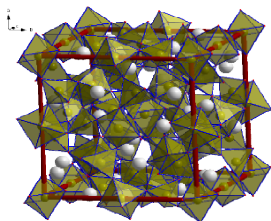


Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro



**Deposição de filmes do sistema (Bi,Lu)-Fe-O
e estudo da sua potencial utilização como
biossensores**

Dissertação de Mestrado em Engenharia Biomédica

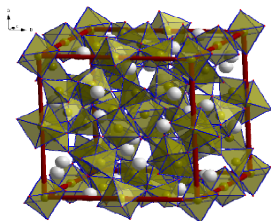
Ana Flávia Loureiro Cardoso

Orientador: Professor Doutor Pedro Manuel de Melo Bandeira Tavares

Co-orientador: Professor Doutor José Ramiro Afonso Fernandes



Vila Real, 2018



**Deposição de filmes do sistema (Bi,Lu)-Fe-O
e estudo da sua potencial utilização como
biossensores**

Dissertação de Mestrado em Engenharia Biomédica

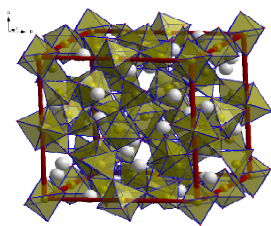
Ana Flávia Loureiro Cardoso

Orientador: Professor Doutor Pedro Manuel de Melo Bandeira Tavares

Co-orientador: Professor Doutor José Ramiro Afonso Fernandes

Composição do Júri:

Vila Real, 2018



Deposição de filmes do sistema (Bi,Lu)-Fe-O e estudo da sua potencial utilização como biossensores

Este trabalho foi expressamente elaborado
como dissertação original para o efeito de
obtenção do grau de Mestre em Engenharia Biomédica.

Aos meus pais e à minha irmã Helena

A realização deste trabalho foi motivada pelo projeto CERN/FIS-NUC/0004/2015 e a sugestão de se investigar o sistema Lu-Fe-O dada pelo Professor Doutor Vítor Amaral devido às diversas propriedades e fases presentes neste sistema.

A deposição de filmes finos sempre foi um tema de investigação do grupo, e a recente construção do reator de MOCVD na UTAD permitiu ambicionar a deposição de filmes de Lu-Fe-O por esta técnica.

Os sensores de fibra ótica estavam a ser usados pelo co-orientador deste trabalho e atualmente há a necessidade de melhores interfaces do que o PLL, entre a fibra e o meio, devido à sua rápida degradação. O estudo dos sensores e as suas aplicações na Engenharia Biomédica é atualmente alvo de intensa investigação.

Agradecimentos

Este trabalho contou com diversas pessoas, instituições e projetos que permitiram o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Doutor Pedro Bandeira Tavares, orientador desta dissertação de mestrado. Uma linha de texto é curta para expressar o meu mais profundo agradecimento. Por me ter aceitado como orientada e por toda a paciência ao longo deste percurso. Por me permitir trabalhar numa área completamente nova, por me ter ensinado “a fazer ciência” e pelo enriquecimento pessoal, científico e cultural! Obrigada por tudo!

Ao Professor Doutor José Ramiro Fernandes, co-orientador desta dissertação, o meu enorme obrigado! Por todo o apoio, por todo o acompanhamento ao longo deste percurso e pela disponibilidade!

À Unidade de Microscopia Eletrónica da UTAD pela pronta disponibilidade na caracterização das amostras e por me acolherem ao longo deste percurso.

À Mestre Lisete Fernandes por todo o apoio prestado (técnico e emocional). Obrigado por nunca me deixares desistir!

À Mestre Eugénia Queirós, bolsreira do projeto CERN/FIS-NUC/0004/2015, que iniciou as investigações neste sistema e que me transmitiu toda a experiência adquirida.

Aos meus pais, à minha irmã e à minha avó Milinha pelo apoio incondicional.

Ao Mestre Miguel Fonseca, uma inspiração como ser humano! Obrigado por tudo!

Ao Departamento de Física, ao Departamento de Cerâmica e Materiais da Universidade de Aveiro e ao CICECO. Em particular, ao Professor Doutor Vítor Amaral, à Professora Doutora Florinda Costa e ao Dr. António José Fernandes por permitirem realizar as análises de SEM/EDS e de SQUID.

Ao INESC-TEC pela funcionalização da fibra ótica.

Ao Museu de Geologia da UTAD pela cedência da granada.

À Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, ao Centro de Química de Vila Real e aos projetos CERN/FIS-NUC/0004/2015, CERN/FIS-PAR/0005/2017 e NORTE/01/0145/FEDER/028538/2017 que com as ajudas fornecidas me permitiram realizar este trabalho.

Resumo

Os óxidos cerâmicos multiferróicos constituem um pequeno subgrupo dos óxidos isolantes ou semicondutores que têm despertado elevado interesse devido às suas propriedades ferroelétricas, ferromagnéticas e ferroelásticas. Alguns destes óxidos também têm apresentado interessantes propriedades óticas, como o efeito magnetoótico ou o fotovoltaico. Estas características potenciam a sua utilização em memórias, spintrónica ou sistemas fotovoltaicos ferroelétricos e justificam o elevado interesse da sua investigação, em particular sob a forma de filmes finos.

O sistema Lu-Fe-O apresenta diversas fases, cujas propriedades têm vindo a ser estudadas: a ferrite hexagonal (h -LuFeO₃), a perovskite (o -LuFeO₃), LuFe₂O₄, Lu₂Fe₃O₇ e a granada (Lu₃Fe₅O₁₂). Os filmes finos da ferrite hexagonal apresentam comportamento multiferróico. A perovskite demonstra propriedades magnetocalóricas, magnetorresistivas e multiferróicas. Os filmes finos da fase LuFe₂O₄ são superparamagnéticos e, eventualmente, multiferróicos. A granada apresenta efeito magnetoótico (rotação de Faraday) conseguindo controlar a polarização eletromagnética devido às suas propriedades óticas no visível e infravermelho próximo. A valência mista do ferro presente na granada justifica as propriedades magnéticas e elétricas únicas.

Neste trabalho pretendeu-se estudar a estabilidade termodinâmica e algumas propriedades de filmes finos do sistema Lu-Fe-O, depositados sobre substratos de vidro de sílica. Para estudar a termodinâmica do sistema, testaram-se diferentes condições de deposição, diferentes composições, diferentes temperaturas e durações de tratamento térmico *ex situ*. Para o efeito foram preparados precursores metalorgânicos de Lu(tmhd)₃ e Fe(tmhd)₃ e depositados filmes finos pela Deposição Química de Vapores Metalorgânicos (MOCVD) assistida por Aerossol. Posteriormente, também foram depositados filmes em substratos de vidro de sílica e fibra ótica funcionalizada (LPG) por vaporização catódica com RF assistida por magnetron (RF-*Magnetron Sputtering*). Previamente foi necessário sintetizar um cerâmico maciço de Lu₃Fe₅O₁₂ pela técnica do estado sólido, partindo de uma mistura estequiométrica de Lu₂O₃ e de Fe₂O₃.

Os filmes depositados foram caracterizados por difração de raios-X, microscopia eletrónica de varrimento (SEM) com EDS, magnetometria em SQUID, microscopia de força atómica (AFM) e por algumas técnicas óticas (UV-Vis, UV-Vis-NIR, FTIR e espectroscopia de fluorescência). Nos filmes finos depositados por RF-*Magnetron Sputtering* foram medidos os ângulos de contacto da gota para determinar se a superfície do filme era hidrofílica ou hidrofóbica. O comportamento dos filmes finos,

como sensores de índice de refração, foi testado após a deposição em fibra ótica funcionalizada (LPG).

Com este estudo concluiu-se que os filmes de Lu-Fe-O depositados em substrato de vidro de sílica, por ambos os métodos, necessitam de tratamentos térmicos (superiores a 750°C) para cristalizar uma ou mais fases do sistema Lu-Fe-O. Nos filmes depositados por MOCVD, em função da composição destes e da temperatura de tratamento térmico (de 700 até 1000°C), podem cristalizar várias fases deste sistema: granada, perovesquite, hexagonal ou hematite. No filme com a fase da granada, verificou-se a presença de histerese ferromagnética à temperatura ambiente, com $H_c = 85$ Öe, $M_s = 3.98$ emu/g e $M_r = 2.1$ emu/g.

Nos filmes depositados por *sputtering* apenas se verificou a cristalização da fase hexagonal, com tratamentos térmicos até 850°C. Os filmes depositados por MOCVD possuem uma espessura entre 200 e 350 nm, para 1 hora de deposição. Os filmes depositados por *sputtering*, durante 45 minutos, possuem uma espessura aproximada entre 200 e 220 nm.

Pela análise dos espectros de transmitância UV-Vis-NIR determinaram-se os hiatos de banda direto e indireto dos diversos filmes depositados por MOCVD, sujeitos a tratamentos térmicos. Conclui-se que o aumento da temperatura de tratamento térmico provoca a diminuição do hiato de banda direto, de cerca de 3.65 eV em filmes depositados a 500°C, para 2.0 eV para filmes com tratamento térmico a 950°C. No entanto os hiatos de banda indiretos (≈ 1.7 e 1.1 eV) não parecem ser afetados pelas temperaturas de tratamento térmico.

Verificou-se que os filmes depositados por *sputtering* à temperatura ambiente apresentavam caráter hidrofílico, mas os tratamentos térmicos a 800°C alteravam o comportamento para hidrofóbico.

A medição da sensibilidade de uma fibra LPG (na qual foi depositada por *sputtering*, à temperatura ambiente, um filme fino de Lu-Fe-O), ao índice de refração de soluções de sacarose, forneceu um valor de -59.4 nm/R.I.U. Este valor é 16.7% superior aos valores de referência da literatura (-50.9 nm/R.I.U.) para uma fibra LPG sem filme depositado. No entanto, quando foi aplicado o tratamento térmico a 700°C à fibra LPG com o filme depositado, verificou-se uma sensibilidade de apenas -6.7 nm/R.I.U., devido ao caráter hidrofóbico do filme.

Palavras-chave: MOCVD, RF-Magnetron Sputtering, granada, LPG, sensores.

Abstract

The multiferroic ceramic oxides constitute a small subset of the insulating or semiconducting oxides that have aroused high interest due to their ferroelectric, ferromagnetic and ferroelastic properties. Some of these oxides have also presented interesting optical properties, such as the magneto optical kerr effect or photovoltaic effect. These characteristics enhance their use in memories, spintronics or ferroelectric photovoltaic systems and justify the high interest of their research, in particular in the form of thin films.

The Lu-Fe-O system has several phases whose properties have been studied: hexagonal ferrite (h -LuFeO₃), perovskite (o -LuFeO₃), LuFe₂O₄, Lu₂Fe₃O₇ and garnet (Lu₃Fe₅O₁₂). Thin films of hexagonal ferrite present multiferroic behavior. The perovskite phase reveals magnetocaloric, magnetoresistive and multiferroic properties. The films of LuFe₂O₄ phase are superparamagnetic and multiferroic, eventually. The garnet demonstrates magneto optical Kerr effect (Faraday rotation) managing to control the electromagnetic polarization due to its optical properties in the visible and near infrared. The mixed valence of the iron present in the garnet justifies the unique magnetic and electrical properties.

In this work we intend to study the thermodynamic and some properties of thin films of the Lu-Fe-O system deposited on silica glass substrates. To study the thermodynamic stability of the system, we tested different deposition conditions, compositions and ex situ heat treatments. For this purpose, we prepared Lu(tmhd)₃ and Fe(tmhd)₃ metalorganic precursors and deposited thin films by the Aerosol-assisted Metalorganic Chemical Vapour Deposition (MOCVD). Subsequently, films were also deposited on silica glass substrates and functionalized optical fiber (LPG) by RF-Magnetron Sputtering. Previously, it was necessary to synthesize a ceramic of Lu₃Fe₅O₁₂ by solid state technique, starting from a stoichiometric mixture of Lu₂O₃ and Fe₂O₃.

The deposited films were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM) with EDS, magnetometry in SQUID, atomic force microscopy (AFM) and by some optical techniques (UV-Vis, UV-Vis-NIR, FTIR and fluorescence spectroscopy). In the thin films deposited by RF-Magnetron Sputtering the contact angles were measured to determine whether the surface of the film was hydrophilic or

hydrophobic. The behavior of thin films, as refractive index sensors, was tested after deposition on functionalized optical fiber (LPG).

We concluded that Lu-Fe-O films deposited on a silica glass substrate, by both methods, require thermal treatments (above 750°C) to crystallize one or more phases of the Lu-Fe-O system. In the films deposited by MOCVD, depending on their composition and the heat treatment temperature (from 700 to 1000°C), several phases of this system can crystallize: garnet, perovskite, hexagonal or hematite. In the film with the garnet phase, the presence of ferromagnetic hysteresis was found at room temperature, with $H_c=85$ Öe, $M_s=3.98$ emu/g and $M_r=2.1$ emu/g.

In the films deposited by sputtering only the hexagonal phase crystallizes with thermal treatments up to 850°C. The films deposited by MOCVD have a thickness between 200 and 350 nm for 1 hour of deposition. The films deposited by sputtering for 45 minutes have a thickness of approximately 200 up to 220 nm.

By the analysis of the UV-Vis-NIR transmittance spectra the direct and indirect bandgap were determined for several films deposited by MOCVD, subject to thermal treatments. We concluded that the increase of the heat treatment temperature causes the reduction of the direct band gap, of about 3.65 eV in films deposited at 500°C, to 2.0 eV for films with heat treatment at 950°C. However, indirect bandgaps (≈ 1.7 and 1.1 eV) do not appear to be affected by the heat treatment temperatures.

The films deposited by sputtering at room temperature were hydrophilic, but thermal treatments at 800°C changed the behavior to hydrophobic.

Measurement of the sensitivity of an LPG fiber (in which a thin Lu-Fe-O film was deposited by sputtering at room temperature) to the refractive index of sucrose solutions gave a value of 59.4 nm/R.I.U. This value is 16.7% higher than the literature reference values (-50.9 nm / R.I.U.) for a LPG fiber without deposited film. However, when the heat treatment at 700°C was applied to the LPG fiber with the deposited film, a sensitivity of only -6.7 nm/R.I.U. was observed due to the hydrophobic character of the film.

Key-Words: MOCVD, RF-Magnetron Sputtering, garnet, LPG, sensors.

Lista de abreviaturas e siglas

α -Fe ₂ O ₃	Hematite
γ -Fe ₂ O ₃	<i>Maghemite</i>
AFM	Microscopia de Força Atômica (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
ALD	<i>Atomic Layer Deposition</i>
APCVD	Deposição Química de Vapores à Pressão Atmosférica
ATG	Análise Termogravimétrica
Bi:IG	Bi ₃ Fe ₅ O ₁₂ , Granada de bismuto
CVD	Deposição Química de Vapores (<i>Chemical Vapour Deposition</i>)
EDS	Espectroscopia de Dispersão de Energia
Fe ₃ O ₄	Magnetite
FBG	<i>Fiber Bragg Grating</i>
FEG	<i>Field Emission Gun</i>
FeO	<i>Wustite</i>
FTIR	Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier
HT _C	Supercondutores de Elevada Temperatura Crítica
LPCVD	Deposição Química de Vapores a Baixa Pressão
LPG	<i>Long Period Grating</i>
Lu ₃ Fe ₅ O ₁₂	Granada de lutécio
MBE	Epitaxia de feixe molecular
MIR	Espectroscopia de Infravermelho Médio (<i>Mid Infrared Spectroscopy</i>)
MOCVD	Deposição Química de Vapores Metalorgânicos (<i>Metalorganic Chemical Vapour Deposition</i>)
NIR	Espectroscopia de Infravermelho Próximo (<i>Near-Infrared Spectroscopy</i>)
PLD	<i>Pulsed Laser Deposition</i>
PLL	Poli-L-lisina (<i>Poly-L-Lysine</i>)
R.I.U.	<i>Refractive Index Unit</i>
rpm	Rotações por minuto
RT	<i>Room Temperature</i>
SEM	Microscopia Eletrônica de Varrimento
SQUID	Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica (<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>)
tmhd	2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona
TT	Tratamento Térmico
UV/Vis	Espectroscopia Ultravioleta/Visível
XRD	Difração de Raios X
YSZ	Zircónia cúbica estabilizada com ítria

Lista de símbolos

α	Coeficiente de absorção
α	Efeito Magnetoelétrico (figura 4)
η	Rendimento da síntese química (%)
χ	Suscetibilidade magnética volúmica
τ	Fator de tolerância
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de incidência
Λ	Comprimento de onda da rede de deformações introduzidas na fibra ótica
ρ	Resistividade do filme
ε	Espessura do filme
ν	frequência
μ_o	Permeabilidade no vácuo
λ_{rej}	Comprimento de onda de rejeição
A	Absorvância medida
B	Indução magnética
C	Constante de Curie
d_{hkl}	Distância entre planos atômicos
d_{ij}	Piezoeletricidade
E	Subsistema elétrico
E_g	Hiato de banda
H	Campo magnético externo
h	Constante de Planck
H_c	Campo magnético coercivo
I	Intensidade da luz transmitida
I_o	Intensidade da luz incidente
M	Magnetização
M_r	Magnetização remanente
M_s	Magnetização de saturação

n	Índice de refração
$n_{\text{revestimento}}^{ef}$	Índice refrativo efetivo do revestimento
$n_{\text{núcleo}}^{ef}$	Índice refrativo efetivo do núcleo
P_r	Polarização remanente
P_s	Polarização de saturação
r_A	Raio iónico de A
r_B	Raio iónico de B
r_O	Raio iónico do O
s	Índice de refração do substrato
T	Temperatura
T	Transmitância
T_C	Temperatura de Curie
T_N	Temperatura de Néel
T_R	Temperatura de reorientação de spins
X^M	Magnetoelasticidade

Índice geral

Agradecimentos	vi
Resumo	vii
Abstract.....	ix
Lista de abreviaturas e siglas	xi
Lista de símbolos	xii
Índice geral	xiv
Índice de figuras	xvi
Índice de tabelas	xx
Capítulo 1. Introdução	1
1.1. Óxidos cerâmicos multiferróicos.....	2
1.2. Perovskites.....	6
1.3. Sistema Lu-Fe-O	8
1.3.1. Fase hexagonal: <i>h</i> -LuFeO ₃	10
1.3.2. Perovskite <i>o</i> -LuFeO ₃	11
1.3.3. LuFe ₂ O ₄	12
1.3.4. Granada Lu ₃ Fe ₅ O ₁₂	13
1.3.5. Lu ₂ Fe ₃ O ₇	15
1.4. Estudos em filmes do sistema Lu-Fe-O	16
1.5. O subsistema Fe-O	18
1.5.1. Filmes finos de óxidos de ferro	20
1.6. Métodos de deposição	21
1.7. Biossensores	23
1.7.1. Fibras óticas	24
1.7.2. Sensores de Fibra Ótica – LPG's	26
Capítulo 2. Objetivos do trabalho.....	28
Capítulo 3. Material e Métodos	30
3.1. Reator de MOCVD.....	31
3.2. Precursores metalorgânicos.....	35
3.2.1. Síntese de Lu(tmhd) ₃	35
3.2.2. Síntese de Fe(tmhd) ₃	35
3.3. Caracterização dos precursores metalorgânicos.....	37
3.3.1. Análise Termogravimétrica (ATG).....	37
3.4. Substratos utilizados.....	39

3.4.1. Lavagem dos substratos	39
3.4.2. Caracterização ótica dos substratos.....	40
3.5. Fornos para tratamentos térmicos	41
3.6. Síntese de cerâmicos maciços de $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	42
3.7. RF-Magnetron Sputtering	45
3.8. Técnicas de caraterização.....	47
3.8.1. XRD – Difração de raios X.....	47
3.8.2. SEM/EDS - Microscopia Eletrónica de Varrimento com Espetroscopia de Dispersão de Energias	49
3.8.3. AFM – Microscopia de Força Atómica.....	50
3.9. Propriedades óticas.....	52
3.9.1. Espetroscopia UV/Vis	52
3.9.2. NIRS - <i>Near-Infrared Spectroscopy</i>	56
3.9.3. FTIR - <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>	57
3.9.4. Espetroscopia de fluorescência	57
3.10. Propriedades magnéticas	59
3.10.1. SQUID - Superconducting Quantum Interference Device	59
3.11. Propriedades Elétricas	59
3.12. Funcionalização do LPG	62
3.13. Ângulos de contacto	65
Capítulo 4. Resultados.....	66
4.1. Introdução	67
4.2. Filmes depositados por MOCVD	67
4.3. Filmes de hematite	83
4.4. Filme LF_27	86
4.4.1. Fluorescência.....	91
4.5. Filmes depositados por RF-Sputtering	93
4.6. Estudo da sensibilidade do filme fino depositado em LPG.....	99
Capítulo 5. Conclusões e trabalho futuro	102
Capítulo 6. Bibliografia	107
Anexos	113

Índice de figuras

Figura 1 – Alinhamento dos dipolos magnéticos nos materiais magnéticos: a) paramagnetismo, b) ferromagnetismo, c) ferrimagnetismo, d) antiferromagnetismo (9).	2
Figura 2 – Esquema da divisão das 32 classes cristalinas.....	4
Figura 3 - Propriedades de óxidos isolantes ou semicondutores (14; 15).	5
Figura 4 - Ilustração esquemática dos diferentes tipos de acoplamento presentes nos materiais (14).	5
Figura 5 – Representações da estrutura da perovskite ABO_3 : a) representação clássica da perovskite com o catião A nos vértices e B em corpo centrado; b) representação alternativa com o catião A em corpo centrado e o B nos vértices.	6
Figura 6 - Estruturas típicas em função do fator de tolerância da perovskite: a) estrutura hexagonal ($P6_3/mmc$) do $BaNiO_3$ (não perovskite); b) estrutura cúbica ($Pm-3m$) do $SrTiO_3$; c) estrutura ortorrômbica ($Pnma$) do $CaTiO_3$; d) estrutura trigonal (romboédrica $R-3$) do $FeTiO_3$	7
Figura 7 - Diagrama ternário indicando as fases do sistema Lu-Fe-O [adaptado de Kumar 2008] (23).	8
Figura 8 – Diagrama de fases do sistema $\frac{1}{2} Fe_2O_3$ - $\frac{1}{2} Lu_2O_3$ -FeO [adaptado de Kumar 2008] (23).	8
Figura 9 – Diagrama de Van't Hoff para o sistema Lu-Fe-O, obtido pela deposição por PLD de filmes finos em substratos de MgO (111) (24).	9
Figura 10 – Dados e representação da célula unitária da estrutura hexagonal h - $LuFeO_3$ (27).	10
Figura 11 - Dados e representação da célula unitária da perovskite ortorrômbica o - $LuFeO_3$ (37).	11
Figura 12 – Dados e representação da célula unitária da fase $LuFe_2O_4$ (39).	12
Figura 13 - Granada natural.	13
Figura 14 – Dados e representação da célula unitária da fase de granada $Lu_3Fe_5O_{12}$: a) célula unitária b) representação de detalhes da estrutura para mostrar os dois tipos de coordenação do ferro (octaédrica e tetraédrica) (45).	14
Figura 15 – Dados e representação da célula unitária da fase $Lu_2Fe_3O_7$ (37).	15
Figura 16 – Estudo dos hiatos de banda reportado por Wang (2013, PhD thesis) (49).	16
Figura 17 - Superredes $(LuFeO_3)_m/(LuFe_2O_4)_1$. a) Fases terminais, $LuFe_2O_4$ (esq.) e h - $LuFeO_3$ (dir.). b) Imagens STEM-HAADF das superredes $(LuFeO_3)_m/(LuFe_2O_4)_1$ para $1 \leq m \leq 10$ obtidas ao longo do eixo de zona [100] do h - $LuFeO_3$ $P6_3cm$ (51).	17
Figura 18 - Dados e representação da célula unitária da magnetite Fe_3O_4 (55).	18
Figura 19 - Dados e representação da célula unitária da hematite Fe_2O_3 (56).	19
Figura 20 - a) Diagrama temperatura – pressão de oxigénio para o sistema Fe-O (57). b) Diagrama de fases temperatura-composição para o sistema Fe- O_x indicando a estabilidade de cada óxido (Wu=wustite, Magn=magnetite, Hem=hematite) (58).	20
Figura 21 – Esquema genérico da fibra ótica.	24
Figura 22 – Vantagens dos sensores intrínsecos de fibra ótica.	25
Figura 23 – Esquema genérico do reator de MOCVD (75).	32
Figura 24 – Fórmula do éter dietilenoglicoldimetílico.	33
Figura 25 – Reator de MOCVD. a) Vista geral do reator de MOCVD; b) Controladores de temperatura do reator; c) Bobine de aquecimento por indução; d) Gerador de aerossol; e) Substratos colados no susceptor antes da deposição; f) Após a deposição dos	

filmes em diferentes substratos em simultâneo; g) suscetor para a fibra ótica; h) suscetor da fibra ótica durante a deposição.	34
Figura 26 – Síntese dos precursores metalorgânicos. a) Secagem dos cristais de $\text{Lu}(\text{tmhd})_3$ e $\text{Fe}(\text{tmhd})_3$ sob vácuo num exsiccador b) Cristais de $\text{Lu}(\text{tmhd})_3$ sublimados sob vácuo e depositados no dedo frio.	36
Figura 27 – Representação esquemática da análise termogravimétrica realizada.	37
Figura 28 – Análise termogravimétrica dos precursores metalorgânicos (a) e a sua derivada (b).	38
Figura 29 - Espetros de vidro de sílica: a) publicados pela Rayotek Scientific Inc (https://rayotek.com/); b) Obtido em UV/Vis/NIR nos substratos lavados pelos dois métodos; b) Obtido em FTIR nos substratos lavados pelos dois métodos; d) Comparação entre os resultados obtidos por NIR e por FTIR nos substratos lavados pelos dois métodos, usando uma escala de comprimento de onda; e) Comparação entre os resultados obtidos por NIR e por FTIR nos substratos lavados pelos dois métodos, usando uma escala de número de onda.	40
Figura 30 – Fornos tubulares utilizados nos tratamentos térmicos: a) forno e controlador usado para os tratamentos térmicos dos filmes; b) Pequeno forno tubular fabricado e utilizado no tratamento térmico das fibras óticas.	41
Figura 31 - Cerâmicos de $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ obtidos por co-precipitação e por estado sólido: a) cerâmicos com 1 cm obtidos por co-precipitação e com 2.5 cm de diâmetro obtido por estado sólido; b) cerâmico de 5 cm de diâmetro obtido por estado sólido e colado num disco de cobre para ser usado como alvo no sputtering.	42
Figura 32 – Imagens de SEM do alvo de $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ após a sinterização de 5 horas a 1350°C	43
Figura 33 – Refinamento de Rietveld do alvo $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ sinterizado a 1350°C durante 5 horas.	44
Figura 34 – RF-Sputtering. a) Vista geral da câmara de deposição de RF-Sputtering. b) Plasma e substrato quente durante a deposição. c) Vista lateral dentro da câmara com o alvo (à direita) e o suporte do substrato (à esquerda). d) Vista lateral dentro da câmara com o suporte da fibra pronta para a deposição.	46
Figura 35 – SEM acoplado de EDS presente na Unidade de Microscopia Eletrónica na Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (UTAD).	50
Figura 36 – Esquema do funcionamento de um AFM.	51
Figura 37 - Espetro UV/Vis obtido experimentalmente para o filme LF27 tratado termicamente a 750°C	53
Figura 38 – Espectroscopia Ultravioleta/Visível. a) Espectrofotómetro. b) Aquisição de dados.	55
Figura 39 – Espectrofotómetro do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, na Universidade de Aveiro.	56
Figura 40 – Sistema usado para a análise de espectroscopia de fluorescência (a) e o modelo da sua configuração hexagonal de incidência sobre a amostra (b).	58
Figura 41 - Esquema representativo da medição da resistividade de um filme pelo método dos quatros pontos de Van der Pauw.	60
Figura 42 – Sistema para medição da resistividade nos filmes pela técnica dos quatros pontos.	61
Figura 43 – Resultado das medidas de resistividade do filme LF11.	61

Figura 44 – Representação da configuração experimental do biossensor. Adaptado de Gonçalves et al. (74).....	63
Figura 45 – Configuração experimental do biossensor. a) Suporte da fibra. b) Câmara que contém a fibra. c) Colagem da fibra. d) Unidade do FiberSensing. e) Sistema de suporte da fibra.	64
Figura 46 – Sistema montado para determinação dos ângulos de contacto nos filmes depositados (1- fonte de iluminação; 2- suporte do filme; 3- lente e câmara de aquisição de imagem).	65
Figura 47 - Difractogramas XRD e respetiva interpretação dos filmes a) LF1 e b) LF2 como depositados e após os diferentes tratamentos térmicos.....	68
Figura 48 – Refinamento de Rietveld dos difratogramas do filme LF2 após tratamento térmico: a) LF2_TT900°C, 1h; b) LF2_TT950°C, 1h.	69
Figura 49 - Imagens de SEM dos filmes LF1 e LF2 com tratamento térmico a 900°C por 1 hora.....	71
Figura 50 - Parte inferior do diagrama de fases da figura 8 localizando a composição do filme LF2_900C_1h.	72
Figura 51 – Modelo do hiato de bandas do filme LF1 (650°C e 950°C-1h (a)) e do filme LF2 (950°C-1h e 950°C-3h (b)): direto (c, e, g) e indireto (d, f, h).	74
Figura 52 - Espectro de transmitância experimental do filme LF2_950C_1h e respetiva simulação, usando o modelo de Swanepoel ($\epsilon=283$ nm).	74
Figura 53 - Índice de refração, n , e coeficiente de extinção, k , do filme LF2_950C_1h em comparação com os tabelados para a hematite (94).	75
Figura 54 - Propriedades magnéticas do filme LF2_900C_1h: a) $M(H)$ a 300K; b) $M(H)$ a 300K normalizado pela massa de filme; c) $M(T)$ a 100 Õe; d) $M(T)$ a 100 Õe normalizado pela massa de filme.	76
Figura 55 - Análise XRD do filme LF10 após os diferentes tratamentos térmicos	78
Figura 56 – Refinamento de Rietveld dos difratogramas das amostras a) LF10_850C_1h e b) LF10_850C_2h.	78
Figura 57 - Imagem de SEM do filme LF10_850C_2h.	79
Figura 58 - Espectro UV-Vis do filme LF10 antes e após os diferentes tratamentos térmicos (a); representações de T_{auc} para determinação dos hiatos de bandas diretos (b, c, d) e indiretos (e, f, g).	81
Figura 59 - Variação do hiato de bandas com a temperatura de tratamento térmico dos filmes.	81
Figura 60 – Simulação dos espectros UV-Vis dos filmes LF10_700C, LF10_850C_1h e LF10_850C_2h utilizando o modelo de Swanepoel.	81
Figura 61 - Dependência do índice de refração, parte real, n , e coeficiente de extinção, k , em função do comprimento de onda para o filme LF10 sem e com tratamentos térmicos em comparação com a hematite.....	82
Figura 62 – Análise UV-Vis-NIR do filme LF10 (850°C, 2h) em comparação com o substrato em que foi depositado.	82
Figura 63 - Difractogramas de raios X dos filmes LF12 a LF16, onde se utilizou apenas o precursor de $Fe(tmhd)_3$ e se variou a temperatura de deposição.	83
Figura 64 - Espectros UV-Vis dos filmes LF12 a LF16.	84
Figura 65 - Representação gráfica da variação do hiato de bandas (direto e indireto) em função da temperatura de deposição dos filmes ou de tratamento térmico.	85

Figura 66 – Imagens de SEM da superfície e da secção transversal do filme LF27 após a deposição.	86
Figura 67 – Difrátogramas do filme LF27 após os diferentes tratamentos térmicos	88
Figura 68 - Detalhe do diagrama de fases do sistema Lu-Fe-O localizando a composição do filme LF27.	89
Figura 69 – Resultados do refinamento de Rietveld para os difratogramas da figura 65. Percentagem das fases em função da temperatura dos tratamentos térmicos <i>ex situ</i>	89
Figura 70 – Resultados normalizados da percentagem das fases Lu-Fe em função das temperaturas dos tratamentos térmicos <i>ex situ</i>	90
Figura 71 – Espectro de transmitância a) experimental e b) simulado usando o modelo de Swanepoel para o filme LF27 antes e após o tratamento térmico a 750°C.; determinação dos hiatos de banda: c) LF27_700C direto; d) LF27_750C direto; e) LF27_700C indireto; f) LF27_750C indireto; resultados obtidos para o índice de refração e coeficiente de extinção, k: g) LF27_700C; h) LF27_750C; i) LF27_700C; j) LF27_750C.	91
Figura 72 – Resultados da espectroscopia de fluorescência: a) Resultado compreendido entre os 350 e os 1000 nm b) Ampliação do mesmo resultado entre 450 e 700 nm.	92
Figura 73 – Resumo dos resultados de AFM do filme RLF1B: a) microestrutura e b) parâmetros estruturais.	94
Figura 74 – Análise XRD dos filmes a) RLF3A com tratamentos térmicos a 800°C por diferentes tempos, e b) RLF3B com tratamentos térmicos de 1 hora a diferentes temperaturas.	94
Figura 75 - Resultados de UV-Vis do filme RLF3 após a deposição e diferentes tratamentos térmicos <i>ex situ</i>	95
Figura 76 - Sobreposição dos hiatos de bandas determinados para os filmes depositados por RF-Sputtering, nos resultados dos hiatos de bandas dos filmes depositados por MOCVD.	96
Figura 77 - Análise ao ângulo de contacto do filme RLF3A (800°C, 4h) (a) e do filme RLF4B (RT) (b).	97
Figura 78 – Efeito dos tratamentos térmicos na fluorescência dos filmes depositados por RF-Sputtering.	98
Figura 79 – Resposta do biossensor ao meio circundante (água) com a variação da temperatura de tratamento térmico.	99
Figura 80 – Representação da sensibilidade do filme (depositado à temperatura ambiente) ao índice de refração das soluções de sacarose.	100
Figura 81 – Representação da sensibilidade do filme (após o tratamento térmico a 700°C) em relação ao índice de refração das concentrações de sacarose.	100
Figura 82 - Representação da sensibilidade do filme (após o tratamento térmico a 800°C) em relação ao índice de refração para as concentrações de sacarose.	101

Índice de tabelas

Tabela 1 – Características das pastilhas pequenas de $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	43
Tabela 2 – Composição química nominal e obtida por EDS do alvo de $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	43
Tabela 3 – Parâmetros utilizados para a produção de filmes por RF- <i>Sputtering</i>	45
Tabela 4 – Condições do espectrofotômetro utilizado.	56
Tabela 5 – Resultados do Refinamento de Rietveld do filme LF2.....	70
Tabela 6 – Percentagens mássicas e molares relativas de cada fase no filme LF2.	70
Tabela 7 – Resultados de EDS.	72
Tabela 8 – Resultados do Refinamento de Rietveld do filme LF10.....	79
Tabela 9 – Resultados de EDS: a) resultados D.Física/UA; b) resultados D.Física/UA c) resultados UME/UTAD (quantificação a 30kV).	80
Tabela 10 - Representações gráficas de Tauc para obtenção dos hiatos de bandas dos filmes LF12 a LF16.	84
Tabela 11 – Resultados de EDS do filme LF27_700C.....	87
Tabela 12 – Resultados de SEM e EDS do filme RLF1.....	93
Tabela 13 – Resultados dos ângulos de contacto de alguns filmes.	97

Capítulo 1.

Introdução

1.1. Óxidos cerâmicos multiferróicos

Os óxidos cerâmicos multiferróicos (p. ex.: BiFeO_3 , $\text{La}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_2\text{FeCrO}_6$) têm despertado um interesse renovado para a investigação não apenas devido às suas propriedades ferroelétricas, ferromagnéticas e ferroelásticas (1; 2), mas também pelas suas propriedades óticas (3). Este conjunto de características tem permitido potenciar estes materiais em aplicações como as memórias (4; 5), spintrônica (6) ou sistemas fotovoltaicos ferroelétricos (7). A deposição destes materiais cerâmicos sob a forma de filmes finos tem permitido incrementar grandemente algumas destas propriedades, como por exemplo a polarização em filmes finos de BiFeO_3 (8).

Dependendo da forma como os spins alinham na presença de um campo magnético, os materiais podem ser classificados em paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos (figura 1). Para além destes ainda há materiais diamagnéticos, antiferrimagnéticos e superparamagnéticos.

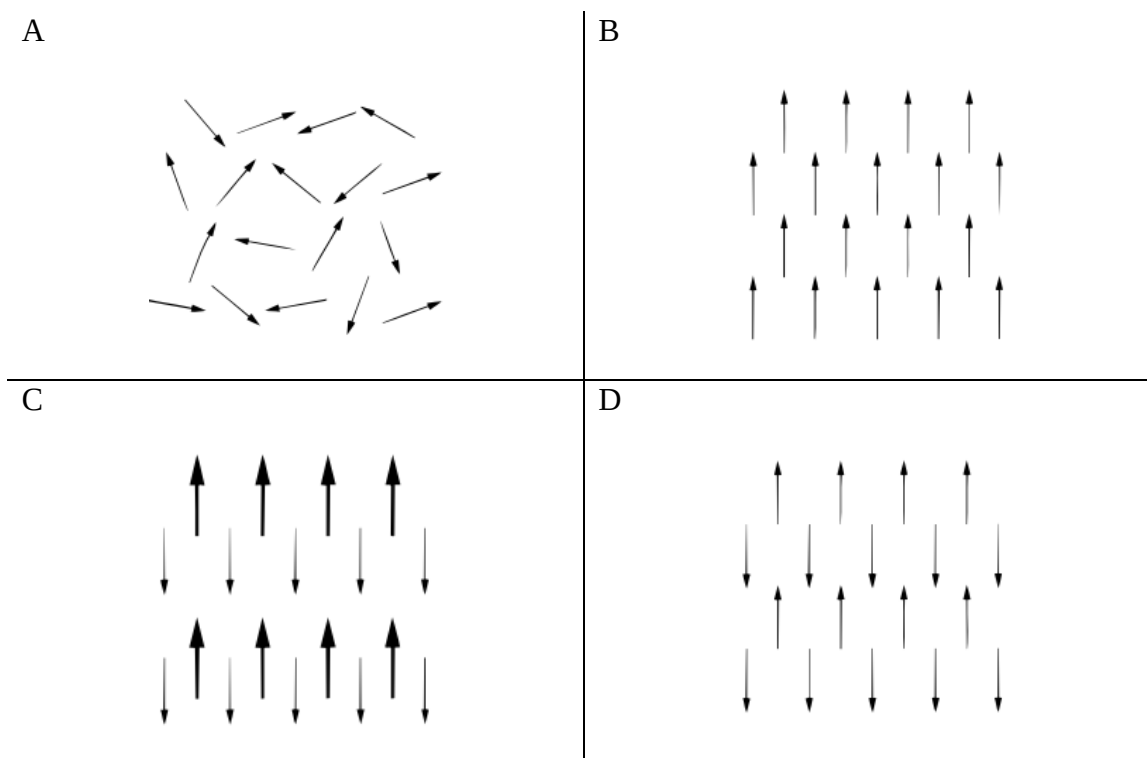


Figura 1 – Alinhamento dos dipolos magnéticos nos materiais magnéticos: a) paramagnetismo, b) ferromagnetismo, c) ferrimagnetismo, d) antiferromagnetismo (9).

Os materiais paramagnéticos são ligeiramente atraídos pela aplicação de um campo magnético externo. Os dipolos magnéticos internos tendem a ficar alinhados e a

Capítulo 1. Introdução

magnetização (M , Am^{-1}) é proporcional ao campo magnético externo (H , Am^{-1}), de acordo com a equação 1, em que χ é a suscetibilidade magnética volúmica.

$$M = \chi H \quad (1)$$

Os materiais diamagnéticos (que não estão referidos na figura 1) são semelhantes aos materiais paramagnéticos porque apresentam propriedades magnéticas apenas quando estão sujeitos a um campo magnético externo, mas neste caso a magnetização opõem-se ao campo magnético, ou seja, a suscetibilidade magnética apresenta valores negativos. Os materiais cerâmicos supercondutores de elevada temperatura crítica, HT_c , como o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, são um bom exemplo do comportamento diamagnético (10).

Nos materiais antiferromagnéticos, os átomos ou iões constituintes apresentam momentos dipolares magnéticos alinhados de modo oposto embora com igual intensidade.

Os materiais ferrimagnéticos distinguem-se dos anteriores porque alguns momentos dipolares são maiores que outros, resultando num momento dipolar global não nulo.

Nos materiais ferromagnéticos (ex.: NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , EuO), os dipolos magnéticos estão alinhados na mesma direção e sentido, sendo paralelos uns aos outros. Nestes materiais, a magnetização não desaparece após a remoção do campo magnético, resultando numa magnetização remanente. Cada material ferromagnético é caracterizado pela temperatura de Curie, acima da qual apresenta comportamento paramagnético (11).

O vácuo não apresenta qualquer magnetização. A indução magnética B ($\text{T} \equiv \text{tesla} \equiv \text{Wbm}^{-2} \equiv \text{NA}^{-1}\text{m}^{-1}$) é definida pela equação (2), em que $\mu_o = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$ ($\equiv \text{NmA}^{-2}$) é a permeabilidade do vácuo (12).

$$B = \mu_o H \quad (2)$$

Num sólido magnético que apresente uma magnetização M como resposta da aplicação do campo magnético H , a indução magnética B é calculado por:

$$B = \mu_o (H + M) \quad (3)$$

Sob o ponto de vista elétrico é importante analisar o comportamento dos materiais cerâmicos semicondutores ou isolantes na presença de um campo elétrico. Alguns destes materiais são piroelétricos, ou seja, são polarizáveis eletricamente (p.e. PbZrO_3 (13)). Para que um material seja polarizável é necessário que a sua estrutura

Capítulo 1. Introdução

seja não-centrossimétrica (figura 2). Apenas uma pequena fração destes apresentam comportamento ferroelétrico, isto é, exibem uma polarização remanente na ausência do campo elétrico.

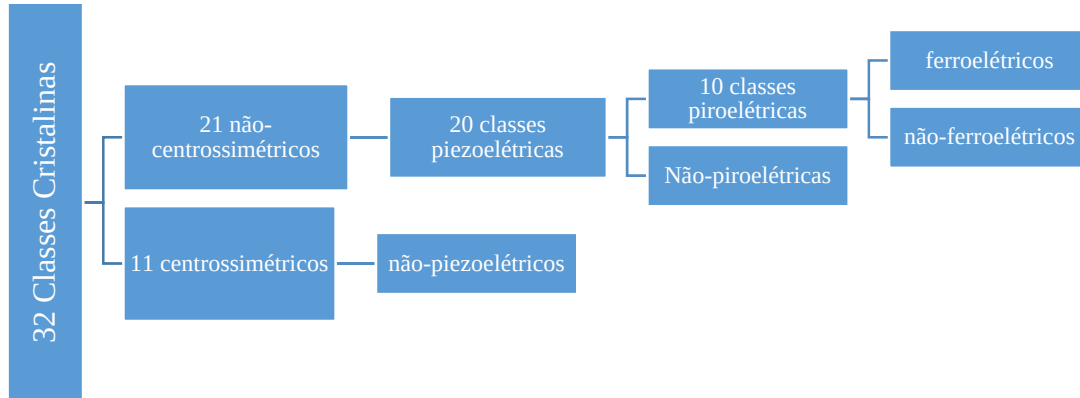


Figura 2 – Esquema da divisão das 32 classes cristalinas.

Os materiais ditos ferro (ferromagnéticos, ferroelétricos e ferroelásticos) apresentam um ciclo de histerese. Os ciclos de histerese típicos de materiais ferromagnéticos e ferroelétricos estão representados na figura 3. O ciclo de histerese ferroelétrico é caracterizado pela polarização remanente (ou remanescente) (P_r), polarização de saturação (P_s) e o campo elétrico coercivo (E_c). De igual forma, o ciclo de histerese ferromagnético é caracterizado pela magnetização remanente (ou remanescente) (M_r), magnetização de saturação (M_s) e o campo magnético coercivo (H_c).

O ciclo de histerese ideal é simétrico, mas, fatores como a espessura do filme, tratamentos térmicos, condições de fabrico e tensões mecânicas podem afetar a forma do ciclo. Se o ciclo de histerese estiver deslocado diz-se que o material apresenta *exchanged bias*.

Quando um material ferromagnético perde a sua magnetização residual e se torna paramagnético, a temperatura crítica desse fenómeno, T_c , é denominado por temperatura de Curie.

A temperatura de Curie de um dado material ferromagnético pode ser estimada através da equação de Curie-Weiss (equação 4) que representa a variação da suscetibilidade magnética com a temperatura, na região paramagnética, $T \gg T_c$:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - T_c} \quad (4)$$

Nesta equação, C representa a constante de Curie e T a temperatura absoluta.

Capítulo 1. Introdução

Para os materiais antiferromagnéticos define-se uma temperatura de Néel, T_N , acima da qual desaparece o efeito antiferromagnético dos materiais, passando a comportarem-se como materiais paramagnéticos.

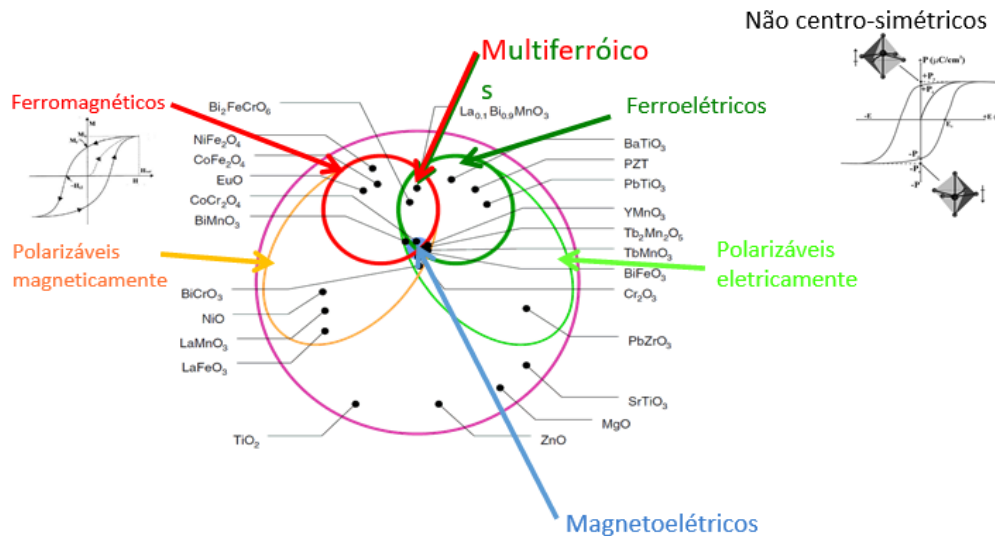


Figura 3 - Propriedades de óxidos isolantes ou semicondutores (14; 15).

Ainda mais restritivo em termos do número de materiais é o acoplamento das propriedades elétricas, magnéticas e elásticas, como é o apresentado pelos materiais magnetoelétricos (16; 17).

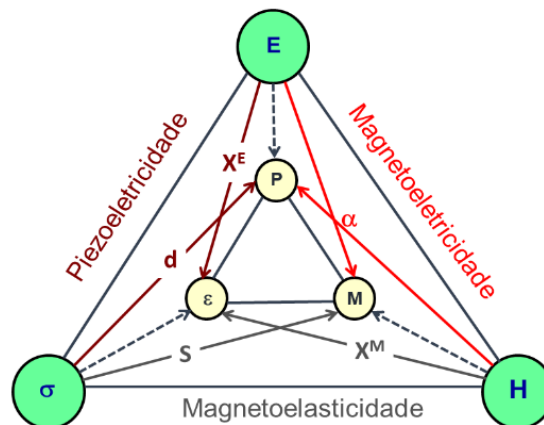


Figura 4 - Ilustração esquemática dos diferentes tipos de acoplamento presentes nos materiais (14).

O efeito magnetoelétrico (quantificado pela grandeza α) ocorre quando existe uma interação entre o subsistema elétrico (E) e o magnético (H) em que, a magnetização pode ser induzida por um campo elétrico e a polarização elétrica induzida por um campo magnético (figura 4). De forma análoga se definem a piezoeletricidade (quantificado pela grandeza d) e a magnetoelasticidade (X^M), conforme se documenta na figura 4.

1.2. Perovskites

A estrutura da perovskite cúbica foi uma das primeiras estruturas simples a apresentar propriedades ferroelétricas. O titanato de bário (BaTiO_3) foi uma das primeiras perovskites a ser estudada, apresentando propriedades ferroelétricas devido à sua estrutura, sendo ainda hoje uma estrutura muito investigada (18). As perovskites são uma vasta família de óxidos de metais de transição. A estrutura ideal da perovskite é a estrutura cúbica simples ABO_3 (grupo espacial $Pm3m$) em que, A e B são cátions ($r_A > r_B$) e O representa o anião de oxigénio. No centro da célula unitária encontra-se o cátion A com coordenação 12 e o cátion B é coordenado octaedralmente por seis aniões de oxigénio. O octaedro é constituído pelo cátion B (metal de transição) presente nos oito vértices do octaedro e o oxigénio no meio das doze arestas como representado na figura 5.b) (19; 20).

A substituição do cátion B por dois cátions B' e B'' que podem ter o mesmo estado de oxidação ou estados de oxidação diferentes, origina diferentes propriedades e conduz a novas aplicações desses compostos (21).

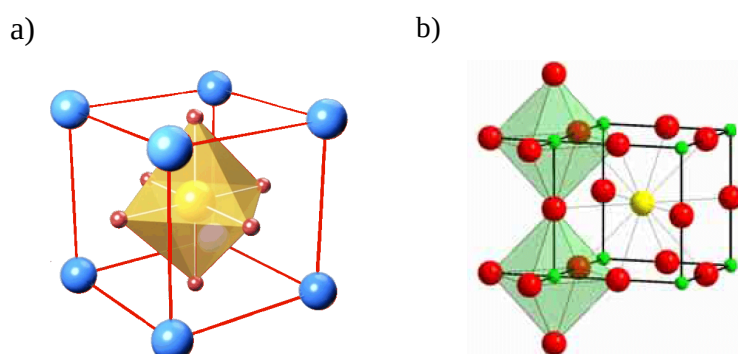


Figura 5 – Representações da estrutura da perovskite ABO_3 : a) representação clássica da perovskite com o cátion A nos vértices e B em corpo centrado; b) representação alternativa com o cátion A em corpo centrado e o B nos vértices.

A estrutura ideal cúbica da perovskite não é muito comum porque diversos condicionantes provocam distorções, tais como:

- i) Os tamanhos relativos dos iões;
- ii) Os desvios em relação à composição ideal;
- iii) O efeito de Jahn-Teller.

Para uma perovskite apresentar uma simetria cúbica, deve obedecer à seguinte relação:

$$\sqrt{2}(r_A + r_O) = 2(r_B + r_O) \quad (5)$$

Capítulo 1. Introdução

em que r_A , r_B e r_O representam os raios iônicos de A , B e O respectivamente e condicionam o parâmetro de rede cristalina.

Em 1926, Victor Moritz Goldshmidt (22) sugeriu um fator de tolerância da perovskite que é dado pela razão entre as duas expressões da equação anterior:

$$\tau = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} = \frac{d_{A-O}}{\sqrt{2}d_{B-O}} \quad (6)$$

A estrutura da perovskite é estável quando o fator de tolerância se apresenta no intervalo $0.75 < \tau < 1.0$; se, $\tau = 1$ teremos uma perovskite cúbica ideal, mas se τ for maior ou menor que 1 ocorrem distorções no octaedro de coordenação que levam à formação de outras redes de Bravais como a romboédrica (trigonal), ou a ortorrômbica. Alguns exemplos das estruturas que se obtêm em função do fator de tolerância de Goldshmidt são apresentadas na figura 6.

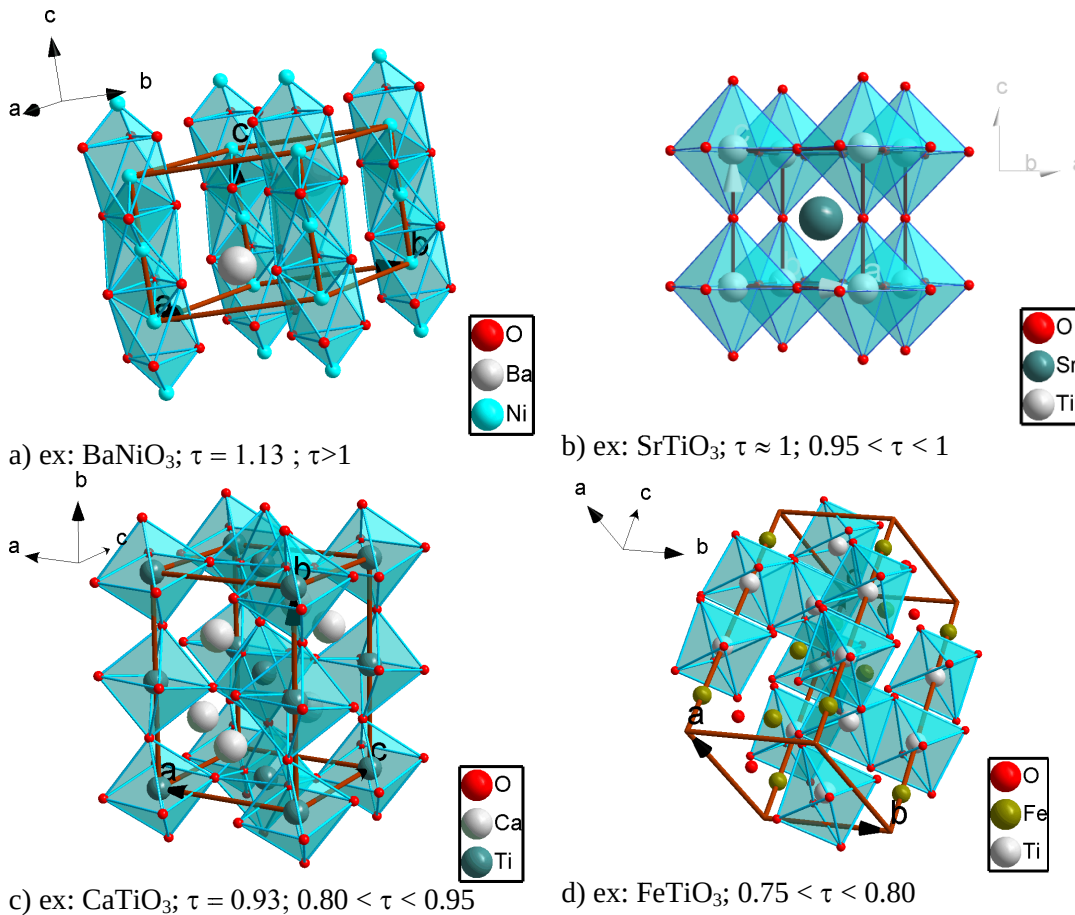


Figura 6 - Estruturas típicas em função do fator de tolerância da perovskite: a) estrutura hexagonal ($P6_3/mmc$) do BaNiO_3 (não perovskite); b) estrutura cúbica ($Pm-3m$) do SrTiO_3 ; c) estrutura ortorrômbica ($Pnma$) do CaTiO_3 ; d) estrutura trigonal (romboédrica $R-3$) do FeTiO_3 .

As perovskites são alvo de grande interesse científico devido às suas propriedades magnéticas, dielétricas, ferromagnéticas, ferroelásticas e ferroelétricas.

1.3. Sistema Lu-Fe-O

O diagrama de fases $\frac{1}{2}\text{Lu}_2\text{O}_3$ - $\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ -FeO foi esboçado pela primeira vez por Kumar em 2008 (23), sendo revisitado por Wang W. *et al.* em 2012 (24), e está apresentado sob uma forma adaptada nas figuras 7 e 8. Na verdade, o diagrama da figura 8 traduz a ampliação da zona a azul da figura 7. Segundo este diagrama é importante considerar a valência mista Fe(II)/Fe(III), ajustável pelas pressões parciais de oxigénio durante a preparação das amostras. Com pressões parciais de oxigénio mais elevadas existem as fases terminais Fe_2O_3 e Lu_2O_3 , mais as intermédias $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (granada), $o\text{-LuFeO}_3$ e $h\text{-LuFeO}_3$. Ao diminuir a pressão parcial de oxigénio aparecem as fases Fe_3O_4 , LuFe_2O_4 e $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$. A outra fase terminal deste diagrama é o FeO.

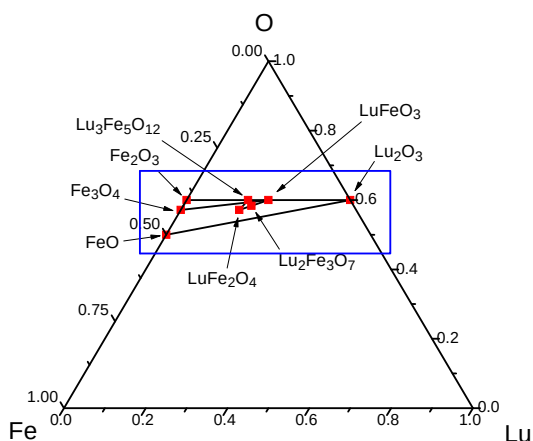


Figura 7 - Diagrama ternário indicando as fases do sistema Lu-Fe-O [adaptado de Kumar 2008] (23).

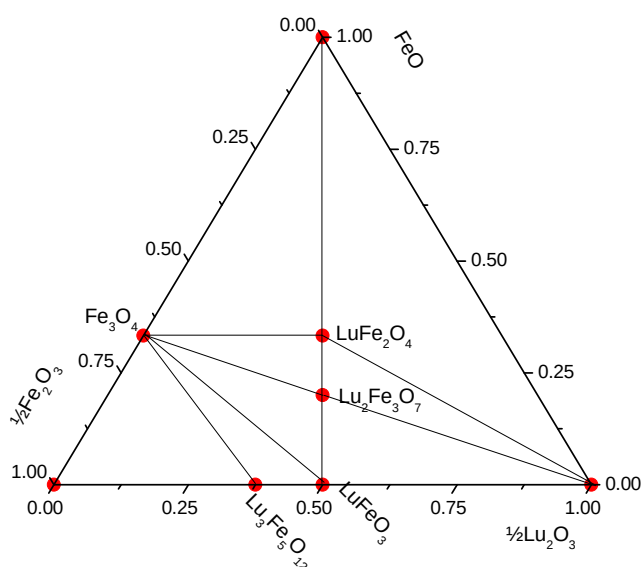


Figura 8 – Diagrama de fases do sistema $\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\frac{1}{2}\text{Lu}_2\text{O}_3$ -FeO [adaptado de Kumar 2008] (23).

Capítulo 1. Introdução

A estrutura do LuFeO_3 apresenta distorção de rede devido ao raio iônico pequeno das terras raras. Este composto possui duas estruturas diferentes: uma perovskite ortorrômbica estável $Pnma$ ($o\text{-LuFeO}_3$) e uma fase hexagonal metastável $P6_3cm$ ($h\text{-LuFeO}_3$).

As fases LuFe_2O_4 e $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ também são metaestáveis (24). As decomposições peritéticas destas fases originam $o\text{-LuFeO}_3$ e $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (25).

Wang sugere um diagrama de Van't Hoff para este sistema, como resultado dos seus estudos durante a deposição por PLD de filmes finos em substratos de $\text{MgO}(111)$, figura 9.

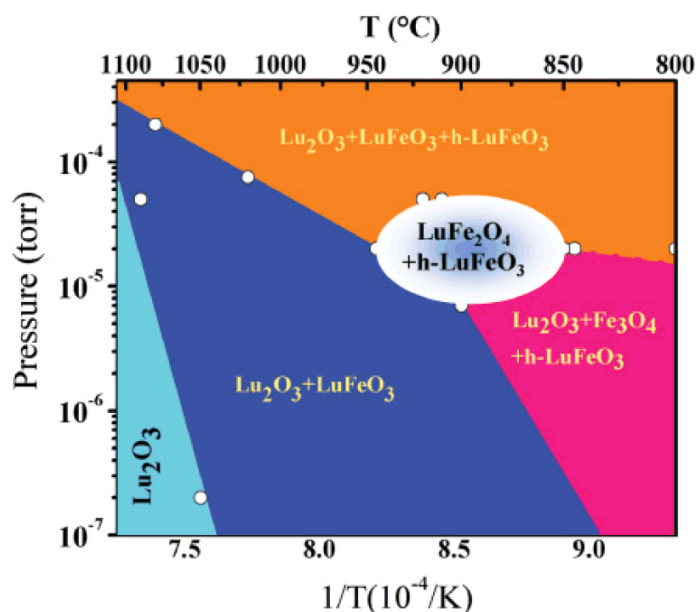


Figura 9 – Diagrama de Van't Hoff para o sistema Lu-Fe-O, obtido pela deposição por PLD de filmes finos em substratos de $\text{MgO}(111)$ (24).

De acordo com este diagrama seria possível obter uma mistura entre a fase $h\text{-LuFeO}_3$ e LuFe_2O_4 controlando a pressão parcial de oxigênio à volta de 2×10^{-5} Torr (2.7×10^{-5} mbar) e a temperatura à volta de 900°C .

1.3.1. Fase hexagonal: *h*-LuFeO₃

Em 1952, investigadores dos Laboratórios Philips descobriram e caracterizaram pela primeira vez cerâmicos de ferrites hexagonais quando tentavam reproduzir a estrutura da magnetoplumbite (um mineral magnético natural que possui óxidos de chumbo e ferro) (26). As ferrites hexagonais (em particular *h*-ScFeO₃, *h*-YFeO₃ e *h*-LuFeO₃) apresentam tipicamente um comportamento ferroelétrico devido à sua estrutura polar (27). Os sistemas do tipo *h*-RFeO₃ apresentam ordenação magnética a temperaturas mais elevadas sendo que esta característica é muito útil para aplicações práticas (28).

A fase *h*-LuFeO₃ é um material com fraco ferromagnetismo, podendo apresentar comportamento multiferróico com ordenamento magnético abaixo da temperatura ambiente (29). Wang demonstrou que a estrutura hexagonal de *h*-LuFeO₃ é multiferróica quando se apresenta sob a forma de filmes finos (30). Estes apresentam antiferromagnetismo abaixo de $T_N=440\text{K}$ e reorientação de spins abaixo de $T_R=130\text{K}$ (31).

Na figura 10 é apresentada a estrutura do *h*-LuFeO₃, pertencendo ao grupo de simetria $P6_3cm$. Os oxigénios estão numa coordenação trigonal bipiramidal do catião Fe(III).

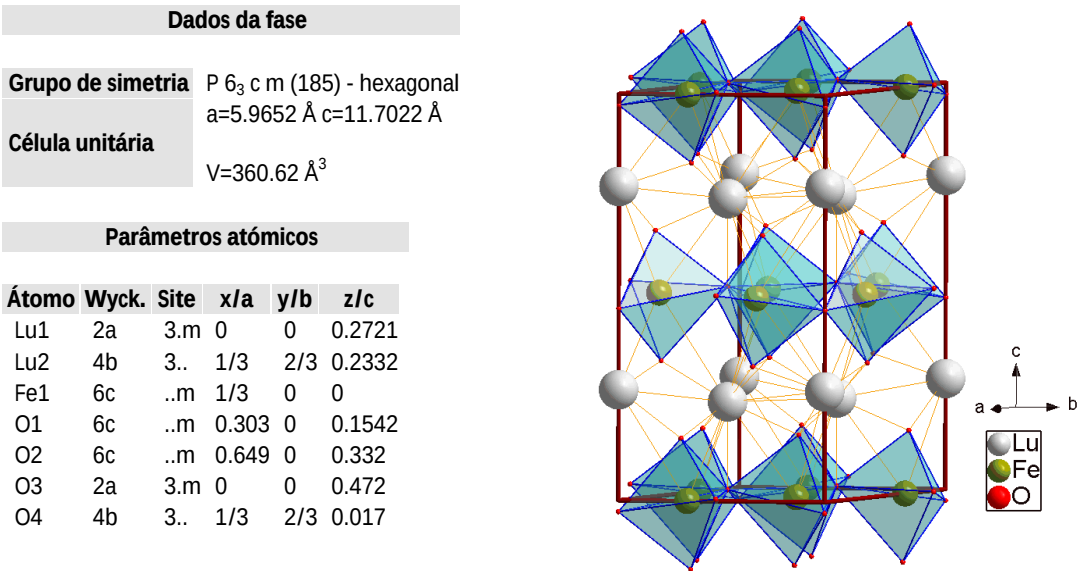


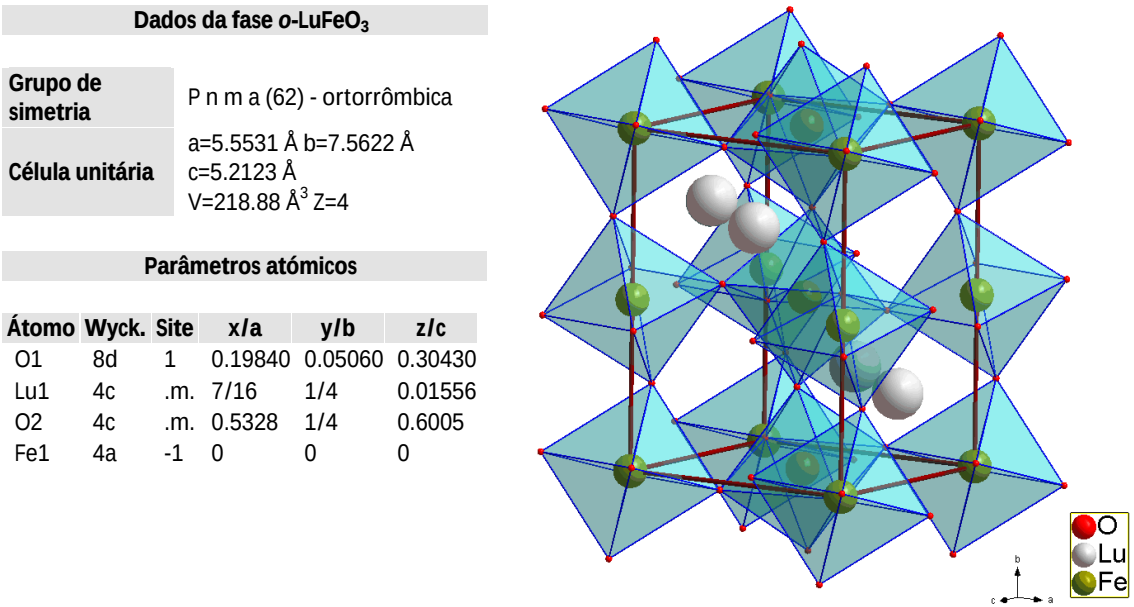
Figura 10 – Dados e representação da célula unitária da estrutura hexagonal *h*-LuFeO₃ (27).

De acordo com Wang (13), esta fase deverá ser metaestável e deverá apresentar uma decomposição peritética acima de 1000°C aproximadamente.

1.3.2. Perovskite *o*-LuFeO₃

As ortoferrites de fórmula RFeO₃ possuem variações nas suas ligações R-O e Fe-O justificada pelos seus tamanhos R iônicos diferentes e pela sua distorção do oxigénio no octaedro que afeta a temperatura antiferromagnética - temperatura de Néel (T_N). Os momentos iônicos de R em ortoferrites afetam o campo cristalino dos iões Fe e as energias anisotrópicas da subrede de Fe que conduz à reorientação de spins. Zhou *et al* 2014 reportam uma transição anormal que poderá indicar a existência de reorientação de spins dos iões de Fe.

As ortoferrites de terras raras são materiais com propriedades promissoras devido à coexistência de propriedades magnéticas e ferroelétricas (32). As propriedades magnéticas vastamente estudadas neste tipo de materiais como a reorientação de spins, a transição antiferromagnética do ferro (T_N), ordenação de R e o fraco ferromagnetismo assim como a ferroeletricidade das ortoferrites é originária da competitividade das ligações R-Fe, Fe-Fe e R-R (figura 11) (33). A procura de materiais magnetoelétricos acoplados com o comportamento multiferróico à temperatura ambiente levou a cabo diversas investigações nos últimos 10 anos (34; 35; 36).



1.3.3. LuFe₂O₄

Entre os materiais multiferróicos, o LuFe₂O₄ é deveras interessante devido às suas propriedades físicas excepcionais.

O LuFe₂O₄ exibe estrutura hexagonal R-3*m* com estado de valência mista (Fe²⁺/Fe³⁺) (figura 12). Devido a esta característica, este composto apresenta ferroeletricidade que também é designado por “ferroeletricidade eletrónica”.

O LuFe₂O₄ foi estudado em 1997 por Yamada (38) em particular os aspetos relacionados com o ordenamento de carga e as camadas 2D ferroelétricas.

Nos filmes de LuFe₂O₄ observa-se comportamento superparamagnético que é explicado pelo efeito da impureza da fase hexagonal (*h*-LuFeO₃) e os seus efeitos estruturais. Para se formar esta fase é necessário manter a taxa atómica 1:2 e variar a pressão de oxigénio.

Segundo Wang W. *et. al* 2012, para ocorrer a formação da fase LuFe₂O₄ é necessária uma temperatura baixa porque o composto não é estável a altas temperaturas devido à dessorção rápida dos átomos de ferro. É muito difícil conseguir filmes finos de elevada qualidade de LuFe₂O₄ devido à sua instabilidade, embora as possíveis aplicações sejam importantes por ser um material multiferróico com polarizações elevadas e forte acoplamento magnetoelétrico. (24)

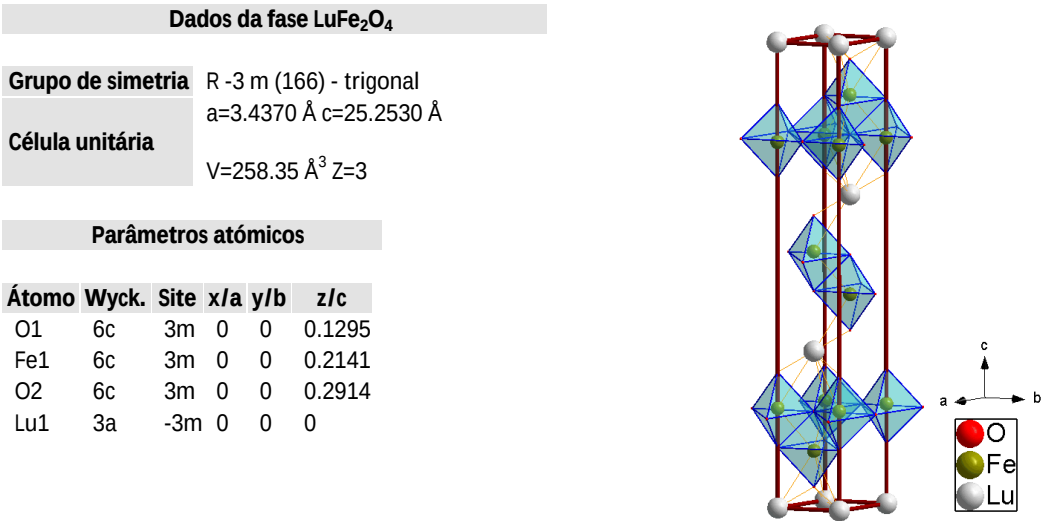


Figura 12 – Dados e representação da célula unitária da fase LuFe₂O₄ (39).

Esta fase do sistema Lu-Fe-O foi reportada como uma classe de materiais (RFe₂O₄) muito importante por ser simultaneamente ferroelétrica e ferrimagnética com uma temperatura de Curie (*T_C*) de 250K (40).

1.3.4. Granada $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

As granadas são descritas pela fórmula genérica $(\text{RE})_3\text{M}_5\text{O}_{12}$, onde RE representa o átomo de uma terra rara (incluindo o Y e o Bi) e M é um átomo de um metal, tipicamente Fe.

Ao longo do tempo, as granadas têm sido usadas como pedras preciosas (figura 13) mas, atualmente são um objeto de estudo muito importante sob a forma de filmes finos. Estes materiais tornaram-se úteis para vários dispositivos óticos devido às suas propriedades magneto-ópticas ao conseguirem controlar a polarização eletromagnética(41).



Figura 13 - Granada natural.

Os primeiros materiais produzidos de granadas de terras raras foram os filmes finos de granadas de ferro substituídos por bismuto ($\text{Bi}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, Bi:IG), em 1969 (42).

O estudo relacionado com a granada $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ é interessante porque a sua natureza complexa é justificada pela ligação Fe-O que representa um sistema de eletrões fortemente correlacionado. Esta granada possui propriedades magnéticas e elétricas interessantes devido ao ferro apresentar estado de coordenação mista (43).

A granada $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ apresenta estrutura cúbica $Ia\bar{3}d$ com coordenação mista do ferro, possuindo 3 locais cristalográficos: um local dodecaédrico $24c$ atribuído aos iões Lu^{3+} , um local octaédrico $16a$ ocupado por dois Fe^{3+} e um local tetraédrico $24d$ ocupado por três Fe^{3+} (figura 14).

Existe um grande interesse no crescimento epitaxial de filmes finos de granada por estas apresentarem rotação de Faraday e transmissão ótica na região visível e infravermelha do espectro (44).

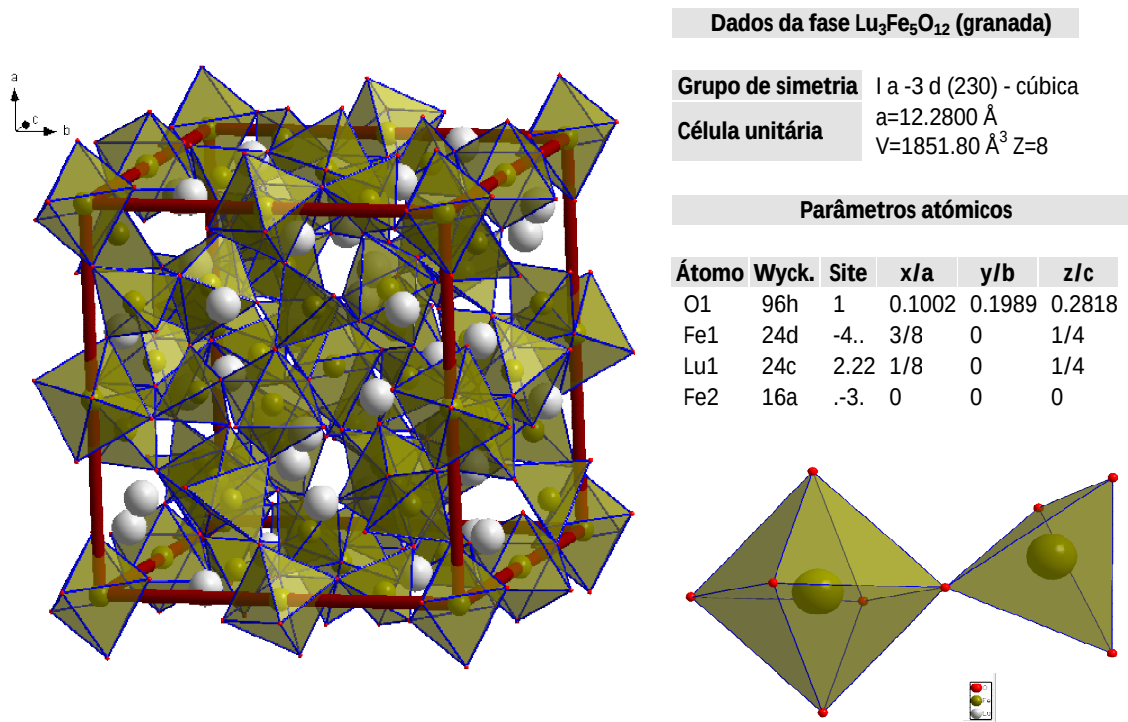


Figura 14 – Dados e representação da célula unitária da fase de granada $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$: a) célula unitária b) representação de detalhes da estrutura para mostrar os dois tipos de coordenação do ferro (octaédrica e tetraédrica) (45).

1.3.5. $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$

Para a fase $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ há muito pouca informação na literatura eventualmente devido à ausência de alguma propriedade notável. A sua estrutura é representada na figura 15.

Dados da fase	
Grupo de simetria	P 63/m m c (194) - hexagonal
Célula unitária	a=3.4537 Å c=28.4270 Å
	V=293.65 Å ³ Z=2

Parâmetros atômicos					
Átomo	Wyck.	Site	x/a	y/b	z/c
O1	4f	3m.	1/3	2/3	0.035
Lu1	4f	3m.	1/3	2/3	0.1482
Fe1	4f	3m.	1/3	2/3	0.5426
O2	4f	3m.	1/3	2/3	0.615
O3	4e	3m.	0	0	0.18
O4	2c	-6m2	1/3	2/3	1/4
Fe2	2b	-6m2	0	0	1/4

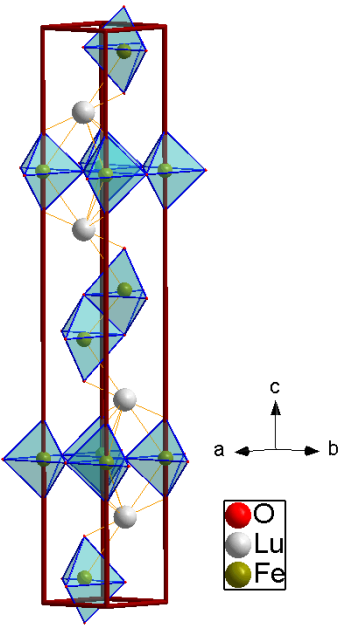


Figura 15 – Dados e representação da célula unitária da fase $\text{Lu}_2\text{Fe}_3\text{O}_7$ (37).

1.4. Estudos em filmes do sistema Lu-Fe-O

A deposição de filmes finos de granadas permite demonstrar o efeito magnetoótico. Nistor em 2006 depositou filmes de $(\text{Bi,Y})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ por epitaxia de fase líquida (LPE) a partir de um fluxo de fundido, provando a sua potencialidade como sensores óticos com efeito magnetoótico gigante ($1.5 \mu\text{THz}^{-1/2}$) na medida de campos magnéticos de baixa intensidade e de elevada frequência (até 1 GHz) (46).

Filmes biocompósitos de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ /colagénio e de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ /quitosano e gelatina foram fabricados e demonstraram propriedades dielétricas e magnéticas (47; 48).

O número de publicações referentes a deposições de filmes finos do sistema Lu-Fe-O é reduzido e nenhuma em substrato de vidro de sílica.

A coexistência da ferroeletricidade (até 777°C) e ordenamento antiferromagnético (até 167°C) foi reportada por Wang em filmes finos de LuFeO_3 com a fase hexagonal, demonstrando o carácter multiferróico desta fase. Os filmes foram depositados em substratos monocristalinos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (001) e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (001) cobertos com Pt (30 nm) (30).

Para elucidar a estrutura eletrónica da fase $h\text{-LuFeO}_3$, Wang (2013, PhD thesis) mediu o espectro de absorção dum filme de $h\text{-LuFeO}_3$ depositado em Al_2O_3 (001) por PLD obtendo a figura 16 e obtém picos a 2.3, 2.9 e 3.9 eV. Wang indica que estes picos se referem às excitações permitidas para os dipolos, por exemplo $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. O Fe^{3+} tem uma configuração $3d^5$ e as excitações são proibidas pelos spins. O valor de 2.3 eV, em particular, provém de excitações de transferência de carga. Justifica desta forma a escolha do valor de 2.0 eV para o hiato de banda direto (49).

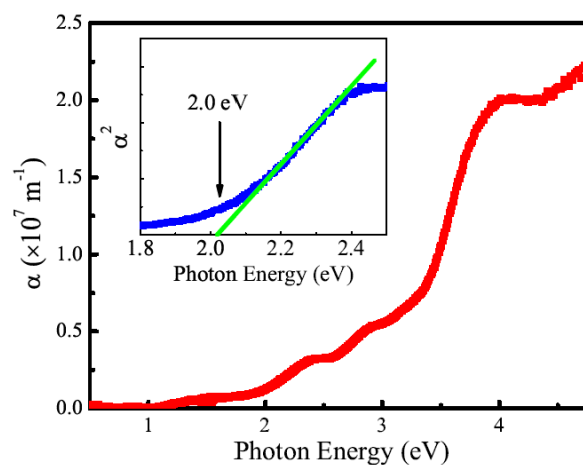


Figura 16 – Estudo dos hiatos de banda reportado por Wang (2013, PhD thesis) (49).

Capítulo 1. Introdução

Wang conseguiu depositar a fase LuFe_2O_4 em substratos de $\text{MgO}(111)$ por PLD. Esta fase apenas deposita numa gama muito apertada de temperaturas e pressões de oxigénio, crescendo intercalada com a fase hexagonal. Detetou superparamagnetismo nos filmes (24).

A revisão dos resultados obtidos em filmes finos de RFe_2O_4 ($\text{R}=\text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{In}$) foi efetuada por Nagata em 2018, que realça o acoplamento spin-orbital e o efeito de memória magnética, potenciando aplicações em novos dispositivos eletrónicos (50).

Salienta-se o estudo efetuado na Universidade de Cornell, Ithaca, por um grupo alargado de investigadores. Estes produziram superredes $(h\text{-LuFeO}_3)_m/(\text{LuFe}_2\text{O}_4)_1$, figura 17, utilizando a deposição por epitaxia de feixe molecular (MBE), em substratos de YSZ (111). Começando com uma camada de LuFeO_3 hexagonal e introduzindo monocamadas de FeO (51) demonstraram a possibilidade de criar um sistema magnetoelétrico próximo da temperatura ambiente.

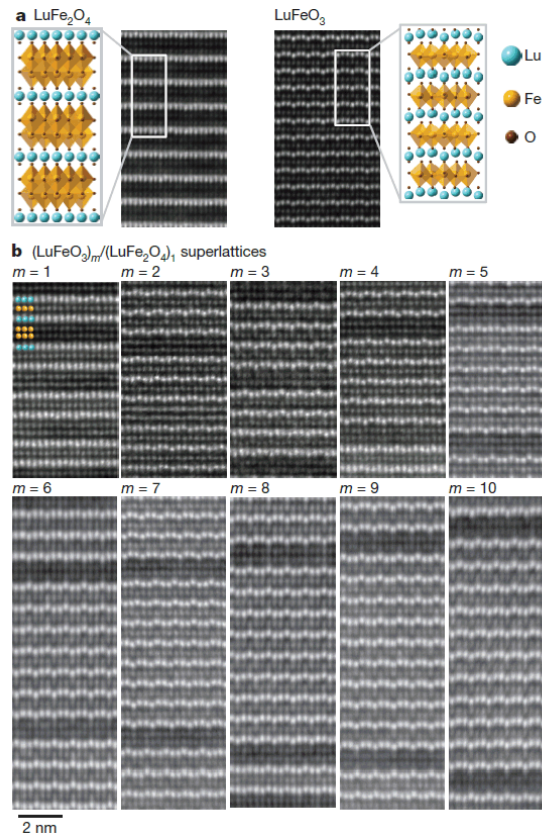


Figura 17 - Superredes $(\text{LuFeO}_3)_m/(\text{LuFe}_2\text{O}_4)_1$. a) Fases terminais, LuFe_2O_4 (esq.) e $h\text{-LuFeO}_3$ (dir.). b) Imagens STEM-HAADF das superredes $(\text{LuFeO}_3)_m/(\text{LuFe}_2\text{O}_4)_1$ para $1 \leq m \leq 10$ obtidas ao longo do eixo de zona [100] do $h\text{-LuFeO}_3$ $P63cm$ (51).

1.5. O subsistema Fe-O

O ferro pode formar diversos óxidos com estequiometrias e fases cristalinas diferentes. Os óxidos de ferro são a wustite (FeO), a magnetite (Fe₃O₄), a maghemite (γ-Fe₂O₃) e a hematite (α-Fe₂O₃) que é a fase termodinamicamente estável dos óxidos de ferro (52). A hematite é um material semiconductor caraterizado por possuir uma boa estabilidade térmica a altas temperaturas, um índice de refração elevado, é abundante e barato e não é tóxico (53; 54).

A forma estequiométrica ideal de FeO consiste em catiões de Fe²⁺ em locais octaédricos formando uma rede cúbica de oxigénio. A wustite ocorre de uma forma não-estequiométrica Fe_{1-x}O em que o x possui um desvio estequiométrico de 5% a 15%. A deficiência de ferro é compensada pela oxidação de iões Fe²⁺ a iões Fe³⁺.

A magnetite (Fe₃O₄) forma uma rede cúbica de faces centradas, grupo de simetria *Fd* $\bar{3}$ *m* (227), com catiões Fe²⁺ localizados octaedricamente e com catiões Fe³⁺ igualmente distribuídos em locais tetraédricos e octaédricos (estrutura da espinela inversa), conforme representado na figura 18. A célula unitária cúbica tem um parâmetro de rede de 8.396 Å, possui oito unidades de fórmula e pode ser denotado da seguinte forma: (Fe₈³⁺)^{tetr}[Fe³⁺Fe²⁺]^{oct}₈O₃₂.

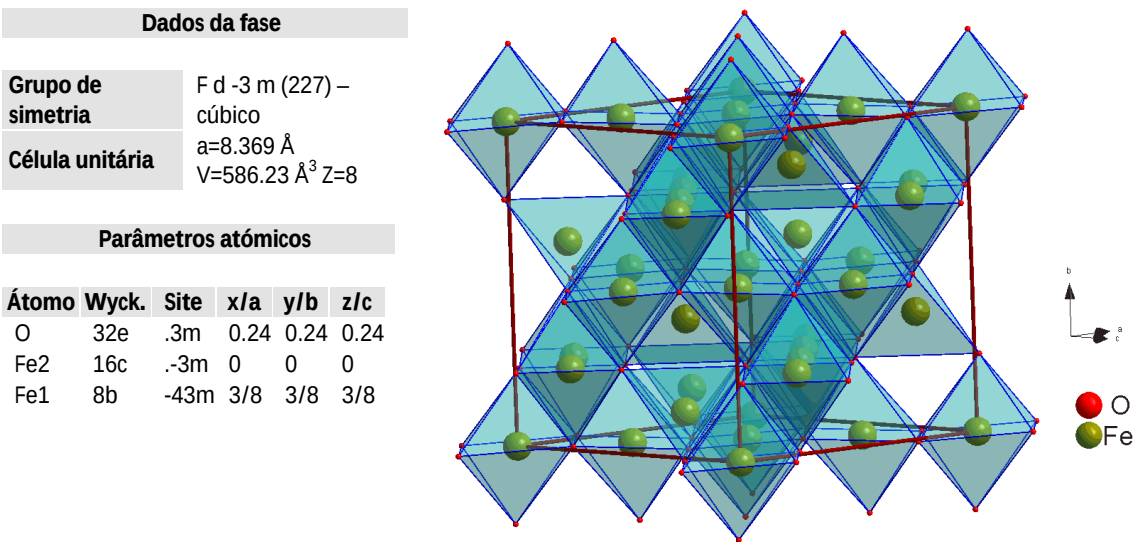


Figura 18 - Dados e representação da célula unitária da magnetite Fe₃O₄ (55).

A hematite (α-Fe₂O₃) cristaliza na estrutura romboédrica. A célula unitária hexagonal (figura 19) possui seis unidades de fórmula e exhibe parâmetros de rede de *a* =

Capítulo 1. Introdução

5.304 Å e $c = 13.752$ Å. Os aniões de oxigénio formam uma subrede hexagonal e formam uma coordenação exclusivamente octaédrica com os catiões Fe^{3+} localizados em dois terços dos locais octaédricos.

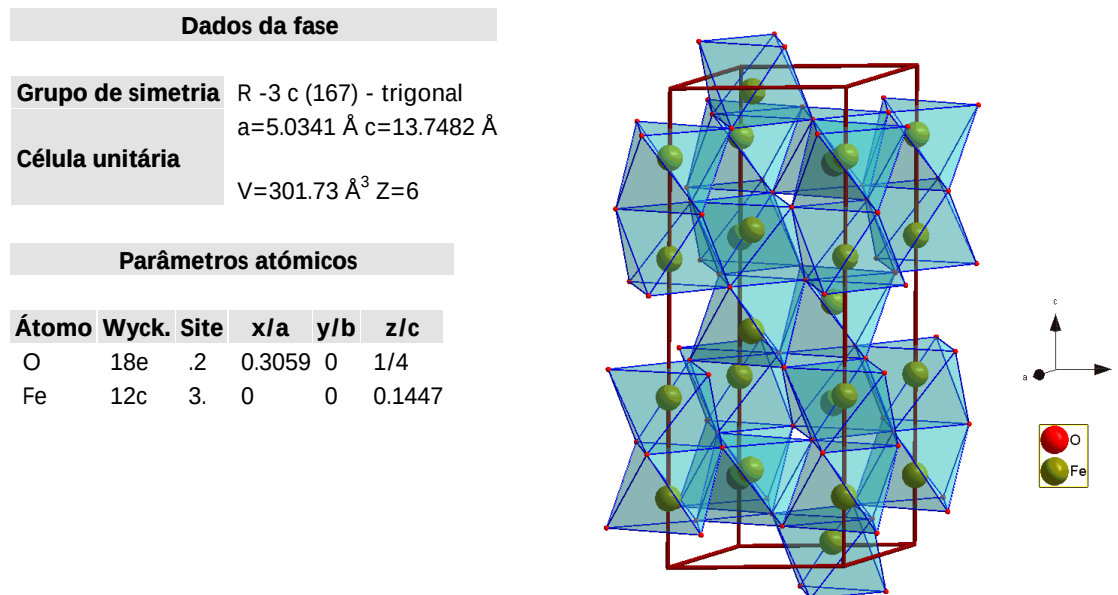


Figura 19- Dados e representação da célula unitária da hematite Fe_2O_3 (56).

Ainda existe mais um óxido binário com a estequiometria Fe_2O_3 denominado maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) que exibe um defeito na estrutura da espinela, com um parâmetro de rede de 8.35 Å bastante similar com a estrutura Fe_3O_4 . Os catiões Fe^{3+} são distribuídos arbitrariamente sobre os locais octaédricos e tetraédricos do empacotamento cúbico dos aniões de oxigénio e contém Fe^{2+} desocupados em locais octaédricos resultando na seguinte fórmula $(\text{Fe}^{3+})_8[\text{Fe}_{5/3}^{2+} \otimes_{1/3}]_8 \text{O}_{32}$.

O diagrama temperatura-pressão apresentado na figura 20.a) mostra que a hematite é uma fase estável a baixas temperaturas. A magnetite forma-se na curva limite que varia entre 640 K a 10^{-23} mbar e 1690 K a 1 bar. A wustite torna-se mais estável por um limite de contorno existente no diagrama entre 854 K a 3×10^{-23} mbar e 1480 K a 10^{-6} mbar.

Capítulo 1. Introdução

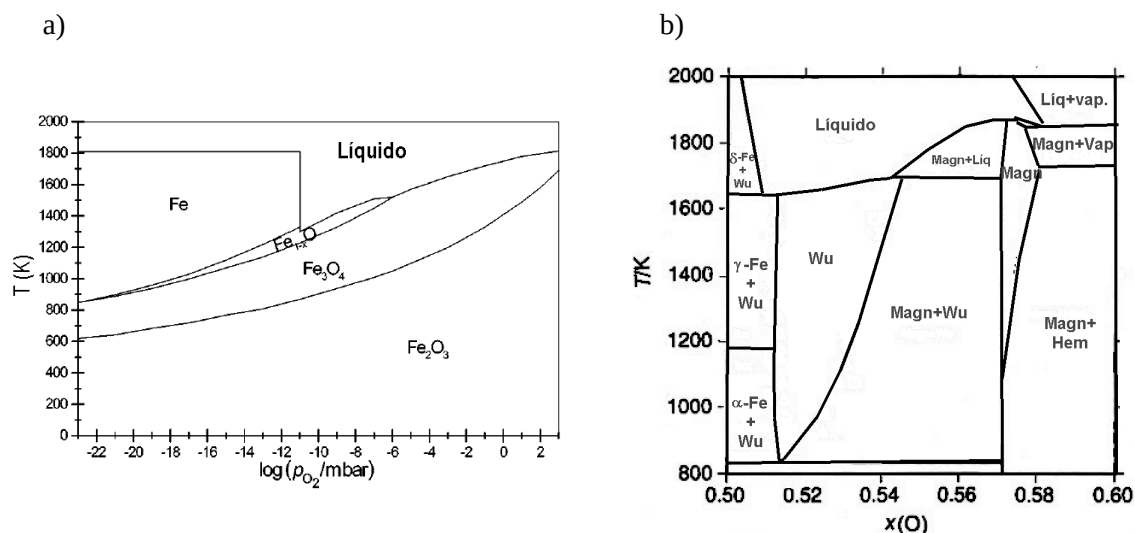


Figura 20 - a) Diagrama temperatura – pressão de oxigênio para o sistema Fe-O (57). b) Diagrama de fases temperatura-composição para o sistema Fe-O_x indicando a estabilidade de cada óxido (Wu=wustite, Magn=magnetite, Hem=hematite) (58).

O gráfico da figura 20.b) representa como a fração molar de oxigênio entre 0.5 e 0.6 provoca o equilíbrio entre a wustite, magnetite, hematite, ferro (α , γ e δ) e a fase líquida. A temperatura de menor equilíbrio das três fases é dada pelo eutectóide (wustite + magnetite + α -ferro) a 833 K, enquanto as temperaturas de maior equilíbrio trifásico são o eutético a 1643 K e o peritético a 1695 K que origina a decomposição da wustite.

1.5.1. Filmes finos de óxidos de ferro

Ao longo dos últimos anos têm sido desenvolvidos diversos estudos sobre os óxidos de ferro e as suas possíveis formas de caracterização porque possuem propriedades semicondutoras, magnéticas e catalíticas.

Os filmes finos de óxidos de ferro estão amplamente estudados. Em 2003, a investigação por Mikko Aronniemi e a sua equipa da Universidade de Tecnologia de Helsínquia na Finlândia (54) demonstraram que filmes produzidos em substratos de vidro por deposição em fase gasosa a 350°C consistiam em γ -Fe₂O₃ enquanto que, os filmes depositados entre 400°C e 500°C apresentam a fase α -Fe₂O₃. Verificaram também que diminuindo o tempo de deposição, alguns iões de ferro apresentaram estado bivalente e o tamanho do grão diminuiu. Com o aumento da temperatura de deposição confirmaram o aumento do tamanho dos grãos.

1.6. Métodos de deposição

Os avanços da tecnologia levaram à necessidade da criação de dispositivos cada vez mais rápidos e mais eficientes. A produção de filmes finos para dispositivos e circuitos integrados obriga à procura de materiais com propriedades como o isolamento de camadas condutoras, elementos estruturais dos dispositivos, comunicação entre diferentes dispositivos ou proteção do ambiente externo entre muitas outras (59; 60; 61). Estas propriedades correspondem à necessidade da tecnologia atual.

Tendo em atenção os métodos de deposição, podemos estabelecer uma divisão em três grandes grupos:

- a) Deposição a partir de líquidos ou géis – neste caso a solução (em forma líquida ou sob a forma de um gel) pode ser colocada gota a gota sobre o substrato (p.e. spray pirolise, ou *spin coating*), ou o substrato é removido lentamente do líquido ou gel (p.e *dip coating* ou *sol-gel*) (62);
- b) Deposição química de vapor, CVD (*Chemical Vapor Deposition*) ou ALD (*Atomic Layer Deposition*) – reação química de espécies de interesse na superfície do substrato (63).
- c) Deposição física a partir da fase de vapor – as partículas são arrancadas fisicamente a partir de uma fonte de energia elevada (elevadas temperaturas, laser pulsado ou impacto de iões). O processo ocorre obrigatoriamente a pressões muito baixas e os métodos físicos são sublimação ou evaporação térmica, PLD (64) e vaporização catódica (*sputtering*) (65).

Os processos de CVD são classificados de acordo com o tipo de reagentes, a pressão e o tipo de energia usada. Caso os reagentes sejam inorgânicos, haletos metálicos ou organometálicos originará processos como o CVD de haletos ou CVD de organometálicos (MOCVD). Os processos podem ser realizados à pressão atmosférica (APCVD – *Atmospheric Pressure CVD*) ou a baixa pressão (LPCVD – *Low Pressure CVD*).

De acordo com o tipo de fonte de energia (térmica, luz ou plasma) que promove as reações na zona de deposição, são dadas diferentes designações: CVD térmico, CVD assistido por luz, CVD assistido por plasma, CVD assistido por micro-ondas e CVD assistido por laser. Os reatores de CVD podem ser horizontais ou verticais, de paredes quentes ou de paredes frias (66).

Capítulo 1. Introdução

O processo de CVD pode ser descrito de acordo com as seguintes etapas:

- 1- Os reagentes e gases diluentes inertes são introduzidos numa câmara de reação com fluxo controlado;
- 2- Os gases propagam-se até à superfície do substrato;
- 3- Os reagentes são adsorvidos na superfície do substrato;
- 4- O filme é formado por reação dos átomos adsorvidos;
- 5- Os subprodutos da reação são dessorvidos e removidos da câmara.

O *Sputtering* é um método de deposição que se baseia na ejeção de um material de uma superfície – alvo pelo bombardeamento de partículas de alta energia. O material ejetado deposita-se sobre o substrato colocado em local oposto ao alvo. As partículas que bombardeiam o alvo normalmente são iões de argon gerados em plasma de descarga luminosa produzida pela aplicação de um campo elétrico DC entre dois eletrodos em lados opostos dentro de uma câmara. Quando o material do alvo é um dielétrico é necessário utilizar um campo de RF para manter a descarga. Este facto é justificado pelo alvo ficar carregado positivamente durante a descarga DC, a diferença entre o cátodo e o ânodo diminui até um valor abaixo do qual a descarga não se volta a processar. A técnica denominada por *Magnetron Sputtering* baseia-se no aumento da eficiência da ionização dos átomos de argon pelas colisões com eletrões confinando os eletrões perto da superfície do alvo por meio de um campo magnético (67).

1.7. Biossensores

Atualmente, os biossensores são vastamente estudados porque usam analitos de origem biológica e conseguem converter a detecção e, eventualmente, quantificação desses analitos em sinais físicos mensuráveis. Os avanços na tecnologia permitem atualmente construir biossensores que são fáceis usar, portáteis e com baixo tempo de resposta na detecção, características que não estão ao alcance das técnicas analíticas tradicionais.

Os biossensores são essencialmente formados por dois componentes: os biorreceptores (são elementos de reconhecimento biológico que interage com um alvo específico - analito) e os transdutores (convertem um sinal bioquímico num sinal mensurável resultante da interação entre o analito e o biorreceptor) (68).

Os biossensores podem usar transdutores baseados em sensores elétricos, óticos, químicos ou mecânicos com a capacidade para detetar seletivamente espécies biológicas usando biorreceptores (moléculas de reconhecimento biológico que incluem enzimas, anticorpos e oligonucleótidos, etc) (69).

De entre os diversos transdutores usados, os que são baseados em sensores óticos têm sido muito estudados. Os principais componentes de um transdutor ótico são a fonte de luz, o meio de transmissão (uma região sensível ao parâmetro que se pretende medir) e um sistema de detecção ótica. As grandezas que podem ser avaliadas são: a amplitude do sinal ótico, o índice de refração do meio de propagação através da variação da fase do sinal ótico, ou modificações nos estados de polarização da luz propagada (70). Permitem, quando usados como biossensores, obter elevada especificidade, sensibilidade e rapidez na detecção do analito.

A medida do índice de refração é importante em diferentes campos da indústria como alimentar e química e nas análises bioquímicas de contaminação ambiental. As diversas aplicações da medida desta grandeza levaram a um aumento na sua investigação sob a forma de sensores óticos (71).

Os biossensores óticos são uma ferramenta importante para a detecção e análise com diversas aplicações em áreas como a investigação biomédica, cuidados de saúde (detecção de biomarcadores para diagnóstico médico), monitorização ambiental (por exemplo a detecção de biomarcadores para detecção de agentes patogénicos e toxinas na água e comida), farmacêutica, campos de batalha e segurança da casa (72).

1.7.1. Fibras óticas

Atualmente existe um grande interesse na investigação da utilização de sensores baseados em fibras óticas como biossensor. As fibras óticas são consideradas ótimos transdutores para biossensores porque permitem construir sensores que não afetam a interação entre analito e o elemento biorrecetor, com baixo custo e aproveitam a tecnologia desenvolvida pela indústria de telecomunicações permitindo aproveitar os ganhos de escala dessa indústria.

As fibras óticas comerciais são constituídas por duas zonas de sílica com índice de refração ligeiramente diferente. A zona central, o núcleo é dopado com germânio para tornar o índice de refração ligeiramente superior que o índice de refração da zona da bainha o que resulta na propagação da luz ao longo do núcleo. A propagação da luz através da fibra ótica fica essencialmente confinada à zona do núcleo (figura 21), existindo uma pequena fração da energia que se propaga na zona da bainha designado por campo evanescente (69).

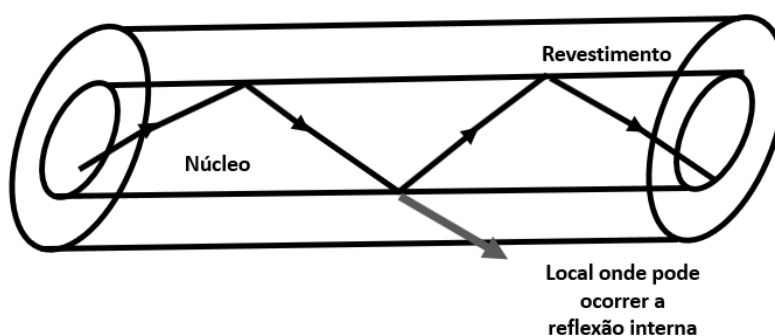


Figura 21 – Esquema genérico da fibra ótica.

Devido à elevada qualidade da sílica e aos processos de fabrico usados, as fibras óticas têm atenuações de transmissão muito baixas (da ordem de 0,2 dB/km a 1550 nm) e permitem transmitir sinais a distâncias muito elevadas. O setor das telecomunicações tem feito um forte investimento em tecnologias para facilitar a utilização e baixar o custo de fabrico dos sistemas de comunicações baseados em fibra ótica porque concluíram que conseguiam o transporte de informação muito mais rápido e de melhor qualidade do que os métodos convencionais. Uma das principais vantagens do uso de fibras óticas para a transmissão da informação é a de fornecer um meio homogéneo para

Capítulo 1. Introdução

a propagação da luz, que não é afetado pelo meio envolvente (não sofre alterações devido a variações de temperatura, pH, radiação, interferência eletromagnética, etc). A construção de um sensor baseado em fibra ótica implica alterar esta característica numa zona muito localizada da fibra ótica. Numa zona que pode ir de algumas dezenas de micrómetros e a algumas dezenas de milímetros, a bainha e/ou o núcleo da fibra são modificados para a luz que se propaga no interior da fibra poder interagir com o meio externo que envolve a bainha.

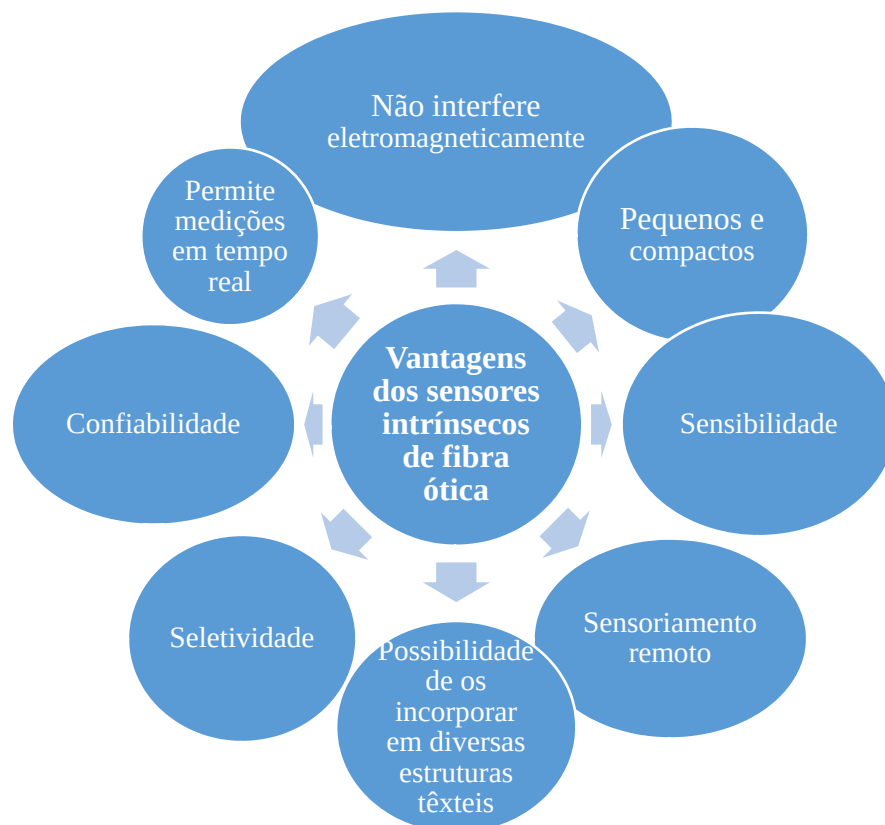


Figura 22 – Vantagens dos sensores intrínsecos de fibra ótica.

1.7.2. Sensores de Fibra Ótica – LPG's

Existem diversas tecnologias que permitem a construção de sensores de fibra ótica. Algumas dessas tecnologias envolvem a introdução de redes ao longo do núcleo da fibra ótica. As redes de fibra consistem na introdução de perturbações periódicas nas propriedades da fibra ótica (no índice de refração do núcleo e/ou na bainha da fibra) ao longo do eixo de propagação ótico.

Existem dois tipos de redes em fibra que podem ser usados: as rede de Bragg (FBG – *Fiber Bragg Grating*) que são redes de período curto (inferior a 1 μm) construídas por alteração do índice de refração do núcleo e funcionam fundamentalmente em reflexão; e as redes de período longo (LPG – *Long Period Grating*) que são redes fabricadas por alteração do índice de refração do núcleo e da bainha e funcionam fundamentalmente em modo de transmissão e têm período maior (100 μm – 1 mm). Os FBG's são sensores mais adequados à monitorização de temperatura, deformação (em tração ou compressão), aceleração, enquanto os LPG's têm maior sensibilidade a índice de refração, temperatura e deformação (essencialmente em tração). A sensibilidade dos LPG's ao índice de refração do meio que os envolve torna-os interessantes para o fabrico de biossensores. O comprimento de onda de rejeição destes sensores é dado pela condição de Bragg (71):

$$\lambda_{rej} = (n_{nucleo}^{ef} - n_{revestimento}^{ef})\Lambda \quad (7)$$

onde, n_{nucleo}^{ef} corresponde ao índice refrativo efetivo do núcleo e o $n_{revestimento}^{ef}$ ao do revestimento e Λ é o comprimento de onda da rede de deformações introduzida na fibra ótica. Alterações no meio envolvente ao LPG (tensão mecânica, temperatura, índice de refração) modificam o período da rede e/ou a diferença do índice de refração entre o núcleo e o revestimento e determinam a posição em comprimento de onda da banda de rejeição de um LPG.

Estas modulações são alcançadas através de modificações permanentes do índice de refração do núcleo da fibra ótica ou através de deformações físicas na fibra. A primeira pode ser alcançada através de irradiação ultravioleta (UV), implantação iónica, irradiação de impulsos laser com duração ultracurta (na ordem de alguns fentossegundos) na região do infravermelho, irradiação por lasers de CO₂, ou difusão de dopantes no núcleo. A deformação da fibra pode ser realizada mecanicamente por deformação do núcleo ou da bainha (73). O fabrico por aplicação de arcos elétricos ou usando um laser pulsado de UV são as técnicas mais utilizadas para o fabrico de LPG's. para criar os defeitos permanentes ao longo da fibra.

Capítulo 1. Introdução

Os sensores baseados em LPG's respondem imediatamente à mudança do índice de refração do meio envolvente da fibra, tornando-os adequados para monitorização em tempo real desta grandeza física (73).

O uso de LPG's como biossensores implica que ao ocorrer a interação do analito com os elementos de biorreconhecimento na superfície da fibra, irá suceder uma reação bioquímica que altera as propriedades óticas (por exemplo faz variar o índice de refração da solução onde se encontra o analito) que estão direta ou indiretamente relacionadas com a concentração do analito. As alterações das condições de propagação irão, por sua vez, provocar alterações nas condições de Bragg, alterando o valor do comprimento de onda da banda de rejeição. Podemos assim, nas condições adequadas (temperatura constante e tensão mecânica constante), relacionar a posição da banda de rejeição com a concentração do analito (68).

Em certos tipos de biossensores é necessário fixar o elemento de biorreconhecimento à superfície lateral da fibra ótica na região onde foi construído o sensor. Sendo a fibra ótica construída em sílica fundida, torna muito difícil este processo de fixação direta e é comum a utilização de polímeros de biocompatibilização (por exemplo PLL) para melhorar a eficiência de fixação. Porém, estes polímeros não são estáveis e têm comportamento distintos para diferentes meios líquidos de suporte dos reagentes e da amostra necessários para proceder a um ensaio. Por exemplo, usando moléculas de DNA, a funcionalização da fibra com DNA pode ser efetuada numa solução de NaCl enquanto a amostra pode estar dissolvida numa solução aquosa o que poderá dar origem a comportamentos distintos do polímero de biocompatibilização (74). Recentemente a utilização de camadas de biocompatibilização baseadas em materiais cerâmicos para revestir a superfície lateral dos sensores em fibra permite ultrapassar alguns destes problemas.

Os sensores químicos de fibra ótica têm tido grande importância na investigação para a deteção de materiais biológicos e tóxicos.

A investigação no ramo da engenharia biomédica tem desenvolvido novos métodos e dispositivos que sejam mais cómodos. Por exemplo, a criação de um dispositivo que utilize fluídos biológicos (lágrimas, suor, saliva) para evitar a recolha de uma amostra de sangue num paciente diabético. Existem estudos da aplicação das redes de Bragg no ramo petrolífero para monitorizar as variações de índice de refração para avaliar a concentração de etanol da gasolina.

Capítulo 2.

Objetivos do trabalho

2. Objetivos do trabalho

As potenciais aplicações das granadas, das perovesquites e das fases hexagonais dos sistemas RE-Fe-O tornaram cada vez mais importante a sua investigação nos últimos quinze anos.

O objetivo do nosso trabalho centrou-se na deposição de filmes finos do sistema Lu-Fe-O em substratos de vidro de sílica pela Deposição Química de Vapores Metalorgânicos assistida por aerossol (MOCVD) e posteriormente em substratos de vidro de sílica e fibra óptica por vaporização catódica com RF assistida por magnetron (RF-Magnetron Sputtering).

Pretende-se testar diferentes condições de deposição e temperaturas de tratamento térmico *ex-situ*, com o objetivo de estudar a estabilidade termodinâmica da fase hexagonal e da granada.

Os filmes depositados serão caracterizados por difração de raios-X, Microscopia Eletrónica, Magnetometria, microscopia de força atómica (AFM) e por diversas técnicas óticas (UV-Vis, UV-Vis-NIR, FTIR e espectroscopia de fluorescência) e ângulos de contacto.

Os filmes depositados em fibra ótica serão posteriormente analisados para testar o seu comportamento como sensores de índice de refração.

Este é um trabalho fundamentalmente exploratório, uma vez que, de acordo com a pesquisa bibliográfica efetuada, muito poucos trabalhos foram efetuados sobre deposição de filmes do sistema Lu-Fe-O e nenhum utilizando substratos de vidro de sílica ou fibra ótica.

Finalmente o estudo sobre a aplicabilidade em sensores de fibra ótica é um aspeto importante da Engenharia Biomédica.

Capítulo 3.

Material e Métodos

Capítulo 3. Material e Métodos

Neste trabalho foram utilizadas duas técnicas de deposição de filmes finos, a deposição química de vapores metalorgânicos (MOCVD) assistida por aerossol e a deposição por vaporização catódica (*RF magnetron sputtering*). Ambas as técnicas permitem obter filmes finos de elevada qualidade estrutural e muito aderentes ao substrato. Os substratos mais utilizados foram vidro de sílica e fibra ótica.

3.1. Reator de MOCVD

A deposição de filmes por MOCVD permite a obtenção de materiais com a estrutura controlada numa escala atômica. Devido ao elevado número de variáveis envolvidas são necessários diversos ensaios para selecionar os melhores parâmetros de crescimento dos filmes.

Neste trabalho foi utilizado um reator de MOCVD assistido por aerossol localizado no Laboratório de Nanomateriais do Centro de Química-Vila Real. Este reator não é comercial, tendo sido integralmente construído peça a peça.

As taxas de deposição são principalmente controladas pela concentração da solução dos precursores metalorgânicos, pelo caudal do gás de arrasto (árgon) e pela potência aplicada ao gerador de aerossol.

Este reator é constituído por quatro zonas distintas (figura 23):

1. Zona de produção de aerossol. Nesta zona, um cerâmico piezoelétrico gera um aerossol contendo a solução com os precursores metalorgânicos; o aerossol é transportado pelo gás de arrasto (árgon) para a zona de pré-aquecimento.
2. Zona de pré-aquecimento. Nesta zona, o solvente e os precursores metalorgânicos passam à fase de vapor; o oxigénio é também pré-aquecido, ocorrendo a mistura de gases no dispersor. A temperatura desta zona é medida em dois locais diferentes, no fluxo de oxigénio, T_1 e sob a resistência de aquecimento, T_2 .
3. Zona de deposição. Devido à posição invertida, o substrato está colado ao susceptor de aço inox com cola de prata. O susceptor é aquecido por indução permitindo assim trabalhar num reator de paredes frias. O sistema de indução está ligado a um medidor/controlador de temperatura, aquecendo o substrato até à temperatura de deposição.

Capítulo 3. Material e Métodos

4. Zona de evacuação. Esta zona é constituída pelo medidor de pressão do reator e pelo sistema de evacuação dos gases que termina numa bomba de vácuo rotativa a óleo. A ratoeira de azoto líquido permite a condensação dos vapores, evitando a contaminação do óleo da bomba. A exaustão da bomba de vácuo passa num filtro de óleos antes de ser conduzido até uma *hotte* de extração.

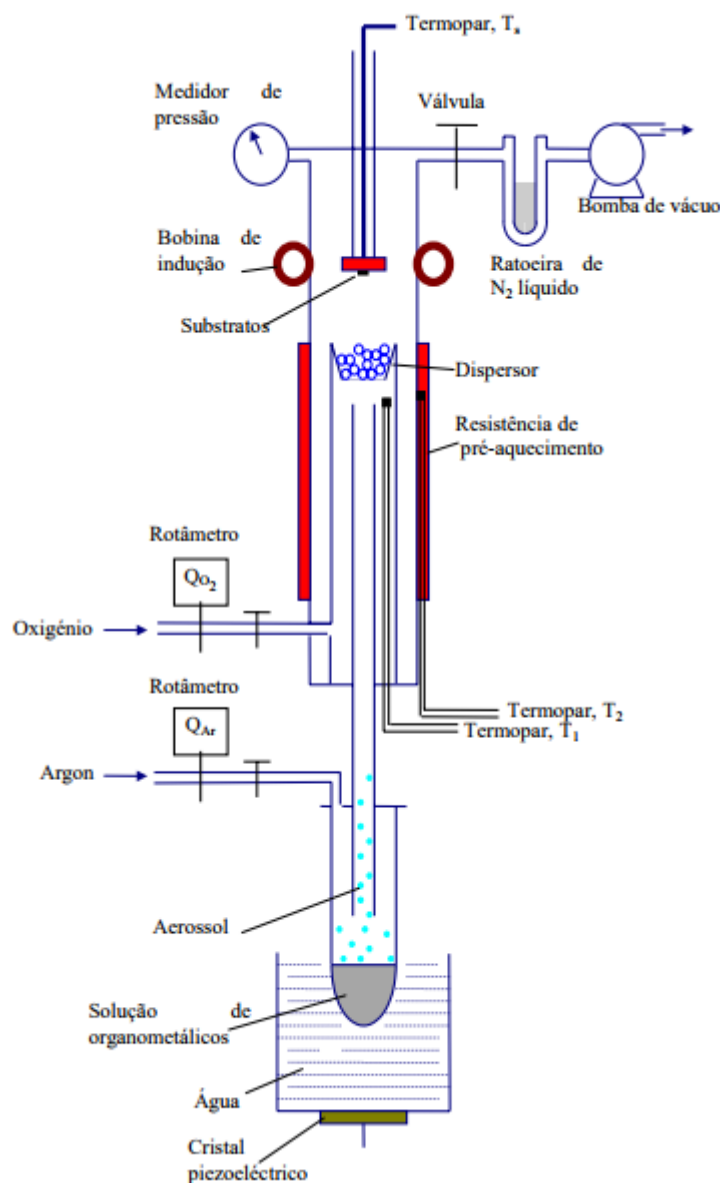


Figura 23 – Esquema genérico do reator de MOCVD (75).

Capítulo 3. Material e Métodos

O solvente utilizado nas deposições do sistema Lu-Fe-O foi o éter dietilenoglicoldimetílico¹ (figura 24) da Merck, 99,0%.

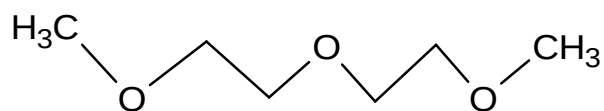


Figura 24 – Fórmula do éter dietilenoglicoldimetílico.

Para suporte dos substratos foram fabricados susceptores em aço inox com diferentes diâmetros e alturas. Dois susceptores necessitam de cola de prata para colar o substrato (figura 25.e) e 25.f)). Nos outros dois existe um anel de aço inox que prende os substratos sem necessidade da cola de prata (figura 25.g) e 25.h)).

a



b



c



d



¹ Sinónimos: Diglima, Diglyme, 2-Methoxyethyl ether, Bis(2-methoxyethyl) ether, Dimethyldiglycol, Fórmula (CH₃OCH₂CH₂)₂O, massa molar 134.17 g/mol, CAS 111-96-6.

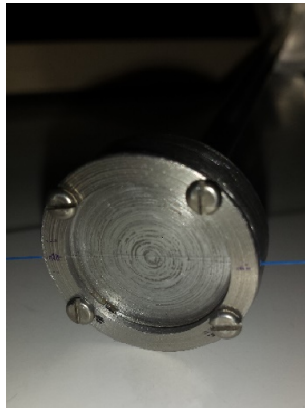
e



f



g



h

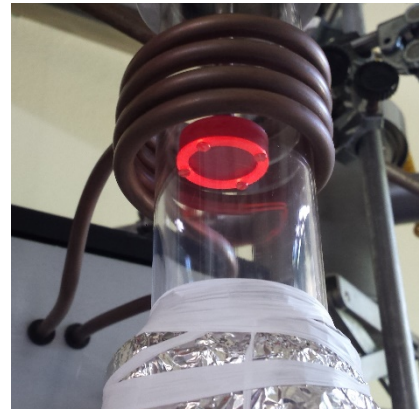


Figura 25 – Reator de MOCVD. a) Vista geral do reator de MOCVD; b) Controladores de temperatura do reator; c) Bobine de aquecimento por indução; d) Gerador de aerossol; e) Substratos colados no susceptor antes da deposição; f) Após a deposição dos filmes em diferentes substratos em simultâneo; g) susceptor para a fibra ótica; h) susceptor da fibra ótica durante a deposição.

3.2. Precursores metalorgânicos

Os precursores metalorgânicos utilizados foram sintetizados a partir da β -dicetona 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona (tmhd). Na síntese foi utilizada uma variante do método proposto por Eisentraut (76) em que são preparadas duas soluções, uma (A) contendo a β -dicetona e outra (B) contendo o metal.

A solução A é constituída por 16 mmol de tmhd ($M=184,28$ g/mol) dissolvido em 15 ml de EtOH absoluto. Posteriormente é dissolvido 0,64 g de NaOH (16 mmol) em 2 ml de água destilada fervida. Esta solução foi misturada com a solução de tmhd preparada anteriormente e colocada numa bureta.

3.2.1. Síntese de $\text{Lu}(\text{tmhd})_3$

Para a preparação da solução B foram utilizados dois reagentes diferentes de lutécio. Na primeira síntese dissolveram-se 5,333 mmol de Lu_2O_3 ($M=397,93$ g/mol) numa quantidade mínima de HCl e alcalinizou-se a solução com NH_3 até se tornar quase neutra. Esta solução foi diluída em 30 mL de água destilada fervida.

Após adicionar gota a gota a solução A à solução B observou-se a formação de precipitado branco-amarelado de aspeto amorfo. Adicionou-se 250 mL de água destilada fervida para diminuir a solubilidade e promover a formação de mais precipitado. O precipitado formado foi filtrado por papel de filtro Whatman nº 541. Este precipitado foi solubilizado em etanol e em hexano, mas após várias tentativas não se conseguiu recrystalizar convenientemente. Também a sua purificação por sublimação levantou diversos problemas, nomeadamente um rendimento muito baixo.

Na segunda síntese, a solução B foi preparada simplesmente dissolvendo 5,333 mmol (2.501 g) de $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M=469,07$ g/mol) em 30 mL de água destilada fervida. Após adicionar a solução A à solução B observou-se a formação de precipitado branco amarelado. A recrystalização deste precipitado em etanol conduziu à formação de cristais amarelados. A sublimação sob vácuo destes cristais (figura 26.b)) à temperatura de 168-170°C ($\eta=80\%$) permitiu a obtenção de 2,036 g ($\eta_{\text{global}}=52.7\%$) de cristais brancos de $\text{Lu}(\text{tmhd})_3$ $M=724,807$ g/mol.

3.2.2. Síntese de $\text{Fe}(\text{tmhd})_3$

A preparação da solução B foi efetuada dissolvendo 5.333 mmol de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($M=403,99$ g/mol) em 30 mL de água destilada fervida e uma gota de ácido nítrico.

Capítulo 3. Material e Métodos

Após a adição da solução A (bureta) à solução B (erlenmeyer), observou-se a formação de cristais acastanhados que foram filtrados em papel de filtro Whatman nº 541. Estes cristais foram purificados por recristalização, dissolvendo-os em etanol quente, filtrando para remoção das impurezas insolúveis e adicionando água destilada fervida até iniciar a precipitação. Após arrefecimento lento verificou-se a formação de cristais bem definidos que foram separados por filtração. Os cristais foram secos sob vácuo (24 horas) num exsicador com sílica gel e P_2O_5 ($\eta_{\text{global}}=75.5\%$) (figura 26.a)).

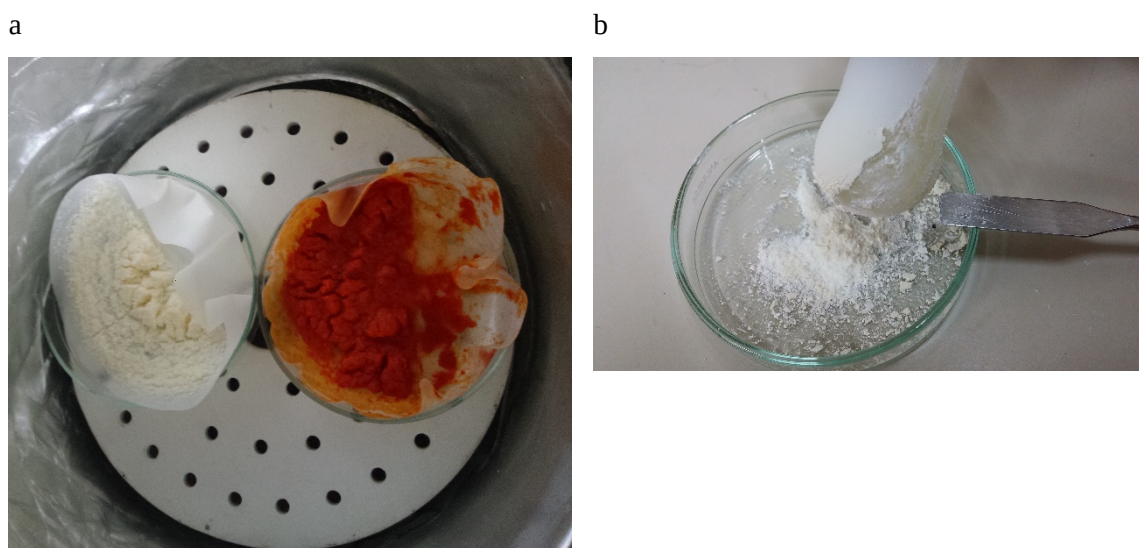


Figura 26 – Síntese dos precursores metalorgânicos. a) Secagem dos cristais de $\text{Lu}(\text{tmhd})_3$ e $\text{Fe}(\text{tmhd})_3$ sob vácuo num exsicador b) Cristais de $\text{Lu}(\text{tmhd})_3$ sublimados sob vácuo e depositados no dedo frio.

3.3. Caracterização dos precursores metalorgânicos

3.3.1. Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica (ATG) é um método de análise térmica em que, registamos a variação do peso do material em função do aumento da temperatura ao longo do tempo.

As aplicações mais comuns desta técnica são a avaliação da cinética de decomposição térmica e o estudo de processos como a sinterização, oxidação, secagem e redução.

Normalmente, as curvas de ATG são obtidas num aparelho que tem uma balança eletrónica combinada com um forno em que ambos estão ligados a um programador de temperatura e a um termopar. Esta análise é executada sob uma atmosfera controlada (de oxigénio, azoto, argon, etc) e com taxas de fluxo ajustáveis.

As curvas de ATG apresentadas foram obtidas de forma mais artesanal, colocando um suporte para o cadinho da amostra em cima da balança eletrónica, com um forno posicionado de forma a envolver o cadinho. Um termopar colocado quase dentro do cadinho permite monitorizar e controlar a temperatura através de um controlador PID (figura 27). A ATG foi realizada à pressão ambiente sem controle da atmosfera.

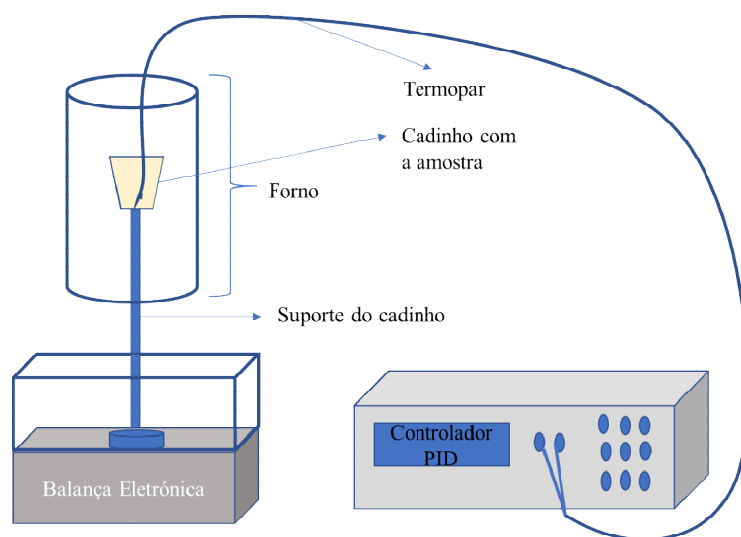


Figura 27 – Representação esquemática da análise termogravimétrica realizada.

As experiências foram realizadas com um aumento de temperatura de 10°C/min até não se verificar diminuição do peso das amostras de metalorgânicos. Os valores de temperatura e de massa foram registados manualmente com intervalo de 30 segundos.

Capítulo 3. Material e Métodos

As medidas foram efetuadas em três amostras de aproximadamente 100 mg cada: $\text{Lu}(\text{tmhd})_3$, $\text{Lu}(\text{tmhd})_3$ sublimado, $\text{Fe}(\text{tmhd})_3$.

Na figura 28.a) são apresentadas as curvas termogravimétricas dos precursores metalorgânicos ($\text{Fe}(\text{tmhd})_3$, $\text{Lu}(\text{tmhd})_3$ e o $\text{Lu}(\text{tmhd})_3$ sublimado) e na figura 28.b) são apresentadas as respectivas derivadas.

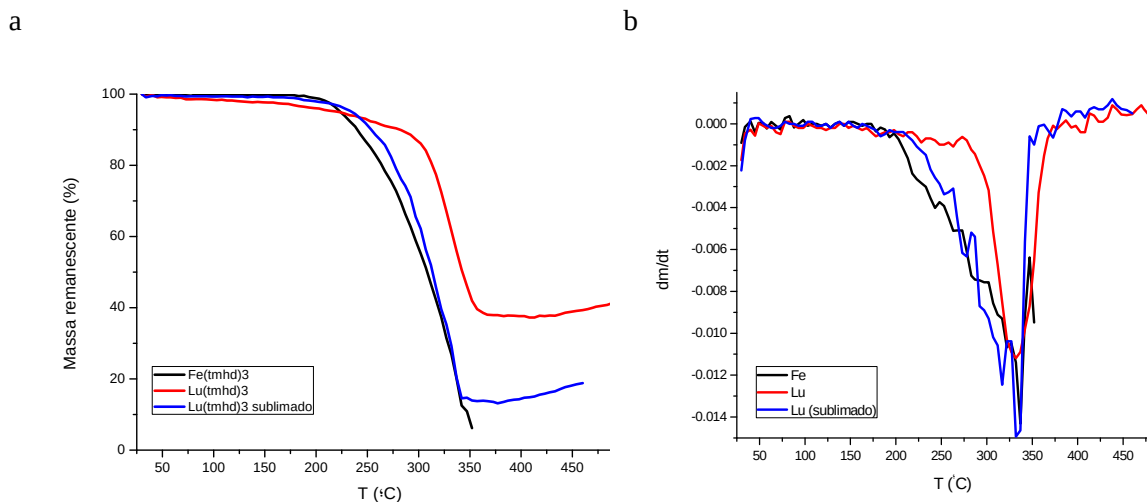


Figura 28– Análise termogravimétrica dos precursores metalorgânicos (a) e a sua derivada (b).

O $\text{Fe}(\text{tmhd})_3$ começa a sua perda de massa aos 200 °C enquanto que o $\text{Lu}(\text{tmhd})_3$ sublimado apenas começa aos 225 °C e o $\text{Lu}(\text{tmhd})_3$ por sublimar aos 275 °C. Os três precursores perdem o máximo da sua massa aos 340 °C (aprox.). Os pesos residuais são de 6%, 13%, 37% respetivamente do $\text{Fe}(\text{thmd})_3$, $\text{Lu}(\text{tmhd})_3$ sublimado e $\text{Lu}(\text{thmd})_3$. Este resultado demonstra a necessidade de efetuar a sublimação do $\text{Lu}(\text{tmhd})_3$, mas também que este é um pouco menos volátil que o $\text{Fe}(\text{thmd})_3$.

3.4. Substratos utilizados

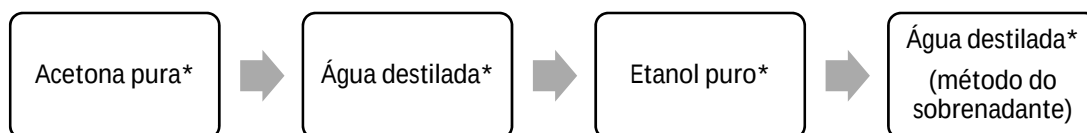
Neste trabalho foram efetuadas diversas deposições, tendo sido utilizados substratos de vidro de sílica, LaAlO_3 (100), SrTiO_3 (100), Si (100), Pt/Si(100) e fibra ótica.

Tendo em atenção o seu baixo custo e a necessidade de testar as condições para deposição na fibra ótica, a maior parte das deposições foram efetuadas sobre vidro de sílica.

3.4.1. Lavagem dos substratos

Foram testados dois protocolos diferentes de lavagem dos substratos de vidro de sílica.

Método 1) Os substratos de vidro de sílica foram lavados de acordo com o seguinte esquema:

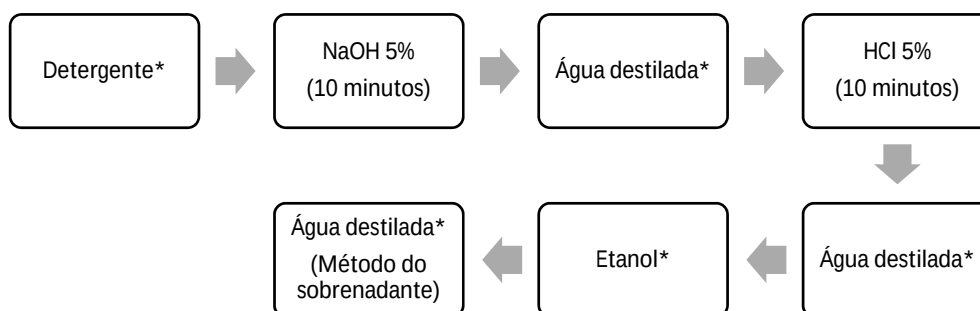


*Processo em ultrassons durante 3 minutos

Método do sobrenadante: para evitar que ao retirar o substrato da água sejam arrastadas partículas que estão à superfície, o recipiente é cheio até transbordar. Desta forma algumas partículas que possam estar à superfície são arrastadas, antes de retirar o substrato do líquido.

Estes substratos foram designados por SiO_2_{g} .

Método 2) Os substratos de vidro de sílica foram lavados de acordo com o esquema seguinte:



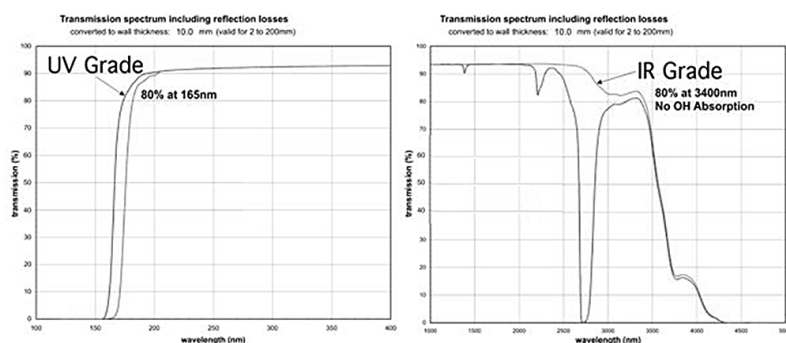
*Processo em ultrassons durante 3 minutos

Estes substratos foram designados por SiO_2_{w} .

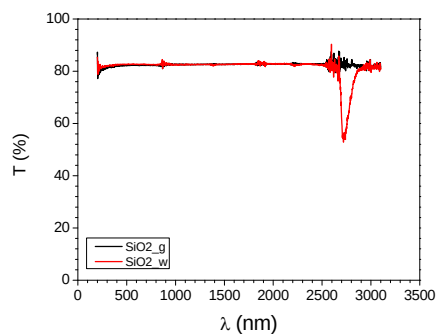
3.4.2. Caracterização ótica dos substratos

Foram efetuados espectros UV-Vis_NIR e FTIR aos substratos lavados pelos dois métodos. Os respetivos espectros e a comparação com espectros de sílica fundida IR grade, divulgados pela *Rayotec Scientific*, estão na figura 29. Verifica-se uma boa transparência para comprimentos de onda na zona Vis-NIR, ou seja, acima dos 200 nm até aos 4000 nm (2500 cm^{-1}). Os substratos $\text{SiO}_2\text{-w}$ apresentam uma absorção nos 3700 cm^{-1} , muito provavelmente devido aos grupos OH que ficaram adsorvidos à superfície.

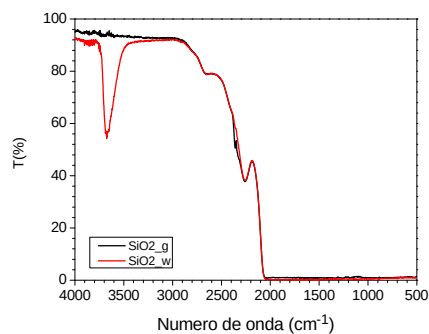
a)



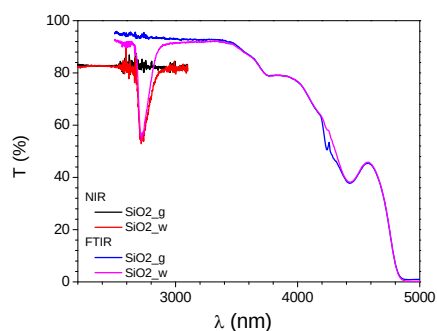
b)



c)



d)



e)

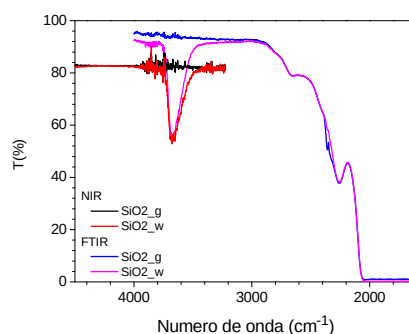


Figura 29 - Espectros de vidro de sílica: a) publicados pela Rayotec Scientific Inc (<https://rayotek.com/>); b) Obtido em UV/Vis/NIR nos substratos lavados pelos dois métodos; b) Obtido em FTIR nos substratos lavados pelos dois métodos; d) Comparação entre os resultados obtidos por NIR e por FTIR nos substratos lavados pelos dois métodos, usando uma escala de comprimento de onda; e) Comparação entre os resultados obtidos por NIR e por FTIR nos substratos lavados pelos dois métodos, usando uma escala de número de onda.

3.5. Fornos para tratamentos térmicos

Para a realização de tratamentos térmicos (figura 30.a)) foi utilizado um forno tubular com resistência em kanthal A1, preparado para temperaturas até 1100°C. Este forno pode trabalhar sob atmosfera controlada (Ar ou O₂), mas não sob vácuo. As pontas do tubo são refrigeradas por circulação de água e dispõem também de alhetas para uma eficiente dissipação do calor, evitando a degradação dos o-rings de Viton que fazem a vedação. O forno está equipado com um termopar tipo K, que se pode colocar mesmo por cima da amostra, ligado a um controlador PID da Eurotherm. Este controlador emite um sinal de 0 a 20 mA que é enviado para a unidade de tirístores que envia a potência necessária para as resistências de aquecimento.

Após a deposição, os filmes foram submetidos a tratamentos térmicos com temperaturas entre os 700°C e os 1000°C por forma a promover a cristalização.

Nas amostras onde se realizaram medidas elétricas, foram depositados 4 contactos de ouro por *DC sputtering*, sendo posteriormente recozidos neste forno a 300°C.

Os tratamentos térmicos das fibras óticas (figura 30.b)) foram realizados num pequeno forno tubular, com resistência em kanthal A1, construído para o efeito. A temperatura deste forno é controlada da mesma forma que o anterior, sendo o registo efetuado por um leitor de temperatura (Keithley 740 System Scanning Thermometer) ligado ao computador. Um programa feito em *Labview* permite ler e registar a temperatura no interior do forno.

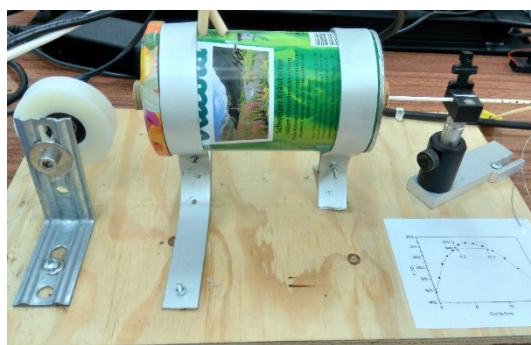


Figura 30 – Fornos tubulares utilizados nos tratamentos térmicos: a) forno e controlador usado para os tratamentos térmicos dos filmes; b) Pequeno forno tubular fabricado e utilizado no tratamento térmico das fibras óticas.

3.6. Síntese de cerâmicos maciços de $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

A produção de cerâmicos maciços de $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ foi testada por dois métodos: co-precipitação e estado sólido, tendo-se verificado a formação da fase de granada pura em ambos os casos. Para o fabrico do alvo de *sputtering* foi escolhido a técnica do estado sólido, devido à elevada quantidade de material necessário (cerca de 50g) para o fabrico de um alvo com 5 cm de diâmetro e 4 mm de espessura.

Para esta técnica, foram pesadas quantidades estequiométricas de Lu_2O_3 (35.9534 g de Lu_2O_3 da *Alfa Aesar*, 99.99% REO) e de Fe_2O_3 (24.0466 g de Fe_2O_3 da *Sigma-Aldrich* 99.9%). Estes óxidos foram misturados com uma pequena quantidade de etanol absoluto para dispersar. A mistura foi levada a um moinho de bolas de zircónia, a 90 rpm, durante 30 minutos. Após secagem a 80°C para remover o etanol, fez-se a calcinação durante 1 hora a 600°C. De seguida, foi novamente ao moinho durante 1 hora a 90 rpm e passado por peneiro de 38 μm (*Fisher Scientific*) para obter um pó homogêneo que a seguir foi prensado uniaxialmente (15 MPa) sob a forma de pastilha cilíndrica. A pastilha foi tratada a 900°C durante 5 horas e foi novamente ao moinho durante 1 hora a 90 rpm. Para fazer o alvo de *sputtering* é necessário que o cerâmico no final tenha 5 cm de diâmetro e 3 a 4 mm de altura. Para o efeito, o pó foi passado por peneiro de 100 μm (*Fisher Scientific*), prensado (6 MPa) num molde com 6 cm de diâmetro (para compensar o efeito da retração) e sinterizado a 1350°C durante 5 horas.

Posteriormente o alvo foi colado num disco de cobre de 5 cm de diâmetro utilizando uma resina epóxi (*Silver Epoxy Bonding Kit da Testbourne Ltd*), conforme se documenta na figura 31.b).

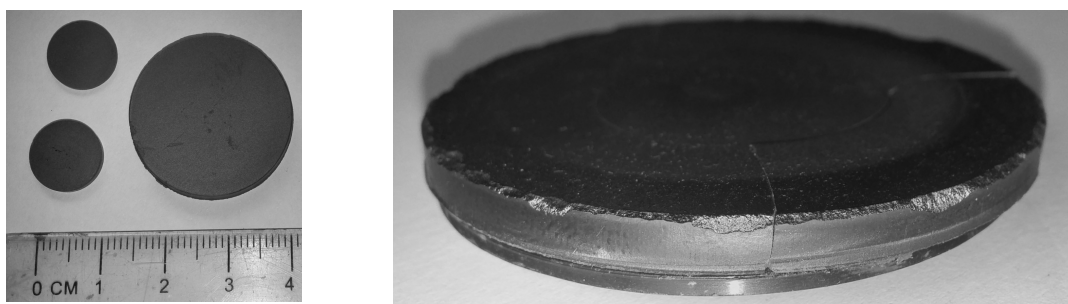


Figura 31 - Cerâmicos de $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ obtidos por co-precipitação e por estado sólido: a) cerâmicos com 1 cm obtidos por co-precipitação e com 2.5 cm de diâmetro obtido por estado sólido; b) cerâmico de 5 cm de diâmetro obtido por estado sólido e colado num disco de cobre para ser usado como alvo no sputtering.

Capítulo 3. Material e Métodos

Foram realizadas várias amostras diferentes com a granada $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ pelo método estado-sólido. Foram aplicados diferentes moldes (1.3, 3 e 6 cm de diâmetro) e foram produzidos cerâmicos com 1.12, 2.4 e 4.7 cm de diâmetro (figura 31) após a sinterização de 5 horas a 1350°C.

Na tabela 1 são apresentados os resultados típicos obtidos para as pastilhas pequenas (~13 mm de diâmetro do molde).

Tabela 1 – Características das pastilhas pequenas de $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Amostras (pastilhas)	M	E	Φ	ρ	ρ_r
$\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.472 g	0.232 cm	1.120 cm	7.146 g/cm ³	90.1 %

Legenda: m: massa; ϵ : espessura; Φ : diâmetro; ρ : densidade e ρ_r : densidade relativa.

O alvo para RF-*sputtering* foi colado a um disco de cobre usando o Kit de cola Epoxi de prata SE-BK-50, (Parte A + Parte B), *Testbourne Ltd*.

As imagens de SEM apresentadas a seguir são do alvo após a sinterização. O tamanho dos grãos varia entre 1.8 e 12 μm .

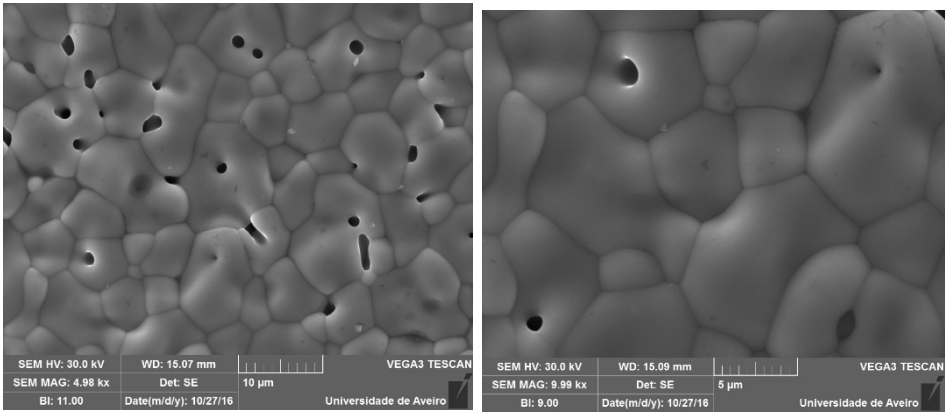


Figura 32 – Imagens de SEM do alvo de $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ após a sinterização de 5 horas a 1350°C.

A composição do alvo foi verificada por análise de EDS tendo-se obtido um resultado muito próximo da composição nominal (tabela 2).

Tabela 2 – Composição química nominal e obtida por EDS do alvo de $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Amostra	Lu	Fe	O
$\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ Nominal (at%)	15	25	60
Alvo- $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ EDS (at%)	14.2	26.0	59.8

Capítulo 3. Material e Métodos

A figura 33 apresenta o refinamento de Rietveld do alvo de $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com fatores de confiança, $R_p=6.9$ e $R_{wp}=10.4$.

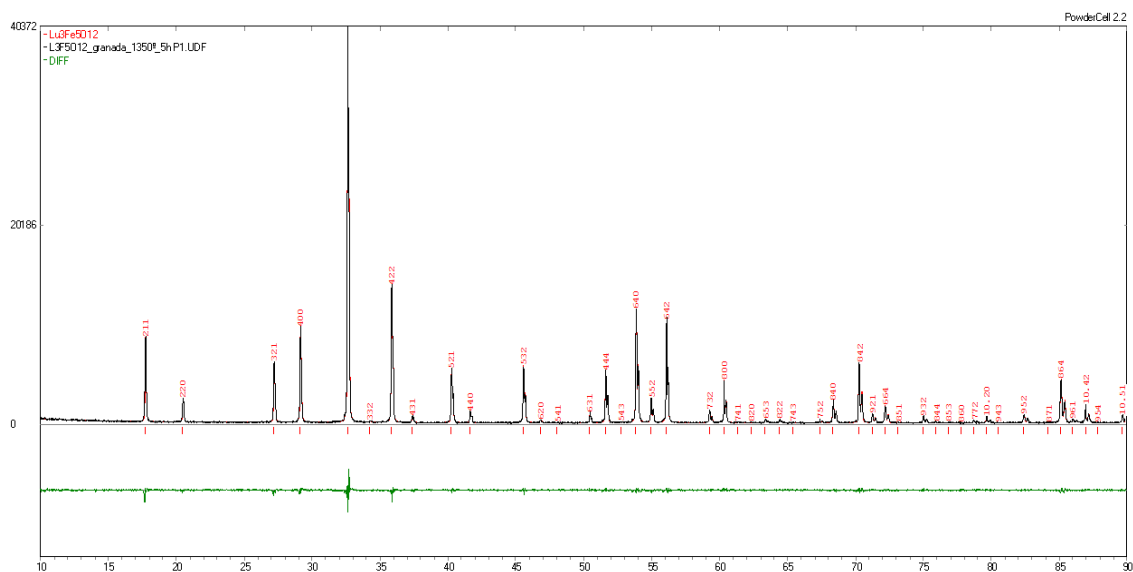


Figura 33 – Refinamento de Rietveld do alvo $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ sinterizado a 1350°C durante 5 horas.

3.7. RF-Magnetron Sputtering

Os sistemas de deposição de filmes finos que usam a técnica de pulverização catódica podem ter características muito distintas entre si. Quando se pretende depositar materiais dielétricos é necessário usar fontes pulsadas. Uma das técnicas é designada por *RF-Magnetron Sputtering* pois aplica ao alvo simultaneamente um campo magnético constante e um campo elétrico variável de alta frequência (13.56 MHz).

Nas proximidades do alvo, o campo magnético aplicado ($\sim 10^2$ Gauss) tem por objetivo confinar os eletrões secundários à superfície do cátodo, aumentando a taxa de ionização do plasma e, posteriormente, a quantidade de átomos ejetados do alvo por pulverização.

Os filmes de Lu-Fe-O foram depositados pela técnica de *RF-Magnetron Sputtering* em substratos de vidro de sílica e de fibra ótica com uma pressão de árgon de 4×10^{-2} mbar e 1×10^{-2} mbar de oxigénio (tabela 3). A potência de RF utilizada foi cerca de 100 W ($\sim 5 \text{ W/cm}^2$).

Os parâmetros utilizados para a produção dos filmes e as dimensões do alvo utilizado foram os seguintes:

Tabela 3 – Parâmetros utilizados para a produção de filmes por *RF-Sputtering*

Composição do alvo	$\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$
Diâmetro do alvo	$\approx 2''$ (47 mm)
Altura do alvo	3 mm
Pressão total durante a deposição	5×10^{-2} mbar (4×10^{-2} mbar Ar; 1×10^{-2} mbar O_2)

O reator de *RF-Magnetron Sputtering* está localizado no INESC-Tec nas instalações da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (figura 34). O sistema baseia-se numa câmara de deposição construída usando uma esfera de aço inoxidável 316. No seu interior, o alvo é colocado numa fonte de *RF-Magnetron Sputtering Meivak MAK 2'' planar source* e é excitado por uma fonte de potência RF da marca *Advanced Energy*, modelo *CEASAR 136*. O substrato planar é colocado num aquecedor de alta temperatura, da marca *Meivak*, modelo *HTR – 950C* de 50 mm de diâmetro. A distância entre o alvo e o substrato é de 15 cm. No caso da deposição de filmes finos em fibra ótica, usou-se um suporte com um sistema rotativo para fixar as fibras em frente ao alvo e a uma distância de 10 cm. O circuito de vácuo é constituído por dois sistemas

Capítulo 3. Material e Métodos

independentes: um para garantir um alto vácuo primário constituído por uma bomba turbomolecular (Alcatel 5400CP) e uma bomba rotativa (Alcatel 2005); e o segundo para permitir a deposição com oxigénio a pressões de médio vácuo constituído apenas por uma bomba rotativa preparada para bombear gases corrosivos (Alcatel 2010). Os gases para a deposição são introduzidos por duas linhas construídas em aço inoxidável e reguladas por duas válvulas de agulha de alta precisão. A pressão no interior da câmara de deposição é medida através de um sensor misto de cátodo frio/ pirani (ADIXEN ACC2009-SP).

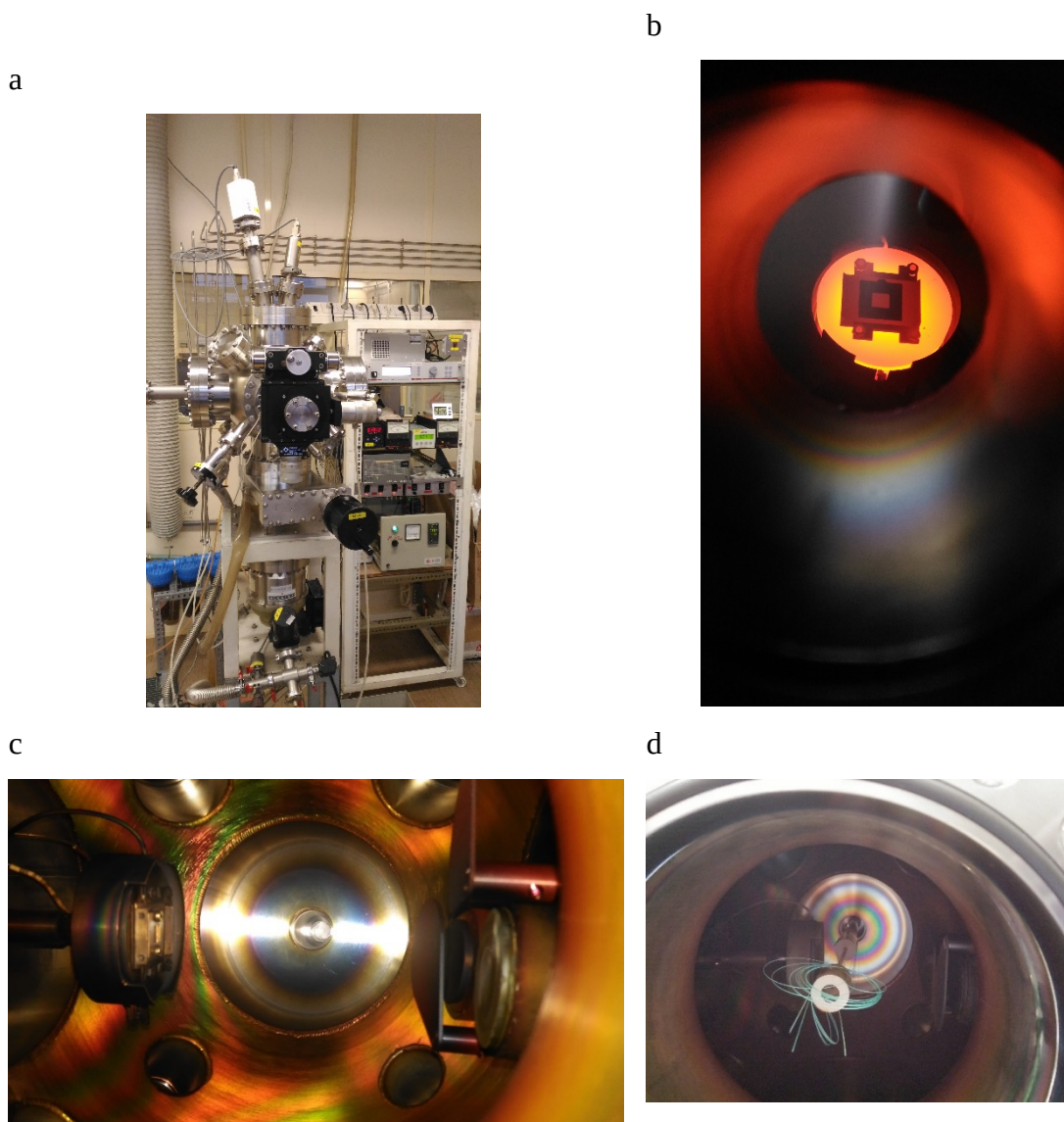


Figura 34 – RF-Sputtering. a) Vista geral da câmara de deposição de RF-Sputtering. b) Plasma e substrato quente durante a deposição. c) Vista lateral dentro da câmara com o alvo (à direita) e o suporte do substrato (à esquerda). d) Vista lateral dentro da câmara com o suporte da fibra pronta para a deposição.

3.8. Técnicas de caracterização

As amostras foram analisadas usando a Difração de Raios-X (XRD), Microscopia Eletrônica de Varrimento (SEM) com Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS), Microscopia de Força Atômica (AFM), propriedades óticas (Espectroscopia Ultravioleta/Visível (UV/Vis), Espectroscopia Ultravioleta/Visível/Infravermelho Próximo (UV/Vis/NIR), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia de Fluorescência), propriedades magnéticas (SQUID) e ângulos de contacto.

3.8.1. XRD – Difração de raios X

O difratograma resultante da análise de XRD permite identificar as fases cristalinas da amostra e eventualmente medir as propriedades estruturais como orientações preferenciais, tensões, deformações, relações de epitaxia e tamanho das cristalites.

Na análise de materiais por difração de raios-X, é utilizada radiação com comprimento de onda entre 0,5 e 2 Å. Os equipamentos atuais, na sua maioria, utilizam uma ampola com ânodo de cobre (em alternativa pode ser de molibdénio ou cobalto) que emite radiação X com três comprimentos de onda típicos $\text{CuK}\alpha_1=1,540598\text{\AA}$, $\text{CuK}\alpha_2=1,544426\text{\AA}$ e $\text{CuK}\beta=1,392250\text{\AA}$. A radiação $\text{CuK}\beta$ pode ser filtrada utilizando um filtro de níquel.

A radiação X que incide na amostra é difratada pelas fases cristalinas presentes de acordo com a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (8)$$

em que, d_{hkl} é a distância entre planos atômicos na fase cristalina, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada e θ é o ângulo de incidência da radiação X.

Na geometria Bragg-Bentano ($\theta/2\theta$), a mais utilizada, a intensidade dos raios-X difratados é medida em função do ângulo de difração 2θ , sendo que a amostra roda num ângulo $\omega=2\theta/2$ e a ampola não se move.

O equipamento utilizado foi um difratómetro PANalytical X'Pert Pro MPD equipado com um detetor X'Celerator e um monocromador secundário. A calibração e o alinhamento deste equipamento foram efetuados usando o silício policristalino (amostra

Capítulo 3. Material e Métodos

fornecida pelo fabricante) como padrão externo. Salvo indicação em contrário a geometria utilizada foi a de Bragg-Bentano ($\theta/2\theta$).

As medidas de XRD foram realizadas à temperatura ambiente (aproximadamente a 22°C), usando uma tensão de aceleração de 40 kV e uma corrente no filamento de 30 mA. O passo utilizado na medição foi de 0.017° para um tempo de aquisição de 100 s/ passo. Este elevado tempo de aquisição só é possível devido ao X'Celerator ser um detetor 1D com 2,122° (*active lenght*). O intervalo angular 2θ das medidas foi de 10°-95°. Os difratogramas foram analisados qualitativamente com o programa HighScore 4.1 da PANalytical. Para a quantificação de fases recorreu-se ao refinamento de Rietveld pelo programa PowderCell. Para a quantificação da sílica amorfa recorreu-se ao modelo de Le Bail (91).

Refinamento de Rietveld

O Refinamento de Rietveld é utilizado para determinar a estrutura cristalina e realizar uma análise quantitativa das fases na amostra. O método de Rietveld minimiza as diferenças entre um difratograma experimental e um calculado otimizando um modelo do cristal. Para o efeito, o difratograma é calculado tendo por base parâmetros cristalográficos e instrumentais.

Este método permite diversas aplicações como o refinamento de uma estrutura monocristalina (confirmar uma estrutura cristalina hipotética, refinar os parâmetros de rede, as posições atômicas, ocupação fracionária e parâmetros térmicos). Numa amostra com apenas uma fase pode indica-nos a existência de orientação preferencial. Num difratograma de uma amostra multifásica permite determinar as quantidades relativas de cada uma das fases.

Indicadores Estatísticos

São utilizados alguns indicadores estatísticos (valores de R) para quantificar a qualidade do refinamento (77):

- R_p é a quantidade que é minimizada durante os mínimos quadrados

$$R_p = \frac{\sum |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum y_i(obs)} \quad (9)$$

- R_{wp} é ponderado para enfatizar os picos intensos sobre o fundo

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum w_i (y_i(obs))^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

- R_{exp} estima o melhor valor de R para um conjunto de dados, avaliando a evolução do refinamento.

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum w_i y_i^2(obs)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

O programa utilizado para realizar o refinamento das estruturas foi o PowderCell (versão 2.4).

3.8.2. SEM/EDS - Microscopia Eletrónica de Varrimento com Espectroscopia de Dispersão de Energias

A Microscopia Eletrónica de Varrimento (MEV ou SEM) é uma das primeiras técnicas a que se recorre para caracterizar o filme depositado. Esta técnica fornece resultados sobre a morfologia da superfície do filme, formato e tamanho do grão, bem como a composição elementar através da Espectroscopia de Dispersão de Energias (EDS).

Os microscópios eletrónicos de varrimento distinguem-se pelo tipo de filamento usado para produzir os eletrões: W, LaB₆ e FEG (*Field Emission Gun*). Nos FEG ainda se distinguem os de cátodo frio e os de cátodo quente. A resolução obtida nos SEM depende do tipo de filamento utilizado, podendo ir de 4 nm para um microscópio com filamento de W, até menos de 0.8 nm para um FEG. Todos os microscópios eletrónicos exigem alto vácuo, pelo menos na zona do filamento e na coluna, podendo este ser inferior a 10⁻⁶ Pa para filamentos de W ou de 10⁻⁸ Pa para FEG. Os SEM ditos *low-vacuum* ou ambientais podem operar com pressões de aproximadamente 10 a 1000 Pa na zona da amostra. Estas pressões permitem visualizar a superfície de amostras não condutoras, ao contrário dos SEM convencionais, onde as amostras não condutoras precisam de serem revestidas por um filme condutor de carbono ou ouro.

A Espectroscopia de Raios-X por dispersão de energias (EDS ou EDX) é uma técnica analítica utilizada em combinação com o SEM para determinar a composição das amostras. Nesta técnica, os átomos da amostra emitem raios-X característicos de

Capítulo 3. Material e Métodos

cada elemento químico presente, permitindo uma identificação qualitativa. A conversão para uma quantificação quantitativa é habitualmente efetuada recorrendo a um modelo, sendo que o modelo ZAF é normalmente o escolhido.

As amostras foram analisadas usando um microscópio eletrónico de varrimento (TESCAN W-filament) equipado com EDS (Bruker Nano X-Flash 410 M) no Departamento de Física da Universidade de Aveiro. Em virtude do carácter isolante dos filmes realizou-se previamente em algumas amostras, a deposição de uma camada de carbono adicionando-se uma “pista” com fita de carbono para proporcionar condutividade elétrica.

Algumas amostras foram estudadas usando o SEM Quanta 400 da FEI com detetor Everhart-Thornley presente na Unidade de Microscopia Eletrónica da UTAD (figura 35). A análise química dos filmes foi realizada com auxílio do EDS da EDAX.



Figura 35 – SEM acoplado de EDS presente na Unidade de Microscopia Eletrónica na Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro (UTAD).

3.8.3. AFM – Microscopia de Força Atómica

A Microscopia de Força Atómica é considerada uma das técnicas de excelência na análise morfológica de filmes finos porque não necessita de preparação prévia das amostras e também não é invasiva.

A microscopia de força atómica é um tipo de microscopia por sonda de varrimento (SPM). Este tipo de análise baseia-se na medição da força entre a sonda (*cantilever*) e a amostra para analisar a sua superfície (figura 36).

Capítulo 3. Material e Métodos

Quando a ponta de prova é aproximada da superfície da amostra, as forças entre a ponta e a amostra levam a uma deflexão da sonda que está de acordo com a lei de Hooke.

Para adquirir uma imagem, o microscópio realiza vários *scans* na sonda que está sobre uma pequena área da amostra medindo as propriedades desse local simultaneamente. A imagem resultante pode traduzir diversas propriedades da amostra como a altura (modo AFM), magnetização (modo MFM), ferroeletricidade (modo PFM) (78).

As operações de AFM estão relacionadas com o tipo de movimento da ponta de prova: *contact mode*, *tapping mode* e *non-contact mode*. Pelo primeiro método, o *cantilever* está em contato com a amostra em apenas um ponto da superfície para ser analisado. A técnica do *tapping mode*, semelhante a uma técnica de escrita é bastante usada em líquidos e a interação do *cantilever* com a superfície da amostra leva a interação de força dipolo-dipolo, forças eletrostáticas, forças de *Van der Waals*, entre outras. Pelo método do *non-contact mode* não existe contacto do *cantilever* com a amostra sendo assim, o *cantilever* oscila de acordo com as forças de *Van der Waals* formadas entre ele e a superfície da amostra.

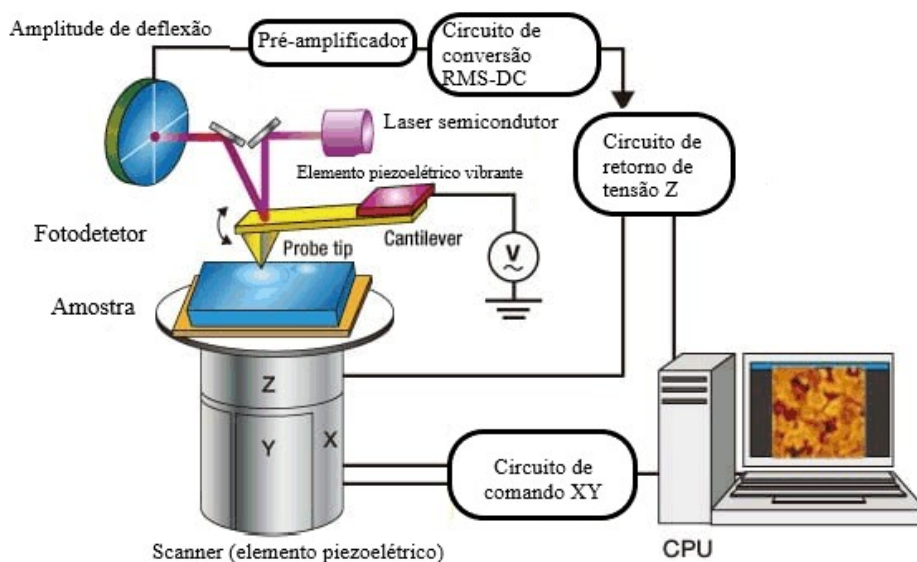


Figura 36 – Esquema do funcionamento de um AFM.

As imagens das superfícies dos filmes finos são obtidas com alta resolução, na ordem das frações de um nanômetro.

As amostras selecionadas foram analisadas por um AFM 5000 Series Scanning Probe Microscopy da Hitachi à temperatura ambiente.

3.9. Propriedades óticas

3.9.1. Espectroscopia UV/Vis

Na espectroscopia Ultravioleta/Visível efetua-se a medida da intensidade da luz transmitida em função do comprimento de onda, ou seja, é medida a quantidade de transmitância, T :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (12)$$

em que I é a intensidade da luz transmitida e I_0 é a intensidade da luz incidente. Para determinar I_0 , realiza-se um espectro de transmissão sem nenhuma amostra.

A relação entre a absorvância e a transmitância é dada pela seguinte expressão:

$$A = -\log T \quad (13)$$

3.9.1.1. Determinação do hiato de bandas, E_g

Para um material semiconductor, na região do espectro onde se verifica o início da absorção, o coeficiente de absorção (α) está relacionado com o hiato de bandas (E_g) através da seguinte relação:

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n \quad (14)$$

em que ν representa a frequência, h a constante de Planck, e B é uma constante. O valor de n depende do tipo de transição entre a banda de valência e a de condução: $n = 1/2$ corresponde a uma transição direta e $n=2$ corresponde a uma transição indireta (79).

A equação acima pode ser trabalhada para originar

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = B(h\nu - E_g) \quad (15)$$

Para obter o valor de E_g efetua-se uma representação gráfica de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ em função de $h\nu$ e a extrapolação da região linear para abcissa zero indica-nos a energia do hiato de bandas, E_g .

Para calcular os valores de $\alpha(\lambda)$ usa-se a equação

$$\alpha = 2.303 A/\varepsilon \quad (16)$$

em que A representa a absorvância medida e ε é a espessura do filme fino, valor que é constante e independente do comprimento de onda (ou energia). Por este motivo, o valor de E_g pode ser obtido, na prática, efetuando uma representação gráfica de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ em função de $h\nu$; eventualmente designada por representação de Tauc (80).

Em alternativa pode ser efetuada a representação gráfica de $(A/\lambda)^{1/n}$ versus $1/\lambda$, sendo que neste caso a extrapolação para abcissa zero origina λ_g ; este valor pode ser convertido para E_g através da equação prática (81):

$$E_g(\text{eV}) = \frac{1240}{\lambda_g(\text{nm})} \quad (17)$$

3.9.1.2. Determinação das propriedades óticas de um filme

Na figura 37 representa-se um espectro UV/Vis típico dos filmes depositados. Neste espectro identificam-se três zonas distintas: i) uma zona de forte absorção, abaixo de 400 nm; ii) uma zona de absorção intermédia, entre 400 e 650 nm, onde se poderá aplicar a representação da *Tauc* para determinar o hiato de bandas; iii) uma zona relativamente transparente, acima de 650 nm, que possui máximos e mínimos de transmitância, originados pelas interferências construtivas e destrutivas devido à espessura do filme.

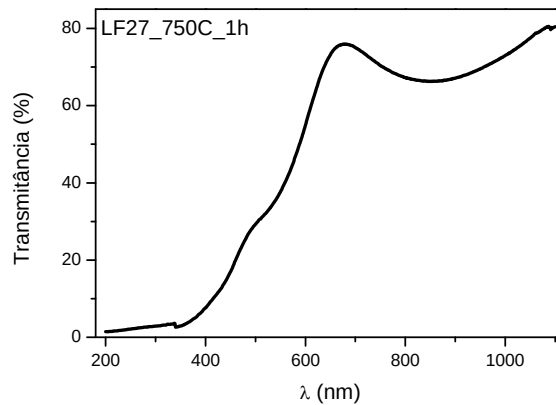


Figura 37 - Espectro UV/Vis obtido experimentalmente para o filme LF27 tratado termicamente a 750°C.

Swanepoel (1983) descreveu um modelo para a simulação de um espectro de transmissão de filmes de silício amorfo que permite obter a espessura e os parâmetros óticos do filme (82).

Segundo este modelo, o espectro de transmitância $T(\lambda)$ experimental obtido para um filme fino depende das propriedades óticas do filme e do substrato. Para substratos transparentes com índice de refração $s(\lambda)$, o espectro obtido depende da espessura do filme, ϵ , do coeficiente de absorção $\alpha(\lambda)$ e do índice de refração complexo, $n(\lambda)-ik(\lambda)$ de acordo com a seguinte equação:

Capítulo 3. Material e Métodos

$$T = \frac{A'x}{B' - C'x + D'x^2} \quad (18)$$

em que:

$$A' = 16s(n^2 + k^2) \quad (19)$$

$$B' = \left[(n+1)^2 + k^2 \right] \left[(n+1)(n+s^2) + k^2 \right] \quad (20)$$

$$C' = \left[(n^2 - 1 + k^2)(n^2 - s^2 + k^2) - 2k^2(s^2 + 1) \right] 2 \cos \varphi - k \left[2(n^2 - s^2 + k^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + k^2) \right] 2 \sin \varphi \quad (21)$$

$$D' = \left[(n-1)^2 + k^2 \right] \left[(n-1)(n-s^2) + k^2 \right] \quad (22)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad x = \exp(-\alpha \varepsilon) \quad \varphi = \frac{4\pi n \varepsilon}{\lambda} \quad (23) \quad (24) \quad (25)$$

Para a obtenção dos parâmetros óticos por métodos de ajuste não linear, este modelo foi colocado no programa *Microcal Origin 8*, com mais algumas equações que permitiram reduzir o número de variáveis de ajuste a apenas cinco:

- i) O índice de refração do substrato de vidro de sílica, $s(\lambda)$, foi simulado em função do comprimento de onda $\lambda(\mu\text{m})$ através de uma equação obtida em (83):

$$s^2 - 1 = \frac{0.6961663\lambda^2}{\lambda^2 - 0.0684043^2} + \frac{0.4079426\lambda^2}{\lambda^2 - 0.1162414^2} + \frac{0.8974794\lambda^2}{\lambda^2 - 9.896161^2} \quad (26)$$

- ii) O coeficiente de absorção do filme $\alpha(\text{nm}^{-1})$ foi simulado pela seguinte equação a dois parâmetros, em função de $\lambda(\text{nm})$:

$$\log_{10}(\alpha) = \alpha_1 + \frac{\alpha_2}{\lambda^2} \quad (27)$$

Os valores de α_1 e α_2 , para as estimativas iniciais, foram obtidos em Marcelli *et al.*, 1992, $\alpha_1 = 500000$ e $\alpha_2 = -4.08 \text{ nm}^2$ para as granadas de Bi:YIG (84).

- iii) A componente real do índice de refração do filme, $n(\lambda)$ foi simulada pela seguinte equação a dois parâmetros em função de $\lambda(\text{nm})$:

$$n = \sqrt{\frac{n_1 \lambda^2}{\lambda^2 - n_2} + 1} \quad (28)$$

Capítulo 3. Material e Métodos

Os valores de n_1 e n_2 , para as estimativas iniciais, foram de $n_1=3$ e $n_2=0 \text{ nm}^2$ a que corresponde $n=2$.

iv) A estimativa inicial da espessura dos filmes foi de $\varepsilon = 200 \text{ nm}$.

Os espectros UV/Vis foram realizados no espectrofotômetro UV-Vis UNISpec 2 localizado no laboratório de Química Analítica na UTAD, no intervalo de 200 a 1100 nm, com uma fenda de 4 nm (figura 38.a)).

Os resultados foram expressos em gráficos da transmissão (eixo dos yy) em função do comprimento de onda (eixo dos xx) (figura 38.b)).

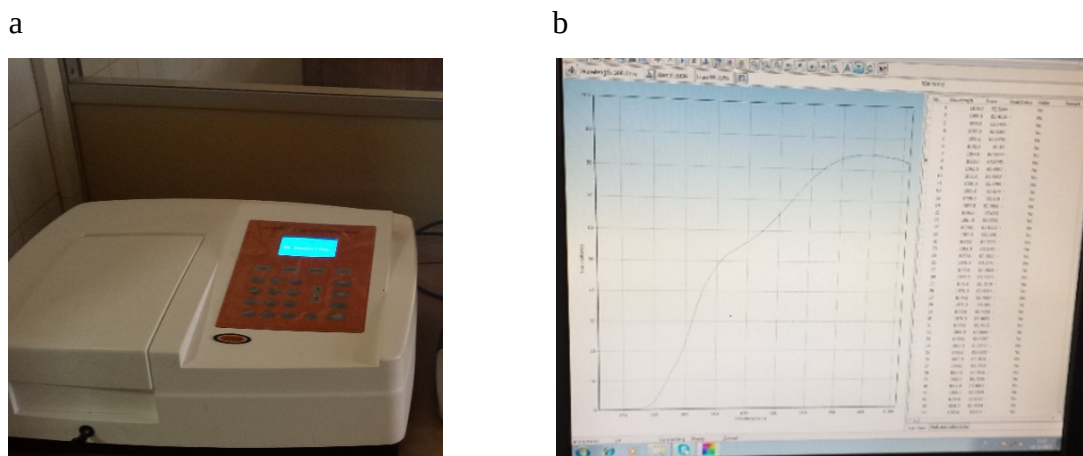


Figura 38 – Espectroscopia Ultravioleta/Visível. a) Espectrofotômetro. b) Aquisição de dados.

A evidência experimental de que os filmes produzidos eram transparentes na região do infravermelho muito próximo (700 a 1100 nm), despertou a curiosidade para saber o seu comportamento até ao infravermelho médio, NIR e MIR. Para o efeito foram utilizados dois equipamentos, um UV/Vis/NIR e um FTIR.

3.9.2. NIRS - *Near-Infrared Spectroscopy*

A espectroscopia NIR é um tipo de espectroscopia vibracional que utiliza a energia de fótons (2.65×10^{-19} a 7.96×10^{-20} J) que corresponde à região do infravermelho próximo do espectro eletromagnético ($750\text{-}2500\text{ nm} = 13300\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$).

O espectrofotômetro utilizado para realizar os espectros dos filmes foi o UV-3100 UV-Vis-NIR Recording Spectrophotometer (Shimadzu) localizado no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, na Universidade de Aveiro (figura 39). Foram utilizadas as seguintes condições para a realização dos espectros UV-Vis-NIR dos filmes (tabela 4):

Tabela 4 – Condições do espectrofotômetro utilizado.

Propriedades instrumentais	
Tipo de Instrumento	Shimadzu UV-3100 PC series
Modo de medição	Transmitância
Largura da fenda	1,0 nm
Comprimento de onda a que ocorre a mudança da fonte de luz (D ₂ /W)	380 nm
Comprimento de onda a que ocorre a alteração de detetor (PMT, InGaAs, PbS)	860 nm; 1770 nm
Propriedades de medição	
Faixa de comprimento de onda	200 – 3100 nm
Intervalo de Amostragem	1,0 nm

Os resultados foram igualmente expressos sob a forma de transmitância em função do comprimento de onda.

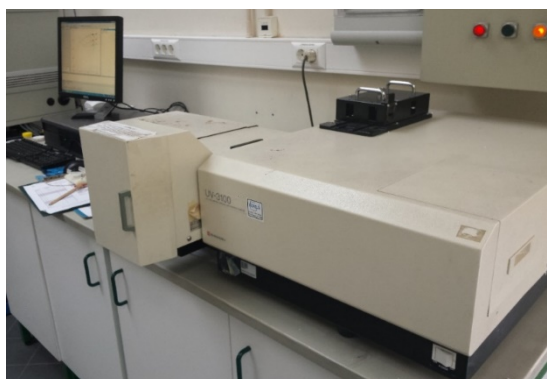


Figura 39 – Espectrofotômetro do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, na Universidade de Aveiro.

3.9.3. FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

Esta técnica é explicada pelo facto de os movimentos vibratórios dos componentes químicos ligados à matéria terem frequências no regime infravermelho. O “espectro de infravermelho” é um gráfico de I/I_0 em função do número de onda (cm^{-1}) em que, o I é a medida da intensidade de um feixe de radiação infravermelha depois de interagir com a amostra e o I_0 é antes de interagir com a amostra.

Uma análise de FTIR fornece-nos informação sobre as frequências vibracionais das ligações químicas permitindo-nos obter informações sobre grupos funcionais, mas não sobre um elemento específico. O seu principal uso baseia-se na determinação quantitativa e qualitativa de espécies químicas podendo ser realizada em amostras sólidas e filmes finos.

Os espectros foram obtidos num espectrofotómetro de infravermelho (FTIR) Unicam Research Series, entre 500 e 4000 cm^{-1} , com passo de 2 cm^{-1} e realizados 64 varrimentos. O software utilizado para a obtenção dos dados foi o Winfirst.

As amostras foram colocadas num suporte específico para filmes. Os resultados da espectroscopia de infravermelho foram apresentados igualmente, aos métodos anteriores, em gráficos da intensidade de absorção (eixo dos yy) em função da energia (número de onda - eixo dos xx).

3.9.4. Espectroscopia de fluorescência

A espectroscopia de fluorescência é um tipo de espectroscopia eletromagnética que analisa a fluorescência de uma amostra. Para a realização desta análise é necessário a utilização de uma fonte de luz ultravioleta que excita os eletrões e resulta na emissão de luz visível. A amostra em análise absorve radiação com mais energia e emite radiação com menor energia.

As amostras de interesse foram medidas numa configuração de reflexão com excitação por 6 LEDs de 365nm (AlGaInN) numa configuração hexagonal de incidência sobre a amostra (figura 40.a)). Foi usado um espectralómetro *Ocean Optics USB 4000 FL* para medir a fluorescência, usando uma lente de quartzo, colocada a 45°, relativamente à direcção de incidência dos LED's de excitação (figura 40.b)). A lente injeta a luz numa fibra ótica multimodo de 400 μm de diâmetro e baixas perdas e transmite-a até ao espectralómetro.

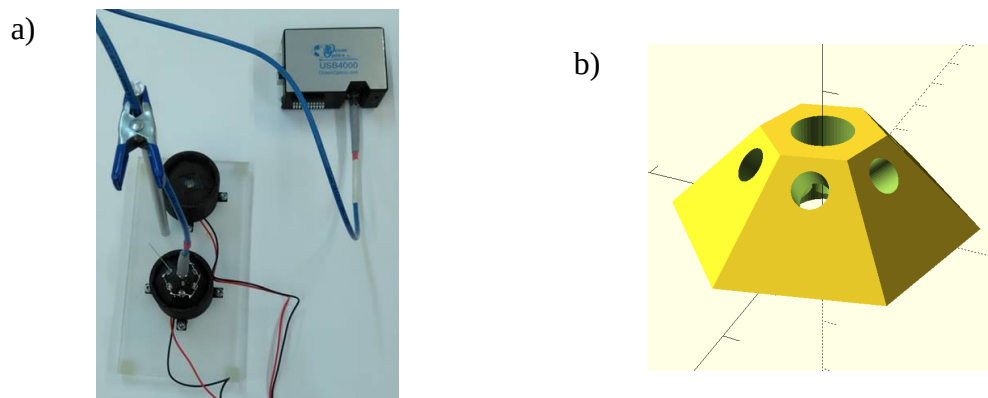


Figura 40 – Sistema usado para a análise de espectroscopia de fluorescência (a) e o modelo da sua configuração hexagonal de incidência sobre a amostra (b).

Os espectros obtidos foram analisados pelo programa *Spectragraph*.

3.10. Propriedades magnéticas

3.10.1. SQUID - Superconducting Quantum Interference Device

O SQUID é um sensor de fluxo magnético muito sensível. Este sensor é composto por dois fenómenos físicos: a quantificação do fluxo num anel supercondutor e o efeito *Josephson* (85).

O efeito *Josephson* é um efeito físico que ocorre na existência de uma corrente elétrica que flui através de dois supercondutores interligados, separados por uma barreira isolante muito fina. A forma como estão dispostos é designado por Junção de *Josephson* e a corrente que atravessa a barreira – Corrente *Josephson* (86).

Existem dois tipos de SQUIDS: o de corrente contínua e o de radiofrequência. O primeiro é formado por duas junções de *Josephson* e o segundo é formado por uma junção de *Josephson* e uma que utiliza radiofrequência (87).

Os sensores SQUID tornaram-se importantes em determinadas áreas biológicas por exemplo para magnetoencefalografias porque é uma forma não invasiva de medir a atividade neural do cérebro.

As propriedades magnéticas foram medidas no SQUID existente na Universidade de Aveiro no Departamento de Física, *Quantum Design MPMS3 SQUID Magnetometer*, 7 Tesla/ 1.8K-400K.

3.11. Propriedades Elétricas

Para a medição da resistividade de alguns filmes optamos pela técnica de 4 pontos de *Van der Pauw* (figura 41). Para tal foram depositados quatro contactos de ouro por pulverização catódica (SC7620 *Sputter Coater, Polaron Range*) com um alvo de Au. Estes contactos estão dispostos ao longo de uma reta, separados entre si de 1 mm. Para a marcação dos pontos usou-se uma máscara com quatro furos semelhantes e efetuaram-se 8 pulsos de 60 segundos. Posteriormente promoveu-se a difusão do ouro no contacto com a amostra através de um tratamento térmico a 300°C durante uma hora, ao ar.

As amostras foram montadas no suporte de medidas e foram colados fios de cobre (0.1 mm de diâmetro) sobre os contactos de ouro, com as pontas estanhadas, e colados com uma gota de cola de prata. De seguida, os outros extremos dos fios de cobre foram soldados aos fios principais do sistema de medição.

Capítulo 3. Material e Métodos

A medida foi efetuada usando um *Keithley Sourcemeter* 2400 numa configuração de fonte de corrente, com aplicação da corrente aos dois elétrodos exteriores e de medição simultânea da tensão elétrica nos dois elétrodos interiores (figura 42). Para cada medida foi obtida a resistência como a média das medidas diretas e inversas, para compensar qualquer efeito de temperatura ou polarização.

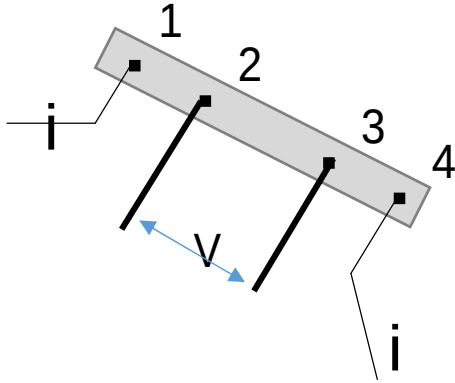


Figura 41 - Esquema representativo da medição da resistividade de um filme pelo método dos quatros pontos de *Van der Pauw*.

$$R_{23} = \frac{V}{i} \quad (29)$$

A resistividade do filme (em Ωm) é dada por

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R_{23} \quad (30)$$

Ou se não se souber a espessura do filme define-se resistividade do filme (em Ω/sheet , designado por *sheet resistance*) por (88):

$$\rho_{\square} = \frac{\pi}{\ln 2} R_{23} \quad (31)$$

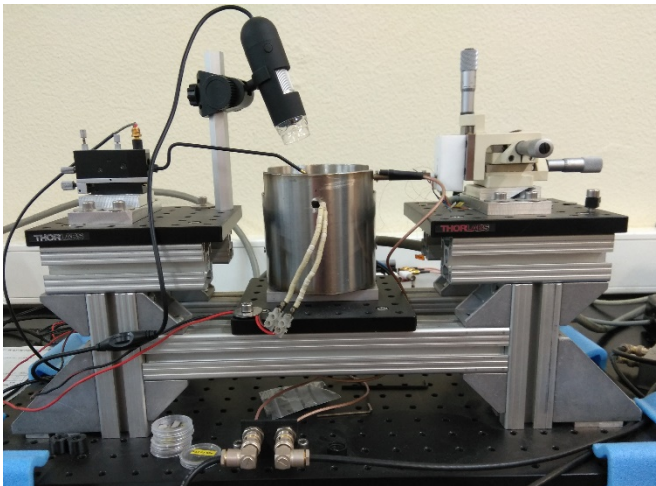


Figura 42 – Sistema para medição da resistividade nos filmes pela técnica dos quatros pontos.

Esta análise foi realizada para os filmes LF6 e LF11. O filme LF6 apresentou uma resistência muito elevada (muito isolante), não sendo possível medir qualquer valor. Os resultados para o filme LF11 são apresentados na figura 43 pela representação gráfica de V vs I .

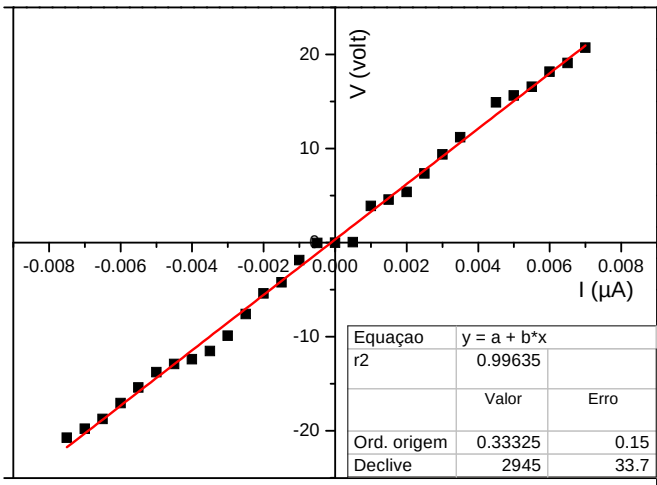


Figura 43 – Resultado das medidas de resistividade do filme LF11.

Os dados obtidos fornecem a resistência que corresponde ao declive da reta ($2945 \text{ V}/\mu\text{A} \approx 3 \times 10^9 \Omega$) e a resistividade do filme é calculado pelas equações 30 e 31. Obtém-se uma resistividade de $1.3 \times 10^{10} \Omega/\square$, o que considerando uma espessura do filme de 250 nm, resulta numa resistividade de $3.4 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$.

3.12. Funcionalização do LPG

Os LPG's (*Long Period Grating*) foram construídos usando a técnica de arco elétrico. Para uma ressonância entre 1500 e 1600 nm usou-se o espaçamento entre pontos de escrita de 300 μm para o comprimento total do sensor de 33.5 mm. Para minimizar os erros foram realizadas medições com o LPG em diversas condições, em contacto com o ar, com água destilada e com diferentes soluções aquosas de 5%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50% de sacarose, tornando possível investigar a sensibilidade do LPG ao índice de refração perante diferentes concentrações de sacarose. Devido ao interesse biológico das medições, o índice de refração estudado foi entre 1.317 e 1.374. O LPG foi caracterizado em termos de índice de refração após estar em contacto com o ar ou a água destilada. Os dados foram obtidos com o LPG à temperatura constante de 37°C medido por um termopar tipo T.

Foi realizado um estudo de sensibilidade do LPG à água destilada e às diversas soluções com concentrações diferentes, bem como à temperatura. O estudo da temperatura foi realizado com um aumento da temperatura de 100°C até aos 650°C, estabilizando a temperatura de 50 em 50°C e os espectros eram obtidos de 30 em 30 segundos enquanto decorria o aumento da temperatura (74).

Realizaram-se tratamentos térmicos às fibras óticas enquanto se obtinham comprimentos de onda no qual a amostra sofria alterações. Com o auxílio de um leitor de temperatura (*Keithley 740 System Scanning Thermometer*) com termopar tipo k, ligado ao computador com programa feito em Labview para ler a temperatura e registar no interior do forno (indexando um instante), enquanto que o software *FiberSensing* lê os comprimentos de onda, mas também indexa um instante permitindo depois juntar os dois gráficos.

A aquisição de dados foi efetuada com recurso a uma unidade de interrogação de fibra ótica fabricada pela *HBM FiberSensing*, modelo *BraggMeter FS2200SA*, com dois canais alterados para permitir a medição dos espectros de transmissão na região espectral entre 1500 e 1600 nm (figura 44 e 45). Os resultados foram processados por um algoritmo criado em *Labview* específico para esta finalidade que determina a posição do comprimento de onda para cada espectro obtido em função da temperatura.

O sistema de deteção baseia-se num sistema de sensor de fibra ótica com LPG como suporte físico para o reconhecimento e para o estudo da alteração do índice de refração.

Capítulo 3. Material e Métodos

Os LPGs foram inseridos numa câmara de teflon e a fibra foi mantida sobre tensão mecânica constante por aplicação de uma massa numa das extremidades e fixa na outra.

Antes de se iniciar o processo, a superfície dos LPGs é limpa para não haver alterações do índice de refração devido a algum procedimento anterior.

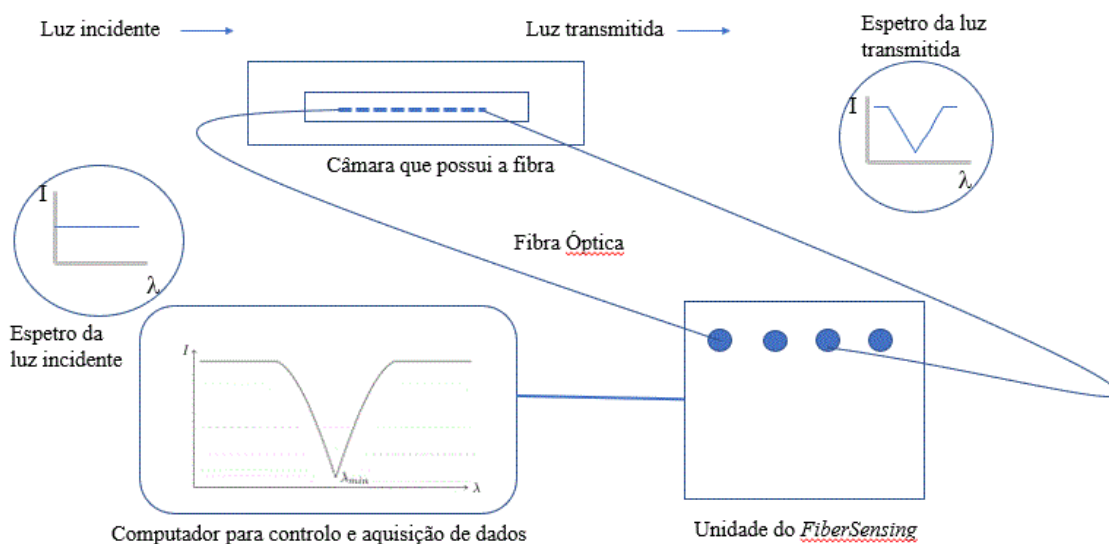


Figura 44 – Representação da configuração experimental do biossensor. Adaptado de Gonçalves *et al.* (74).

Em cada ensaio efetuado, fez-se a medição com o ar (sem adição de soluções) posteriormente com água desionizada (ddH₂O) e de seguida com as diferentes soluções de sacarose por ordem crescente de concentração e intercalando com a água desionizada (para remover impurezas entre ensaios). Todas as soluções injetadas possuem o mesmo volume (500 µL).

Capítulo 3. Material e Métodos

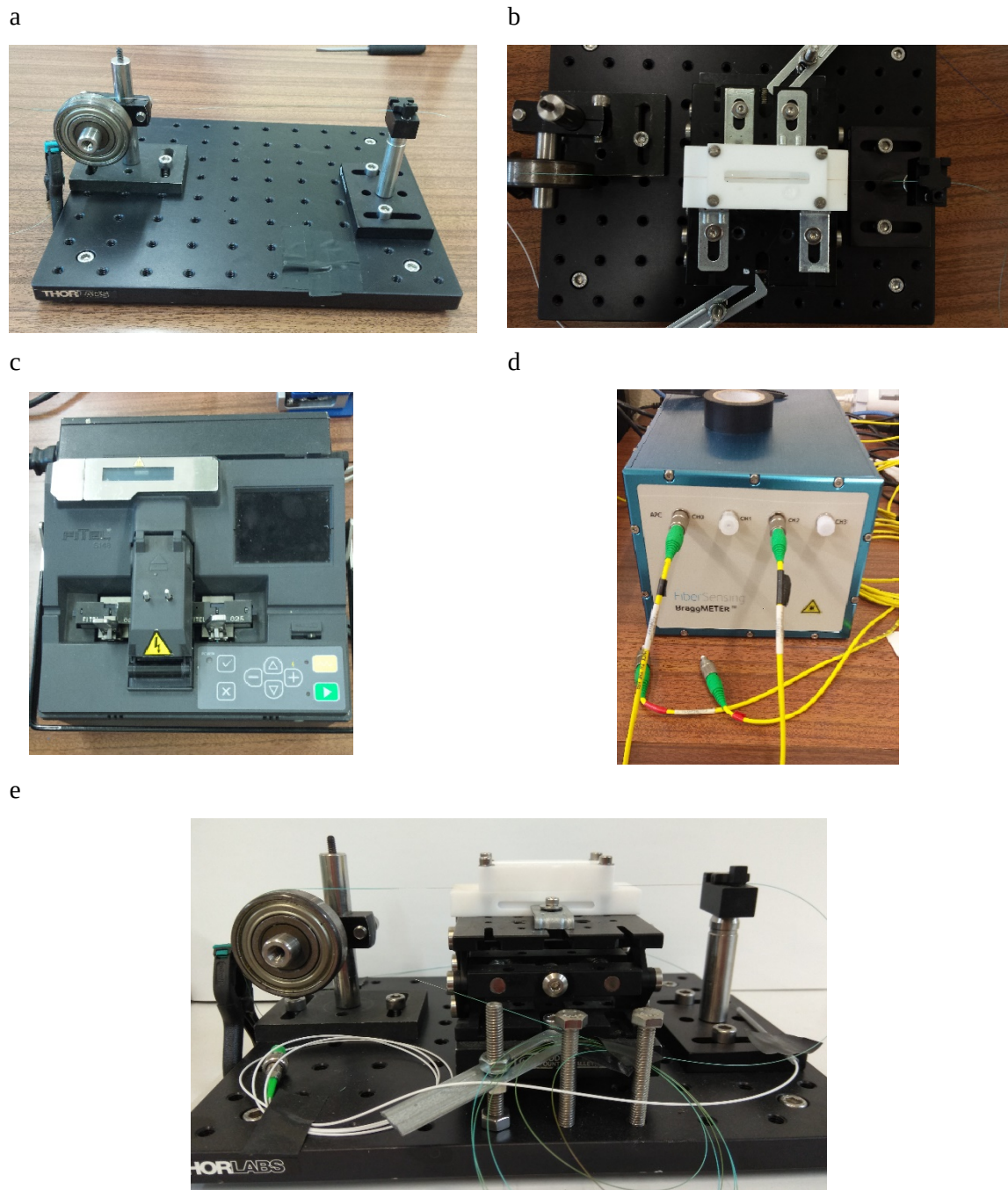


Figura 45 – Configuração experimental do biossensor. a) Suporte da fibra. b) Câmara que contém a fibra. c) Colagem da fibra. d) Unidade do *FiberSensing*. e) Sistema de suporte da fibra.

3.13. Ângulos de contacto

A medição do ângulo de contacto entre um filme e uma gota de água pura permite o estudo da hidrofilicidade/hidrofobicidade dos filmes depositados.

Os ângulos de contacto foram determinados usando uma gota de água destilada (7,5 µl) depositada na superfície dos filmes de interesse.

O sistema utilizado para medir o ângulo de contacto baseia-se numa câmara CCD *Sentech STC-MB152USB SXGA Monochrome* com resolução de 1360 x 1024 pixels, acoplado a uma lente telecêntrica (*Melles Griot Invarigon 59 LGU 022*) e usando uma iluminação por fonte difusa (figura 46). As imagens adquiridas foram processadas usando o software *ImageJ* (89) com o *plugin DropSnake* (90).

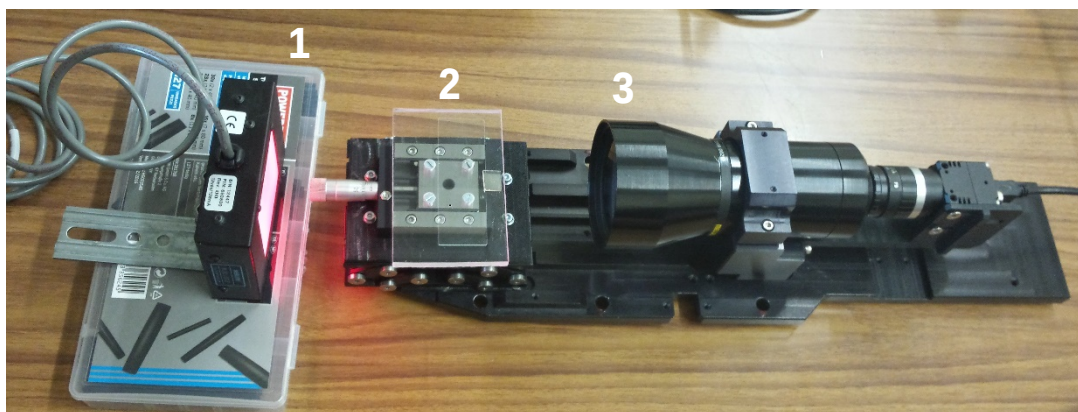


Figura 46 – Sistema montado para determinação dos ângulos de contacto nos filmes depositados (1- fonte de iluminação; 2- suporte do filme; 3- lente e câmara de aquisição de imagem).

Capítulo 4.

Resultados

4.1. Introdução

Este trabalho foi iniciado logo após a montagem do reator de MOCVD no Laboratório de Nanomateriais, do Centro de Química-Vila Real da UTAD. Após a montagem do reator, dos primeiros testes de vácuo e de aquecimento do suscepter para suporte dos substratos, foi evidente que o sistema de indução utilizado apresentava problemas de sobreaquecimento dos condensadores. Este problema foi minorado através da instalação de ventoinhas de arrefecimento, mas mesmo assim a temperatura de deposição estava limitada a 700°C. Acima desta temperatura, a potência exigida provocava um aumento da temperatura dos condensadores acima dos 60°C, tendo-se verificado que alguns destes colapsavam e provocavam avarias nos restantes componentes. Desta forma a temperatura de deposição para este trabalho foi limitada a 700°C.

Também se verificou que o primeiro precursor metalorgânico de $\text{Lu}(\text{tmhd})_3$ sintetizado não apresentava a qualidade desejada, originando uma deficiência de Lu no filme bastante superior ao desejado.

Apesar destes problemas, os filmes depositados por MOCVD apresentaram propriedades muito interessantes.

Foram também efetuadas deposições de filmes com apenas Fe-O para comparação.

Paralelamente, foi sinterizado um alvo de $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ para ser usado na deposição por vaporização catódica, quer sobre substratos de vidro de sílica quer sobre fibra ótica. Algumas destas deposições foram realizadas à temperatura ambiente.

4.2. Filmes depositados por MOCVD

Após a deposição de cada filme foi realizada uma análise de XRD para concluir sobre a cristalização do filme. Como o substrato utilizado foi o vidro de sílica e a temperatura de deposição foi relativamente baixa, esperava-se que os filmes depositados fossem amorfos. Um dos estudos deste trabalho centrou-se na temperatura de cristalização do filme e na evolução das fases cristalizadas com a temperatura de tratamento térmico, uma vez que era do conhecimento prévio que a fase hexagonal deveria ser metaestável. Por outro lado, as fases obtidas durante a recristalização,

Capítulo 4. Resultados

também deverão ser dependentes da composição do filme, de acordo com o estudo realizado sobre o diagrama de fases (figura 8). As condições utilizadas durante a deposição dos diversos filmes (temperaturas, pressões, caudais, concentrações, potências) estão reportadas no anexo 1.

Na impossibilidade de efetuar todas as caracterizações a todos os filmes depositados, optou-se por efetuar XRD e UV-Vis em todos os filmes e apenas as restantes técnicas de caracterização em filmes selecionados.

Os dois primeiros filmes depositados serviram para testar a deposição, verificar a composição dos filmes e efetuar tratamentos térmicos para obter a indicação das temperaturas de recristalização e de estabilidade das fases.

Na figura 47 são apresentados os difratogramas XRD dos filmes LF1 e LF2 obtidos após a deposição a 650 e 700°C respetivamente, bem como os difratogramas obtidos após os diferentes tratamentos térmicos *ex situ* (entre 850 e 950°C).

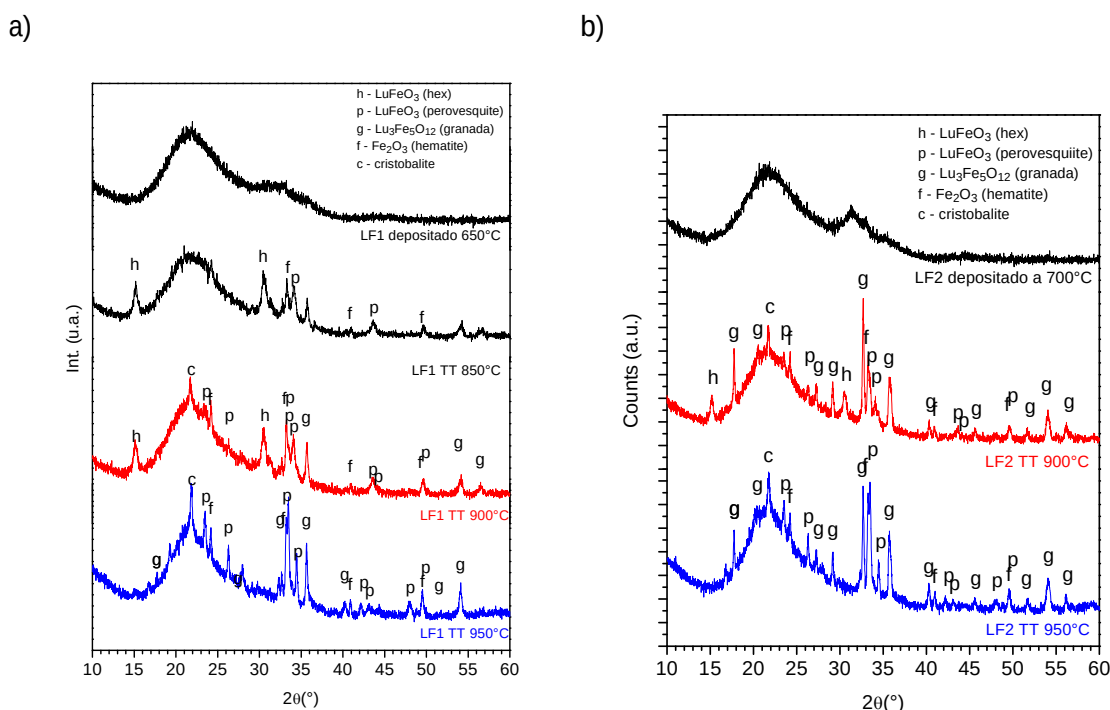


Figura 47 - Difratogramas XRD e respetiva interpretação dos filmes a) LF1 e b) LF2 como depositados e após os diferentes tratamentos térmicos.

Verifica-se que a fase hexagonal cristaliza a 850°C, mas que a granada e a perovskite necessitam de 900°C. O aumento da temperatura até aos 950°C promoveu o desaparecimento da fase hexagonal, coexistindo a granada e a perovskite como as

Capítulo 4. Resultados

fases principais. Verificou-se, ainda, que acima de 900°C aparece um pico suplementar atribuído à recristalização do substrato de vidro de sílica sob a forma de cristobalite.

Estes resultados analisados em conjunto com o diagrama de fases da figura 8, leva-nos a concluir que 1 hora de tratamento térmico, a qualquer das temperaturas, não é suficiente para obter a estabilidade termodinâmica, uma vez que deveriam ser obtidas no máximo duas fases (equilíbrio entre dois componentes), e são obtidas três ou quatro fases em simultâneo (hematite, granada, fase hexagonal e perovesquite).

Deste modo ficou logo agendado um estudo para verificar a evolução das fases durante um tratamento térmico à mesma temperatura.

Para quantificar as fases presentes no filme LF2 foi realizado o refinamento de Rietveld dos difratogramas obtidos com tratamento térmico *ex situ* de 900°C (figura 48.a)) e 950°C (figura 48.b)). As estruturas utilizadas no refinamento foram as indicadas na secção 3.8.1 deste trabalho. Verifica-se que a fase h -LuFeO₃ apresenta orientação preferencial com os planos (00l) paralelos à superfície do substrato, o que foi introduzido no refinamento. O substrato foi simulado como sílica amorfa, utilizando o método proposto por Le Bail (91).

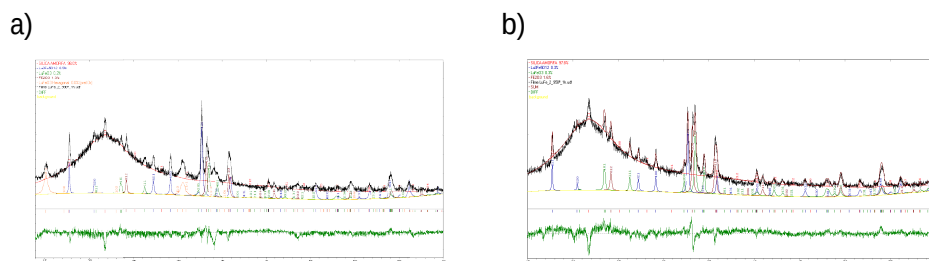


Figura 48 – Refinamento de Rietveld dos difratogramas do filme LF2 após tratamento térmico: a) LF2_TT900°C, 1h; b) LF2_TT950°C, 1h.

O programa utilizado para o refinamento foi o PowderCell 2.4 que apesar da sua maior simplicidade face a outros programas (p.e. Fullprof, Jana2000), permite obter bons resultados sempre que existem diversas fases na amostra. Este aspeto prende-se ao maior controle que se tem sobre os múltiplos parâmetros de refinamento e ao aspeto gráfico muito completo, mas simples, que se obtém durante e no final dos cálculos. As quantidades relativas obtidas são volumétricas, podendo ser convertidas em percentagens mássicas através das densidades de cada fase.

Capítulo 4. Resultados

Os resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld são apresentados na tabela 5 sob a forma de percentagens volúmicas absolutas e na tabela 6 sob a forma de percentagens mássicas relativas obtidas eliminando o substrato dos cálculos.

Tabela 5– Resultados do Refinamento de Rietveld do filme LF2

Fase	LF2_900°C_1h	LF2_950°C_1h
	(% vol.)	(% vol.)
SiO ₂ amorfa	98.00	97.79
Lu ₃ Fe ₅ O ₁₂	0.50	0.33
LuFeO ₃	0.21	0.32
Fe ₂ O ₃	1.28	1.56
h-LuFeO ₃ (00l)	0.02	0.0
Valores de R	(%)	(%)
R _p	5.63	5.93
R _{wp}	7.49	7.63
R _{exp}	0.60	0.94

Tabela 6 – Percentagens mássicas e molares relativas de cada fase no filme LF2.

Fase	Densidade	LF2_900°C	LF2_950°C	LF2_900°C	LF2_950°C
	(g/cm ³)	_1h	_1h	_1h	_1h
		(% mássica)	(% mássica)	(% molar)	(% molar)
Lu ₃ Fe ₅ O ₁₂	7.146	29.0	17.7	6.8	3.7
LuFeO ₃	8.461	14.4	20.3	12.0	15.2
Fe ₂ O ₃	5.313	55.3	62.1	80.2	81.1
h-LuFeO ₃ (00l)	7.703	1.3	0	1.0	0

Os resultados obtidos pelo refinamento de Rietveld indicam que a quantidade relativa da fase de granada é maior no filme com tratamento térmico a 900°C do que no do tratamento a 950°C. Pelo contrário, a perovesquite e a hematite aumentam no filme com tratamento térmico *ex situ* a 950°C. O refinamento também confirma que a fase hexagonal desaparece a 950°C.

A microestrutura dos filmes LF1_900_1h e LF2_900_1h são apresentadas na figura 49 seguinte:

Capítulo 4. Resultados

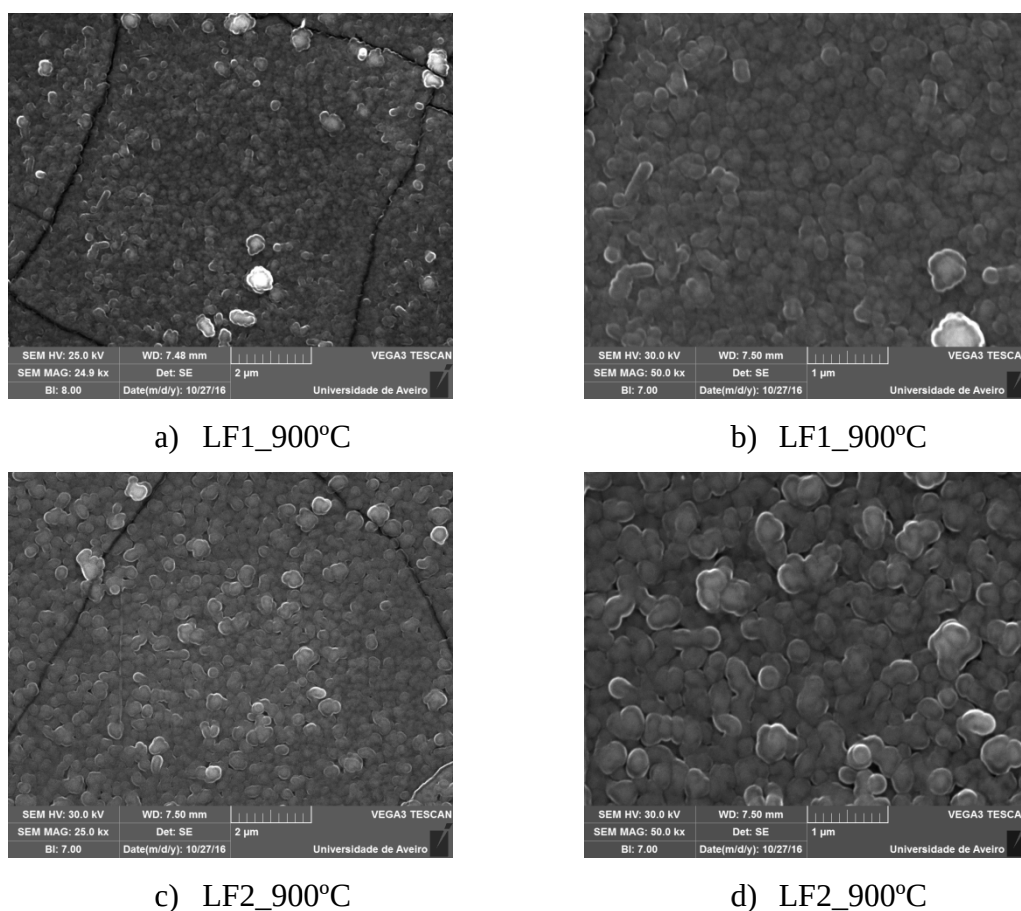


Figura 49 - Imagens de SEM dos filmes LF1 e LF2 com tratamento térmico a 900°C por 1 hora.

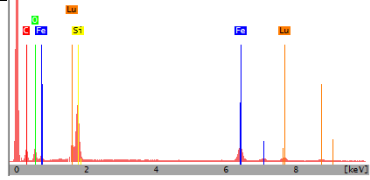
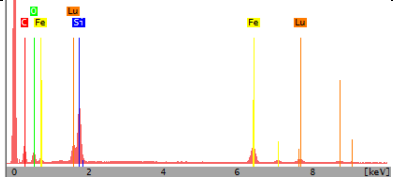
Os resultados de SEM mostram que os filmes LF1_900_1h e LF2_900_1h apresentam uma microestrutura suave com grãos nanométricos, o que confere uma baixa rugosidade, justificando as superfícies brilhantes. Verifica-se a existência de diversas fissuras nos filmes resultante da elevada temperatura de tratamento térmico e das diferenças entre os coeficientes de dilatação térmica do vidro de sílica e do filme.

A medição do tamanho de aproximadamente 100 partículas permite distinguir os dois filmes, sendo que o LF1_900_1h apresenta um tamanho de grão médio de 170 ± 10 nm enquanto LF2_900C_1h apresenta 350 ± 50 nm. Esta diferença deverá resultar da menor temperatura de deposição do LF1 (650°) relativamente ao LF2 (700°C). A temperatura de tratamento térmico de 900°C deverá ser insuficiente para que ocorra sinterização dos grãos, como se verificou durante a síntese do alvo para vaporização catódica.

Capítulo 4. Resultados

Na tabela 7 são apresentadas as percentagens elementares de lutécio e ferro, obtidas por EDS. O carbono provém da deposição da camada condutora efetuada e o silício provém do substrato.

Tabela 7 – Resultados de EDS.

Amostra	LF1_900_1h		LF2_900_1h	
Imagem				
Elemento	Wt (%)	At(%)	Wt (%)	At(%)
C	33.8	53.1	39.4	59.0
O	26.8	31.6	23.6	26.5
Si	14.2	9.5	14.4	9.2
Lu	12.0	1.3	9.4	1.0
Fe	13.3	4.5	13.1	4.2
Lu/Fe		0.288		0.229
Lu/(Fe+Lu) (%)		22.4 %		18.6 %

A relação atômica Lu/Fe obtida (≈ 0.25) é bastante mais baixa do que o esperado ($3/5$ no caso da granada) nos dois filmes, sendo este facto atribuído a uma menor volatilidade do Lu(tmhd)_3 relativamente ao Fe(tmhd)_3 . Como consequência verifica-se a formação de uma elevada fração da fase hematite, de acordo com o que seria de esperar pelo diagrama de fases (figura 8). Com efeito, localizando a composição do filme LF2_900C_1h no diagrama de fases (figura 50), seria de esperar obter cerca de 50% molar da fase hematite em equilíbrio com 50% molar da fase granada. No entanto, de acordo com os resultados do refinamento de Rietveld (tabela 5), obteve-se 80% molar de hematite, 7% molar de granada, 12% da perovesquite ortorrômbica e 1% da fase hexagonal.

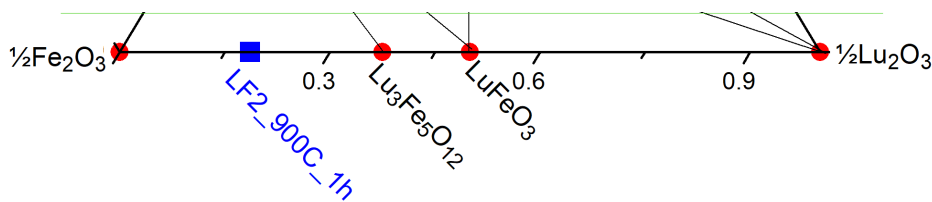


Figura 50 - Parte inferior do diagrama de fases da figura 8 localizando a composição do filme LF2_900C_1h.

Capítulo 4. Resultados

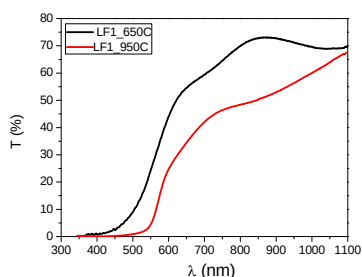
Nos filmes depositados posteriormente seguiram-se duas estratégias para corrigir a razão Lu/Fe para se conseguir produzir filmes com uma composição mais próxima da perovskite (Lu/Fe = 1) ou da granada (Lu/Fe = 0.6): numa primeira fase aumentou-se a concentração de $\text{Lu}(\text{tmhd})_3$ na solução de diglima; numa segunda fase preparou-se novo lote de $\text{Lu}(\text{tmhd})_3$ a partir de $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Este novo lote foi purificado por sublimação, apresentando uma volatilidade muito superior ao anterior.

Determinação do hiato de bandas

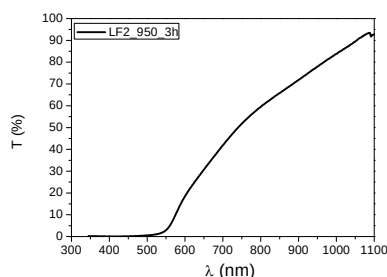
Os hiatos de bandas dos filmes LF1 e LF2 antes e depois dos tratamentos térmicos foram calculados usando as equações 14 a 17 através das representações gráficas de Tauc.

A informação disponível à partida diz respeito à fase de hematite, quer sob a forma de filmes, nanotubos ou cerâmicos maciços. Para a hematite, a transição de bandas pode ser direta ou indireta, pelo que na figura 51 se utilizaram as duas formas. No caso da transição indireta, habitualmente relatam-se duas ou mais energias, sendo que a menor poderá estar relacionada com a energia do fonão (92).

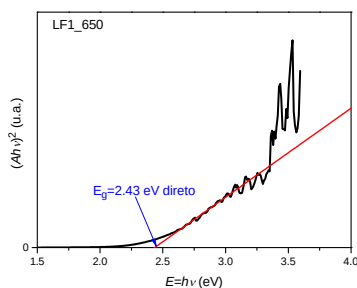
a)



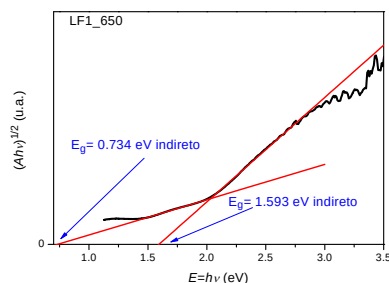
b)



c)



d)



Capítulo 4. Resultados

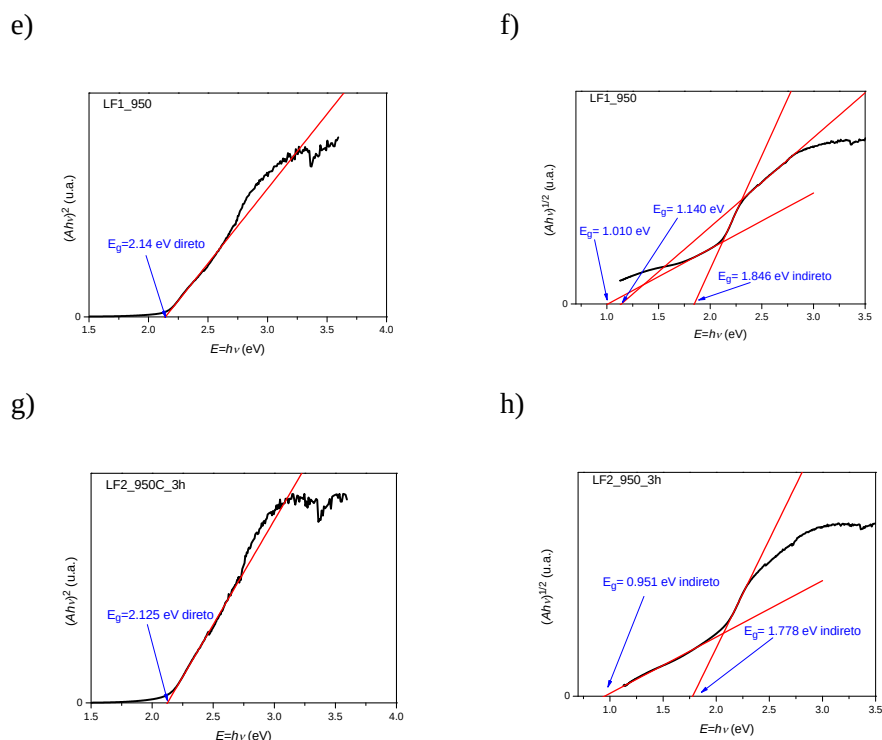


Figura 51 – Modelo do hiato de bandas do filme LF1 (650°C e 950°C-1h (a)) e do filme LF2 (950°C-1h e 950°C-3h (b)): direto (c, e, g) e indireto (d, f, h).

Verifica-se que o tratamento térmico a 950°C provocou a diminuição do hiato de bandas direto de 2.43 eV para $\approx 2.13 - 2.14$ eV. Estes valores para uma transição direta são concordantes com os publicados para a hematite, ou seja 2.2 eV (93).

No caso das transições indiretas, verificam-se duas energias, como indicado por Misho, sendo a mais elevada (1.60 a 1.85 eV) atribuída ao hiato de bandas e a mais baixa (0.73 a 1.14 eV) à energia necessária para o fonão.

Na figura 52 é apresentado o espectro de transmitância experimental e o simulado pelo modelo de Swanepoel, para o filme LF2_950C_1h.

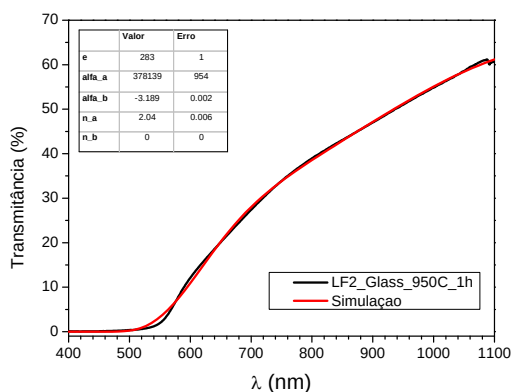


Figura 52 - Espectro de transmitância experimental do filme LF2_950C_1h e respetiva simulação, usando o modelo de Swanepoel ($\varepsilon=283$ nm).

Capítulo 4. Resultados

Esta análise permite estimar alguns dados importantes para o filme LF2_950C_1h, nomeadamente uma espessura de 283 ± 1 nm e um índice de refração (independente do comprimento de onda) de 2.04 ± 0.01 . Para este filme em particular, não foi possível confirmar a espessura através de uma análise de SEM da secção transversal. O índice de refração obtido é inferior ao da hematite que varia entre 2.2 (a 360 nm) e 2.96 (a 570 nm).

A comparação entre os valores do índice de refração, n , e do coeficiente de extinção, k , obtidos para o filme LF2_950C_1h e os tabelados está representada na figura 53. Verifica-se que considerar o índice de refração como constante não é uma boa aproximação, e seriam de esperar índices de refração superiores. Já para o coeficiente de extinção os valores são relativamente concordantes, em particular para comprimentos de onda superiores a 500 nm.

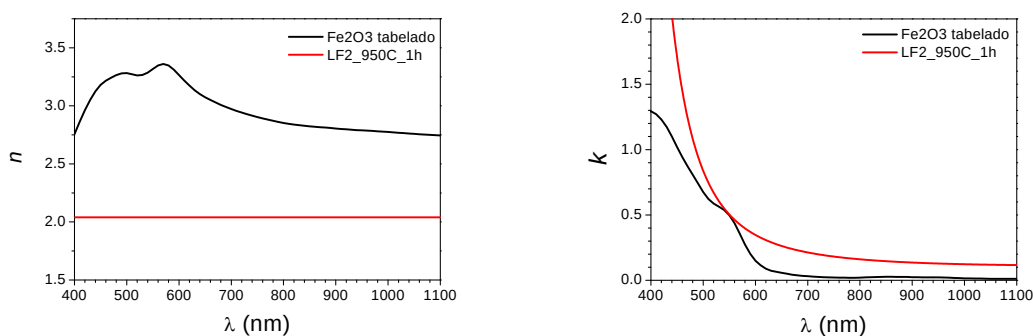
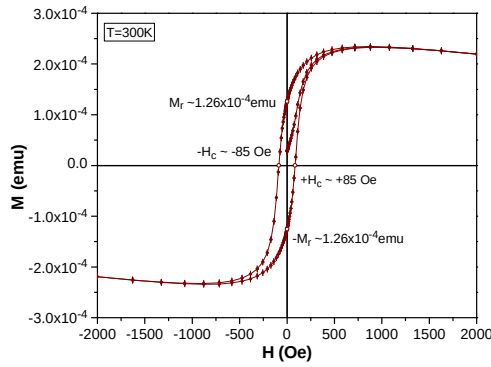


Figura 53 - Índice de refração, n , e coeficiente de extinção, k , do filme LF2_950C_1h em comparação com os tabelados para a hematite (94).

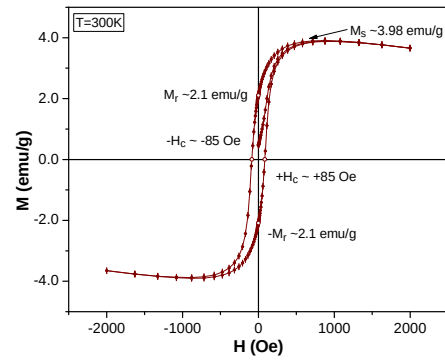
Na figura 54 são apresentadas as medidas de magnetização do filme LF2_900C_1h. Foram efetuadas medidas de magnetização em função do campo, figura 54.a), permitindo obter o ciclo de histerese ferromagnética a 300K, bem como medidas de magnetização em função da temperatura, para um campo de 100 Öe, figura 54.c).

Capítulo 4. Resultados

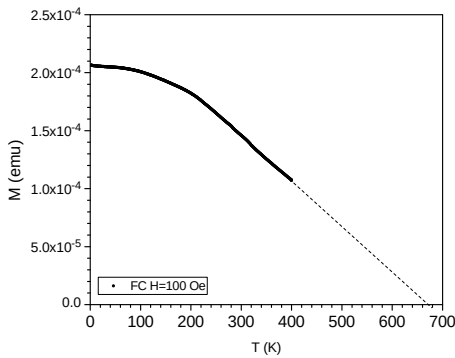
a)



b)



c)



d)

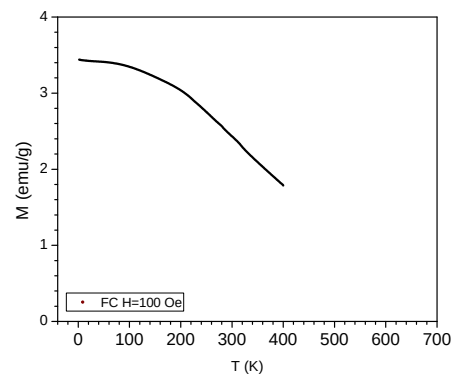


Figura 54 - Propriedades magnéticas do filme LF2_900C_1h: a) $M(H)$ a 300K; b) $M(H)$ a 300K normalizado pela massa de filme; c) $M(T)$ a 100 Öe; d) $M(T)$ a 100 Öe normalizado pela massa de filme.

Considerando a espessura do filme determinada pelo modelo de Swanepoel (283 nm) e as dimensões do substrato ($5.9 \times 5.9 \text{ mm}^2$), estimou-se um volume de $9.85 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$. Pelos resultados da tabela 5, estimou-se uma densidade média ponderada de 6.122 g/cm^3 , resultando numa massa de filme de $6.0 \times 10^{-5} \text{ g}$. Assim, os resultados da magnetização foram normalizados pela massa de filme, resultando nos gráficos das figuras 54.b) e 54.d).

É interessante verificar que o filme LF2_900C_1h apresenta um ciclo de histerese perfeitamente definido, sem *exchanged bias*, e com um campo coercivo relativamente baixo, de apenas 85 Öe. A magnetização de saturação é de 3.98 emu/g que, comparada com a magnetização de saturação reportada para a granada de $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ de 14 emu/g (95), conduz a um valor de 28% mássico de granada presente no filme. Este valor é muito concordante com os 29% mássicos previamente calculados na tabela 5, a partir do refinamento de Rietveld. Não é de esperar que as outras fases presentes no filme

Capítulo 4. Resultados

(hematite, $p\text{-LuFeO}_3$ e $h\text{-LuFeO}_3$) tenham uma contribuição significativa para a magnetização a 300K.

Há uma pequena contribuição diamagnética, proveniente do substrato, e que não foi corrigida, originando uma diminuição da magnetização com o aumento do campo (declive negativo).

De acordo com o descrito na literatura (96), a temperatura de Curie (T_c) da granada de $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ocorre por volta dos 550 K. A curva obtida na figura 54.c) não permite obter esta temperatura crítica porque o SQUID apenas permite a medida até 400K, mas indica que o T_c é bem superior a 400K. Salienta-se que na medida efetuada, entre 250 e 400 K a magnetização varia linearmente com a temperatura, o que não é habitual. A aplicação de um modelo de simulação de $M(T)$, por exemplo o modelo de expoente crítico (97) não se revelou adequado, não sendo possível prever o T_c por extrapolação da medida efetuada.

No filme LF10 decidiu-se aumentar a quantidade relativa de $\text{Lu}(\text{tmhd})_3$ na solução de diglima, numa tentativa de aumentar a razão Lu/Fe no filme fino.

Após a deposição do filme LF10 a 700°C foram realizados tratamentos térmicos *ex situ* a 850°C durante uma hora ao ar e a 850°C durante duas horas. Na figura 55 são apresentados os respetivos difratogramas.

Após a deposição o filme apresenta-se amorfo, como já tinha ocorrido nos filmes LF1 e LF2. Após o tratamento térmico *ex situ* a 850°C (1h) ocorre a cristalização das fases de hematite, $h\text{-LuFeO}_3$ e da granada de $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Capítulo 4. Resultados

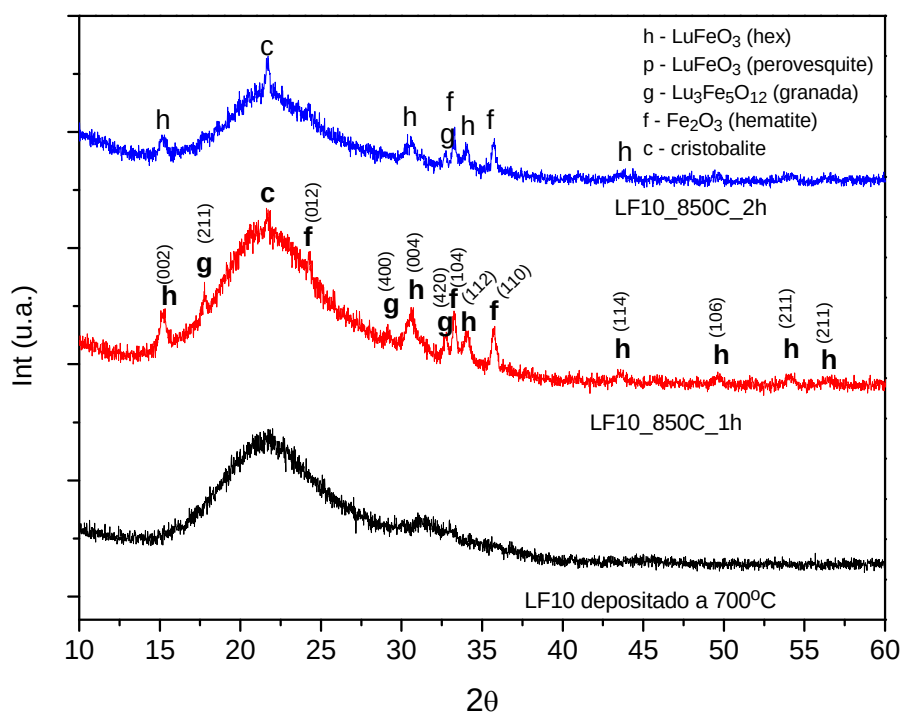


Figura 55 - Análise XRD do filme LF10 após os diferentes tratamentos térmicos

Na figura 56 é apresentado o refinamento de Rietveld dos difratogramas do filme LF10 após os tratamentos térmicos a 850°C, complementado pela tabela 8 que apresenta os resultados do refinamento.

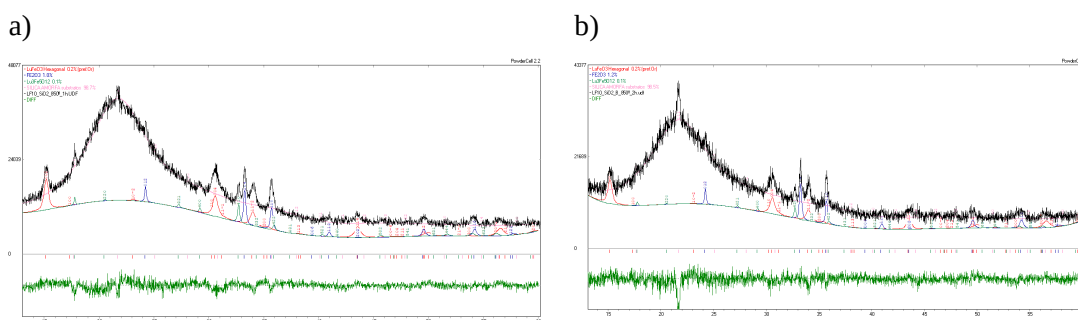


Figura 56 – Refinamento de Rietveld dos difratogramas das amostras a) LF10_850C_1h e b) LF10_850C_2h.

Capítulo 4. Resultados

Tabela 8 – Resultados do Refinamento de Rietveld do filme LF10

Amostra	LF10_850°C_1h	LF10_850°C_2h
SiO₂ amorfa (vol.%)	98.69	98.51
Lu₃Fe₅O₁₂ (vol.%)	0.10	0.06
Fe₂O₃ (vol.%)	1.01	1.23
LuFeO₃ Hexagonal (vol.%)	0.20	0.19
Rp	4.27	5.93
Rwp	5.47	7.75
Rexp	0.12	0.11

Comparativamente com os resultados dos filmes LF1 e LF2 podemos constatar que não se forma a fase da perovskite. A fase da hematite é predominante, embora se tenham formado as fases hexagonal e da granada. Com o prolongamento do tempo de tratamento térmico a quantidade da fase de granada diminui, praticamente até ao limite de deteção, aumentando a quantidade relativa de hematite.

Na figura 57 é apresentada a análise de SEM no filme LF10_850C_2h. A morfologia da superfície deste filme apresenta grãos de forma irregular, dando a ideia de uma superfície mais rugosa, comparativamente aos filmes LF1 e LF2 (figura 49).

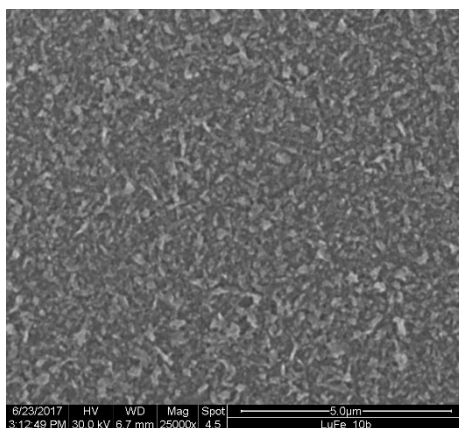


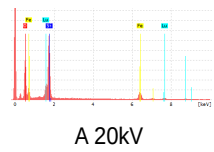
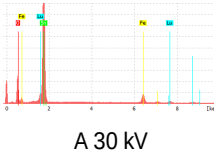
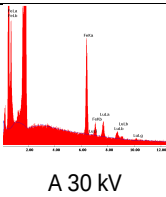
Figura 57 - Imagem de SEM do filme LF10_850C_2h.

Os resultados da análise química por EDS estão apresentados na tabela 9. Os filmes LF10_850C_1h e LF10_850C_2h foram analisados pelo SEM da TESCAN na Universidade de Aveiro. Posteriormente o filme LF10_850C_2h foi também analisado pelo SEM/ESEM FEI Quanta 400 e EDS/EDAX da UTAD, após a reparação efetuada. Os resultados obtidos para a razão Lu/Fe ou Lu((Lu+Fe) são concordantes, dentro dos erros habituais para este tipo de análise. A razão $\text{Lu/Fe} \approx 0.17$ ainda é inferior à obtida

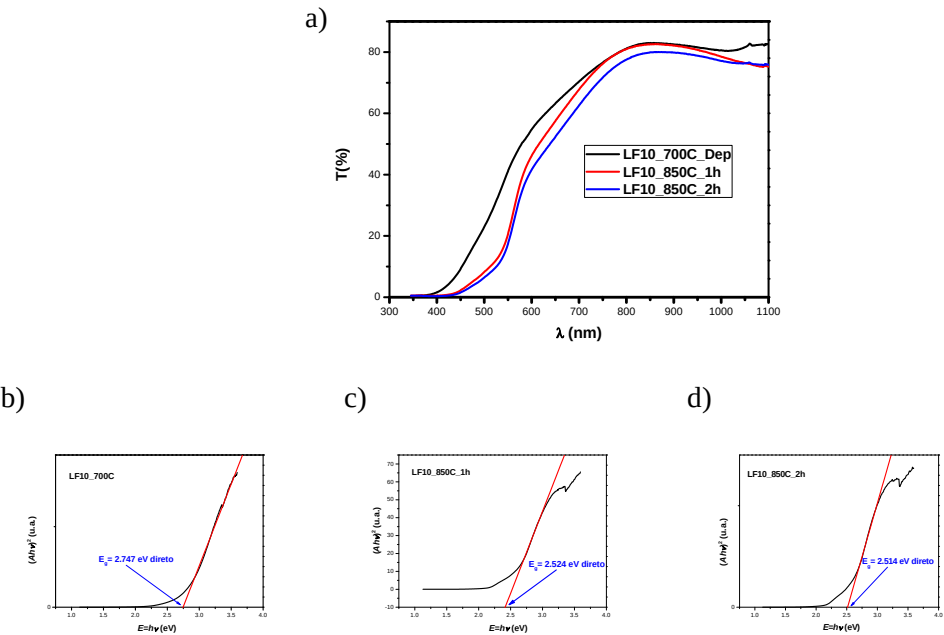
Capítulo 4. Resultados

para os filmes LF1 e LF2, muito provavelmente porque o precursor de $\text{Lu}(\text{tmhd})_3$ se foi degradando ao longo do tempo de armazenamento. Este resultado levou-nos a preparar um novo precursor de $\text{Lu}(\text{tmhd})_3$, desta vez partindo do $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, facilmente solúvel em água, sem necessidade de utilizar ácido nítrico.

Tabela 9 – Resultados de EDS: a) resultados D.Física/UA; b) resultados D.Física/UA c) resultados UME/UTAD (quantificação a 30kV).

Amostra	LF10_850°C_1h		LF10_850°C_2h		LF10_850°C_2h	
Imagem						
	A 20kV		A 30 kV		A 30 kV	
Elemento	Wt (%)	At(%)	Wt (%)	At(%)	Wt (%)	At(%)
O	66.1	82.8	49.3	65.6	51.7	66.0
Si	17.9	12.8	42.23	32.0	45.9	33.3
Lu	5.3	0.6	3.0	0.4	0.85	0.10
Fe	10.7	3.8	5.5	2.1	1.6	0.59
Lu/Fe		0.158		0.174		0.167
Lu/(Fe+Lu) (%)		13.7 %		14.8 %		14.3 %

Na figura 58 são apresentadas as diversas análises de UV-Vis realizadas ao filme LF10 e a determinação dos hiatos de banda direto e indireto.



Capítulo 4. Resultados

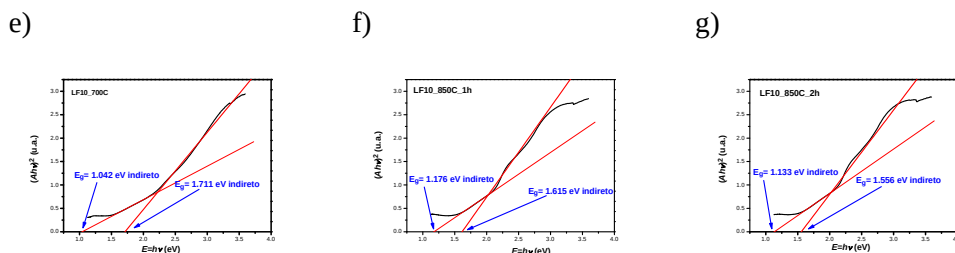


Figura 58 - Espectro UV-Vis do filme LF10 antes e após os diferentes tratamentos térmicos (a); representações de Tauc para determinação dos hiatos de bandas diretos (b, c, d) e indiretos (e, f, g).

As análises dos hiatos de banda pelo modelo direto e indireto, figura 59, indicam-nos que os tratamentos térmicos afetam sobretudo o valor do hiato direto que diminui com o aumento da temperatura. O hiato de banda indireto praticamente não é afetado. De salientar ainda que os diferentes tempos de tratamento térmico (1 a 3 horas) não parecem ter afetado o valor do hiato de bandas.

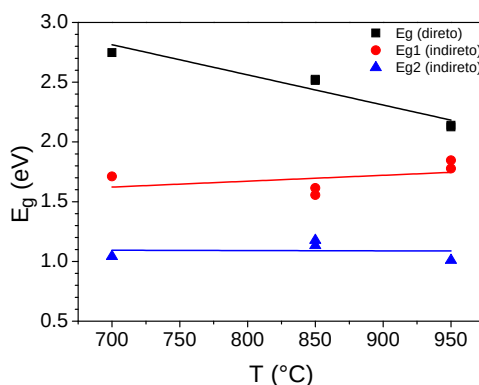


Figura 59 - Variação do hiato de bandas com a temperatura de tratamento térmico dos filmes.

Os espectros UV-Vis dos filmes LF10_700C, LF10_850C_1h e LF10_850C_2h foram simulados utilizando o modelo de *Swanepoel*, tendo-se obtido espessuras concordantes com uma média de 196 nm (figura 60).

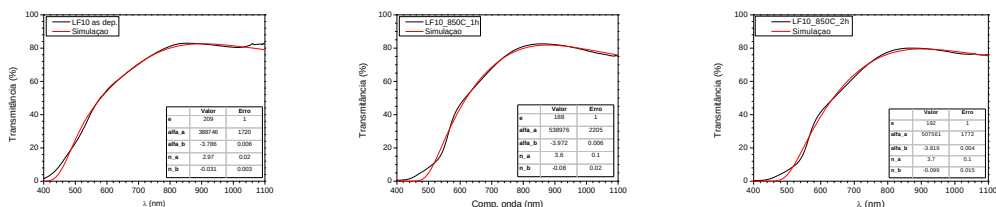


Figura 60 – Simulação dos espectros UV-Vis dos filmes LF10_700C, LF10_850C_1h e LF10_850C_2h utilizando o modelo de Swanepoel.

Numa análise de sensibilidade aos parâmetros do modelo (figura 61), verifica-se pouca dependência do ajuste relativamente à parte real do índice de refração, n . Pelo

Capítulo 4. Resultados

contrário a parte complexa, k , dependente do coeficiente de absorção pela equação 23,

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \text{ revelou-se bastante reprodutível.}$$

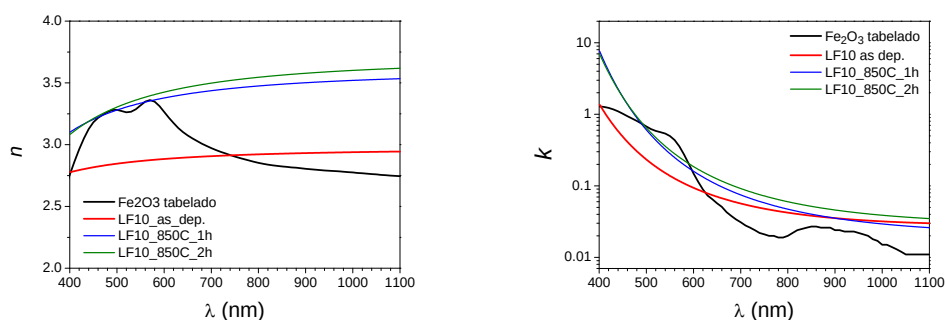


Figura 61 - Dependência do índice de refração, parte real, n , e coeficiente de extinção, k , em função do comprimento de onda para o filme LF10 sem e com tratamentos térmicos em comparação com a hematite.

Na figura 62 é apresentada a análise UV-Vis-NIR do filme LF10 em comparação com o substrato no qual foi depositado.

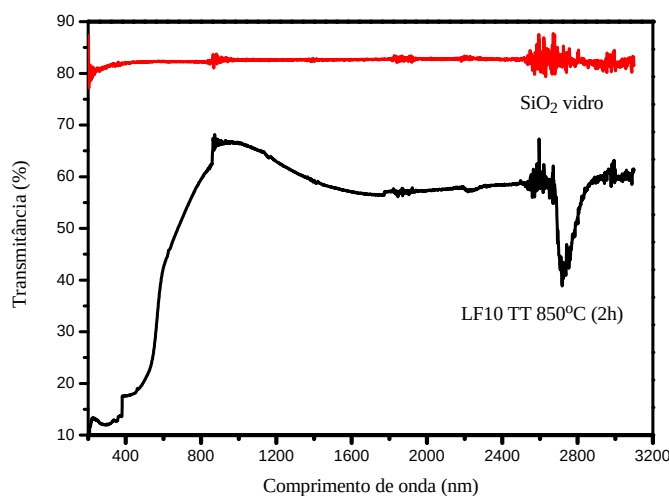


Figura 62 – Análise UV-Vis-NIR do filme LF10 (850°C, 2h) em comparação com o substrato em que foi depositado.

As duas análises óticas deste filme (UV-Vis e UV-Vis-NIR) estão em concordância sendo que, o filme é transparente entre os 900 e os 3100 nm podendo possuir propriedades óticas de elevado interesse. O pico de absorção a 2700 nm (3700 cm^{-1}) deve-se aos grupos OH eventualmente presentes no substrato do filme LF10.

4.3. Filmes de hematite

Para termo de comparação com as deposições anteriores, foram efetuadas cinco deposições em substratos equivalentes de vidro de sílica, utilizando apenas o precursor de $\text{Fe}(\text{tmhd})_3$. Nestas deposições apenas se variou a temperatura de deposição.

A análise dos filmes por difração de raios X está efetuada na figura 63, comparativamente com a posição e a intensidade relativa dos picos da hematite.

Contrariamente às deposições a 650 e 700°C que se realizaram anteriormente, onde os filmes se apresentaram amorfos, com os filmes de hematite verifica-se que o pico do plano (104), o mais intenso, aparece logo aos 500°C. O segundo pico mais intenso, do plano (110), aparece aos 650°C.

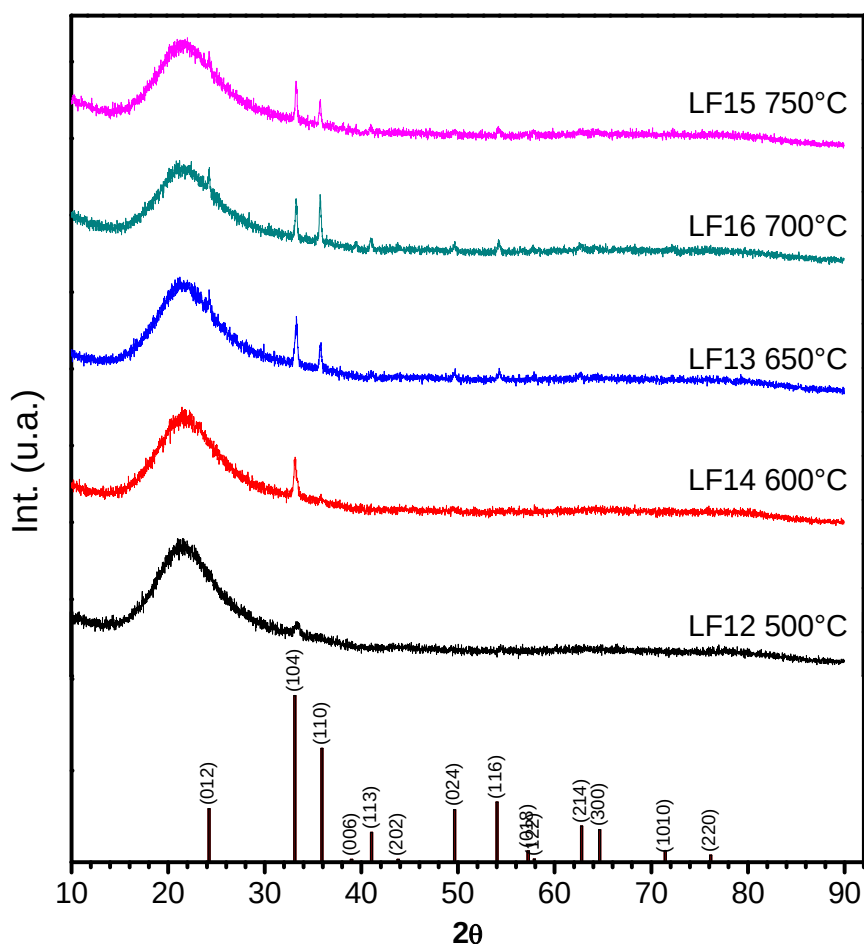


Figura 63 - Difractogramas de raios X dos filmes LF12 a LF16, onde se utilizou apenas o precursor de $\text{Fe}(\text{tmhd})_3$ e se variou a temperatura de deposição.

Os espetros de UV-Vis para os filmes LF12 a LF16 estão representados na figura 64. Verifica-se que os espetros dos filmes depositados a baixa temperatura (500 e

Capítulo 4. Resultados

600°C) é substancialmente diferente dos espectros dos filmes depositados a temperatura mais elevada (650 a 750°). Estes últimos apresentam uma transição muito mais abrupta entre a zona transparente e a zona de absorção.

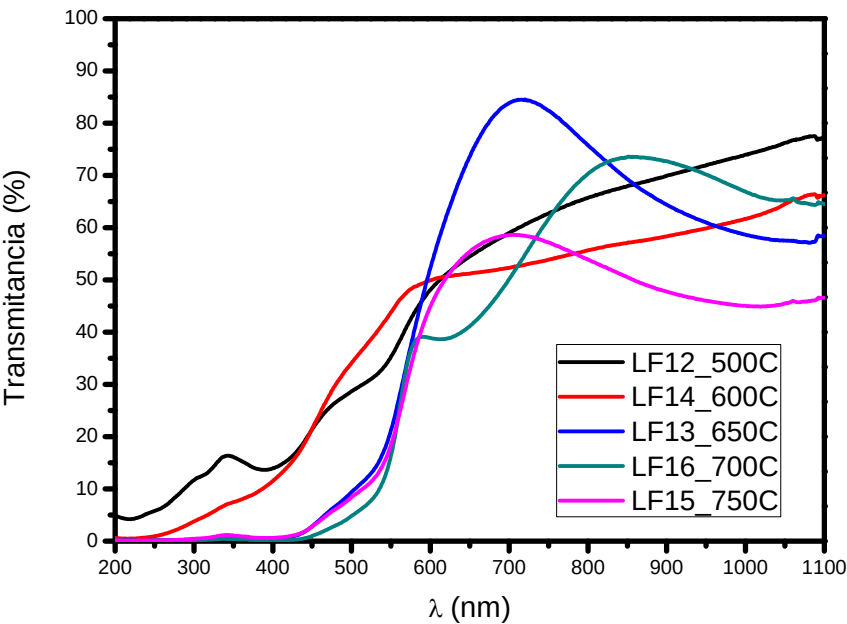


Figura 64 - Espectros UV-Vis dos filmes LF12 a LF16.

Para aprofundar este facto representaram-se os diagramas de Tauc tabela 10, permitindo obter os respetivos hiatos de banda diretos e indiretos. A variação dos hiatos de banda com a temperatura de deposição (ou tratamento térmico) está representada na figura 65, onde se incluem igualmente os valores obtidos anteriormente para os filmes de LF1, LF2 e LF10.

Tabela 10 - Representações gráficas de Tauc para obtenção dos hiatos de bandas dos filmes LF12 a LF16.

Temperatura de deposição	500	600	650	700	750
Modelo de hiato direto	 $E_g=3.754\text{ eV}$	 $E_g=3.938\text{ eV}$	 $E_g=2.585\text{ eV}$	 $E_{g1}=3.083\text{ eV}$ $E_{g2}=2.574\text{ eV}$	 $E_{g1}=3.183\text{ eV}$ $E_{g2}=2.531\text{ eV}$
Modelo de hiato indireto	 $E_{g1}=0.801\text{ eV}$	 $E_{g1}=1.120\text{ eV}$	 $E_{g1}=1.903\text{ eV}$ $E_{g2}=1.285\text{ eV}$	 $E_{g1}=1.644\text{ eV}$ $E_{g2}=1.115\text{ eV}$	 $E_{g1}=1.771\text{ eV}$ $E_{g2}=1.733\text{ eV}$

Capítulo 4. Resultados

Verifica-se que o hiato de banda direto diminui acentuadamente com o aumento da temperatura de deposição (de 3.7 eV a 500°C para 2.1 eV a 950°C), confirmando os resultados obtidos anteriormente, e representados na figura 59. Pelo contrário, os hiatos de banda indiretos são praticamente independentes da temperatura (1.73 eV para E_{g1} e 1.13 ± 0.07 eV) para E_{g2}), confirmando de novo os resultados anteriores.

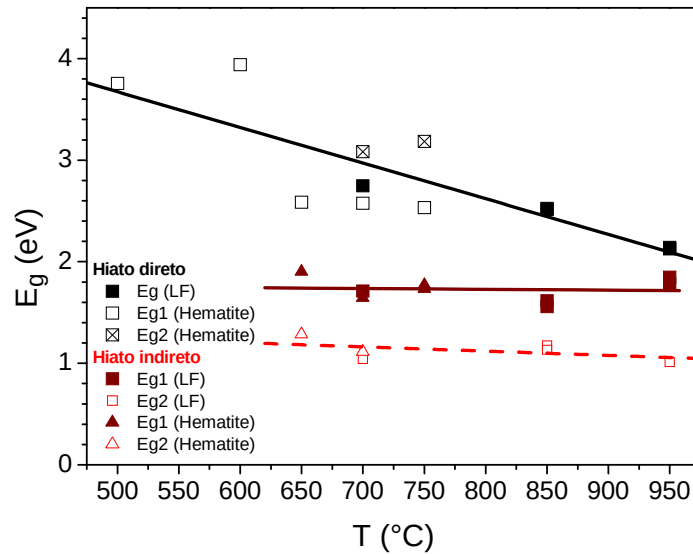


Figura 65 - Representação gráfica da variação do hiato de bandas (direto e indireto) em função da temperatura de deposição dos filmes ou de tratamento térmico.

Desta forma, a tendência verificada é para que os valores do hiato direto se aproximem dos valores do hiato indireto.

4.4. Filme LF_27

Na deposição do filme LF27 foi utilizado um novo precursor metalorgânico de $\text{Lu}(\text{tmhd})_3$ sublimado. A composição da solução de diglima foi alterada para uma razão molar $\text{Lu/Fe}=1.3$. Após a deposição do filme LF27 a 700°C (nas condições referidas no anexo 1) foram realizados diversos tratamentos térmicos entre 750°C e 1000°C . Os filmes foram caracterizados por espectroscopia UV-Vis, difração de Raios-X, SEM/EDS e foi ainda efetuada uma análise de fluorescência.

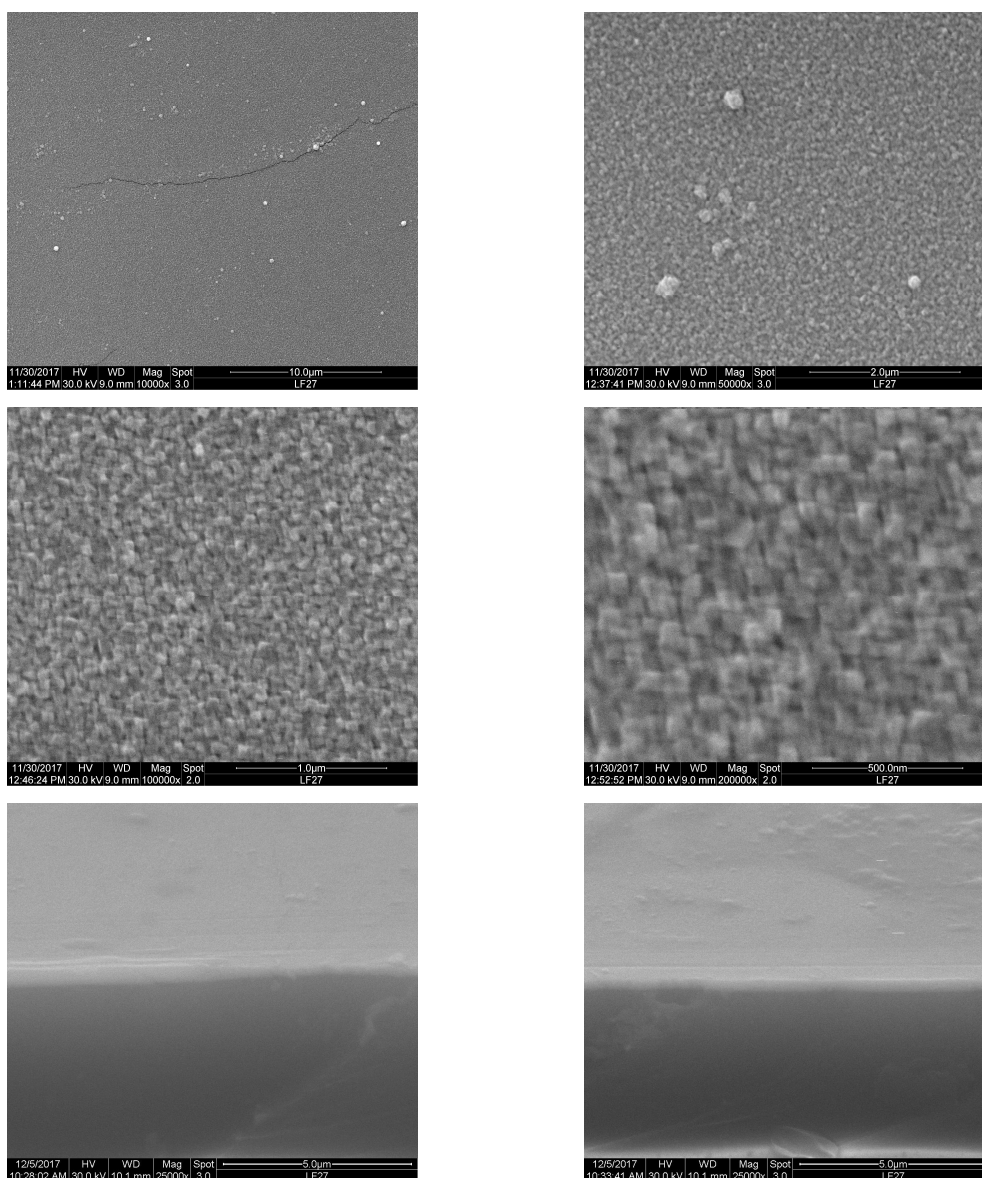


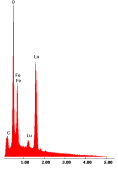
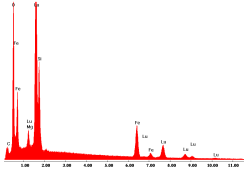
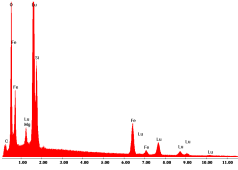
Figura 66 – Imagens de SEM da superfície e da secção transversal do filme LF27 após a deposição.

Capítulo 4. Resultados

Na figura 66 são apresentadas as imagens obtidas por SEM da superfície e da secção transversal do filme LF27 após a deposição a 700°C. A superfície apresenta algumas fissuras devido às diferenças dos coeficientes de dilatação entre o filme e o substrato. O filme apresenta um grão uniforme, que na foto de maior ampliação dá a ideia de formar estruturas cúbicas, com um tamanho médio de aresta de 63±8 nm. As fotos da secção transversal mostram que a superfície do filme é pouco rugosa, medindo-se uma espessura de 316 nm.

Para determinar a composição do filme, foram efetuadas análises de EDS com 3 energias de feixe, 5, 15 e 30 keV. Os resultados estão na tabela 11 e permitem estimar uma razão $\text{Lu/Fe}=0.64$ ou $\text{Lu}/(\text{Lu}+\text{Fe})=39\%$. Estes valores são praticamente coincidentes com a composição da fase $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ que apresenta $\text{Lu/Fe}=0.60$ e $\text{Lu}/(\text{Lu}+\text{Fe})=37.5\%$. As diferenças verificadas na quantificação usando as diferentes energias devem-se às transições utilizadas na quantificação. Para a quantificação com 5 keV usaram-se as transições de baixa energia, $\text{FeL}\alpha$ (0.705keV) e $\text{LuM}\alpha$ (1.581 keV). Para a quantificação com 15 e com 30 keV usaram-se as transições com maior energia $\text{FeK}\alpha$ (6.403 keV) e $\text{LuL}\alpha$ (7.654 keV). Parece que a energia de 15 keV provoca uma sobrestimação do teor de lutécio, provavelmente pelos valores dos fatores de correção ZAF aplicado.

Tabela 11 – Resultados de EDS do filme LF27_700C

Amostra	LF27_700C_1h					
Imagem						
	A 5keV		A 15 keV		A 30 keV	
Elemento	Wt (%)	At(%)	Wt (%)	At(%)	Wt (%)	At(%)
O	15.1	53.3	44.9	74.75	45.20	62.72
Si	-	-	16.7	15.87	44.26	34.98
Lu	56.9	18.4	27.6	4.21	6.99	0.89
Fe	28.0	28.3	10.8	5.17	3.55	1.41
Lu/Fe		0.650		0.814		0.631
Lu/(Fe+Lu) (%)		39.4 %		44.9 %		38.7 %

Capítulo 4. Resultados

Na figura 67 mostra-se a evolução dos difratogramas à medida que a temperatura de tratamento térmico vai aumentando. Os difratogramas foram analisados por refinamento de Rietveld para quantificação das fases, sendo apresentados os resultados globais na figura 69 e normalizados apenas para as fases do sistema Lu-Fe-O na figura 70.

A fase hexagonal é a primeira a formar-se no tratamento térmico a 750°C, o que é visível pelo aparecimento dos picos dos planos (004) e (002). Esta fase desaparece completamente após o tratamento térmico a 950°C.

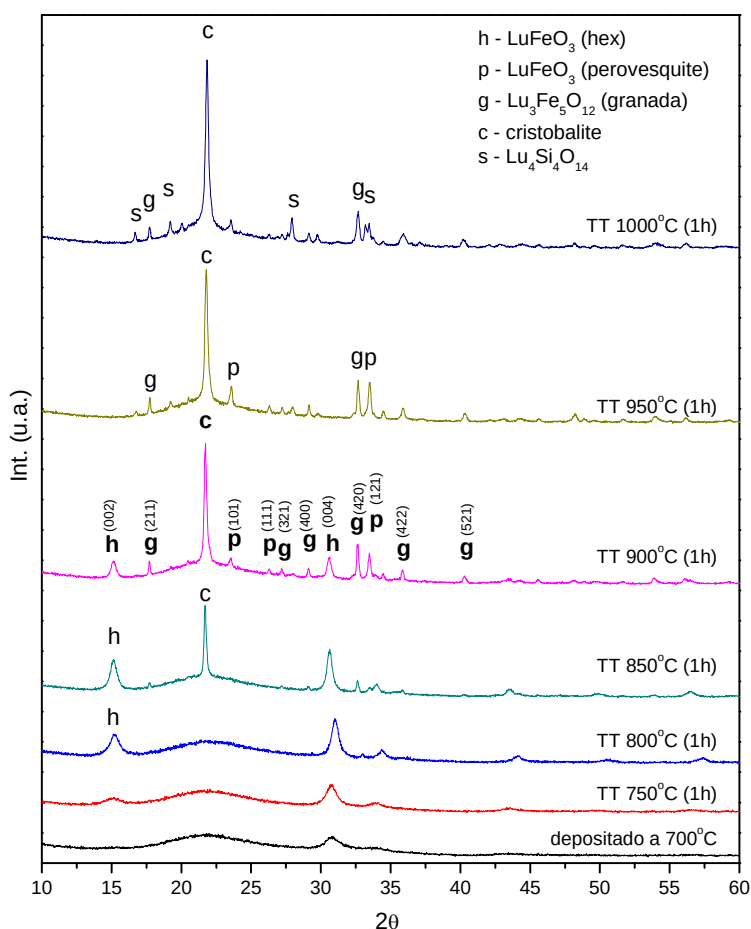


Figura 67 – Difratogramas do filme LF27 após os diferentes tratamentos térmicos

Não se deteta a presença da fase hematite o que está de acordo com o previsto pelo diagrama de fases (figura 8), tendo em consideração a composição obtida por EDS para o filme LF27. Com efeito, no diagrama de fases, a composição deste filme situa-se entre a composição da granada $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ e a composição da perovskite (e fase

Capítulo 4. Resultados

hexagonal) LuFeO_3 , pelo que será de esperar que o filme apresente um equilíbrio entre estas três fases e não apresente hematite (figura 68).

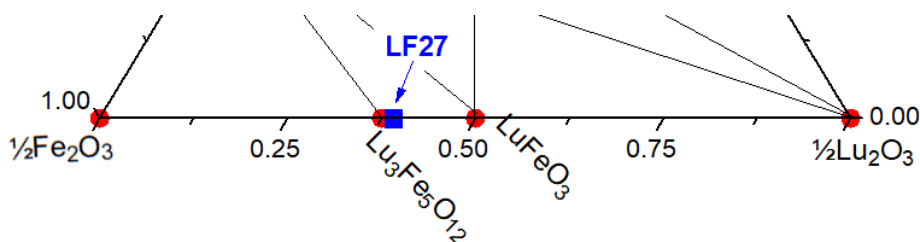


Figura 68 - Detalhe do diagrama de fases do sistema Lu-Fe-O localizando a composição do filme LF27.

Através da figura 69 podemos verificar as percentagens das diversas fases em função dos tratamentos térmicos *ex situ*. A fase hexagonal deixa de se formar a partir do tratamento térmico a 900°C e começa a formar-se nessa temperatura o $\text{Lu}_4\text{Si}_4\text{O}_{14}$. A formação desta nova fase permite-nos compreender que a 900°C começa a ocorrer a interdifusão do substrato com o filme.

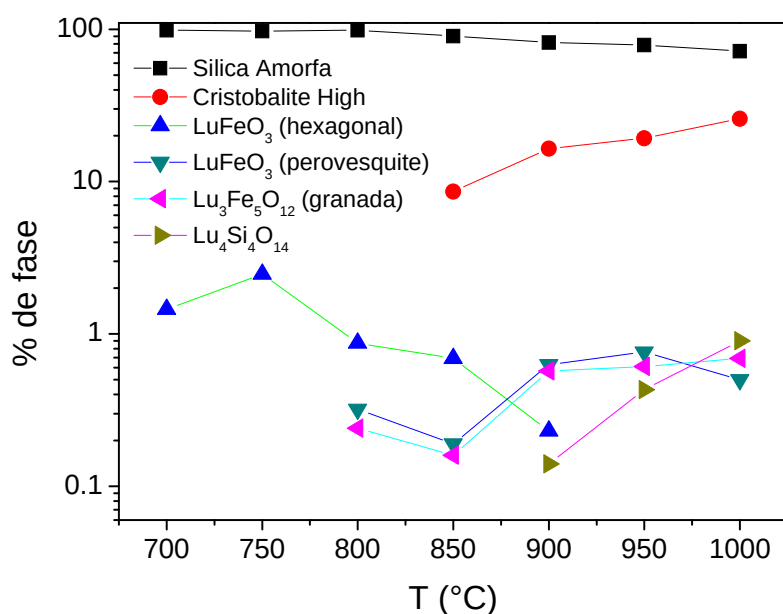


Figura 69 – Resultados do refinamento de Rietveld para os difratogramas da figura 65. Percentagem das fases em função da temperatura dos tratamentos térmicos *ex situ*.

A figura 70, onde se apresentam os resultados do refinamento normalizados para as três fases do sistema Lu-Fe-O, indica claramente o desaparecimento da fase hexagonal aos 950°C , enquanto as fases de perovskite e da granada aumentam o teor relativo. De salientar que na temperatura de 1000°C a quantidade relativa da fase de perovskite diminui, aumentando a fase de granada. Este aspeto está de acordo com a literatura que refere que a fase de granada predomina a 1200°C (37; 96).

Capítulo 4. Resultados

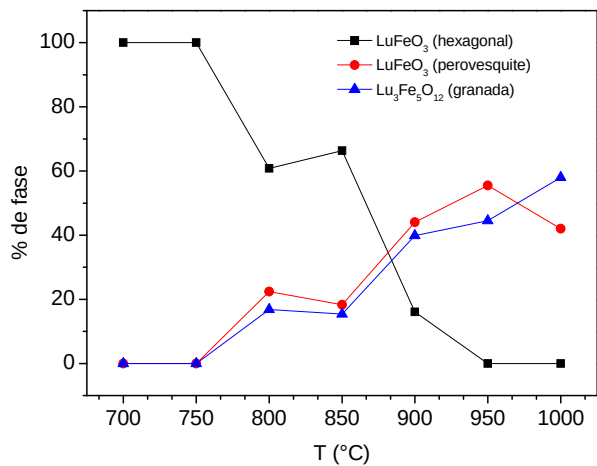
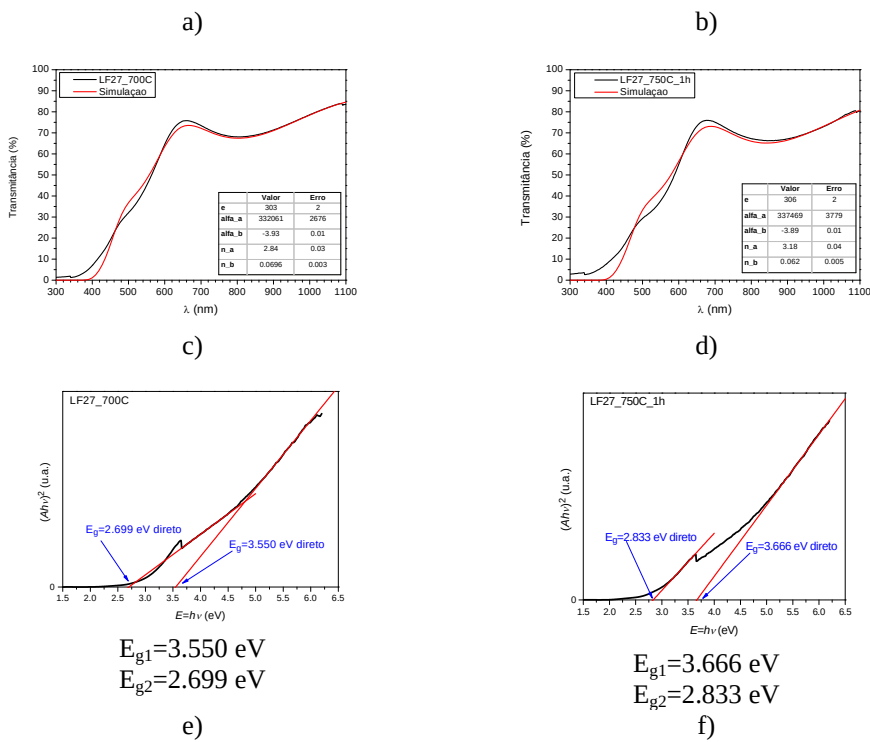


Figura 70 – Resultados normalizados da percentagem das fases Lu-Fe em função das temperaturas dos tratamentos térmicos *ex situ*.

Os espectros de transmissão, a simulação pelo modelo de *Swanepoel* e a determinação dos hiatos de bandas pelo modelo de Tauc estão representados na figura 71 para os filmes LF27_700C e LF27_750C_1h. Os resultados obtidos para a espessura do filme (303 e 306 nm) são concordantes com o valor obtido anteriormente pela imagem da secção transversal obtida em SEM (316 nm). Desta vez o modelo de *Swanepoel* é sensível aos valores do índice de refração, *n*, apesar destes serem consideravelmente inferiores ao índice de refração da hematite (figura 71).



Capítulo 4. Resultados

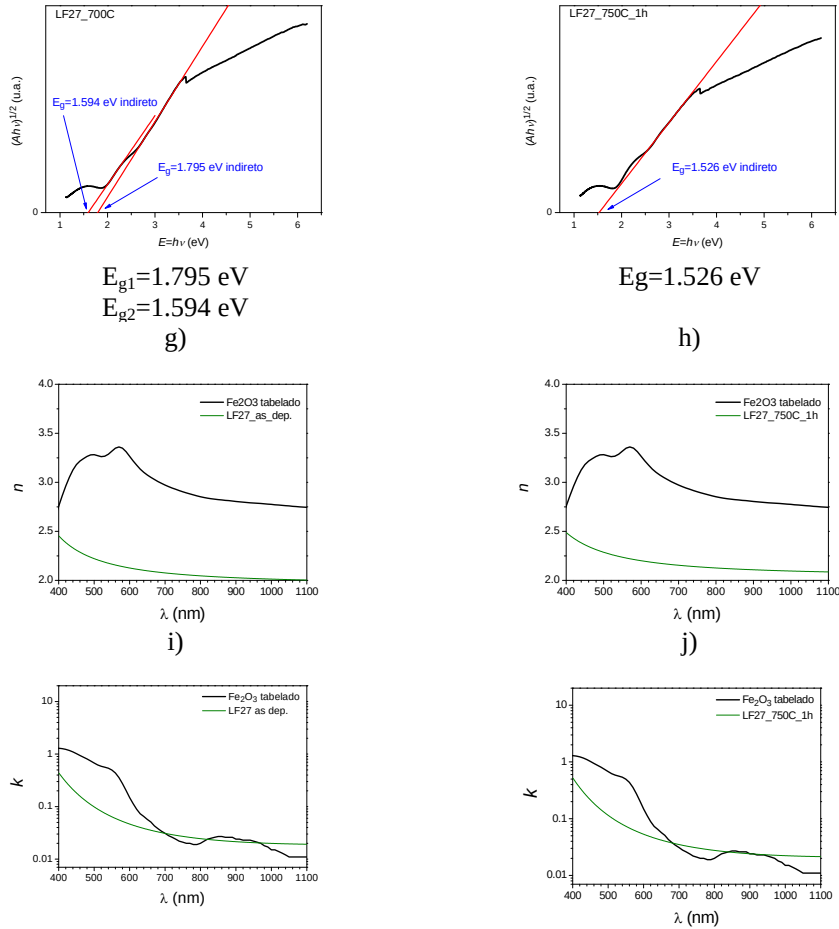


Figura 71 – Espectro de transmitância a) experimental e b) simulado usando o modelo de Swanepoel para o filme LF27 antes e após o tratamento térmico a 750°C.; determinação dos hiatos de banda: c) LF27_700C direto; d) LF27_750C direto; e) LF27_700C indireto; f) LF27_750C indireto; resultados obtidos para o índice de refração e coeficiente de extinção, k : g) LF27_700C; h) LF27_750C; i) LF27_700C; j) LF27_750C

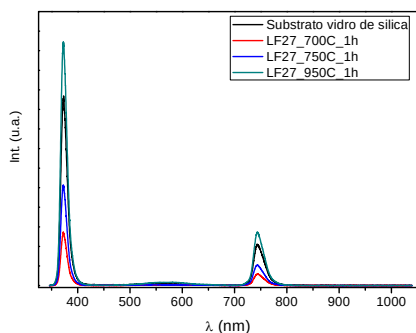
Quanto aos valores do coeficiente de extinção, k , estão de acordo com os obtidos anteriormente e com os valores da hematite, dando a ideia que a composição, temperatura ou as fases do filme não influenciam o valor de k .

4.4.1. Fluorescência

No filme LF27 foram efetuadas algumas medidas de fluorescência em modo transmissão. Na figura 72.a) e 72.b) são apresentados os resultados destes ensaios, sendo que em a) se apresenta todo o espectro adquirido (350-1100 nm), com o pico de emissão a 370 nm, e o pico de segunda ordem a 740 nm, e em b) a ampliação da zona de interesse (450-700 nm), mostrando alguma diferença entre o substrato e o filme, sobretudo para o caso do LF27_950C_1h.

Capítulo 4. Resultados

a)



b)

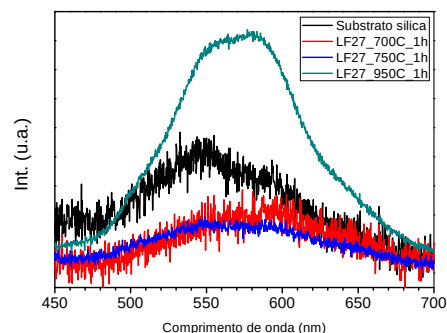


Figura 72 – Resultados da espectroscopia de fluorescência: a) Resultado compreendido entre os 350 e os 1000 nm b) Ampliação do mesmo resultado entre 450 e 700 nm.

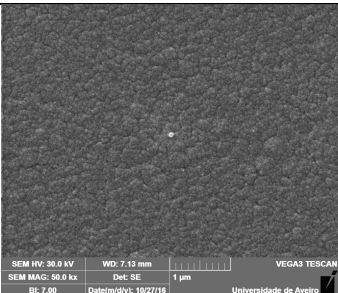
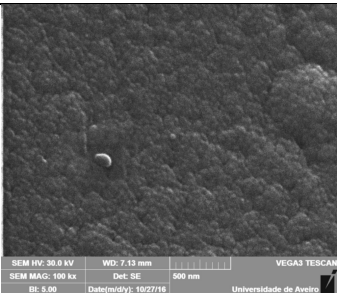
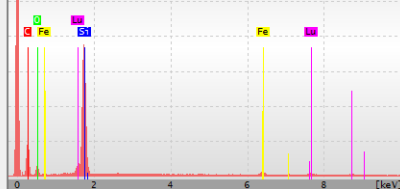
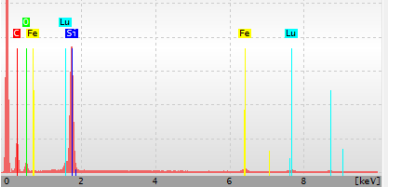
Com efeito, para este filme ocorre uma pequena fluorescência a 580 nm. De acordo com a figura 70, neste filme predominam as fases de granada e da perovskite. Dado que atualmente não existem estudos efetuados sobre fluorescência de qualquer destas fases, este poderá ser um assunto a esclarecer num futuro trabalho.

4.5. Filmes depositados por RF-Sputtering

Uma vez que se pretendia depositar filmes por sputtering sobre fibra ótica, as deposições de teste sobre substratos de vidro de sílica foram realizadas com o substrato à temperatura ambiente (RT). Posteriormente foram efetuados estudos sobre os efeitos dos tratamentos térmicos, a temperaturas compatíveis com os que seriam realizados sobre a fibra ótica.

Após a deposição do primeiro filme, foram efetuadas análises de SEM e EDS. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 12 e indicam uma composição do filme muito próxima da composição do alvo de $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ou seja, uma razão atômica $\text{Lu}/\text{Fe} = 0.60$.

Tabela 12 – Resultados de SEM e EDS do filme RLF1.

Amostra	RLF1A		RLF1B	
Imagem SEM				
Imagem EDS				
Elemento	Wt (%)	At(%)	Wt (%)	At(%)
C	57.9	70.5	57.5	69.9
O	21.4	19.6	22.4	20.5
Si	18.5	9.6	17.8	9.3
Lu	1.4	0.12	1.5	0.125
Fe	0.7	0.18	0.8	0.21
Lu/Fe		0.64		0.60
Lu/(Fe+Lu) (%)		39.0 %		37.4%

A presença de carbono deve-se à deposição de uma camada de carbono para tornar a superfície do filme condutora (modo SEM de alto vácuo). A imagem da superfície do filme revela grãos com um tamanho médio de 50 ± 7 nm, e uma superfície muito pouco rugosa.

Capítulo 4. Resultados

Para o filme RLF1B em particular, foi possível realizar uma imagem em AFM e medir a respetiva rugosidade, sendo estes resultados apresentados na figura 73. Foram obtidos os valores de $R_q(\text{RMS})=1.7 \text{ nm}$, $R_{\text{max}}(R_z)=8.9 \text{ nm}$ e $R_p=4.6 \text{ nm}$, comprovando a baixa rugosidade do filme.

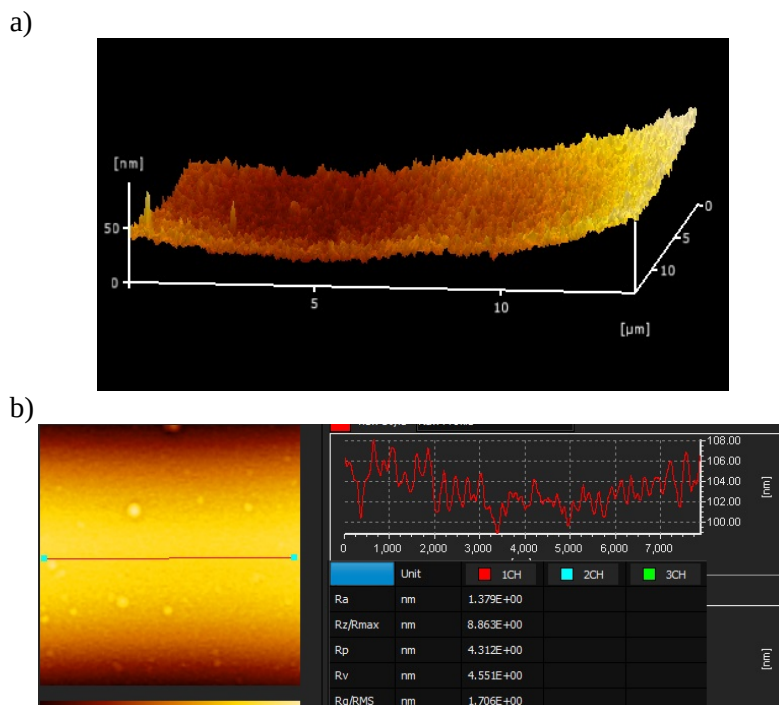


Figura 73 – Resumo dos resultados de AFM do filme RLF1B: a) microestrutura e b) parâmetros estruturais.

Na figura 74 apresentam-se os difratogramas de raios X dos filmes RLF3A com tratamentos térmicos a 800°C por diferentes tempos (1 a 4 horas), e RLF3B com tratamentos térmicos de 1 hora a diferentes temperaturas (820 a 860°C).

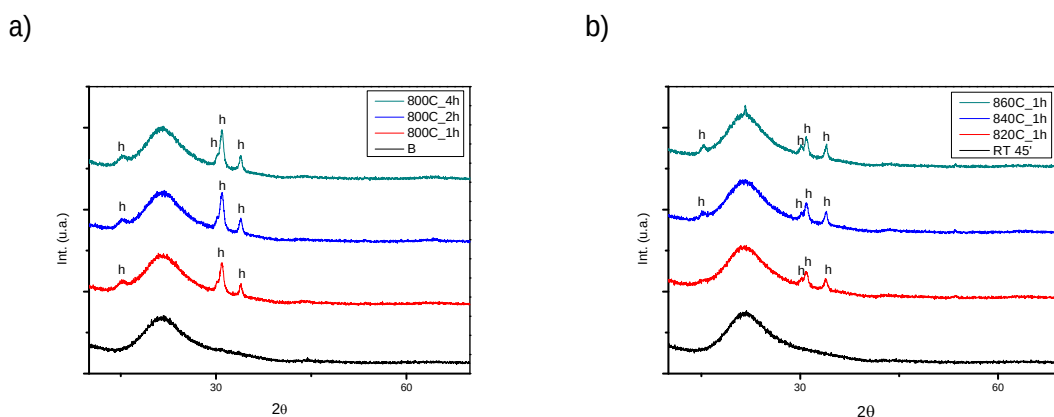


Figura 74 – Análise XRD dos filmes a) RLF3A com tratamentos térmicos a 800°C por diferentes tempos, e b) RLF3B com tratamentos térmicos de 1 hora a diferentes temperaturas.

Capítulo 4. Resultados

Verifica-se que em todos os tratamentos térmicos cristalizou apenas a fase hexagonal. Estes estudos foram limitados a estes tempos e temperaturas em virtude das limitações impostas aos tratamentos térmicos a realizar na fibra ótica.

Os espectros de transmissão e a determinação dos hiatos de bandas pelo modelo de Tauc estão representados na figura 75 para os filmes RLF3_RT_45', RLF3A_800°C_4h e RLF3B_860°C_1h.

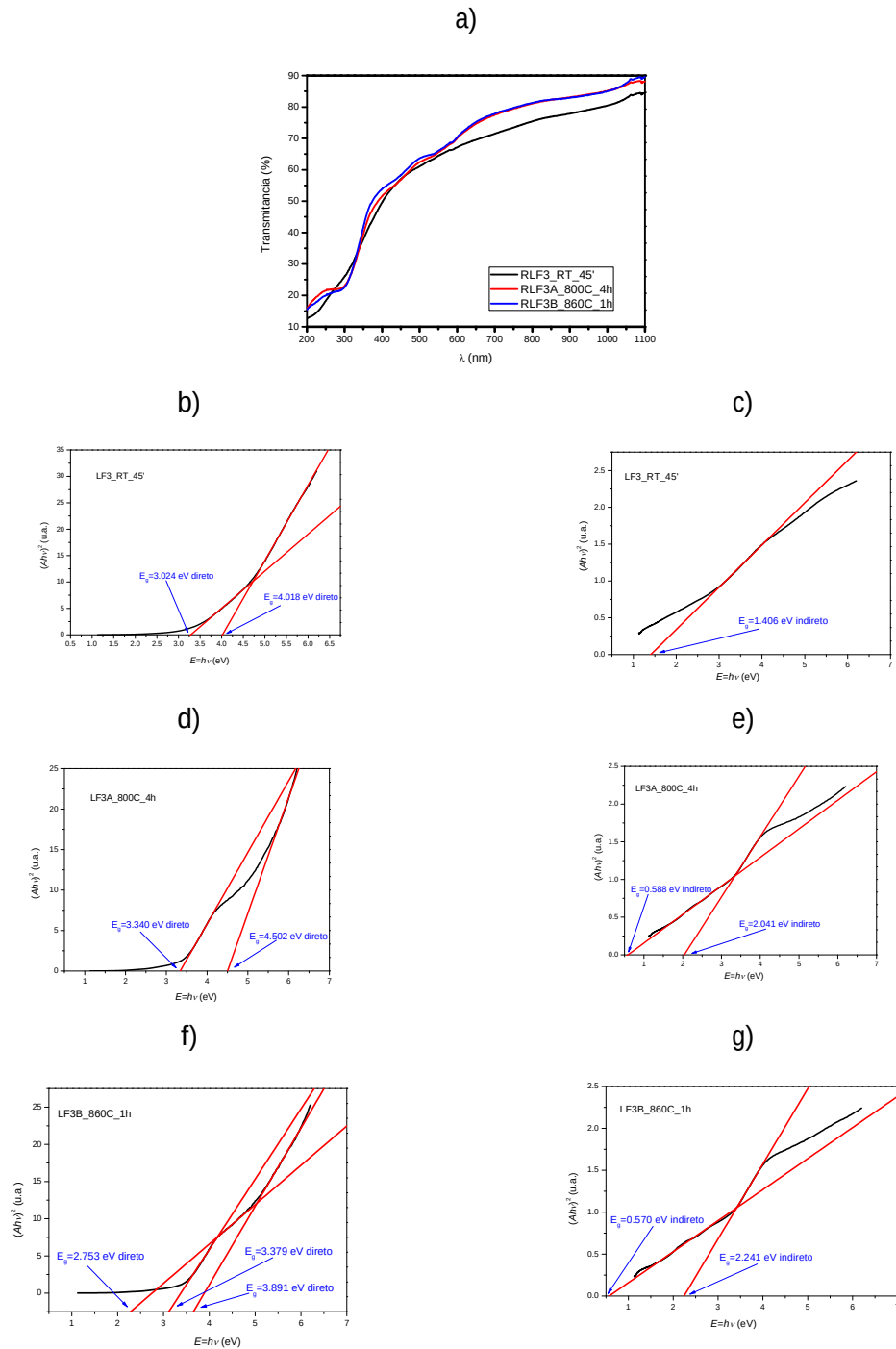


Figura 75 - Resultados de UV-Vis do filme RLF3 após a deposição e diferentes tratamentos térmicos *ex situ*.

Capítulo 4. Resultados

A aplicação do modelo de *Swanepoel* a estes espectros, não permitiu uma simulação correta. No entanto, a espessura dos filmes convergia para valores entre 200 e 220 nm.

Na figura 76 apresenta-se um gráfico com os hiatos de banda determinados para os filmes depositados por RF-*Sputtering* e por MOCVD.

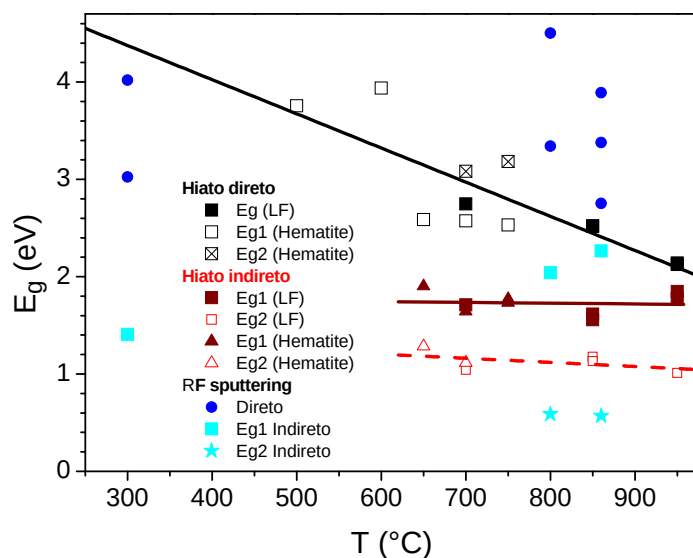


Figura 76 - Sobreposição dos hiatos de bandas determinados para os filmes depositados por RF-*Sputtering*, nos resultados dos hiatos de bandas dos filmes depositados por MOCVD.

Os filmes depositados por *RF-Magnetron Sputtering* não apresentam o mesmo tipo de dependência do hiato de bandas direto em função da temperatura de tratamento térmico. Pela análise da figura 76 verifica-se que após os tratamentos térmicos nos filmes de *Sputtering*, os valores dos hiatos de bandas direto são dispersos, não seguindo a mesma tendência dos filmes de MOCVD. No entanto, o pequeno número de filmes analisados não permite ter uma conclusão definitiva sobre esta tendência. De salientar, contudo, que nos filmes de *sputtering* apenas cristaliza a fase hexagonal, pelo menos até 850°C.

Também para compreender o efeito dos tratamentos térmicos sobre o filme depositado na fibra ótica, foram medidos os ângulos de contacto da água sobre os filmes com tratamentos térmicos a diferentes temperaturas e tempos, conforme se apresenta na figura 77 e tabela 13.

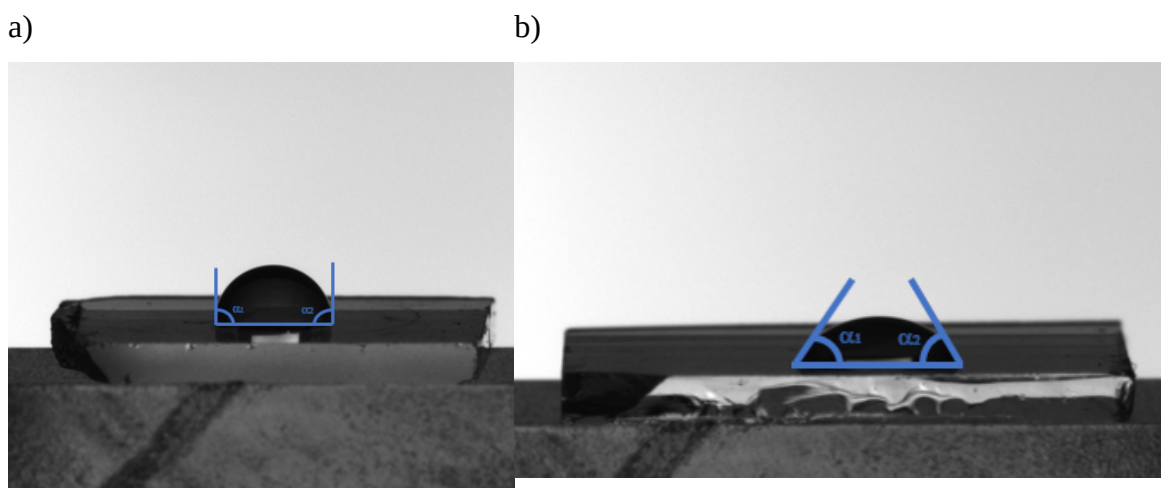


Figura 77 - Análise ao ângulo de contacto do filme RLF3A (800°C, 4h) (a) e do filme RLF4B (RT) (b).

Os resultados da tabela 13 indicam claramente que o filme sem tratamento térmico apresenta caráter hidrofílico, mas os tratamentos térmicos tornam os filmes hidrofóbicos, em particular o de 800°C por 4 horas, onde o ângulo de contacto se aproxima dos 92°.

Tabela 13 – Resultados dos ângulos de contacto de alguns filmes.

Ref. ^a do filme	T (°C)	t (min)	α_1	α_2
RLF4B	RT	45	39.978	39.571
RLF4A	750	60	53.424	53.746
RLF3A	800	240	92.220	92.235
RLF3B	860	60	60.662	60.434

Para terminar o estudo do efeito do tratamento térmico foi medida a fluorescência dos filmes RLF4, figura 78, sendo visível o aparecimento de uma pequena fluorescência a 580 nm nos tratamentos térmicos a 760 e 860°C por 1 hora.

Capítulo 4. Resultados

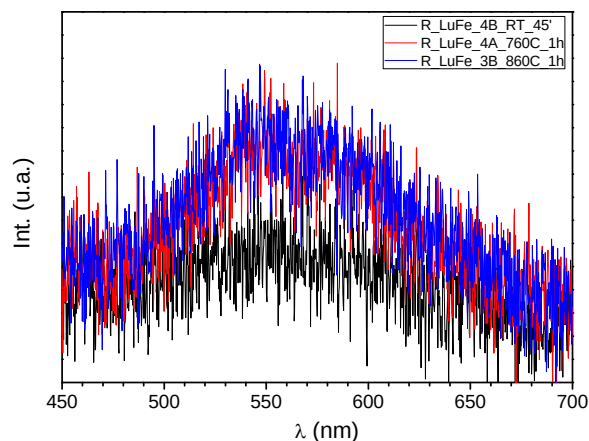


Figura 78 – Efeito dos tratamentos térmicos na fluorescência dos filmes depositados por RF-Sputtering.

Neste filme, assim como referido no filme LF27, a fluorescência ocorre aos 580 nm não podendo ser relacionado com os resultados do outro filme porque estes filmes só cristalizaram a fase hexagonal após os tratamentos térmicos. Este é um assunto interessante a esclarecer num futuro trabalho.

4.6. Estudo da sensibilidade do filme fino depositado em LPG

Os filmes foram depositados à temperatura ambiente no LPG, por *RF-Magnetron Sputtering* e o estudo da sua sensibilidade foi realizado à temperatura ambiente.

Na figura 79 verifica-se que o LPG/Lu-Fe-O com diferentes tratamentos térmicos, apresenta diferentes respostas ao meio circundante, em particular a água. Para determinar a sensibilidade do LPG/Lu-Fe-O ao índice de refração do meio circundante, determinou-se o comprimento de onda mínimo de ressonância ótica e construiu-se um gráfico deste comprimento de onda em função do índice de refração. Para o efeito utilizaram-se soluções de sacarose com diferentes concentrações.

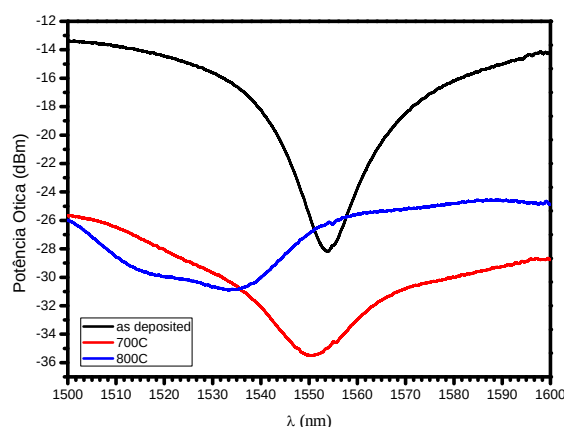


Figura 79 – Resposta do biossensor ao meio circundante (água) com a variação da temperatura de tratamento térmico.

A figura 80 representa a sensibilidade do LPG/Lu-Fe-O(RT) ao índice de refração das soluções de sacarose, obtendo-se um valor de -59.4 nm/R.I.U. Este valor é 16.7% superior aos valores de referência da literatura (-50.9 nm/R.I.U.) para uma fibra LPG sem filme depositado.

A figura 81 representa a sensibilidade do LPG/Lu-Fe-O(700°C) verificando-se uma sensibilidade de apenas -6.7 nm/R.I.U. Esta diminuição acentuada da sensibilidade poderá estar relacionada com o carácter hidrofóbico do filme.

Em contraste com estes resultados o LPG/Lu-Fe-O(800°C), figura 82, não apresenta sensibilidade à variação do índice de refração, muito provavelmente porque o filme apresentava uma nítida degradação sendo possível que o próprio LPG tenha sido afetado pelo tratamento térmico.

Capítulo 4. Resultados

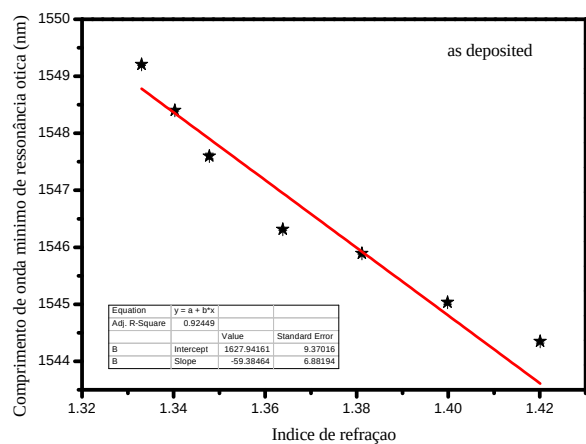


Figura 80 – Representação da sensibilidade do filme (depositado à temperatura ambiente) ao índice de refração das soluções de sacarose.

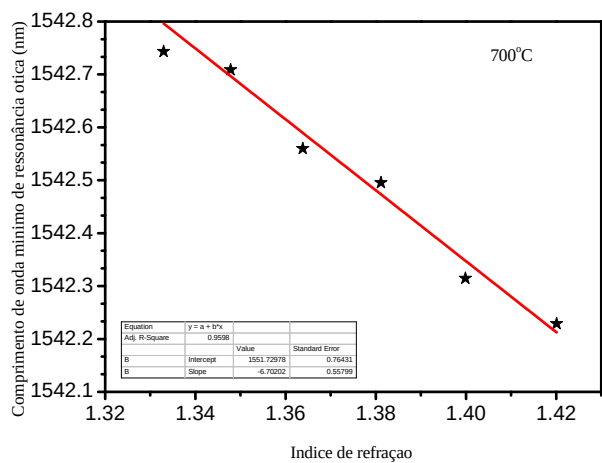


Figura 81 – Representação da sensibilidade do filme (após o tratamento térmico a 700°C) em relação ao índice de refração das concentrações de sacarose.

Capítulo 4. Resultados

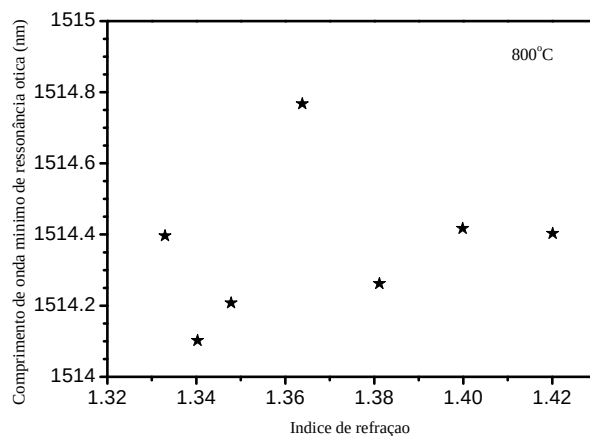


Figura 82 - Representação da sensibilidade do filme (após o tratamento térmico a 800°C) em relação ao índice de refração para as concentrações de sacarose.

Devido às propriedades óticas obtidas nestes filmes finos, a continuação deste estudo teria imenso interesse para eventuais novas aplicações no domínio de investigação biomédica.

Capítulo 5.

Conclusões e trabalho futuro

Capítulo 5. Conclusões e trabalho futuro

Este trabalho centrou-se nos seguintes objetivos principais:

- depositar filmes finos do sistema Lu-Fe-O em substratos de vidro de sílica, por MOCVD e por RF *sputtering*;
- estudar a cristalização das fases do sistema Lu-Fe-O em função da temperatura de deposição e das temperaturas de tratamentos térmicos *ex situ*;
- investigar as propriedades magnéticas e óticas dos filmes depositados;
- depositar filmes finos de Lu-Fe-O em fibra ótica funcionalizada (LPG) e testar a sensibilidade deste sensor ao índice de refração do meio envolvente.

Para a realização deste trabalho foi montado um reator de MOCVD assistido por aerossol, tendo sido realizados alguns testes para determinar as suas potencialidades e compreender as suas limitações. Para minimizar os custos da montagem, foi adquirido um sistema de indução de 1 kW, baseado em MOSFETS. Este sistema revelou um forte sobreaquecimento dos condensadores o que limitou a temperatura máxima de deposição aos 700°C.

Paralelamente, foi completada a montagem de um sistema de deposição por RF *magnetron sputtering*, nas instalações do INESC-TEC da FCUP.

A execução deste trabalho iniciou-se com a preparação dos precursores metalorgânicos de Lu(tmhd)₃ e Fe(tmhd)₃, (tmhd=2,2,6,6,-tetrametil-3,5-heptanodiona), e com a síntese de um alvo de Lu₃Fe₅O₁₂. A qualidade do Lu(tmhd)₃ revelou-se determinante para a obtenção de reprodutibilidade nas composições dos filmes depositados por MOCVD. A melhor qualidade foi obtida partindo do Lu(NO₃)₃·6H₂O e posterior purificação do Lu(tmhd)₃ por recristalização seguida de sublimação.

Os filmes depositados por MOCVD até 700°C apresentaram-se amorfos. Os tratamentos térmicos *ex situ*, de 750 a 1000°C, permitiram a cristalização do filme nas várias fases deste sistema, em função da composição destes e da temperatura de tratamento térmico: granada, perovskite, hexagonal ou hematite.

Para razões molares no filme de Lu/Fe≈0.25 e para temperaturas de tratamento térmico entre 800 e 900°C predominam a hematite e a fase hexagonal; ao aumentar a temperatura de tratamento térmico a fase hexagonal desaparece, predominando a hematite, a granada e a perovskite.

Para razões molares Lu/Fe≈0.60, próximas da composição da granada, predomina a fase hexagonal até 900°C, sem vestígios da hematite; a granada e a fase da perovskite predominam para temperaturas superiores a 950°C. No entanto, para estas

Capítulo 5. Conclusões e trabalho futuro

temperaturas mais elevadas, verifica-se o aparecimento da fase $\text{Lu}_4\text{Si}_4\text{O}_{14}$, resultante da interdifusão entre os elementos do filme e do substrato.

A análise por SEM dos filmes revelou um tamanho de grão de aproximadamente 60 nm para os filmes de *sputtering*, e de 63 a 350 nm para os filmes de MOCVD. Estes tamanhos de grão estão correlacionados com as respectivas temperaturas de deposição e com a quantidade relativa de Lu no filme.

De acordo com a literatura, os filmes de hematite possuem hiatos de banda diretos e indiretos. Pela análise dos espectros de transmitância UV-Vis-NIR determinaram-se os hiatos de banda direto e indireto dos diversos filmes depositados por MOCVD, e sujeitos a tratamentos térmicos. Conclui-se que o aumento da temperatura de tratamento térmico provoca a diminuição do hiato de banda direto, de cerca de 3.65 eV em filmes depositados a 500°C, para 2.0 eV para filmes com tratamento térmico a 950°C. No entanto, os hiatos de banda indiretos (≈ 1.7 e 1.1 eV) não parecem ser afetados pelas temperaturas de tratamento térmico. O segundo hiato de banda indireto deverá estar ligado à energia do fonão.

A espessura dos filmes foi obtida utilizando o modelo de *Swanepoel*, obtendo-se valores entre 280 e 316 nm para as deposições por MOCVD durante 1 hora. Estes valores foram confirmados por medidas em SEM da secção transversal do filme. Para os filmes depositados por *sputtering* durante 45 minutos obtiveram-se espessuras de 200 a 220 nm.

O modelo de *Swanepoel* revelou-se pouco adequado (baixa sensibilidade) à determinação do índice de refração dos filmes, n , tendo-se obtido valores tipicamente inferiores aos tabelados para a hematite. No entanto os coeficientes de extinção obtidos, k , estão de acordo com os publicados para a hematite.

Os estudos da transmitância na região do NIR indicaram que os filmes são transparentes até aos 3100 nm ($\approx 3200 \text{ cm}^{-1}$), a partir do qual se verifica absorção devido ao substrato.

As medidas de magnetização realizadas à temperatura ambiente (300 K) no filme LF2 permitiram concluir que este filme possui um ciclo de histerese ferromagnético bem definido sem *exchanged bias*. Este ciclo de histerese é maioritariamente justificado pela presença da fase da granada neste filme, e apresenta $H_c = 85 \text{ Oe}$, $M_s = 3.98 \text{ emu/g}$ e $M_r = 2.1 \text{ emu/g}$. A literatura reporta 14 emu/g como a magnetização de saturação da granada, o que permite concluir que este filme possui

Capítulo 5. Conclusões e trabalho futuro

28% mássico de granada e que está de acordo com o valor calculado pelo refinamento de Rietveld (29%).

Previamente à deposição de filmes por *sputtering* em fibra ótica foi necessário testar as deposições em substratos de vidro de sílica à temperatura ambiente. Os filmes depositados por *sputtering* apresentaram-se amorfos e com composição semelhante à composição do alvo de $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Lu/Fe}=0.60$). A análise de AFM do filme RLF1B comprovou a baixa rugosidade do filme. Os tratamentos térmicos a 800°C por diferentes tempos (1 a 4 horas) e a diferentes temperaturas (820 a 860°C) revelaram a cristalização da fase hexagonal.

Pela técnica da gota de água, mediram-se os ângulos de contacto, verificando-se que os filmes depositados por *sputtering* à temperatura ambiente apresentavam carácter hidrofílico, mas os tratamentos térmicos a 800°C alteravam o comportamento para hidrofóbico.

A medição da sensibilidade de uma fibra LPG (na qual foi depositada por *sputtering*, à temperatura ambiente, um filme fino de Lu-Fe-O), ao índice de refração de soluções de sacarose, forneceu um valor de -59.4 nm/R.I.U. . Este valor é 16.7% superior aos valores de referência da literatura (-50.9 nm/R.I.U.) para uma fibra LPG sem filme depositado. No entanto, quando foi aplicado o tratamento térmico a 700°C à fibra LPG com o filme depositado, verificou-se uma sensibilidade de apenas -6.7 nm/R.I.U. , devido ao carácter hidrofóbico do filme.

Este trabalho permitiu definir uma série de questões que constituem sugestões para um trabalho futuro:

- A necessidade de depositar a temperaturas mais elevadas (até 900°C) leva à substituição do sistema de indução do reator de MOCVD, para resolver o problema de sobreaquecimento dos condensadores; este problema já foi parcialmente resolvido com a aquisição de um sistema com mais condensadores e com potência até 2 kW, mas ainda não foi testado neste trabalho.

- O estudo de tratamentos térmicos em atmosferas controladas, com menores pressões parciais de oxigénio, poderá permitir a obtenção da fase LuFe_2O_4 , ou desta fase em equilíbrio/intercrescimento com o FeO, podendo resultar em propriedades magnetoelétricas; para a deposição desta fase será ainda necessário utilizar substratos que permitam o crescimento epitaxial, como o Al_2O_3 (001) ou o YSZ(111);

Capítulo 5. Conclusões e trabalho futuro

- A obtenção da fase de granada pura será um estudo muito interessante, mas que devido às elevadas temperaturas necessárias para a sua obtenção em substratos de vidro de sílica ($>1100^{\circ}\text{C}$) poderá conduzir à necessidade de usar substratos que permitam um crescimento epitaxial a mais baixa temperatura, por exemplo $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (GGG); após a obtenção da granada num filme fino será muito interessante estudar as suas propriedades magnetoópticas;

- A deposição de composições mais complexas, $(\text{RE},\text{Lu})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, em que se usam outras terras raras ($\text{RE} = \text{Gd-Yb}$ ou Bi) poderá permitir compreender como as propriedades variam em função dos raios iónicos;

- Para além da caracterização por XRD, será importante também caracterizar os filmes por outras técnicas como a espectroscopia Raman ou *Mössbauer* e XPS permitindo quantificar os estados de oxidação do Fe;

- O estudo dos ângulos de contacto entre a água (ou outros fluidos como os biológicos, outros solventes) e os filmes deverá ser aprofundado;

- A fluorescência das fases do sistema Lu-Fe-O será um assunto a aprofundar, com medidas em equipamentos dedicados para o efeito.

Capítulo 6.

Bibliografía

Capítulo 6. Bibliografia

Referências Bibliográficas

1. Azough, F., Freer, R., Thrall M., Cernik, R., Tuna, F., Collison, D. (2010) *Journal of the European Ceramic Society*, **30** (3), pp. 727-736.
2. Ravez, J., Abrahams, S.C., de Pape, R. (1989) *Journal of Applied Physics*, **65** (10), pp. 3987-3990.
3. Zhu, L.P., Deng, H.M., Sun, L., Yang, J., Yang, P.X., Chu, J.H. (2014) *Ceramics International*, **40** (1), pp. 1171-1175.
4. Scott, J.F. (2007) *Nature Materials*, **6** (4), pp. 256-257.
5. Scott, J.F., Paz de Araújo, C.A. (1989) *Science*, **246** (4936), pp. 1400-1405.
6. Béa, H., Gajek, M., Bibes, M., Barthélémy, A. (2008) *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20** (43).
7. Grinberg, I., West, D.V., Torres, M., Gou, G., Stein, D.M., Wu, L., Chen, G., Gallo, E.M., Akbashev, A.R., Davies, P.K., Spanier, J.E., Rappe, A.M. (2013) *Nature*, **503**, pp. 509-513.
8. Palkar, V.R., John, J., Pinto, R. (2002) *Applied Physics Letters*, **80** (9), pp. 1628-1630.
9. Hill, N. A. (2000) *Journal of Physical Chemistry B*, **104** (29), pp. 6694-6709.
10. S. Elliot. (1998) *The Physics and Chemistry of Solids*. s.l. : Wiley, pp. 537-639.
11. Wohlfarth, E.P. (1980) *Ferromagnetic materials: A handbook on the properties of magnetically ordered substances*. s.l. : Elsevier, Vol. 2.
12. Blundell, Stephen. *Magnetism in Condensed Matter*. s.l. : Oxford University Press, 2001. pp. 4-7. ISBN 0-19-850592-2.
13. Ujma, Z., Handerek, J. (1981) *Ferroelectrics*, **33** (1), pp. 37-42.
14. Martin L.W., Crae S.P., Chu Y-H, Holcomb M.B., Gajek M., Huijben M., Yang C-H, Balke N., Ramesh R. (2008) *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20** (434220), pp. 1-13.
15. Béa H., Gajek M., Bibes M., Barthélémy A. (2008) *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20** (434221), pp. 1-11.
16. Fiebig, M., Lottermoser, T., Meier, D., Trassin, M. (2016) *Nature Reviews Materials*, **1** (16046), pp. 1-14.
17. Eerenstein, W., Mathur, N.D., Scott, J.F. (2006) *Nature*, **442** (17), pp. 759-765.
18. Kwei, G. H., Lawson, A.C., Billinge, S.J.L., Cheong, S.W. (1993) *The Journal of Physical Chemistry*, **10** (97), pp. 2368-2377.
19. Chen, Wei-tin. (2009) *Synthesis, Structural and Property Studies of Bismuth Containing Perovskites*. s.l. : School of Chemistry, University of Edinburgh.
20. Green, M.A., Ho-Baillie, A., Snaith, H.J. (2014) *Nature Photonics*, **8** (7), pp. 506-514.
21. Barbosa, D. A. B. (2011) *Síntese e Caracterização Vibracional de Perovskitas Complexas*. São Luís : Universidade Federal do Maranhão, Centro de Ciências Exatas e Tecnologia pp. 3-11.

Capítulo 6. Bibliografía

22. Goldschmidt, V.M. (1926) *Die Naturwissenschaften*, **21**, pp. 477-485.
23. Kumar M.S.V., agashio K., Hibiya T., Kuribayashi K. (2008) *Journal of American Ceramic Society*, **91** (3), pp. 806-812.
24. Wang W., Gai Z., Chi M., Fowlkes J. D., Yi J., Zhu L., Cheng X., Keavney D. J., Snijders P. C., Ward T. Z. (2012) *Physical Review B*, **85**, pp. 1-6.
25. Qin Y., Liu X.Q., Wu Y., Chen X. M. (2013) *Journal of the American Ceramic Society*, **96**, pp. 2506-2509.
26. Went, J.J., Rathenau, G.W., Gorter, E.W., & van Oosterhout, G.W. (1952) *Physical Review*, **86** (3), p. 424.
27. Xu, X., Wang, W. (2014) *Modern Physics Letters B*, **28** (21), doi: 10.1142/S0217984914300087.
28. Suresh, P., Laxmi K.V., Kumar P.S.A. (2016) s.l.: *International Conference on Condensed Matter and Applied Physics*.
29. Disseler S., Borchers J., Brooks C., Mundy J., Moyer J., Hillsberry D., Thies E., Tenne D., Heron J., Holtz M., Clarkson J., Stiehl G., Schiffer P., Muller D., Schlom D., Ratcliff W. (2015) *Physical Review Letters*, **114**.
30. Wang W., Zhao J., Wang W., Gai Z., Balke N., Chi M., Lee H. N., Tian W., Zhu L., Cheng X., Keavney D. J., Yi J., Ward T. Z., Snijders P. C., Christen H. M., Wu W., Shen J., Xu X. (2013) *Physical Review Letters*, **110** (23), doi: 10.1103/PhysRevLett.110.237601.
31. Nur-E-Alam M., Vasiliev M., Alameh K., Kotov V., Demidov V., Balabanov D. (2015) *Journal of Nanomaterials* (182691), doi: 10.1155/2015/182691.
32. Fong, D.D., Stephenson, G.B., Streiffer, S.K., Eastman, J.A., Auciello O., Fuoss, P.H., Thompson, C. (2014) *Science*, **304** (5677), pp. 1650-1653.
33. Zhou, Z., Guo, L., Yang, H., Liu, Q., Ye, F. (2014) *Journal of Alloys and Compounds*, **583**, pp. 21-31.
34. Chowdhury U., Goswami S., Bhattacharya D., Ghosh J., Basu S., Neogi S. (2014) *Applied Physics Letters*, **105** (052911), doi: 10.1063/1.4892664.
35. Suresh, P., Laxmi, K.V., Kumar, P.S.A. (2016) *American Institute of Physics*, **1728**.
36. Magome, E., Moriyoshi, C., Kuroiwa, Y., Masuno, A., Inoue, H. (2010) *Japanese Journal of Applied Physics*, **49** (09ME06), doi: 10.1143/JJAP.49.09ME06.
37. Sekine, T., Katsura (1976) *Journal of Solid State Chemistry*, **17** (1-2), pp. 49-54.
38. Yamada Y., Nohdo S., Ikeda N. (1997) *Journal of the Physical Society of Japan*, **66** (12), pp. 3733-3736.
39. Kimizuka, N., Takayama, E. (1981) *Journal of Solid State Chemistry*, **40** (1), pp. 109-116.
40. Ikeda, N., Ohsumi, H., Ohwada, K., Ishii, K., Inami, T., Kakurai, K., Kitô, H. (2005) *Nature*, **436** (7054), pp. 1136-1138.

Capítulo 6. Bibliografía

41. M., Alam (2012) *High performance magneto-optic garnet materials for integrated optics and photonics*. s.l. : Edith Cowan University.
42. Buhrer, C.F. (1969), *Journal of Applied Physics*, **40** (11), pp. 4500-4502.
43. Manimuthu P., Mariam J.G. M. N., Murugaraj R., Venkateswaran C. (2014) *Physics Letters A*, **378**, pp. 1402-1406.
44. Hansen, P., Krumme, J.P. (1984) *Thin Solid Films*, **114** (1-2), pp. 69-107.
45. F., Sayetat. (1986) *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **58** (3-4), pp. 334-336.
46. Nistor, J. (2006) *Development of Magnetic Field Sensors Using Bismuth - Substituted Garnets Thin Films with In-Plane Magnetization*. University of Maryland, Ph.D. Thesis.
47. Figueiro, S.D., Mallmann, E.J.J., Góes, J.C., Ricardo, N.M.P.S., Denardin, J.C., Sombra, A.S.B., Fachine, P.B.A. (2010) *Express Polymer Letters*, **4** (12), pp. 790-797.
48. Mallmann, E.J.J., Goes, J.C., Figueiró, S.D., Ricardo, N.M.P.S., Denardin, J.C., Sombra, A.S.B., Maia, F.J.N., Mazzeto, S.E., Fachine, P.B.A. (2011) *Express Polymer Letters*, **5** (12), pp. 1041-1049.
49. Wang, W. (2013) *Growth and Characterization of Hexagonal Lu-Fe-O Multiferroic Thin Films*. University of Tennessee, PhD Thesis.
50. Nagata, T. (2018) *Materials Science & Engineering International Journal*, **2** (2), pp. 34-37.
51. Mundy J. A., Brooks C.M., Holtz M. E., Moyer, J.A. (2016), *Nature*, **537**, pp. 523-527.
52. Jubb, A.M., Allen, H.C. (2010) *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2** (10), pp. 2804-2812.
53. Al-Kuhaili M.F., Saleem M., Durrani S.M.A. (2012) *Journal of Alloys and Compounds*, **521**, pp. 178-182.
54. Aronniemi M., Lanhtinen J., Hautajarvi P. (2004) *Surface and interface analysis*, **36**, pp. 1004-1006.
55. Wright, J.P., Bell, A.M.T., Attfield, J.P. (2000), *Solid State Sciences*, **2** (8), pp. 747-753.
56. Sorescu, M., Diamandescu, L., Tarabasanu-Mihaila, D., Teodorescu, V.S., Howard, B.H. (2004) *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **65** (5), pp. 1021-1029.
57. Ketteler, G., Weiss, W., Ranke, W., Schlogl, R. (2001) *Physical Chemistry Chemical Physics*, **3** (6), pp. 1114-1122.
58. Fabrichnaya, O.B., Saxena, S.K., Richet, P., Westrum, E.F. (2004) *Thermodynamic Data, Models and Phase Diagrams in Multicomponent Oxide Systems*. s.l. : Springer, Berlin, Heidelberg, p. 138.
59. Hoffman, R.L., Norris, B.J., Wager, J.F. (2003) *Applied Physics Letters*, **82** (5), pp. 733-735.
60. Ramesh, R., Spaldin, N.A. (2009), *Nanoscience and Technology*, **6**, pp. 20-28. doi: 10.1142/9789814287005_0003
61. Niklasson, G.A., Granqvist, C.G. (2007) *Journal of Materials Chemistry*, **17** (2), pp. 127-156.

Capítulo 6. Bibliografia

62. Natsume, Y., Sakata, H. (2000) *Thin Solid Films*, **372** (1-2), pp. 30-36.
63. Crowell, J.E. (2003) *Journal of Vacuum Science and Technology A*, **21** (5), pp. S88-S95.
64. Singh, R.K., Narayan, J. (1990) *Physical Review B*, **41** (13), pp. 8843-8859.
65. Sato, H., Minami, T., Takata, S., Yamada, T. (1993) *Thin Solid Films*, **236** (1-2), pp. 27-31.
66. Hampden-Smith, M.J., Kudas, T.T. (1995) *Chemical Vapor Deposition*, **1** (1), pp. 8-20.
67. Wasa, K., Kanno, I., Kotera, H. (2012) *Handbook of Sputter Deposition Technology*. s.l. : William Andrew.
68. Malhotra, B.D., Pandey C.M. (2017) *Biosensors: Fundamentals and Applications* [ed.] Smithers Rapra Technology, pp. 1-3, 18-19, 27-35.
69. Leung A., Shankar P.M., Mutharasan R. (2007) *Sensors and Actuators B*, **125**, pp. 688-703.
70. Damborsky, P., Svitel J., Katrlík J. (2016) *Essays in Biochemistry*, **60** (1), pp. 91-100.
71. Tsuda H., Urabe K. (2009) *Sensors*, **9**, pp. 4559-4571.
72. Fan X., White I.M., Shopova S.I., Zhu H., Suter J.D., Sun Y. (2008) s.l. : *Analytica Chimica Acta* 620, Elsevier, pp. 8-26.
73. James S.W., Tatam R.P. (2003) *Meas. Sci. Technol.*, **14**, pp. R49-R61.
74. Gonçalves H.M.R., Moreira L., Pereira L., Jorge P., Gouveia C., Martins-Lopes P., Fernandes J.R.A. (2016) *Biosensors and Bioelectronics*, **84**, pp. 30-36.
75. Tavares, P.B., Amaral, V.S., Araújo, J.P., Lourenço, A.A.C.S., Sousa, J.B., Vieira, J.M. (1997) *Key Engineering Materials*, 132-136, pp. 1416-1419.
76. Eisentraut, K.J., Sievers, R.E. (1965) *Journal of the American Chemical Society*, **87** (22), pp. 5254-5256.
77. Toby, B. (2006) *Powder Diffraction*, **21** (1), pp. 67-70.
78. <http://www.nanoscience.gatech.edu/zlwang/research/afm.html> (acesso: 5 de Dezembro de 2017).
79. Biswal, N., Das, D.P., Martha, S., Parida, K.M. (2011) *International Journal of Hydrogen Energy*, **36** (21), pp. 13452-13460.
80. Batin, M.N., Popescu, V. (2012) *Optoelectronics and Advanced Materials*, **6** (7-8), pp. 727-729.
81. Ghobadi, N. (2013) *International Nano Letters*, **3** (2), pp. 1-4.
82. R., Swanepoel. s.l. : *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1983, **16**, pp. 1214-1222.
83. <http://refractiveindex.info/?shelf=main&book=SiO2&page=Malitson> (acesso: 13 de Dezembro de 2017).
84. Marcelli, R., Rossi, M., Gasperis, P.de. (1992) *Materials Letters*, **14** (2,3), pp. 123-126.
85. H., Weinstock. (1996) *SQUID Sensors: Fundamentals, Fabrication and Applications*. s.l. : Kluwer Academic Publishers.
86. Josephson, B.D (1974) *Reviews of Modern Physics*, **46**, pp. 251-254.

Capítulo 6. Bibliografia

87. Clarke J., Braginski A.I. (2004) *The SQUID Handbook. Vol.1: Fundamentals and Technology of SQUIDS and SQUID Systems*. s.l. : Wiley-VCH.
88. Ngo, N., Niu, H., Bharadwaj, P., Bhatti, H., Adhikari, S. (2017) *Van der Pauw Resistivity Measurement*. doi: 10.13140/RG.2.2.23468.67208.
89. <https://imagej.nih.gov/ij/download.html> (acesso: 18 de Julho de 2017).
90. <http://bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis/> (acesso: 17 de Julho de 2017).
91. Le Bail, A. (1995) *Journal of Non-Crystalline Solids*, **183** (1-2), pp. 39-42.
92. Misho, R.H., Murad, W.A. (1992) *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **27**, pp. 335-345.
93. Gilbert, B., Frandsen, C., Maxey, E., Sherman, D.M. (2009) *Physical Review B*, **79** (3). doi: 10.1103/PhysRevB.79.035108.
94. <https://refractiveindex.info/?shelf=main&book=Fe2O3&page=Query-o> (acesso: 20 de Setembro de 2017).
95. Wu, X., Wang, X., Liu, Y., Cai, W., Peng, S., Huang, F., Lu, X., Yan, F., Zhu, J. (2009) *Applied Physics Letters*, **95** (182903).
96. Manimuthu, P., Vidya, R., Ravindran, P., Fjellvag, H., Venkateswaran, C. (2015) *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, pp. 17688-17698.
97. Stanley, H.E. (1971) *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. s.l. : Oxford University Press. ISBN: 978-0195053168.
98. Manimuthu P., Manikandam M., Malar Selvi M., Venkateswaran. (2012) s.l. : American Institute of Physics, *AIP- Conference Proceedings*. pp. 1205-1206.
99. Moyer J. A., Misra R., Mundy J.A., Brooks C. M., Heron J. T., Muller D. A., Schlom D. G., Schiffer P. (2014) *United States : American Institute of Physics*, **2** (012106), doi: 10.1063/1.4861795.
100. El-Sherif M., Bansal L., Yuan J. (2007) *Sensors*, **7**, pp. 3100-3118.

Anexos

Anexo I – Deposição de filmes finos por MOCVD

Ref. ^a	Substrato	n_{Lu} Lu(tmhd) ₃	n_{Fe} Fe(tmhd) ₃	Lu/Fe	P_{total} (mbar)	$T_{\text{pré-}}^{\text{aquecimento}}$ (°C)	$T_{\text{deposição}}$ (°C)	$t_{\text{deposição}}$ (min)	T_{TT} (°C)	t_{TT} (min)
LF1	Vidro de sílica	0.000151	0.000253	0.597	9.8	220	650	60	650	30
LF2	Vidro de sílica	0.0000149	0.00025	0.596	9	220	700	60	700	30
LF3	Vidro de sílica	0.000149	0.00025	0.596	9	220	700	30	700	20
LF4	Vidro de sílica	0.00015	0.000253	0.593	9	220	800	30	800	20
LF5	Vidro de sílica; Al ₂ O ₃ (012); Al ₂ O ₃ (110); MgO (100); LaAlO ₃ (012)	0.000118	0.000197	0.600	9	220	750	60	750	30
LF6	2 substratos de vidro de sílica	0.000151	0.0002	0.752	9	220	700	30	700	60
LF7	Vidro de sílica; Al ₂ O ₃ (012)	0.000151	0.0002	0.752	9	220	700	60	700	60
LF8	Vidro de sílica; Platina; Mica	0.000151	0.0002	0.753	9	220	700	20 Pulsos		
LF9	Vidro de sílica; Platina; Mica; Silício	0.000151	0.0002	0.753	9	220	800	60 Pulsos		
LF10	Vidro de sílica	0.000211	0.00015	1.401	9	220	700	60	700	30
LF11	Vidro de sílica		0.00015		9	220	700	60		
LF12	Vidro de sílica		0.00015		9	220	500	60		

LF13	Vidro de sílica		0.00015		9	220	650	60		
LF14	Vidro de sílica		0.00015		9	220	600	60		
LF15	Vidro de sílica		0.00015		9	220	750	60		
LF16	Vidro de sílica		0.00015		9	220	700	60		
LF17	SiO ₂ _g		0.00015		9	220	500	22		
LF18	SiO ₂ _g; SiO ₂ _w		0.00015		9	220	600	60		
LF19	Vidro de sílica	0.000105	0.0000752	1.399	9	220	650	30	650	10
LF20	Vidro de sílica	0.000126			9	220	650	20		
LF21	Vidro de sílica; LaAlO ₃ (012); SrTi (110); Silício.	0.000203	0.000151	1.344	9	220	700	60	700	30
LF22 ²	Vidro de sílica; LaAlO ₃ (012); SrTi (110); Silício	8.413x10 ⁻⁵	8.99x10 ⁻⁵	0.936	9	220	700	60	700	30
LF23 ³	Fibra Óptica		7.501x10 ⁻⁵		9	240	700	60		
LF24	Vidro de sílica		7.588x10 ⁻⁵		9	240	700	60		
LF25	SiO ₂ _w	3.297x10 ⁻⁵	3.302x10 ⁻⁵	0.998	9	240	700	60		
LF26	Vidro de sílica	0.0000132	6.687x10 ⁻⁵	1.974	9	220	600	60		
LF27 ⁴	Vidro de sílica	0.0000215	0.0000165	1.303	9	240	700	60		

² A solução de metalorgânicos deste filme também possui 0.01855 g de trifetil bismuto.

³ A fibra ótica partiu-se durante a deposição devido à temperatura de deposição.

⁴ Novo metalorgânico de lutécio.

Anexo II - Deposições de filmes finos por *RF magnetron Sputtering*

Ref. ^a	Substrato	P _{base} (mbar)	P _{deposição} (mbar)	P _{deposição parcial} (mbar)	T _{deposição} (°C)	t _{deposição} (min)	P _{RF} (W)	Distância (alvo-fibra) (cm)									
RLF1A	Vidro de sílica	5.62x10 ⁻⁵	5x10 ⁻²	4 x 10 ⁻² (Ar) + 1 x 10 ⁻² (O ₂)	750	30	60	15									
RLF1B	Fibra de vidro				RT	30		7									
RLF2A	Al ₂ O ₃ (110)	1.4x10 ⁻⁴			750	60		13									
RLF2B	Vidro de sílica	8x10 ⁻⁶			800	120	80 (60 min) + 140 (60 min)	13									
RLF3A	Vidro de sílica	7.73x10 ⁻⁵			RT	45	80	6									
RLF3B						45											
RLF4	Vidro de sílica	1.3x10 ⁻⁴				180											
RLF5	Pt/TiO ₂ /SiO ₂ /Si	7.73x10 ⁻⁵															
LPG1	Fibra ótica sensorizada	7.24x10 ⁻⁵				120	80	5-7 ~ 6 cm									
LPG4																	
FO1	Fibra Ótica																
FO2																	

Anexo III

Publicações efetuadas:

E. Queirós, A.F. Cardoso, J.R. Fernandes, V.S. Amaral and P.B. Tavares (2016) "Deposition of thin films of the Lu-Fe-O system using MOCVD and *RF*-Magnetron Sputtering"; XXII Encontro Luso-Galego de Química, Instituto Politécnico de Bragança, 09-11 Novembro 2016, Comunicação Oral.