$  é um material que exibe estrutura de camadas empilhadas. (Figura adaptada da referência (33)).

Na fórmula molecular  $\text{MX}_2$  o átomo de metal de transição (M) fornece 4 elétrons para preencher os estados ligados dos MTD tal que o estado de oxidação dos átomos M e X são respectivamente  $4^+$  e  $2^-$ . A distribuição dos elétrons nos átomos de calcogênio na sua camada de valência é ilustrada na Figura 5 de forma compacta pela distribuição eletrônica:  $ns^2p^4$  ou  $ns^2 p_x^1 p_y^1 p_z^2$ , isto é, existem 2 elétrons localizados no orbital atômico  $s$ , e 2 dos 3 orbitais atômicos  $p$  possuem elétrons desemparelhados enquanto o terceiro orbital atômico  $p$  está ocupado por um par de elétrons. Esses últimos pares de elétrons isolados dos átomos de calcogênio são chamados elétrons de par único (PU) e participam da formação de ligações covalentes dativas. Os elétrons localizados no orbital atômico  $s$  são quimicamente inativos e, em muitos casos, estão localizados na superfície das camadas. Dessa forma, a ausência de ligações pendentes torna aquelas camadas individuais estáveis contra reações com espécies ambientais.

Quando átomos de calcogênio estão envolvidos na ligação química, a configuração eletrônica do átomo muda dependendo da espécie química presente no sistema. Para o caso do  $\text{MoS}_2$ , investigação da estrutura eletrônica do Mo ( $(n-1) d_{xz}^1 d_{yz}^1 d_{xy}^1 d_{x^2-y^2}^1 d_{z^2} ns^2$ ) e S ( $ns^2 p_x^1 p_y^1 p_z^2$ ) mostra que esses dois elementos, ao interagirem entre si, podem formar dois tipos de ligações covalentes, que diferem na fonte de elétrons. De fato, além da formação de ligações covalentes convencionais quando ambos átomos Mo e S fornecem um elétron, existe possibilidade de formar uma ligação de dois elétrons e dois orbitais usando orbitais  $p$  e  $d$  fornecidos cada um por átomos de S e Mo, respectivamente e compartilhando dois elétrons par único do S. Este tipo de ligação é chamado ligação covalente dativa. Ligações covalentes dativas são criadas além das ligações covalentes convencionais (Mo e S podem formar duas ligações covalentes convencionais), de modo que cada átomo Mo e S forma duas ligações covalentes convencionais e uma ligação covalente dativa, conforme ilustrado na Figura 5.

O comprimento da ligação M-M varia a partir de 0,315 até 0,403 nm, dependendo dos elementos químicos do grupo 4-7 e do grupo 16 da Tabela Periódica. Esses valores são 15 a 25 % maiores que o comprimento encontrados nos elementos de metal de transição em sólidos, indicando limite energético e espacial da sobreposição dos orbitais  $d$  nos MTD.

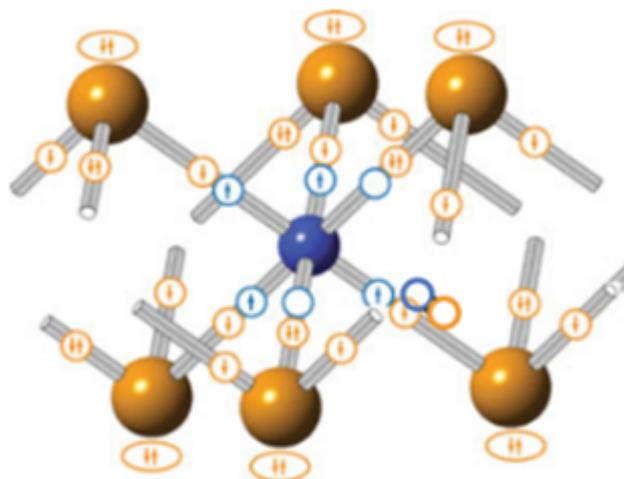


Figura 5 Fragmento da estrutura octahedral do material da classe dos MTDs demonstrando a distribuição dos elétrons de valência. O átomo de metal de transição é mostrado em azul e os átomos de calcogênio são mostrados em laranja. Os elétrons fornecidos por cada espécie são apresentados como setas de uma cor correspondente usando a seguinte convenção. Elétrons desemparelhados usados para formar ligações covalentes são mostrados como uma única seta em um círculo. Elétrons de pares únicos usados para formar ligações dativas (coordenadas) são mostrados como duas setas em direções opostas em um círculo, elétrons de pares únicos sem ligações são mostrados como duas setas em direções opostas em uma forma oval. Finalmente, orbitais vazios são mostrados como círculos vazios. Observe que o átomo de metal de transição fornece quatro elétrons mais dois orbitais vazios para formar ligações. (Figura adaptada da referência (26)).

De acordo com a teoria do campo cristalino, a natureza paramagnética da fase 1T é causada pelo preenchimento parcial dos orbitais denominados  $t_{2g}$  (ou somente  $t$ ) que são aqueles que possuem seus *lóbulos* apontados entre os eixos coordenados  $x$ ,  $y$  e  $z$  são em números de três, ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  e  $d_{xy}$ ), enquanto o comportamento diamagnético da fase 2H é devido ao completo preenchimento do orbital  $d_{z^2}$  e falta de elétrons nos orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  como é mostrado na

Figura 6. O tipo de simetria adotado pelos MTD depende principalmente do preenchimento dos orbitais  $d$ . Elementos químicos do grupo 4 nos MTD (são definidos como metais de transição  $d^0$ ) levam preferencialmente a formar a fase 1T, enquanto ambas fases octahedral e trigonal prismática ocorrem quando temos átomos do grupo 5 dos MTD ( $d^1$ ). Grupo 6 dos MTD ( $d^2$ ) são preferencialmente cristalizados na fase cristalográfica de geometria 2H e grupo 7 dos MTD ( $d^3$ ) são tipicamente cristalizados na fase cristalográfica octahedral distorcida. Grupo 10 dos MTDs ( $d^6$ ) são todos cristalizados na fase cristalográfica octahedral.

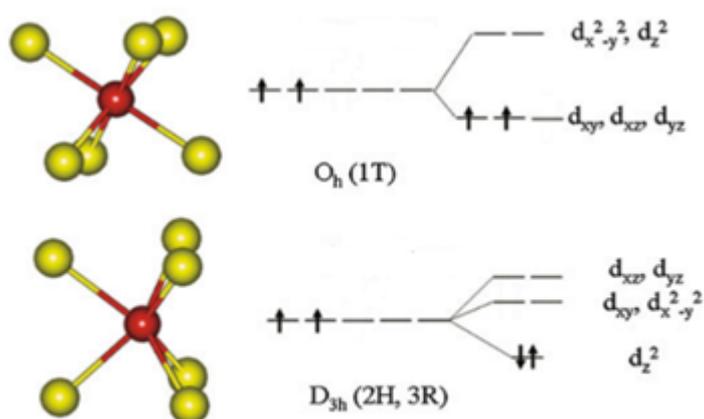


Figura 6 Para o MoS<sub>2</sub> na fase 1T (em cima), o átomo de Mo está em uma coordenação octaédrica, sob este campo cristalino, os estados dos elétrons 4d são divididos em  $d_{xz} / d_{yz} / d_{xy}$  e  $d_{x^2-y^2} / d_{z^2}$  orbitais. Os dois elétrons 4d tendem a ocupar paralelamente dois dos três orbitais degenerados. Para o MoS<sub>2</sub> na fase 2H (abaixo), o átomo de Mo está em uma coordenação trigonal-prismática, sob este campo cristalino, os estados dos elétrons 4d são divididos em  $d_{xz} / d_{yz}$ ,  $d_{xy} / d_{x^2-y^2}$  e  $d_{z^2}$  orbitais. Os dois elétrons 4d tendem a ocupar antiparalelamente o orbital  $d_{z^2}$ . (Figura adaptada da referência (26)).

## 2.6 MAGNETISMO EM MATERIAIS DA CLASSE DOS MTD

Nesta seção discutiremos o magnetismo em poucas camadas individuais empilhadas dos materiais da classe dos MTD associado com a presença de posições da estrutura cristalina que deveriam estar ocupados por átomos, mas estão vazias, bem como absorvidas de átomos não metálicos, moléculas, ou grupos de poucas moléculas. Ordenamento magnético não é esperado em materiais da classe dos MTDs massivos ideais livres de imperfeições com estrutura cristalina 2H (2H MoS<sub>2</sub>) mas tem sido observado magnetismo em amostras de poucas camadas individuais empilhadas nos MTD, o qual é associado com a presença de contorno de grão,(34) imperfeições na estrutura cristalina bem como dopantes.(35)

Materiais da classe dos MTDs massivos ideais, livres de imperfeições com estrutura cristalina 2H (2H MoS<sub>2</sub>), apresentam diamagnetismo. Quando seis átomos de enxofre, com camada mais externa (valência), ilustrada de forma compacta pela distribuição eletrônica: 3s<sup>2</sup>3p<sup>4</sup>, são aproximados do átomo de molibdênio, em uma coordenação trigonal-prismática ao longo dos três principais eixos, com distribuição dos elétrons ilustrada de forma compacta: 4d<sup>4</sup>5s<sup>2</sup>, isto mostra que existem 2 elétrons localizados no orbital atômico s, e 4 dos 5 orbitais atômicos d possuem elétrons desemparelhados. Assim, para a formação das seis ligações com os átomos de enxofre, é necessário a hibridização d<sup>2</sup>sp<sup>3</sup>.(26)

Ao mesmo tempo, quando os seis átomos de enxofre, associados a cargas com elétrons de par único dos ligantes são trazidos perto do átomo de molibdênio em uma coordenação trigonal prismática ao longo dos três eixos principais, a média da energia dos orbitais d permanecem inalterados mas a degenerescência aumenta. Em particular, os orbitais  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  são mais afetados devido ao fato da interação eletrostática entre os elétrons desses orbitais e os elétrons dos ligantes serem frontal. Essa aproximação frontal vai levar uma repulsão mais efetiva entre os elétrons do ligante e os elétrons do metal. Consequentemente, elétrons nestes 4 orbitais possuem energia maior do que aqueles no orbital  $d_{z^2}$ . Como consequência,

inicialmente 5 orbitais  $d$  estão degenerados e dividem-se em 3 níveis de energias separados pelo campo cristalino divididos por uma quantidade de energia  $\Delta_0$ , como foi ilustrado na Figura 6. Como nessa situação os dois elétrons no orbital  $d_{z^2}$  estão com os spins antiparalelos e o arranjo do momento magnético é nulo, e portanto, como mostrado na Figura 7, o material pristine MoS<sub>2</sub> na fase 2H apresenta um comportamento diamagnético.(36)

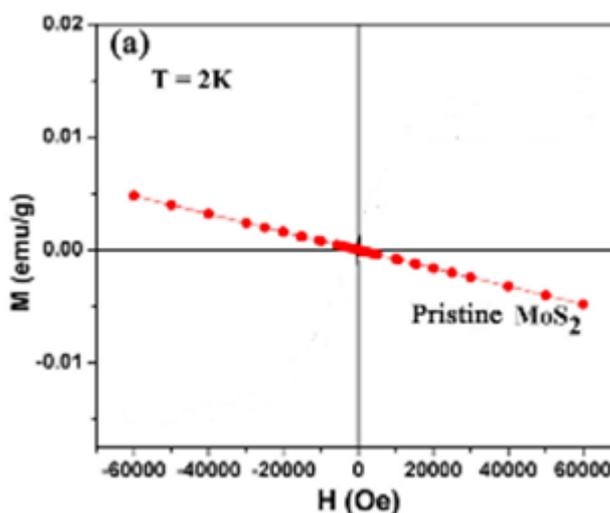


Figura 7 Curva de magnetização em função do campo magnético à temperatura de 2 K para o pristine MoS<sub>2</sub>. (Figura adaptada da referência (36)).

### 2.6.1 MAGNETISMO INDUZIDO POR VACÂNCIA

Existe uma quantidade pequena de trabalhos experimentais comparados aos cálculos teóricos sobre o fato que defeitos de vacâncias induzia, efetivamente ordem magnética em poucas camadas de 2H MoS<sub>2</sub>. No estudo recente de Gopinadhan et al. (37) foi investigado que uma amostra massiva de 2H MoS<sub>2</sub> com estrutura em camadas empilhadas exibe apenas comportamento diamagnético. Após a amostra ser exposta a um feixe de prótons com energia de bombardeamento de 2 MeV foi observado que a dependência da magnetização com a temperatura dessa amostra

exibia um comportamento ferrimagnético até temperatura 895 K. Um modo desordenado de Raman correspondendo a zona de fônon de borda e a valência maior do que  $4^+$  do átomo de molibdênio foram detectadas, e confirmados por espectroscopias Raman e de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), respectivamente. A possível origem do ordenamento magnético de longo alcance da amostra irradiada com dose de 2 MeV, foi atribuída a defeitos isolados de vacância, clusters de vacância e formação de estados de bordas.

Han et al (38) irradiou com elétrons amostras de um cristal único com estrutura de muitas camadas empilhadas de  $2H MoS_2$  mostrando ser um método eficiente para induzir ordenamento ferromagnético, persistente até temperatura ambiente. Concentração de vacâncias induzidas pela irradiação com elétrons foi mostrada por imagens de alta resolução de microscopia eletrônica de transmissão (METAR), a partir da distribuição estatística do tamanho atômico. A possível origem fase ferromagnética nessas amostras foi associada a tensão em torno das vacâncias.

Trabalhos teóricos levando em conta diferentes tipos de defeitos de vacâncias para induzir magnetismo em  $2H MoS_2$ , com estrutura de poucas camadas empilhadas requer cálculos *ab initio*, baseados na teoria do funcional da densidade (DFT). Neste panorama, são aplicados códigos sofisticados computacionais, na investigação da origem dos momentos magnéticos localizados nestes sistemas bidimensionais  $2H MoS_2$ , com estrutura de camadas devido aos defeitos de vacâncias (39). Cinco tipos diferentes de vacâncias formados em sistemas bidimensionais de  $MoS_2$ , nomeadamente  $S_-$  e Mo simples,  $S_{2-}$  e  $MoS_-$  duplo e vacâncias triplas de  $MoS_2$ , foram propostos por Ataca et al (39). Neste trabalho todas as estruturas são otimizadas em seu estado de mínima energia. Os cálculos de DFT indicam que, exceto as vacâncias triplas de  $MoS_2$ , nenhum outro tipo de vacância induz momentos magnéticos e estes estariam relacionados à transferência de carga entre os átomos de Mo e S em torno das vacâncias. A análise de Ataca e colaboradores fornece a densidade de carga detalhada (39). No caso das vacâncias de S e  $S_{2-}$ , o excesso de cargas positivas dos átomos de Mo mais próximos diminui

levemente e resulta em ausência de momento magnético. Para a vacância do átomo Mo, a carga ligeiramente reduzida no átomo de S ao redor da vacância é parcialmente equilibrada pelas cargas fornecidas pelos 2 átomos de Mo. Uma situação similar também é aplicada na vacância de MoS. A transferência de carga nestes quatro tipos de vacâncias não é capaz de induzir nenhum estado magnético. Curiosamente, 6 ligações pendentes na rede do MoS<sub>2</sub> devido a uma vacância tripla de MoS<sub>2</sub> gera os momentos magnéticos de  $\mu = 2\mu_B$ . O distúrbio de cargas nesse caso quase dobrou em comparação com os quatro casos anteriores e causa a polarização de spin. A Figura 8 exhibe a distribuição da densidade de cargas perto da vacância tripla de MoS<sub>2</sub>.

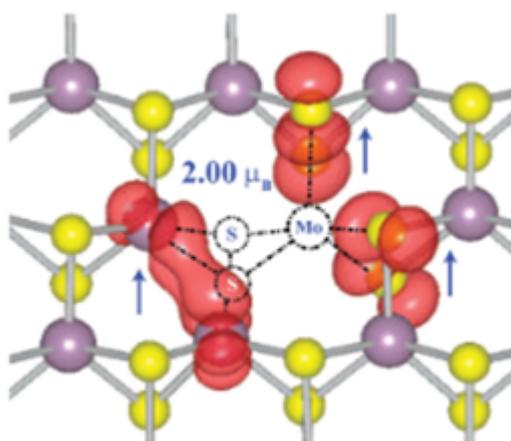


Figura 8 Isosuperfície de diferentes densidades de cargas de uma vacância tripla MoS<sub>2</sub> em uma supercélula do MoS<sub>2</sub>. (Figura adaptada da referência (38)).

Para investigar o efeito de diferentes defeitos de vacâncias nas propriedades magnéticas, estruturas de monocamadas de dissulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>) sem defeito e com dois diferentes tipos de defeitos, foram analisadas usando o método *ab-initio*.(40) Em uma das estruturas foi considerado uma super célula com um defeito intrínseco, que é a falta de um átomo de enxofre na estrutura da super célula (vacância de S), bem como uma outra estrutura com defeitos extrínseco, incluindo a ausência de um átomo de molibdênio Mo e seis átomos de enxofre S (vacância

MoS<sub>6</sub>). Figura 9 representa visão panorâmica da estrutura da supercélula das monocamadas de MoS<sub>2</sub> com os dois diferentes tipos defeitos de vacância S e MoS<sub>6</sub>.

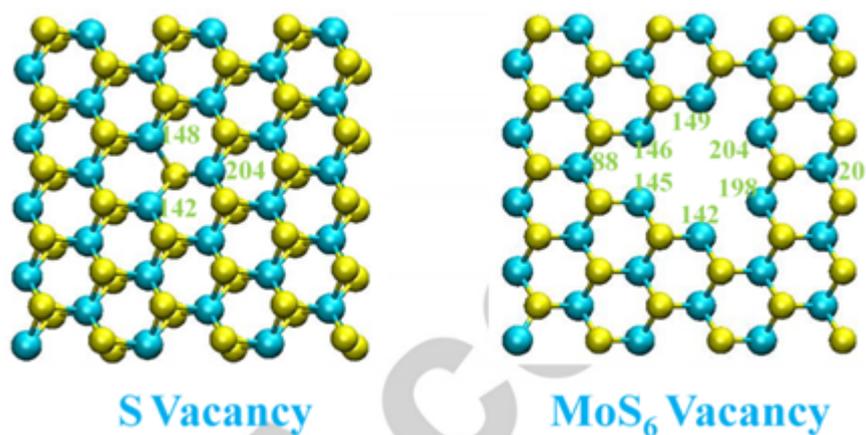


Figura 9 Visão panorâmica da estrutura da supercélula das monocamadas de MoS<sub>2</sub> com dois diferentes tipos de defeitos de vacância S e MoS<sub>6</sub>. Os átomos de molibdênio Mo e enxofre S são representados pelas esferas de coloração azul e amarela, respectivamente. (Figura adaptada da referência (39)).

Figura 10 mostra gráficos de densidade de estados de spin *up* e *down* como função da energia para uma monocamada de MoS<sub>2</sub> livre de tensões com estrutura sem defeitos e com defeitos de vacâncias de átomos de S e MoS<sub>6</sub>. A energia de Fermi está pré-determinada no valor zero de energia para ambas curvas. Nota-se que somente na presença do defeito de vacância MoS<sub>6</sub> existe diferença na densidade de spin *up* e *down* perto da energia de Fermi. Isso pode ser atribuído ao desencontro das bandas e assimetria da configuração, apresentando polarização de spin. No entanto, a figura não mostra diferença na densidade de spin *up* e *down* perto da energia de Fermi para o caso estruturas de monocamadas MoS<sub>2</sub> sem defeito e com defeitos de vacâncias de átomos de S. Enquanto as estruturas de monocamadas de MoS<sub>2</sub> livres de defeitos e com defeitos de vacâncias de átomos de S não são magnéticas, as extrínsecas vacâncias de MoS<sub>6</sub> induzem um momento magnético por super célula de  $\mu = 6 \mu_B$ .

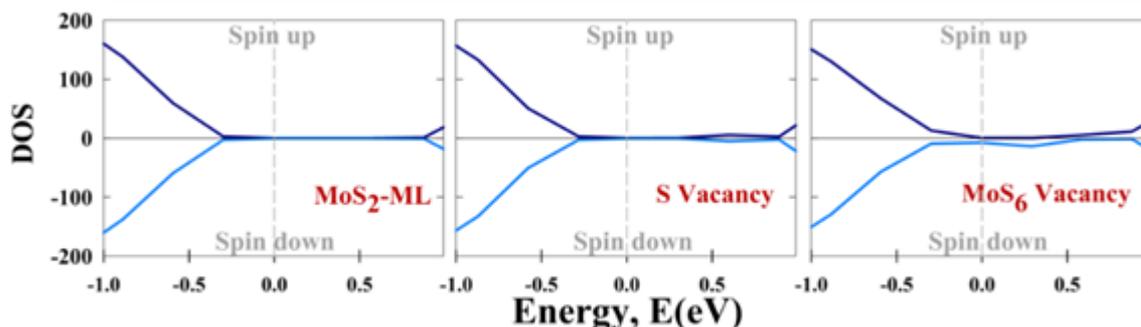


Figura 10 Densidade de estados de spin up e down para monocamadas de  $\text{MoS}_2$  livres de tensões e defeitos e monocamadas de  $\text{MoS}_2$  com defeitos de vacância de S e  $\text{MoS}_6$ . (Figura adaptada da referência (37)).

Zheng et al (41) investigaram estruturas de monocamadas de  $\text{MoS}_2$  sem tensão com defeitos de vacâncias, como com ausência de um ( $V_s$ ) e dois ( $V_{s2}$ ) átomos de enxofre na estrutura cristalina do sistema de monocamadas de  $\text{MoS}_2$ , não apresentaram momento magnético, enquanto vacâncias mais complexas de molibdênio e três átomos de enxofre mais próximo do átomo de Mo ( $V_{\text{MoS}_3}$ ) exibiram o momento magnético de  $\mu = 6\mu_B$  e foi atribuído a contribuição de principalmente seis átomos de molibdênio em volta do defeito de vacância  $V_{\text{MoS}_6}$ .(41)

A Figura 11 mostra a diferença da densidade de cargas para estruturas de monocamadas de  $\text{MoS}_2$  sem tensão, com defeitos de vacâncias de  $V_s$  e  $V_{s2}$  na estrutura cristalina do sistema de monocamadas de  $\text{MoS}_2$ . Nas Figuras 11 (a) e (b) observa-se que os elétrons do rompimento da ligação covalente que unia os átomos de molibdênio e enxofre se acumulam no meio da região entre três átomos de molibdênio. Portanto, os átomos de molibdênio do entorno das vacâncias de  $V_s$  e  $V_{s2}$  são ligados metalicamente. Como mostra na Figura 11 (c), entre os seis átomos de molibdênio que estão localizados no entorno da vacância de  $V_{\text{MoS}_3}$  cada átomo de molibdênio liga metalicamente ao átomo de Mo mais próximo e cada dois ligados metalicamente estão ligados covalentemente a átomos de enxofre próximos da vacância  $V_{\text{MoS}_3}$ . Para as vacâncias de  $V_s$ ,  $V_{s2}$  e  $V_{\text{MoS}_3}$ , os elétrons do rompimento da ligação covalente que unia os átomos de molibdênio e enxofre são emparelhados

devido a formação da ligação metálica Mo-Mo, extinguindo assim o magnetismo dos átomos de molibdênio e enxofre. Em contraste, a distribuição de densidade de cargas para estruturas de monocamadas de MoS<sub>2</sub> sem tensão com defeitos de vacâncias de V<sub>MoS6</sub> indica que cada átomo de molibdênio em torno da vacância de V<sub>MoS6</sub> está ligado a um átomo de molibdênio somente, o que conduz a formação de ligações rompidas localizadas resultando em elétrons 4d livres.

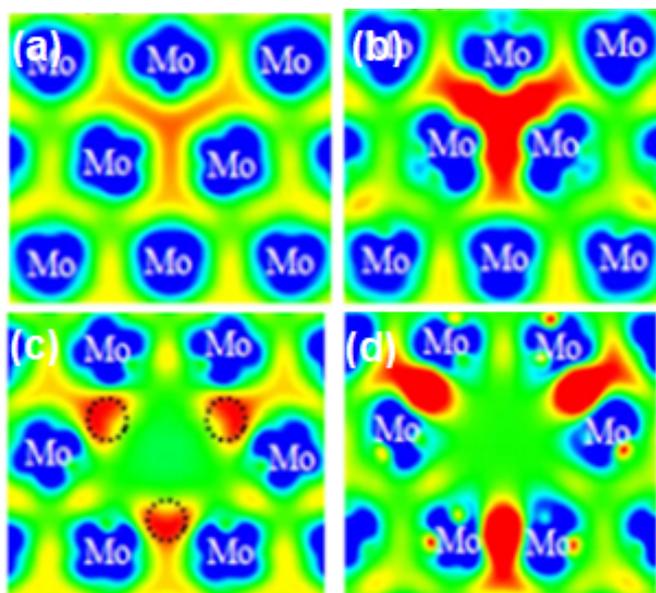


Figura 11 (a), (b), (c) e (d) Diferença da densidade de carga na estrutura de monocamada de MoS<sub>2</sub> sem tensão para vacâncias do tipo V<sub>s</sub>, V<sub>s2</sub>, V<sub>MoS3</sub> e V<sub>MoS6</sub>, respectivamente. (Figura adaptada da referência (38)).

Na Figura 12 uma análise da densidade de estados também mostra que a polarização de spin surge principalmente a partir do orbital 4d do átomo de molibdênio no entorno da vacância V<sub>MoS6</sub>.

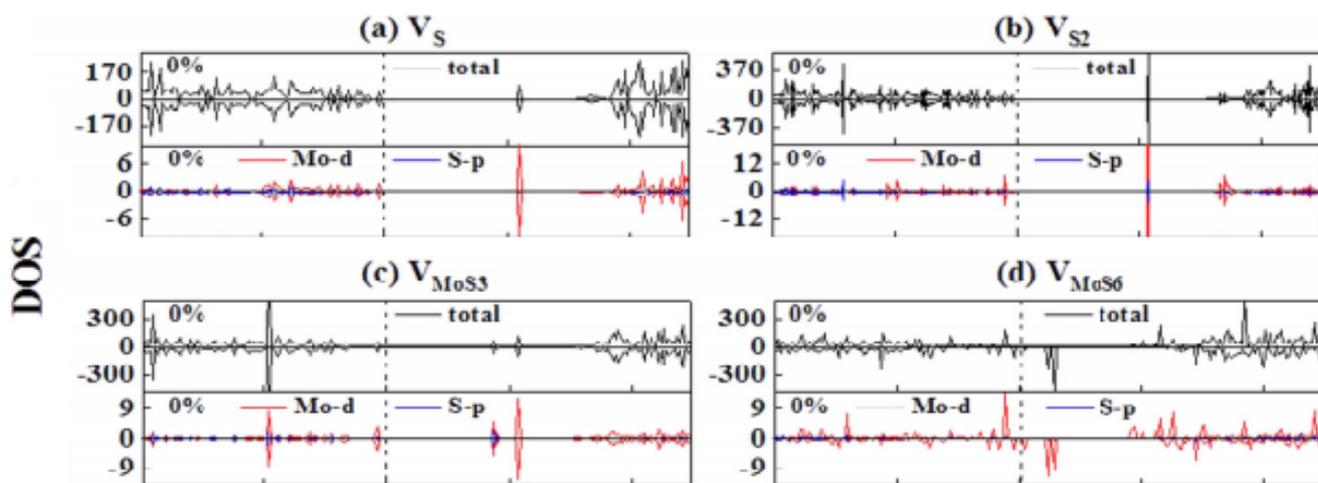


Figura 12 Densidade de estados de spin *up* e *down* de estruturas de monocamada de  $\text{MoS}_2$  livres de tensões para vacâncias do tipo  $V_S$ ,  $V_{S2}$ ,  $V_{\text{MoS}_3}$  e  $V_{\text{MoS}_6}$ . (Figura adaptada da referência (41)).

Investigação dos efeitos da desordem estrutural nas propriedades magnéticas foi estudada por meio de cálculos *ab initio* em estruturas longas de vários nanômetros de nanofitas de  $\text{MoS}_2$  com bordas em zig zag usando um modelo modificado com Hamiltonianos tight-binding e Hubbard. (42) De acordo com a aplicação do modelo de Hubbard, pelo uso dos parâmetros modificado de tight-binding, são induzidos momentos magnéticos localizados nos átomos de enxofre (S) posicionados nas bordas em zig zag, o qual resulta a partir da divisão da banda de spin plana dos átomos de S. Em mais detalhes, o valor da alta densidade de estados e uma finita repulsão Coulombiana levam a instabilidade de Stoner e divide a banda parcialmente ocupada do átomo de S em uma banda totalmente preenchida de spin-down e uma banda totalmente vazia de spin-up. Pelo uso de apropriados valores de  $U$  aplicado nos cálculos do modelo de Hubbard, larga divisão da banda pode ser apreciada e o resultado é apresentado na Figura 13.

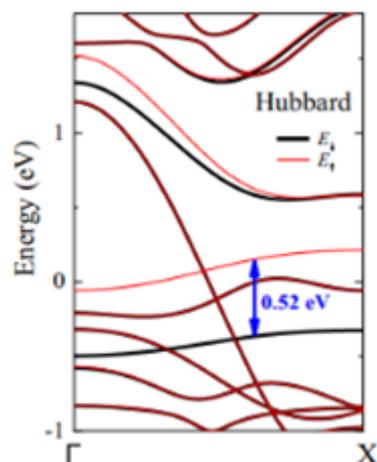


Figura 13 Modelo de Hubbard com  $U_s = 1.7$  eV e  $U_{Mo} = 0.6$  eV parâmetros. Curvas em vermelho e preto correspondem *spin-up* e *spin-down*, respectivamente. (Figura adaptada da referência (42)).

## 2.6.2 MAGNETISMO INDUZIDO POR ABSORÇÃO DE ÁTOMOS NÃO METÁLICOS

Absorção de átomos não metálicos em sistemas 2H MoS<sub>2</sub> com estrutura de poucas camadas empilhadas através da ligação química dos átomos não metálicos, moléculas, ou grupos de poucas moléculas têm recentemente chamado bastante atenção. Isto oferece uma forma eficiente para modificar as propriedades elétricas, químicas, ópticas, mecânicas e magnéticas dos sistemas 2H MoS<sub>2</sub> com estrutura de poucas camadas empilhadas, o que permite vislumbrar novas funcionalidades para aplicação das estruturas na escala nano.

Trabalhos experimentais mostrando ordenamento magnético em sistemas 2H MoS<sub>2</sub> com estrutura de poucas camadas empilhadas induzido por absorção de átomos não metálicos, até o momento não foram reportados. Enquanto que trabalhos teóricos recentes usando cálculos *ab initio*, baseados na DFT, estão mostrando que as propriedades magnéticas induzidas podem ser devido a absorção de moléculas de oxigênio (O<sub>2</sub>), dentre outros átomos não metálicos (35).

Figura 14 mostra valores de cálculos da DFT de propriedades para moléculas de oxigênio ( $O_2$ ) e óxido de nitrogênio (NO) absorvidas em 3 diferentes estruturas de monocamadas de  $MoS_2$  na fase estrutural hexagonal (1H), denominadas de sem defeito estrutural  $MoS_2$  (pristine  $MoS_2$ ), nitrogênio-dopada (N- $MoS_2$ ) e fósforo-dopada (P- $MoS_2$ ). A absorção é mais forte nas estruturas dopadas N- $MoS_2$  e P- $MoS_2$  em comparação com o sistema pristine  $MoS_2$ . No caso do sistema N- $MoS_2$  com moléculas de  $O_2$  ou NO, o momento magnético de spin das duas moléculas absorvidas acopla-se de maneira diferente dependendo do tipo de molécula de gás absorvido. Quando as moléculas de  $O_2$  e NO foram absorvidas no sistema N- $MoS_2$  foi observado um acoplamento ferromagnético e antiferromagnético, respectivamente. A absorção das moléculas de  $O_2$  e NO na estrutura do P- $MoS_2$  é mais forte que o da monocamada na estrutura N- $MoS_2$ . A absorção de moléculas  $O_2$  deixa o sistema P- $MoS_2$  um semiconductor magnético, enquanto a absorção de moléculas de NO transforma esse sistema em um semiconductor não magnético. A absorção das moléculas de  $O_2$  e NO na estrutura pristine de  $MoS_2$  induzem localmente momento magnético de spin no valor de  $\mu = 1.62$  e  $0.69 \mu_B$ , respectivamente.

Absorbent	Adsorbate (AB)	$E_{ad}^a$ (eV)	$L_{X-B}^d$ (Å)	$L_o^b$ (Å)	$L^c$ (Å)	$\Delta Q^e$ (e)	$\mu$ ( $\mu_B$ )
$MoS_2$	$O_2$	-0.01	3.38	1.24	1.24	0.03	1.62
N- $MoS_2$	$O_2$	-0.32	1.68	—	1.27	0.21	0.83
2N- $MoS_2$	2 $O_2$	-0.22	1.50	—	1.30	0.40	1.68
P- $MoS_2$	$O_2$	-1.27	1.65	—	1.57	0.25	0.80
2P- $MoS_2$	2 $O_2$	-1.22	1.65	—	1.57	0.40	1.62
$MoS_2$	NO	-0.26	3.03	1.17	1.17	—	0.69
N- $MoS_2$	NO	-0.56	2.20	—	1.15	0.11	NM
2N- $MoS_2$	2NO	-0.37	2.18	—	1.14	0.24	NM
P- $MoS_2$	NO	-1.44	1.93	—	1.20	0.14	NM
2P- $MoS_2$	2NO	-1.38	1.93	—	1.20	0.28	NM

Figura 14 A tabela mostra os valores de cálculos para as propriedades de 10 átomos não metálicos absorvidos nas monocamadas de 1H  $MoS_2$ . Na coluna (e) mostra a carga total transferida da monocamada de  $MoS_2$  para as moléculas de gás. A linha em vermelho é o momento magnético induzido por átomos individuais absorvidos nas monocamadas de 1H  $MoS_2$ . (Figura adaptada da referência (35)).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.1 PRODUÇÃO DOS 2D-MoS<sub>2</sub> A PARTIR DA EXFOLIAÇÃO DO MASSIVO MoS<sub>2</sub> EM FASE LÍQUIDA

A síntese do grafeno pelo método de sonicação é eficaz para esfoliação em fase líquida da grafite e vem sendo considerada como uma das estratégias mais promissoras para a produção de materiais bidimensionais em larga escala de baixo custo e qualidade e de dispersão relativa alta concentração em solventes.(43) Dessa forma, além de grafeno, materiais da classe dos MTDs bidimensionais com espessuras da ordem de dezenas de nanômetros também podem ser produzidos com este método, devido a familiaridade da estrutura de combinação de milhares de monocamadas fracamente empilhadas. O vínculo que mantém unidas as monocamadas é a força de atração de van der Waals. O comprimento de ligação van der Waals entre as monocamadas dos materiais da família dos MTDs adjacentes é de aproximadamente (0,341 nm). Devido a essa fraca atração entre monocamadas, estas deslizam entre si e a tração é forte o suficiente para fazer a esfoliação completa em camadas individuais.

A metodologia de sonicação, empregada na produção dos materiais da classe dos MTD's, que utilizamos na produção das nossas amostras, é normalmente dividido em quatro etapas, como mostra o fluxograma da Figura 15.

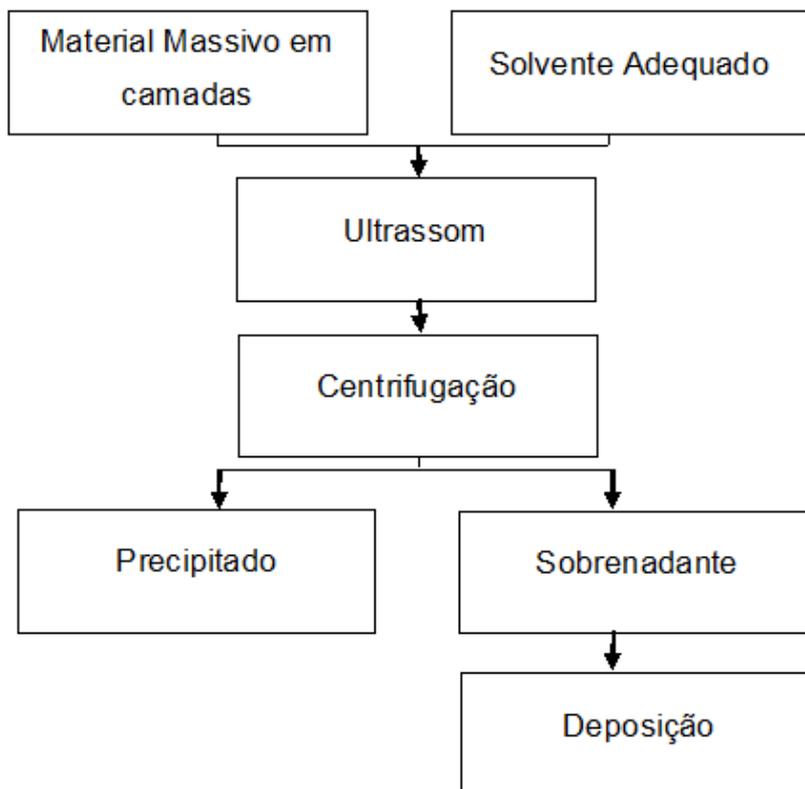


Figura 15 fluxograma simplificado das etapas do método de produção dos materiais da classe dos MTD's em dispersão com mono ou poucas camadas por esfoliação em fase líquida.

Na etapa 1 mistura-se em um recipiente uma quantidade do material formado por grânulos que contêm milhares de monocamadas fracamente empilhadas que se deseja esfoliar com um solvente adequado. Em seguida calibramos a temperatura do banho termostático para manter a temperatura do banho ultrassônico no valor que desejamos que ocorra o processo de sonicação. Durante a síntese é importante que o solvente utilizado possua a capacidade de manter o material esfoliado sobrenadante sem que ocorra processo de sedimentação rapidamente, permitindo a conservação da aparência externa de mono ou poucas camadas.

Na etapa 2 de esfoliação a potência do ultrassom tipo banho é usado para induzir ondas ultrassônicas que se propagam no meio líquido, gerando áreas de

compressões e rarefações exercendo alta pressão e baixa pressão que empurram e puxam moléculas. Durante a rarefação, as microbolhas começam a se formar e crescer a cada ciclo até atingirem um estado instável e implodir, gerando poderosas ondas de choques. Alguns flocos sofrem mais interação com os jatos energéticos gerados pelas bolhas de cavitação devido a propagação das ondas ultrassônicas de fontes do tipo banho do que outros, e como consequência, espera-se que o número de camadas seja inferior do que aqueles flocos que não sofreram suficiente ação do ultrassom.

Na etapa 3 com a utilização da centrífuga o material pouco esfoliado, mais massivo, migra ao precipitado enquanto que o material de poucas camadas, ficam na parte superior sobrenadante.

### **3.2 MATERIAIS E SOLVENTES UTILIZADOS**

Para preparar as nossas amostras utilizamos dissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) em pó de 99,8 % de pureza. O material do pó de  $\text{MoS}_2$  é formado por milhares de monocamadas fracamente empilhadas com tamanho de área basal média e espessura de aproximadamente 24,2 e 6 micrômetros, respectivamente. Os solventes utilizados foram: 1-Metil-2-pyrrolidone (NMP), clorofórmio e álcool isopropanol. Os solventes listados acima tinham valor de 99, 99,8 e 98,9 % de pureza, respectivamente, comprados da Sigma Aldrich. O NMP foi utilizado para dispersar o pó de  $\text{MoS}_2$  formando o sistema inicial do pó de  $\text{MoS}_2$  dissolvido em solvente NMP. O clorofórmio foi utilizado para desestabilizar a solução sintetizada somente na etapa de centrifugação por 60 minutos a 11000 rpm. Esse processo resultou na separação da solução em material esfoliado no precipitado na parte inferior, deixando somente os solventes NMP mais clorofórmio na parte superior da solução. Os solventes dos tubos foram descartados. Em seguida o material precipitado foi disperso em álcool isopropanol e inserido na centrífuga para remover o excesso de solventes NMP e clorofórmio absorvidos na superfície dos flocos de

MoS<sub>2</sub> (lavagem). Todas as amostras preparadas passaram por essas etapas de desestabilização e lavagem.

### 3.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Primeiro passo da nossa rota de preparação foi introduzir 1g do material em pó do MoS<sub>2</sub>, denominada de (M00) em um frasco de vidro de volume de 500 *ml*. Em seguida, no mesmo frasco de vidro adicionou-se 100 *ml* do solvente NMP, para se obter uma solução de pó de MoS<sub>2</sub> disperso em solvente NMP (MoS<sub>2</sub>/NMP) com concentração inicial de 0,01 *g/mol*.

O processo de esfoliação da solução preparada de MoS<sub>2</sub>/NMP foi realizado utilizando ultrassom tipo banho, modelo *Branson* (modelo 1510), mantendo o sistema do pó de MoS<sub>2</sub> disperso no solvente NMP por seis dias no processo de sonicação, controlando a temperatura do sistema por meio de um banho em água para manter a temperatura do sistema no valor pré-determinado de 15, 25, 30 e 45 °C. A sonicação produz a esfoliação do pó de MoS<sub>2</sub> disperso no solvente NMP mantendo-se a potência de sonificação fixa em 60 W, com objetivo de modificar as camadas bidimensionais de MoS<sub>2</sub>.

Após os sistemas bidimensionais de MoS<sub>2</sub> serem produzidos a partir dos flocos massivos de MoS<sub>2</sub> nas temperaturas do banho termostático de 15, 25, 30 e 45 °C, quatro conjunto de amostras foram preparados, sendo que todos passaram pelos mesmos protocolos de centrifugação, lavagem e desestabilização descritos a partir da 7ª linha do parágrafo do subtópico 3.2 acima e seguindo o protocolo especificado abaixo.

**Etapa 01.** Após o processo de esfoliação em meio líquido dos sistemas de NMP/MoS<sub>2</sub>, todo o volume dos sistemas de MoS<sub>2</sub>/NMP foi transferido para tubos falcon, logo em seguida centrifugados (centrífuga Quimis 3412 ref) durante 10 minutos a 1500 *rpm*.

**Etapa 02.** Processo resultou na separação da solução em material esfoliado na parte superior de coloração esverdeado (1º sobrenadante), deixando no fundo um sólido pó preto (1º precipitado). O 1º sobrenadante dos tubos falcon foram então despejados em um frasco de vidro e armazenados. O sólido pó preto do fundo dos tubos foi dissolvido com álcool isopropanol e centrifugados por mais 10 minutos a 1500 *rpm* para remover o excesso de solvente NMP absorvido na superfície dos flocos de MoS<sub>2</sub>. Após a lavagem do 1º precipitado, o excesso de solventes NMP e álcool isopropanol foram descartados e o sólido pó preto foi disperso em álcool isopropanol e armazenado.

**Etapa 03.** O 1º sobrenadante de coloração esverdeado, foi então transferido novamente para os tubos falcon e centrifugados por 30 minutos a 7000 *rpm*, resultando na seleção de material mais esfoliado do que na etapa 01 (2º sobrenadante) deixando no fundo dos tubos falcon um sólido pó preto denominado de 2º precipitado. O 2º sobrenadante dos tubos falcon foram então transferidos para um frasco de vidro e armazenados para posterior centrifugação. O 2º precipitado foi disperso em álcool isopropanol e centrifugado por 10 minutos a 7000 *rpm*, para remover o excesso de solvente NMP absorvido na superfície dos flocos de MoS<sub>2</sub>. Logo após a lavagem o excesso de solventes NMP e álcool isopropanol foram descartados e o sólido pó preto foi disperso em álcool isopropanol e armazenado para posterior análise.

**Etapa 04.** O 2º sobrenadante armazenado em frasco de vidro foi transferido novamente para os tubos falcon e centrifugados por 60 minutos a 11000 *rpm*, resultando na seleção de material mais esfoliado do que na etapa anterior no 3º sobrenadante, deixando no fundo dos tubos falcon um sólido pó preto denominado de 3º precipitado. O 3º precipitado foi dissolvido em álcool isopropanol e centrifugado por 10 minutos a 11000 *rpm*. Após o procedimento de lavagem o excesso de solventes NMP e álcool isopropanol foram descartados e o precipitado disperso em álcool isopropanol e armazenados em pequenos frascos de vidro para posterior análises.

**Etapa 05.** O material do 3º sobrenadante foi novamente transferido para os tubos falcon e misturados com o solvente clorofórmio e logo em seguida transferidos para centrífuga e centrifugados por 30 minutos a 11000 *rpm*. Após o procedimento de desestabilização o excesso de solventes NMP e clorofórmio foi descartado e o precipitado disperso em álcool isopropanol. Logo em seguida o precipitado disperso em álcool isopropanol foi centrifugado por 10 minutos a 11000 *rpm*. Após o primeiro processo de lavagem o sobrenadante com excesso de solventes NMP e clorofórmio foi descartado e o material precipitado migrou para o fundo dos tubos falcon. Esse precipitado foi disperso em álcool isopropanol inserido na centrífuga e lavado por mais três vezes nas mesmas condições que as lavagens anteriores. Depois do último processo de lavagem do material precipitado foi armazenado em pequenos frascos de vidro para posterior análise.

A Tabela 2 apresenta a denominação adotada para os diferentes tipos de amostras que foram obtidas seguindo esse protocolo e as respectivas condições experimentais utilizadas (temperatura do banho termostático no valor pré determinado ( $t_b$ ), velocidade de rotação na etapa de centrifugação ( $v_c$ ), de lavagem ( $v_l$ ) e de desestabilização ( $v_d$ ) e tempo de duração de centrifugação ( $t_c$ ), lavagem ( $t_l$ ) e desestabilização ( $t_d$ )).

Tabela 2 Denominação adotada para as diferentes amostras e as respectivas condições experimentais utilizadas para obter as mesmas.

Amostras	$v_c$ ( <i>rpm</i> )	$t_c$ ( <i>min</i> )	$v_l$ ( <i>rpm</i> )	$t_l$ ( <i>min</i> )	$v_d$ ( <i>rpm</i> )	$t_d$ ( <i>min</i> )	$t_b$ (°C)
2D 15 °C	11000	60	11000	10	11000	30	15
2D 25 °C	11000	60	11000	10	11000	30	25
2D 30 °C	11000	60	11000	10	11000	30	30
2D 45 °C	11000	60	11000	10	11000	30	45

### 3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.4.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises de microscopia eletrônica de varredura das amostras preparadas foram realizadas em um microscópio eletrônico com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG, FEI modelo F-50) utilizando 5 kV de tensão de aceleração de elétrons, no Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF). As amostras preparadas para análises de MEV foram depositadas gotejando várias gotas utilizando uma micropipeta sobre o substrato de silício coberto por uma fina camada de óxido de silício (Si(100)/SiO<sub>2</sub>) de largura e comprimento de aproximadamente 5 mm.

A partir das imagens de MEV podemos observar e em seguida discutir se a área basal dos flocos que constituem as amostras M00, 2D 15 °C, 2D 25 °C, 2D 30 °C e 2D 45 °C foram depositadas paralelas, perpendiculares ou aleatórias em relação ao plano do substrato de Si(100)/SiO<sub>2</sub>. A partir de vários quadros de imagem de MEV contamos centenas de flocos do material que constituem as amostras para construirmos histogramas que nos possibilitou extrair o valor médio das áreas basais dos flocos que constituem o material das amostras. E, portanto, visualizar o efeito da síntese na estrutura das amostras que passaram pelo processo de esfoliação.

#### 3.4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO E DE ALTA RESOLUÇÃO (MET E METAR)

As medidas de microscopia eletrônica de transmissão e de alta resolução foram realizadas utilizando um microscópio convencional da marca *Tecnal* modelo F-20, operando com uma voltagem de 200 kV. O equipamento pertence ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica da Universidade Federal de

São Carlos (UFSCar). As amostras foram preparadas para análises de MET e difração de elétrons foram depositadas gotejando várias gotas utilizando uma micropipeta sobre grades de cobre revestidas com filmes finos de carbono amorfo.

A partir das imagens de MET, METAR observou-se a quantidade de camadas e a espessura das amostras 2D 15 °C, 2D 25 °C, 2D 30 °C e 2D 45 °C que passaram pelo processo de sonicação. As imagens de difração de elétrons mostram o arranjo periódico dos átomos de enxofre e molibdênio formando um arranjo hexagonal. Também foi possível determinar a partir de uma região selecionada da imagem de METAR a distância Interplanar, ilustrando uma correspondente família de planos da estrutura cristalina da rede dos átomos de enxofre ao redor do molibdênio, na estrutura trigonal prismática.

### 3.4.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Os espectros de Raman das amostras foram coletados utilizando um espectrômetro micro Raman da marca Synapse Horiba modelo IHR550 Jobin Yvon, que foi operado com um laser de Nd:YAG (comprimento de onda 633 *nm*). O equipamento pertence ao Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF). O raio laser de excitação tinha uma intensidade média inferior a 2,5 mW e foi focado em amostras de interesse por uma lente objetiva de 10 vezes. Para o estudo por espectroscopia Raman foram depositadas várias gotas utilizando uma micropipeta sobre o substrato de silício (Si(100)/SiO<sub>2</sub>) de largura e comprimento de aproximadamente 5 *mm*. O modo característico Raman (520 cm<sup>-1</sup>) do substrato de silício foi usado como referência para calibrar os espectros Raman das amostras.

A partir dos espectros de Raman pode-se investigar a estrutura cristalina das amostras M00, 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C e identificou dois modos vibracionais A<sub>1g</sub> e E<sub>2g</sub> esperados para o arranjo periódico dos átomos de enxofre em volta do molibdênio na estrutura trigonal prismática. Um pequeno deslocamento na posição desses dois modos vibracionais A<sub>1g</sub> e E<sub>2g</sub> para as amostras 2D 15 °C, 2D 25 °C, 2D

30 °C e 2D 45 °C foi observado indicando que o processo de esfoliação ocorreu e a espessura das amostras esfoliadas diminuiu.

#### **3.4.4 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X**

O espectro de survey e de alta resolução das amostras M00, 2D 15, 25, 30 e 45 °C foram coletados utilizando um espectrômetro de fotoelétron de raios X convencional da marca *Scienta Omicron* modelo *ESCA*, equipado com um monocromador fonte de raio x Al K $\alpha$  (1486.6 eV). Os passos de energia foram de 50 e 20 eV para o espectro survey e de alta resolução, respectivamente. O equipamento pertence ao Laboratório de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP). Para o estudo por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X foram depositadas várias microgotas sobre o substrato de silício (Si(100)/SiO<sub>2</sub>) de largura e comprimento de aproximadamente 5 mm.

As análises dos espectros de XPS foram realizadas usando o software CasaXPS (Casa Software Ltd., UK). O pico característico de carbono 1s fixado em (284.8 eV) oriundo de carbono adventício do substrato de silício, foi usada como referência para calibrar os espectros de fotoelétrons excitados por raios X das amostras M00, 2D 15 °C, 2D 25 °C, 2D 30 °C e 2D 45 °C.

A partir dos espectros de fotoelétrons excitados por raios X pode ser investigar a composição química e determinar a estrutura eletrônica dos átomos localizados na superfície.

#### **3.4.5 MAGNETOMETRIA**

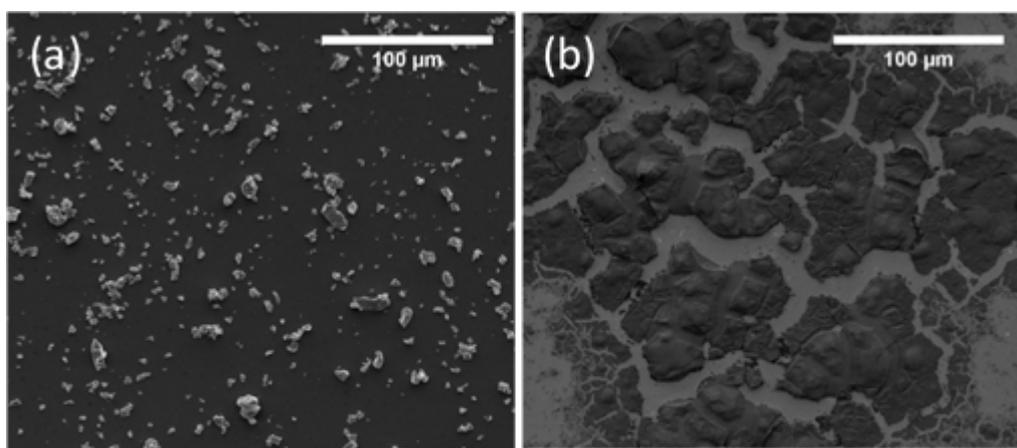
A caracterização magnética das amostras 2D 15 °C, 25 °C, 30 °C e 45 °C foi realizada utilizando um magnetômetro MPMS@3 (*Magnetic Properties*

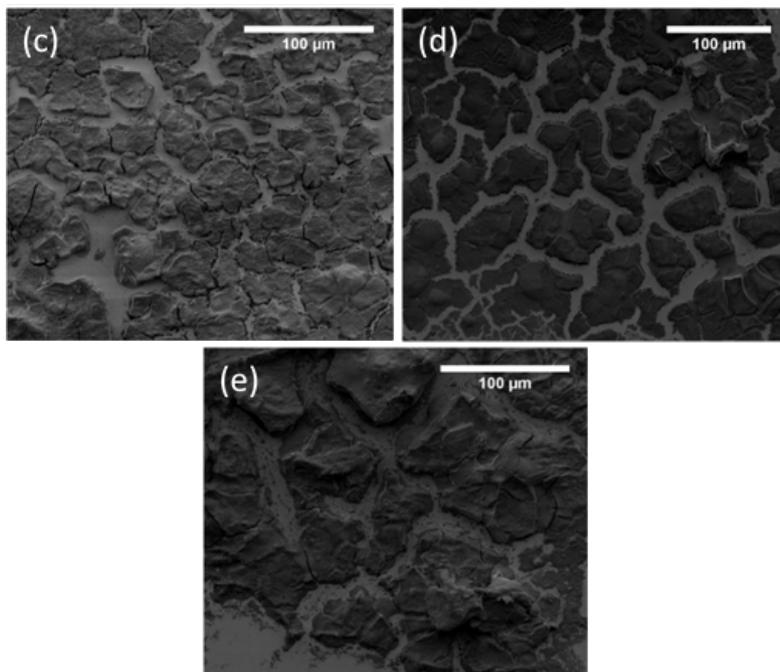
*Measurements System*) VSM SQUID (*Superconducting Quantum Interface Device*) da *Quantum Design*, com sensibilidade de detectar momentos magnéticos de  $10^{-7}$  a  $10^{-8}$  emu. O sistema opera no intervalo de 1,8-1000 K e possui uma bobina supercondutora que gera campos de até 70 kOe. O magnetômetro opera pelas técnicas de amostra vibrante e de extração. Nesse sistema é possível realizar medidas de magnetização em função do campo magnético (M vs. H) a diferentes temperaturas e medidas de magnetização em função da temperatura (M vs. T) com diferentes campos magnéticos. Os experimentos são realizados nos protocolos *zero field cooled* (ZFC), na qual a amostra é levada inicialmente a temperatura ambiente. Em seguida, resfria-se o sistema com campo magnético externo nulo até uma temperatura mais baixa permitida pelo sistema utilizado. Atingida a baixa temperatura desejada, aplica-se um campo magnético externo de medição, mantendo-o constante durante a medição da magnetização durante o aquecimento. O procedimento *field cooled* (FC) é similar ao ZFC diferenciando-se apenas no modo de resfriamento. No protocolo (FC) o resfriamento ocorre mantendo-se o mesmo campo magnético utilizado para medir magnetização na curva ZFC, para em seguida realizar a medida aumentando a temperatura.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DAS AMOSTRAS

As Figuras 16 (a), (b), (c), (d) e (e) apresentam as imagens de MEV, obtidas com baixa magnificação, que exibem a morfologia das amostras M00, 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C, respectivamente. Analisando a Figura 16 (a) nota-se que a amostra M00 é formada por estruturas de grânulos isolados, enquanto que nas Figuras 16 (b), (c), (d) e (e) observamos agregados de material com estrutura bidimensionais. A diferença entre a Figura 16 (a) e as demais é devido ao processo de sonicação. Além disso, tanto as placas isoladas da amostra M00, quanto os agregados de plaquetas nas demais amostras são depositadas com área basal paralelo ao plano do substrato de silício.





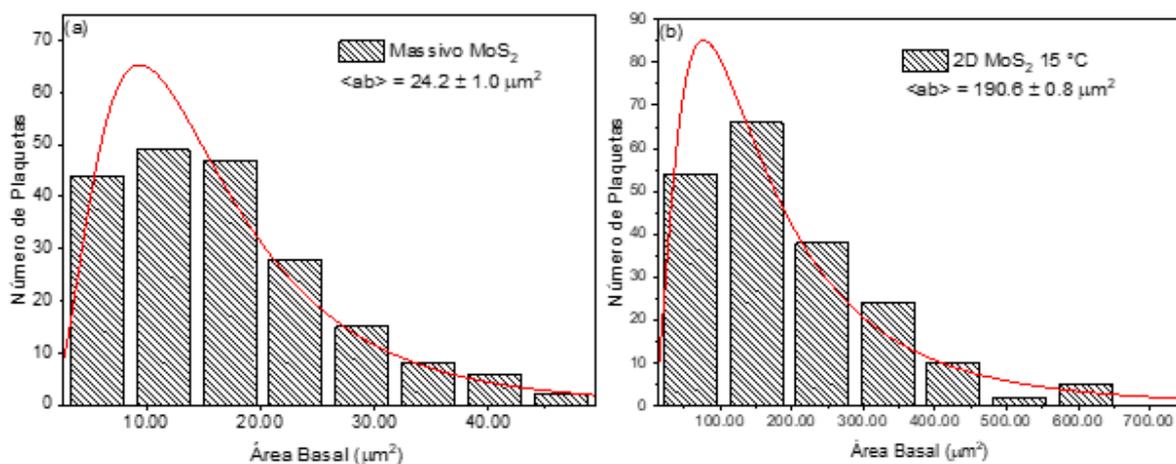
Figuras 16 (a) (b) (c) (d) (e) mostram imagens de Microscopia Eletrônica Varredura de baixa magnificação das amostras M00, 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C, respectivamente.

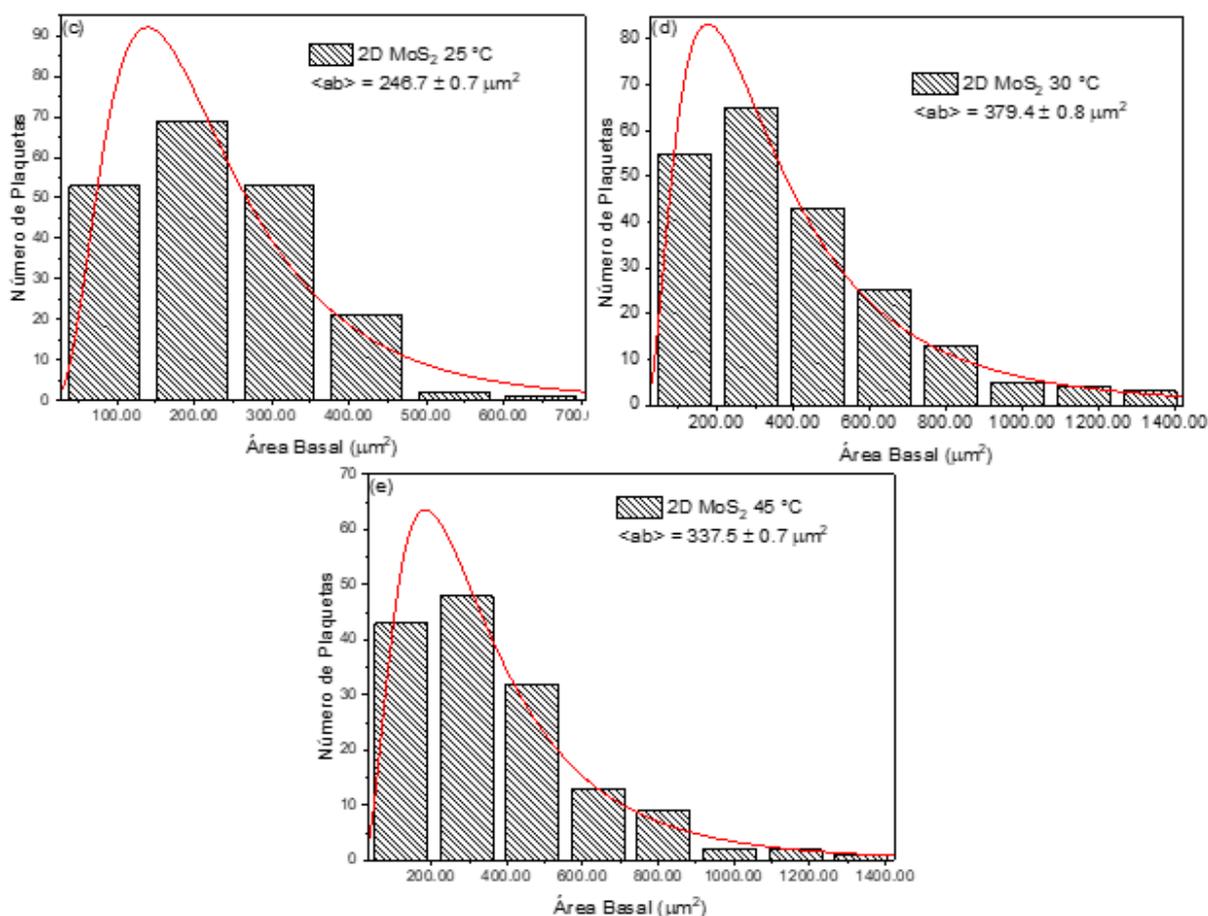
A partir das imagens da Figura 16 foram feitos histogramas da distribuição da área basal dos agregados de plaquetas em ( $\mu\text{m}^2$ ), ajustando a uma função do tipo log-normal, como pode ser visto pela linha sólida mostrada na Figura 17. Na Tabela 3 são apresentados os valores dos parâmetros obtidos a partir de ajustes dos dados dos histogramas.

Tabela 3 Lista de parâmetros obtidos a partir de ajustes dos dados dos histogramas da distribuição da área basal das amostras M00, 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C. Apresentamos: os valores das áreas basais médias e largura da distribuição das áreas basais médias.

Amostra	$\langle ab \rangle$ ( $\mu\text{m}^2$ )	$\sigma$ ( $\mu\text{m}^2$ )
M00	24,2	1,0
2D 15 °C	190,6	0,8
2D 25 °C	246,7	0,7
2D 30 °C	379,4	0,8
2D 45 °C	337,5	0,7

Conforme os dados e apresentados na Tabela 3, as placas de MoS<sub>2</sub> massivo ocupam área basal inferior do que os agregados de plaquetas das amostras 2D MoS<sub>2</sub>, bem como é observado um crescimento da área basal com o aumento da temperatura do banho termostático. Isto pode estar associado com o fato que com o aumento da temperatura a cinética de formação das placas é alterada. O crescimento da área basal de amostras de MoS<sub>2</sub> devido a temperatura já havia sido relatado previamente por Laskar. *et al* (44) em amostras crescidas pela técnica de deposição por vapor químico variando a temperatura de crescimento nos valores pré-determinados de 500, 700, 900 e 1100 °C, nas quais os autores observaram que a temperatura ajuda a gerar um transporte significativo de massa durante o crescimento das amostras.





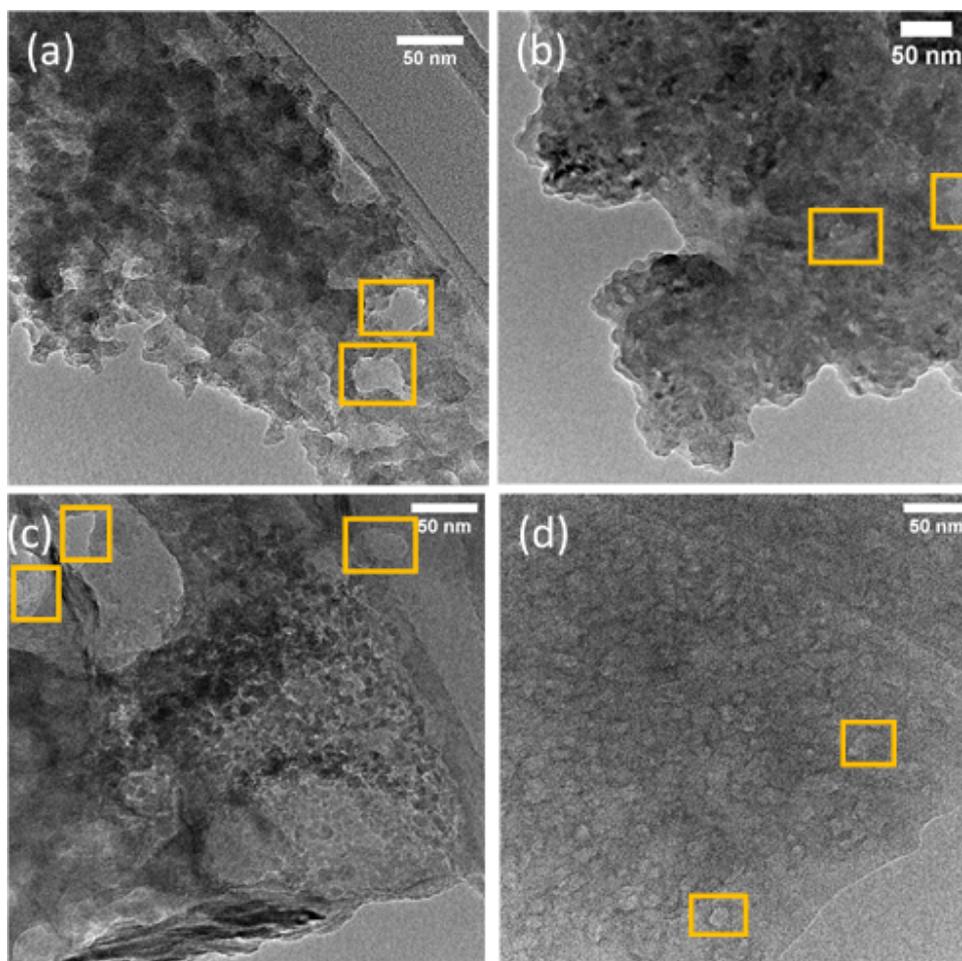
Figuras 17 (a), (b), (c), (d) e (e) mostram histograma da distribuição da área basal das amostras M00, 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C, respectivamente. As distribuições da área basal foram ajustadas usando uma função do tipo log-normal como pode ser visto pela linha sólida vermelha. E parâmetros do ajuste foram extraídos como tamanho e largura da distribuição da área basal média.

As Figuras 18 (a), (b), (c) e (d) mostram imagens de MET de baixa magnificação para as amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C, respectivamente. A Figura 18 (a) exibe a aparência externa do material que constituem a amostra 2D MoS<sub>2</sub> 15 °C, e mostra agregados de individuais materiais bidimensional empilhados. Também são observadas diferentes tonalidades de cinza, que sugerem que nas regiões mais escuras existem uma quantidade maior de material do que nas regiões de cinza claro. Essa diferença de coloração dos agregados pode ser explicada pela diminuição da taxa de transferência de elétrons pelo material quando o feixe de

elétrons interage com um sistema mais espesso, resultando em uma coloração mais escura. Quando o feixe de elétrons encontra um material menos espesso a quantidade de elétrons que atravessa o material é aproximadamente a mesma do que entrou apresentando uma coloração de cinza claro. A Figura 18 (b) mostra que as amostras 2D MoS<sub>2</sub> 25 °C são formadas por agregados de material bidimensional idêntico da amostra 2D MoS<sub>2</sub> 15 °C depositadas sobre um filme fino de área basal maior do que os materiais bidimensionais encontrados na amostra 2D MoS<sub>2</sub> 15 °C. As Figuras 18 (c) e (d) revelam que a morfologia do material das amostras 2D MoS<sub>2</sub> 30 e 45 °C aparentam ser de materiais bidimensionais com aparência de filmes finos com plaquetas de dimensões menores amontoadas sobre os filmes finos. Além disso, a quantidade de material bidimensional empilhada nas amostras 2D MoS<sub>2</sub> 30 e 45 °C é diminuída se comparadas com as amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15 e 25 °C. Portanto, podemos concluir que a partir dessas imagens que o aumento da temperatura do banho termostático leva a obtenção estruturas de filmes finos de MoS<sub>2</sub> sem estarem cobertos por uma grande quantidade de empilhados materiais bidimensionais. Esses resultados estão em acordo com as imagens de MEV apresentadas na Figura 16, bem como revelam que esses aglomerados são constituídos por material bidimensional de espessura fina de poucas camadas de plaquetas empilhadas e de dimensões menores do que os agregados.

Nas imagens da Figura 18 é possível visualizar “buracos” nas regiões do material bidimensional destacados pelos retângulos de cor laranja sugerindo a ausência de clusters de átomos na estrutura do material bidimensional. Defeitos de vacâncias originados do método crescimento (intrínsecos) tal como ausência de um único átomo de enxofre na estrutura cristalina ( $V_s$ ), são exibidos por imagens de METAR em monocristais de MoS<sub>2</sub> irradiados por feixe de elétrons (38) de baixa concentração. Por outro lado, alta intensidade de elétrons aumenta a quantidade de defeitos  $V_s$  e também de dupla falta de átomos de enxofre S rede do sistema MoS<sub>2</sub> ( $V_{s2}$ ) e vacâncias de átomos de molibdênio Mo ( $V_{Mo}$ ). Além disso, diferentes tipos de defeitos de vacâncias tal como  $V_s$ ,  $V_{s2}$ , complexas vacâncias de Mo e três átomos de enxofre mais próximo do átomo de Mo ( $V_{MoS3}$ ) e vacâncias complexas de Mo e três

pares de átomos de enxofre mais próximo do átomo de Mo ( $V_{\text{MoS}_6}$ ) são mostrados por imagens de MET em monocamadas de  $\text{MoS}_2$  crescidas pela técnica de deposição por vapor químico.(45)



Figuras 18 (a), (b), (c) e (d) Imagens de MET de baixa magnificação da morfologia dos materiais que formam as amostras 2D  $\text{MoS}_2$  15, 25, 30 e 45°C, respectivamente.

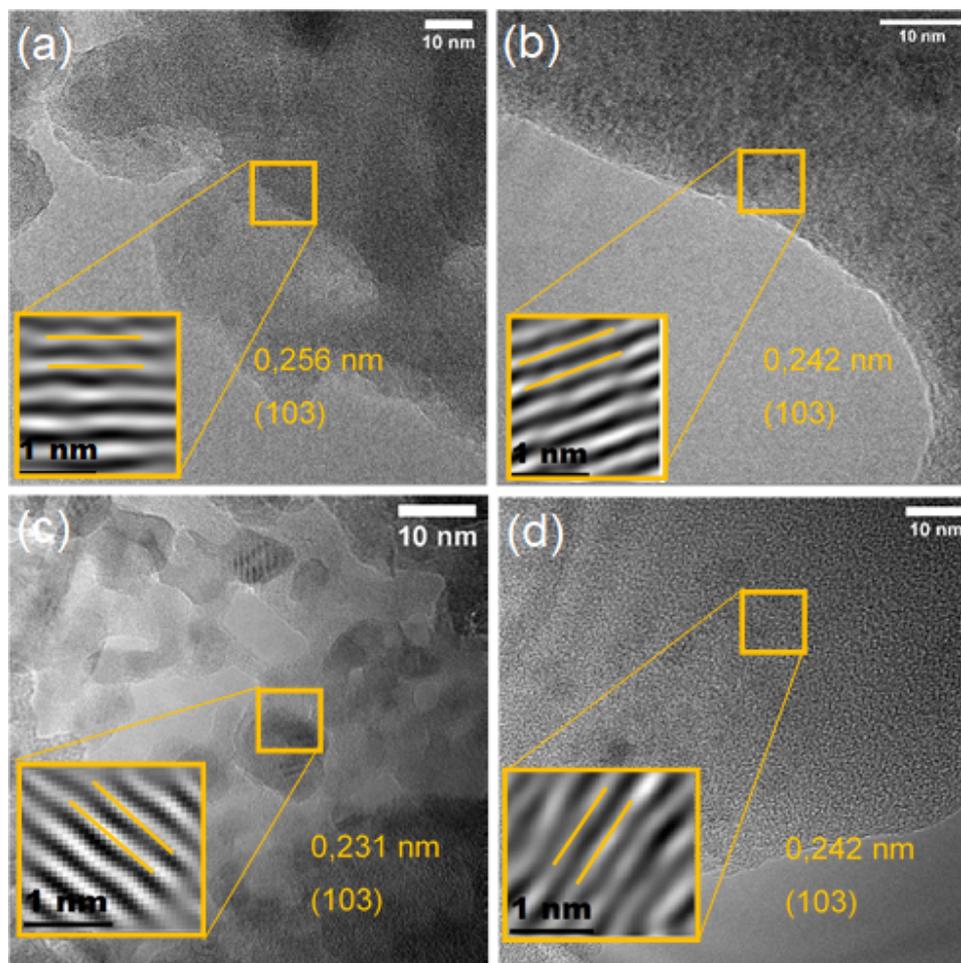
A Figura 19 (a), (b), (c) e (d) apresentam imagens de microscopia eletrônica de alta resolução das amostras 2D  $\text{MoS}_2$  de 15, 25, 30 e 45 °C, respectivamente. Conforme o que foi observado nas Figuras 18, as imagens mostram uma tonalidade cinza claro, sugerindo que o material possui estrutura de poucas camadas

empilhadas e aparência externa de um sistema bidimensional. Os destaques nas Figuras de METAR, revelando o espaçamento de franjas de claro e escuro, resultam do tratamento digital destes detalhes das imagens.

Para as áreas selecionadas podemos visualizar com mais detalhes o arranjo não periódico dos átomos das amostras 2D MoS<sub>2</sub> de 15, 25, 30 e 45 °C, no qual o espaçamento Interplanar (D) foi calculado e são apresentados na Tabela 4,(46), (47) de acordo com o padrão quase periódico na imagem de estrutura de franja, correspondendo com o da faceta (102) da estrutura bidimensional do MoS<sub>2</sub> na estrutura de rede hexagonal trigonal prismática do tipo honeycomb.

Tabela 4 Lista de valores do espaçamento Interplanar determinados através da aplicação de um método digital nas Figuras de HRTEM.

Amostras	D (nm)
M00	-
2D 15 °C	0,256
2D 25 °C	0,246
2D 30 °C	0,241
2D 45 °C	0,242



Figuras 19 (a), (b), (c) e (d) ilustram imagens de microscopia de alta resolução das amostras 2D MoS<sub>2</sub> de 15, 25, 30 e 45 °C.

As deformações dos planos cristalinos observados nas imagens construídas de METAR, das amostras 2D MoS<sub>2</sub> de 15, 25, 30 e 45 °C, são imperfeições estruturais que podem ter um efeito significativo nas propriedades magnéticas. Zhang *et al.* (34) investigaram os efeitos das deformações dos planos cristalinos e contorno de grãos nas propriedades magnéticas de estruturas de monocamadas de MoS<sub>2</sub>. As deformações dos planos cristalinos e contorno de grãos compostos de pares pentágono-heptágono exibem ordenamento ferromagnético. Quando o ângulo de inclinação excede 47°, a energia estrutural favorece pares quadrado-octógono e a interação torna-se antiferromagnética. Essas propriedades magnéticas surgem das interações de estados localizados induzidos por deformações dos planos cristalinos.

Além disso, Salami *et al.* (40) usando o método *ab-initio*, investigaram os efeitos das deformações dos planos cristalinos nas propriedades magnéticas de

estruturas de monocamadas de  $\text{MoS}_2$  com e sem defeitos. Os resultados mostraram que monocamadas de  $\text{MoS}_2$  livres de defeitos de vacâncias na estrutura cristalina não exibem propriedades magnéticas sob deformação. Enquanto que defeitos de vacâncias de átomos intrínseco (S) e extrínseco ( $\text{MoS}_6$ ) sob deformação, induz um valor de momento magnético líquido por célula unitária. A possível origem dos momentos magnéticos nestes sistemas foi associada a tensão em torno dos defeitos de vacâncias.

A Figura 20 apresenta os espectros Raman das amostras M00, 2D  $\text{MoS}_2$  15, 25, 30 e 45 °C, nos quais observam-se dois picos característicos do  $\text{MoS}_2$  em baixo e alto número de onda, conforme mostrado na Tabela 5. O Valor da posição do pico característico localizado em baixo número de onda foram de 381,4, 382,3, 381,1, 380,0 e 382,9  $\text{cm}^{-1}$  e do pico característico localizado em alto número de onda foram de 406,3, 407,3, 406,1, 404,5 e 407,9  $\text{cm}^{-1}$ , para as amostras M00, 2D  $\text{MoS}_2$  15, 25, 30 e 45 °C, respectivamente.

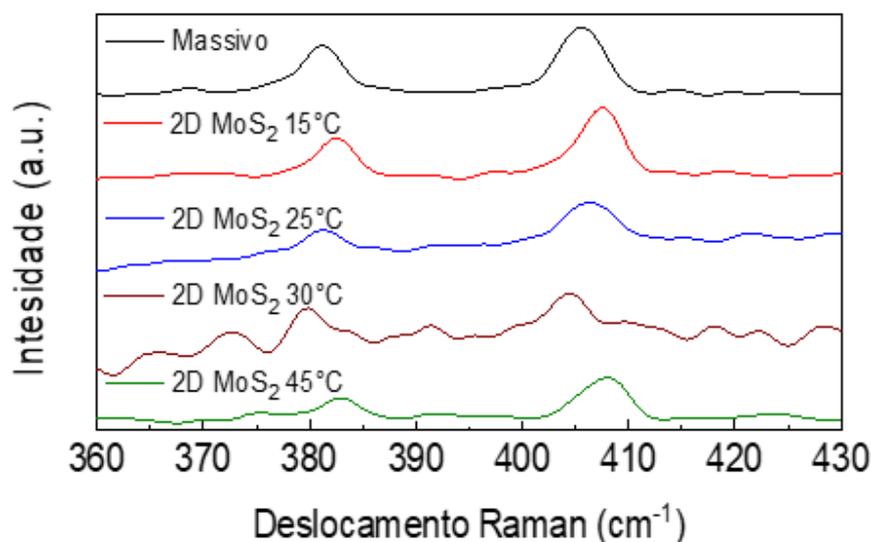


Figura 20 Espectros Raman das amostras M00 e 2D  $\text{MoS}_2$  15, 25, 30 e 45°C, mostrando que o deslocamentos dos picos em relação a amostra massiva indica a formação de amostras com 4 camadas.

A presença destes picos característicos indicam que a simetria da estrutura de rede é hexagonal do tipo honeycomb de todas as amostras e apresentam uma coordenação trigonal prismática do massivo 2H-MoS<sub>2</sub> cristal, conforme a literatura tem mostrado. (48), (49), (50) O aparecimento do pico localizado em mais baixos números de onda, corresponde a detecção do modo normal ativo de vibração Raman ( $E_{2g}^1$ ), relacionado com o deslocamento no plano dos átomos de molibdênio (Mo) e enxofre (S). O pico localizado em mais altos números de onda, corresponde a detecção do ativo modo normal de vibração Raman ( $A_{1g}$ ), relacionado ao átomo de Mo em repouso e o deslocamento fora do plano dos átomos de S. O valor da diferença do número de onda entre os dois ativos modos normais vibracionais Raman ( $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$ ) foram de 25,6, 24,9, 24,8, 24,4 e 24,9 cm<sup>-1</sup> com seus respectivos valores de desvios padrão 0,03, 0,1, 0,5, 0,3 e 0,5 cm<sup>-1</sup>, para as amostras M00, 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C. A Tabela 5 mostra as posições relativas dos picos  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  dos espectros das amostras M00, 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45°C, assim como suas diferenças dos números de onda entre os picos ( $\Delta\omega$ ) e respectivos valores de desvio padrão ( $\sigma_{\Delta\omega}$ ).

Tabela 5 Lista de valores dos números de onda dos picos característicos  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$ , diferenças dos números de onda entre os picos com seus respectivos valores de desvios padrão das amostras M00, 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45°C.

Amostras	$E_{2g}^1$ (cm <sup>-1</sup> )	$A_{1g}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\omega$ (cm <sup>-1</sup> )	$\sigma_{\Delta\omega}$ (cm <sup>-1</sup> )
M00	381,4	406,3	25,6	0,03
2D 15 °C	382,3	407,3	24,9	0,1
2D 25 °C	381,1	406,1	24,8	0,5
2D 30 °C	380,0	404,5	24,4	0,3
2D 45 °C	382,9	407,9	24,9	0,5

Conforme os dados apresentados na Tabela 5, um deslocamento para números de onda mais alto dos modos normais de vibração Raman  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  foi observado para as amostras esfoliadas, 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25 e 45 °C, enquanto que para a amostra esfoliada 2D MoS<sub>2</sub> 30 °C nota-se um deslocamento para números de onda

mais baixo dos modos normais de vibração Raman  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$ . Esse deslocamento pode ser atribuído à presença de defeitos estruturais como vacâncias de átomos (51). Comparando a pequena alteração na diferença dos números de onda entre as bandas Raman  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  mostradas, na referência (52) com as diferenças observadas na Figura 20 desta tese pode-se concluir que o processo de esfoliação ocorreu e os materiais esfoliados apresentam na média quatro camadas de espessura.

Além de fornecer uma estimativa do número de camadas das amostras 2D  $MoS_2$  a espectroscopia Raman também pode ser utilizada com o objetivo de investigar a existência de defeitos estruturais como vacâncias de átomos nas amostras. Por exemplo, Kim *et al.*(52) verificaram que após criar vacâncias de átomos de S no  $MoS_2$ , ocorreu um deslocamento dos modos normais de vibração Raman  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  para números de onda menores (*red-shift*). Os autores atribuíram esse deslocamento para números de onda menores dos picos  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$ , devido ao “amolecimento” de ligações causadas por átomos perdidos da estrutura cristalina do  $MoS_2$ .

Note que os valores das diferenças dos números de onda entre os modos vibracionais Raman  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  das amostras que passaram pelo processo de sonicação, permaneceu constante com a mudança da temperatura do banho termostático. Portanto, o número de camadas das amostras esfoliadas em diferentes temperaturas do banho termostático permaneceu constante igual a quatro camadas de espessura.

## 4.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS AMOSTRAS

A Figura 21 apresenta as medidas do espectro “survey” da faixa de 0 até 1200 eV obtido pela técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) para as amostras M00, 2D  $MoS_2$  15, 25, 30 e 45 °C. Nesses espectros os elementos molibdênio (Mo), carbono (C), oxigênio (O) e enxofre (S) são claramente identificados. Elementos com momento magnético, tais como ferro (Fe), níquel (Ni) e

cobalto (Co) que teriam picos na faixa de 700 até 870 eV não foram observados, sugerindo que o comportamento magnético observado em nossas amostras, é intrínseco e não devido a contaminações de impurezas ferromagnéticas. De acordo com os resultados de medidas de XPS de Yang, Z *et al* (53), no qual medidas de XPS de nanofolhas de MoS<sub>2</sub> na faixa de energia de 0 até 1200 eV mostram somente a presença de elementos como Mo, S, C, e O.

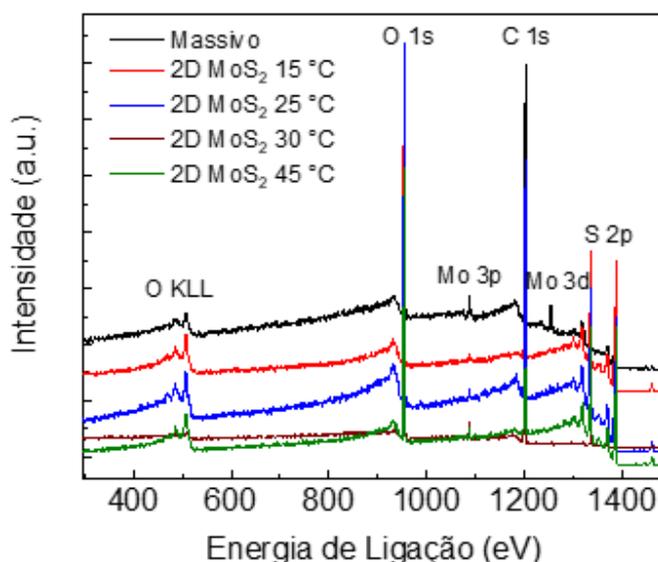
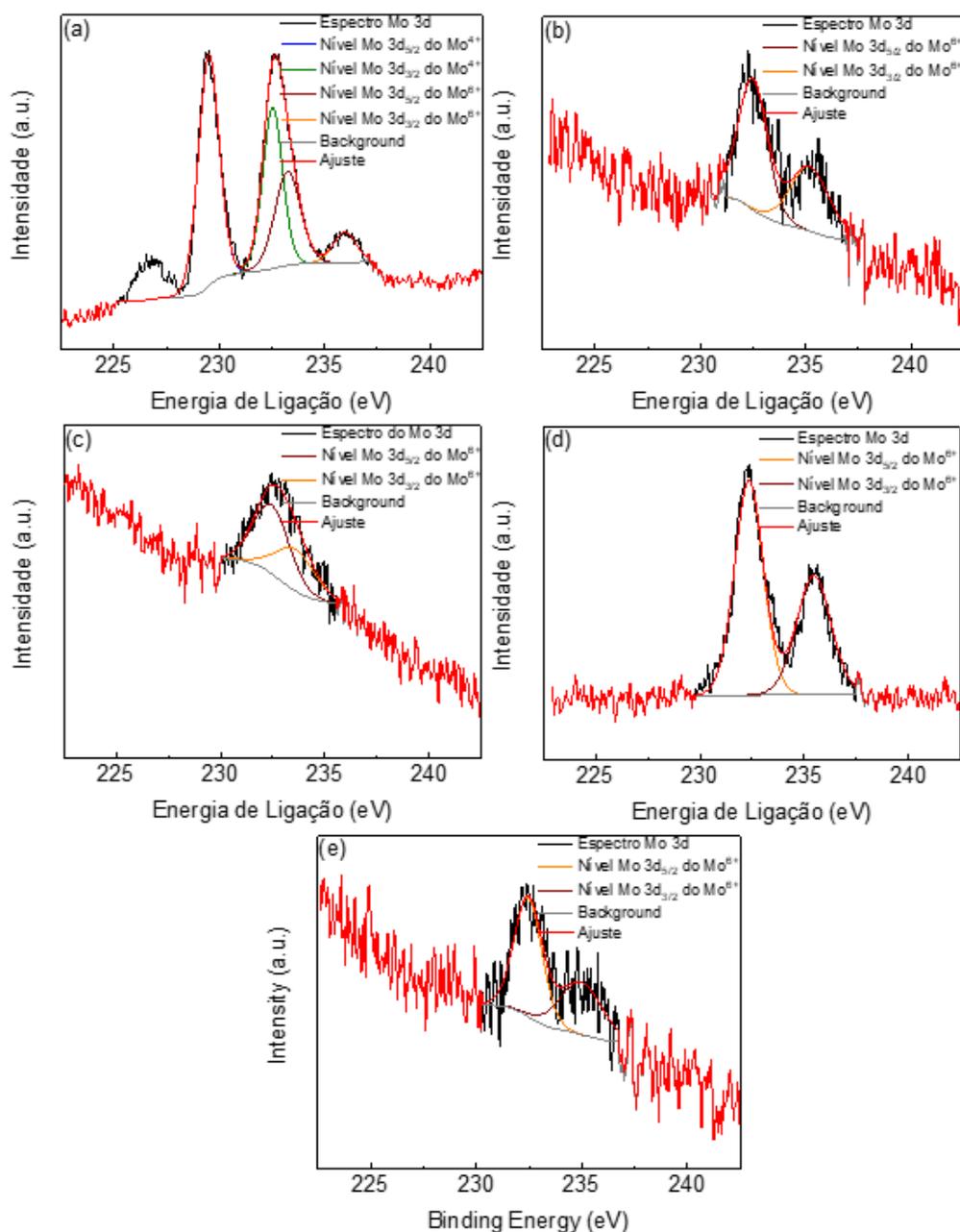


Figura 21 Espectro survey de XPS das amostras M00, 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C. Mostra ausência de elementos magnéticos como Fe, Ni e Co.

Na Figura 22 (a) é apresentado o espectro de alta resolução de XPS da amostra M00 associado ao nível 3d do molibdênio (Mo 3d), que foi deconvoluído em quatro picos posicionados em torno de 229,5, 232,5, 233,3 e 235,9 eV. Os picos mais intensos são os encontrados nas posições 229,5 e 232,5 eV, indicando a presença de Mo<sup>4+</sup> com orbitais 3d<sup>3/2</sup> e 3d<sup>5/2</sup>, respectivamente, que estão relacionados às ligações dos átomos de Mo com os de S (54). Os picos nas posições 233,3 e 235,9 eV, correspondem a assinatura do Mo<sup>6+</sup> do nível 3d, indicando ligação com o átomo de oxigênio, que deve ter ocorrido devido ao fato da amostra ter sido exposta ao ar, como anteriormente já foi relatado por Weber *et al.* (55). Nas Figuras 22 (b),

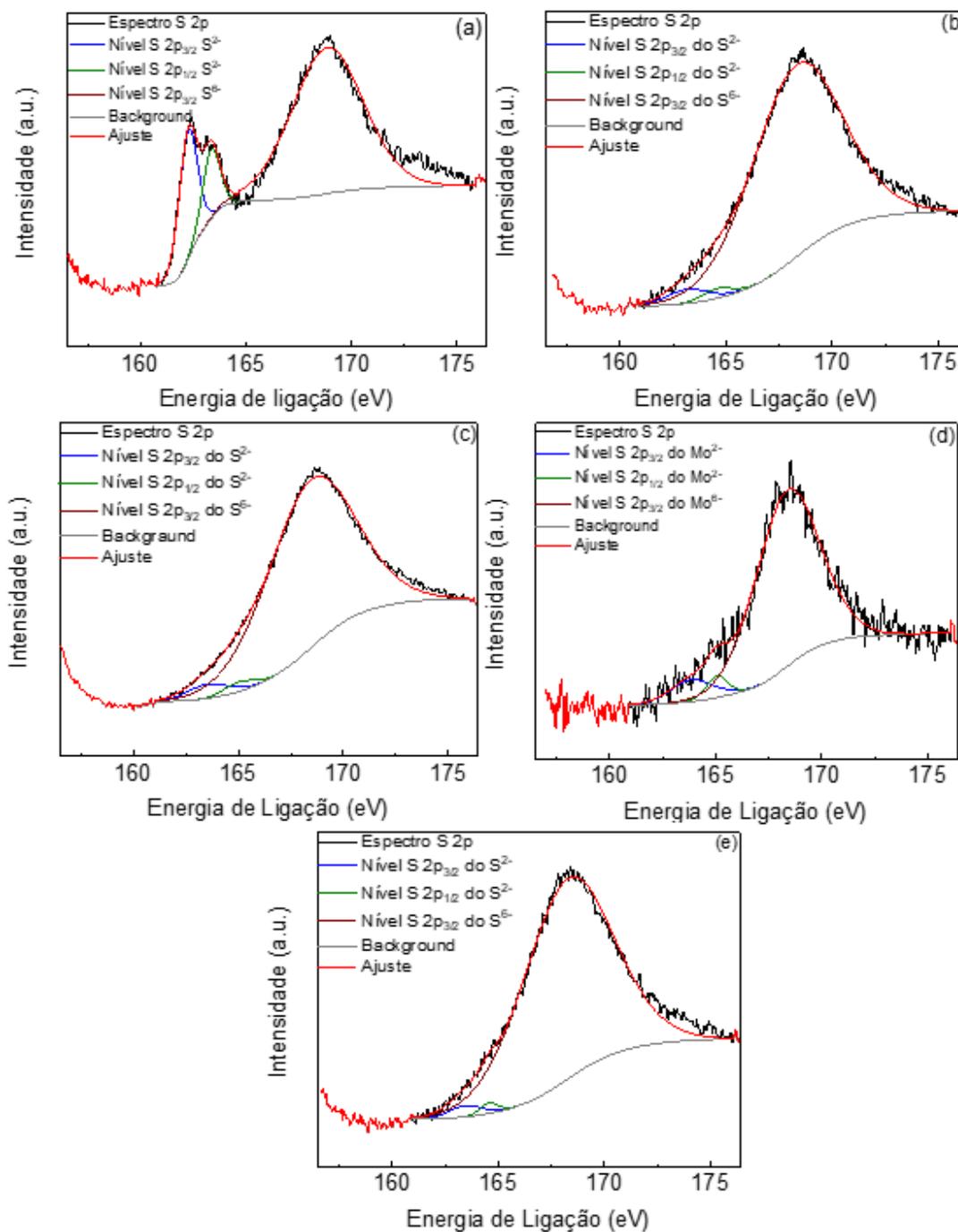
(c), (d) e (e) ao se comparar os espectros de alta resolução de XPS das amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C com o espectro do massivo MoS<sub>2</sub>, somente foram localizados picos nas energias de 233,5 e 235,2 eV que correspondem aos orbitais do Mo<sup>+6</sup> 3d<sup>3/2</sup> e 3d<sup>5/2</sup>. Como a técnica de XPS é uma técnica de análise de superfície as folhas de MoS<sub>2</sub> com a estrutura cristalina 2H mais internas que formam os agregados não sofrem interferência dos fótons irradiados pela fonte do XPS. Sendo assim o sinal do espectro de alta resolução das amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C, será proveniente das folhas de MoS<sub>2</sub> da superfície do agregado que sofreram oxidação devido a exposição ao ar.(55).



Figuras 22 (a), (b), (c), (d) e (e) mostram o espectro de alta resolução de XPS e ajustes do Mo 3d das amostras M00, 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C, respectivamente.

A Figura 23 (a) mostra o espectro de alta resolução de XPS do MoS<sub>2</sub> massivo da região do S 2p, o qual pode ser resolvida em três picos localizados nas energias de 162,3, 163,4 e 169,1 eV. Os picos encontrados em mais baixas energias 162,3 e 163,4 pode ser assinatura do S<sup>2-</sup> 2p<sup>1/2</sup> e 2p<sup>3/2</sup>, respectivamente, os quais são devido a ligação dos átomos de molibdênio com os de enxofre. O pico posicionado em mais

alta energia. 169,1 eV, está associado a energia de ligação do  $S^{6-} 2p^{1/2}$ , correspondendo a ligação dos átomos de enxofre com os de oxigênio. Comparando os espectros de alta resolução de XPS das amostras 2D  $MoS_2$  15, 25, 30 e 45 °C representados nas Figuras 23 (b), (c), (d) e (e) com o espectro da amostra massivo  $MoS_2$ , podemos resolver o espectro das amostras 2D  $MoS_2$  15, 25, 30 e 45 °C em três picos posicionados nas mesmas posições ao da amostra massivo de  $MoS_2$ , porém de menor intensidade.



Figuras 23 (a), (b), (c), (d) e (e) mostram o espectro de alta resolução de XPS e ajustes do S 2p das amostras M00, 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C, respectivamente.

### 4.3. CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DAS AMOSTRAS

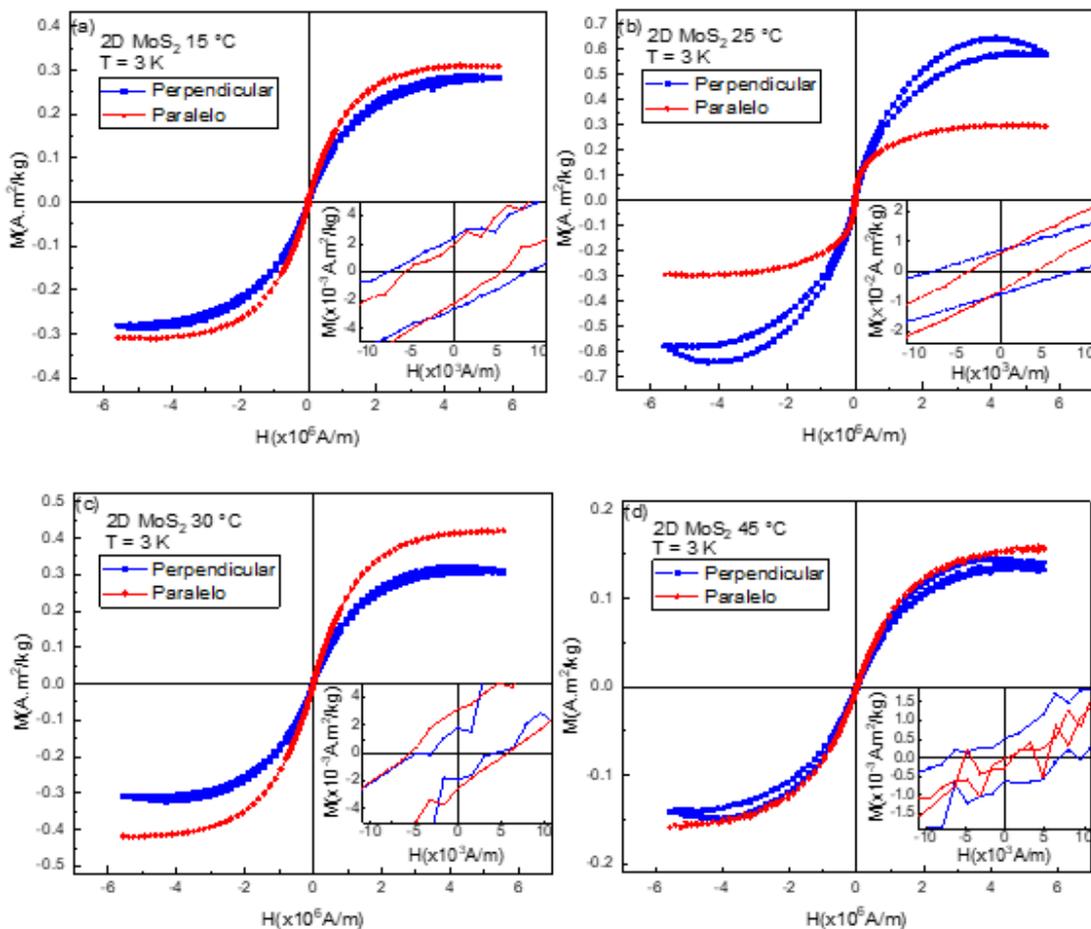
As Figuras 24 (a), (b), (c) e (d) apresentam as medidas de magnetização como função do campo magnético com campo magnético aplicado ( $H$ ) na temperatura de 3 K para as amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C. O campo magnético foi aplicado nas direções perpendicular e paralelo em relação ao plano do substrato de Si. As amostras exibem uma contribuição diamagnética devido a sobreposição do sinal do substrato de Si e do filme fino de MoS<sub>2</sub>. Com base na literatura,(56), (57), (58) sabe-se que esta contribuição diamagnética para sistemas 2D MoS<sub>2</sub>, pode ser associada a estrutura cristalina 2H livre de imperfeições. Esta contribuição foi subtraída de todas as curvas de  $M$  vs.  $H$  a partir de um ajuste linear na região de altos campos aplicados ( $H > 3,2$  MA/m), para calcular a suscetibilidade magnética de campos altos ( $\chi_{DC}$ ). E finalmente multiplicar a  $\chi_{DC}$  pela intensidade do campo magnético externo aplicado ( $H$ ) e subtrair este produto da magnetização medida ( $M$ ).

Essas curvas de magnetização com o campo magnético aplicado na direção do paralela ao plano basal mostram que as amostras exibem um comportamento ferromagnético.(59) Nos destaques das Figuras são apresentados os detalhes da região de baixo campo, nos quais é observado campo coercivo ( $H_c$ ). No caso das medidas com o campo magnético aplicado na direção perpendicular ao plano basal das amostras observa-se que todas exibem uma histerese magnética com campo coercivo maior do que observado na direção paralela. Na literatura vários trabalhos,(60, 61, 62 e 63) reportaram que as medidas de magnetização em função do campo magnético para o sistema de MoS<sub>2</sub>, exibiram uma curva de histerese característica de materiais ferromagnéticos.

O aumento do campo coercivo na direção perpendicular das amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C pode ser explicado da seguinte maneira. Para um conjunto de filmes finos depositados no plano basal da amostra e distribuídos sem direção preferencialmente a distância dos dipolos magnéticos localizadas na superfície de cima e de baixo do filme fino, é inferior à distância dos dipolos magnéticos

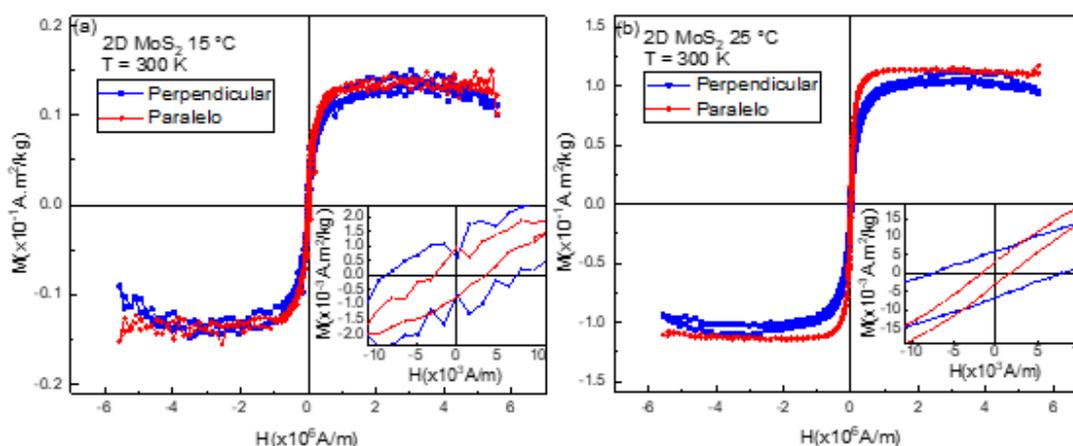
descompensadas das extremidades do filme fino. Como uma distribuição de dipolos magnéticos gera um campo magnético inversamente proporcional ao cubo da distância, o campo magnético é mais intenso na direção perpendicular do filme. Este campo magnético possui uma determinada energia que favorece a magnetização no plano, chamada de anisotropia dipolar ou anisotropia de forma. Logo a energia necessária para o campo magnético girar a magnetização da direção paralelo ao plano para a direção perpendicular ao plano vai ser maior do que quando aplicado na direção paralelo ao plano.

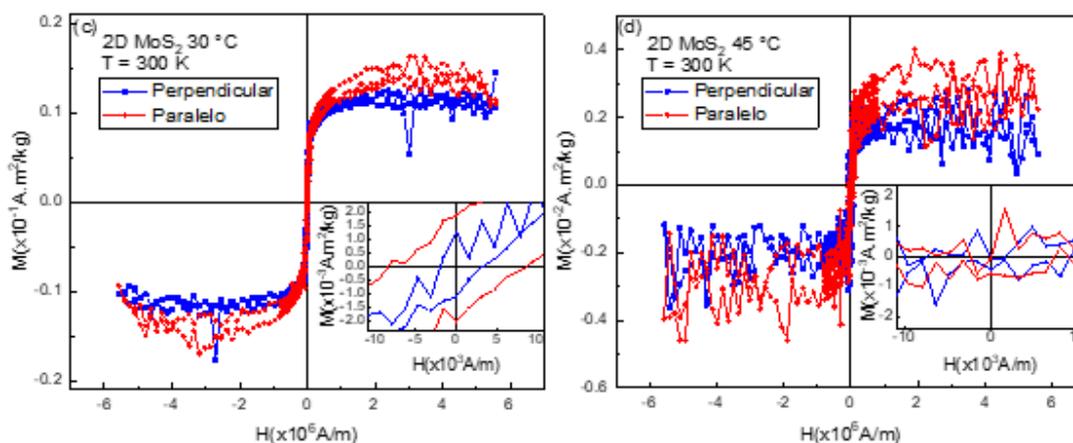
Além disso, as Figuras 24 (a), (c) e (d) mostram que as amostras apresentam maior magnetização de saturação ( $M_s$ ) na temperatura de 3 K na direção do campo paralelo do que perpendicular ao plano do substrato. Em particular na amostra de 2D MoS<sub>2</sub> 25 °C na qual o valor de  $M_s$  na direção perpendicular é maior dentre as amostras aqui investigadas.



Figuras 24 (a), (b), (c) e (d) mostram curvas de magnetização medidas na temperatura de 3 K depois da subtração do diamagnetismo para amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C, respectivamente.

Figuras 25 (a), (b), (c) e (d) apresentam curvas de magnetização como função do campo magnético externo na temperatura de 300 K, das amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C, respectivamente. O campo magnético foi aplicado nas direções perpendicular (direção c da estrutura cristalina do MoS<sub>2</sub>) e paralelo ao plano basal das amostras (direção ab da estrutura cristalina do MoS<sub>2</sub>). As curvas de magnetização em função do campo magnético externo, medidas na direção paralela em relação ao plano basal das amostras exibem ciclos de histereses estreitos característica de materiais ferromagnéticos. Nos destaques das Figuras 25 (a), (b), (c) e (d) são apresentados os detalhes da região de baixo campo, nos quais são observados pequeno campo coercivo de 3,5, 1,8, 3,0 e 7,5 kA/m, respectivamente. A resposta magnética se modifica com a direção do campo, uma vez que as medidas realizadas na direção perpendicular em relação ao plano basal das amostras são tipicamente de um material ferromagnético com campo coercivo de 7,2, 8,0, 8,7 e 10,0 kA/m (veja no destaque das Figuras (a), (b), (c) e (d), respectivamente).





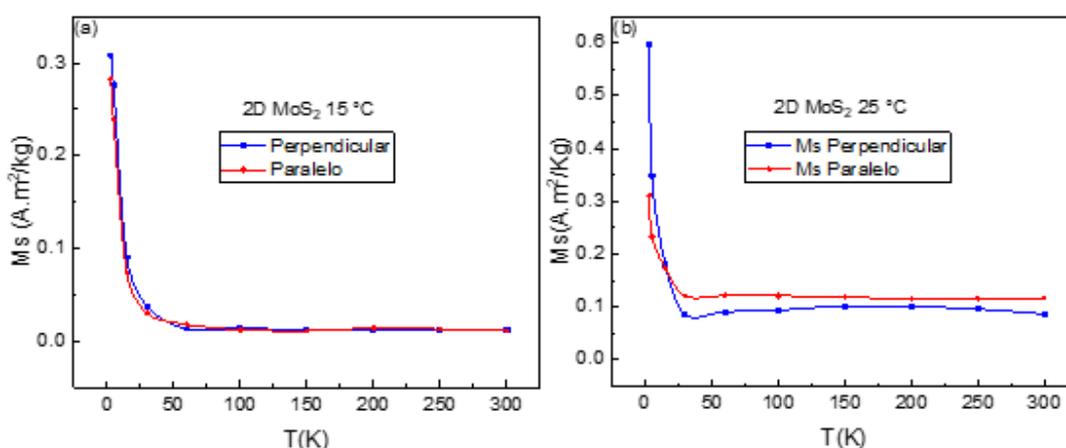
Figuras 25 (a), (b), (c) e (d) mostram curvas de magnetização medidas na temperatura de 300 K depois da subtração do diamagnetismo para amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C, respectivamente.

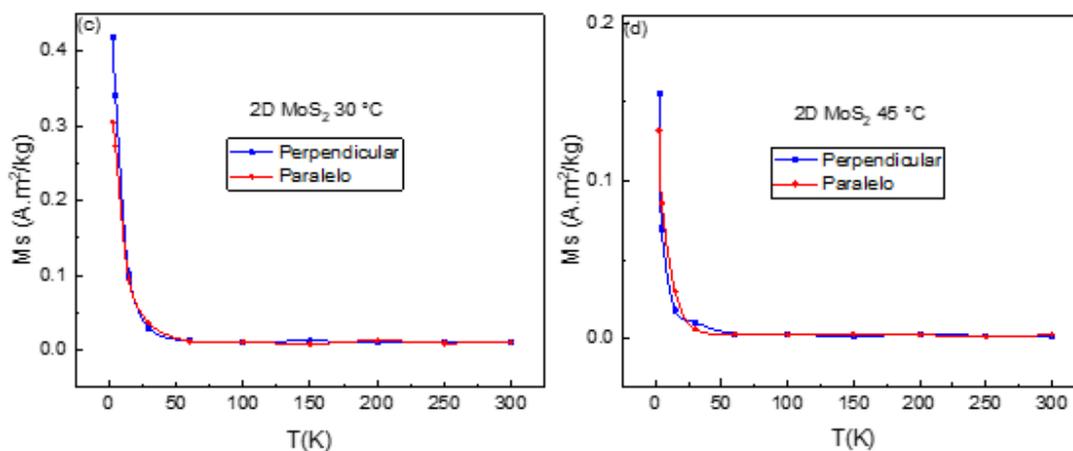
As Figuras 26 (a), (b), (c) e (d) mostram a dependência da magnetização de saturação ( $M_s$ ) em função da temperatura das amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C, respectivamente, realizadas nas direções perpendicular ao plano basal das amostras (direção  $c$  da estrutura cristalina do MoS<sub>2</sub>) e paralelo ao plano basal das amostras (direção  $ab$  da estrutura cristalina do MoS<sub>2</sub>). Nota-se que para todas amostras a  $M_s$  diminui com o aumento da temperatura até aproximadamente 30 K, permanecendo praticamente constante acima desta temperatura. Esse comportamento com a temperatura pode ser entendido como uma competição entre a energia magnética e energia térmica, pois a medida que se aumenta a temperatura as flutuações térmicas tendem a desorientar os momentos magnéticos.

Observa-se também na Figura 26 (b) que abaixo de 30 K o valor de  $M_s$  na direção perpendicular ao plano basal das amostras aumenta duas vezes mais do que o valor medido na direção paralelo ao plano basal das amostras. Isso ocorre pois supomos que em um mesmo volume de amostra, os filmes finos de MoS<sub>2</sub> estão arranjados com seus eixos fácies de magnetizações paralelos em relação ao

substrato de silício e rotacionalmente aleatórios uns em relações aos outros. A direção dos vetores magnetização espontâneas é tal que se cancelam. Quando a medida da curva de magnetização é realizada na direção perpendicular ao plano basal das amostras (direção c da estrutura cristalina do MoS<sub>2</sub>) apresentam um ordenamento maior dos momentos de dipolos magnéticos por volume do que na medida na direção paralelo ao plano basal das amostras. Portanto, a componente da magnetização resultante projetada sobre a direção do campo externo perpendicular é maior do que na medida na direção paralelo ao plano basal (direção ab da estrutura cristalina do MoS<sub>2</sub>), indicando uma forte anisotropia na direção perpendicular, que supera a anisotropia de forma, que possui um fator de desmagnetização muito maior nessa direção.

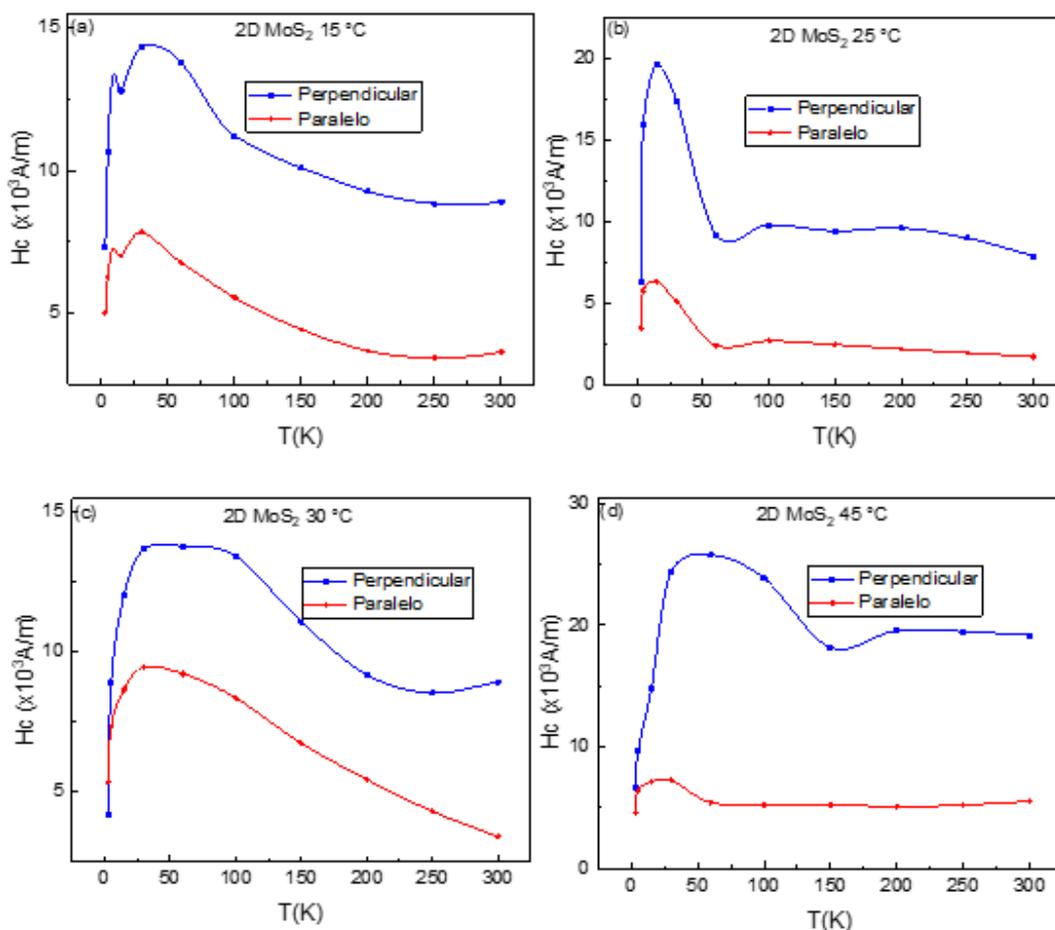
Os valores das magnetizações de saturação (Ms) são pouco distinguíveis para as medidas realizadas em temperatura ambiente para as amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C sendo respectivamente (aproximadamente 0,013, 0,016, 0,011 e 0,012 A.m<sup>2</sup>/kg). Esses valores de momentos magnéticos quando comparados com medições de outros autores são cem vezes menores do que o valor obtido para os filmes sintetizados de MoS<sub>2</sub> com bordas orientadas verticalmente,(64) dez vezes menores da ordem de grandeza de um cristal de MoS<sub>2</sub> massivo irradiado ou folhas de MoS<sub>2</sub> recozidos em atmosfera de H<sub>2</sub> e MoS<sub>2</sub> obtidos por deposição de vapor químico (65) e mil vezes maiores que o momento magnético espontâneo total para os spins descompensados nas bordas das nanopartículas de MoS<sub>2</sub>.(62)





Figuras 26 (a), (b), (c) e (d) mostram a dependência da magnetização de saturação ( $M_s$ ) com a temperatura das amostras 2D  $\text{MoS}_2$  15, 25, 30 e  $45\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente.

As Figuras 27 (a), (b), (c) e (d) mostram a dependência do campo coercivo ( $H_c$ ) com a temperatura das amostras 2D  $\text{MoS}_2$  15, 25, 30 e  $45\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. medidos nas direções perpendicular ao plano basal das amostras (direção  $c$  da estrutura cristalina do  $\text{MoS}_2$ ) e paralelo ao plano basal das amostras (direção  $ab$  da estrutura cristalina do  $\text{MoS}_2$ ). Nota-se que a dependência com a temperatura do  $H_c$ , tanto na medidas na direção paralelo quanto perpendicular em relação ao plano basal, um comportamento anômalo até 30 K, diminuindo com o aumento da temperatura até 60 K, e então permanecendo constante até 300 K. Além disso, a intensidade do campo coercivo é maior na direção perpendicular do que na direção paralela ao plano basal em toda a faixa de temperatura (3 até 300 K).



Figuras 27 (a), (b), (c) e (d) mostram a relação do campo coercivo ( $H_c$ ) com a temperatura das amostras 2D  $\text{MoS}_2$  15, 25, 30 e 45 °C, respectivamente.

Este comportamento anômalo do campo coercivo em relação a temperatura pode ser bem entendido quando considerado que  $H_c$  é relacionado com a constante de anisotropia efetiva (soma das contribuições da energia magnetocristalina e magnetostática). O campo coercivo é proporcional a constante de anisotropia efetiva e pode ser calculada a partir das áreas das curvas de magnetização obtidas de cada direção. O eixo fácil de magnetização estando no plano basal, indica que será necessário aplicar campo magnético maior, para rotacionar a magnetização na direção perpendicular ao plano basal. Isto resulta diretamente das condições de contorno impostas pela superfície dos filmes bidimensionais no momento orbital de spins descompensados. Portanto, o campo coercivo na direção perpendicular é maior do que na direção paralela sobre toda faixa de temperatura. Como relatado na

literatura,(66) o aumento do valor do campo coercivo medido na direção perpendicular em relação ao plano basal do filme fino de MoS<sub>2</sub> está associado à condição de contorno imposta pela superfície do sistema no momento angular orbital eletrônico dos spins descompensados localizados no contorno do 2D MoS<sub>2</sub>. Favorecendo os momentos de dipolos magnéticos se alinham paralelos ao plano basal das amostras. Portanto, a energia necessária para o campo magnético girar a magnetização da direção paralela ao plano para a direção perpendicular vai ser maior do que quando aplicado na direção paralela ao plano.

A dependência do campo coercivo com a temperatura, pode ser compreendida se considerarmos a influência da temperatura na energia de anisotropia magnética. Inicialmente o valor do campo coercivo aumenta com a temperatura devido às flutuações térmicas e induz um deslocamento finito do vetor magnetização relativo ao plano fácil. Aumentando a interação do momento angular orbital eletrônico com o campo cristalino, e conseqüentemente, a energia da barreira. Assim flutuações térmicas causam aumento do deslocamento do vetor magnetização até que condições de contorno impostas pela superfície do sistema suprime esse deslocamento do vetor magnetização. Assim, o vetor magnetização de saturação não segue o deslocamento do movimento orbital dos elétrons localizados no contorno, desacoplando a interação do spin com o movimento orbital.

A Figura 28 (a), (b), (c) e (d) mostram os valores da constante de anisotropia efetiva ( $K_{\text{eff}}$ ) obtidos a partir das áreas calculadas da curva de magnetização em função do campo, para as amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C nas direções perpendicular e paralela ao plano basal em função da temperatura. Estas áreas representam a energia magnética necessária para orientar o vetor magnetização na direção paralelo ou perpendicular, em relação ao eixo fácil de magnetização. Obtém-se assim as constantes de energia de anisotropia efetiva, que considera as diferentes contribuições (magnetocristalina, magneto elástica etc). Os valores que foram obtidos em diferentes temperaturas apresentam um comportamento incomum, mas semelhantes a variação verificada para os valores do campo coercivo. Os valores de  $K_{\text{eff}}$  nas direções paralela e perpendicular ao plano basal, exibem um

máximo próximo de 15 K, para em seguida decrescer até o entorno de 50K, então permanecendo constante até temperatura ambiente.

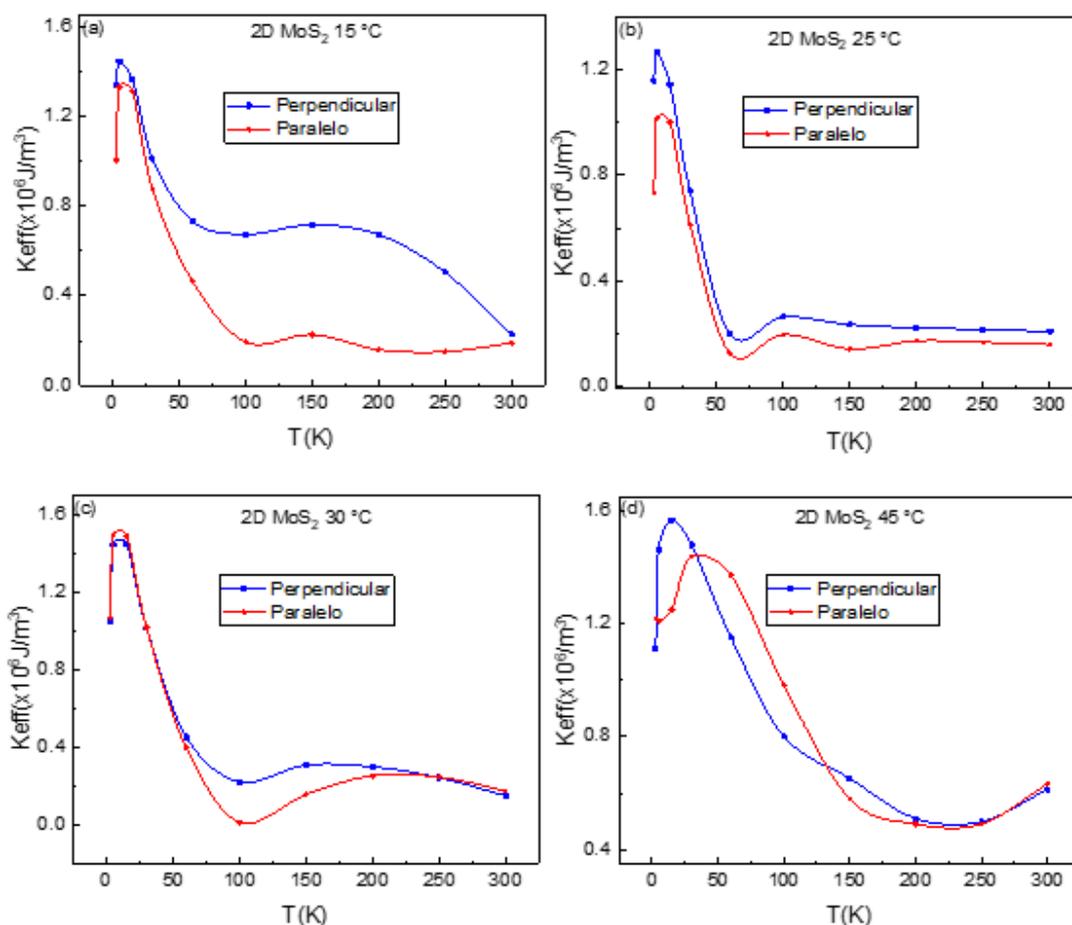


Figura 28 (a), (b), (c) e (d) mostram a constante de anisotropia efetiva ( $K_{\text{eff}}$ ), correspondentes às áreas obtidas das curvas de magnetização em função do campo, para as amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C nas direções perpendicular e paralela ao plano basal.

Esse comportamento de  $K_{\text{eff}}$  pode ser entendido como uma competição entre a energia térmica e o acoplamento spin-órbita dos estados localizados nas bordas dos sistemas bidimensionais de MoS<sub>2</sub>. Inicialmente, a constante de anisotropia efetiva medida nas direções paralela e perpendicular em relação ao plano basal das amostras aumentam com a temperatura, devido às flutuações térmicas permitirem alterações na direção do vetor magnetização de saturação em relação ao eixo fácil de magnetização. Devido ao acoplamento do spin-órbita, a componente do momento

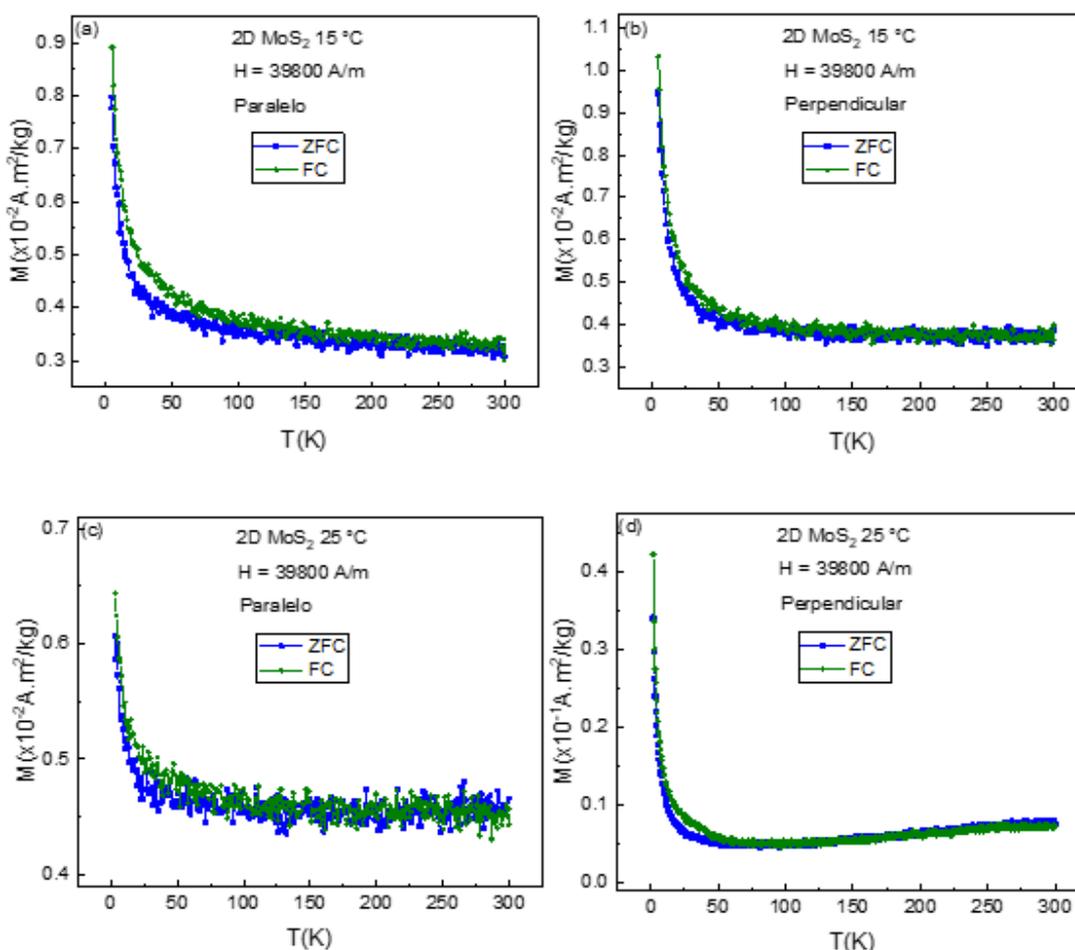
angular apresenta o mesmo comportamento do vetor magnetização de saturação. Devido a energia de superfície, decorrente da dimensionalidade do sistema, e a competição com a energia térmica, acima de 15 K, essa barreira de energia é superada, levando a uma diminuição desta com o aumento de temperatura, como consequência, uma diminuição da interação do momento orbital com a superfície do sistema. Com o aumento da temperatura essas condições de contorno impostas pela superfície do sistema que impedem o deslocamento adicional do vetor de magnetização. Assim, o vetor de magnetização de saturação não segue o deslocamento do movimento orbital dos elétrons descompensados localizados na borda, quebrando a interação do spin com o movimento orbital.

Nas Figuras 29 (a), (c), (e) e (g) mostramos a dependência da magnetização com a temperatura no intervalo de 3 até 300 K das amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C, respectivamente, as quais foram medidas nos protocolos ZFC e FC com um campo magnético externo aplicado no valor de 39800 A/m realizadas na direção paralela ao plano basal das amostras. Comparando as Figuras 29 (a), (c), (e) e (g), observamos que os sistemas 2D MoS<sub>2</sub> 15 e 25 °C apresentam uma diferença insignificante entre as medidas ZFC e FC. Em contrapartida, para os sistemas 2D MoS<sub>2</sub> 30 e 45 °C, há uma irreversibilidade termomagnética relevante entre as medidas ZFC e FC. Nas Figuras 29 (b), (d), (f) e (h) mostramos as medidas de magnetização em função da temperatura das amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C, respectivamente, realizadas com o mesmo procedimento, mas na direção perpendicular em relação ao plano basal das amostras. Comparando as Figuras 29 (b), (d), (f) e (h) notamos que o comportamento das medidas ZFC e FC apresentadas nas Figuras 29 (b) e (d) são semelhantes ao observados nas medidas realizadas com o campo magnético aplicado na direção paralela ao plano basal das amostras.

Nas Figuras 29 (a), (b), (c) e (d) observa-se que a magnetização em função da temperatura medidas utilizando os protocolos ZFC e FC apresenta um comportamento paramagnético tipo Curie-Weiss, embora essas amostras apresentam campo coercivo em toda a faixa de temperatura investigada. Isso ocorre

devido ao fato que parte da amostra apresenta momentos magnéticos não acoplados, e estes que são responsáveis pelo comportamento Curie-Weiss, principalmente se tornando mais relevante para temperaturas abaixo de 30K.

Nas Figuras 29 (e), (f), (g) e (h) a dependência térmica da magnetização com a temperatura é constante no intervalo de temperatura entre 75 e 300 K. As curvas de magnetização entre 75 e 20 K mostram uma divergência entre os dados das medidas ZFC e FC. Além disso, a magnetização em função da temperatura aumenta para temperaturas abaixo de 20 K. Com base na literatura,(17) sabe-se que este comportamento, não comum das curvas de magnetização, entre o intervalo de temperatura de 75 e 20 K pode ser devido a existência do estado antiferromagnético competindo com o ordenamento ferromagnético.



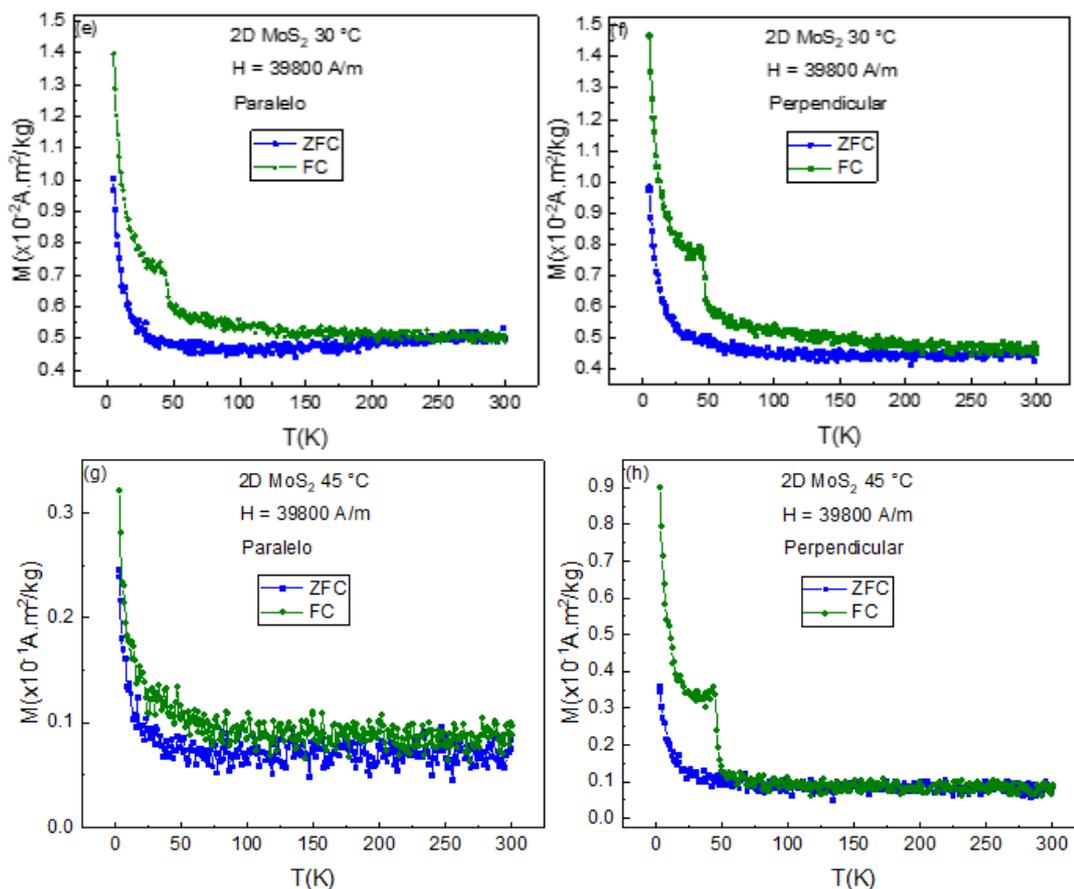


Figura 29 (a)-(h) mostram magnetização dc medidas nos modos ZFC e FC no intervalo de temperatura entre 3 até 300 K com a aplicação de um campo magnético externo aplicado ( $H$ ) de 39800 A/m paralelo (a), (c), (e) e (g) e perpendicular (b), (d), (f) e (h) com relação ao plano basal (direção  $ab$ ) das amostras.

A dependência da magnetização em função da temperatura para as nossas amostras pode ser compreendida a partir do seguinte modelo, conforme ilustrado nas Figuras 5 e 6 desta tese: Consideramos que os dois átomos de enxofre do  $\text{MoS}_2$  possuem distribuição dos elétrons na sua camada de valência ilustrada de forma compacta  $ns^2p^4$  ou  $ns^2p_x^1p_y^1p_z^2$ , enquanto o átomo de molibdênio tem distribuição dos elétrons na sua camada mais externa (valência) ilustrada de forma compacta:  $(n-1)d_{xz}^1d_{yz}^1d_{xy}^1d_{x^2-y^2}^1d_{z^2}^1ns^2$ . Para formar a molécula de  $\text{MoS}_2$ , cada átomo de enxofre forma duas ligações covalentes com os seus vizinhos. Neste caso, somente os dois

elétrons desemparelhados nos orbitais atômicos  $p_x$  e  $p_y$  estão envolvidos na formação das ligações covalentes com os dois elétrons desemparelhados dos localizados nos orbitais atômicos  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  do átomo de molibdênio e o segundo átomo de enxofre forma as outras duas ligações covalentes com os orbitais atômicos  $d_{xy}$  e  $d_{x^2-y^2}$  do átomo de molibdênio (Fig.5). Caso o átomo de enxofre que compartilhava dois elétrons seja retirado da estrutura de rede, os dois elétrons voltam a ocupar os orbitais atômicos  $d_{xy}$  e  $d_{x^2-y^2}$  e nós temos um sistema de dois sítios e dois elétrons.

Neste sistema de dois sítios e dois elétrons parte do operador Hamiltoniano que expressa a energia de repulsão coulombiana entre os elétrons pode ser expressada,

$$\widehat{H} = e^2/r_{12}. \quad (42)$$

Esse termo descreve o operador de repulsão intereletrônica , onde  $r_{12}$  é a distância entre os elétrons 1 e 2. A energia da repulsão intereletrônica representada pela função de onda  $\varphi_T$  de forma que:

$$E_{rep} = \langle \varphi_T | e^2/r_{12} | \varphi_T \rangle \quad (43)$$

Substituindo a função de onda total  $\varphi_T$  pela combinação antissimétrica, dos elétrons um do orbital atômico  $d_{xy}$ , e dois do orbital atômico  $d_{x^2-y^2}$ , o elétron dois está e que exista a possibilidade do elétron um está localizado no orbital  $d_{x^2-y^2}$  e o elétron dois esteja no orbital atômico  $d_{xy}$

$$\begin{aligned}
E_{rep} &= \\
&= \langle d_{xy}(1) d_{x^2-y^2}(2) \pm d_{xy}(2) d_{x^2-y^2}(1) \mid e^2/r_{12} \mid d_{xy}(1) d_{x^2-y^2}(2) \pm d_{xy}(2) d_{x^2-y^2}(1) \rangle
\end{aligned} \tag{44}$$

O desenvolvimento dessa expressão conduz a quatro termos que podem ser agrupados dois a dois, por equivalência.

$$\begin{aligned}
E_{rep} &= \langle d_{xy}(1) d_{x^2-y^2}(2) \mid e^2/r_{12} \mid d_{xy}(1) d_{x^2-y^2}(2) \rangle \\
&\quad \pm \langle d_{xy}(1) d_{x^2-y^2}(2) \mid e^2/r_{12} \mid d_{xy}(2) d_{x^2-y^2}(1) \rangle
\end{aligned} \tag{45}$$

Nossa expressão, a primeira integral descreve a repulsão coulombiana entre os elétrons localizados nos orbitais atômicos  $d_{xy}$  e  $d_{x^2-y^2}$ . Por isso, é denominado integral coulombiana, e seu símbolo é U. A segunda integral relaciona, por meio do operador de repulsão intereletrônica, uma função de onda  $d_{xy}(1) d_{x^2-y^2}(2)$  com a função trocada  $d_{xy}(2) d_{x^2-y^2}(1)$ . Por isso é conhecido como integral de troca, e seu símbolo é J. Logo a energia da repulsão intereletrônica fica assim,

$$E_{rep} = U \pm J \tag{46}$$

Nesse ponto se J for negativo ou a função de onda  $d_{xy}(1) d_{x^2-y^2}(2)$  é positiva e  $d_{xy}(2) d_{x^2-y^2}(1)$  é negativa ou vice versa. Ou seja, a função de onda espacial é antissimétrica restando a parte de spin ser simétrica pelo princípio de exclusão de Pauli. Agora se J for positivo ou as funções  $d_{xy}(1) d_{x^2-y^2}(2)$ ,  $d_{xy}(2) d_{x^2-y^2}(1)$  são ambas positivas ou negativas. Ou seja, a função de onda espacial é simétrica restando a parte de spin ser antissimétrica pelo princípio de exclusão de Pauli.

De uma maneira resumida os elétrons nos orbitais atômicos  $d_{xy}$  e  $d_{x^2-y^2}$  têm sua energia aumentada por um fator  $U$ , em função da repulsão de natureza elétrica (coulombiana), os spins colocados de forma paralela diminui a energia de repulsão, por um fator  $-J$ , ao passo que a colocação em antiparalelo aumenta a energia de repulsão por um fator  $J$ . Daí decorre a maior estabilidade dos elétrons com o mesmo spin colocados de forma paralela em orbitais energeticamente equivalentes.

Como foi possível constatar pelos resultados das espectroscopias Raman e de fotoelétrons excitados por raios X, deslocamentos dos modos normais de vibrações Raman  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  para números de onda menores (*red-shift*) e estados de valência do Mo superior a +4, respectivamente, devido a presença de vacâncias de defeitos originados do método de produção (intrínsecos) tal como ausência de complexos conjuntos de átomos, os quais podem proporcionar diferentes efeitos nas propriedades magnéticas, utilizamos o modelo modificado de Hubbard desenvolvido no capítulo de revisão de magnetismo do  $\text{MoS}_2$  somado a contribuição dos elétrons livres com estados de spin dada pela seguinte equação:

$$M = 4N\mu_B \sinh(2\beta h) \left[ 1 + 2\cosh(2\beta h) + 2e^{-\beta U/2} \cosh \left[ \frac{\beta\sqrt{U^2+16t^2}}{2} \right] + e^{-\beta U} \right]^{-1} + \chi_{pau}.H. \quad (47)$$

para ajustar as curvas experimentais de magnetização medidas no modo FC obtidas para a amostra 2D  $\text{MoS}_2$  15 °C. Fizemos o ajuste considerando fixos o valor de campo magnético externo aplicado nos valores de 39800, 79600 e 398000 A/m.

Nas Figuras 30 (a), (b) e (c) mostramos curvas de magnetização em função da temperatura no modo FC medidas com campo externo aplicado no valor de 39800, 79600 e 398000 A/m realizadas nas direções perpendicular ao plano basal das amostras (direção c da estrutura cristalina do  $\text{MoS}_2$ ) e paralelo ao plano basal das amostras (direção ab da estrutura cristalina do  $\text{MoS}_2$ ) para a amostra 2D  $\text{MoS}_2$

15°C. Para temperaturas abaixo de 30K, esta amostra apresenta comportamento tipicamente paramagnético, com a magnetização variando segundo a função  $1/T$ . (67) Acima de 30 K as curvas de magnetização, nos modos FC desviam da lei de Curie, se aproximando do comportamento de sistemas paramagnéticos tipo Curie-Weiss. (68) Apresentando valores de magnetização maiores para campo externo aplicado paralelo ao plano do substrato do que perpendicular, de acordo com valores de magnetização maiores no plano do que fora dele para as amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15 °C, como discutido nas Figuras 24 e 25.

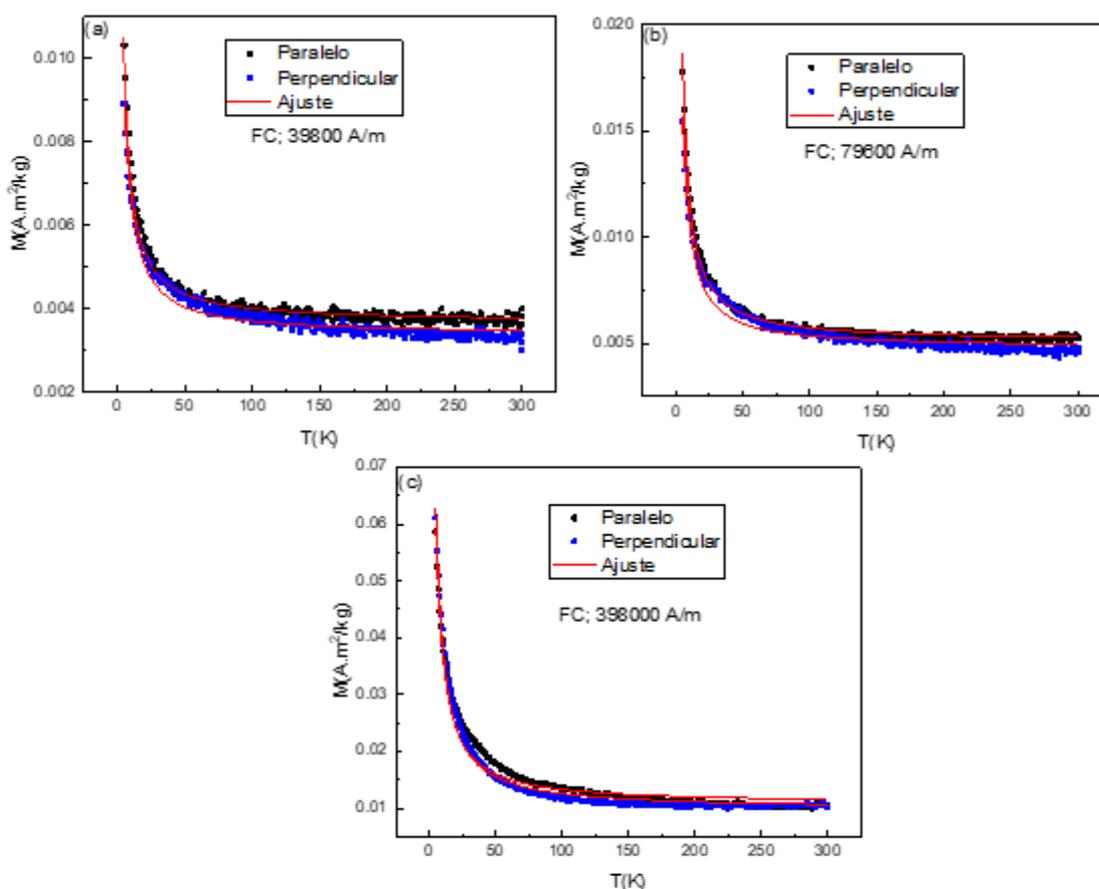


Figura 30 Curvas de magnetização medidas no modo FC medidas nas direções perpendicular e paralelo ao plano basal no valor de 39800, 79600 e 398000 A/m da amostra 2D MoS<sub>2</sub> 15°C. As linhas vermelhas são os ajustes utilizando o modelo modificado de Hubbard.

Tabela 6 Parâmetros obtidos do ajuste da curva de magnetização medida no modo FC com o modelo modificado de Hubbard. Onde  $U$ ,  $t$  e  $X_p$  são os termos de repulsão coulombiana intra sítios, a integral de transferência entre vizinhos e a susceptibilidade magnética de Pauli, respectivamente, da amostra 2D MoS<sub>2</sub> 15 °C.

Amostra	$\bar{t}$ (eV)	$\bar{t}$ (eV)	(eV)	U (eV)	Xp (m <sup>3</sup> /kg)	Xp (m <sup>3</sup> /kg)
	Par	Perp	Par	Perp	Par	Perp
2D MoS <sub>2</sub> 15 °C	0,52E-4	0,42E-4	3,88E-4	5,08E-4	8,46E-8	9,19E-8
2D MoS <sub>2</sub> 25 °C	0,27E-4	0,37E-4	4,12E-4	4,51E-4	1,20E-7	1,27E-7
2D MoS <sub>2</sub> 30 °C	0,27E-4	0,37E-4	4,12E-4	4,51E-4	1,20E-7	1,27E-7
2D MoS <sub>2</sub> 45 °C	0,37E-4	0,33E-4	4,67E-4	4,48E-4	2,68E-7	2,44E-7

As linhas vermelhas na Figura 30 são os ajustes dos resultados experimentais com o modelo modificado de Hubbard somado a contribuição dos portadores de elétrons originados dos elétrons livres com estados de spin, utilizando como parâmetros de ajustes o campo magnético externo aplicado, a integral de transferência entre vizinhos  $t$ , o termo de repulsão coulombiana intra sítios representado pela energia  $U$  e a resposta originada dos elétrons livres com estados de spin. Os parâmetros ajustados estão relacionados na Tabela 6. Podemos observar que esse o modelo se ajustou bem em toda a faixa de temperatura da curva FC.

As curvas de magnetização inicial na região de baixas temperaturas possuem um valor diferente de zero. Esse comportamento pode ser interpretado porque a probabilidade de maior estabilidade dos elétrons, são os estados de ordenamento paralelo dos spins ( $S^z=1$ ) ou porque o sistema atinge o valor máximo de magnetização ( $S^z=1$ ) (dois elétrons alinhados na direção do campo externo aplicado). Esse valor sofre interferência com o aumento da temperatura, pois esta tende a destruir o alinhamento em razão da competição com os demais estados provocados pela excitação térmica.

Nas Figuras 31 (a), (b) e (c) mostramos as curvas FC da amostra 2D MoS<sub>2</sub> 25 °C medidas nos valores de campo magnético externo aplicado de 39800, 79600 e 398000 A/m medidas nas direções perpendiculares e paralelo ao plano basal das amostras. Utilizamos o modelo modificado de Hubbard somado a contribuição dos elétrons livres com estados de spin para ajustar as curvas experimentais FC obtidas

para amostra 2D MoS<sub>2</sub> 25 °C. Fizemos o ajuste considerando o campo magnético externo aplicado fixos nos valores de 39800, 79600 e 398000 A/m.

As linhas vermelhas nas Figuras 31 (a), (b) e (c) são os ajustes dos resultados experimentais com o modelo modificado de Hubbard somado a contribuição dos elétrons livres com estado de spin, utilizando como parâmetros de ajustes a integral de transferência entre vizinhos  $t$ , o termo de repulsão coulombiana intra sítios representada pela energia  $U$  e a resposta dos elétrons livres com estados de spin. Os parâmetros de ajustes estão listados na Tabela 7.

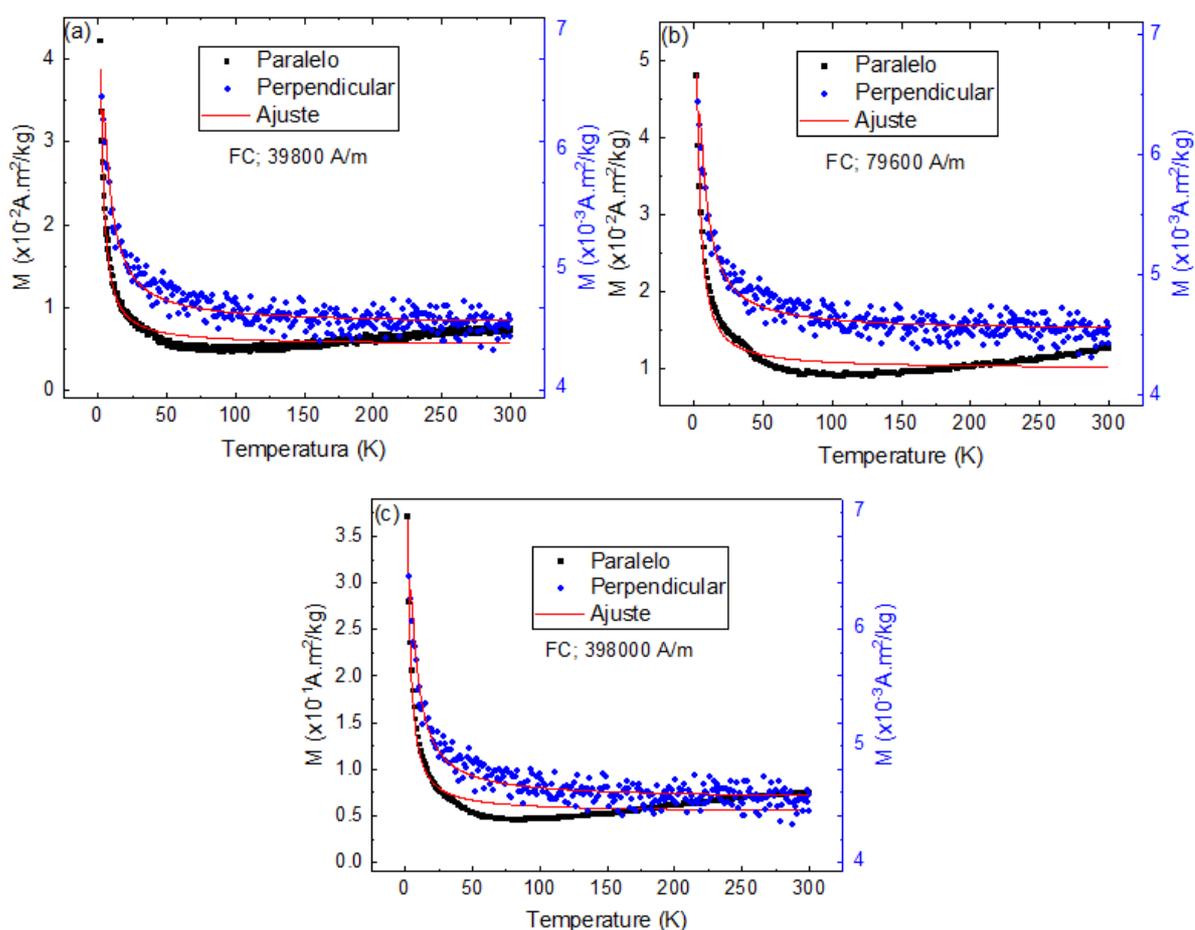


Figura 31 Curvas de magnetização medidas no modo FC realizadas nas direções perpendicular e paralelo ao plano basal no valor de 39800, 79600 e 398000 A/m da amostra 2D MoS<sub>2</sub> 25°C. As linhas vermelhas são os ajustes utilizando o modelo modificado de Hubbard.

Tabela 7 Parâmetros obtidos do ajuste da curva de magnetização medida no modo FC com o modelo modificado de Hubbard. Onde  $U$ ,  $t$ ,  $X_p$  são os termos de repulsão coulombiana intra sítios e a integral de transferência entre vizinhos e a suscetibilidade magnética de Pauli, respectivamente, da amostra 2D MoS<sub>2</sub> 25 °C.

Amostra	$t$ (eV) Par	$t$ (eV) Perp	$U$ (eV) Par	$U$ (eV) Perp	$X_p$ (m <sup>3</sup> /kg) Par	$X_p$ (m <sup>3</sup> /kg) Perp
2D MoS <sub>2</sub> 25 °C 39,8 kA/m	0,40E-4	0,47E-4	3,18E-4	4,89E-4	1,37E-7	1,14E-7
2D MoS <sub>2</sub> 25 °C 79,6 kA/m	0,43E-4	0,68E-4	3,30E-4	4,36E-4	1,23E-7	5,68E-8
2D MoS <sub>2</sub> 25 °C 398 kA/m	0,43E-4	0,46E-4	2,96E-4	4,89E-4	1,36E-7	1,14E-7

Neste caso o modelo descreve a curva FC entre 3 e 50 K, desviando para temperaturas maiores. Atribuímos essa diferença entre a curva FC experimental e teórica aos momentos magnéticos que no limite de alta temperatura, seguem a lei de Curie-Weiss, uma vez que o modelo modificado de Hubbard somado a contribuição dos elétrons livres com estados de spin não levam em consideração a contribuição de outros estados com momento magnético diferentes de zero ( $S^z \neq 0$ ) provocados pela precessão dos momentos magnéticos acoplados antiparalelos ( $S^z = 0$ ) em razão da excitação térmica. Portanto concluímos que, para amostra 2D MoS<sub>2</sub> 25 °C devido à natureza dos momentos magnéticos envolvidos seguirem a lei de Curie-Weiss apresenta importante influência sobre os resultados magnéticos do sistema 2D MoS<sub>2</sub> 25 °C.

As Figuras 32 e 33 mostram a dependência da magnetização como função da temperatura entre 3 até 300 K no modo FC sobre um campo magnético externo aplicado de 39800, 79600 e 398000 A/m nas direções paralelo e perpendicular ao plano basal das amostras. Como nos casos anteriores é possível considerar a presença de vacâncias de defeitos originado pelo método de produção (intrínsecos). Assim utilizamos o modelo modificado de Hubbard somado a contribuição dos elétrons livres para ajustar as curvas experimentais no modo FC obtidas para as amostras 2D MoS<sub>2</sub> 30 e 45 °C. Fizemos o ajuste considerando os mesmos

parâmetros fixos e livres das amostras 2D MoS<sub>2</sub> 15 e 25 °C, e os parâmetros ajustados estão listados na Tabela 8 e 9.

Tabela 8 Parâmetros obtidos do ajuste das curvas de magnetização medidas no modo FC com o modelo modificado de Hubbard. Onde U, t e X<sub>p</sub> são os termos de repulsão coulombiana intra sítios, a integral de transferência entre vizinhos e a susceptibilidade magnética de Pauli, respectivamente, da amostra 2D MoS<sub>2</sub> 30 °C.

Amostra	t (eV) Par	t (eV) Perp	U (eV) Par	U (eV) Perp	X <sub>p</sub> (m <sup>3</sup> /kg) Par	X <sub>p</sub> (m <sup>3</sup> /kg) Perp
2D MoS <sub>2</sub> 30 °C 39,8 kA/m	0,45E-4	0,51E-4	5,13E-4	4,67E-4	1,17E-7	1,26E-7
2D MoS <sub>2</sub> 30 °C 79,6 kA/m	0,49E-4	0,51E-4	5,02E-4	4,71E-4	8,28E-8	8,11E-8
2D MoS <sub>2</sub> 30 °C 398 kA/m	0,50E-4	0,52E-4	5,22E-4	4,74E-4	2,63E-8	4,37E-8

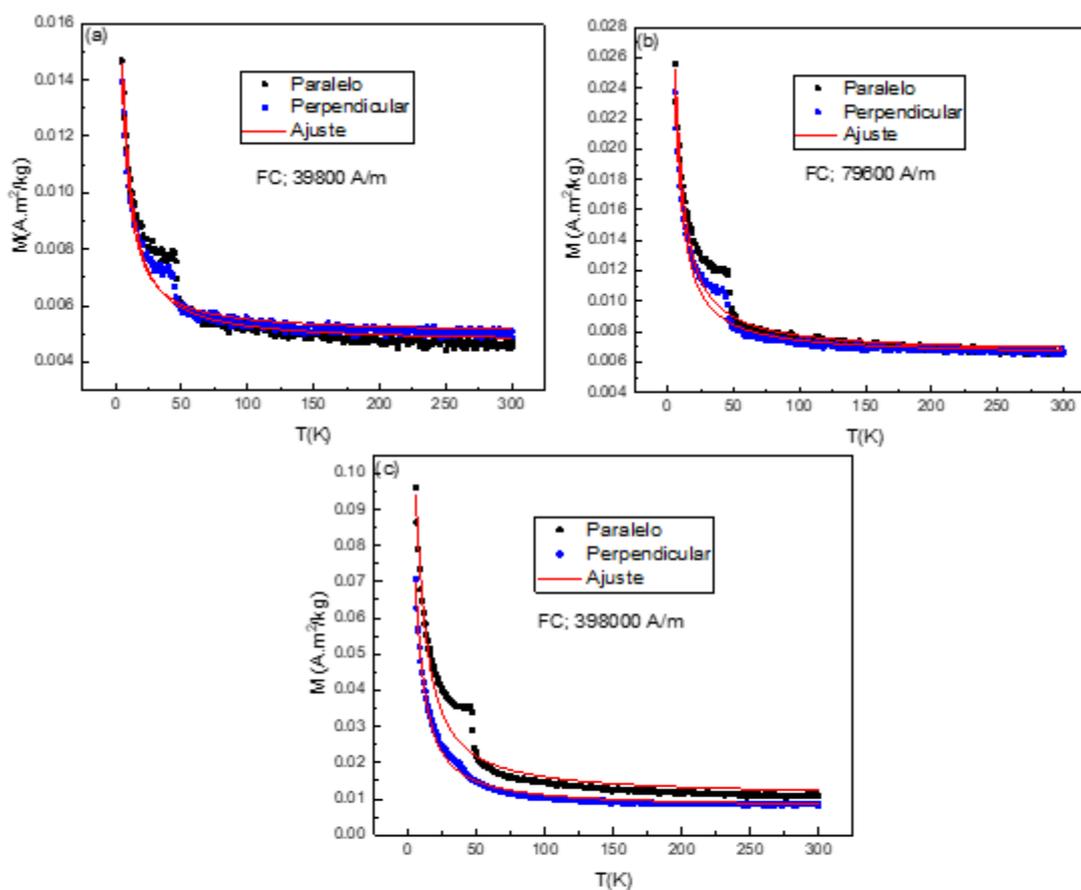


Figura 32 Curvas de magnetização no modo FC nas direções perpendicular e paralelo ao plano basal no valor de 39800, 79600 e 398000 A/m da amostra 2D MoS<sub>2</sub> 30°C. As linhas vermelhas são os ajustes utilizando o modelo modificado de Hubbard.

Tabela 9 Parâmetros obtidos do ajuste da curva de magnetização medidas no modo FC com o modelo modificado de Hubbard. Onde  $U$ ,  $t$  e  $X_p$  são os termos de repulsão coulombiana intra sítios, a integral de transferência entre vizinhos e a susceptibilidade magnética de Pauli, respectivamente, da amostra 2D MoS<sub>2</sub> 45 °C.

Amostra	$t$ (eV)		$U$ (eV)		$X_p$ (m <sup>3</sup> /kg)	
	Par	Perp	Par	Perp	Par	Perp
2D MoS <sub>2</sub> 45 °C 39,8 kA/m	0,53E-4	0,52E-4	5,08E-4	4,23E-4	1,67E-7	1,72E-7
2D MoS <sub>2</sub> 45 °C 79,6 kA/m	0,53E-4	0,53E-4	5,09E-4	4,21E-4	1,03E-7	1,23E-7
2D MoS <sub>2</sub> 45 °C 398 kA/m	0,52E-4	0,52E-4	5,51E-4	3,81E-4	3,89E-7	3,04E-7

Notamos que o modelo não descreve bem as curvas no modo FC na faixa de temperatura de 20 até 60 K, (Fig. 32 e 33). Atribuímos essa diferença entre a curva FC experimental e teórica devido a existência dos estados com momento magnético ordenados antiparalelos ( $S^z = 0$ ) devido às excitações térmicas competindo com os estados com momentos magnéticos orientados paralelos ( $S^z = 1$ ) devido ao estado fundamental (17), uma vez que o modelo modificado de Hubbard somado a contribuição dos portadores de elétrons originados dos elétrons livres com estados de spin não levam em consideração a competição dos estados antiferromagnéticos com o ordenamento ferromagnético. Portanto concluímos que, para as amostras 2D MoS<sub>2</sub> 30 e 45 °C devido à natureza dos momentos magnéticos envolvidos seguirem uma competição dos estados antiferromagnéticos com o ordenamento ferromagnético apresentam importante influência sobre os resultados magnéticos dos sistemas 2D MoS<sub>2</sub> 30 e 45 °C.

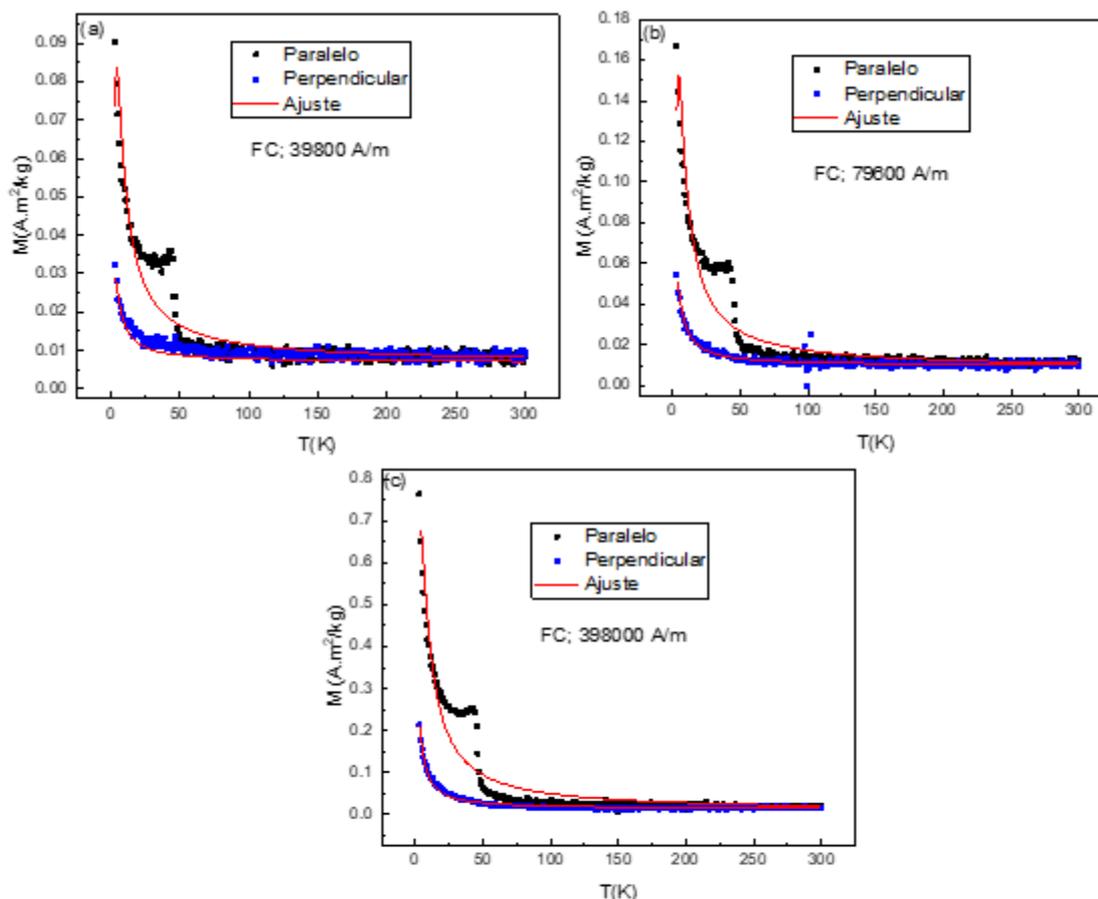


Figura 33 Curvas de magnetização medidas no modo FC performadas nas direções perpendicular e paralelo ao plano basal no valor de 39800, 79600 e 398000 A/m da amostra 2D MoS<sub>2</sub> 45 °C. As linhas vermelhas são os ajustes utilizando o modelo modificado de Hubbard.

Péter Vancsó e colaboradores (35) mostraram por cálculos *ab initio*, a partir de um modelo modificado Tight-binding, que o valor do parâmetro de repulsão intra sítios representados pela energia  $U$  para os cinco orbitais individuais  $d$  está na ordem de alguns eV. Através dos ajustes das curvas de magnetização medidas no modo FC com a expressão da magnetização calculada da função de partição utilizando o método do ensemble canônico, o valor do parâmetro de repulsão intra sítios para as amostras 15, 25, 30 e 45 °C medidas nas direções perpendicular e paralelo em relação ao plano basal das amostras o valor do parâmetro de repulsão intra sítios apresentou valor na ordem de  $10^{-4}$  eV. Nota-se que existe uma diferença nos valores do parâmetro de repulsão intra sítios calculados para o ajuste das curvas de magnetização medidas no modo FC com o modelo modificado de

Hubbard. Essa diferença nos valores pode ser explicada devido ao fato que os valores para o potencial eletrostático calculados foram em relação a energia de correlação entre dois elétrons dentro de mesmos orbitais individuais, logo como os elétrons estão mais próximos o valor do potencial eletrostático é maior, em razão da dependência com o inverso da distância do potencial eletrostático. No caso dos parâmetros retirados dos ajustes das curvas de magnetização medidas no modo FC com o modelo modificado de Hubbard os elétrons estão em orbitais diferentes localizados em distâncias maiores do que se estivessem no mesmo orbital resultando em uma energia de repulsão intra sítio menor.

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Os resultados que apresentamos nesta tese mostraram que a alternativa de se produzir amostras pelo método de esfoliação em meio líquido foi eficiente para produzir amostras bidimensionais de dissulfeto de molibdênio com a fase hexagonal. A variação da temperatura do sistema aumentou o tamanho dos agregados de material com estruturas bidimensionais e deixa o arranjo periódico dos átomos das amostras 2D de  $\text{MoS}_2$  15, 25, 30 e 45 °C sem alterações, correspondendo com o da faceta (102) do bidimensional  $\text{MoS}_2$  na estrutura de rede hexagonal do tipo *honeycomb*. Além disso, a partir das imagens reconstruídas de METAR foi possível visualizar buracos nas regiões do material bidimensionais, sugerindo a ausência de clusters de átomos na estrutura do material bidimensional, e deformações nos planos cristalinos. Os resultados da espectroscopia Raman permitiram fornecer uma estimativa do número de camadas e também foi utilizado para investigar existência de defeitos estruturais como vacâncias de átomos nas amostras, que podem ser a origem dos momentos magnéticos das nossas amostras, além das deformações nos planos cristalinos, como apresentados nas imagens reconstruídas de METAR, que causam tensões em torno dos defeitos de vacâncias dos átomos no  $\text{MoS}_2$ , identificados pelo deslocamento dos modos normais de vibração Raman  $E_{2g}^1$  e  $A_{1g}$  para números de onda menores (*red-shift*).

Apresentamos resultados do comportamento magnético dos filmes de poucas camadas de  $\text{MoS}_2$  como função do campo magnético externo aplicado, realizados nas direções paralela e perpendicular ao plano do substrato de Si. A dependência com a direção do comportamento dos filmes é explicada em termos da energia de anisotropia magnética, induzida pelo balanço energético das interações do spin-órbita e do momento angular orbital eletrônico com o campo cristalino dos defeitos de vacâncias localizados na borda em zigzag dos filmes de poucas camadas do  $\text{MoS}_2$ .

Além disso, a dependência do campo coercivo com a temperatura e do valor das áreas calculadas a partir da projeção da curva de magnetização em função do campo sobre o eixo de magnetização com a temperatura mensurada em diferentes direções do campo magnético externo aplicado em relação ao plano basal das amostras foram úteis na investigação da anisotropia magnética mostrando que existe uma magnetização preferencial paralelo ao plano basal da amostra.(66)

Com base na investigação da estrutura e morfologia das amostras 2D de MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C fizemos uma correlação dos defeitos de vacâncias induzirem as propriedades magnéticas que observamos nas medidas de magnetização. Essas propriedades foram analisadas a partir do modelo modificado de Hubbard. para ajustar as curvas experimentais de magnetização no modo FC das amostras 2D de MoS<sub>2</sub> 15, 25, 30 e 45 °C e estimar os parâmetros para os elétrons ancorados nos defeitos de vacância das amostras bidimensionais de MoS<sub>2</sub>. O modelo modificado de Hubbard descreveu bem as curvas de magnetização em função da temperatura nos modos FC dos sistemas bidimensionais com diferentes defeitos de vacância para amostra 2D MoS<sub>2</sub> 15 °C. Percebemos que o modelo não descreve muito bem a curva FC, sem para amostras 2D MoS<sub>2</sub> 25, 30 e 45 °C. Atribuímos essa diferença no ajuste devido ao fato que para amostra 2D MoS<sub>2</sub> 15 °C devido existe uma probabilidade de maior estabilidade dos elétrons nos estados de ordenamento paralelo dos spins ( $S^z = 1$ ) e esse valor sofre interferência com o aumento da temperatura. Sugerimos que a diferença entre as curvas de magnetização medida no modo FC experimental com a curva ajustada pelo modelo modificado de Hubbard para a amostra 2D MoS<sub>2</sub> 25 em razão dos estados de ordenamento antiparalelos dos spins ( $S^z = 0$ ) que sofrem interferência em razão das excitações térmicas provocando precessão dos momentos magnéticos criando estados com momento magnético diferentes de zero ( $S^z \neq 0$ ). E propomos a falta de compatibilidade entre as curvas de magnetização medidas no modo FC experimental e teórica para as amostras 2D MoS<sub>2</sub> 30 e 45 °C devido a existência dos estados com momento magnético ordenados antiparalelos ( $S^z = 0$ ) devido às

excitações térmicas competindo com os estados com momentos magnéticos orientados paralelos ( $S^z = 1$ ) devido ao estado fundamental.

Com os valores dos parâmetros das integrais de transferência entre sítios vizinhos foi possível montar vetores de estados, correspondente às configurações dos elétrons em termos dos orbitais atômicos. E a partir dos valores do termo de repulsão coulombiana intra sítio foi possível deduzir energia da repulsão Inter eletrônica. Os resultado mostram que os elétrons nos orbitais atômicos tem sua energia aumentada por um fator igual aos valores medidos para o termo de repulsão coulombiana intra sítios e os spins colocados de forma paralela resulta na maior estabilidade dos elétrons, enquanto os spins colocados de forma antiparalelos resultam em um estado de maior energia.

Para dar continuidade neste trabalho, sugerimos depositar o material obtido a partir do processo de sonificação sobre o substrato de Si na presença de campo magnético para verificar o efeito maior na anisotropia magnética.

Outro avanço importante também seria verificar os efeitos da introdução de metais de transição como Mn e Fe nos diferentes defeitos de vacâncias originados do método de crescimento (intrínsecos) tal como ausência de único átomo de enxofre na estrutura cristalina ( $V_s$ ). A partir da investigação do comportamento das curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado performados em diferentes direções em relação ao plano basal do substrato de silício mostrar que os átomos de metais de transição Mn e Fe absorvidos nos diferentes defeitos de vacâncias resulta no aprimoramento da energia de anisotropia magnética. Alterando o eixo fácil de magnetização a partir do plano para fora do plano mudando os átomos absorvidos de Mn para Fe, respectivamente.

## REFERÊNCIAS

1. Zhao X, Ning S, Fu W, Pennycook SJ, Loh KP. Differentiating Polymorphs in Molybdenum Disulfide via Electron Microscopy. *Adv Mater.* 2018;30(47):1–11.
2. Mak KF, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz TF. Atomically thin MoS<sub>2</sub>: A new direct-gap semiconductor. *Phys Rev Lett.* 2010;105(13):2–5.
3. Murray RB, Yoffe AD. The band structures of some transition metal dichalcogenides: Band structures of the titanium dichalcogenides. *J Phys C Solid State Phys.* 1972;5(21):3038–46.
4. Structures B. OCTOBER 1973 Band Structures. *Phys Rev B.* 1973;8(October):3719.
5. Island R. Electronic Structure. *Springer Ser Mater Sci.* 2005;21(12):401–37.
6. Böker T, Severin R, Müller A, Janowitz C, Manzke R, Voß D, et al. Band structure of (formula presented) (formula presented) and (formula presented) Angle-resolved photoelectron spectroscopy and ab initio calculations. *Phys Rev B - Condens Matter Mater Phys.* 2001;64(23):1–11.
7. Perdana. Electronic structure of MoSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>. II. The nature of the optical band gaps. *J Chem Inf Model.* 2018;53(9):1689–99.
8. Splendiani A, Sun L, Zhang Y, Li T, Kim J, Chim C, et al. Emerging Photoluminescence in Monolayer. 2010;1271–5.
9. Luo S, Qi X, Ren L, Hao G, Fan Y, Liu Y, et al. Photoresponse properties of large-area MoS<sub>2</sub> atomic layer synthesized by vapor phase deposition. 2014;164304.
10. Khajetoorians AA, Wiebe J. Hitting the limit of magnetic anisotropy. 2014;976.
11. Khajetoorians AA, Khajetoorians AA, Wiebe J, Chilian B, Wiesendanger R. Operations Atom by Atom. 2011;1062.

12. Loth S. Bistability in Atomic-Scale Antiferromagnets. 2012;196.
13. Ako A. Current-Driven Spin Dynamics. 2013;55.
14. Cong WT, Tang Z, Zhao XG, Chu JH. Enhanced Magnetic Anisotropies of Single Transition-Metal Adatoms on a Defective MoS<sub>2</sub> Monolayer. 2015;1–5.
15. Odkhuu D. Giant perpendicular magnetic anisotropy of an individual atom on two-dimensional transition metal dichalcogenides. 2016;060403:1–5.
16. Khan MA, Leuenberger MN. Room-temperature superparamagnetism due to giant magnetic anisotropy in Mo S defected single-layer MoS<sub>2</sub>.
17. Han SW, Hwang YH, Kim S, Yun WS, Lee JD, Park MG, et al. Controlling Ferromagnetic Easy Axis in a Layered MoS<sub>2</sub> Single Crystal. 2013;247201(June):1–5.
18. Hubbard J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. Proc R Soc A Math Phys Eng Sci. 1963;276:238–57.
19. Hasegawa H. Nonextensive thermodynamics of the two-site Hubbard model. 2005;351:273–93.
20. Pincus UB and P. Thermodynamic properties of the dimerized half-filled-band Hubbard chain. PHYSICAL REVIEW B. 1974;VOLUME 10(NUMBER 8):3626–34.
18. Han SA, Bhatia R, Kim S-W. Synthesis, properties and potential applications of two-dimensional transition metal dichalcogenides. Nano Converg [Internet]. 2015;2(1).
19. Chhowalla M, Shin HS, Eda G, Li LJ, Loh KP, Zhang H. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. Nat Chem [Internet]. 2013;5(4):263–75. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.1589>
20. Xu M, Liang T, Shi M, Chen H. Graphene-like two-dimensional materials. Chem Rev. 2013;113(5):3766–98.

21. CHIKAZUMI S. Physics of Ferromagnetism. SECOND EDI.
22. CULLITY, B. D. and GRAHAM CD. INTRODUCTION TO MAGNETIC MATERIALS. Second Edi. 1392.
23. Akulov VN. Zur Theorie der Feinstruktur der Magnetisierungskurven der Einkristalle . 1931;78–99.
24. Getzlaff M. Fundamentals of Magnetism.
25. Timopheev AA, Azevedo AM, Sobolev NA, Brachwitz K, Lorenz M, Ziese M, et al. Magnetic anisotropy of epitaxial zinc ferrite thin films grown by pulsed laser deposition. Thin Solid Films [Internet]. 2013;527:273–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2012.12.028>.
26. Kolobov A V. Springer Series in Materials Science 239 Two-Dimensional Dichalcogenides.
27. Han SA, Bhatia R, Kim S-W. Synthesis, properties and potential applications of two-dimensional transition metal dichalcogenides. Nano Converg [Internet]. 2015;2(1).
28. Chhowalla M, Shin HS, Eda G, Li LJ, Loh KP, Zhang H. The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets. Nat Chem [Internet]. 2013;5(4):263–75. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.1589>
29. Xu M, Liang T, Shi M, Chen H. Graphene-like two-dimensional materials. Chem Rev. 2013;113(5):3766–98.
30. Wang QH, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman JN, Strano MS. Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides. Nat Nanotechnol [Internet]. 2012;7(11):699–712. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2012.193>.
31. Coleman JN, Lotya M, O'Neill A, Bergin SD, King PJ, Khan U, et al. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials. Science (80- ) [Internet]. 2011;331(6017):568–71. Available from:

- <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1194975>.
32. Smith RJ, King PJ, Lotya M, Wirtz C, Khan U, De S, et al. Large-scale exfoliation of inorganic layered compounds in aqueous surfactant solutions. *Adv Mater*. 2011;23(34):3944–8.
  33. Julien C, Mauger A, Vijn A, Zaghbi K. Lithium Batteries: Science and Technology. *Lithium Batteries: Science and Technology*. 2015. 1–619 p.
  34. Zhang Z, Zou X, Crespi VH, Yakobson BI. Intrinsic Magnetism of Grain Boundaries in Two-Dimensional Metal Dichalcogenides. 2013;(12):10475–81.
  35. Online VA, Hussain I, Debela TT, Hussain S. Inorganic molecular ( O 2 , NO ) adsorption on. 2018;38656–66.
  36. Yan S, Qiao W, He X, Guo X, Xi L, Zhong W, et al. Enhancement of magnetism by structural phase transition in MoS<sub>2</sub>. *Appl Phys Lett* [Internet]. 2015 Jan 5;106(1):012408. Available from: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/106/1/10.1063/1.4905656>.
  37. Mathew S, Gopinadhan K, Chan TK, Yu XJ, Zhan D, Cao L, et al. Magnetism in MoS<sub>2</sub> induced by proton irradiation. *Appl Phys Lett*. 2012;101(10).
  38. Han SW, Park Y, Hwang YH, Lee WG, Hong SC. Investigation of electron irradiation-induced magnetism in layered MoS<sub>2</sub> single crystals. *Appl Phys Lett*. 2016;109(25).
  39. Ataca C, Ciraci S. Functionalization of single-layer MoS<sub>2</sub> honeycomb structures. *J Phys Chem C*. 2011;115(27):13303–11.
  40. Salami N, Shokri AA, Elahi SM. Tunable electronic and magnetic properties of a MoS<sub>2</sub> monolayer with vacancies under elastic planar strain: Ab initio study. *Phys E Low-Dimensional Syst Nanostructures* [Internet]. 2016;77:138–43. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.physe.2015.09.030>.
  41. Phys A. Tuning magnetism of monolayer MoS<sub>2</sub> by doping vacancy and applying strain. 2014;132403(April):1–6.
  42. Vancsó P, Hagymási I, Castenetto P, Lambin P. Stability of edge magnetism

- against disorder in zigzag MoS<sub>2</sub> nanoribbons. *Phys Rev Mater.* 2019;3(9):4–11.
43. Ciesielski A, Samori P. *Chem Soc Rev.* 2014;381–98.
  44. Laskar MR, Ma L, Kannappan S, Sung Park P, Krishnamoorthy S, Nath DN, et al. Large area single crystal (0001) oriented MoS<sub>2</sub>. *Appl Phys Lett.* 2013;102(25).
  45. Zhou W, Zou X, Najmaei S, Liu Z, Shi Y, Kong J, et al. Intrinsic structural defects in monolayer molybdenum disulfide. *Nano Lett.* 2013;13(6):2615–22.
  46. Guo X, Wang Z, Zhu W, Yang H. The novel and facile preparation of multilayer MoS<sub>2</sub> crystals by a chelation-assisted sol-gel method and their electrochemical performance. *RSC Adv.* 2017;7(15):9009–14.
  47. Jeon J, Jang SK, Jeon SM, Yoo G, Jang YH, Park JH, et al. Layer-controlled CVD growth of large-area two-dimensional MoS<sub>2</sub> films. *Nanoscale.* 2015;7(5):1688–95.
  48. Deokar G, Vignaud D, Arenal R, Louette P, Colomer J. Synthesis and characterization of MoS<sub>2</sub> nanosheets.
  49. Mos F, Lee C, Yan H, Brus LE, Heinz TF, Hone KJ, et al. Anomalous Lattice Vibrations of Single-. 2010;4(5):2695–700.
  50. Verble JL, Wieting TJ. Lattice mode degeneracy in MoS<sub>2</sub> and other layer compounds. *Phys Rev Lett.* 1970;25(6):362–5.
  51. Online VA, Kim BH, Park M, Lee M, Baek SJ, Jeong HY, et al. RSC Advances structure of MoS<sub>2</sub> induced by molecular hydrogen treatment at room temperature 3. 2013;18424–9.
  52. Li H, Zhang Q, Chong C, Yap R, Tay K, Hang T, et al. From Bulk to Monolayer MoS<sub>2</sub>: Evolution of Raman Scattering. 2012;(1 L):1385–90.
  53. Yang Z, Gao D, Zhang J, Xu Q, Shi S, Tao K, et al. Realization of high Curie temperature ferromagnetism in atomically thin MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> nanosheets with

- uniform and flower-like morphology. *Nanoscale*. 2015;7(2):650–8.
54. Liu Y, Yu YX, Zhang W De. MoS<sub>2</sub>/CdS heterojunction with high photoelectrochemical activity for H<sub>2</sub> evolution under visible light: The role of MoS<sub>2</sub>. *J Phys Chem C*. 2013;117(25):12949–57.
  55. Weber T, Muijsers JC, Van Wolput JHMC, Verhagen CPJ, Niemantsverdriet JW. Basic reaction steps in the sulfidation of crystalline MoO<sub>3</sub> to MoS<sub>2</sub>, as studied by X-ray photoelectron and infrared emission spectroscopy. *J Phys Chem*. 1996;100(33):14144–50.
  56. J. Luxa, O. Jankovsky, D. Sedmidubsky et al. Origin of exotic ferromagnetic behavior in exfoliated layered transition metal dichalcogenides MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>. *Nanoscale*. 2016;8(111):1960.
  57. Gao D, Si M, Li J, Zhang J, Zhang Z, Yang Z, et al. Ferromagnetism in freestanding MoS<sub>2</sub> nanosheets. 2013;1–8.
  58. Sepioni M, Nair RR, Rablen S, Narayanan J, Tuna F, Winpenny R, et al. Limits on Intrinsic Magnetism in Graphene. 2010;207205(November):1–4.
  59. Hwang DY, Choi KH, Park JE, Suh DH. *Nanoscale*. 2017;503–8.
  60. *Phys A*. Magnetism in MoS<sub>2</sub> induced by proton irradiation. 2016;102103(June 2012).
  61. *Phys A*. Magnetic properties of ferromagnetism: Existence of. 2016;123105(May 2012).
  62. Zhang R, Li Y, Qi J, Gao D. Ferromagnetism in ultrathin MoS<sub>2</sub> nanosheets: from amorphous to crystalline. 2014;1–5.
  63. Yang Z, Gao D, Zhang J, Xu Q, Shi S, Tao K, et al. *Nanoscale* Realization of high Curie temperature. 2015;650–8.
  64. Zhang J, Soon JM, Loh KP, Yin J, Ding J. Magnetic Molybdenum Disulfide Nanosheet Films. 2007;
  65. Gao D, Shi S, Tao K, Xia B, Xue D. *Nanoscale*. 2015;4211–6.

66. Fonseca RGM, Albers RF, Leite ER, Oliveira AJA De. Journal of Magnetism and Magnetic Materials Parallel magnetic anisotropy in few layers MoS<sub>2</sub> films. 2020;497, article id. 165985; Available from: 10.1016/j.jmmm.2019.165985
67. Zhang M, Wang X, Sun H, Wang N, Lv Q, Cui W, et al. Enhanced paramagnetism of mesoscopic graphdiyne by doping with nitrogen. Sci Rep [Internet]. 2017;7(1):1–10. Available from: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-11698-9>
68. Darriet J, Le Lirzin A, Roland G. Magnetic Properties of Usovite and Jarlite Derivative Compounds [Internet]. Advanced Inorganic Fluorides. Woodhead Publishing Limited; 2000. 283–314 p. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-044472002-3/50010-7>

