



**Ricardo Batalha
Guincho**

**Caracterização de nanopartículas de Fe_3Se_4 por
dispersão Raman: conceção de protótipo para
estudos sob efeito de campo magnético**



**Ricardo Batalha
Guincho**

**Caracterização de nanopartículas de Fe_3Se_4 por
dispersão Raman: conceção de protótipo para
estudos sob efeito de campo magnético**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Maria do Rosário Pimenta Correia, Professora Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e a coorientação científica do Doutor Nuno João Silva, Investigador Principal no CICECO da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro do FEDER através do programa COMPETE 2020 e da FCT – Fundação Portuguesa para a Ciência e Tecnologia através dos projetos UID/CTM/50025/2013, UID/CTM/50011/2013 e P2020-PTDC-CTM-NAN-4511-2014.

O júri

presidente

Doutor Luís Miguel Rino Cerveira da Silva

Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

vogais

Doutor João Pedro Araújo

Professor Associado do Departamento de Física e Astronomia da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Doutora Maria do Rosário Pimenta Correia

Professora Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Este trabalho representa o culminar de mais de um ano de esforço, frustração e felicidade, e não teria sido possível sem o apoio de muita gente. Infelizmente o espaço para agradecimentos neste documento não é grande o suficiente para poder agradecer a todos os que estiveram presentes para me apoiar nos momentos mais difíceis e prontos a oferecer qualquer ajuda possível sempre que me encontrei perdido, portanto, a todos os que não coloquei nesta lista, estendo também um sentido agradecimento pelo vosso apoio e amizade.

Começo por agradecer à minha orientadora, Doutora Maria do Rosário Correia, pelo valioso apoio prestado, sem o qual este trabalho não seria possível. A sua ajuda foi fulcral na conclusão desta dissertação.

Agradeço ao meu coorientador, Doutor Nuno João Silva, pela ajuda indispensável na conceção do dispositivo e na compreensão de uma área da Física ainda pouco familiar para mim.

Agradeço também à Universidade de Aveiro, Departamento de Física e CI-CECO por oferecerem as condições necessárias à execução deste trabalho.

Para a FISUA, na pessoa do seu presidente, Emanuel Santos, segue um enorme obrigado por ter disponibilizado o seu espaço, que foi, ao mesmo tempo, uma terceira casa, local de trabalho e local de convívio, bem como por facultar a impressora 3D e material para a construção do dispositivo.

É impossível falar da FISUA sem falar das pessoas que lá estão, assim como do resto do Departamento de Física. A sua amizade e apoio foram fundamentais para manter o ímpeto que levou ao término desta dissertação. São muitos os amigos a quem quero agradecer, mas queria agradecer, em especial, ao Bruno Faria, Diamantino, Jorge Delgado, às "Anas" Paracana, Laura, Sara, Daniel, Zé Vítor, Raúl e Jorge Laranjeira, pela constante companhia e apoio, tanto técnico como emocional.

Finalmente um profundo agradecimento aos meus pais, ao meu irmão, e a todos os meus familiares pelo apoio incondicional que me deram desde que me lembro. O valor da força que me transmitiram, e transmitem, não só durante este trabalho, mas durante toda a minha vida, é imensurável. Obrigado.

Palavras-chave

Campo magnético, nanopartículas, Fe_3Se_4 , ferro, selênio, temperatura, potência, laser, raman, espectroscopia

Resumo

O objetivo deste trabalho foi o estudo, através da espectroscopia Raman, da resposta ótica e estrutural de duas amostras de FeSe_x e Fe_3Se_4 sintetizadas com um novo procedimento de síntese por via química, com tempos de cozimento diferentes, assim como a conceção e construção de um dispositivo de aplicação de campo magnético, a ser integrado no espectrómetro Raman utilizado.

Foi investigada, em atmosfera normal, a dependência do espectro Raman das amostras com a potência do LASER de excitação, com a temperatura e com a aplicação de um campo magnético externo, este último utilizando o dispositivo construído nesta tese.

O estudo com a potência do LASER revelou uma mudança estrutural, semelhante em ambas as amostras, para potências de incidência acima de $74 \mu\text{W}$. O espectro de Raman medido passa a apresentar modos Raman semelhantes aos reportados para $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite), revelando que esta alteração estrutural observada era devida à oxidação da amostra promovida pelo aumento local da temperatura no ponto de incidência do LASER, em condições ricas em oxigénio.

O estudo da dependência térmica dos modos Raman para a amostra FeSe_x de menor cristalinidade mostrou um comportamento anómalo com o aumento da temperatura, que não pode ser explicado unicamente pelos efeitos térmicos descritos pelo modelo do decaimento anarmónico envolvendo processos de 3 e 4 fonões, havendo outros mecanismos como por exemplo a possibilidade de ocorrência de recozimento local da amostra. Já para a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ observa-se uma concordância no comportamento dos modos com o modelo de decaimento anarmónico, esperado nos semicondutores.

Sob a aplicação de um campo magnético externo não foi observável qualquer efeito no espectro de Raman de ambas as amostras, a baixas potências laser, dada a intensidade de campo magnético ser insuficiente para este tipo de material. Além disso a baixa razão sinal-ruído comprometeu a análise quantitativa dos espectros que pudesse indicar uma tendência. No entanto, para a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a dependência do espectro Raman com o campo magnético externo é visível e segue o comportamento reportado para outros materiais para o efeito do campo magnético na dispersão Raman, nomeadamente na intensidade e na frequência dos modos. No caso da fase hematite observou-se também uma dependência com o sentido do campo aplicado.

A observação da influência do campo magnético nos modos Raman da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ das amostras serve também como prova do funcionamento do dispositivo construído, e torna visíveis algumas limitações do mesmo a serem futuramente retificadas.

Keywords

Magnetic field, nanoparticles, Fe_3Se_4 , iron, selenium, temperature, power, laser, raman, spectroscopy

Abstract

This thesis focused on the study of the optical and structural behavior through Raman spectroscopy of FeSe_x and Fe_3Se_4 samples, synthesized with a new chemical synthesis procedure, with different synthesis times for each sample, as well as creating a magnetic field generating device to be placed in the Raman spectrometer that was used.

The samples' Raman spectrum's dependency with LASER power, temperature and external magnetic fields, this last one using the device created in this thesis, was studied in normal atmosphere.

Experiments under variable LASER power revealed a similar structural change in both samples, for LASER powers above $74 \mu\text{W}$. After the change, the observed Raman spectrum shows Raman modes like the ones reported for $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematite), showing that this observed structural change in the samples is LASER promoted oxidation through the increase of the temperature in the LASER spot.

The thermic dependence of the Raman modes for the less crystalline FeSe_x sample has an anomalous behavior with the increase in temperature, which is not explained by the model for anharmonic decay through 3 and 4 phonon processes, indicating the influence of other mechanisms such as local sample annealing. For the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase, the Raman modes behave as foretold by the anharmonic decay model.

Under external magnetic fields no change in the Raman spectra for both samples, under low laser power, was observed, likely due to the low magnetic field intensity, which is insufficient to cause major structural changes in this type of material. The low signal-noise ratio also contributed to the uncertainties in the results, hindering a quantitative analysis of the spectra obtained at low power. However, for the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase there is a visible dependence of its Raman spectrum with the external magnetic field, following the same behavior observed for other materials under external magnetic fields. This dependency happens for both the intensity and the direction of the magnetic field, and is especially visible in the peak energy and height.

Observing the influence of the magnetic field on the Raman modes of the $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase also serves as a proof of concept for the magnetic field generating device built in this thesis, uncovering some previously unknown limitations which will be corrected in future developments.

Índice

Índice de figuras	II
Índice de tabelas	IV
Parte I – Estudo por dispersão Raman de nanopartículas FeSe_x , Fe_3Se_4	1
1. Estado da arte e motivação.....	1
2. Estrutura cristalina e modos vibracionais do Fe_3Se_4	2
3. Fundamentos de espectroscopia Raman em cristais	3
3.1 Introdução	3
3.2 Fonões	4
3.3 Regras de Seleção.....	4
3.4 Efeito da temperatura no espectro Raman	5
3.5 Efeito do campo magnético no espectro Raman.....	6
4. Detalhes experimentais.....	6
4.1 Equipamento	6
4.2 Preparação das amostras	8
5. Resultados experimentais	9
5.1 Estudo com potência do Laser	9
5.2 Discussão do sinal Raman das amostras	13
5.3 Estudo com a temperatura antes e após oxidação (amostra A)	14
5.4 Estudo sob efeito de campo magnético antes e após oxidação	17
Parte II – Desenvolvimento de um Protótipo para Estudo de Raman com Aplicação de Campo Magnético	21
6. Magnetismo na Matéria: uma introdução semiclássica	21
7. Conceção e Desenvolvimento do Gerador de Campo Magnético Variável	24
7.1 Otimização da geometria do GCMV	24
7.2 Construção do GCMV	32
8. Testes de performance do GCMV	40
Conclusão e Trabalho Futuro	46
Bibliografia	47

Índice de figuras

Figura 1 - Célula unitária de Fe_3Se_4 C2/m de acordo com a indexação obtida por difração de Raios-X.....	2
Figura 2 – Diagrama das transições energéticas envolvidas na dispersão de luz.	3
Figura 3 - Esquema de funcionamento do espectrômetro utilizado.	7
Figura 4 – Difratoograma de Raios-X da amostra A.	8
Figura 5 – Representação de uma nanopartícula de Fe_3Se_4	8
Figura 6 – Amostra A: Espectros Raman para diferentes potências laser.	10
Figura 7 – Amostra A: Variação da posição do desvio Raman e largura (FWHM) em função da potência do Laser.	10
Figura 8 – Amostra B: Espectros Raman para diferentes potências laser.	11
Figura 9 – Amostra B: Variação da posição do desvio Raman e largura (FWHM) em função da potência do laser.	11
Figura 10 - Espectros da fase oxidada em ambas as amostras para a potência D1, após exposição a D0.	12
Figura 11 - Exposição contínua à potência D2 para a amostra A.	13
Figura 12 - Exposição contínua à potência D2 para a amostra B.	13
Figura 23 - Sobreposição dos espectros de ambas as amostras com o pico de a-Se.	14
Figura 13 - Espectros da amostra A, em função de T para potências abaixo dos $74 \mu\text{W}$	15
Figura 14 – Amostra A: Variação de ω e Γ com T. Setas indicam a progressão de T durante a experiência.	15
Figura 15 – Amostra A: Comparação dos espectros antes e após a oxidação, à temperatura ambiente ($21 \text{ }^\circ\text{C}$).	16
Figura 16 – Amostra A: Espectros do estudo com a temperatura para a fase oxidada (Hematite). .	16
Figura 17 – Amostra A: Variação de ω e Γ com T dos três picos principais após a oxidação (hematite). As setas indicam a progressão da temperatura durante a experiência.....	17
Figura 18 – Espectros Raman das amostras A e B, respectivamente, para potências abaixo de $74 \mu\text{W}$	18
Figura 19 – Espectros Raman da hematite sob efeito de campo magnético “positivo”.	19
Figura 21 - Espectros Raman da hematite sob efeito de campo magnético “negativo”.....	19
Figura 22 – Dependência do desvio Raman e intensidade do modo A da hematite com campo magnético.....	20
Figura 22 - Dependência do desvio Raman e intensidade do modo B da hematite com campo magnético.....	20
Figura 24 - Ciclo de histerese para um material ferromagnético.	23
Figura 25 – Estudo da variação da intensidade do campo magnético aplicado na amostra.....	24
Figura 26 – Resultados da simulação FEM da densidade de fluxo magnético para a guia anelar...	26
Figura 27 - Intensidade do campo magnético ao longo da linha de simetria do sistema, começando na zona da amostra.	27
Figura 28 – Resultados da simulação FEM da densidade de fluxo magnético para a guia retangular.	27
Figura 29 - Intensidade do campo magnético ao longo da linha de simetria do sistema, começando na zona da amostra.	28
Figura 30 – Resultados da simulação FEM da densidade de fluxo magnético com afunilamento das guias nas pontas.....	29
Figura 31 - Intensidade do campo na linha de simetria do sensor.	29

Figura 32 – Desenho final das guias de campo magnético.	30
Figura 33 – Resultados da simulação FEM da densidade de fluxo magnético para a geometria final.	30
Figura 34 - Intensidade do campo magnético ao longo da linha de simetria do sistema.....	31
Figura 35 - Intensidade do campo magnético ao longo da linha de simetria do sistema para ambos os tipos de aço.....	32
Figura 36 – 1º Protótipo da base do dispositivo.	33
Figura 37 - 2º desenho da base já contendo o encaixe para o suporte do servomotor.	33
Figura 38 – Adaptador para o eixo do íman.	34
Figura 39 - Base final do GCMV.....	34
Figura 40 - Dispositivo completo.....	34
Figura 41 - Vista explodida do dispositivo.....	35
Figura 42 - Diagrama do chip ATTiny85	36
Figura 43 - Sinal Serial incluindo os bits início e fim	37
Figura 44 – Sinal PWM para um servomotor comum	38
Figura 45 - Diagrama de comunicação entre o computador e o ATTiny85.....	39
Figura 46 - Circuito da eletrônica de controlo do GCMV.	39
Figura 47 - Simulação com o espaçamento lateral de 15 mm.	40
Figura 48 - Intensidade do campo ao longo da linha média da zona da amostra.	40
Figura 49 - Mapeamento do campo magnético na zona de colocação da amostra	41
Figura 50 - Localização dos pontos de onde foi medido o campo magnético	42
Figura 51 - Comparação da função de resposta do dispositivo com e sem parafuso.....	42
Figura 52 - Diferença do campo medido entre "com parafuso" e "sem parafuso"	43
Figura 53 - Testes de consistência do dispositivo (9 varrimentos).	43
Figura 54 - Dispositivo em utilização no espectrómetro Raman.	44
Figura 55 - Implementação demonstrativa da engrenagem sem-fim.	45
Figura 56 - Interface provisória do dispositivo.....	45

Índice de tabelas

Tabela 1 - Posições Wyckoff para a célula unitária C2/m do Fe ₃ Se ₄	2
Tabela 2 - Potência do laser 442 nm para cada filtro.....	7
Tabela 3 - Hematite: Modos de vibração visíveis em espectroscopia Raman.....	12
Tabela 4 - Resultados principais da simulação da configuração anelar.....	27
Tabela 5 - Resultados principais da simulação FEM da configuração retangular.....	28
Tabela 6 - Resultados principais da simulação FEM da configuração com pontas da guia afunilada.	29
Tabela 7 - Resultados principais da simulação FEM da configuração anelar final.....	31

Parte I – Estudo por dispersão Raman de nanopartículas FeSe_x , Fe_3Se_4

1. Estado da arte e motivação

O estudo da família de compostos Fe – Se (seleneto de ferro) remonta a meados do século XX, quando foi descoberta por Tokutaro *et al.* em 1956, a magnetização espontânea do sistema FeSe_x (o qual apresenta-se na forma α e β), sendo a fase β ferrimagnética e α fracamente paramagnética ou antiferromagnética [1]. Estudos das propriedades magnéticas do Fe_3Se_4 em 1970 revelaram um comportamento ferrimagnético originário de camadas alternadas com spin total simétrico [2]. O diagrama de fases completo para esta família foi determinado em 1979 [3]. O interesse na investigação desta família de materiais foi renovado com a descoberta de supercondutividade a $T = 8 \text{ K}$ em $\alpha\text{-FeSe}$ (em volume), em 2008 [4]. Dado as altas temperaturas de síntese destes materiais, acima de $700 \text{ }^\circ\text{C}$, em 2009 é proposto um novo método de síntese a baixa temperatura que reduziu a temperatura de síntese para $250 \text{ }^\circ\text{C}$ [5]. Trabalhos posteriores sobre as propriedades magnéticas do Fe_3Se_4 mostraram uma elevada coercividade, de 4 kOe , à temperatura ambiente em nanopartículas, uma redução de uma ordem de grandeza do valor (40 kOe) para $T = 10 \text{ K}$. Em estudos de histerese magnética observou-se que, mesmo para campos aplicados de 90 kOe , as amostras de Fe_3Se_4 não apresentam saturação na sua magnetização, assim como a confirmação de uma transição ferrimagnética – paramagnética a uma temperatura de Curie (T_c) de 320 K [6].

As propriedades magnéticas e supercondutoras, bem como as estruturais desta família de materiais, têm sido extensivamente estudadas, em particular para o FeSe [4, 5, 7, 8]. Diversos estudos no sistema Fe – Se mostram a importância da espectroscopia Raman na identificação de diferentes fases cristalinas associadas a diferentes processos de crescimento [9, 10]. Estudos de Raman com polarização levados a cabo em cristais da liga $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_x\text{Te}_{1-x}$, supercondutora permitiram investigar os mecanismos da supercondutividade através do acoplamento elétron-fonão [11], o que mostra que o âmbito de aplicação desta técnica está para além dos estudos estruturais. No caso particular do Fe_3Se_4 , o único estudo que foi possível encontrar até ao momento, que inclui a dispersão Raman, incide sobre o sistema $\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x\text{Se}_4$ ($0,0 \leq x \leq 0,2$) [12], onde a espectroscopia Raman é utilizada de forma a analisar as propriedades vibracionais e estruturais do sistema em função da dopagem. Esse estudo teve como objetivo aumentar o produto energético deste sistema, comparativamente ao Fe_3Se_4 , através da substituição do Fe pelo Mn, resultando num aumento máximo da magnetização de $4,84$ para $7,54 \text{ emu/g}$ para $x = 0,03$ e um correspondente aumento de 130% do produto energético. A relevância destes resultados justifica o interesse na continuidade da investigação das propriedades deste sistema de materiais com vista a diversas aplicações, o que está na base do estudo que se pretendeu fazer nesta tese.

No que respeita às aplicações em memória magnética, discos rígidos por exemplo, é fundamental dispor de materiais com elevada coercividade à temperatura ambiente. Tal significa que estes materiais dificilmente perdem a sua magnetização quando expostos a campos magnéticos externos, sendo assim capazes de reter a informação contida no disco. Nanopartículas com alta coercividade apresentam-se como uma excelente oportunidade para a miniaturização dos *bits* e, conseqüentemente, permitem aumentar a densidade de informação que pode ser armazenada. No entanto, tais sistemas requerem materiais com T_c bem acima da temperatura ambiente para evitar que os efeitos térmicos degradem a informação armazenada.

É em contextos específicos incluindo no campo biomédico, que dispositivos que utilizam materiais da família Fe – Se podem encontrar mercado. Em aplicações biomédicas um material

cujas propriedades magnéticas sejam alteradas para temperaturas ligeiramente acima da temperatura ambiente pode não ser problemático. Ao mesmo tempo, as variações das propriedades magnéticas perto de T_c poderiam ser utilizadas em sensores de biomarcadores, por exemplo, para realizar uma separação fracionada assistida pela temperatura.

2. Estrutura cristalina e modos vibracionais do Fe_3Se_4

O Fe_3Se_4 tem uma estrutura monoclinica com grupo espacial $C2/m$ (também referido como $I2/m$) [6], [10]. Na Figura 1 é possível ver a célula unitária deste composto, incluindo os planos selênio-selênio e a distância entre átomos Se vizinhos nesses planos. A pequena diferença na distância numa das arestas do triângulo visível na Figura 1c provoca uma pequena distorção nos ângulos da célula unitária: $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 91,73^\circ$ e $\gamma = 90^\circ$.

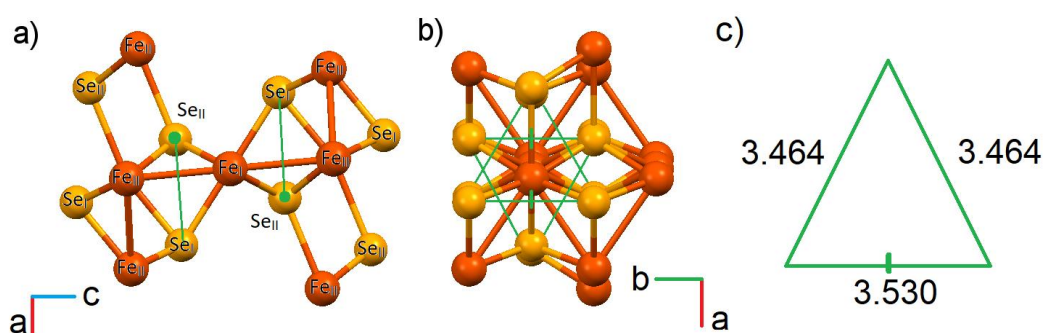


Figura 1 - Célula unitária de Fe_3Se_4 $C2/m$ de acordo com a indexação obtida por difração de Raios-X. a) Vista ao longo do eixo b. b) Vista ao longo do eixo c. c) Dimensões do triângulo que liga átomos de Se vizinhos (unidades em Å).

Os modos vibracionais ativos em Raman para o Fe_3Se_4 foram obtidos através da informação contida no *Bilbao Crystallographic Server* [13–15].

As posições Wyckoff descrevem as posições de átomos numa estrutura e permitem a determinação das propriedades vibracionais de uma estrutura. As posições Wyckoff para o grupo espacial $C2/m$ (eixo principal b) deste material estão descritas na Tabela 1.

Átomo	Multiplicidade	Letra Wyckoff	Coordenadas
Fe_I	2	c	$(0; 0; \frac{1}{2})$
Fe_{II}	4	i	$(0,035; 0; 0,243)$ $(-0,035; 0; -0,243)$
Se_I	4	i	$(0,329; 0; 0,861)$ $(-0,329; 0; -0,861)$
Se_{II}	4	i	$(0,341; 0; 0,386)$ $(-0,341; 0; -0,386)$

Tabela 1 - Posições Wyckoff para a célula unitária $C2/m$ do Fe_3Se_4 .

Esta informação permite determinar o grupo pontual deste material (C_{2h} ($2/m$)). A representação irreduzível que traduz a simetria dos modos ativos em Raman para esta estrutura é:

$$\Gamma_R = 2A_g + B_g \quad (1.1)$$

Todos os modos ativos em Raman dizem respeito a vibrações envolvendo Fe_{II} , Se_I e Se_{II} .

3. Fundamentos de espectroscopia Raman em cristais

3.1 Introdução

A espectroscopia Raman é uma técnica de análise espectroscópica que utiliza o fenómeno de dispersão da luz incidente no material para aceder às propriedades óticas e estruturais do mesmo. Esta técnica foi descoberta por Sir Chandrasekhra Venkata Raman (1888 - 1970) em 1928 [16], o que lhe valeu o Prémio Nobel da Física em 1930. A espectroscopia de Raman é utilizada em áreas como a física, química, biologia, medicina, controlo de qualidade, entre outras.

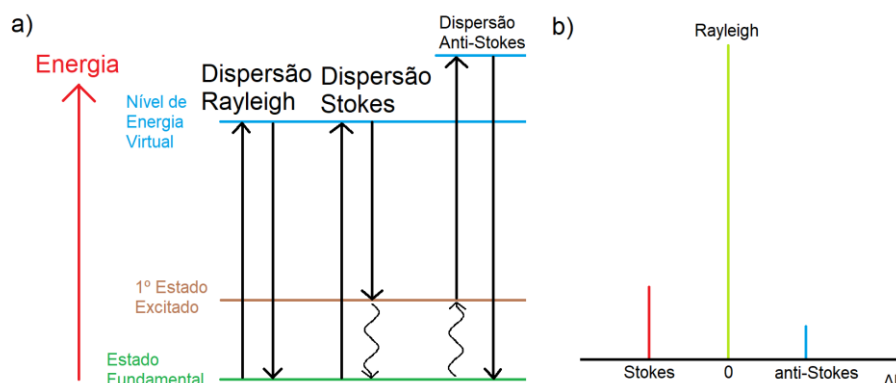


Figura 2 – a) Diagrama das transições energéticas envolvidas na dispersão de luz. b) Espectro Raman correspondente.

A dispersão Raman é um tipo de dispersão inelástica da luz através da interação com fonões óticos (sendo o outro tipo a dispersão de Brillouin, que lida com fonões acústicos). Ambos os fenómenos de dispersão inelástica podem ser divididos em duas categorias:

- Dispersão Stokes;
- Dispersão Anti-Stokes.

Na dispersão Stokes, o fóton disperso terá menor energia que o fóton incidente, uma vez que a diferença entre a energia de ambos os fótons é igual à energia do fonão excitado no processo. Já na dispersão anti-Stokes, a energia do fóton disperso é superior à do fóton incidente. Esse acréscimo de energia advém da absorção de um fonão da rede [17]. A dispersão Raman trata-se de um processo que ocorre em três etapas (Figura 2), que consiste na absorção de um fóton incidente, excitando o eletrão para um estado eletrónico virtual de maior energia, seguido de uma relaxação para um nível vibracional excitado de um estado eletrónico de menor energia através da emissão de um fóton “Raman”. A relaxação para o estado fundamental ocorre com a excitação de um fonão da rede. Esta excitação de fonões ocorre através da interação eletrão-fonão nos passos intermédios do processo de dispersão Raman. Tendo em conta o processo anteriormente descrito, é de esperar que a aplicação de campos magnéticos externos influencie a dinâmica de rede. Com efeito, observa-se que a intensidade e energia dos modos Raman observados pode variar sob a influência de um campo magnético externo aplicado no material [18].

3.2 Fonões

Os fonões são quanta de vibrações da rede cristalina. São quasipartículas com momento \vec{q} definido que se propagam pela rede cristalina do material cuja dispersão depende da simetria do cristal. A dispersão Raman nos sólidos está intimamente relacionada com a energia dos fonões do material.

O momento \vec{q}_0 , de um fonão com frequência ω_f , pode tomar qualquer valor dentro da zona de Brillouin, entre 0 e $\frac{\pi}{d}$, onde d é a constante de rede, com $\frac{\pi}{d}$ tipicamente na ordem de $3 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ (com $d \sim 1 \text{ \AA}$) [19]. Em espectroscopia Raman com incidência de luz visível, é válida a aproximação $\|\vec{q}_0\| \rightarrow 0$, ou seja, os fonões observados em Raman (de primeira ordem) têm um comprimento de onda muito superior à constante de rede do material. O processo de dispersão obedece à conservação da energia e do momento de acordo com:

$$\omega_i = \omega_s \pm \omega_f \quad (1.2)$$

$$\vec{k}_i = \vec{k}_s \pm \vec{q}_0 \quad (1.3)$$

Sendo ω_i, \vec{k}_i a frequência e o momento do fóton incidente, e ω_s, \vec{k}_s a frequência e o momento do fóton disperso. Na dispersão Raman, o momento é conservado em todos os passos do processo. Em espectroscopia Raman através de retrodispersão \vec{k}_i e \vec{k}_s têm a mesma direção e sentidos opostos (a dispersão é máxima) e $\|\vec{q}_0\|$ atinge o seu valor máximo.

3.3 Regras de Seleção

Uma molécula ou cristal têm uma polarizabilidade α associada que está envolvida nas transições relacionadas com a dispersão Raman. Uma transição Raman é visível apenas se houver a variação da polarizabilidade em relação à posição de equilíbrio da vibração x_0 [16], ou seja:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial x}\right)_0 \neq 0 \quad (1.4)$$

Num sistema tridimensional é útil considerar a polarizabilidade como um tensor:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} \quad (1.5)$$

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (1.6)$$

Sendo $\vec{\mu}$ o momento dipolar elétrico induzido pela radiação eletromagnética incidente \vec{E} . Neste caso, a transição ocorre se uma das componentes do tensor α mudar durante a vibração do sistema.

O tensor polarizabilidade, também chamado tensor Raman, é um tensor simétrico em dispersão Raman normal e os elementos serão transformados pelas suas respectivas funções bilineares: $x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz$ [16].

É, portanto, também possível utilizar a teoria de grupos para determinar se uma transição será ou não ativa em Raman: uma transição será ativa em Raman, se, e só se, a representação irredutível da transição contiver a representação irredutível da simetria do sistema. Dadas \vec{e}_i e \vec{e}_s , a polarização dos fótons incidente e disperso, respectivamente, uma transição Raman será visível se:

$$\langle \vec{e}_s | \alpha | \vec{e}_i \rangle \neq 0 \quad (1.7)$$

Ou seja, em termos de teoria de grupos:

$$\Gamma_{e_s} \otimes (\Gamma_\alpha \otimes \Gamma_{e_i}) \supset \Gamma_{simetria} \quad (1.8)$$

A intensidade das linhas num espectro Raman não ressonante são proporcionais à potência e à quarta potência da frequência (ω_i^4) do laser incidente, assim como depende da probabilidade associada para a dispersão Raman [16]:

$$I_{Raman} \propto Constante \cdot I_0 \cdot \nu_0^4 \cdot (\langle \vec{e}_s | \alpha | \vec{e}_i \rangle)^2 \quad (1.9)$$

3.4 Efeito da temperatura no espectro Raman

O comportamento dos fonões em função da temperatura do sistema é em geral descrito, considerando dois efeitos importantes: expansão térmica e efeitos de anarmocidade [20].

$$\omega_f(T) = \omega_0 + \Delta_E + \Delta_A \quad (1.10)$$

A constante ω_0 trata-se da frequência do fonão observada para um potencial harmónico ideal a $T = 0$ K, Δ_E relaciona-se com a expansão da rede cristalina sob o efeito da temperatura, expansão térmica, sendo negativo na maioria dos sólidos como resultado do amortecimento da vibração da rede devido à expansão, e Δ_A é uma função que soma dos termos de 3ª e 4ª ordem do potencial anarmónico, Δ_3 , decaimento de um fonão ótico em dois acústicos, processo a três fonões, e Δ_4 , decaimento de um fonão ótico em três acústicos, processo a quatro fonões, que advém de processos que envolvem interações entre fonões, sendo que Δ_3 é negativo e Δ_4 pode ser positivo ou negativo [20]. Será então expectável o desvio da posição da linha Raman para energias menores com o aumento da temperatura [21].

A largura a meia altura (FWHM ou Γ) utiliza o mesmo modelo matemático para a posição da linha Raman, ω_f , em função da temperatura, embora os coeficientes para a expansão térmica e efeitos de anarmocidade sejam diferentes, sendo Δ_3 positivo neste caso, já que se observa um alargamento das linhas Raman com a temperatura [21]. Este alargamento resulta de um menor tempo de vida dos fonões envolvidos na dispersão Raman devido ao aumento de colisões entre fonões [22], respeitando o Princípio de Incerteza de Heisenberg: maior localização temporal, menor localização energética.

3.5 Efeito do campo magnético no espectro Raman

Como discutido anteriormente, a dispersão Raman tem origem em interações fonão-eletrão. Sendo a orientação do spin dos elétrons e o seu momento orbital num material os principais responsáveis pelas suas propriedades magnéticas (discutido na Parte II), é possível observar a influência da aplicação de um campo magnético \vec{B} externo a uma amostra sob análise com espectroscopia Raman. A aplicação de um \vec{B} externo causará, através da força de Lorentz, uma perturbação tanto maior na orientação do spin ou momento orbital dos elétrons quanto maior a intensidade do campo, perturbação essa que causará variações na energia dos elétrons, resultando em alterações no desvio Raman observado, assim como alterações na probabilidade de ocorrência (intensidade) de dispersão Raman [23]. É importante notar que a aplicação de um campo \vec{B} externo afeta tanto materiais com momento magnético permanente, como materiais que não exibem propriedades magnéticas, uma vez que o spin e o momento orbital são propriedades intrínsecas dos átomos. São as configurações de ambos os momentos, em diferentes átomos do material, que determinam as propriedades magnéticas do mesmo.

Existem também outros mecanismos de interação entre \vec{B} e o material. Entre eles, a existência de interações spin-rede (deformações na rede causadas pelo efeito do campo \vec{B} no spin dos elétrons [24]), impurezas magnéticas e acoplamento fonão-plasmão, mas estes só são visíveis em materiais magnéticos [23]. Um contexto onde a interdependência entre propriedades magnéticas e estruturais pode ser mais evidente, é o das transições de fase. No Fe_3Se_4 é possivelmente uma transição de fase do tipo ordem-desordem, onde o ferrimagnetismo observado abaixo de T_c está associado ao ordenamento de lacunas de íons Fe [25]. Além disso, esta transição é promovida pela presença de um campo magnético externo [25].

4. Detalhes experimentais

4.1 Equipamento

Espectrómetro

A caracterização das amostras de seleneto de ferro através da técnica de espectroscopia Raman, focou-se na resposta estrutural e ótica do material, sob influência da potência do laser de excitação, tanto ao nível do aumento da potência como ao nível dos tempos de exposição ao mesmo para dadas potência críticas, resposta a aumentos de temperatura e resposta a campos magnéticos uniformes. Os espectros foram obtidos com o espectrómetro HORIBA Jobin Yvon LabRam HR800, com a linha de excitação em 442 nm, rede de difração de 600 linhas/mm e 2400 linhas/mm e objetiva 50x (distância de trabalho de 9 mm).

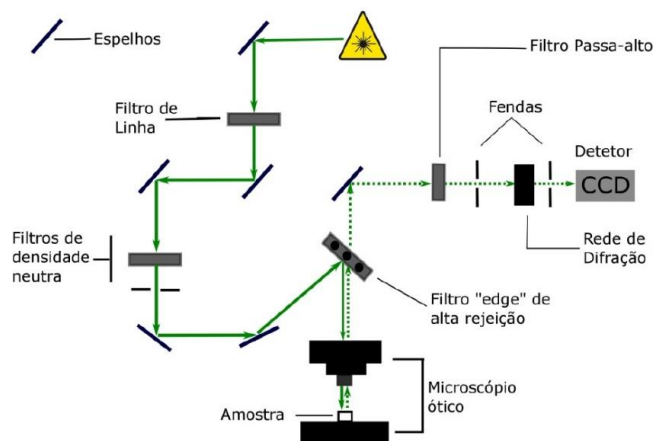


Figura 3 - Esquema de funcionamento do espectrómetro utilizado. Adaptado de [26].

O método de calibração do espectrómetro utilizado baseou-se na medição da linha Raman do silício, que é esperada nos 521 cm^{-1} à temperatura ambiente.

Este equipamento possui filtros de densidade neutra, de modo a controlar a potência do laser à qual a amostra é exposta: D 3, D 2, D 1, D 0.6, D 0.3 e “D 0” ou sem filtro. A potência do laser à qual a amostra está exposta, para cada um destes filtros, pode ser consultada na Tabela 2.

Filtro	Potência (mW)
D 3	$(11,5 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
D 2	$(73,8 \pm 0,1) \times 10^{-3}$
D 1	$(96,6 \pm 0,1) \times 10^{-2}$
D 0.6	$2,22 \pm 0,01$
D 0.3	$3,60 \pm 0,01$
D 0	$7,64 \pm 0,01$

Tabela 2 - Potência do laser 442 nm para cada filtro.

Forno

No estudo com a temperatura, colocou-se a amostra num forno *Linkam heating stage* que permite atingir temperaturas até 800 K.

Gerador de Campo Magnético

No estudo com campo magnético, as amostras foram colocadas no gerador de campo magnético, cuja conceção é discutida na Parte II desta tese, sendo o campo aplicado na direção perpendicular ao feixe laser. Este dispositivo permite a inversão da direção do vetor de fluxo magnético, no entanto, a atribuição de campo \vec{B} “positivo” e “negativo” advém apenas da orientação do sensor de Hall em relação ao campo aplicado. Para cada alteração de campo, magnético deixou-se a amostra relaxar durante um a dois minutos antes de efetuar a medição. Além disso procedeu-se à correção da focagem do laser na amostra, uma vez que esta era afetada por vibrações causadas pelo mecanismo do dispositivo, quando o campo magnético é variado.

4.2 Preparação das amostras

Foram preparadas duas amostras, cujo processo de síntese envolve decomposição térmica de um complexo de oleato de ferro, num ambiente de complexos de octadeceno-selênio, ácido tetradecilfosfónico (TDPA) e dodecanotiol (DDT). No final, ambos os processos resultaram num pó pouco denso de nanopartículas.

Para ambas as amostras foram efetuadas medidas através da difração de Raios-X à temperatura ambiente, utilizando um difratómetro de Raios-X PANalytical Empyrean, de forma a averiguar a sua estrutura cristalina.

Para sintetizar a amostra “A”, foram utilizados 219 mg de oleato de Ferro, 7,65 g de octadeceno-selênio, 250 mg de DDT e 29,2 mg de TDPA, e a rampa de temperatura utilizada foi de 15 °C/min, deixada a 210 °C, durante uma hora.

A amostra “A” é composta por nanofolhas 2D, com estequiometria desconhecida (FeSe_x) e estrutura cristalina praticamente inexistente, como se comprova pelo difratograma de Raios-X apresentado na Figura 4.

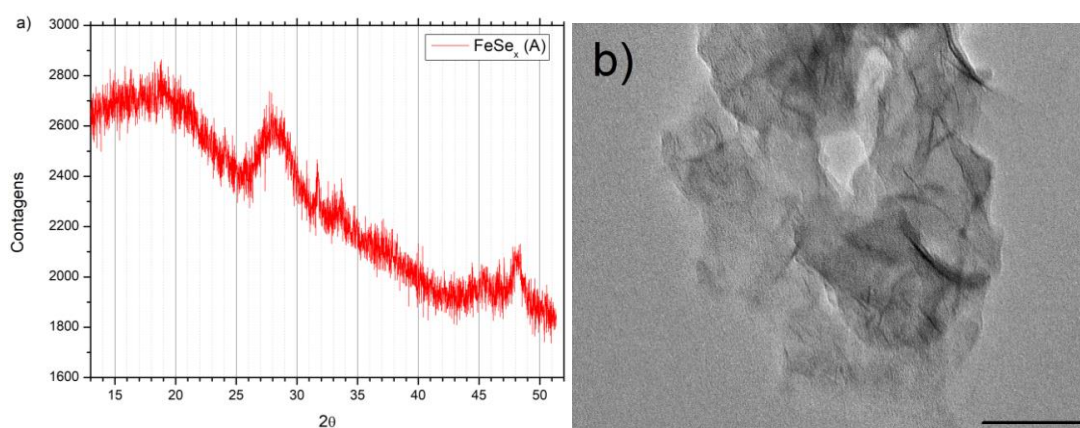


Figura 4 – a) Difratograma de Raios-X da amostra A. b) Imagem TEM da amostra A (barra de escala com 100 nm).

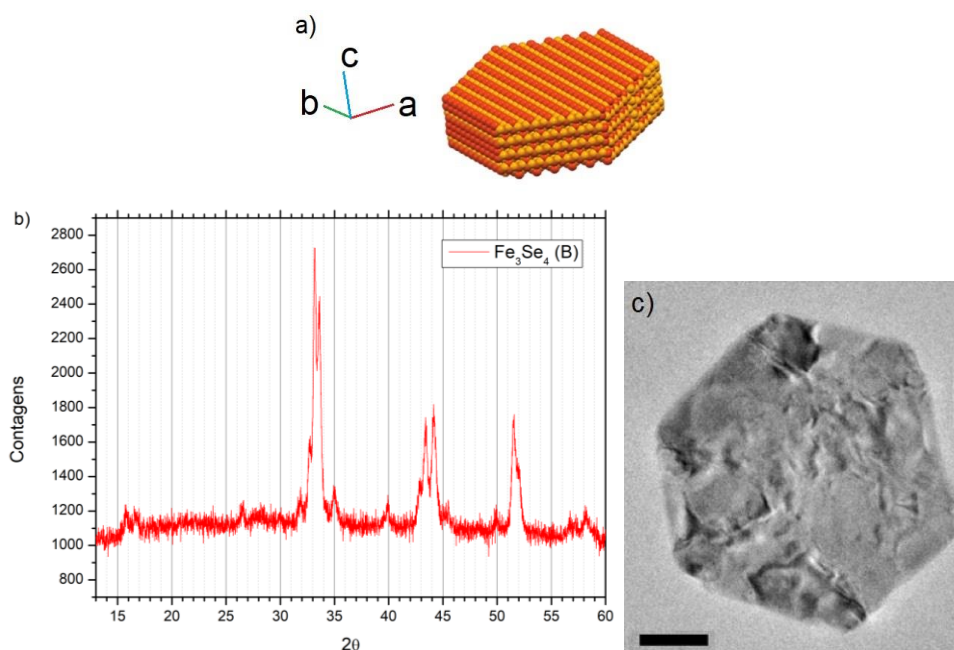


Figura 5 – a) Representação de uma nanopartícula de Fe_3Se_4 . b) Difratograma Raios X da amostra B. c) Imagem TEM da amostra B (barra de escala com 100 nm).

Para sintetizar a amostra “B” foram utilizados 210 mg de oleato de Ferro, 10 g de octadeceno-selênio, 150 mg de DDT e 30 mg TDPA, e a mistura foi deixada em purga numa atmosfera de azoto a 120 °C, durante 30 minutos, sendo a temperatura aumentada em 5 °C/min até atingir 210 °C e mantendo-se essa temperatura constante durante 45 minutos. As nanopartículas criadas por este processo apresentam estequiometria Fe_3Se_4 e são hexagonais com lados entre 70 e 300 nm e espessuras de 40 a 60 nm, com estrutura cristalina monoclinica $C2/m$, conforme a indexação.

5. Resultados experimentais

Nesta secção serão apresentados os espectros e a informação contida neles (desvio Raman, largura a meia altura (FWHM, Γ) e intensidade).

Dada a baixa razão sinal-ruído, causada pela baixa secção eficaz de dispersão Raman da amostra (altamente porosa) e baixas potências laser utilizadas, pela razão apresentada em 5.1, o estudo incidiu nos picos de Raman com maior intensidade, procedendo-se ao ajuste destes com lorentzianas.

5.1 Estudo com potência do Laser

Dada a suscetibilidade das amostras aos efeitos térmicos e oxidação sob influência de um feixe laser fez-se um estudo sistemático do espectro Raman para diferentes potências laser.

As medidas foram efetuadas aumentando gradualmente a potência do laser, fixando o tempo de aquisição. Com o objetivo de verificar a reversibilidade das transformações observadas sob exposição do laser, a potência foi depois reduzida gradualmente até ao valor mais baixo.

Na amostra A, observou-se a existência de um pico a cerca de 256 cm^{-1} (banda S), com uma FWHM de aproximadamente 30 cm^{-1} , até à potência de $74 \mu\text{W}$, inclusive, sendo que, a partir da potência de 1 mW , dá-se uma completa transformação do espectro de Raman, transformação essa que é irreversível (Figura 7 e Figura 8), uma vez reduzida a potência do laser.

O efeito do recozimento do laser é evidente na diminuição da FWHM na banda a 229 cm^{-1} (A) do espectro 3 para o 4, na Figura 6.

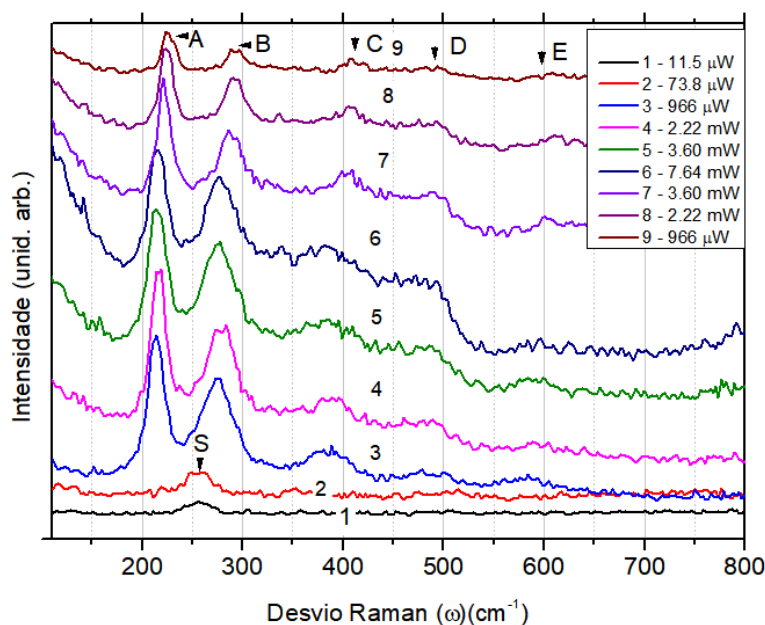


Figura 6 – Amostra A: Espectros Raman para diferentes potências laser.

Feito o ajuste às bandas de Raman observadas, foi extraída a posição do máximo e FWHM. A Figura 7 mostra a tendência da posição e FWHM para a amostra A. É evidente que para potências superiores a 74 μW surgem novas bandas Raman sugerindo a formação de novas fases.

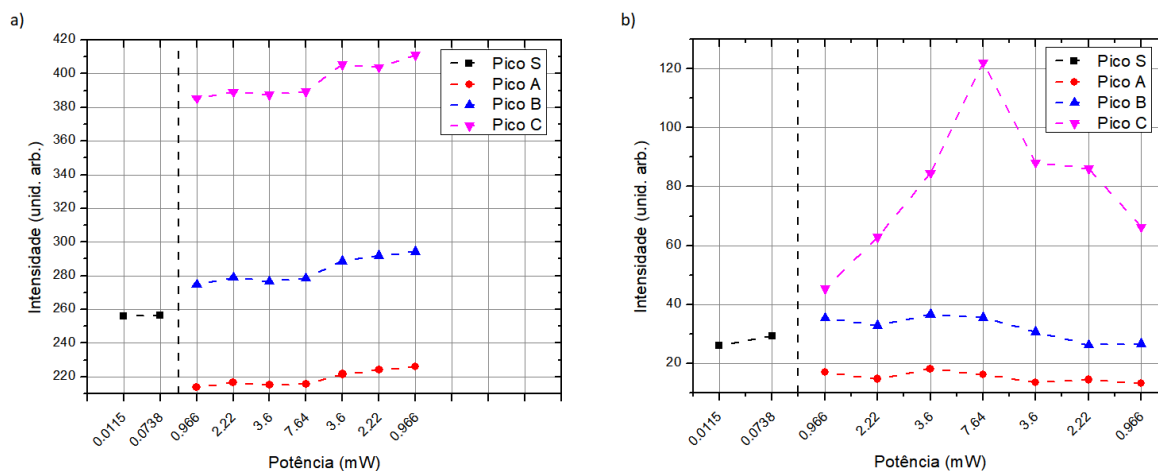


Figura 7 – Amostra A: Variação da posição do desvio Raman e largura a meia altura (FWHM) em função da potência do Laser.

O comportamento da FWHM e da posição das novas bandas com o aumento gradual da potência e posterior diminuição traduz o efeito térmico do laser após a formação da nova fase, observando-se primeiro um aumento da FWHM com o aumento da potência e em seguida uma diminuição, ao mesmo tempo que todas as bandas sofrem um desvio para maiores frequências.

Para a amostra B, é possível observar dois modos a 145 cm^{-1} (FWHM: $7\text{-}9\text{ cm}^{-1}$) (P) e 240 cm^{-1} (FWHM: $7\text{-}9\text{ cm}^{-1}$) (S), para potências até $74\text{ }\mu\text{W}$. No espectro 3 (1 mW) da Figura 8 é interessante observar a zona espectral entre $200\text{ - }300\text{ cm}^{-1}$: é evidente que nesta região ainda se tem a contribuição do pico S. O pico P é apenas residual.

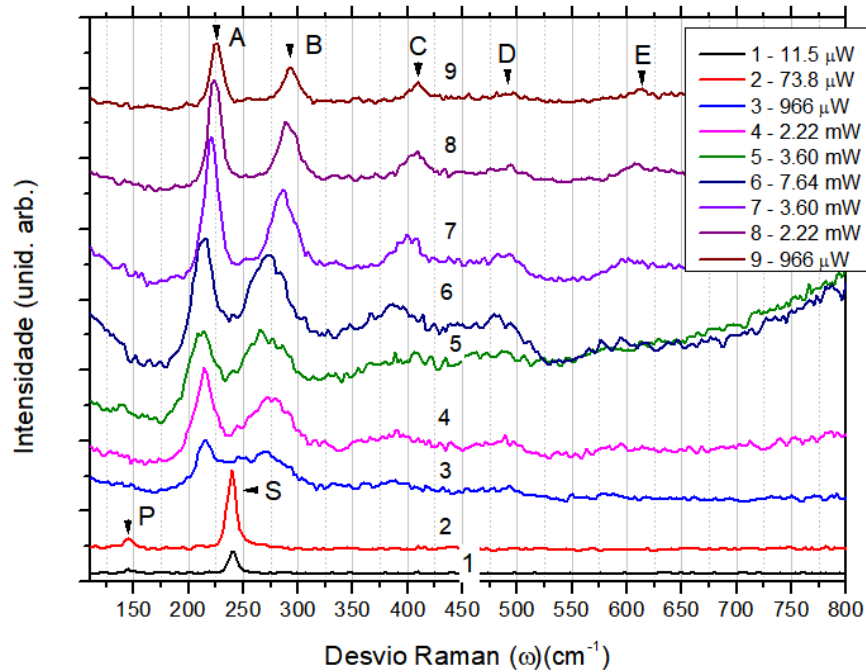


Figura 8 – Amostra B: Espectros Raman para diferentes potências laser.

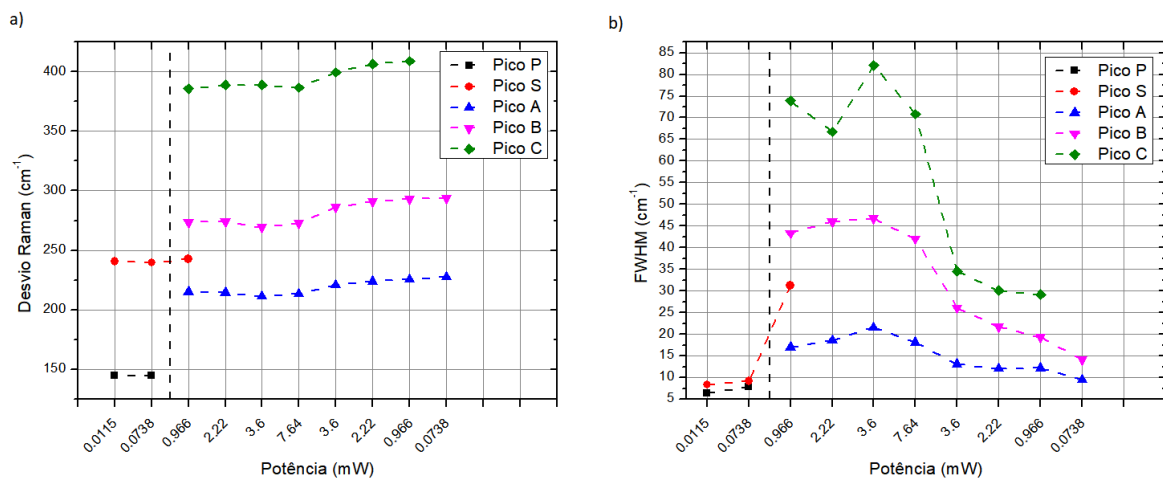


Figura 9 – Amostra B: Variação da posição do desvio Raman e largura (FWHM) em função da potência do laser.

Os resultados experimentais mostram que o espectro de Raman evolui de forma semelhante com o aumento da potência, para ambas as amostras. Tendo em conta a informação extraída da difração de raios x era de esperar que a amostra A, com pior qualidade cristalina, não apresentasse sinal, contrariamente à amostra B.

O espectro Raman obtido após a transição é idêntico para ambas as amostras (Figura 10) e corresponde ao espectro Raman da Hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cujas linhas características se encontram a 229 cm^{-1} (A), 294 cm^{-1} (B), 412 cm^{-1} (C), 498 cm^{-1} (D) e 613 cm^{-1} (E) [27]. Portanto, o que ocorre na exposição à potência D1 será uma oxidação local do material, no *spot* do laser, uma vez que fora dessa zona a amostra mantém a fase Fe_3Se_4 . A oxidação ocorre quase instantaneamente, aquando da exposição das amostras à potência D1, logo, o mecanismo envolvido na oxidação será a intensidade do laser em si, que quebra as ligações Fe – Se, e O – O, sendo que os iões Fe^{3+} e O^{2-} se ligarão para formar $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [28].

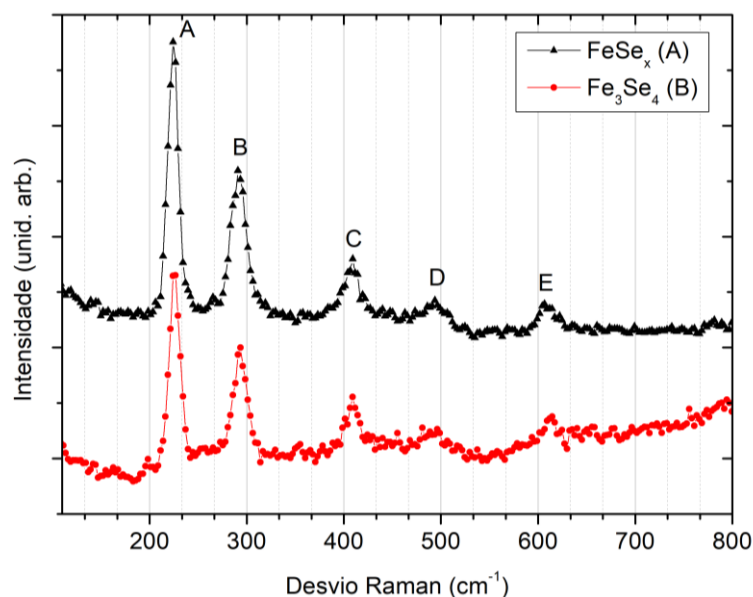


Figura 10 - Espectros da fase oxidada em ambas as amostras para a potência de 1 mW, após exposição a 7.64 mW.

A Hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, é um óxido de ferro com estrutura romboédrica de grupo espacial $R\bar{3}c$ [29]. É o óxido de ferro mais comum na natureza dada a sua estabilidade termodinâmica [30]. A representação irreduzível para os modos vibracionais deste material é: $\Gamma_{vib} = 2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{2u} + 5E_g + 4E_u$, sendo $\Gamma_R = 2A_{1g} + 5E_g$ a representação irreduzível para os modos visíveis em Raman [27]:

Modo vibracional	Desvio Raman (cm^{-1})
A_{1g}	229
E_g	294
E_g	412
A_{1g}	498
E_g	612

Tabela 3 - Hematite: modos de vibração visíveis em espectroscopia Raman.

Como se pretendia estudar controladamente o efeito da temperatura, sem influência da potência do laser, foi testada a hipótese de oxidação sob exposição prolongada do laser, em condições de baixa potência (74 μW). Para isso, foram efetuadas quatro medições com tempos de aquisição diferentes de 10, 20, 30 e 40 segundos, 10 aquisições por espectro, totalizando numa exposição de 1000 segundos, ou aproximadamente 17 minutos, à potência de 74 μW , totalizando numa exposição a 74 mJ.

Na Figura 11 e Figura 12 não foram observadas diferenças que pudessem indicar oxidação, ou qualquer outro efeito relacionado com um aumento local da temperatura (desvios significativos nas energias ou alargamento dos picos). Assim, é possível excluir a possibilidade da exposição prolongada ao laser com potência de 74 μW sem afetar os resultados do estudo da amostra A e B com a temperatura.

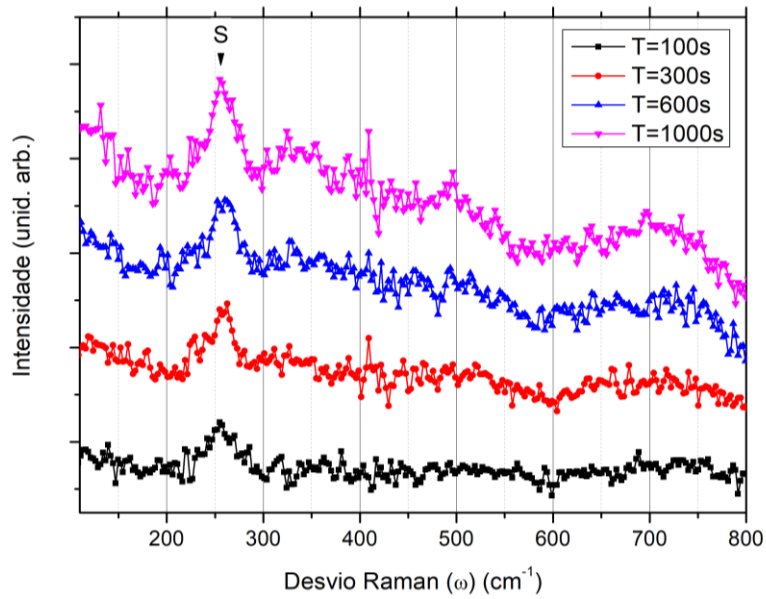


Figura 11 - Exposição contínua à potência 74 μW para a amostra A.

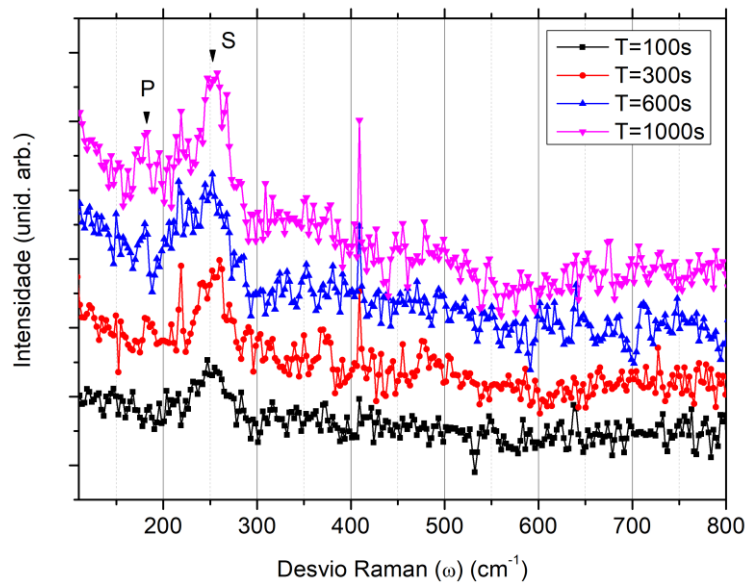


Figura 12 - Exposição contínua à potência 74 μW para a amostra B.

5.2 Discussão do sinal Raman das amostras

A origem do sinal Raman a 240-250 cm⁻¹ (S), observado na fase não oxidada das amostras, poderá estar relacionada com as ligações Se - Se. A amostra B apresenta um pico entre 150-200 cm⁻¹ (P), que não é visível no espectro de a-Se (selênio amorfo) nem da amostra A (Figura 13), originando da estrutura cristalina do Fe₃Se₄ na amostra B. Na amostra A este pico P não é visível, possivelmente devido à falta de estrutura cristalina nesta amostra como evidenciado nos resultados da difração Raios-X (Figura 4).

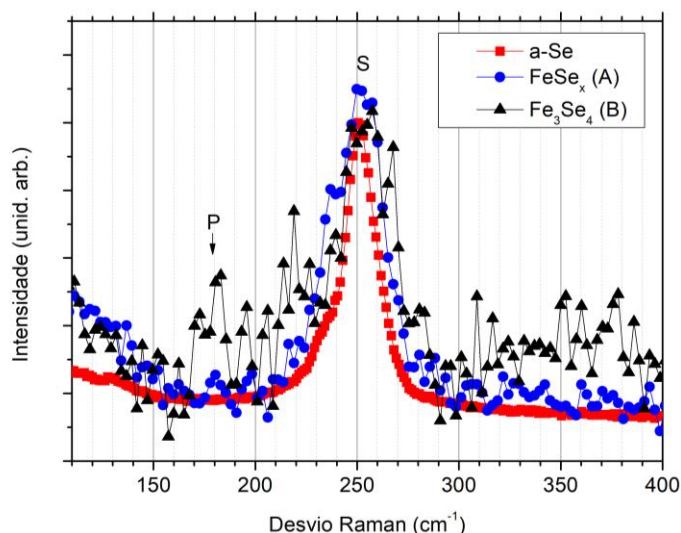


Figura 13 - Sobreposição dos espectros de ambas as amostras com o pico de *a*-Se.

O pico S está presente em todas as experiências realizadas, sendo que a amostra B, que tem maior cristalinidade, apresenta um pico S mais intenso e menos largo que na amostra A mostrando que este está relacionado com as ligações Se - Se na estrutura Fe - Se.

5.3 Estudo com a temperatura antes e após oxidação (amostra A)

O estudo com a temperatura foi apenas efetuado na amostra A. Teve como propósito a exploração de eventuais alterações estruturais com a temperatura, que poderão estar relacionadas com as alterações das propriedades magnéticas perto de T_c para este material. Para cada temperatura, o espectro de Raman era medido após 10 minutos de modo a garantir o equilíbrio térmico do sistema.

Na Figura 14, apresenta-se a evolução do espectro de Raman com a temperatura. Entre 30 °C e 140 °C, observa-se um rápido decaimento da intensidade dos picos da fase não oxidada com o aumento da temperatura. No entanto, esta mudança é reversível, pois, após a medição a 140 °C, diminuiu-se a temperatura da amostra até 22 °C, e o pico predominante da amostra, aos 250,8 cm^{-1} , voltou a ser visível. Para temperaturas superiores a 110 °C é difícil obter valores fiáveis da posição e largura dos picos devido à baixa razão sinal-ruído, como é possível observar na Figura 14.

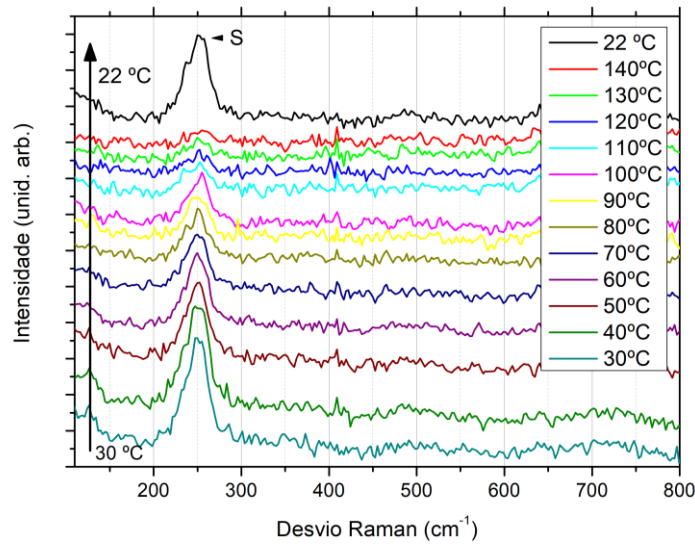


Figura 14 - Espectros da amostra A, em função de T para potências abaixo dos 74 μW .

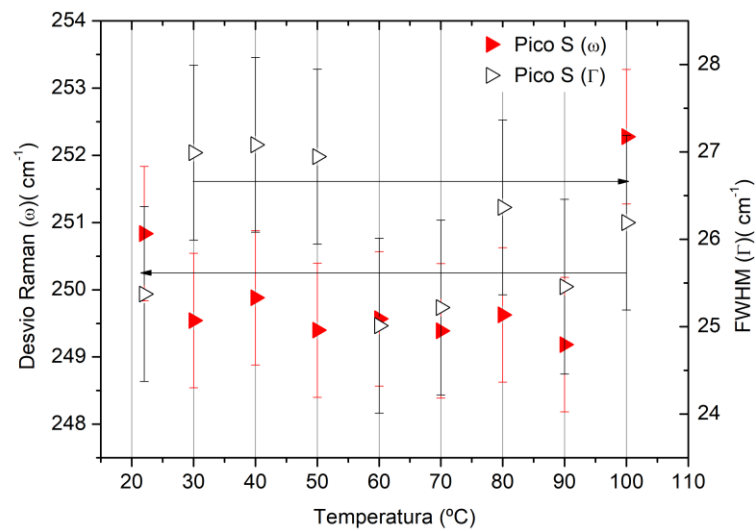


Figura 15 – Amostra A: Variação de ω e Γ com T. Setas indicam a progressão de T durante a experiência.

A teoria para os efeitos da temperatura do material no seu espectro Raman, discutida na secção 3.4, prevê uma diminuição da energia dos picos, assim como um alargamento dos mesmos. Para a amostra A, sujeita a baixas potências laser, entre 22 °C e 90 °C a frequência (ω) dos picos segue uma tendência decrescente, estando de acordo com o modelo teórico discutido em 3.4. A largura a meia altura não apresenta uma tendência clara com a temperatura, mantendo-se entre 25 e 27 cm^{-1} . Neste caso o modelo teórico discutido não explica este comportamento, havendo a possibilidade de outros mecanismos estarem envolvidos, como por exemplo o efeito da relaxação térmica resultante da excitação ótica estar acima do hiato do material [21].

Após a experiência anterior, fez-se oxidar a amostra à temperatura ambiente de 21 °C, através da mudança da potência do laser de 74 μW para 1 mW (Figura 16). A oxidação é quase instantânea e, ainda que no início, haja uma contribuição do pico S, este desaparece com a contínua exposição ao laser de 1 mW e aumento de temperatura. É também possível observar a ausência do pico “E” logo após a oxidação (Figura 16).

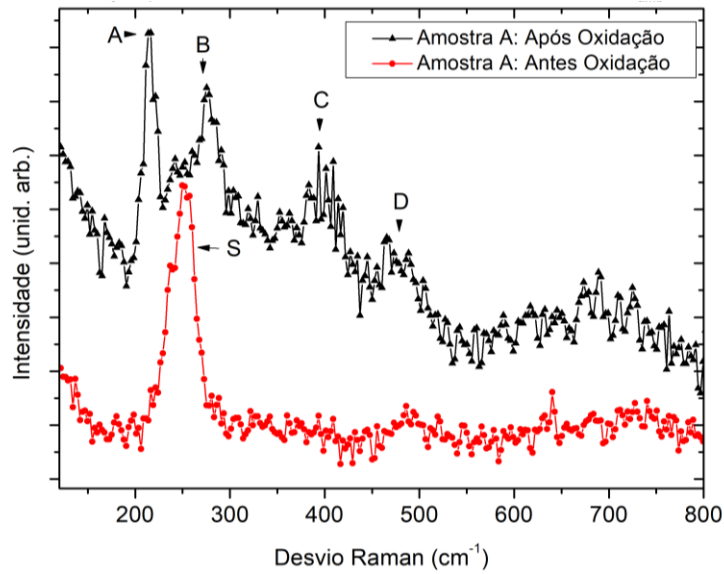


Figura 16 – Amostra A: Comparação dos espectros antes e após a oxidação, à temperatura ambiente (21 °C).

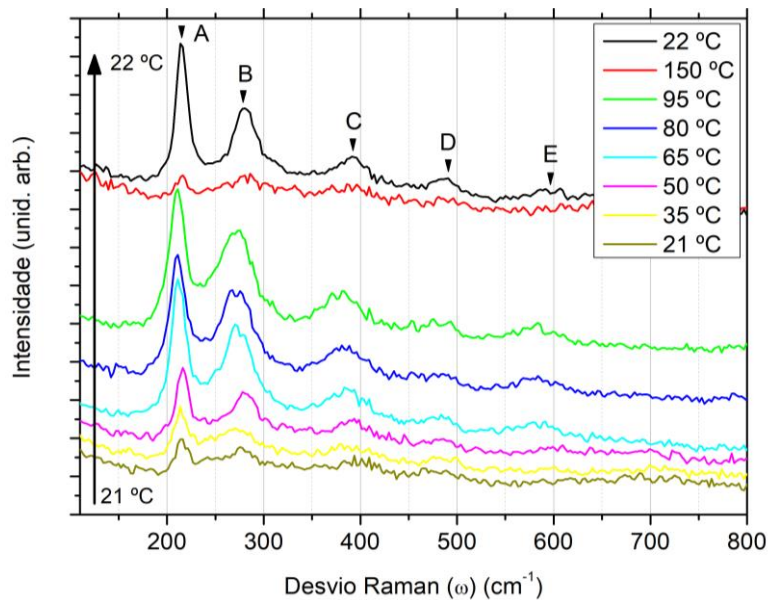


Figura 17 – Amostra A: Espectros do estudo com a temperatura para a fase oxidada (Hematite).

Uma vez formada a fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ observa-se um aumento da intensidade dos picos com o aumento da temperatura, possivelmente devido à formação de mais quantidade desta fase. Todavia, acima dos 95 °C, observa-se uma diminuição drástica da intensidade e alargamento das bandas Raman, sendo quase impossível discernir os picos a 150 °C (Figura 17), como é esperado dentro do modelo teórico dos fonões com a temperatura num cristal (Secção 3.4). Uma vez à temperatura ambiente, a amostra apresenta um espectro semelhante ao que tinha no início da experiência, embora com intensidade relativa superior resultado do recozimento da fase hematite da amostra, que melhorou a qualidade cristalina dessa fase.

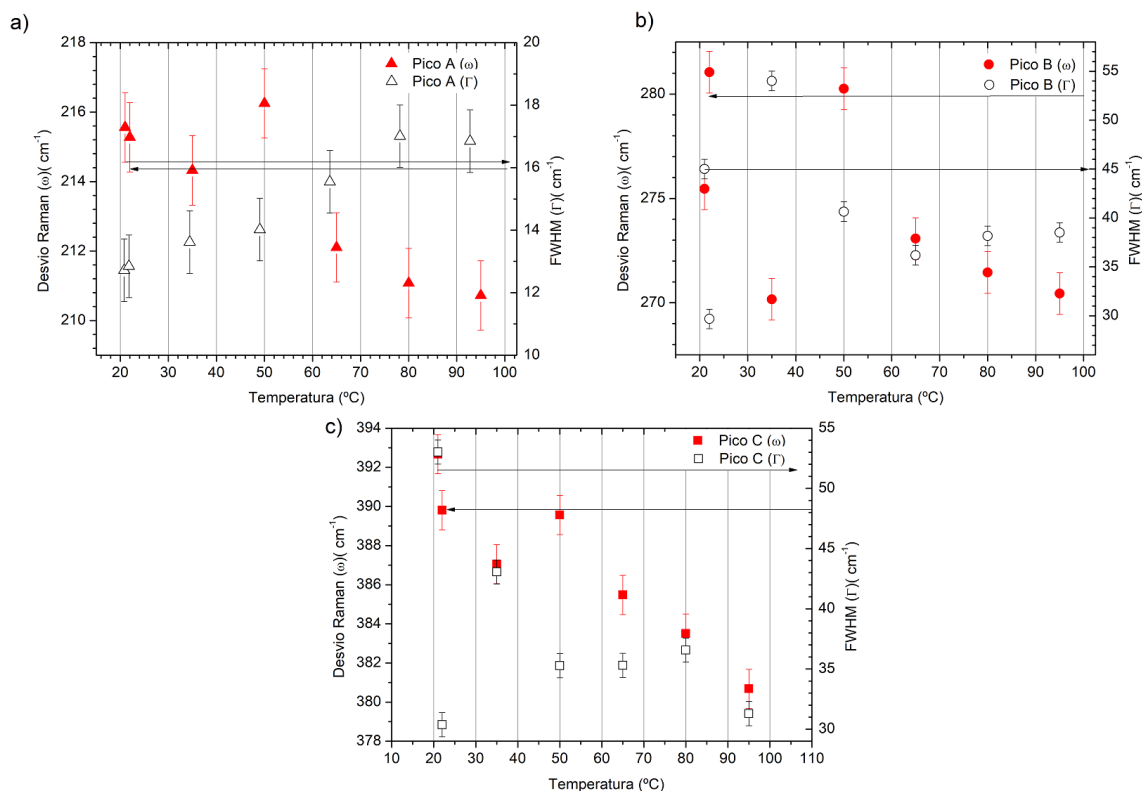


Figura 18 – Amostra A: Variação de ω e Γ com T dos três picos principais após a oxidação (hematite). As setas indicam a progressão da temperatura durante a experiência.

O pico A obedece à teoria apresentada em 3.4 e apresenta reversibilidade quando do regresso à temperatura ambiente (22 $^{\circ}\text{C}$), após a exposição a 150 $^{\circ}\text{C}$. O pico B e C sofrem variações interessantes na sua frequência e FWHM. Estando de acordo com o modelo teórico, a posição destes picos tende para frequências menores com o aumento da temperatura, mas, contrariamente ao modelo teórico, a FWHM dos mesmos picos tende para valores menores, ou seja, observa-se um aumento da cristalinidade da fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

5.4 Estudo sob efeito de campo magnético antes e após oxidação

Para as amostras A e B, em condições de baixa potência (Figura 19), não se observou qualquer influência conclusiva no espectro de Raman medido sob efeito do campo magnético, muito provavelmente devido à baixa intensidade do mesmo (máx.: 340 gauss, min.: -390 gauss) e também à baixa razão sinal-ruído, dada a baixa potência do laser (D2) para preservar a fase não oxidada. Como referido na secção 1, testes de histerese magnética feitos em amostras de nanopartículas de Fe_3Se_4 mostram que este material apresenta uma coercividade a temperatura ambiente na ordem dos 4000 gauss [6], que está além das capacidades do dispositivo no seu estado atual. Assim, é provável que os campos de ~ 350 gauss gerados não sejam suficientes para provocar mudanças significativas na estrutura da amostra.

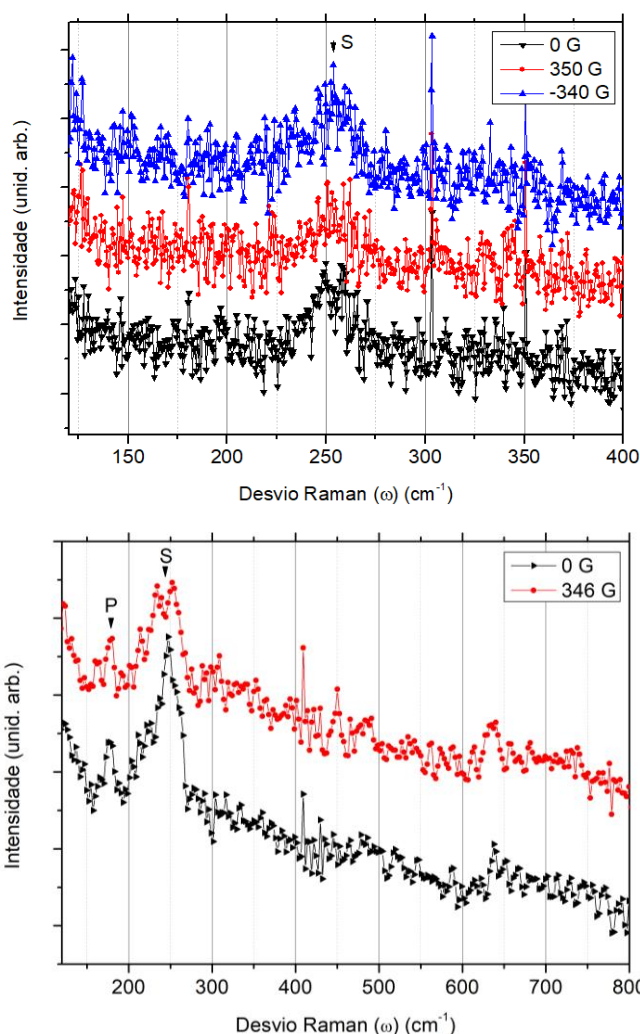


Figura 19 – Espectros Raman das amostras A e B, respectivamente, para potências abaixo de $74 \mu W$.

Como referido anteriormente, a fase oxidada para ambos os materiais é idêntica e corresponde a hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Para esta fase, é possível observar alguma dependência dos picos com a intensidade do campo aplicado na amostra, mostrando tendências que concordam com a teoria referida em 3.5. Serão apenas apresentados os resultados do ajuste para os dois picos mais intensos desta fase: picos A e B, na Figura 10.

A fase da hematite foi obtida através da oxidação da amostra B e os espectros foram obtidos com a potência laser de 1 mW, na fase inicial da oxidação da amostra (sem aumentar a potência acima de 1 mW), o que resulta numa diferença de cerca de 10 cm^{-1} , para energias menores, na posição dos picos A e B em relação à posição dos mesmos na hematite.

Na secção 4.1 refere-se que a atribuição de campo magnético “positivo” e “negativo” resulta tanto da orientação do campo aplicado em relação à orientação do sensor de Hall, como da subtração da componente do campo magnético terrestre ao valor de campo magnético medido pelo sensor de Hall, que dá origem a valores positivos e negativos de densidade de fluxo magnético no mostrador do gerador de campo magnético.

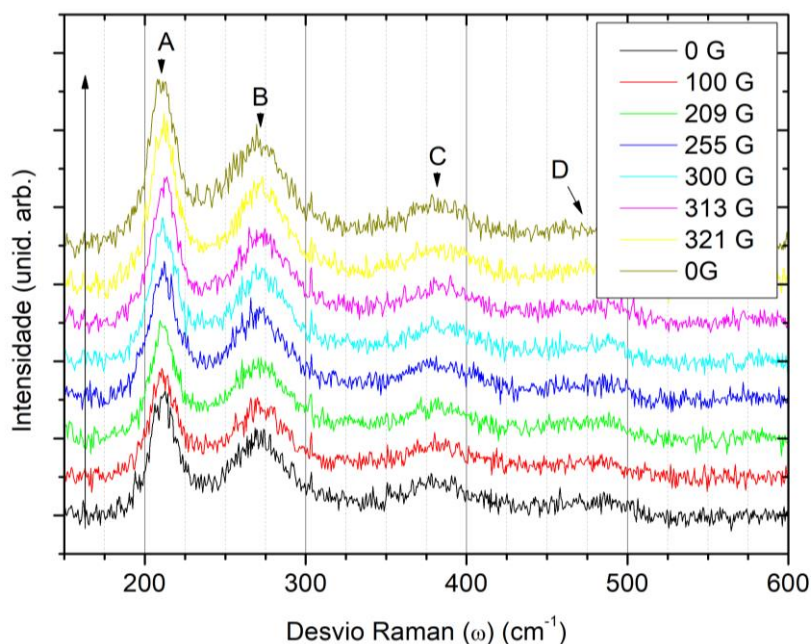


Figura 20 – Espectros Raman da hematite sob efeito de campo magnético “positivo”.

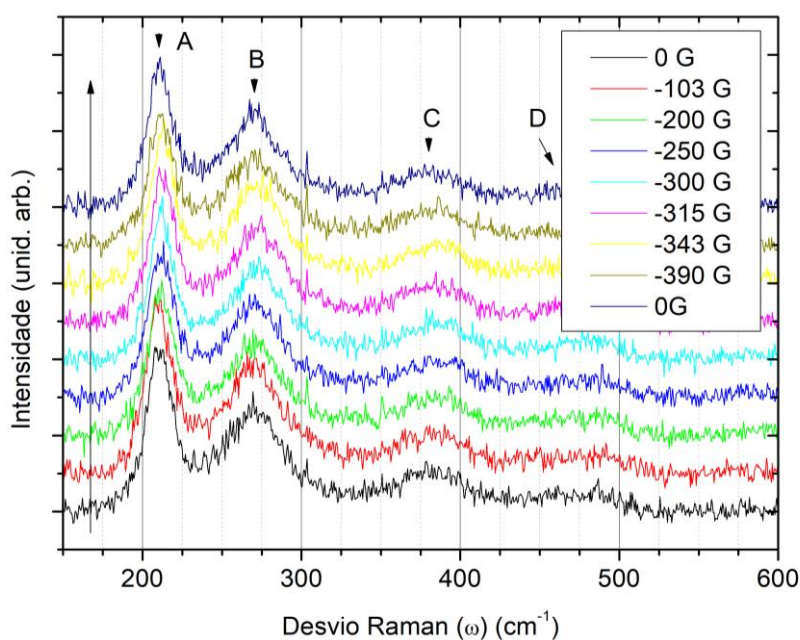


Figura 21 - Espectros Raman da hematite sob efeito de campo magnético “negativo”.

Para o campo magnético positivo é possível observar uma tendência para o aumento da intensidade dos picos, que persiste após a remoção do campo (Figura 22 b) e Figura 23 b); as setas indicam a progressão da experiência), assim como uma diminuição da frequência dos picos no fim da experiência, em relação à frequência inicial (Figura 22 a) e Figura 23 a)). Estes resultados mostram que existe de facto um acoplamento spin-fonão que se traduz na alteração da posição e intensidade dos picos A e B, sendo que o pico B sofre maiores alterações na sua intensidade com a aplicação do campo positivo. A diferença entre a posição inicial e final de ambos os picos é idêntica, cerca de $1,0 \text{ cm}^{-1}$.

Na Figura 22 a) e Figura 23 a) observa-se um comportamento de função par na frequência dos picos quando se varia a intensidade do campo magnético (B_x), e uma variação ímpar na

intensidade dos mesmos picos, observando-se um aumento da altura dos picos com campos “positivos” e uma diminuição com campos “negativos”.

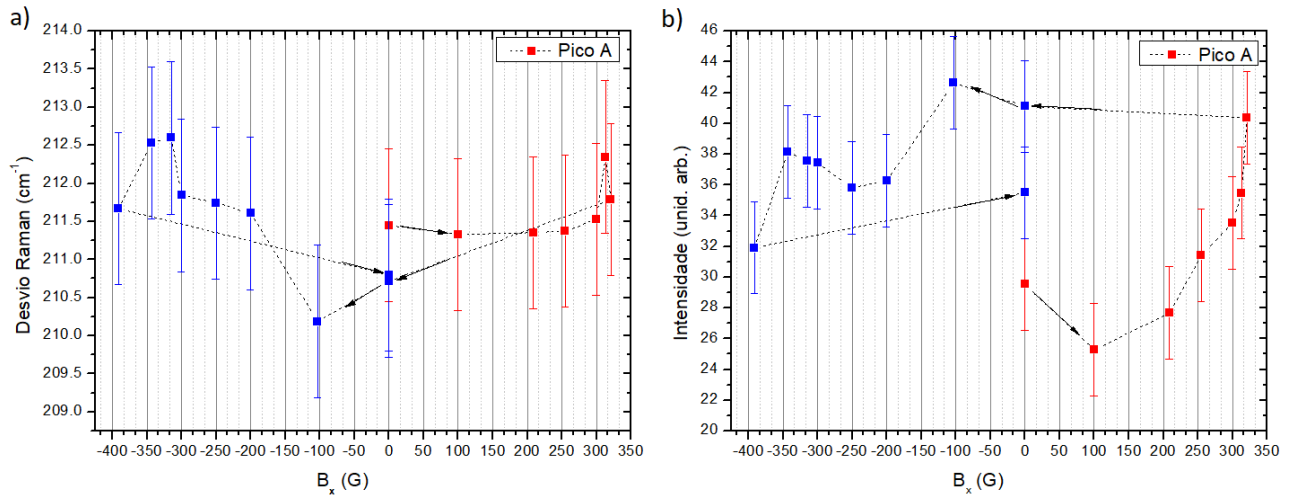


Figura 22 – Dependência do desvio Raman (a) e intensidade (b) do modo A da hematite com campo magnético.

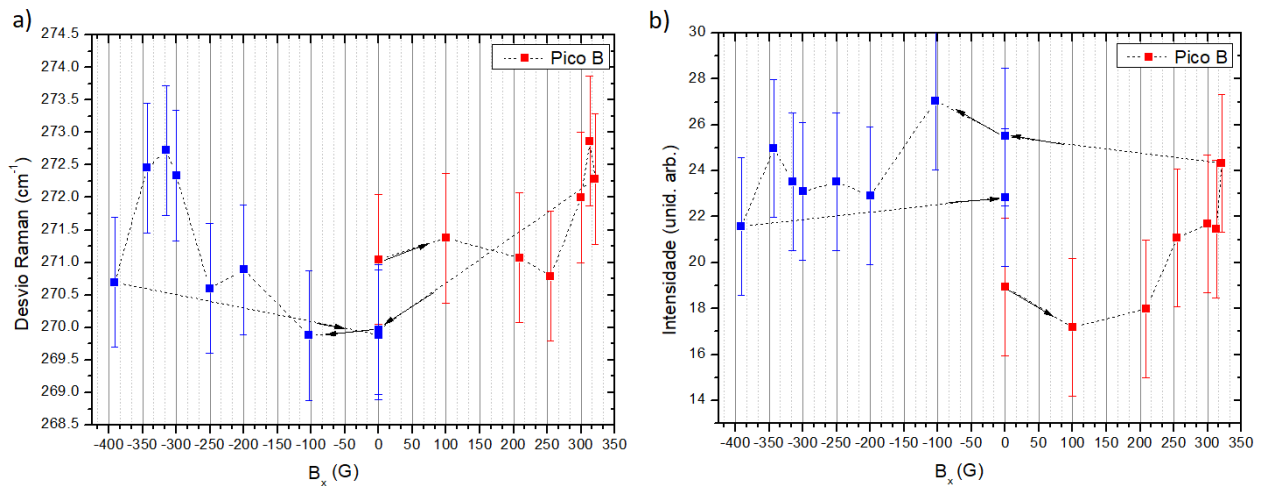


Figura 23 - Dependência do desvio Raman (a) e intensidade (b) do modo B da hematite com campo magnético.

A diferença na intensidade inicial e final dos picos A e B, sugere a existência de histerese magnética, no entanto estas variações são demasiado pequenas para permitir uma análise conclusiva dos resultados.

Parte II – Desenvolvimento de um Protótipo para Estudo de Raman com Aplicação de Campo Magnético

6. Magnetismo na Matéria: uma introdução semiclássica

O magnetismo da matéria é conhecido desde a Grécia Antiga, e a sua utilização em instrumentos remonta ao tempo da China Antiga. A manifestação de magnetismo permanente foi originalmente observada na magnetite (Fe_3O_4). No entanto, apenas em 1819 Hans Christian Ørsted, na sua famosa experiência que consistiu em colocar uma bússola perto de um fio condutor percorrido por uma corrente elétrica, encontra uma relação entre eletricidade e magnetismo. Estava aberto o caminho para interpretar e teorizar sobre os mecanismos subjacentes às propriedades magnéticas da matéria, e para o qual contribuíram, entre outros cientistas, André-Marie Ampère (1775–1836), Johann Carl Friedrich Gauss (1777–1855) e James Clerk Maxwell (1831–1879). Maxwell unificou a eletricidade, o magnetismo e a ótica estabelecendo a teoria da radiação eletromagnética, um dos domínios fundamentais da física moderna [31], [32].

Neste capítulo, far-se-á uma introdução breve a alguns aspetos importantes do magnetismo na matéria, sob uma perspectiva semi-clássica, seguindo de perto a discussão apresentada em *Fundamentals of electricity and magnetism* [31] e *Introduction to Electrodynamics* [32].

As propriedades magnéticas da matéria podem ser entendidas tendo por base o conceito de circuitos de corrente elétrica microscópicos, isto é, o movimento de cargas e o dipolo magnético que lhe está associado. Estes circuitos de corrente elétrica microscópicos e o respetivo momento magnético têm origem atómica. Os dipolos magnéticos gerados por estas correntes podem estar distribuídos de diversas maneiras, dependendo do material, mas nesta introdução são abordados os três tipos mais importantes: materiais paramagnéticos, diamagnéticos e ferromagnéticos (onde se inclui o ferrimagnetismo). Dos três tipos de materiais, apenas os ferromagnéticos e ferrimagnéticos poderão estar naturalmente magnetizados.

É possível descrever materiais magnéticos através de dois parâmetros importantes. Um deles é a suscetibilidade magnética χ_m , que quantifica a resposta dos dipolos magnéticos do material a um campo magnético externo (\vec{H}) que lhe é aplicado, ou seja, para um material com maior χ_m , para o mesmo \vec{H} , o material terá maior magnetização. O outro parâmetro é a permeabilidade magnética μ (μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo), que, em termos simples, determina a densidade de fluxo magnético \vec{B} no material. Estes parâmetros relacionam-se com os campos magnéticos \vec{B} , \vec{H} e a magnetização \vec{M} através das seguintes equações, para materiais lineares e isotrópicos:

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad (2.1)$$

$$\vec{B} = \mu_0 (1 + \chi_m) \vec{H} = \mu \vec{H} \quad (2.2)$$

Num material paramagnético, os dipolos magnéticos surgem do momento angular total do eletrão, J , podendo ter contribuição do momento de spin e momento angular orbital através do acoplamento LS. Como a magnetização é resultado de uma média macroscópica dos dipolos magnéticos, os materiais paramagnéticos têm uma magnetização nula na ausência de um campo magnético externo. No entanto, quando um campo externo é aplicado, estes dipolos magnéticos

alinham-se com a direção e sentido do mesmo, alinhamento que é tanto maior quanto maior for a suscetibilidade do material. Materiais paramagnéticos têm uma suscetibilidade magnética $0 < \chi_m \ll 1$, normalmente por volta de 10^{-5} , e uma permeabilidade magnética $\mu > \mu_0$ [32].

Num material diamagnético, os dipolos surgem do momento angular orbital do elétron, já que todos os momentos angulares intrínsecos dos elétrons se cancelam entre si, devido à ocupação dos estados acessíveis com 2 elétrons de $s = +\frac{1}{2}$ e $s = -\frac{1}{2}$.

Quando um campo magnético externo é aplicado, o momento orbital dos elétrons é perturbado, e combinando a lei da indução de Faraday e a Lei de Lenz: a variação do fluxo magnético de um campo externo através de um circuito elétrico induz o aparecimento de um campo magnético que contraria a variação do de fluxo do primeiro. Essa perturbação leva a que os dipolos magnéticos se orientem no sentido oposto ao campo magnético externo, ou seja, materiais diamagnéticos “repelem” campos externos, diminuindo a densidade do fluxo magnético. Estes materiais têm uma suscetibilidade $\chi_m < 0$, $|\chi_m| \approx 10^{-5}$ e $\mu < \mu_0$ [32].

Materiais ferromagnéticos apresentam algumas diferenças fundamentais em relação às classes anteriores. Entre essas diferenças destacam-se os elevados valores de suscetibilidade magnética, tipicamente $\chi_m \approx 10^3$. No entanto, tal como os materiais paramagnéticos, a origem da elevada magnetização dos materiais ferromagnéticos está também relacionada com o momento angular total dos elétrons do material. Contudo, contrariamente aos materiais paramagnéticos, os elétrons não se comportam de forma independente, antes interatuam entre si electrostaticamente, dando origem, em certas situações, a estados coletivos de ordenamento. Nos materiais ferromagnéticos, esse estado coletivo corresponde ao alinhamento paralelo dos momentos magnéticos. Embora localmente existam esses estados coletivos de momentos alinhados, nem todos os materiais ferromagnéticos exibem uma magnetização não nula na ausência de um campo externo, pois pode dar-se o caso de a contribuição de estados alinhados numa dada direção e sentido serem totalmente anulados por outros estados alinhados em sentidos opostos, contribuindo para uma magnetização efetiva nula. Em termos simples, nem todos os materiais ferromagnéticos são ímanes permanentes. Podemos dividir os materiais ferromagnéticos em duas classes:

- **materiais magneticamente duros:** os materiais duros são a base para a fabricação de ímanes permanentes, pois todos os seus dipolos estão aproximadamente alinhados numa direção específica, requerendo bastante energia para alterar essa orientação, por exemplo, aquecendo o material até essa temperatura específica, Temperatura de Curie, T_c . Este aumento da temperatura leva ao aumento da amplitude das vibrações da rede cristalina do material, fazendo com que os dipolos já não consigam manter o alinhamento, orientando-se aleatoriamente.
- **materiais magneticamente macios:** nos materiais macios, os dipolos estão divididos em grupos, os chamados domínios. Dentro de cada um deles, a orientação dos dipolos é igual, mas diferente de domínio para domínio, de modo a reduzir a quantidade de fluxo magnético no exterior do material, e assim reduzir a energia total do sistema. O número e a configuração de domínios dependem da minimização de três propriedades do material: **energia de troca**, relacionada com a interação que determina o ordenamento local; **energia de anisotropia magneto-cristalina**, a facilidade com que se dá a orientação dos dipolos, num cristal. Nos cristais existem direções de magnetização, associados à interação entre o momento magnético e as orbitais eletrônicas, que exigem menos energia (eixo fácil) para orientar os dipolos magnéticos do que outras (eixo difícil) e a **energia magnetostática**, que está associada ao campo desmagnetizante, em que quanto menor for a intensidade deste campo, menor a energia magnetostática [33].

Os materiais ferromagnéticos também têm outra característica que é a existência de histerese magnética. Sob a ação de um campo magnético externo, um material ferromagnético irá manter essa orientação da magnetização quando cessa o campo externo (remanência). Ainda assim, a magnetização diminui devido ao facto de nem todos os dipolos magnéticos preservarem a orientação do campo de magnetização. A desmagnetização só é possível fornecendo energia térmica ou por aplicação de um campo externo no sentido oposto. Este efeito está na base da fabricação de ímãs permanentes e também de dispositivos de armazenamento de dados, como os discos rígidos nos computadores. O fenómeno de histerese consiste no facto de neste tipo de materiais não se verificar uma relação linear unívoca entre \vec{H} e \vec{M} , ou seja, as curvas de magnetização descritas, quando se aumenta e diminui monotonicamente o campo \vec{H} , não coincidem [31].

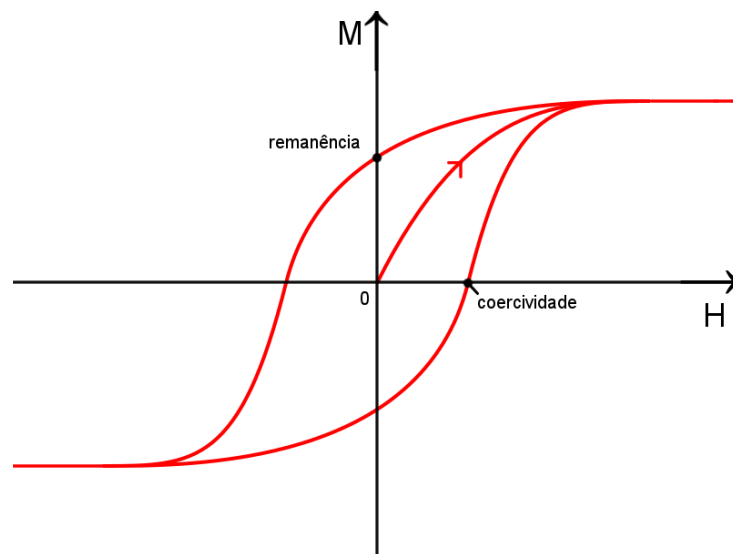


Figura 24 - Ciclo de histerese para um material ferromagnético.

A histerese magnética só é significativa em materiais ferromagnéticos duros, já que nos macios essa histerese é muito baixa, pois o rearranjo dos domínios requer menos energia. Logo, é mais fácil estes voltarem ao um estado não magnetizado, após exposição a campos fortes.

7. Conceção e desenvolvimento do gerador de campo magnético variável

Após esta introdução relativa ao magnetismo na matéria abordar-se-á a conceção e desenvolvimento de um gerador de campo magnético variável (abreviado como GCMV), que usa os conceitos que foram descritos no capítulo 6 para a simulação do dispositivo.

O princípio básico de funcionamento deste GCMV baseia-se num instrumento criado pela Asylum Research para geração de campos magnéticos variáveis em análises por microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM), denominado VFM2™ [34]. Neste, um íman de neodímio-ferro-boro (NdFeB) serve como fonte de campo magnético, cujas linhas de campo são guiadas através de uma estrutura de aço. A geometria do sistema é desenhada de forma obter uma região de campo magnético uniforme, na qual é colocada a amostra. A intensidade do campo magnético é controlada pela rotação do íman em relação à estrutura de aço, como se ilustra nas simulações apresentadas na Figura 25, para três ângulos diferentes de rotação, 0°, 45° e 90°, obtidas com recurso ao “QuickField” [35].

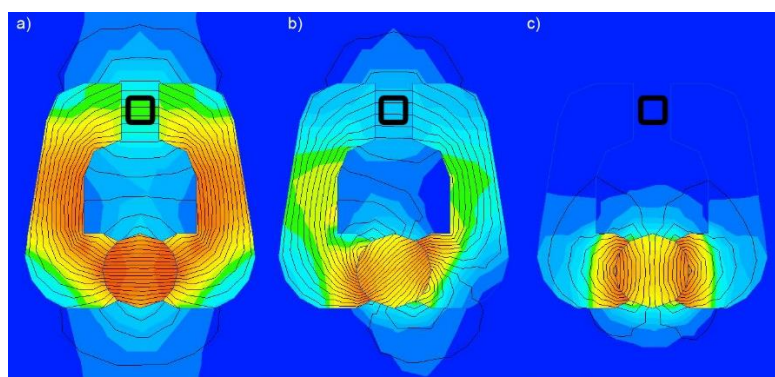


Figura 25 – Estudo da variação da intensidade do campo magnético aplicado na amostra (caixa a negro) em função da rotação do íman: a) Rotação de 0°; b) Rotação de 45°; c) Rotação de 90°.

O GCMV criado neste projeto tinha como propósito principal a caracterização por espectroscopia Raman das amostras de Fe_3Se_4 e FeSe_x , em estudo nesta tese, sob efeito de um campo magnético e, portanto, este dispositivo foi construído de modo a ser compatível com o espectrómetro Raman modelo HORIBA Jobin Yvon LabRam HR800. Note-se que o desenvolvimento deste protótipo permitiu ainda dotar o equipamento de Raman com uma nova valência até ao momento inexistente.

Neste capítulo serão referidas as fases de desenvolvimento do protótipo, abordando os motivos que levaram à escolha do desenho, escolha dos materiais e dos componentes eletrónicos.

7.1 Otimização da geometria do GCMV

Uma das ferramentas mais úteis na conceção de um dispositivo é a simulação computacional, que permite otimizar um dispositivo sem a necessidade de construir diversos protótipos, com vantagens evidentes quer económicas quer no tempo dedicado à sua construção.

Para simular este dispositivo, foram usados dois programas de simulação de campo eletromagnético, ambos envolvendo o método dos elementos finitos: QuickField e FEMM (*Finite Element Method Magnetics*), sendo o primeiro propriedade de Tera Analysis Ltd. [35], e o segundo um *software open-source* gratuito, da autoria do Dr. David Meeker [36].

As primeiras simulações (como a da Figura 25) foram feitas no QuickField mas as limitações da versão para estudantes não permitiam obter resultados satisfatórios, uma vez que é limitativa quanto à complexidade do objeto a ser simulado. Assim optou-se pelo FEMM, doravante usado nas simulações apresentadas.

7.1.1 Princípios e parâmetros de simulação

O FEMM utiliza o método de elementos finitos para resolver as equações de Maxwell seguintes [37]:

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j} \quad (2.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.4)$$

O objetivo principal será conseguir, simultaneamente, uma geometria para o dispositivo que maximize o campo aplicado na amostra e capaz de ser integrada no espaço limitado do espectrómetro em utilização.

A fonte de campo magnético tem as características de um íman anelar, de NdFeB (N37), com 20 mm de diâmetro externo, e o material das guias de campo magnético utiliza as propriedades magnéticas mais comuns do *permalloy* (entre 70% e 80% de Níquel): $\mu_r = 8000$ [38]¹. Trata-se de um material ideal para a condução de linhas de campo magnético, muito utilizado em núcleos magnéticos em aplicações de eletrónica. Tal como o íman, as guias de campo têm uma espessura de 8 mm.

Devido à incapacidade do FEMM em calcular a área de zonas equipotenciais, a razão entre a área total do espaço reservado à amostra e a área de campo magnético aproximadamente uniforme² foi calculada através da contagem do número de pixéis correspondentes a cada uma das áreas, considerando ainda a respetiva incerteza³.

Nesta secção serão apresentadas as simulações de alguns dos desenhos testados, considerados como etapas importantes de conceção. A estrutura da apresentação será uma junção dos resultados do método de elementos finitos em 2D e gráficos que mostram a uniformidade do campo magnético em regiões do espaço onde se vai localizar a amostra, seguidos de uma tabela, para efeitos de comparação, com a quantificação das grandezas mais importantes.

¹ Assumindo uma relação B-H linear.

² No contexto do FEMM considerou-se uniforme um campo com uma variação máxima de 0,05 T numa área definida.

³ O erro associado a esta grandeza foi estimado contando o número de pixéis na fronteira da área medida, de modo a encontrar o erro absoluto máximo, tendo em conta que cada pixel na fronteira, devido a efeitos de *aliasing* vindo da rasterização dos contornos equipotenciais, apenas contribui 50% para o erro. Isto porque qualquer incerteza associada à área medida acontecerá na fronteira desta, já que os pixéis no interior da mancha pertencem com certeza à área medida.

7.1.2 Resultados da simulação do campo magnético

Em primeiro lugar foi simulada a forma mais simples: uma guia anelar de raio exterior igual a 30 mm, cortada em dois e espaçada de forma a obter uma área de 10 mm × 20 mm na zona da amostra. Como pode observar-se na Figura 26, com esta geometria para as guias, consegue-se confinar grande parte das linhas de campo, mas, a grande perda de intensidade na interface ímã/guia, necessária para evitar fricção entre o ímã e a guia durante a rotação do primeiro, resulta numa intensidade aproximadamente constante na área ilustrada na Fig. 25b, com $|\vec{B}|$ variando entre 0,336 T e 0,384 T, mostrando um local apropriado para expor uma amostra a campo magnético aproximadamente uniforme. O campo tem uma intensidade constante de $|\vec{B}| = 0,341$ T numa extensão com o comprimento de 1,08 cm (Figura 27).

A configuração anelar, ainda que uma boa candidata ao desenho final, exige bastante espaço em largura. Sendo assim decidiu-se testar uma configuração retangular para guias.

As dimensões gerais testadas para esta nova configuração são 50 × 62,5 mm², apenas 2,5 mm mais comprida que a guia anelar, mas 10 mm mais fina. Como se pode ver na Figura 28, esta geometria leva à existência de linhas de campo no centro do dispositivo. Assim, para diminuir a interferência deste campo residual, aumentou-se o comprimento e diminuiu-se a área reservada à colocação da amostra para 1 cm², conseguindo deste modo concentrar mais as linhas de campo, aumentando a intensidade do campo nessa área. Note-se na Figura 28b, que uma grande percentagem da área destinada à amostra tem um campo aproximadamente uniforme e constante.

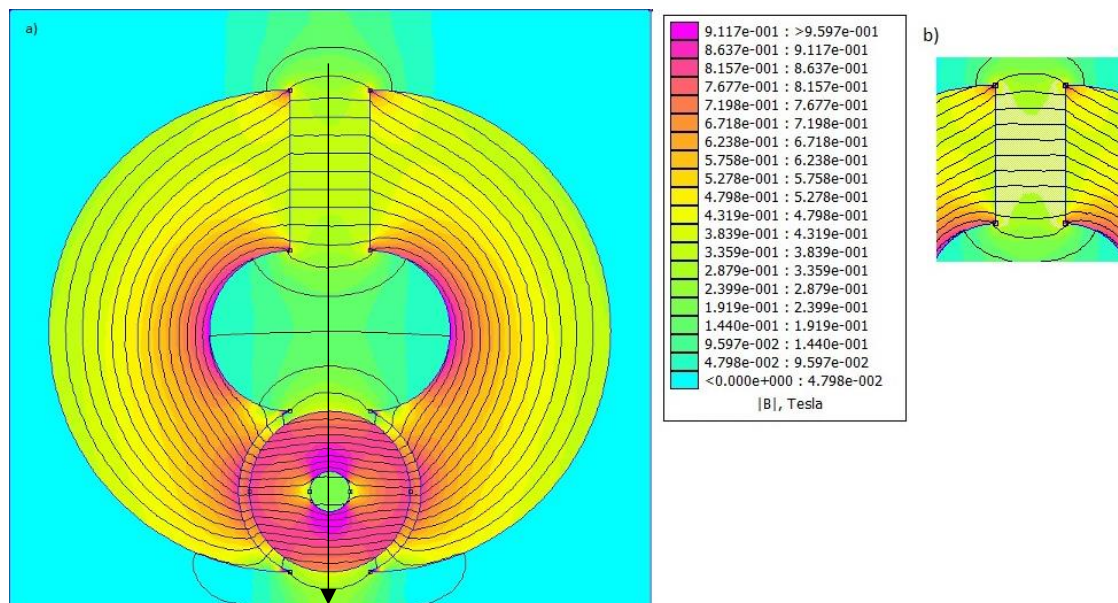


Figura 26 – a) Resultados da simulação FEM da densidade de fluxo magnético para a guia anelar: intensidade do campo magnético. b) Detalhe da zona de campo magnético aproximadamente constante.

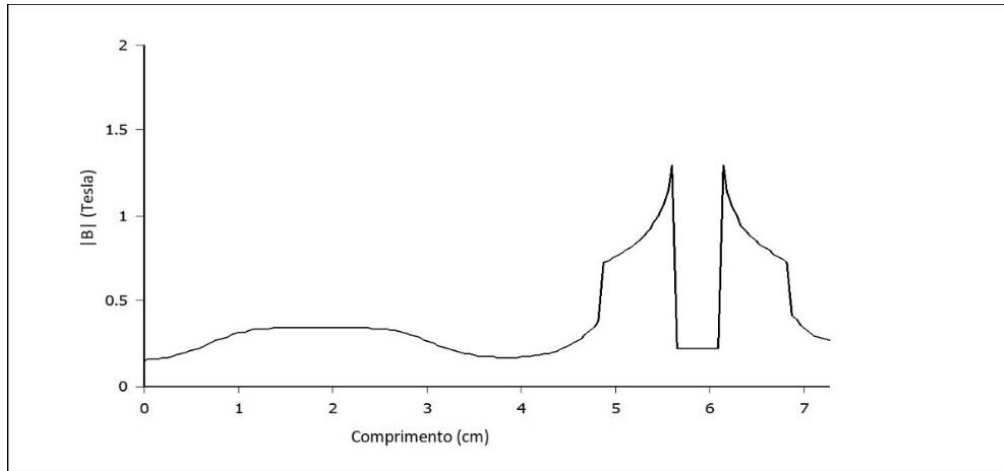


Figura 27 - Intensidade do campo magnético ao longo da linha de simetria do sistema (seta a preto na Figura 26), começando na zona da amostra.

Grandeza	Valor	Erro
Dimensões (b x a) / mm ²	70 × 60	-
$ \vec{B} / \tau$	[0,336; 0,384]	-
Área Total (amostra) / cm ²	2	-
Área Utilizável (%)	75%	±2%

Tabela 4 - Resultados principais da simulação da configuração anelar.

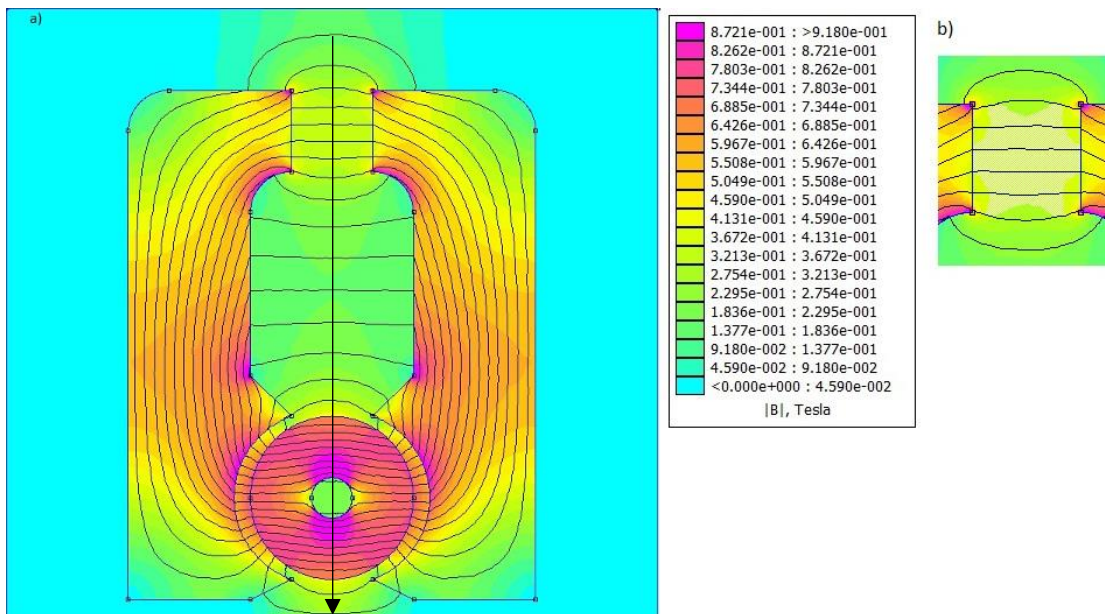


Figura 28 – a) Resultados da simulação FEM da densidade de fluxo magnético para a guia retangular. b) Detalhe da simulação na área destinada à amostra.

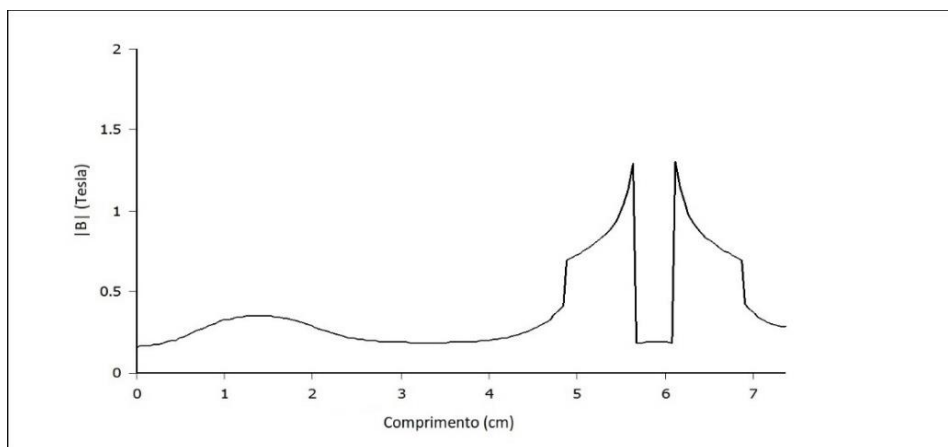


Figura 29 - Intensidade do campo magnético ao longo da linha de simetria do sistema, começando na zona da amostra.

Grandeza	Valor	Erro
Dimensões (b x a) / mm ²	50 × 62,5	-
$ \vec{B} $ / T	[0,321; 0,367]	-
Área Total (amostra)/ cm ²	1	-
Área Utilizável (%)	73%	±2%

Tabela 5 - Resultados principais da simulação FEM da configuração retangular.

Com a redução da área da zona de colocação da amostra, verifica-se uma degradação do paralelismo das linhas de campo, quando comparada com os resultados obtidos para a geometria anelar. No entanto, consegue-se manter a intensidade do campo magnético no centro dessa região a valores próximos dos conseguidos com as guias anelares.

Numa tentativa de minimizar ainda mais a área ocupada pelas guias do dispositivo, testou-se um desenho, semelhante ao das guias retangulares, em que as guias afunilam perto da amostra. As dimensões gerais deste desenho são 62,5 mm de comprimento, 60 mm na zona mais larga e 45 mm na zona mais fina. A Figura 30 mostra que, com esta geometria, se consegue um campo quase uniforme na zona de colocação da amostra, cuja intensidade varia entre 0,292 T e 0,340 T e em que a área útil de campo quase uniforme é superior à das guias retangulares (ver tabela 5). Ainda assim, as intensidades de campo nesta região são consideravelmente inferiores às obtidas para a geometria anelar. Nota-se, na Figura 30b, um melhor preenchimento da área da amostra com campo magnético uniforme, em relação às guias retangulares, mas também um aumento das perdas (divergência das linhas de campo para o exterior das guias).

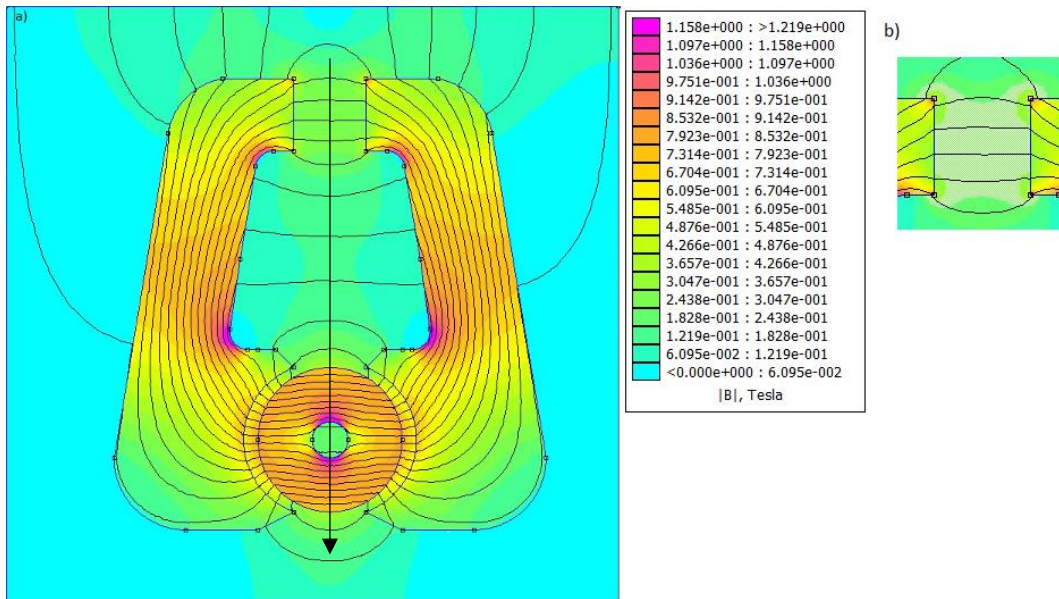


Figura 30 – a) Resultados da simulação FEM da densidade de fluxo magnético com afunilamento das guias nas pontas. b) Detalhe da simulação na área destinada à amostra.

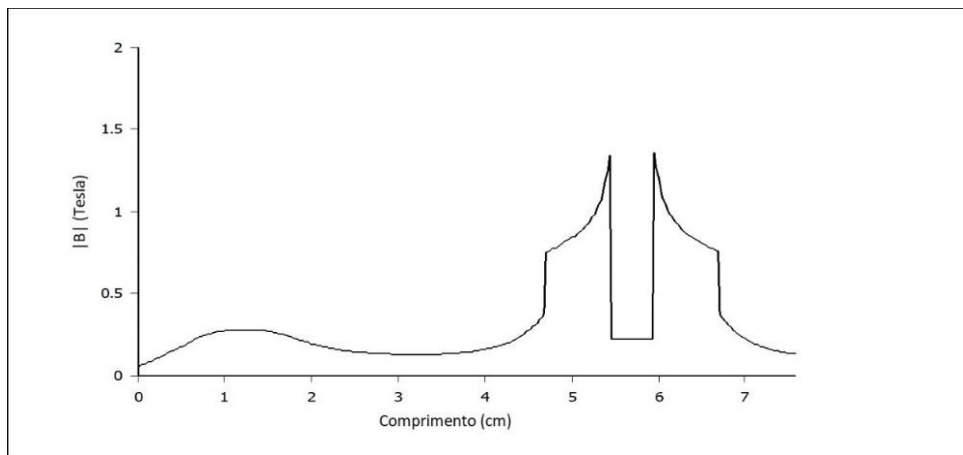


Figura 31 - Intensidade do campo na linha de simetria do sensor.

Configuração Afunilada		
Grandeza	Valor	Erro
Dimensões (b x a) / mm ²	60 × 62,5	-
$ \vec{B} $ / T	[0,292; 0,340]	-
Área Total (amostra)/ cm ²	1	-
Área Utilizável (%)	81%	±2%

Tabela 6 - Resultados principais da simulação FEM da configuração com pontas da guia afunilada.

Em resumo, os resultados mostram que, para atingir intensidades de campo magnético uniforme elevadas, numa maior área de (1,5 cm² em 2 cm²), devem usar-se guias anelares. Contudo, isto exige um dispositivo de dimensão lateral de tal ordem que compromete a adaptabilidade quando o espaço disponível é reduzido. Para reduzir o tamanho lateral do sistema, mas mantendo a área de campo uniforme a níveis elevados, poder-se-á usar as guias afuniladas só que a intensidade de campo na zona da amostra diminui.

Nesta tese optou-se por desenvolver um dispositivo com uma geometria equivalente à das guias anelares, cujo desenho se apresenta na Figura 32, sendo a razão desta abordagem a facilidade de construção em comparação com as outras guias.

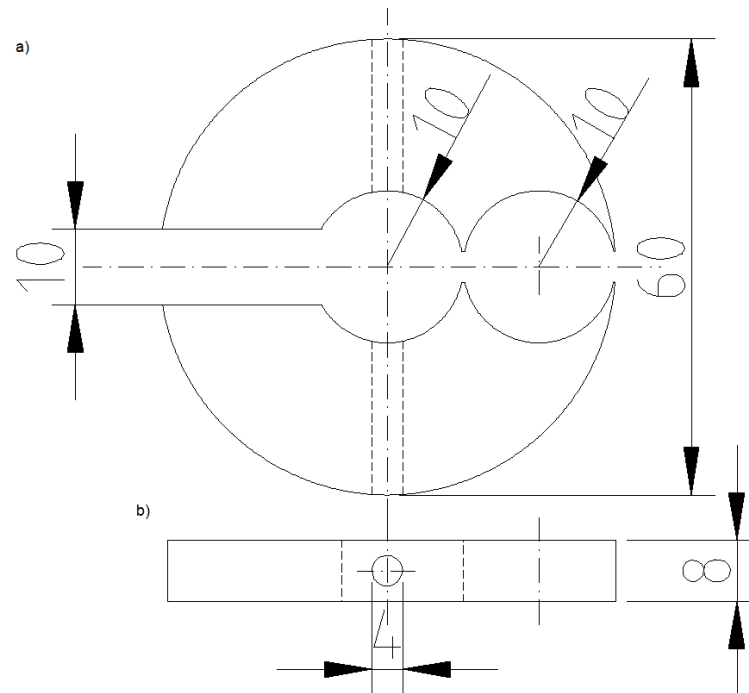


Figura 32 – a) Desenho final das guias de campo magnético. Medidas em milímetros. b) Vista de perfil (O furo de 4 mm visível não foi contabilizado na simulação, já que esta apenas funciona em 2D)

Para efeitos de comparação foi feita a simulação da densidade de fluxo magnético, usando este desenho e usando também o *permalloy* (liga de Fe (20%) e Ni (80%)) como material das guias:

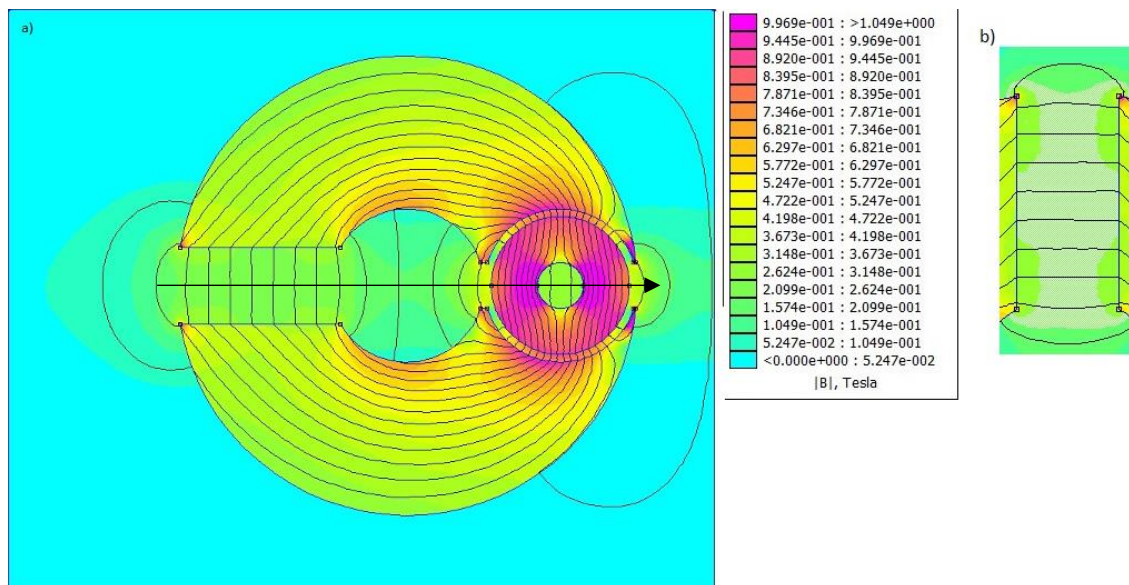


Figura 33 – a) Resultados da simulação FEM da densidade de fluxo magnético para a geometria final. b) detalhe da região de colocação da amostra.

Na Figura 33, observa-se uma diminuição razoável da intensidade do campo magnético na zona da amostra, em comparação com a situação antes simulada com guias anelares, estando agora

entre 0,209 T e 0,262 T, mas a extensão da região onde a intensidade do campo magnético é praticamente constante mantém-se.

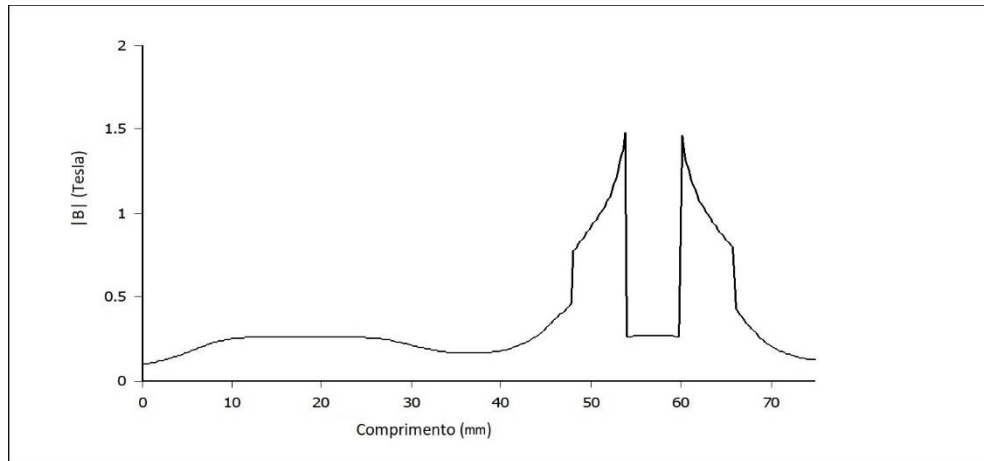


Figura 34 - Intensidade do campo magnético ao longo da linha de simetria do sistema.

Grandeza	Valor	Erro
Dimensões (b x a) / mm ²	60 × 60	-
$ \vec{B} $	[0,209; 0,262]	-
Área Total (amostra) / cm ²	2,92	-
Área Utilizável (%)	71%	±2%

Tabela 7 - Resultados principais da simulação FEM da configuração anelar final.

Uma vez definida a geometria das guias de campo magnético, procedeu-se à escolha dos materiais para a maquinação das peças. A escolha residiu em diferentes tipos de aço-carbono comum. Foram feitas novas simulações FEM da densidade de fluxo magnético usando valores para dois tipos de aço-carbono comercial comuns: 0,11% de carbono e 1,80% de carbono, com permeabilidade relativa máxima de aproximadamente 3250 e 400, respetivamente [39], a fim de testar a melhor e a pior hipótese.

A uniformidade do campo manteve-se para os dois, mas a intensidade média na zona da amostra variou muito pouco em relação aos valores obtidos com o *permalloy* (máximo a 0,262 T), mostrando que o campo máximo aplicado pelo dispositivo não é suficiente para saturar o aço, ou seja, o aço tem permeabilidade magnética suficiente para sustentar o campo \vec{B} que lhe é aplicado pelo íman.

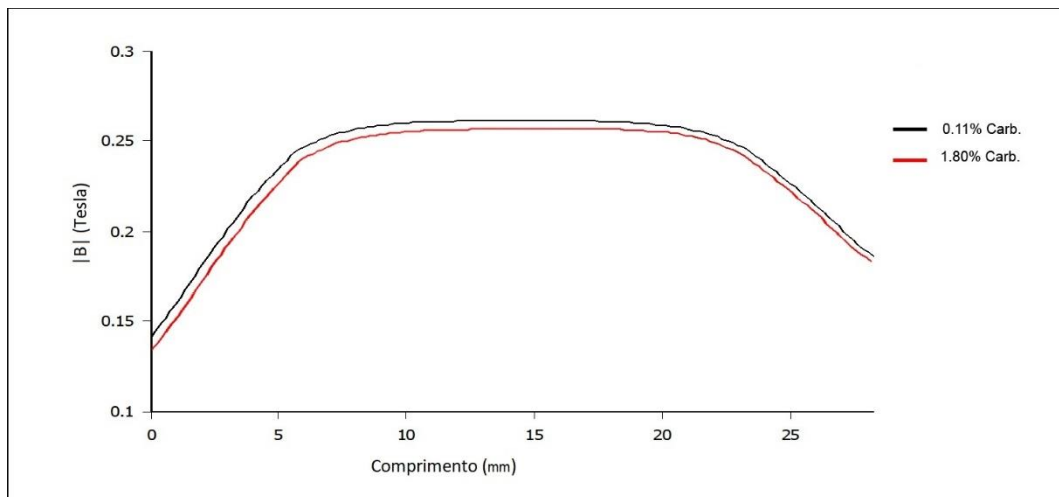


Figura 35 - Intensidade do campo magnético ao longo da linha de simetria do sistema para ambos os tipos de aço.

7.2 Construção do GCMV

Tendo em conta os resultados das simulações, foi possível escolher o desenho das guias de campo magnético e o material das mesmas. Este subcapítulo vai focar-se na conceção e desenvolvimento dos restantes componentes envolvidos: a estrutura de suporte para as guias, incluindo o mecanismo de rotação do íman, o *hardware* e o *software* de controlo.

7.2.1 Corpo do gerador

A conceção da estrutura do GCMV foi influenciada por dois fatores: modularidade e método de fabrico. A estrutura é então composta por três módulos fundamentais: o suporte das guias e íman, uma base removível de modo a ser possível adaptar o dispositivo a outros tipos de utilização, e o suporte para o motor que vai rodar o íman, podendo este último ser alterado para instalar outros tipos de motores ou atuadores. Neste projeto, desenvolveu-se o suporte para um motor *mini-servo* TG9e da Turnigy®, um servomotor de baixo custo, muito utilizado em aplicações de robótica e brinquedos de controlo remoto. A escolha de um servomotor como motor de controlo do GCMV deve-se às suas pequenas dimensões (no caso do TG9e: $23 \times 12,2 \times 29$ mm) e na simplicidade do sinal de controlo necessário para um servo, que consiste num único sinal PWM, cujo *duty-cycle* determina o ângulo de rotação do servo, no caso deste tipo de servomotores.

Quanto ao método de fabrico optou-se pela impressão 3D, uma técnica bem adequada a prototipagem rápida, embora a precisão em peças mais pequenas seja um pouco afetada. O material de impressão utilizado foi o ácido polilático (PLA). A impressora Prusa i3 e o PLA foram gentilmente cedidos pela Associação de Física da Universidade de Aveiro (FISUA).

As peças da estrutura foram desenhadas para equilibrar rigidez estrutural com rapidez no processo de impressão. A resolução de impressão utilizada, ou seja, a espessura de cada camada, foi de 0,1 mm.

O primeiro protótipo da base do dispositivo foi criado para testar o suporte das guias de aço escolhidas no subcapítulo anterior e a colocação da amostra, mas sem qualquer tipo de encaixe para o íman (Figura 36).

Apesar desta estrutura não ter suporte para o íman, notou-se rapidamente que era necessário “enjaular” o mesmo para evitar que qualquer pequeno desvio no eixo do mesmo, resultado das imprecisões da impressão 3D, permitisse o contacto direto entre o íman e as guias de aço, prendendo o íman e impossibilitando o normal funcionamento do dispositivo. Assim, desenhou-se uma nova base, também redesenhando o aspeto geral da base, de modo a acelerar o processo de impressão e poupar material (Figura 37).



Figura 36 – 1º Protótipo da base do dispositivo.

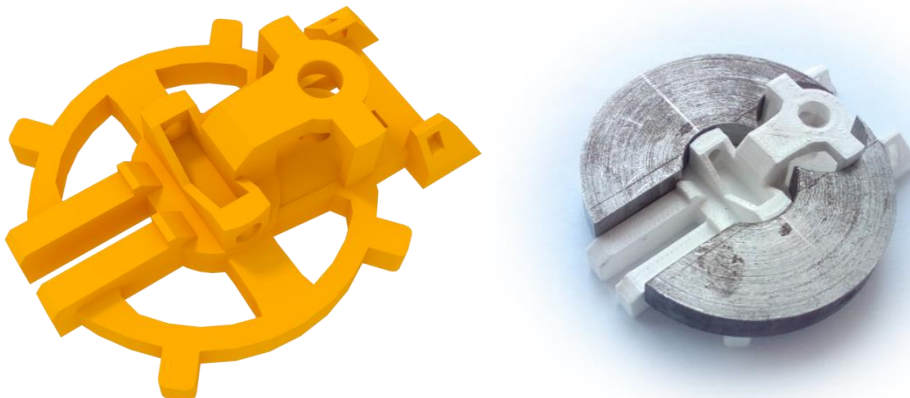


Figura 37 - 2º desenho da base já contendo o encaixe para o suporte do servomotor.

O passo seguinte, nesta etapa, foi o desenho do eixo do íman, facto que constituiu um grande desafio, já que o íman de NdFeB utilizado apenas possui um furo central circular, o que impede a sua fixação a um eixo. Como alterações ao desenho e forma do íman em si não são recomendáveis, devido ao risco do íman se partir, foi desenhada uma peça de forma a adaptar o eixo circular a um eixo quadrado, colada dentro do eixo do íman (Figura 38). Terminada esta fase, foi desenhada a base final para o dispositivo, contendo já espaço para o sensor de Hall, entre outras características explicitadas na Figura 39. A Figura 41 mostra uma vista explodida de todos os componentes do dispositivo.

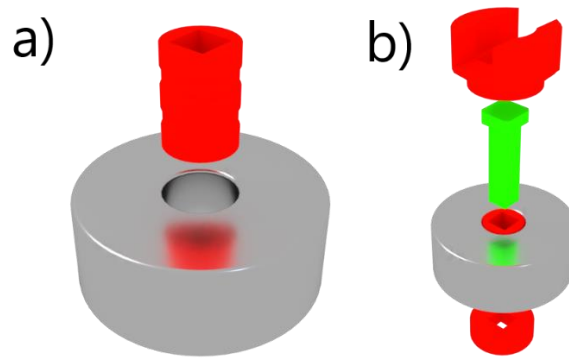


Figura 38 – a) Adaptador para o eixo do íman. b) Conjunto de peças do eixo.

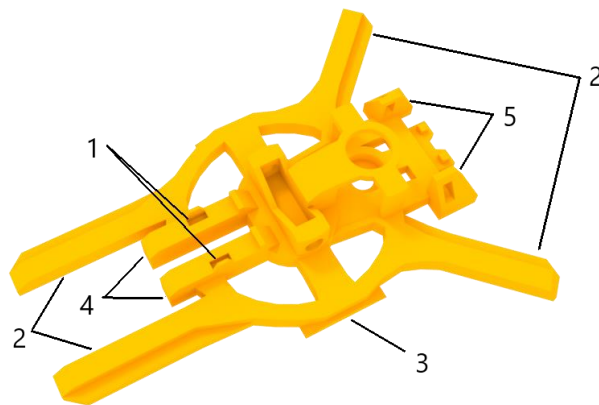


Figura 39 - Base final do GCMV. 1- Encaixe para um ou dois sensores de Hall. 2- Braços de apoio para melhorar a estabilidade do dispositivo*. 3- Encaixe deslizante para uma segunda base adaptadora*. 4- Suporte para o porta-amostras. 5-Encaixe do suporte do motor de controlo.

*- desenho específico para a mesa XY onde o dispositivo vai ser utilizado.

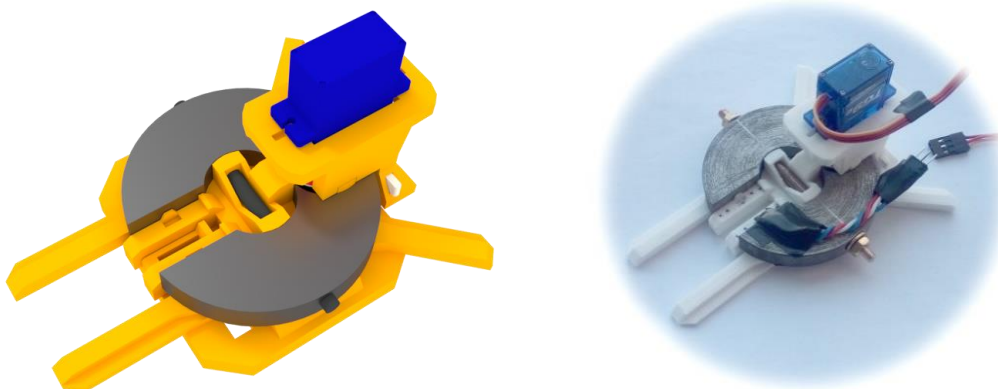


Figura 40 - Dispositivo completo.

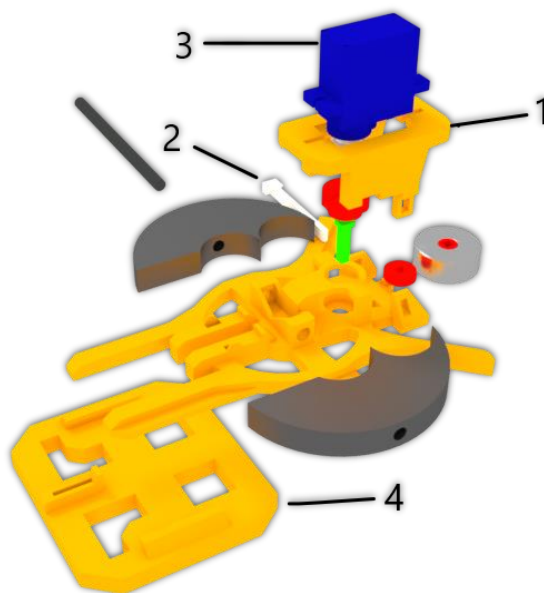


Figura 41 - Vista explodida do dispositivo. 1- Suporte para o servomotor. 2- Bloqueio do suporte do servomotor. 3- Servomotor. 4- Base secundária para encaixe na mesa XY.

Em termos dimensionais, o protótipo completamente montado mede 104,8 mm de comprimento, 89,3 mm de largura e 47,3 mm de altura sem a base secundária, com a base: 53,3 mm de altura, sendo estas medidas aproximadas à décima de milímetro, devido às incertezas relacionadas com a impressão 3D⁴.

7.2.2 Desenvolvimento e Implementação do hardware e software

Em paralelo com o desenvolvimento da forma e estrutura do dispositivo, foi construído o seu sistema de controlo. Este tem três funções principais: comunicação bidirecional com o computador do utilizador, rotação do íman e leitura do sensor de Hall. Portanto, é necessário que o sistema possua uma porta de comunicação *serial*, uma saída para sinal PWM (*Pulse-Width Modulation*) para o servomotor e um conversor analógico-digital (ADC) para o sensor de Hall utilizado: um SS496A da *Honeywell*. As linguagens de programação utilizadas foram C, C++ e Assembly.

Durante o desenvolvimento da eletrónica de controlo, foram testados três métodos: controlo através de uma placa *Arduino*, microcontroladores PIC da *Microchip Technology* e microcontroladores AVR da *Atmel*. A placa *Arduino*, modelo Uno, foi intensivamente utilizada como sistema de prototipagem rápida para testar o controlo do servomotor que roda o íman e a leitura do sensor de Hall através de funções básicas da placa. Como o Uno contém um circuito integrado UART (*Universal Asynchronous Receiver/Transmitter*), a comunicação *serial* com o computador é suportada à partida, o que evita a programação de raiz de uma UART (*Universal Asynchronous*

⁴ A técnica de impressão 3D utilizada para este dispositivo, impressão por extrusão do filamento PLA através de uma ponta aquecida, é passível de pequenas variações aleatórias na dimensão do desenho CAD tanto devido às imprecisões do alinhamento da ponta de impressão, como aos efeitos térmicos que causam a deformação do PLA enquanto este está a ser depositado. Estas variações são fáceis de notar, por exemplo, em furos e eixos correspondentes: um furo terá sempre um diâmetro menor que o projetado, e um eixo terá um diâmetro maior, sendo muitas vezes necessária a tentativa e erro para corrigir as diferenças. Quanto mais pequeno for o objeto maior será a imprecisão. [45]

Reciever/Transmitter). No entanto dada a sua natureza de prototipagem rápida e o seu preço relativamente elevado, a placa *Arduino* não constitui uma boa escolha para um sistema *stand-alone* comercial. Assim sendo, torna-se mais apropriado desenvolver um circuito controlador feito à medida. Para isso é possível recorrer aos circuitos integrados microcontroladores, que são, essencialmente, um computador dentro de um *chip*.

Neste projeto, foi tentada a utilização de um PIC 12F675, com alguns resultados positivos em relação à leitura do sensor de Hall através de um conversor analógico-digital (ADC), mas dada a pouca familiaridade com a tecnologia (instruções e registos do CPU, criação de sinais PWM, etc.) e o pouco tempo disponível para aprender e implementar o código, foi rapidamente substituído por uma alternativa com um modo de funcionamento mais parecido com o do *Arduino*, um *chip* ATTiny85 da *Atmel* (Figura 42). Uma vez que os microcontroladores desta empresa são utilizados nas placas *Arduino*, a programação num é compatível com a programação no outro, com muito poucas ou nenhuma alteração, o que acelera o processo de conversão do código protótipo para o ATTiny85.

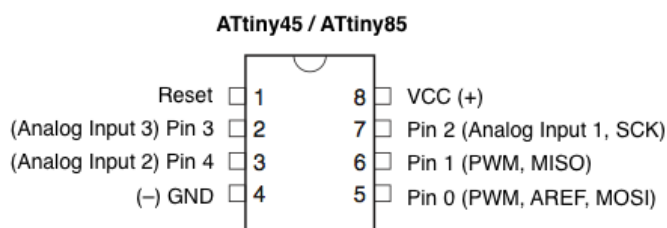


Figura 42 - Diagrama do chip ATTiny85. Adaptado de [40].

O ATTiny85 é um microcontrolador de baixo custo, com as seguintes características importantes [41]:

- processador de 8 bits de baixo consumo.
- ADC de 10 bits com termómetro integrado.
- duas saídas PWM independentes.
- voltagens de operação entre 2,7 e 5,5 V.
- velocidades de processamento até 20 MHz.

O ATTiny85 não tem, no entanto, hardware de comunicação serial, portanto, utilizou-se temporariamente uma biblioteca de código externa que implementa uma UART em software, o que limitou a liberdade na programação do chip, já que todas as outras operações de medição do ADC e rotação do servomotor não poderiam interferir com as rotinas da UART, evitando erros de transmissão de dados entre o computador e chip, como vai ser explicado seguidamente.

A biblioteca de comunicação *serial* externa utilizada chama-se NeosWSerial e é um projeto *open-source* da autoria de “*SlashDevin*” [42], que tem como objetivo a emulação de uma UART em software, permitindo a comunicação do ATTiny85 com o computador do utilizador, através de um cabo USB FTDI, por exemplo. Esta comunicação dá-se através de dois fios, um de escrita (TX) e um de leitura (RX), em que *bytes* são enviados (e lidos) bit a bit em série, do computador para o ATTiny e deste para o computador, com um tempo de bit definido como $1/Baud\ Rate$.

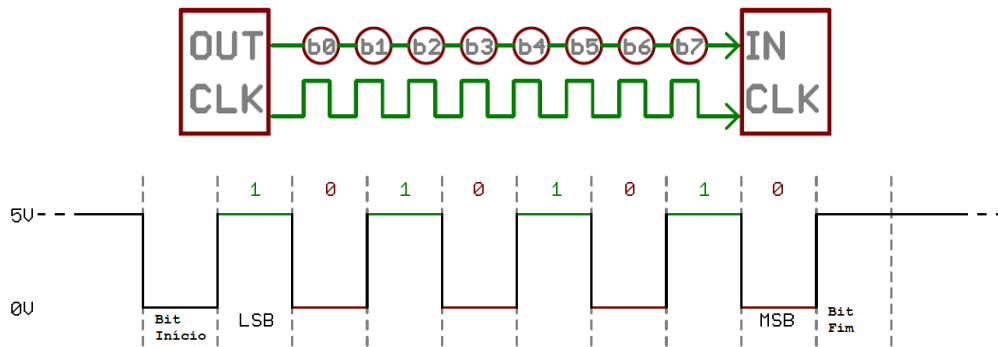


Figura 43 - Sinal Serial incluindo os bits inicio e fim. Adaptado de [43].

A cronometragem do tempo de *bit* é de extrema importância neste tipo de comunicação assíncrona para evitar o envio ou recepção de *bytes* errados, portanto é necessário usar o relógio interno do ATtiny, que não passa de um contador de 8 *bits* que é incrementado a cada ciclo do CPU, ou seja, se o ATtiny estiver configurado para uma frequência de 8 MHz, é adicionado 1 ao contador a cada 12,5 μ s. Como o contador é de 8 *bits*, o seu valor máximo será 255, passando para 0 no próximo ciclo, no entanto o ATtiny possui um *bit* nos registos do CPU que é utilizado como indicador de *overflow*, passando de 0 a 1 quando o contador passa de 255 para 0, e voltando a 0 quando o contador contém o valor 1. Assim consegue-se criar uma variável que contará quantos *overflows* ocorreram e assim contar o tempo que passou desde a última reinicialização do relógio interno, definida pelo programa.

Por outro lado, para controlar o servomotor é também necessária a utilização do relógio interno de modo a temporizar o *duty-cycle* (~1 a ~2 ms) e período (~20 ms) do sinal PWM que está a ser enviado ao servomotor. Como a função de leitura serial utiliza um *interrupt*⁵ para não perder os bits que o ATtiny está a receber, há possibilidade de esta função ser chamada enquanto se envia o sinal PWM para o servomotor, ou seja quando se tentar contar o tempo para controlar o PWM o contador não vai estar a zero (pois foi alterado pela função de leitura), observando-se um movimento errático no servomotor, pois este está a interpretar o sinal serial como o sinal PWM (Figura 44b), podendo até as altas frequências do sinal danificar o servomotor. Por outro lado, se o contador for forçado a manter-se imperturbado para o envio do sinal PWM, interferirá com a cronometragem das funções serial, causando perda de dados ou até a completa perda de comunicação. A solução é então criar um outro método para cronometrar o sinal PWM, portanto usou-se duas funções *delay* dentro de um ciclo *for* para formar o sinal PWM de modo a contar o tempo de forma independente do cronómetro *serial*. Uma das funções *delay* cronometra o tempo em que o sinal está *high* (5 V), e a outra o tempo em que está *low* (0 V), gerando um impulso elétrico, sendo o ciclo *for* necessário para enviar este impulso 30 vezes, o suficiente para o servomotor responder e rodar para a posição desejada.

⁵ Um *interrupt* é um evento que, quando iniciado, seja pelo utilizador ou por *hardware*, interrompe o fluxo do programa de modo a que o processador efetue uma função designada para esse *interrupt*, voltando ao ponto de interrupção após completa a tarefa. Um exemplo famoso é o *int 10h* que, entre outras funções, quando se inicializa os registos AH=00h e AL=13h, coloca a placa gráfica em modo VGA de 256 cores, muito utilizado por jogos e aplicações gráficas para o Microsoft DOS.

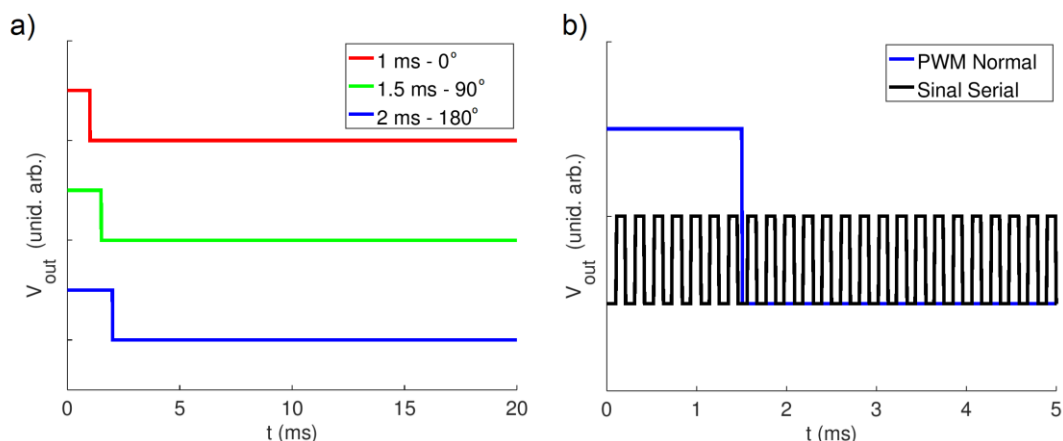


Figura 44 – a) Sinal PWM para um servomotor comum. b) Exemplo de sinal recebido pelo servomotor quando a comunicação serial interfere com o sinal PWM do servomotor (utilizando um sinal de bits alternados a um baud rate de 9600 bits/s).

Com o conflito entre a comunicação serial e o controlo do servomotor resolvido, a medição do sinal do sensor de Hall é comparativamente simples: utilizando o modo ADC 10-bit do ATTiny85 é possível obter o valor do campo magnético com uma sensibilidade de 4,9 mV ($5 \text{ V} / 2^{10}$) ou 1,64 gauss, com o sensor SS496A alimentado com 5V, tendo um intervalo de medição típico de ± 840 gauss.

Para o software necessário no computador do utilizador que vai controlar o dispositivo, foi criado um programa, que por agora corre na linha de comandos do Windows, que envia uma posição do servomotor (e, por consequência, do íman) definida pelo utilizador e recebe o valor ADC do sensor de Hall, procedendo à conversão desse valor em unidades de campo magnético, gauss ou tesla, para além de receber uma confirmação (um eco) da posição do servomotor. Para evitar receção de ruído como informação útil foi implementado um protocolo de comunicação simples que envia/recebe um prefixo de dois caracteres antes dos valores a receber, ou seja, quando o ATTiny quer enviar a posição atual do servomotor, este envia os caracteres 'd' e 'a' seguidos pelo byte⁶ com o ângulo do servo. Quando quer enviar o valor do sensor de Hall, 'd' e 'b' são enviados seguidos dos 2 bytes correspondentes ao valor 10-bit do ADC. Do mesmo modo, quando o computador quer enviar o ângulo para o qual o servo tem que se posicionar, envia-se 'd' e 'a' seguido do byte com o valor do ângulo. Ambos os lados verificam se receberam "da" ou "db" antes de proceder à leitura de qualquer valor correspondente.

A Figura 45 apresenta um diagrama que resume a comunicação de todo o sistema e o tipo de variáveis principais envolvidas. O controlador PID incluído no diagrama é usado caso o utilizador, em vez de especificar uma posição do servo, coloque como argumento de entrada o campo magnético desejado. No entanto é preferível utilizar motores de passo em vez de um servomotor com este método devido à sua maior sensibilidade de controlo, algo que irá acontecer em versões futuras do dispositivo, onde o servomotor será substituído por um motor de passo com uma engrenagem sem fim para maior estabilidade e precisão angular na rotação do íman.

Na Figura 46 é apresentado o circuito elétrico do dispositivo. Embora durante os testes se tenha utilizado os 5V do cabo FTDI para alimentação do dispositivo, a versão final do dispositivo

⁶ Como o servomotor só consegue rotações entre 0° e 180°, o valor do ângulo "cabe" dentro de um byte, cujo valor máximo é 255, sendo assim possível preservar a memória disponível no ATTiny85. O mesmo não acontece com o valor 10-bit do ADC, que tem que ser guardado num valor de 16 bits, ou 2 bytes.

terá uma fonte de tensão externa, evitando o uso da porta USB do computador do utilizador como fonte de tensão, protegendo-a, caso haja algum pico na corrente elétrica que alimenta o dispositivo.

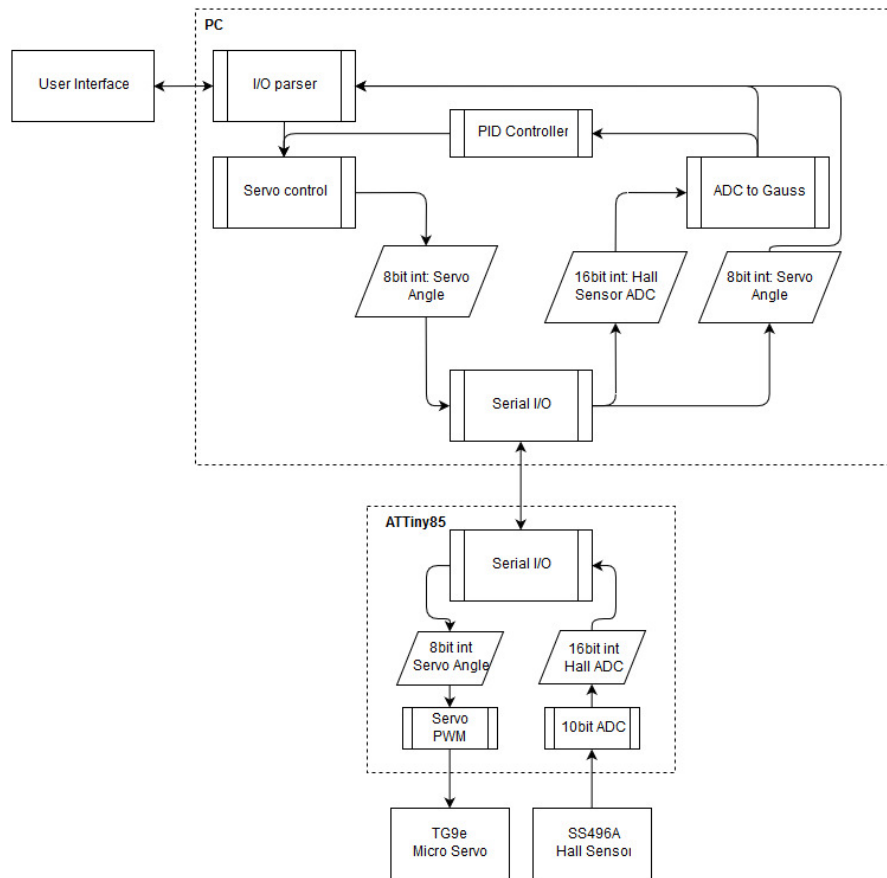


Figura 45 - Diagrama de comunicação entre o computador e o ATTiny85.

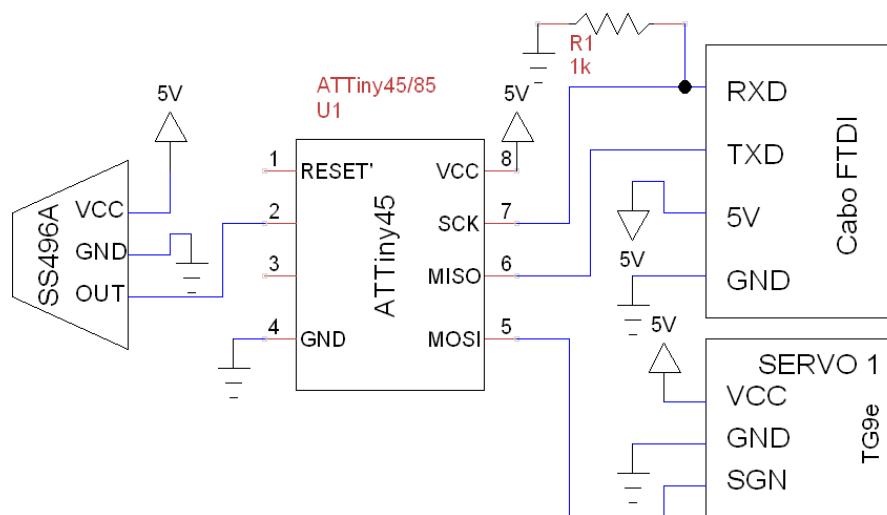


Figura 46 - Circuito da eletrônica de controle do GCMV. (Criado com TinyCAD [44])

8. Testes de *performance* do GCMV

Antes da apresentação dos resultados é importante referir que o espaçamento entre as guias no protótipo final é de 15 mm em vez de 10 mm (como inicialmente desenhado) de modo a acomodar a estrutura que encapsula o íman. Portanto foi também simulado esse caso para efeitos de comparação, embora a variação tenha pouco impacto nas conclusões que se vão retirar:

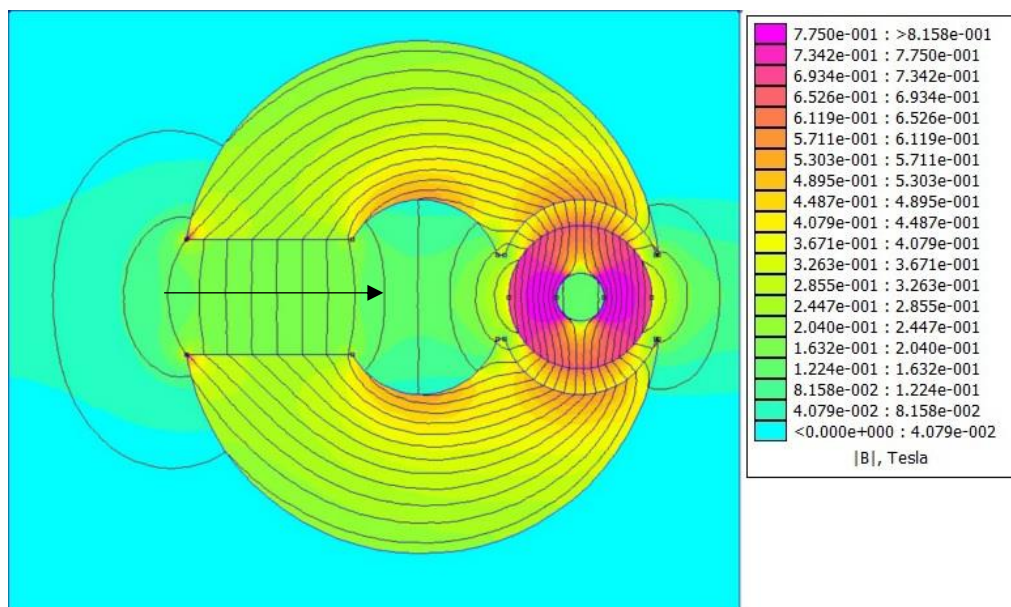


Figura 47 - Simulação com o espaçamento lateral de 15 mm.

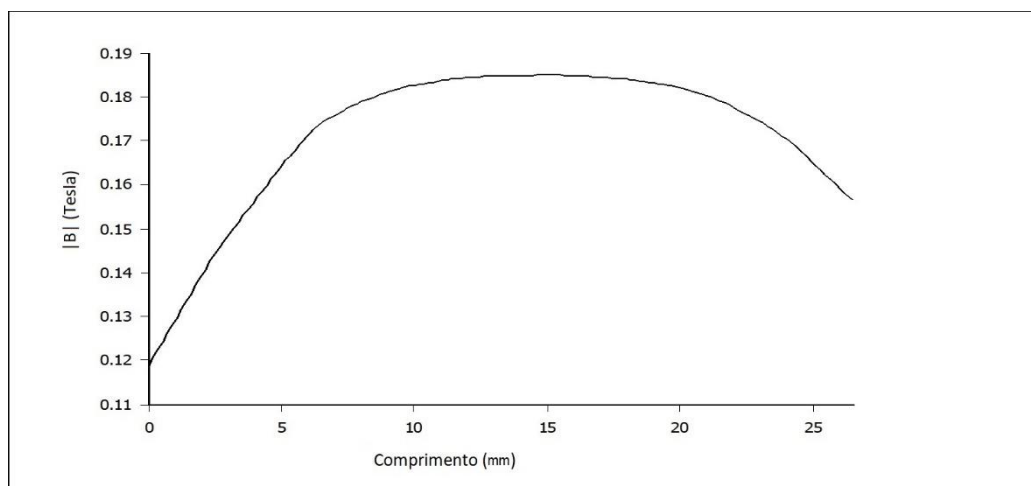


Figura 48 - Intensidade do campo ao longo da linha média da zona da amostra (seta a preto na Figura 47).

É possível observar que o campo na zona da amostra desce de 0,262 T para aproximadamente 0,185 T, uma queda de densidade de fluxo expectável.

Na Figura 49 é possível observar os resultados do mapeamento do campo magnético na zona da amostra. Nota-se que a variação de densidade de campo $|\vec{B}|$ é aproximadamente a mesma que a esperada nas simulações, sendo relativamente uniforme na zona da amostra ($x=0$; $y=1$). No entanto, observa-se que a intensidade máxima na zona da amostra é quase uma ordem de grandeza inferior ao esperado (0,032 tesla em vez de 0,185 tesla).

Possíveis justificações para esta queda drástica serão:

- Para o aço, a razão $\mu = \frac{|\vec{B}|}{|\vec{H}|}$ não é constante, mas diminui com o aumento do campo magnético aplicado, embora a saturação do aço aconteça acima de 2 Teslas [39], mais que o que ímã utilizado consegue produzir (~1 Tesla).
- Outra possível razão será o facto de o software de simulação apenas gerar resultados em 2D considerando uma espessura constante dos materiais envolvidos, o que não acontece para as guias de aço, já que estas, embora a sua espessura total seja constante (8 mm), ambas têm um furo de 4 mm de modo a passar a rosca que as mantém no local. Esse furo reduz drasticamente o volume disponível para a passagem de fluxo magnético nesse local, aumentando a $|\vec{B}|$ e possivelmente saturando as guias, resultando em fugas de campo magnético, que reduz $|\vec{B}|$ na zona da amostra. Esta será a causa mais provável.

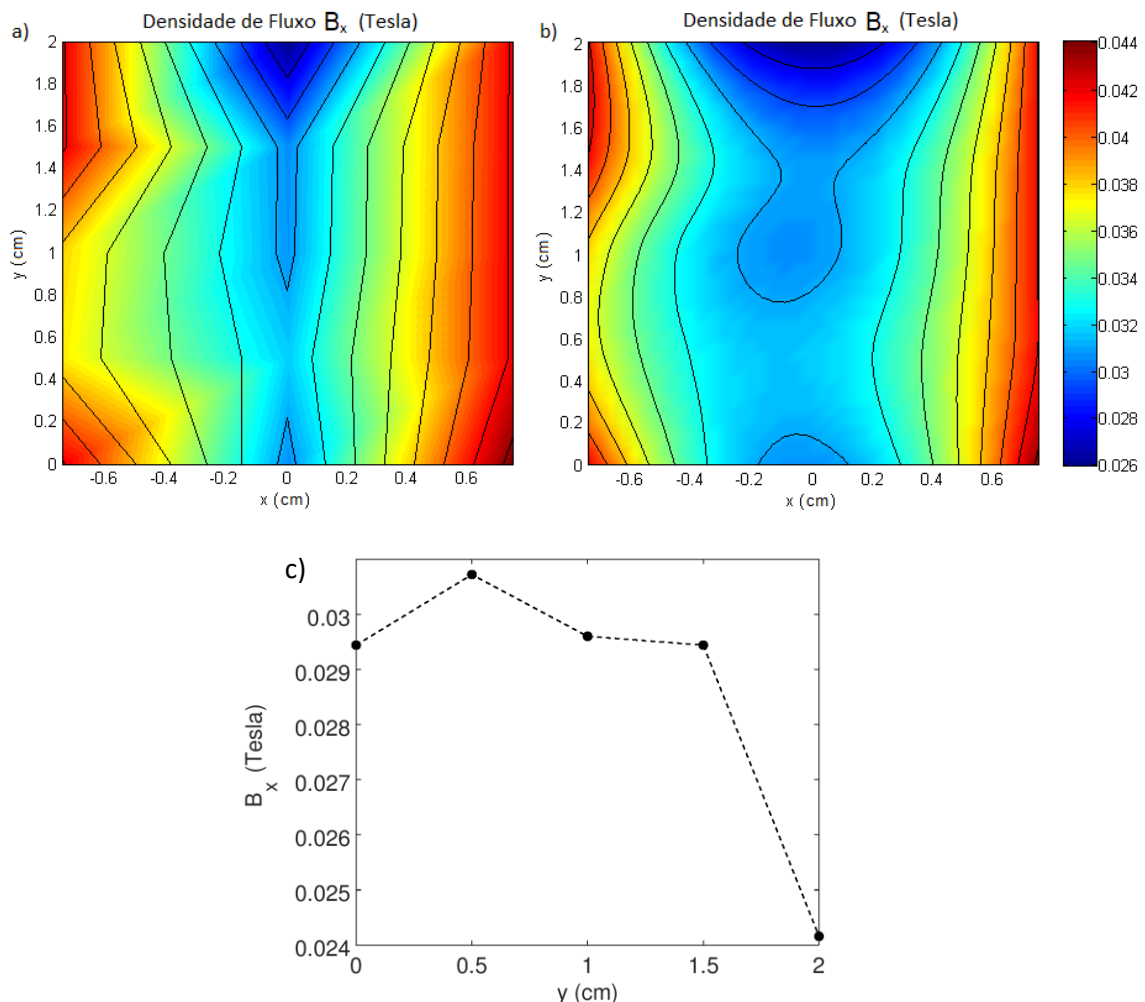


Figura 49 - Mapeamento do campo magnético na zona de colocação da amostra. a) Valor direto da medição. b) Tratamento com Interpolação cúbica 2D. c) Intensidade do campo magnético em $x=0$ (linha a tracejado como guia).

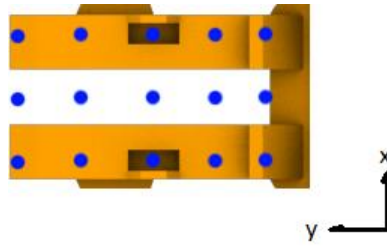


Figura 50 - Localização dos pontos de onde foi medido o campo magnético

Uma outra hipótese também foi colocada, mas após alguns testes foi descartada pelo efeito desprezável que causava: o parafuso inicial, que une ambas as guias, era feito de aço inoxidável que, embora seja um fraco guia de campo magnético, poderia influenciar as linhas de campo nas guias, diminuindo $|\vec{B}|$ na zona da amostra, o que se verificou, e é possível observar na Figura 51:

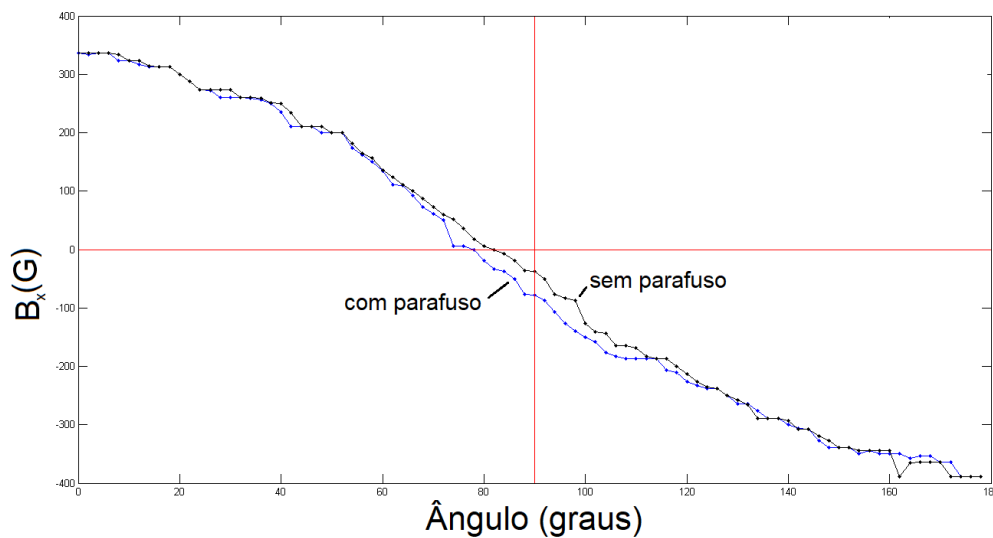


Figura 51 - Comparação da função de resposta do dispositivo com e sem parafuso.

A maior diferença registada está na ordem dos 50 gauss, perto do ângulo central (90°) do íman (Figura 52). Este parafuso foi substituído por um de latão, de modo a evitar quaisquer possíveis fugas de campo magnético e melhorar ligeiramente a curva de resposta do dispositivo.

Foi também testado o preenchimento dos furos nas guias com aço, de modo a confirmar se a diminuição na intensidade do campo teria origem no facto de existirem os furos em si, mas não se observaram diferenças maiores que 5 a 10 gauss, com e sem o preenchimento.

No que toca à consistência dos campos gerados pelo dispositivo, foram feitos nove testes de varrimento de campo (Figura 53), verificando-se uma consistência de resultados com uma variação máxima, para o mesmo ângulo, de aproximadamente 50 Gauss. Estas variações resultam de pequenos desvios do íman em relação ao eixo do servomotor, dado ao facto de estes estarem fixos apenas com supercola⁷.

⁷ Supercola (Cianoacrilato) não é adequada a este tipo de junções dada a sua fragilidade e modo de adesão através de contacto superficial entre os dois objetos. Um tipo de cola mais adequado seria resina epóxi que funciona através da ocupação de espaços livres entre as duas peças, proporcionando assim uma junção mais

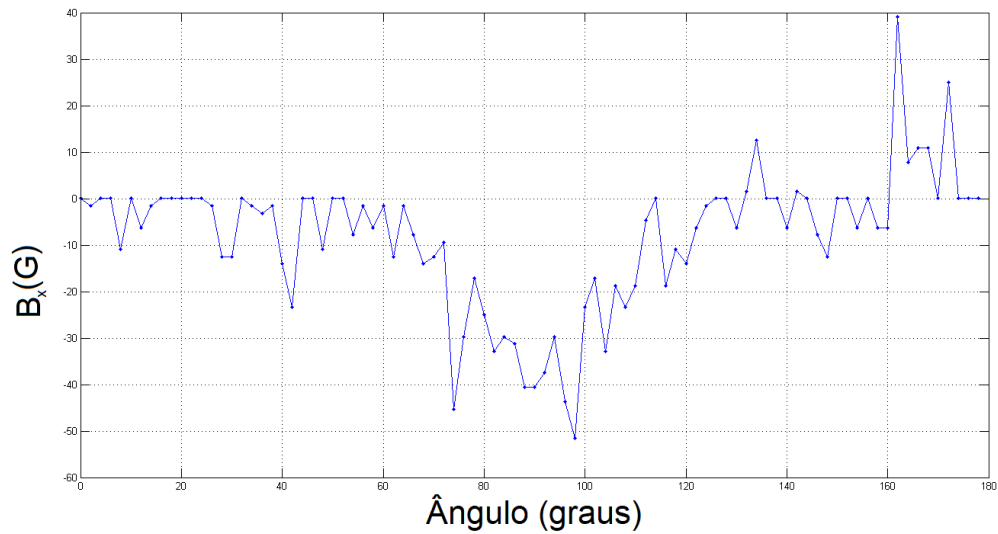


Figura 52 - Diferença do campo medido entre "com parafuso" e "sem parafuso".

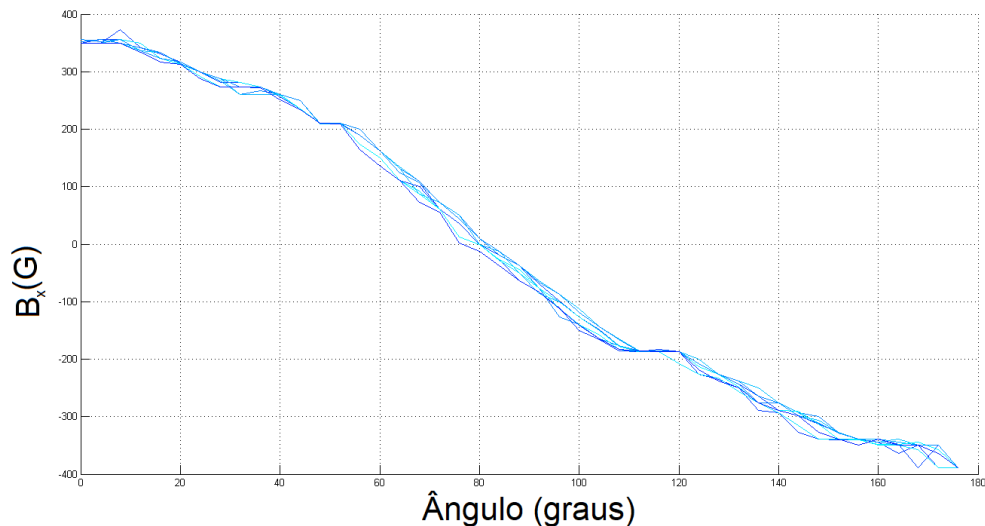


Figura 53 - Testes de consistência do dispositivo (9 varrimentos).

Este ruído pode também, a outro nível, ser atribuído à falta de método de detecção de erros na comunicação serial, que pode explicar o padrão de oscilações, ou falta das mesmas para certos ângulos: há certos valores de *byte* que, durante a comunicação, são mais suscetíveis à deformação do sinal pelo ruído na linha, e que, se não houver qualquer forma de detecção de erro (por exemplo *bit* paridade) é muito fácil interpretar ruído como valores válidos. Por exemplo, um *byte* contendo o valor 0, ou em binário "0000 0000", será enviado, sem *bit* paridade, como "0 0000 0000 1", sendo o primeiro e último *bit*, os *bits* de início e fim. Ora qualquer tipo de ruído poderá mudar um dos 0s para 1, portanto sem *bit* paridade um *byte* com "0" será extremamente suscetível a leituras errôneas. No entanto, com um *bit* paridade (par, por exemplo), o sinal enviado será "0 0000 0000

duradora e menos propensa a quebras por forças de corte dada a flexibilidade da resina. No entanto o acesso à mesma não foi possível antes da conclusão desta tese.

1 1”, sendo o penúltimo *bit* o *bit* paridade. Este *bit* é calculado antes do envio, somando todos os *bits* do *byte* a ser enviado e verificando se a soma é múltipla de 2:

$$\left[\left(\sum_{i=0}^7 b_i \right) \bmod 2 \right] = 0 \quad (2.5)$$

E da mesma maneira é calculado na recepção a partir do sinal recebido. Tomando como exemplo a distorção de um dos *bits* no *byte* com valor 0, que resulta num sinal recebido “0 0100 0000 1 1”. Tomando o *bit* paridade definido como par (se a soma é par o *bit* paridade é 1), verifica-se que a soma dos *bits* do *byte* é igual a 1, que é ímpar, o que resulta num *bit* paridade 0, diferente do recebido, podendo-se então ignorar esse *byte* e evitar que este afete qualquer medição, sendo possível uma nova leitura quando o fluxo de dados repetir. No entanto este sistema não é infalível, já que tanto o *bit* paridade como o *byte* podem ser distorcidos ao mesmo tempo, ou um número par de *bits* no *byte* podem ser distorcidos, no entanto, a probabilidade de isso acontecer é muito mais baixa que a má leitura de um *byte* sem *bit* paridade.

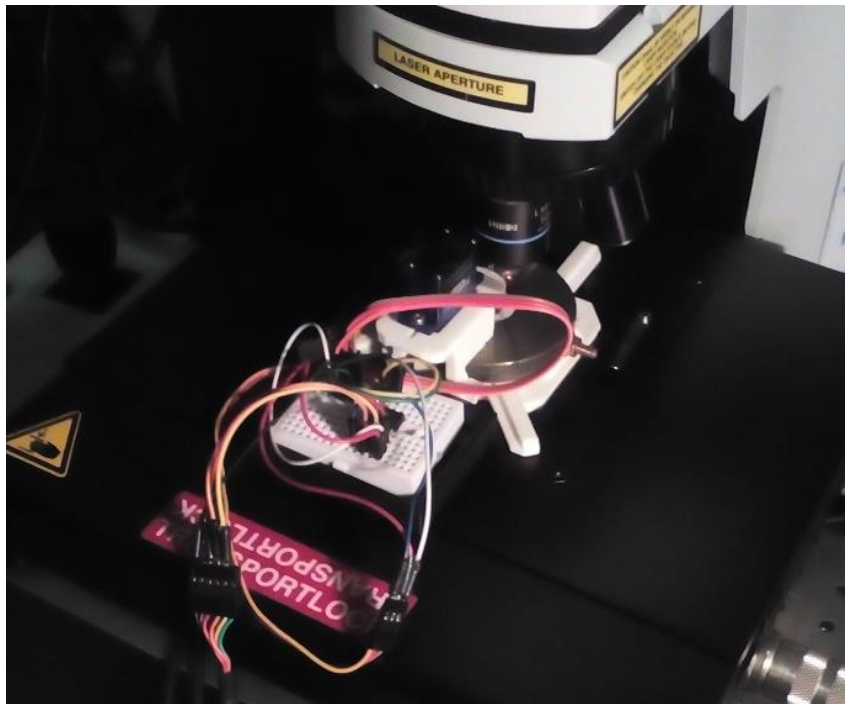


Figura 54 - Dispositivo em utilização no espectrómetro Raman.

Durante as medições no espectrómetro Raman, com o dispositivo instalado na mesa XY (Figura 54) notaram-se vibrações de ordem micrométrica devidas à rotação do íman, tendo sido necessário focar o laser a cada alteração do campo magnético aplicado. Este problema é intrínseco às engrenagens dentro do servomotor, que não são fabricadas com a precisão necessária para evitar muitas das vibrações na rotação do motor, e também de um movimento errático do íman devido à má conexão entre este e o eixo do servomotor, discutida anteriormente, e a ligeira dificuldade na rotação do íman dadas as forças envolvidas: o servomotor muitas vezes força o íman a rodar, saindo de uma orientação mais estável para uma menos estável, pelo que a rotação do íman pode “saltar” alguns ângulos forçando a rotação do servomotor para outra orientação estável e “abanando” ligeiramente o dispositivo.

Foi também observado um pequeno *drift* de 10 a 20 gauss na intensidade do campo medida, possivelmente devido ao anteriormente referido relativamente aos desvios do íman em relação ao servomotor, podendo o íman rodar lentamente para uma posição mais estável durante a medição.

Tendo em conta estes resultados, tem-se como maior prioridade a alteração do método de rotação do íman para um sistema mais estável, por exemplo, um motor de passo com uma engrenagem parafuso sem-fim, em vez de ligação direta dos eixos, sendo assim possível uma desmultiplicação da rotação do motor (maior torque) e uma forma de impedir o íman de influenciar a rotação do motor (Figura 55). Aqui as vantagens do desenho modular ganham peso, pois apenas é necessário alterar a estrutura do suporte do motor.

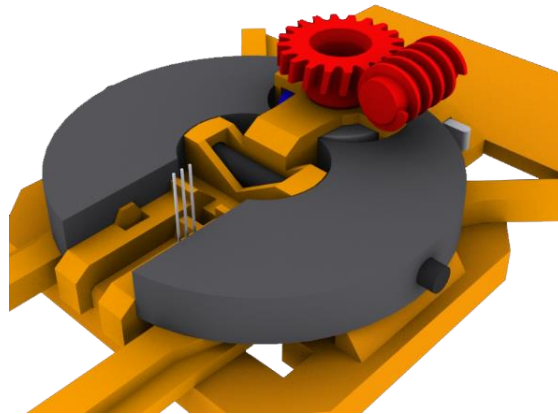


Figura 55 - Implementação demonstrativa da engrenagem sem-fim.

Será também implementado um sistema de deteção de erros na comunicação serial, reduzindo assim a incerteza nas leituras de campo, juntamente com um sensor Hall que meça campos mais intensos que 840 gauss, de modo a ser possível a utilização de ímanes mais potentes.

A interface do utilizador será refeita num ambiente gráfico com controlos explícitos na janela do programa em vez da versão atual (Figura 56) controlada por teclas específicas. Será também programada uma versão para Windows XP, de modo a ser possível utilizar o programa no computador do laboratório onde está o espectrómetro de Raman, uma vez que todos os testes e medições foram feitos com o computador do autor a servir de controlador do dispositivo, devido a problemas de compatibilidade com o Windows XP a nível da utilização de funções relacionadas com comunicação *serial* não existentes nessa versão do sistema operativo.

```
Angle Input: 080 | Angle echo: 080 | ADC Output: 0x01F9 / 0505  
0.00016 Tesla  
1.6 Gauss  
Current Angle Step: 04  
Device set to zero!..
```

Figura 56 - Interface provisória do dispositivo.

Conclusão e Trabalho Futuro

O trabalho nesta tese tinha dois objetivos principais: a construção de um dispositivo que gerasse um campo magnético uniforme, com intensidade definida pelo utilizador de modo a aumentar as capacidades de análise do sistema de espectroscopia Raman disponível no laboratório, e a caracterização de amostras FeSe_x e Fe_3Se_4 a nível de resposta ótica e estrutural sob efeito de intensidade do laser incidente, temperatura do material e campo magnético aplicado, sendo este último possível com a criação do dispositivo. A espectroscopia Raman permitiu uma análise, em geral conclusiva, do efeito destas três variáveis nas amostras, embora a necessidade de utilizar uma potência baixa (abaixo de $74 \mu\text{W}$) para preservar a fase não oxidada de ambas as amostras prejudicasse a qualidade do sinal obtido, e conseqüentemente um aumento da incerteza quanto a alguns dos resultados. Ainda assim foi possível observar dois dos três modos Raman esperados para a amostra B (Fe_3Se_4).

Foi observado um comportamento anómalo na influência da temperatura na dispersão Raman da amostra A (a baixa potência laser) levantando-se a hipótese de outros mecanismos compensarem os desvios na frequência dos fonões causados pelo aumento da temperatura da amostra.

A nível da aplicação de campo magnético, não foi possível observar alterações nos espectros a baixa potência, dada a baixa intensidade de campo aplicado, dez vezes menor que a coercividade das amostras, assim como a baixa razão sinal-ruído. É possível existir um desdobramento do sinal Raman a 240 cm^{-1} na amostra B, para campos magnéticos de 350 G. No entanto, a fase oxidada (hematite) apresentou tendências no desvio Raman para energias superiores com a variação do campo magnético, assim como um aumento/diminuição da intensidade dos picos de Raman com o aumento/diminuição do campo magnético aplicado.

É, no entanto, necessária a realização de mais medições sob efeito de campo magnético por forma a obter um número de resultados estatisticamente significativos, assim como melhorar o desempenho do GCMV para a aplicação de campos magnéticos mais intensos, permitindo assim uma análise conclusiva dos fenómenos observados.

Bibliografia

- [1] T. Hirone e S. Chiba, «The Magnetic Properties of FeSe with the NiAs Structure», *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 11, n. 6. pp. 666–670, 1956.
- [2] A. F. Andresen, B. van Laar, E. Kvamme, R. Ohlson, e A. Shimizu, «The Magnetic Structure of Fe₃Se₄.», *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 24. pp. 2435–2439, 1970.
- [3] W. Schuster, H. Mikler, e K. L. Komarek, «Transition metal-chalcogen systems, VII.: The iron-selenium phase diagram», *Monatshefte für Chemie*, vol. 110, n. 5, pp. 1153–1170, 1979.
- [4] F.-C. Hsu *et al.*, «Superconductivity in the PbO-type structure α -FeSe», *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 105, n. 38, pp. 14262–14264, 2008.
- [5] K. D. Oyler, X. Ke, I. T. Sines, P. Schiffer, e R. E. Schaak, «Chemical synthesis of two-dimensional iron chalcogenide nanosheets: FeSe, FeTe, Fe(Se,Te), and FeTe₂», *Chem. Mater.*, vol. 21, n. 15, pp. 3655–3661, 2009.
- [6] H. Zhang, G. Long, D. Li, R. Sabirianov, e H. Zeng, «Fe₃Se₄ Nanostructures with Giant Coercivity Synthesized by Solution Chemistry», *Chem. Mater.*, vol. 23, n. 16, pp. 3769–3774, Ago. 2011.
- [7] A. E. Böhmer *et al.*, «Lack of coupling between superconductivity and orthorhombic distortion in stoichiometric single-crystalline FeSe», *Phys. Rev. B*, vol. 87, n. 18, p. 180505, Mai. 2013.
- [8] T.-K. Chen *et al.*, «Fe-vacancy order and superconductivity in tetragonal -Fe_{1-x}Se», *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 111, n. 1, pp. 63–68, Jan. 2014.
- [9] B. Yuan, W. Luan, e S. Tu, «One-step synthesis of cubic FeS₂ and flower-like FeSe₂ particles by a solvothermal reduction process», *Dalt. Trans.*, vol. 41, n. 3, pp. 772–776, 2012.
- [10] M. Muralidhar, K. Furutani, D. Kumar, M. R. Koblischka, M. S. R. Rao, e M. Murakami, «Improved critical current densities in bulk FeSe superconductor using ball milled powders and high temperature sintering», *Phys. Status Solidi A*, vol. 213, n. 12, pp. 3214–3220, Dez. 2016.
- [11] T. L. Xia *et al.*, «Raman phonons of α -FeTe and Fe_{1.03}Se_{0.3}Te_{0.7} single crystals», *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, n. 14, pp. 1–4, 2009.
- [12] M. Sen Bishwas, R. Das, e P. Poddar, «Large Increase in the Energy Product of Fe₃Se₄ by Fe-Site Doping», 2014.
- [13] M. I. Aroyo, J. M. Perez-Mato, D. Orobengoa, E. Tasci, G. De La Flor, e A. Kirov, «Crystallography online: Bilbao crystallographic server», *Bulg. Chem. Commun.*, vol. 43, n. 2, pp. 183–197, 2011.
- [14] M. I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J. M. Perez-Mato, e H. Wondratschek, «Bilbao Crystallographic Server. II. Representations of crystallographic point groups and space groups», *Acta Crystallogr. Sect. A*, vol. 62, n. 2, pp. 115–128, Mar. 2006.
- [15] M. I. Aroyo *et al.*, «Bilbao Crystallographic Server: I. Databases and crystallographic computing programs», *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 221, n. 1, Jan. 2006.
- [16] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, e C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2003.

- [17] M. Fox, *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, 2001.
- [18] J. Ji *et al.*, «Giant magneto-optical Raman effect in a layered transition metal compound», *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 113, n. 9, pp. 2349–2353, Mar. 2016.
- [19] R. Loudon, «The Raman effect in crystals», *Adv. Phys.*, vol. 13, n. 52, pp. 423–482, Out. 1964.
- [20] Z. Dohcevic-Mitrovic, Z. V. Popovic, e M. Scepanovic, «Anharmonicity effects in nanocrystals studied by Raman scattering spectroscopy», *Acta Phys. Pol. A*, vol. 116, n. 1, pp. 36–41, 2009.
- [21] B. P. Falcão *et al.*, «Light-induced nonthermal population of optical phonons in nanocrystals», *Phys. Rev. B*, vol. 95, n. 11, pp. 46–48, 2017.
- [22] T. Hart, R. Aggarwal, e B. Lax, «Temperature Dependence of Raman Scattering in Silicon», *Phys. Rev. B*, vol. 1, n. 2, pp. 638–642, 1970.
- [23] J. Ji *et al.*, «Giant magneto-optical Raman effect in a layered transition metal compound.», *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 113, n. 9, pp. 2349–53, 2016.
- [24] J. Cao *et al.*, «Spin-lattice interactions mediated by magnetic field», *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, n. 17, pp. 2–5, 2008.
- [25] M. Sen Bishwas e P. Poddar, «Study of magnetic entropy and heat capacity in ferrimagnetic Fe₃Se₄ nanorods», *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 49, n. 19, p. 195003, 2016.
- [26] A. da Silva Alves, «Estudo das propriedades óticas do sistema Ba(PrxZr1-x)O₃», dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Física, Universidade de Aveiro, 2015.
- [27] I. Chamritski e G. Burns, «Infrared- And raman-active phonons of magnetite, maghemite, and hematite: A computer simulation and spectroscopic study», *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, n. 11, pp. 4965–4968, 2005.
- [28] F. Xia, X. Zhang, M. Wang, S. Yi, Q. Liu, e J. Xu, «Analysis of laser induced oxidation processes with different laser powers», em *2015 11th Conference on Lasers and Electro-Optics Pacific Rim (CLEO-PR)*, 2015, vol. 2, pp. 1–2.
- [29] S.-H. Shim e T. S. Duffy, «Raman spectroscopy of Fe₂O₃ to 62 GPa», *Am. Mineral.*, vol. 87, pp. 318–326, 2001.
- [30] A. M. Jubb e H. C. Allen, «Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite, and magnetite thin films produced by vapor deposition», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, n. 10, pp. 2804–2812, 2010.
- [31] A. F. Kip, *Fundamentals of electricity and magnetism*, Second Edi. McGraw-Hill College, 1969.
- [32] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, 3rd Editio. Prentice-Hall, 1999.
- [33] Stephen Blundell, *Magnetism In Condensed Matter*. Oxford University Press, 2001.
- [34] «VFM2™ Variable Field Module for Magnetic AFM Applications». Asylum Research.
- [35] «QuickField». [Online]. Disponível em: <http://www.quickfield.com/>. [Acedido: 07-Nov-2016].
- [36] D. Meeker, «Finite Element Method». [Online]. Disponível em: <http://www.femm.info/wiki/HomePage>. [Acedido: 01-Fev-2017].

- [37] D. Meeker, «Finite element method magnetics», *FEMM User Man.*, n. 4.2, 2010.
- [38] H. D. Arnold e G. W. Elmen, «Permalloy, a new manetic material of very high permeability», *Bell system technical journal*, vol. 2, n. 3. 1923.
- [39] C. W. Burrows, «Correlation of the magnetic and mechanical properties of steel», *Bull. Bur. Stand.*, vol. 13, p. 173, 1916.
- [40] High-Low Tech, «Programming an ATTiny w/ Arduino 1.6». [Online]. Disponível em: <http://highlowtech.org/?p=1695>. [Acedido: 20-Fev-2017].
- [41] ATMEL, «ATTiny85 Datasheet». Atmel Corporation, 2013.
- [42] SlashDevin, «GitHub - SlashDevin/NeoSWSerial». [Online]. Disponível em: <https://github.com/SlashDevin/NeoSWSerial>. [Acedido: 15-Mar-2017].
- [43] Sparkfun, «Serial Communication». [Online]. Disponível em: <https://learn.sparkfun.com/tutorials/serial-communication>. [Acedido: 07-Jun-2017].
- [44] M. Pyne, «TinyCAD». [Online]. Disponível em: <https://www.tinycad.net/>. [Acedido: 27-Out-2017].
- [45] MatterHackers, «Tolerance of 3D Printers». [Online]. Disponível em: <https://www.matterhackers.com/articles/a-guide-to-understanding-the-tolerances-of-your-3d-printer>. [Acedido: 29-Ago-2017].