

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**Investigação de Interações Hiperfinas em ZnO e
Zn_(1-x)Co_(x)O pela técnica de Correlação Angular
 γ - γ Perturbada**

Márcio Eduardo Mercúrio

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientador: *Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari*

São Paulo
2009

Comissão Examinadora:

Dr. Artur Wilson Carbonari (orientador)

Dr. Rajendra Narain Saxena

Dra. Helena Maria Petrilli

Agradecimentos

Ao Dr. Artur Wilson Carbonari pelo empenho e paciência na orientação desse mestrado, que contribuiu em muito para a minha formação acadêmica e indispensável na realização desse trabalho.

Ao Dr. Rajendra Narain Saxena pelas discussões teóricas e aconselhamentos durante o mestrado.

Ao Dr. José Mestnik Filho pela ajuda e esclarecimentos durante o trabalho.

Ao Dr. André Luiz Lapolli pelas diversas sugestões importantes para a finalização do trabalho.

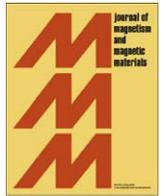
Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro que permitiu total dedicação a este trabalho.

Ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP (LCT) que possibilitou a realização das medidas de difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura com rapidez e qualidade.

Aos amigos do IPEN pelos diversos momentos agradáveis, e todo apoio e companheirismo.

Aos meus pais Dárcio e Elizete e a minha família, por todo apoio e carinho que permitiram a realização desse trabalho.

Márcio



Local investigation of hyperfine interactions in pure and Co-doped ZnO

M.E. Mercurio^{a,*}, A.W. Carbonari^a, M.R. Cordeiro^a, R.N. Saxena^a, L.Z. D'Agostino^b

^a Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - 05508-000, São Paulo, SP, Brazil

^b LCT - Escola Politécnica da USP, São Paulo, Brazil

ARTICLE INFO

PACS:

75.50.Pp

76.80.+y

31.30.Gs

Keywords:

ZnO

Magnetic hyperfine field

Diluted magnetic semiconductor

ABSTRACT

In the present work bulk samples of pure as well as Co-doped ZnO with different concentrations were prepared by sol-gel method from highly pure metallic Zn (99.9999%) and Co (99.9999%). The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), X-ray microanalysis (EDS) and perturbed gamma-gamma angular correlation (PAC) spectroscopy. Carrier-free ¹¹¹In nuclei were introduced during preparation of the samples and used as probe nuclei at Zn sites for PAC measurements. PAC results show that both pure and Zn_{1-x}Co_xO ($x \leq 0.15$) samples have the same electric quadrupole frequency when Co-doped samples are annealed in air, argon or nitrogen atmosphere at 1173 K. SEM and EDS results showed that Co-doped samples are homogeneous without any secondary Co phases. These observations indicate that Co ions are substituted for Zn ions and have a similar electronic structure of Zn ions. A weak local magnetism was observed at temperatures below about 300 K for Co concentration of 10% when sample was annealed in Nitrogen.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Recently, ZnO has been recognized as a promising candidate for a diluted magnetic semiconductor (DMS) when doped with transition metal (TM) elements showing room temperature ferromagnetism with a large magnetization [1]. Theoretical calculations have indicated that ZnO when doped with Co or Mn should present ferromagnetism at room temperature [2,3]. While many experimental studies confirm this, several others do not observe magnetic order in these compounds. An important issue is whether the ferromagnetic order is intrinsic or is due to extrinsic magnetic phases of the dopant. Most recent studies conclude that defects as well as temperature and atmosphere used for annealing the samples play an important role in the magnetic behavior of TM-doped ZnO [4]. Conclusions are in general based on macroscopic experimental results that are unable to provide information about the local environment of the dopant. Knowledge of the local structure around the dopant is essential to understand the mechanisms that induce magnetic order in these compounds [5,6]. In the present work samples of pure and Co-doped ZnO were prepared by a sol-gel technique. Compounds prepared by sol-gel method can be obtained in nanoparticle size as well as bulk and are precursor material for thin film samples. Perturbed gamma-gamma angular correlation (PAC) spectroscopy using ¹¹¹Cd as probe nuclei was used to

characterize the sample in order to follow steps of the preparation as well as to observe the local magnetism in Co-doped samples.

The PAC method is based on the observation of hyperfine interaction of nuclear moments with extra-nuclear magnetic fields (B_{hf}) or an electric field gradient (efg). The technique measures the time evolution of the γ -ray emission pattern caused by hyperfine interactions. A description of the method as well as details about the PAC measurements can be found elsewhere [7,8]. The perturbation factor $G_{22}(t)$ of the correlation function contains detailed information about the hyperfine interaction. Measurement of $G_{22}(t)$ allows the determination of the Larmor frequency $\omega_L = \mu_N g B_{hf} / \hbar$, the nuclear quadrupole frequency $\nu_Q = eQV_{zz}/h$ as well as the asymmetry parameter $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$, where V_{xx} , V_{yy} and V_{zz} are the components of the electric field gradient tensor in its principal axis system. Consequently, from the known g -factor and quadrupole moment Q of the 245 keV state of ¹¹¹Cd the magnetic hyperfine field B_{hf} the major component V_{zz} of efg and its asymmetry parameter η can be determined. PAC measurements offer the possibility to follow changes such as local magnetism, phase transition, local symmetry, trapping of defects, etc., as a function of temperature [8–10].

2. Experimental

Undoped as well as Co-doped ZnO samples were prepared by a wet chemical route based on sol-gel methodology. Polycrystalline samples of ZnO were prepared from pure Zn (99.9999%), which was dissolved in concentrated acid to obtain the zinc salt solution.

* Corresponding author.

E-mail addresses: mmercurio@ipen.br, carbonar@usp.br (M.E. Mercurio).

URL: <http://www.ipen.br> (M.E. Mercurio).

In order to test the procedure, pure ZnO samples were prepared by using hydrochloric, nitric, and sulfur acid. Metallic Co (99.9999%) was dissolved in nitric acid to obtain cobalt nitrate solution. The Co-doped samples were prepared by mixing the dissolved zinc and cobalt nitrate solutions, with Co concentrations varying from 5% to 15%.

In order to obtain the sol-gel, a known amounts of citric acid and ethylene glycol were added to the zinc solution and to the mixture of zinc and cobalt nitrate solutions. Approximately 20 μCi of $^{111}\text{InCl}_3$ solution was added to this sol-gel, which was evaporated to dryness on a hot plate at 353 K (step 1 of procedure). The gel was then heated in air in a muffle furnace at temperatures not higher than 723 K, depending on the sample (step 2). The resulting powder was sintered at 773 K in a tubular furnace with a controlled atmosphere (step 3), pressed into a small pellet and heated again following the same conditions (step 4). In order to better diffuse the radioactive ^{111}In , each sample was sealed in a quartz tube under vacuum and heated to 1173 K.

One more set of each sample was prepared using the same procedures but without radioactive ^{111}In . The pellets resulting from the annealing at 773 K in the tubular furnace were broken into several pieces in order to perform EDS and scanning electron microscopy (SEM) measurements. One piece of each sample was also used for PAC measurements where a drop of $^{111}\text{InCl}_3$ solution was deposited on its surface and diffused by sealing the sample in a quartz tube under vacuum and heating to 1173 K.

The samples were measured by perturbed gamma-gamma angular correlation technique using a four conical BaF_2 detectors spectrometer. Measurements were performed in the temperature range of 50–1075 K.

3. Results and discussion

Results of X-ray measurements (see in Fig. 1) indicated that all pure ZnO samples as well as Co-doped samples with Co

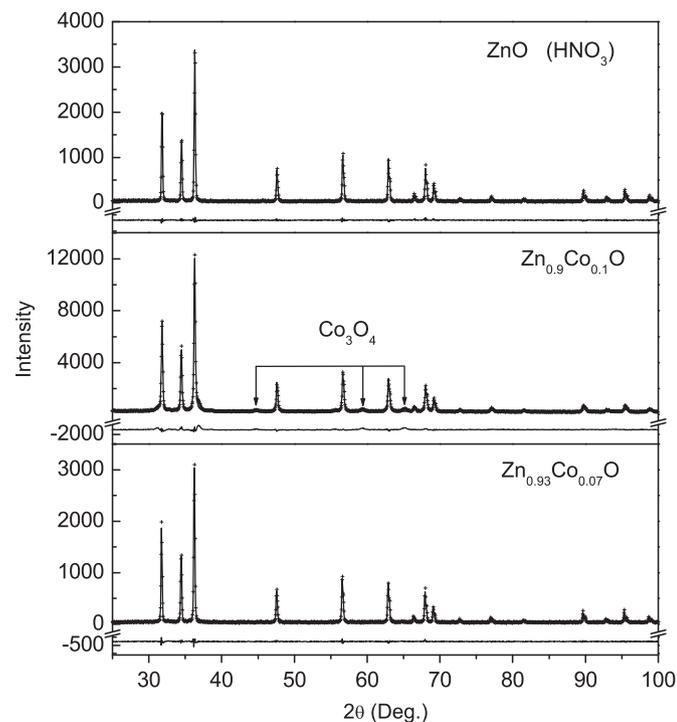


Fig. 1. The observed X-ray powder-diffraction spectra for pure and Co-doped ZnO. The solid lines represent the calculated pattern with the Rietveld method. The residuals are shown in the lower part of each spectra.

concentration less than 10% have a single phase ZnS-type structure with $P6_3mc$ space group. Samples with Co concentration of 10% and 15% presented a very small fraction (higher in 15% Co concentration sample) of Co_3O_4 .

In order to compare the sample preparation procedures a commercial ZnO powder (alpha-aesar, 99.99%) was pressed into a small pellet on which a few drops of $^{111}\text{InCl}_3$ solution were deposited. The pellet was sealed in a quartz tube under low-pressure argon atmosphere. The diffusion of ^{111}In was followed by PAC measurements taken at different temperatures and results showed that ^{111}In starts diffusing above around 850 K [11]. The results also showed two fractions, a major fraction corresponding to ^{111}In probes substituting Zn ions (as reported in Refs. [12,13]) with a well defined frequency and the minor fraction with highly distributed frequency ($\nu_Q = 151(5)$ MHz and $\eta = 0.6(1)$) probably due to probes occupying vacancies or interstitial sites. The spectra at 295 K taken after cooling the sample to room temperature were characterized by a major fraction (85%) with $\nu_Q = 31.8(1)$ MHz. These spectra are shown in Fig. 2 along with room-temperature spectra for ZnO made from metallic Zn dissolved in three different acids using the procedure described above. For all these three spectra a major fraction (higher than 95%) with $\nu_Q = 31.7(1)$ MHz has been observed indicating a good quality ZnO samples.

The crystal morphology and size were observed by scanning electron microscopy and the results, shown in Fig. 3 (top) for Co concentrations of 15%, indicate that the samples are homogeneous with Co substituting Zn in ZnO compound and do not present any other significant Co phases. The EDS results also shown in Fig. 3 (bottom) indicate that no other elements but Zn, Co and O are present in the samples. The small Pt peak appearing in the spectrum is due to the coating of the sample surface required for the measurements.

The ZnO sample doped with 10% Co with radioactive $^{111}\text{InCl}_3$ added to the mixed solution during preparation was annealed in a flux of Nitrogen during steps 3 and 4. The resulting pellet was sealed in a quartz tube under vacuum and heated to 1173 K. After cooling, the sample was measured with PAC at 295 K and the results showed a major fraction (75%) with $\nu_Q = 31.2(1)$ MHz and a minor fraction with highly distributed frequency $\nu_Q = 151(5)$ MHz and $\eta = 0.6(1)$, also observed in the pure ZnO samples. This fraction was assigned to ^{111}In occupying interstitial or vacancy sites. The sample was then cooled and PAC measurements were taken at different temperatures starting with 50 K up to 295 K. Spectra for some temperatures are shown in Fig. 4.

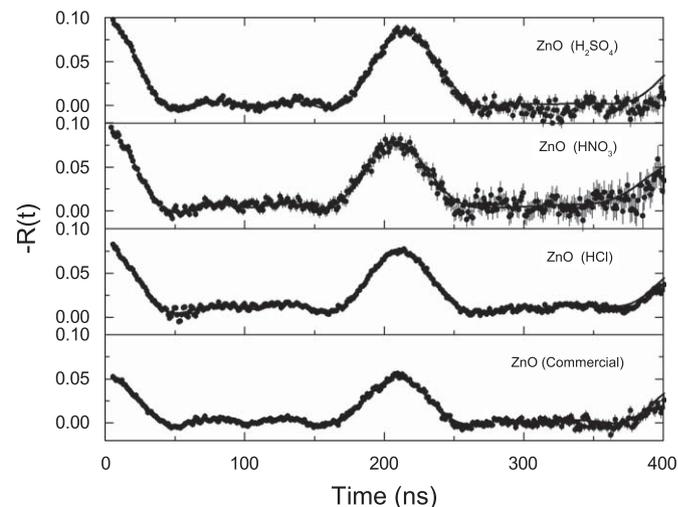


Fig. 2. PAC spectra measured at room temperature with ^{111}Cd for commercial undoped ZnO and sol-gel prepared undoped ZnO.

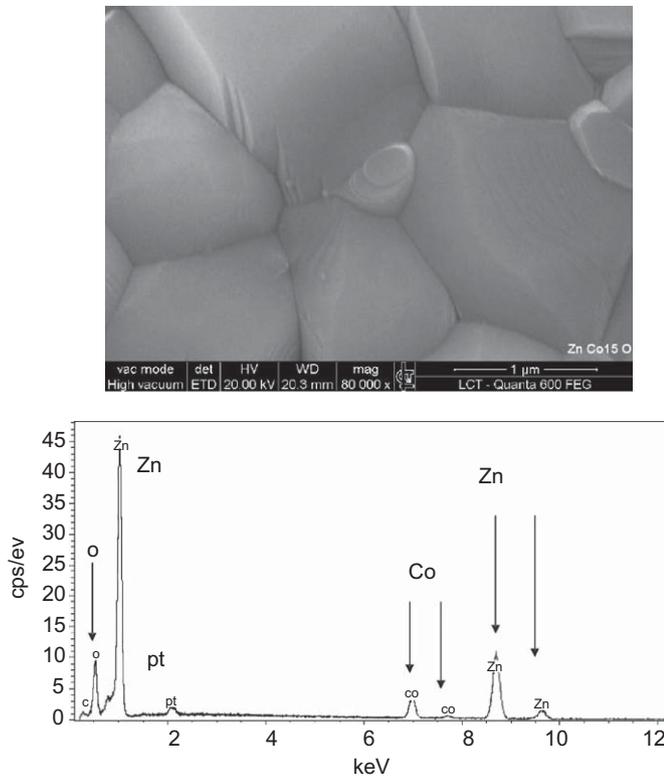


Fig. 3. SEM images of $\text{Zn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}$ sample (top) with corresponding EDS results (bottom).

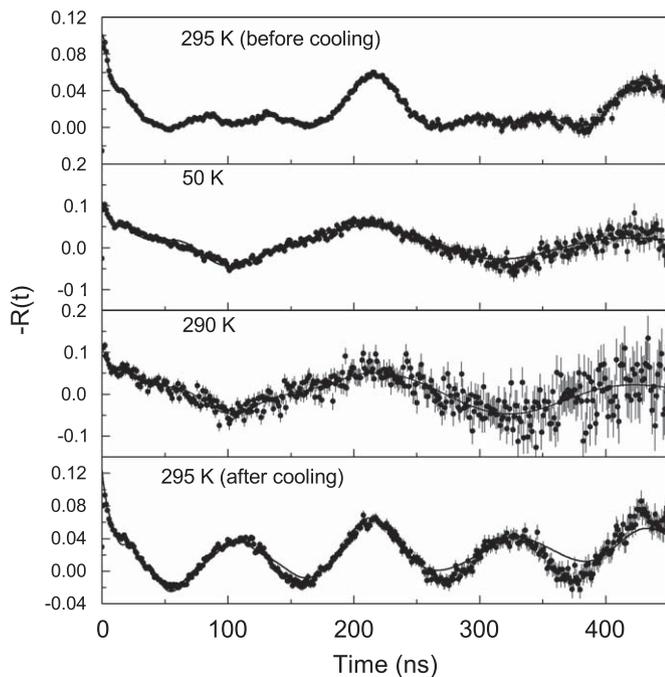


Fig. 4. PAC spectra measured at indicated temperature with ^{111}Cd for ZnO doped with 10% of Co.

For all these temperatures, PAC results show a major fraction with combined magnetic dipole plus electric quadrupole interaction. The corresponding spectra are each characterized by a major quadrupole frequency ($\nu_Q \sim 31.5$ MHz) and a temperature dependent well-defined magnetic dipole interaction. The

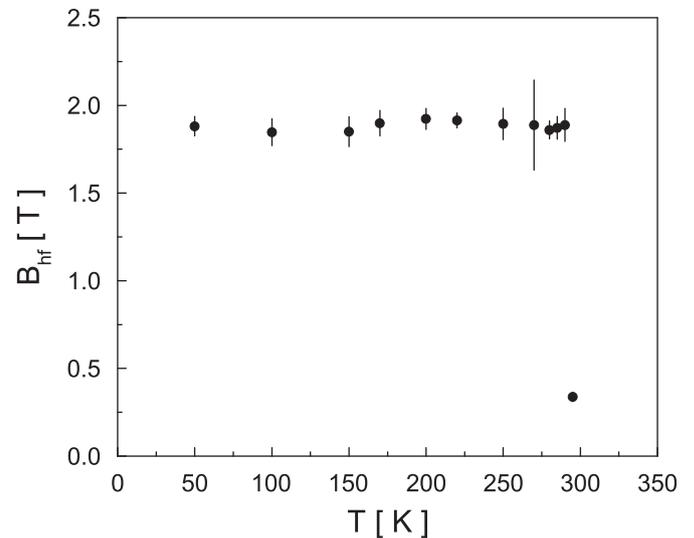


Fig. 5. Temperature dependence of the magnetic hyperfine field for ^{111}Cd probe nuclei in ZnO doped with 10% Co.

temperature dependence of the magnetic hyperfine field associated with the major interaction for each compound is shown in Fig. 5. The magnetic hyperfine field practically does not vary with temperature ($B_{hf} \sim 1.9$ T) except at 295 K for which $B_{hf} = 0.337(5)$ T. These results strongly indicated a first-order ferromagnetic transition around $T_C \sim 300$ K.

The PAC spectra at room temperature for Co-doped ZnO samples for all concentrations showed major fractions with frequencies which have almost the same value as those obtained for undoped sample. The results therefore suggest that Co atoms do not form other phases or clusters and substitutes Zn sites without causing any deformation in the crystal structure nor modifying the electronic structure.

Acknowledgments

Partial support for this research was provided by the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). A.W.C. and R.N.S. thankfully acknowledge the support provided by CNPq in the form of research fellowships.

References

- [1] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, *Nat. Mater.* 4 (2005) 173.
- [2] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, D. Ferrand, *Science* 287 (2000) 1019.
- [3] Yu. Uspenskii, E. Kulatov, H. Mariette, H. Nakayama, H. Ohta, *J. Magn. Magn. Mater.* 248 (2003) 258–259.
- [4] D. Rubi, J. Fontcuberta, A. Calleja, L. Aragonès, X.G. Capdevila, M. Segarra, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 155322.
- [5] M. Venkatesan, C.B. Fitzgerald, J.G. Lunney, J.M.D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 177206.
- [6] C.E. Rodriguez-Torres, A.F. Cabrera, L.A. Errico, C. Adan, F.G. Requejo, M. Weissmann, S.J. Stewart, *J. Phys. Condens. Matter* 20 (2008) 135210.
- [7] A.W. Carbonari, R.N. Saxena, W. Pendl Jr., J. Mestnik Filho, R. Attili, M. Olzon-Dionysio, S.D. de Souza, *J. Magn. Magn. Mater.* 163 (1996) 313.
- [8] R. Dogra, A.C. Junqueira, R.N. Saxena, A.W. Carbonari, J. Mestnik-Filho, M. Morales, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 224104.
- [9] T.M. Rearick, G.L. Carchen, J.M. Adams, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 10982.
- [10] A.W. Carbonari, J. Mestnik-Filho, R.N. Saxena, M.V. Lalic, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 1444251.
- [11] M.E. Mercurio, A.W. Carbonari, M.R. Cordeiro, R.N. Saxena, *Hyperf. Interact.* 178 (2007) 1.
- [12] E. Rita, J.G. Correia, U. Wahl, E. Alves, A.M.L. Lopes, J.C. Soares, the ISOLDE collaboration, *Hyperf. Interact.* 158 (2004) 395.
- [13] M. Deicher, *Hyperf. Interact.* 79 (1993) 681.

Investigação de Interações Hiperfinas em ZnO e $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}$ pela técnica de Correlação Angular γ - γ Perturbada

Márcio Eduardo Mercúrio

RESUMO

O objetivo do trabalho, foi o desenvolvimento de uma metodologia de preparação de amostras de ZnO e $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}$ de alta pureza baseada no processo químico sol-gel, e a análise das mesmas com a técnica de Correlação Angular γ - γ Perturbada (CAP). As técnicas de Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura também foram utilizadas para a caracterização das amostras. Além disso, foram produzidas amostras de $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}$ na tentativa de observar comportamento ferromagnético à temperatura ambiente, através da variação da concentração de Co com diferentes atmosferas e temperaturas de tratamento. As medidas de CAP foram realizadas em um espectrômetro γ com quatro detectores de BaF_2 , que possibilita a aquisição simultânea de 12 espectros de coincidências γ - γ atrasadas. O núcleo de prova utilizado foi o $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$, que possui cascata γ de 172 - 245 keV populado no decaimento do ^{111}In por captura eletrônica. Os campos hiperfinos foram medidos a partir do nível intermediário de energia de 245 keV do ^{111}Cd com spin $I = 5/2$ e $T_{1/2} = 85$ ns. Os resultados mostram, que a metodologia desenvolvida é adequada para a produção das amostras, fato que é comprovado pela concordância dos valores obtidos com os reportados na literatura.

Investigation of Hyperfine Interactions in ZnO and Zn_(1-x)Co_(x)O by means of Perturbed Angular γ - γ Correlation technique

Márcio Eduardo Mercúrio

ABSTRACT

The aim of this work was the development of high-purity ZnO and Zn_(1-x)Co_(x)O sample preparation methodology based on sol-gel chemical process, as well as the analysis of these samples by means of Perturbed Angular γ - γ Correlation technique (PAC). Also, X-ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy were used to characterize the samples produced. In addition, Zn_(1-x)Co_(x)O samples were produced in an attempt to observe ferromagnetic behavior at room temperature, through the variation of Co concentration, with different atmospheres and annealing temperatures. The PAC measurements were performed in a BaF₂ four-detector γ spectrometer, which allows simultaneous acquisition of 12 γ - γ delayed coincidence spectra. ¹¹¹In \rightarrow ¹¹¹Cd nuclear probe was used for these measurements, which has γ cascade of 172 - 245 keV populated in the decay of ¹¹¹In by electron capture. The hyperfine fields were measured from the intermediate energy level of 245 keV in ¹¹¹Cd with spin $I = 5/2$ and $T_{1/2} = 85$ ns. The results show that the developed methodology is suitable for the production of these samples, which is evidenced by the agreement with values reported on literature.

**Investigação de Interações Hiperfinas em
ZnO e $Zn_{(1-x)}Co_{(x)}O$ pela técnica de
Correlação Angular γ - γ Perturbada**

Márcio Eduardo Mercúrio

2009

Conteúdo

1	Introdução	3
2	Óxido de Zinco	5
2.1	Estruturas Cristalinas do ZnO	6
2.2	Propriedades do ZnO	9
2.3	Métodos de produção do ZnO	10
3	Semicondutores Magnéticos Diluídos	11
3.1	SMD do tipo $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}$	14
4	Interações Hiperfinas	17
4.1	Interação Hiperfina Magnética	18
4.2	Interação Hiperfina Elétrica	20
4.3	Interação Hiperfina Combinada	25
5	Técnica de Correlação Angular γ - γ Perturbada	26
5.1	Desenvolvimento Histórico	27
5.2	Correlação Angular γ - γ não Perturbada	27
5.3	Correlação Angular γ - γ Perturbada	30
5.3.1	Interação Magnética	30
5.3.2	Interação Elétrica	31
5.3.3	Tratamento de Dados Experimentais	33
6	Arranjo experimental	34
6.1	Difratômetro de Raios X	34
6.2	Microscópio Eletrônico de Varredura	35

6.2.1	Espectroscopia de Energia Dispersiva	36
6.3	Espectômetro de Correlação Angular γ - γ Perturbada	36
7	Metodologia de preparação de amostras	40
7.1	Amostras de ZnO	41
7.2	Amostras de $Zn_{(1-x)}Co_{(x)}O$	44
7.3	Núcleo de Prova	46
7.3.1	$^{111}In \rightarrow ^{111}Cd$	46
8	Resultados Experimentais	48
8.1	Difração de Raios X	48
8.2	Imagens de MEV e análise por EDS	53
8.3	Medidas de CAP	61
8.3.1	Medidas em ZnO comercial	61
8.3.2	Medidas em ZnO produzido pelo método sol-gel	63
9	Discussão dos Resultados	83
9.1	Medidas em ZnO	83
9.1.1	Medidas de Difração de Raios X	83
9.1.2	Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura	84
9.1.3	Medidas de CAP em ZnO	84
9.1.4	Medidas de CAP em ZnO comercial	86
9.1.5	Medidas de CAP em ZnO produzido pelo método sol-gel	87
9.2	Medidas em $Zn_{(1-x)}Co_{(x)}O$	91
9.2.1	Medidas de Difração de Raios X	91
9.2.2	Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura	92
9.2.3	Medidas de CAP em $Zn_{(1-x)}Co_{(x)}O$	93
9.2.4	Medidas de CAP em $Zn_{(1-x)}Co_{(x)}O$ com campo magnético aplicado	98
9.2.5	Ferromagnetismo em ZnO impurificado com Co	103
9.2.6	Amostra de $Zn_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O$	105
10	Conclusões	106

Capítulo 1

Introdução

O óxido de zinco (ZnO) é um material muito utilizado em nossa sociedade para diversas finalidades. A possibilidade da obtenção de semicondutores magnéticos diluídos (SMD) a partir do ZnO impurificado com elementos de metais de transição (T) na última década, gerou um grande interesse no estudo desses materiais. Os materiais SMD possuem perspectivas promissoras para o desenvolvimento de novas tecnologias baseadas no controle do spin. Porém, apesar da grande quantidade de trabalhos realizados, há ainda muita controvérsia no que diz respeito ao magnetismo nesses materiais.

Em diversos trabalhos, não é possível ter certeza quanto à origem do comportamento ferromagnético observado experimentalmente. Esse comportamento pode ser oriundo do acoplamento dos momentos magnéticos dos elementos T dopantes em posições substitucionais por intermédio dos portadores de carga, porém, pode ser proveniente de aglomerados formados pelos íons impurificados. Durante o processo de preparação, pode ocorrer a contaminação e geração de defeitos na estrutura do material, além da possibilidade de formação de outras fases. Nesse contexto, as técnicas microscópicas podem contribuir para responder a algumas dessas questões.

A técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada (CAP) constitui uma técnica nuclear para o estudo microscópico da matéria condensada. Ela baseia-se no estudo das interações hiperfinas, que são decorrentes da interação dos momentos nucleares com os campos eletromagnéticos extranucleares. Ela permite obter informações sobre a distribuição de carga ou magnetismo na vizinhança de um sítio da rede do material. Para

isso, utiliza-se um núcleo de prova radioativo que decai por emissão de dois raios γ em cascata que é inserido de forma substitucional na rede. Para a realização das medidas, é necessária uma quantidade de núcleos de prova pequena (da ordem de ppb), o que não altera as propriedades do material investigado.

O objetivo do trabalho consiste no desenvolvimento de uma metodologia de preparação de amostras de ZnO e $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}$, de alta pureza, para a investigação com a técnica de CAP. Para isso, se faz necessário também, o desenvolvimento de uma metodologia de inserção do núcleo de prova $^{111}\text{In} \longrightarrow ^{111}\text{Cd}$ utilizado para as medidas. Durante esse desenvolvimento, foram produzidas amostras com diferentes tratamentos térmicos e com atmosferas diferentes. Para a caracterização das amostras produzidas, foram utilizadas as técnicas de Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para a determinação da fase cristalina e estimativa do tamanho das partículas, distribuição de elementos químicos e homogeneidade.

Uma vez estabelecida a metodologia de preparação, foi realizado um estudo sistemático dos parâmetros hiperfinos nas amostras de $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}$ para diversas concentrações de Co. Além disso, foram feitas medidas em baixas temperaturas na tentativa de observar comportamento ferromagnético, e também, medidas com campo magnético aplicado. No decorrer do trabalho, resultados interessantes referentes à metodologia de preparação e parâmetros hiperfinos foram obtidos e possibilitaram a publicação de dois trabalhos [1], [2].

A dissertação foi estruturada em dez capítulos. No primeiro capítulo é feita uma introdução do trabalho. No segundo capítulo é apresentada uma breve descrição das estruturas cristalinas e propriedades do ZnO. O terceiro capítulo aborda os Semicondutores Magnéticos Diluídos com ênfase nos materiais do tipo $\text{Zn}_{(1-x)}\text{T}_{(x)}\text{O}$. No quarto capítulo é feito um resumo sobre Interações Hiperfinas. No quinto capítulo é discutida a técnica de Correlação Angular γ - γ Perturbada. No sexto capítulo é feita uma descrição do arranjo experimental e equipamentos utilizados no laboratório. O sétimo capítulo apresenta o desenvolvimento da metodologia de preparação de amostras e de inserção do núcleo de prova para medidas de CAP. No oitavo capítulo são apresentados os resultados experimentais. No nono capítulo é feita uma discussão e análise dos resultados obtidos, e, no décimo, é feita uma conclusão geral do trabalho.

Capítulo 2

Óxido de Zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um material amplamente utilizado em nossa sociedade para diversas finalidades, entre elas, a produção de borracha, cerâmica, vidros, tintas, revestimentos, fertilizantes, cosméticos, medicamentos e lubrificantes. O ZnO é utilizado em dispositivos eletrônicos em pesquisas que datam da década de 30 [3]. O ZnO é um semicondutor tipo-n com largo "gap" de energia ($E_g \sim 3.4$ eV à 300 K), e atualmente, é utilizado em diversos dispositivos tecnológicos.

A evolução da tecnologia de processamento de materiais, possibilitam o desenvolvimento de métodos para a confecção de materiais nanoestruturados, monocristais e nanopartículas. Diversas pesquisas nesses materiais baseados em ZnO têm sido realizadas com grandes perspectivas para aplicações tecnológicas. As possibilidades para nanoestruturas baseadas em ZnO são diversas, por exemplo, a confecção filmes finos flexíveis para dispositivos ópto-eletrônicos[4] e sensores [5]. Os materiais monocristalinos e multicamadas têm aplicações em dispositivos ópto-eletrônicos, como detectores e LED's [6] e nanogeradores piezoeléticos [7], além da possibilidade de aplicações em spintrônica [8], onde as informações podem ser armazenadas e transmitidas através do controle dos spins dos portadores. Além disso, o ZnO é muito resistente a radiação, por isso, é promissor para aplicações no segmento aeroespacial [9].

2.1 Estruturas Cristalinas do ZnO

O ZnO possui um fase estável, com estrutura cristalina hexagonal tipo wurtzita pertencente ao grupo espacial $P6_3mc$. A estrutura é composta por íons Zn^{2+} e O^{2-} , onde cada átomo de Zn está no centro de um tetraedro formado por átomos de O nos vértices e vice-versa. A estrutura wurtzita é mostrada na figura 2.1.

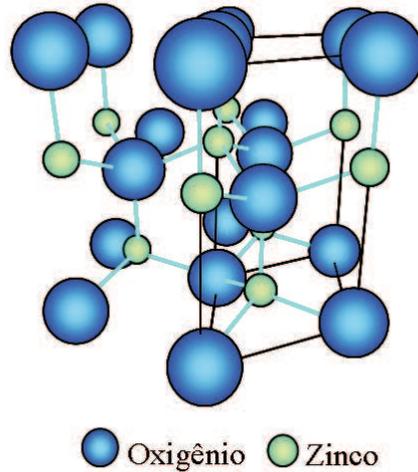


Figura 2.1: Estrutura cristalina do ZnO tipo wurtzita.

Os parâmetros de rede \mathbf{a} e \mathbf{c} possuem razão $c/a = \sqrt{8/3}$. A estrutura é composta por duas subredes hexagonais compactas de Zn e O interpenetradas. O parâmetro \mathbf{u} , é definido como o comprimento das ligações entre os átomos de Zn e O paralelo ao eixo-c, em unidades de \mathbf{c} . Para a estrutura em questão, o valor de $u = 0.375$ (considerando a estrutura ideal, sem defeitos ou distorções da rede). O valor de \mathbf{u} é obtido através da equação:

$$u = \frac{1}{3} \cdot \frac{a^2}{c^2} + \frac{1}{4} \quad (2.1)$$

Os parâmetros de rede obtidos experimentalmente por DRX para essa estrutura, têm valores para \mathbf{a} entre 3.2475 Å e 3.2501 Å, e valores para \mathbf{c} ente 5.2042 Å e 5.2075 Å [10]. A figura 2.2, representa célula unitária da estrutura do ZnO na fase wurtzita, onde os ângulos $\alpha = \beta = 109.47^\circ$.

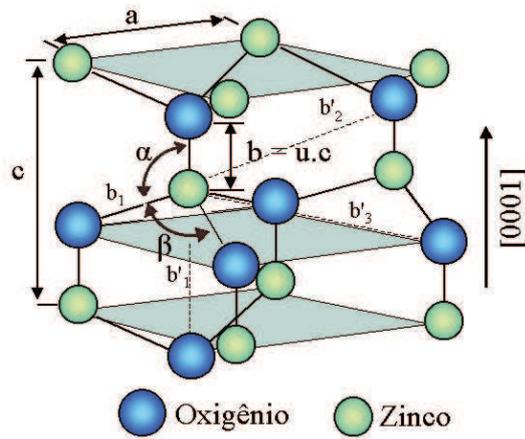


Figura 2.2: Célula unitária do ZnO tipo wurtzita [10].

O ZnO pode apresentar a fase cúbica "rock-salt" (figura 2.3) mediante aplicação de pressões elevadas da ordem de 10 GPa, com redução de volume de aproximadamente 17% para a transição completa em relação a fase wurtzita. A estrutura pertence ao grupo espacial Fm_{3m} , onde cada átomo de Zn possui como vizinhos seis átomos de O equidistantes e vice-versa. O parâmetro de rede a para essa estrutura apresenta valores entre 4.271 Å e 4.294 Å [10].

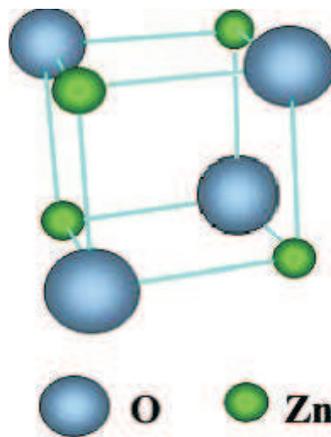


Figura 2.3: Célula unitária cúbica do ZnO tipo "rock-salt".

O ZnO pode apresentar a fase "zinc-blende" (figura 2.4) pertencente ao grupo espacial $F\bar{4}3m$. A fase é metaestável e pode ser obtida através do crescimento em substratos cúbicos (ZnS, Si). A estrutura é formada por duas redes cúbicas de corpo centrado interpenetradas, deslocadas da fração de 1/4 ao longo da diagonal principal. Possui 8 átomos por célula unitária, onde cada átomo da rede possui coordenação tetraédrica. Os parâmetros de rede da célula unitária cúbica para essa estrutura possuem valores para **a** entre 4.271 Å e 4.294 Å [10].

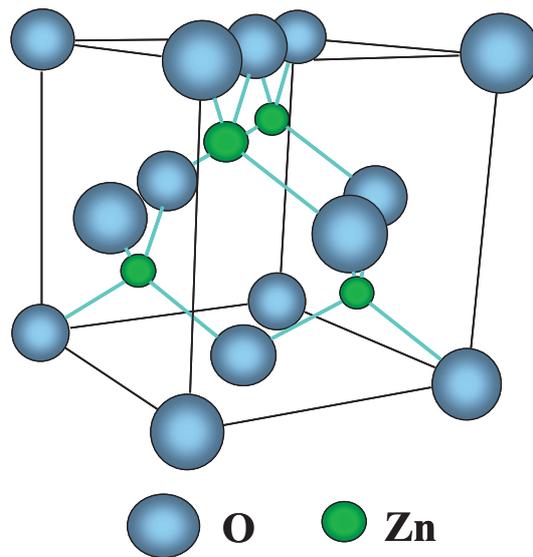


Figura 2.4: Célula unitária cúbica do ZnO tipo "zinc-blende".

2.2 Propriedades do ZnO

A tabela 2.1 mostra algumas propriedades do ZnO na fase wurtzita. Para cada propriedade, estão associados os valores correspondentes. Em algumas delas são descritas os máximos e mínimos valores reportados na literatura [10], [11].

Tabela 2.1: Propriedades do ZnO.

Propriedade	Valor
Densidade	5.606(1) g.cm ⁻³
Ponto de Fusão	1975 °C
Condutividade Térmica	0.46(5) a 1.44(8) W/cm.K
Capacidade Térmica	9.6 cal/mol.K
Constante Dielétrica $E_0 \parallel c$	8.36 a 8.91
Índice de Refração	2.008 a 2.029
Mobilidade Eletrônica Hall (tipo-n)	131 a 298 cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹
Mobilidade Eletrônica Hall (tipo-p)	5 a 50 cm ² .V ⁻¹ .s ⁻¹
"Gap" de energia (a 300 K)	3.4 eV
Energia de éxciton	60 meV
Massa Efetiva ("buraco")	0.59
Massa Efetiva (elétron)	0.24
Módulo de Young	111.2(5) GPa

2.3 Métodos de produção do ZnO

Atualmente, existem diversos métodos para a obtenção do ZnO, entre eles, os mais utilizados são:

- A Pirólise de spray, onde o óxido é obtido fazendo-se incidir a solução precursora (que contém os elementos de partida que formarão o óxido) em forma de spray sobre um substrato aquecido onde ocorre a reação química [12].

- A reação por combustão via líquida, onde o pó do ZnO é obtido da combustão do precursor em forma líquida, na qual o processo ocorre de forma rápida uma vez que o precursor atinge a temperatura de ignição [13].

- A síntese hidrotérmica, onde o material é obtido a partir do aquecimento de precursores líquidos em autoclaves com atmosfera e pressão controladas [14].

- A secagem por spray, é uma técnica muito utilizada na indústria para a obtenção de pós em grande quantidade e homogeneidade. Neste processo, a solução precursora é pulverizada por um jato de ar quente para a obtenção do pó. [15].

Além dos métodos descritos, o Sol-Gel é um método químico muito utilizado no processamento de materiais cerâmicos. Esse método será utilizado para a obtenção das amostras utilizadas nesse trabalho. O método Sol-Gel será tratado com mais detalhes posteriormente. Usualmente, é utilizado o acetato de zinco como precursor no método Sol-Gel para a obtenção do ZnO. A metodologia desenvolvida no presente trabalho utiliza como material de partida o zinco metálico e também o Cobalto (como dopante) para o material do tipo $Zn_{(1-x)}Co_{(x)}O$, ambos com alta pureza (99.9999%).

Capítulo 3

Semicondutores Magnéticos Diluídos

Os Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD) são materiais semicondutores que apresentam também a propriedade ferromagnética. Os SMD são desenvolvidos, substituindo de forma aleatória uma fração dos íons positivos da rede por átomos que possuem momento magnético, como os elementos de metais de transição e terras raras, ilustrado na figura 3.1.

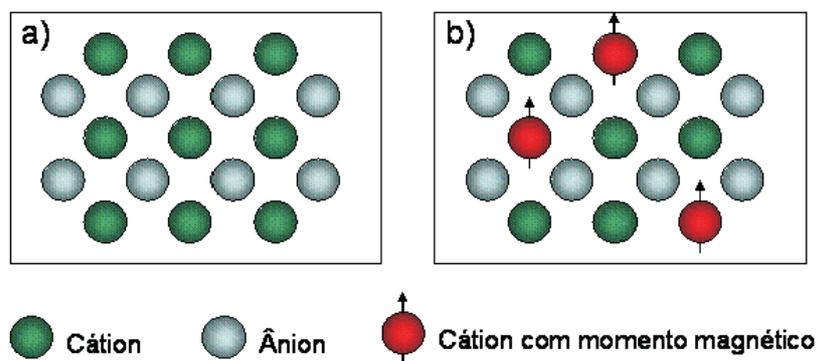


Figura 3.1: a) Material Semicondutor b) Material SMD onde uma fração dos cátions da rede do semicondutor são substituídos de forma aleatória por íons com momento magnético.

Uma das aplicações para esses materiais, seria o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos em escala nanométrica, com a possibilidade de controlar além dos portadores de carga, também o seu spin. Esses dispositivos seriam menores que os convencionais, com resposta mais rápida e mais eficientes.

Os primeiros estudos sobre SMD datam da década de 60 em materiais do tipo EuO, EuS e CdCr₂S₄. A partir da década de 80, foram estudados compostos baseados nos grupos II e IV como o Cd_(1-x)Mn_(x)Te. Os SMD com as estruturas ternárias do tipo B^{II}_(1-x)T_(x)A^{VI} estão entre os mais estudados nas últimas décadas onde B^{II} e A^{VI} são elementos dos grupos 2B e 6A respectivamente e T os metais de transição Sc²⁺, Ti²⁺, V²⁺, Cr²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺ ou terras raras Eu, Gd, Er [16], [17].

O interesse nos materiais SMD do tipo B^{II}_(1-x)T_(x)A^{VI} como o Cd_(1-x)T_(x)Te, Zn_(1-x)T_(x)Se, Cd_(1-x)T_(x)Se e Cd_(1-x)T_(x)S advém da possibilidade do controle dos parâmetros da célula unitária através da variação da concentração dos elementos T e combinações dos elementos B^{II} e A^{VI}. Esse tipo de estrutura ternária apresenta alta eletroluminescência, com aplicações em dispositivos opto-eletrônicos. Além disso, esses materiais têm perspectivas em aplicações envolvendo engenharia de "gap" de energia. Outro aspecto importante, está no fato desses materiais apresentarem alta temperatura de Curie (T_c) da ordem da temperatura ambiente.

Outra estrutura do tipo B^{II}_(1-x)T_(x)A^{VI} são os óxidos semicondutores. Entre eles, os SMD óxidos do tipo Zn_(1-x)T_(x)O são considerados promissores materiais. DIETL, T. et al. [18], fez uma previsão teórica para T_c em materiais SMD baseado no modelo de Zener (figura 3.2), onde o Zn_{0.95}Mn_{0.05}O do tipo-p apresentaria comportamento ferromagnético à temperatura ambiente. Essa previsão teórica gerou um grande interesse no estudo desses materiais.

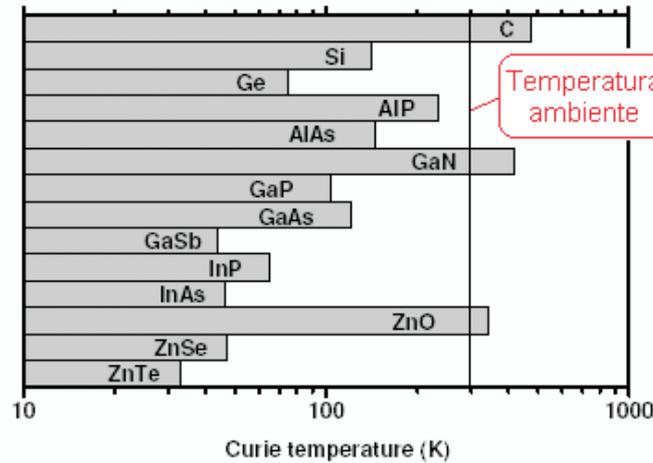


Figura 3.2: Valores computados para T_c de vários semicondutores tipo-p impurificado com 5% de Mn por cátion e $3,5 \cdot 10^{20}$ "buracos"/ cm^3 [18].

No trabalho de SATO K. [19], foi utilizado o método computacional "ab initio" para fazer uma previsão do estado de spin em materiais SMD dos grupos II e VI impurificado com metais de transição distribuídos de forma aleatória na rede. Os resultados obtidos mostram a possibilidade de se obter ferromagnetismo nesses materiais sem a necessidade de adição de portadores de carga. A figura 3.3, apresenta os cálculos realizados para o ZnO impurificado com V^{2+} , Cr^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} e os respectivos estados de spin. A diferença de energia positiva entre os estados caracteriza o estado ferromagnético, e a diferença de energia negativa caracteriza o vidro de spin.

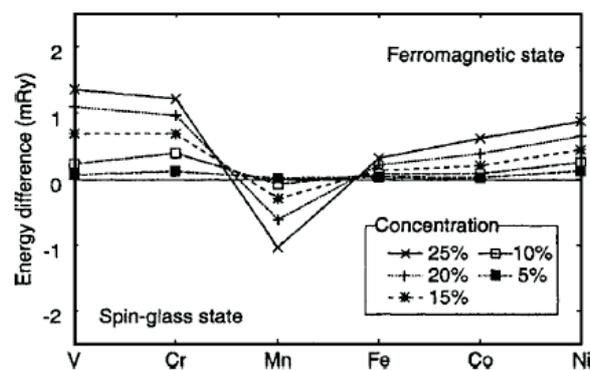


Figura 3.3: Estados de spin para SMD do tipo $Zn_{(1-x)}T_{(x)}O$ [19].

Diversos estudos em materiais do tipo $\text{Zn}_{(1-x)}\text{T}_{(x)}\text{O}$ foram realizados. A tabela 3.1 mostra alguns deles com as respectivas temperaturas de Curie (T_C) e momentos magnéticos em proporções de (μ_B) dos íons impurificados relatados na literatura [20].

Tabela 3.1: Valores de T_C e μ_B para amostras do tipo $\text{Zn}_{(1-x)}\text{T}_{(x)}\text{O}$.

Material	$T_C(K)$	Momento Magnético (μ_B)
$\text{Zn}_{(0.9)}\text{Co}_{(0.1)}\text{O}$	280-300	2.0
$\text{Zn}_{(0.85)}\text{V}_{(0.15)}\text{O}$	> 350	0.5
$\text{Zn}_{(0.94)}\text{Fe}_{(0.05)}\text{Cu}_{(0.01)}\text{O}$	550	0.75
$\text{Zn}_{(0.978)}\text{Mn}_{(0.022)}\text{O}$	> 300	0.16
$\text{Zn}_{(0.91)}\text{Ni}_{(0.09)}\text{O}$	> 350	0.06

3.1 SMD do tipo $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}$

Os átomos de Zn e Co possuem raio atômico de 0.74Å e 0.72Å respectivamente e podem apresentar as valências Zn^{2+} e Co^{2+} . A semelhança entre eles, aponta para uma alta solubilidade do Co no ZnO. De fato, em diversos trabalhos, os limites de solubilidade encontrados são de aproximadamente 30%. No trabalho STRAUMAL, B. et. al. [21] utilizando a DRX, foi determinado o valor de 33% para a solubilidade do Co em amostras de ZnO produzidas pelo método de cerâmica líquida. No trabalho de SCHAEGLER, T.A. et. Al. [22] foi verificada a solubilidade máxima de 30% por microscopia eletrônica de transmissão em pó produzido por método químico. Com a técnica de DRX foi observado no trabalho de MANDAL, S. K. et. al. [23] o valor de 30% para solubilidade máxima do Co em ZnO nanocristalino obtido por método químico.

No trabalho de Sato [19] citado na seção anterior foi determinada a estabilidade do estado ferromagnético para o SMD $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}$ em função da concentração dos portadores (figura 3.4).

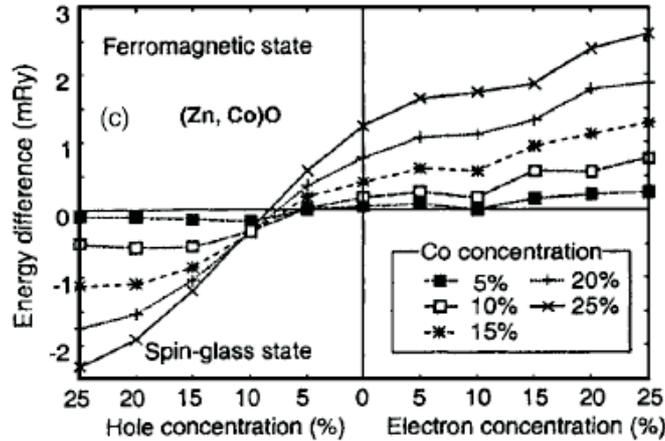


Figura 3.4: Valores para os estados de spin para SMD do tipo $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}$ em função da concentração dos portadores [19].

Na literatura, há muitos trabalhos referentes aos SMD do tipo ZnO impurificado com Co e muitos são controversos no que diz respeito ao comportamento magnético. No trabalho de UEDA, K. et. al. [24], filmes finos de $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}$ foram produzidos por deposição em substrato de safira com a técnica de deposição por laser pulsado, onde foi observado um alto limite de solubilidade (50%). Nesse trabalho foi verificado, porém com pouca reprodutibilidade (menor do que 10%) o comportamento ferromagnético a 280 K com $X=0.05$, e a 300 K com $X=0.15$. Na referência [25] foi atribuído o comportamento ferromagnético aos aglomerados nanométricos (da ordem de 15nm) formados após a impurificação de Co em monocristal de ZnO por implantação iônica. O comportamento ferromagnético foi observado por RODE, K. [26] com T_c superior a 300 K com 1,5% de Co em amostra de filme fino produzida pela técnica de deposição por laser pulsado. No trabalho de CAPEDEVILA, X.G. et al. [27] foi observada a mudança do comportamento ferromagnético para paramagnético e vice-versa em pó de ZnO impurificado com Co (tipo-n) e Mn (tipo-p), mediante tratamento térmico com O_2 e N_2 onde foi constatada a influência da atmosfera no comportamento magnético desses materiais.

Além dos trabalhos citados, muitos outros são reportados na literatura sobre as metodologias de obtenção do material e suas propriedades magnéticas. Apesar da grande quantidade dessas publicações, não há ainda um consenso comum, sobre a origem do magnetismo nesses materiais.

Atualmente, existe uma grande diversidade técnicas de caracterização que possibilitam o estudo de um material sobre vários aspectos. Entre elas, as técnicas microscópicas são importantes na compreensão e estudo dos mesmos. Porém, é preciso uma série de cuidados para não obter resultados que não correspondam ao material que é de fato estudado. ABRAHAM, D.W. et al. [28] discutem sobre a técnica de magnetização com "superconducting quantum interference device" (SQUID) que é utilizada em grande parte dos trabalhos publicados que relatam o ferromagnetismo em filmes finos de materiais do tipo $Zn_{(1-x)}T_{(x)}O$. Os autores ressaltam a necessidade de um magnetômetro especial com alta sensibilidade para detectar pequenos sinais provenientes do filme, que possui em geral concentrações pequenas de elementos com momento magnético. Na grande maioria dos trabalhos os autores não discutem a possibilidade de contaminação por nanopartículas durante deposição ou crescimento do filme, proveniente do próprio substrato ou manuseio indevido após o processamento do material.

Para a caracterização das amostras produzidas nesse trabalho, será utilizada, além da técnica de DRX para a identificação da fase cristalina do material, técnica de MEV. Ela possibilita a determinação dos elementos químicos que constituem a amostra, além da verificação do tamanho das partículas e sua distribuição. Essa análise permite a detecção de possíveis contaminantes, ou mesmo, a formação de aglomerados de um mesmo elemento, o que possibilita verificar a qualidade das amostras produzidas. As técnicas comentadas serão discutidas com maiores detalhes no capítulo 6.

Capítulo 4

Interações Hiperfinas

A Interação Hiperfina (IH) ocorre quando os momentos multipolares do núcleo interagem com campos eletromagnéticos extra-nucleares. Essa interação ocasiona uma modificação dos níveis de energia do núcleo, e pode-se considerar como predominantes as interações de momento de quadrupolo elétrico (Q) e momento de dipolo magnético (μ) com os campos de natureza elétrica e magnética, respectivamente, atuantes no núcleo. Os campos podem ser originados tanto pela distribuição de carga e/ou momentos magnéticos dos átomos vizinhos, quando o átomo do núcleo em questão está inserido em um material, quanto provenientes de uma fonte de campo externo. Com base nessas interações, inúmeras técnicas foram desenvolvidas, e constituem hoje, diversos meios de investigação microscópica dos materiais. No decorrer desse capítulo, será feito um breve resumo sobre essas interações com base nas referências [29], [30] e [31].

4.1 Interação Hiperfina Magnética

A Interação Hiperfina Magnética (IHM) provém da interação entre o Campo Hiperfino Magnético (B_{hf}) e o momento de dipolo magnético nuclear ($\vec{\mu}$) definido como:

$$\vec{\mu} = -g\mu_N\vec{I} \quad (4.1)$$

que é proporcional ao fator- g nuclear (g) e ao operador de spin (\vec{I}). A constante μ_N é o magneton nuclear.

A Hamiltoniana da IHM é dada por:

$$\hat{H}_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{hf} \quad (4.2)$$

A equação 4.2 pode ser reescrita como:

$$\hat{H}_{mag} = -g\mu_N\vec{I} \cdot \vec{B}_{hf} \quad (4.3)$$

Para o desenvolvimento, é escolhida uma orientação para o \vec{B}_{hf} que coincida com a direção z do sistema de coordenadas, assim, a \hat{H}_{mag} pode ser reescrita:

$$\hat{H}_{mag} = -\gamma\hbar B_{hf}\vec{I}_z \quad (4.4)$$

onde o componente \vec{I}_z é o valor projeção do spin no eixo z , e a constante γ a razão giromagnética nuclear que é característica para cada núcleo e definida como:

$$\gamma = -\frac{g\mu_N}{\hbar} \quad (4.5)$$

As soluções para o \hat{H}_{mag} são os autovalores E_m para cada valor de m . Os valores são discretos e compreendidos entre $-I$ e I ($m = -I, -I+1, \dots, I-1, +I$):

$$E_m = -\gamma\hbar B_{hf}m \quad (4.6)$$

Para cada valor de m é obtida uma energia correspondente, dessa forma, a IHM produz um desdobramento dos níveis de energia do núcleo denominado efeito Zeeman nuclear.

Para cada nível de energia pode-se associar uma frequência, de forma análoga ao movimento de precessão do spin nuclear, denominada frequência de Larmor (ω_l) que é proporcional à diferença de energia ΔE entre dois sub-níveis subsequentes.

$$\omega_L = \frac{\Delta E}{\hbar} = -\gamma \vec{B}_{hf} \quad (4.7)$$

A figura 4.1 mostra o desdobramento dos níveis de energia para um estado com spin $\frac{5}{2}$, onde a IHM separa o nível em seis componentes.

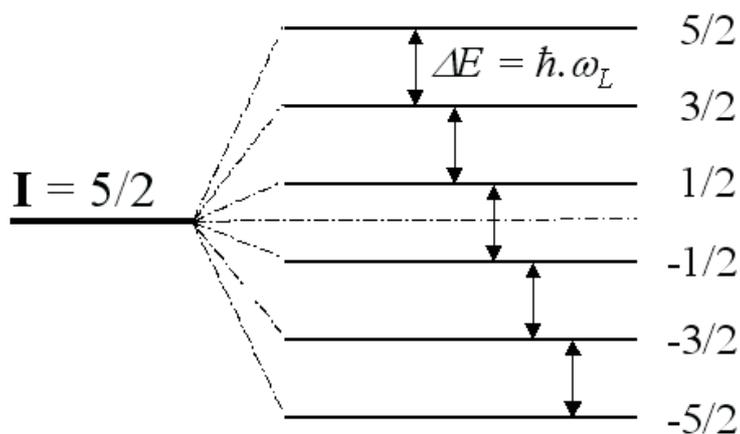


Figura 4.1: Desdobramento Zeeman dos níveis de energia do núcleo para $I = 5/2$.

4.2 Interação Hiperfina Elétrica

A Interação Hiperfina Elétrica (IHE) é dependente apenas da interação produzida pela distribuição de cargas (prótons) e os campos de natureza elétrica extra-nucleares. A energia total do sistema é dada por:

$$E = \int \rho(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{r})d^3r \quad (4.8)$$

onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade de carga nuclear e $\Phi(\mathbf{r})$ o potencial eletrostático que origina o campo.

O potencial $\Phi(\mathbf{r})$ é extremamente complexo de ser visualizado. È feita uma expansão em série de Taylor, de maneira que cada termo da expansão, represente uma certa configuração de cargas, e que quando sobrepostos geram o mesmo efeito de $\Phi(\mathbf{r})$:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \Phi_0 + \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{\delta\Phi(\mathbf{r})}{\delta x_\alpha} \right)_{r=0} x_\alpha + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^3 \left(\frac{\delta^2\Phi(\mathbf{r})}{\delta x_\alpha \delta x_\beta} \right)_{r=0} x_\alpha x_\beta + \dots \quad (4.9)$$

onde x_α e x_β são as coordenadas cartesianas.

Inserindo na equação 4.8, podemos obter o valor para E:

$$E = \int \rho(\mathbf{r})\Phi_0 d^3r + \int \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{\delta\rho(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{r})}{\delta x_\alpha} \right)_{r=0} x_\alpha d^3r + \int \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^3 \left(\frac{\delta^2\rho(\mathbf{r})\Phi(\mathbf{r})}{\delta x_\alpha \cdot \delta x_\beta} \right)_{r=0} x_\alpha x_\beta d^3r + \dots \quad (4.10)$$

A energia total pode ser interpretada como uma soma das energias referentes aos termos da equação 4.10 dada por:

$$E = E_0 + E_1 + E_2 + \dots \quad (4.11)$$

Interpretando fisicamente, o termo E_0 , corresponde a energia associada a uma carga pontual sob a ação de um potencial.

$$E_0 = \phi_0 \int \rho(\mathbf{r})d^3r = \Phi_0 Ze \quad (4.12)$$

O termo subsequente E_1 , corresponde a energia associada a um dipolo elétrico em um campo elétrico. Terá valor nulo devido à paridade (ímpar) do integrando.

$$E_1 = \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{\delta\Phi(\mathbf{r})}{\delta x_\alpha} \right)_{r=0} \int \rho(r) x_\alpha d^3r = 0 \quad (4.13)$$

O terceiro termo será de extrema importância no contexto desse trabalho. A interpretação é mais complexa que as anteriores. Nesse caso, a energia corresponde a interação de quadrupolo elétrico e um gradiente de campo elétrico.

$$E_2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^3 \left(\frac{\delta^2\Phi}{\delta x_\alpha \delta x_\beta} \right)_{r=0} \int \rho(r) x_\alpha x_\beta d^3r \quad (4.14)$$

onde $\left(\frac{\delta^2\Phi(\mathbf{r})}{\delta x_\alpha \delta x_\beta} \right) = \Phi(\mathbf{r})_{\alpha,\beta}$ é um tensor 3×3 denominado gradiente de campo elétrico (GCE). Através da escolha apropriada de um sistema de coordenadas ($\alpha = \beta$) o tensor pode ser reescrito:

$$E_2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \Phi(\mathbf{r})_{\alpha,\alpha} \int \rho(r) x_\alpha^2 d^3r \quad (4.15)$$

A equação 4.15 é separada em dois termos utilizando a relação $r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$

$$E_2 = \frac{1}{6} \sum_{\alpha=1}^3 \Phi(\mathbf{r})_{\alpha,\alpha} \int \rho(r) r^2 d^3r + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \Phi(\mathbf{r})_{\alpha,\alpha} \int \rho(r) \left(x_\alpha^2 - \frac{r^2}{3} \right) d^3r \quad (4.16)$$

Resolvendo a equação de Poisson para $\Phi(\mathbf{r})$ temos:

$$\nabla^2\Phi = \sum_{\alpha=1}^3 \Phi_{\alpha,\alpha} = \frac{e}{\epsilon_0} |\psi(0)|^2 \quad (V/m^2) \quad (4.17)$$

onde $-e|\psi(0)|^2$ é a densidade de carga eletrônica no núcleo (devido aos elétrons do nível s) e ϵ_0 a constante de permissividade elétrica no vácuo.

O termo E_c pode ser reescritos como:

$$E_c = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \quad (4.18)$$

O termo E_c (Monopolo) depende do valor médio do raio nuclear e descreve a interação do núcleo com os elétrons mais próximos. Esse termo explica as linhas espectrais de isótopos que possuem mesma carga e raios atômicos ligeiramente diferentes. Porém,

para a técnica nuclear de CAP utilizada nesse trabalho, e que será discutida posteriormente esse termo não será relevante.

O segundo termo da equação (4.16) é chamado de Interação de Quadrupolo Elétrico. Fisicamente, o momento de quadrupolo elétrico (Q) é interpretado como uma deformação do núcleo em relação à forma esférica. Essa visualização é exemplificada na figura 4.2.

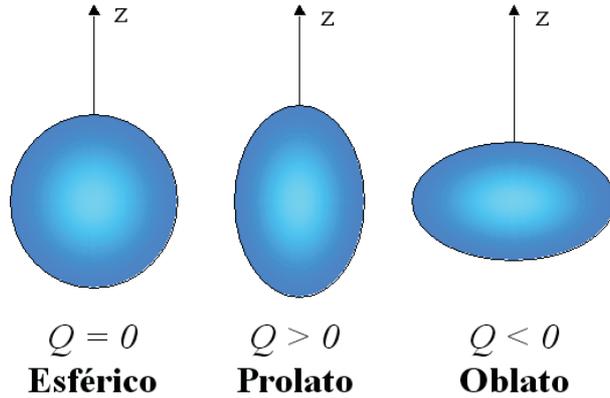


Figura 4.2: Representação da forma do núcleo para o momento de quadrupolo elétrico, e as respectivas denominações.

Fazendo $x_\alpha = z$, determina-se a energia da interação quadrupolar (E_Q):

$$E_Q = \frac{e}{6} \sum_{\alpha=1}^3 V_{zz} Q_{\alpha\alpha} \quad (4.19)$$

O tensor pode ser representado por suas componentes do sistema de coordenadas V_{xx} , V_{yy} e V_{zz} . Impondo a condição que $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, o GCE pode ser completamente definido por V_{zz} e o parâmetro de assimetria (η) com valor determinado por $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$. Como $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$, os valores para η estão compreendidos entre 0 e 1.

A Hamiltoniana da IHE é determinada em função dos parâmetros V_{zz} e η :

$$\hat{H}_{el} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (4.20)$$

onde I_+ e I_- são os operadores de momento angular do núcleo.

Para uma configuração de cargas que possui simetria axial, o GCE terá $\eta = 0$. Os autovalores que determinam a energia são:

$$E_m = \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} eQV_{zz} \quad (4.21)$$

A diferença de energia entre dois níveis é dada por $\Delta E_m = E_m - E_{m'}$, que pode ser escrita como:

$$\Delta E_m = \hbar\omega = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)} |m^2 - m'^2| \quad (4.22)$$

A frequência quadrupolar dependente do spin ω_Q é definida como:

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (4.23)$$

De forma análoga a IHM, essa interação provoca o desdobramento dos níveis de energia do núcleo. Também, para cada diferença de energia temos uma frequência de precessão associada. Para a menor energia de transição a frequência ω_0 é:

$$\mathbf{I}(\textit{inteiro}) \rightarrow \omega_0 = 3\omega_Q \quad (4.24)$$

$$\mathbf{I}(\textit{semi - inteiro}) \rightarrow \omega_0 = 6\omega_Q \quad (4.25)$$

As demais frequências prováveis são múltiplos inteiros de $3\omega_Q$ ou $6\omega_Q$. A frequência quadrupolar ν_Q é definida como:

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (4.26)$$

Através do valor experimental de ν_Q é possível a obtenção do GCE e o parâmetro η .

Para o estado $I = 5/2$ com $\eta = 0$ ocorre o desdobramento dos níveis de energia apresentado na figura 4.3 com as respectivas frequências $\omega_0 = \omega_1$, ω_2 e ω_3 sendo que $\omega_1 = 6\omega_Q$, $\omega_2 = 12\omega_Q$ e $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2 = 18\omega_Q$.

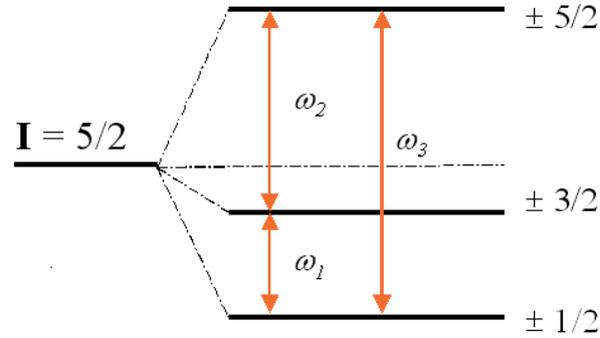


Figura 4.3: Desdobramento quadrupolar dos níveis de energia para o estado $I = 5/2$.

Para $\eta \neq 0$ ocorre uma mudança na proporção entre as frequências, onde no caso em que $\eta = 1$ (valor máximo), $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3/2$. A figura 4.4 apresenta o desdobramento dos níveis de energia em função de η para o estado $I = 5/2$.

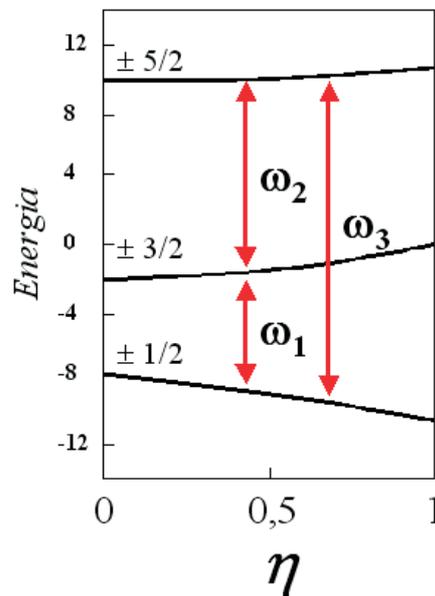


Figura 4.4: Desdobramento quadrupolar dos níveis de energia para o estado $I = 5/2$ para diferentes valores de η .

4.3 Interação Hiperfina Combinada

Esse tipo de interação ocorre quando há simultaneamente IHM e IHE em um mesmo núcleo. O núcleo precessiona com uma frequência complexa que é a sobreposição das frequências ω_L e múltiplos de ω_Q .

A Hamiltoniana hiperfina \hat{H}_{hf} é decorrente da soma do \hat{H}_{el} com o \hat{H}_{mag} . No caso em que a componente máxima o GCE coincide com a direção (θ, ϕ) do \vec{B}_{hf} podemos escrever \hat{H}_{hf} como:

$$\hat{H}_{hf} = -\gamma\hbar \vec{B}_{hf} [\vec{I}_z \cos\theta + \sin\theta(\vec{I}_x \cos\theta + \vec{I}_y \sin\theta)] + \frac{eQV_{zz}}{4\vec{I}(2\vec{I}-1)} \left[3\vec{I}_z^2 - \vec{I}(\vec{I}+1) + \frac{\eta}{2}(\vec{I}_x^2 + \vec{I}_y^2) \right] \quad (4.27)$$

No caso particular onde $\eta = 0$ e $\theta = 0$ os auto-valores E_m são:

$$E_m = -\gamma\hbar \vec{B}_m + \frac{3m^2 - \vec{I}(\vec{I}+1)}{4\vec{I}(2\vec{I}-1)} eQV_{zz} \quad (4.28)$$

Outra condição especial, ocorre quando o $\hat{H}_{el} \ll \hat{H}_{mag}$, $\eta = 0$ e $\theta \neq 0$. Nesse caso, V_{zz} não está alinhado com o \vec{B}_{hf} . Decorrente da pequena intensidade, a IHE será tratada como uma perturbação. Os auto-valores serão:

$$E'_m = -\gamma\hbar \vec{B}_m + \frac{3m^2 - \vec{I}(\vec{I}+1)}{4\vec{I}(2\vec{I}-1)} eQV_{zz} + \langle m | \hat{H}_{el} | m \rangle \quad (4.29)$$

No caso geral, teremos uma proporção arbitrária entre as IHE e IHM, e para qualquer valor de θ é preciso diagonalizar o \hat{H}_{hf} , porém, devido à complexidade os resultados não podem ser obtidos analiticamente, fazendo-se necessário o uso de cálculo computacional.

Capítulo 5

Técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada

A evolução do conhecimento humano na área nuclear permitiu o desenvolvimento de técnicas que se utilizam da radiação proveniente dos núcleos radioativos para o estudo dos materiais no âmbito microscópico. Entre as diversas existentes, a Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada (CAP) constitui uma importante técnica nuclear baseada na correlação angular entre raios γ emitidos de forma sucessiva durante a desexcitação de um núcleo. Essa correlação é resultado das leis de conservação, nesse caso, momento angular e paridade do núcleo. O padrão dessa emissão é modificado quando ocorre uma interação hiperfina, por meio dessa perturbação é possível extrair informações sobre a origem dos campos atuantes no núcleo. Na matéria condensada, a CAP utiliza o núcleo de prova para trazer informação sobre a configuração de cargas e/ou orientação de spins na vizinhança de um sítio específico da rede do material. Nesse capítulo será descrita a técnica de CAP com base nas referências [30], [31] e [32].

5.1 Desenvolvimento Histórico

A CAP a cerca de seus 70 anos de desenvolvimento, constitui hoje, uma técnica consolidada, e atuante em diversas áreas do conhecimento. Inicialmente, em 1940 foram publicados dois trabalhos precursores para esse desenvolvimento. DUNWORTH, J. [33], verifica a correlação angular entre dois fótons emitidos sucessivamente por um núcleo em estado excitado; HAMILTON, D.R. [34], faz a primeira discussão teórica dessa correlação angular. Posteriormente, em 1946 GOERTZEL, G. [35] publica pela primeira vez a teoria da CAP. Na década de 50 inúmeros trabalhos importantes foram reportados, entre eles, o primeiro experimento utilizando a CAP realizado por FRAUENFELDER, H. [36], que verificou a influência das camadas atômicas na correlação angular nuclear, no mesmo período, ABRAGAM, A. e POUND R. [37] publicaram um trabalho sobre a influência dos campos elétricos e magnéticos na correlação angular. Desde então, uma série de trabalhos surgiram nesta área. Em 1964, KARLSSON, E. et. al. [30] sintetizam as aplicações de CAP em Física do Estado. Atualmente, a técnica abrange além das áreas da Física, também a Química e Biologia.

5.2 Correlação Angular γ - γ não Perturbada

É fato conhecido, que probabilidade de emissão de um fóton $W(\theta)$ por um núcleo depende da relação entre a orientação do spin nuclear e direção da emissão, onde θ é o ângulo entre a direção do spin e essa emissão. Em uma amostra com um grande número de átomos, os spins nucleares de cada um deles possuem orientação espacial aleatória, conseqüentemente, a emissão da radiação será isotrópica. Para fins de investigação das propriedades do núcleo esse padrão não é interessante, então, são usadas técnicas que possibilitem uma orientação comum.

Para que os núcleos de um material tenham seus spins orientados em relação a uma direção, é possível uma condição de alinhamento dos spins nucleares, conseguida por meio da aplicação de um campo magnético intenso no material à baixa temperatura (da ordem de 0 K). Porém, este procedimento possui limitações tanto construtivas quanto

operacionais de modo que é preciso uma alternativa mais simples.

Como alternativa a forma de alinhamento descrita, utiliza-se um núcleo em estado excitado de energia com a particularidade de desexcitar - se através da emissão de dois fótons sucessivos, possibilitando através da correlação angular dos fótons um padrão anisotrópico da radiação. Da relação entre o vetor de momento angular e a direção de propagação do fóton emitido, é possível extrair informações sobre a orientação do spin nuclear. A partir dessa constatação, importantes estudos sobre os spins dos níveis de energia de um núcleo foram realizados por meio da distribuição angular da radiação γ emitida por uma amostra radioativa.

Considera-se um núcleo radioativo que através de um decaimento origina um novo núcleo em estado excitado de energia E_i com I_i . Nesse estado, o núcleo emite um primeiro fóton γ_1 e passa para um estado de energia intermediário E com I e permanece no mesmo durante um certo tempo. Então, um segundo fóton γ_2 é emitido de modo que o núcleo se encontre no estado fundamental de energia E_f com I_f , onde I_i , I e I_f são os números quânticos para o momento angular do spin nuclear para os estados inicial, intermediário e final respectivamente. Fixando uma direção arbitrária como eixo de quantização (eixo-z), os números quânticos para a projeção em z são I_{zi} , I_z e I_{zf} são respectivamente m_i , m e m_f e as paridades são π_i , π e π_f . Esse processo é esquematizado na figura 5.1.

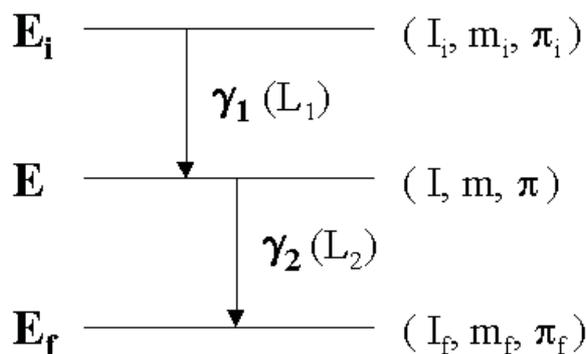


Figura 5.1: esquema da emissão $\gamma_1 - \gamma_2$ em cascata

Na primeira transição o momento angular muda de I_i para I e o fóton emitido carrega um momento L_1 , assim, pela conservação do momento angular $I_i = I + L_1$. Das leis da mecânica quântica, L_1 respeita a condição $|I_i - I| \leq L_1 \leq |I_i + I|$ de forma análoga para L_2 temos $|I - I_f| \leq L_2 \leq |I + I_f|$.

Os dois raios γ podem ser distinguidos através de suas respectivas energias, onde $E_{\gamma_1} = E_i - E$ e $E_{\gamma_2} = E - E_f$.

Em um aparato capaz de detectar coincidências entre os fótons γ_1 e γ_2 provenientes de uma amostra (que possui uma grande quantidade de núcleos), onde um dos detectores é fixo e responsável pela detecção do γ_1 , que conseqüentemente seleciona um sub-conjunto de núcleos com mesma orientação de spin e com um outro móvel para o γ_2 consegue - se obter um padrão anisotrópico da radiação.

A função correlação angular normalizada $W(\theta)$ da a probabilidade de coincidência dos fótons oriundos da cascata $\gamma_1 - \gamma_2$ que terá dependência dos polinômios de Legendre $P_k(\cos\theta)$ de ordem \mathbf{k} :

$$W(\theta) = \sum_k A_{kk} P_k(\cos\theta) \quad (5.1)$$

Onde \mathbf{k} é par e $0 < k < \min(2I, 2L_1, 2L_2)$, com L_1 e L_2 sendo respectivamente os momentos angulares de γ_1 e γ_2 e A_{kk} são os coeficientes da correlação angular $\gamma - \gamma$. A função normalizada em relação a A_{00} pode ser escrita como:

$$W(\theta) = 1 + A_{22} P_2(\cos\theta) + A_{44} P_4(\cos\theta) \quad (5.2)$$

5.3 Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada

Quando os núcleos radioativos que possuem cascata $\gamma - \gamma$ são inseridos em um meio material, e a meia vida do estado intermediário é suficientemente longa, a função $W(\theta)$ pode ser modificada pela IH entre núcleos radioativos e os campos gerados pelos átomos de rede. A nova função terá um termo adicional dada por:

$$W(\theta) = \sum_k A_{kk} G_{kk}(t) P_k(\cos\theta) \quad (5.3)$$

Onde $G_{kk}(t)$ é a função de perturbação, que causa uma modulação em $W(\theta)$. Assim a característica da perturbação será depende da HI.

5.3.1 Interação Magnética

O momento de dipolo magnético nuclear na presença de um campo magnético local provoca uma precessão do spin em relação à direção do campo. Em uma amostra, essa interação causa uma perturbação na função $W(\theta)$ por um fator com caráter exponencial $G_{kk}(t)$. Nesse caso, a modulação é decorrente das transições entre os subníveis de energia com frequência ω onde a diferença de energia dos subníveis é $\Delta E = \hbar\omega$.

$$G_{kk}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}(E_m - E_{m'})t} \quad (5.4)$$

O fator de perturbação $G_{kk}(t)$ para uma amostra policristalina na ausência de campo magnético externo polarizante, pode ser é escrito como:

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{N=-k}^k S_{kn} \cos(N\omega_L t) \quad (5.5)$$

Considerando $k_{max} = 2$ e desprezando os coeficientes A_{44} uma vez que $A_{44}G_{44}(t) \ll A_{22}G_{22}(t)$ a expressão pode ser simplificada sendo:

$$W(\theta) = 0, 2 + 0, 4 \cos(\omega_L t) + 0, 4 \cos(2\omega_L t) \quad (5.6)$$

Através da equação é possível determinar a frequência de Larmor ω_L e consequentemente o campo hiperfino magnético.

5.3.2 Interação Elétrica

Nesse caso, a interação de natureza elétrica desdobra o nível de energia intermediário em subníveis. Na situação em que a Hamiltoniana explicita o parâmetro de assimetria $\eta = 0$ e os autovalores E_m , a função perturbação $G_{kk}(t)$ causa uma perturbação em $W(\theta)$ dada por:

$$G_{kk}(t) = \sum_n S_{kn} \cos(\omega_n t) \quad (5.7)$$

A partir da equação acima é possível extrair o gradiente de campo elétrico atuante no núcleo e o respectivo parâmetro de assimetria

As amplitudes normalizadas S_{kn} para cada frequência ω_n são dependentes do spin nuclear. No caso de um núcleo com spin $I = \frac{5}{2}$, $\eta = 0$ e $k = 2$ o fator de perturbação é escrito como:

$$G_{22}(t) = S_{20} + S_{21} \cos(\omega_1 t) + S_{22} \cos(\omega_2 t) + S_{23} \cos(\omega_3 t) \quad (5.8)$$

Sendo $\omega_1 = \omega_0$, $\omega_2 = 2\omega_0$ e $\omega_3 = 3\omega_0$, com ω_0 as frequências de transição dos subníveis. No caso particular onde $\eta \neq 0$, a menor frequência de transição é determinada pela equação:

$$\omega_1 = 4\sqrt{7}\omega_Q(3 + \eta^2)^{\frac{1}{2}} \text{sen} \left(\frac{1}{3} \arccos \beta \right) \quad (5.9)$$

Os parâmetros β e α são:

$$\beta = 80 \frac{(1 - \eta^2)}{\alpha^3} \quad (5.10)$$

$$\alpha = \left[\frac{28}{3} (3 + \eta^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.11)$$

A figura 5.2 exemplifica a perturbação na curva de decaimento do estado intermediário devido à interação hiperfina.

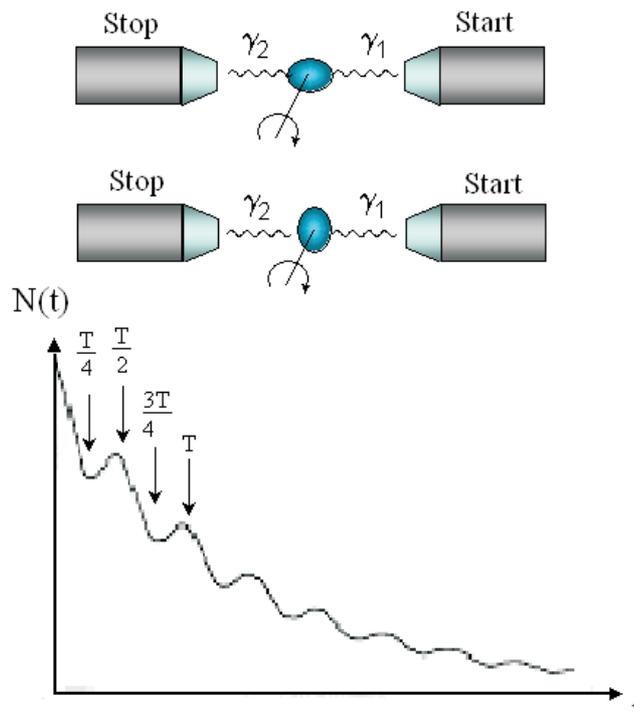


Figura 5.2: Modulação do padrão de radiação anisotrópico decorrente da interação do núcleo com campos locais.

5.3.3 Tratamento de Dados Experimentais

Os parâmetros hiperfinos são obtidos da análise dos 12 espectros de coincidência $\gamma - \gamma$ (8 com detectores em 90° e 4 em 180°). Inicialmente, é feita a subtração das coincidências acidentais provenientes de fótons que não tem origem no núcleo de prova, mas atingem o detector dentro do tempo de resolução. Essas contagens são determinadas a partir de uma média das contagens anteriores ao tempo zero e as posteriores com cerca de 10 meias-vidas do estado intermediário. Após o procedimento de subtração das coincidências acidentais, é calculada a partir das combinações dos espectros de coincidência $W(\theta, t)$ a função de perturbação experimental $R(t)$ dada por:

$$R(t) = A_{22}G_{22} = 2\left[\frac{\overline{W}(180^\circ, t) - \overline{W}(90^\circ, t)}{\overline{W}(180^\circ, t) + 2\overline{W}(90^\circ, t)}\right] \quad (5.12)$$

Onde os termos $\overline{W}(180^\circ, t)$ e $\overline{W}(90^\circ, t)$ são respectivamente:

$$\overline{W}(180^\circ, t) = \sqrt[4]{\prod_{i=1}^4 W(180^\circ, t)} \quad (5.13)$$

$$\overline{W}(90^\circ, t) = \sqrt[8]{\prod_{i=1}^8 W(90^\circ, t)} \quad (5.14)$$

As curvas experimentais $R(t)$ são ajustadas e analisadas em função dos resultados teóricos para $G_{22}(t)$ por meio de softwares específicos. Para a determinação do ajuste são necessários parâmetros pré-definidos. O parâmetro τ é a resolução em tempo do sistema eletrônico e δ que é a distribuição de frequências. A equação para $R(t)$ é dada por:

$$R(t) = A_{22}G_{22}(t) = A_{22}[0, 2 + 0, 4 \sum_{n=1}^2 \cos(i\omega_L)]\Delta(\omega_L, \tau)\Delta(\omega_L, \delta, \tau) \quad (5.15)$$

A partir dos parâmetros ajustados é possível a determinação de ω_L e consequentemente, o B_{hf} através da equação:

$$\omega_L = \frac{\mu_N g B_{hf}}{\hbar} \quad (5.16)$$

Capítulo 6

Arranjo experimental

A seguir, serão apresentados os aparatos experimentais utilizados no trabalho.

6.1 Difratômetro de Raios X

A caracterização das amostras pela técnica de difração de raios X, traz informação sobre a estrutura cristalina do material obtido, possibilitando estabelecer que esse material trata-se do esperado. As medidas foram realizadas em um difratômetro de Raios X modelo MPD 1880 (figura 6.1) do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da USP.



Figura 6.1: Difratômetro de raios X do LCT.

Os raios X são gerados da interação um elétron de alta energia (gerado por emissão termiônica em um catodo) com um alvo metálico (anodo). A radiação monocromática é então direcionada a amostra. Como o comprimento de onda da radiação é da ordem das distâncias entre os átomos da rede, o material torna-se uma rede de difração. A ocorrência de interferência construtiva entre as ondas espalhadas, obedece a condição de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (6.1)$$

Onde θ é o ângulo de incidência, d a distância interplanar e λ o comprimento de onda. A equação acima é conhecida como Lei de Bragg.

Na prática, o feixe de raio X é focalizado na amostra, fazendo-se variar o ângulo de incidência da radiação e a detecção da radiação espalhada para cada ângulo. Dos resultados de intensidade difratada em função de um ângulo de espalhamento 2θ (entre a onda incidente e espalhada), é obtido um espectro, chamado de difratograma. Este padrão de difração obtido é único para cada tipo e cristal. Desta forma, torna-se possível a caracterização do material estudado quanto a sua estrutura cristalina. Maiores detalhes podem ser encontrados nas referências [38] e [39].

6.2 Microscópio Eletrônico de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um aparato experimental que pode gerar imagens com ampliação superiores a 300.000 vezes. As imagens são formadas a partir da transcodificação da radiação emitida da interação dos elétrons com a amostra. O feixe de elétrons é produzido por aquecimento de um filamento de tungstênio através da passagem de corrente elétrica. Com a aplicação de uma diferença de potencial (que varia de 0.5 a 30 kV) entre o filamento aquecido e um outro eletrodo positivo, os elétrons são acelerados no tubo do microscópio onde é feito um alto vácuo. A correção da trajetória do feixe é feita pelas lentes magnéticas condensadoras constituídas por bobinas que orientam o feixe na direção da lente objetiva, que tem a finalidade de focalizar o feixe de elétrons em uma região específica da amostra analisada [40]. As medidas foram feitas em um MEV modelo LEO 440, com sistema de microanálise química por EDS.

6.2.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é realizada por meio de um detector alocado dentro do MEV, que possibilita a caracterização microscópica do material. Essa técnica utiliza os raios X oriundos da amostra, quando a mesma está sob ação do feixe de elétrons que promove os elétrons mais externos dos átomos do material para níveis mais energéticos. Os elétrons, ao retornarem ao seu estado inicial, liberam a diferença de energia entre os níveis na forma de raios X característicos de cada elemento químico, o que possibilita a identificação dos elementos químicos presentes na área atingida pelo feixe.

Através dessa análise, é possível verificar se o material contém contaminação, e, além disso, verificar homogeneidade da distribuição dos elementos químicos, como por exemplo, a formação de agregados de um único elemento.

6.3 Espectômetro de Correlação Angular γ - γ Perturbada

As medidas foram realizadas em um espectrômetro convencional do tipo lento-rápido que possui quatro detectores cintiladores. Cada detector é constituído de um cristal cônico de BaF₂, onde essa geometria possibilita uma maior proximidade da amostra, e, conseqüentemente, otimiza a eficiência da detecção. O cristal é acoplado a uma fotomultiplicadora que por sua vez é conectada a uma fonte de alimentação com divisores de tensão. Os detectores são fixados em suportes que possibilitam o ajuste de proximidade em relação à amostra, e são dispostos com um ângulo de 90° entre si (figura 6.2).

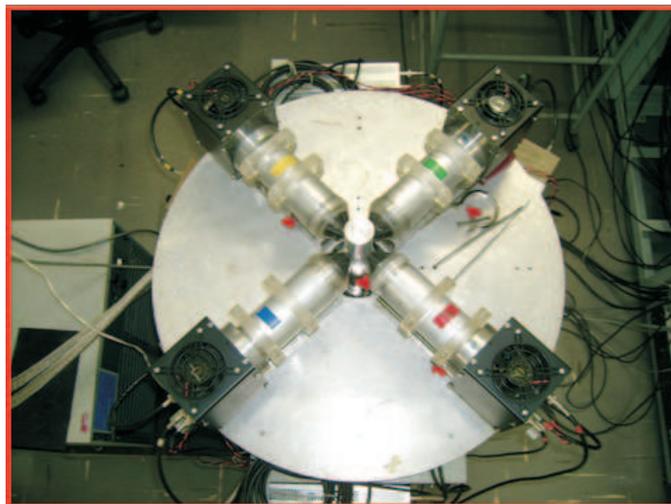


Figura 6.2: Vista superior da base com os detectores.

Quando a radiação γ é detectada, são gerados dois pulsos simultâneos na saída do detector, um correspondente ao tempo de chegada da radiação (rápido) e um outro relativo à sua energia (lento). Os pulsos gerados, são referentes aos fótons da cascata γ_1 e γ_2 do decaimento do núcleo de prova, denominados "start" e "stop" respectivamente. Cada detector pode detectar tanto o "start" quanto o "stop". O sinal rápido, passa por amplificador e em seguida por discriminador de fração constante (CFD) que gera um pulso digital, que é um marcador do tempo de chegada do γ . O sinal lento passa por um pré-amplificador (PRE) e posteriormente por um módulo amplificador (AMP), o pulso é então encaminhado a um módulo analisador monocanal que determina a energia do γ depositada, e, conseqüentemente, se o pulso é o "start" ou o "stop". Devido ao fato da instrumentação do ramo lento ter um tempo de processamento de $\sim 2,5 \mu\text{s}$, é necessário fazer um atraso no pulso referente ao tempo. Esse atraso é feito, utilizando-se cerca de 600 m de cabo coaxial para cada detector.

Em um módulo de coincidências (AND), são feitas as coincidências entre os sinais rápido e lento. O AND gera um sinal que leva a informação do instante de chegada do fóton no detector e a sua respectiva energia. Os pulsos de "start" são misturados em um módulo (OR) e enviados a um módulo conversor de tempo em amplitude (TAC), e de forma análoga os pulsos de "stop". O TAC gera em sua saída um pulso referente ao intervalo de tempo entre os pulsos de "start" e "stop". Os pulsos que contém a informação sobre esse intervalo de tempo são encaminhados ao módulo roteador, e, posteriormente,

a um módulo ADC que endereça os sinais a memória de um multicanal conectado a um microcomputador que permite o acúmulo de 12 espectros de coincidências $\gamma - \gamma$ atrasadas simultâneos. Na figura 6.3 é mostrada a foto do espectrômetro onde é possível ver o sistema de detectores, o sistema eletrônico e um sistema criogênico acoplado para medidas a baixas temperaturas. Na figura 6.4 é mostrado o esquema do sistema eletrônico descrito.

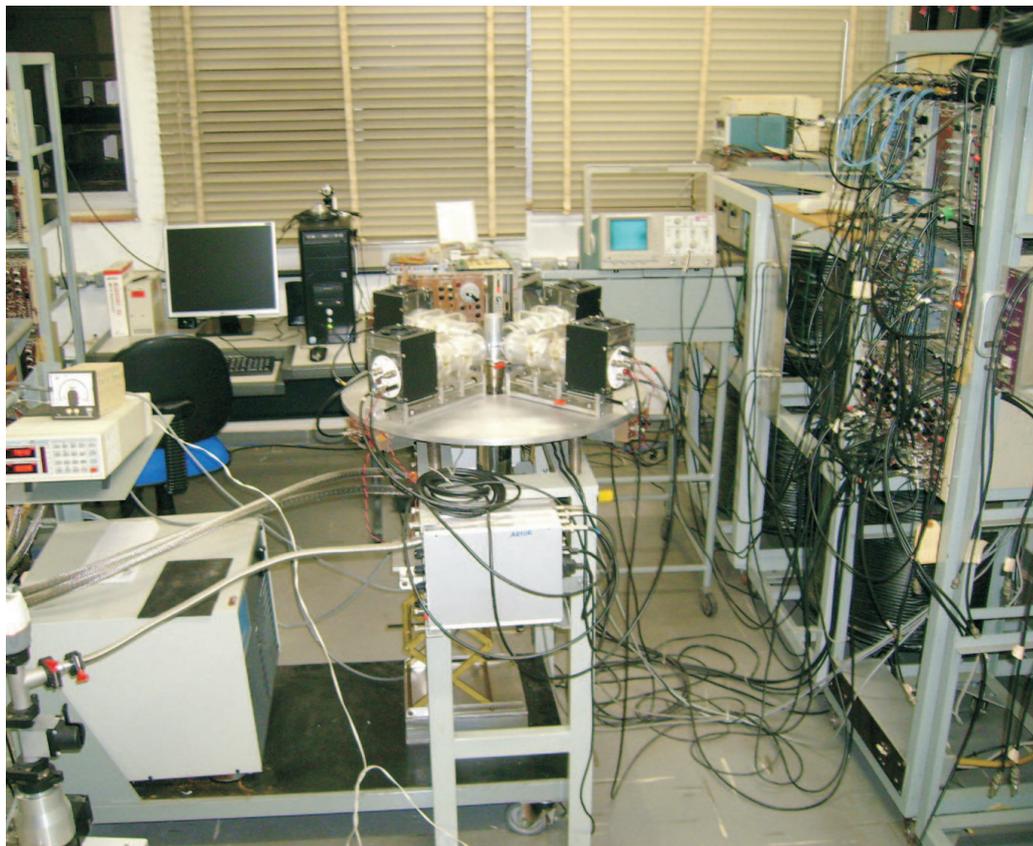


Figura 6.3: Sistema para medidas em baixas temperaturas acoplado ao espectrômetro

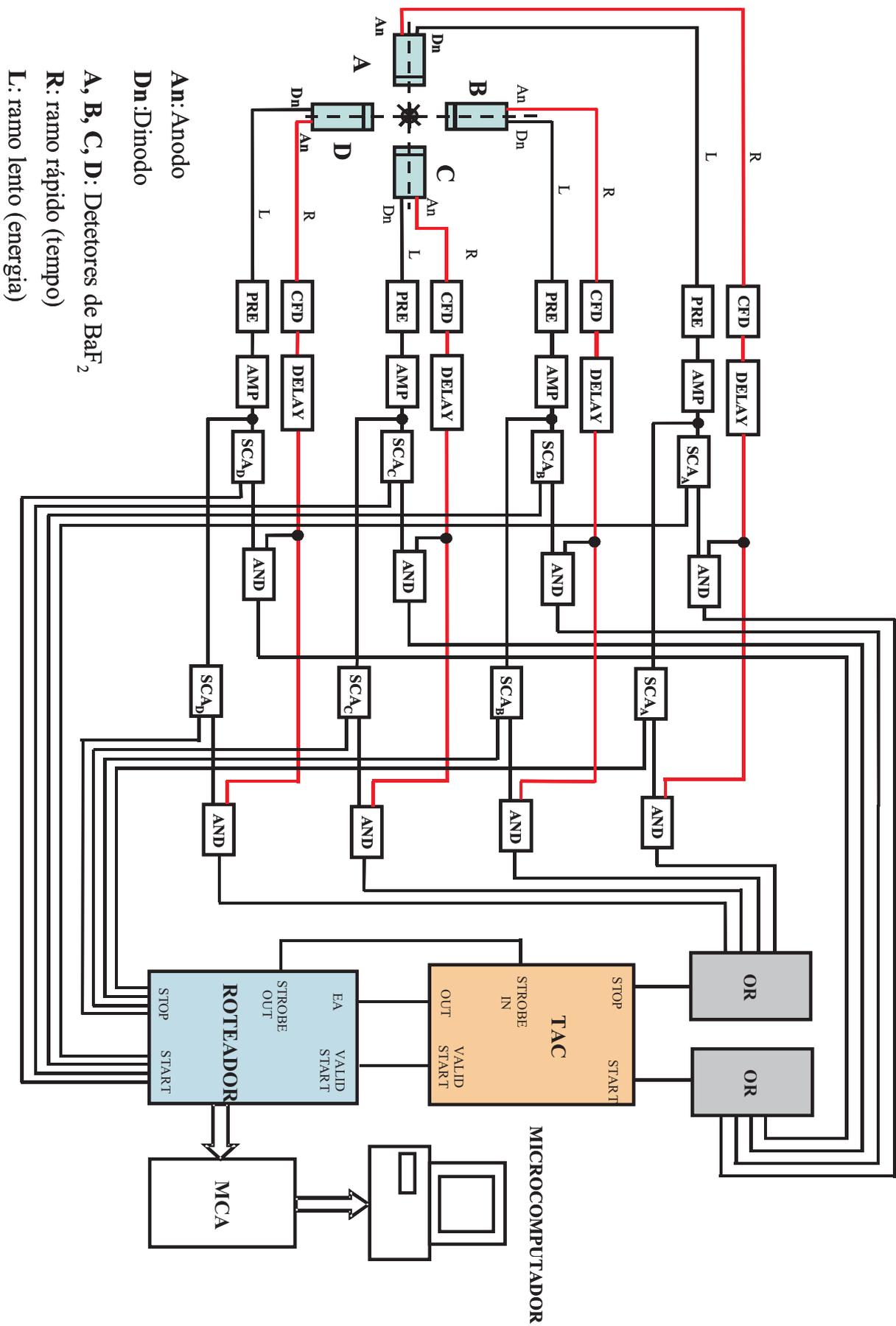


Figura 6.4: Esquema do sistema eletrônico do espectrômetro

Capítulo 7

Metodologia de preparação de amostras

Para preparação das amostras, foi desenvolvida uma metodologia baseada no processo químico sol-gel. Esse método foi utilizado com sucesso na obtenção de óxidos perovskitas em um trabalho de doutorado concluído em 2004, realizado no Laboratório de Interações Hiperfinas (LIH) do IPEN [41]. O processo consiste na hidrólise e condensação de precursores moleculares em solução, onde é possível obter uma rede de óxido via reações de polimerização inorgânica. O processo se dá através da transição de uma fase coloidal caracterizada basicamente por partículas suspensas em meio líquido (Sol), para uma fase sólida caracterizada por uma estrutura rígida de partículas coloidais ou redes poliméricas (Gel)[42], [43].

A vantagem do método está na boa reprodutibilidade, na possibilidade de controle preciso das etapas do processo do precursor até a formação do gel. Os materiais obtidos apresentam alta pureza, partículas na escala nanométrica, homogeneidade, baixo custo operacional, além de temperatura de processamento baixa (cerca de 350 °C) para a obtenção do ZnO.

7.1 Amostras de ZnO

Em geral, na literatura o processo sol-gel é descrito sem um detalhamento e muitas vezes de forma empírica, com metodologias bem diferentes para a obtenção de um mesmo composto. Frequentemente, é utilizado como precursor na obtenção do ZnO o acetato de zinco, que não possui um grau elevado de pureza e pode comprometer a qualidade das amostras. Por esse motivo, foi desenvolvida nesse trabalho uma metodologia que utiliza como precursor o Zn metálico de alta pureza (99,9999%) com a finalidade de obter amostras de boa qualidade.

Após diversos testes foi estabelecido um procedimento de preparação que apresentou amostras ideais para propósito do trabalho. Esse procedimento que segue as seguintes etapas: A) Sol (onde os precursores estão na fase líquida), B) Gel (onde é formada a fase sólida), C) Calcinação (ocorre a formação do óxido).

A) Sol - Em um béquer, dissolve-se o Zn solução aquosa de H_2SO_4 . Em outro béquer, o ácido cítrico é dissolvido em água na proporção de 2:1 em relação à massa de Zn. As duas soluções são misturadas em um único béquer. Posteriormente adiciona-se o etileno glicol (10 gotas para 100 mg de Zn) com a função de agente esterificante e polimerizante.

B) Gel - A mistura obtida é aquecida à cerca de 80 °C e agitada até atingir uma viscosidade elevada. A solução é então transferida para um cadinho cerâmico e resfriada lentamente até a formação do gel.

C) Calcinação - Após a obtenção do gel, o cadinho é levado a um forno de resistência onde é aquecido a 350 °C por 10 h. O material é retirado do forno e triturado com auxílio de uma espátula até a obtenção do pó de ZnO.

A figura 7.1 mostra a balança de precisão utilizada para medir a massa dos materiais precursores, um béquer contendo a solução incolor após a dissolução do Zn em solução ácida, um béquer contendo solução com coloração avermelhada após a dissolução do Co em solução ácida e o cadinho onde é formado o gel.

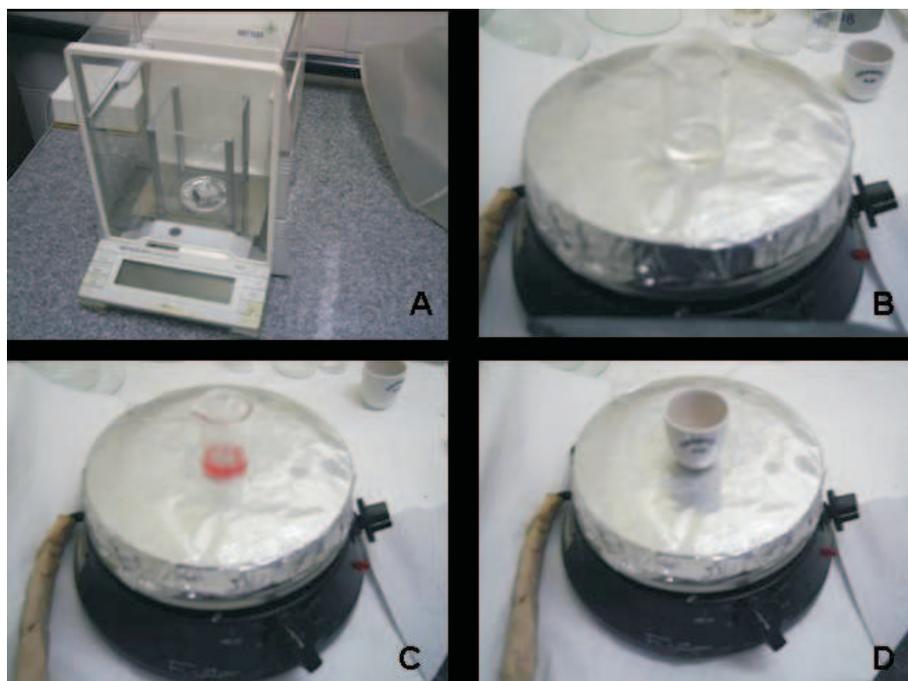


Figura 7.1: Balança de precisão (A), solução incolor contendo o Zn (B), solução com coloração avermelhada contendo Co (C), cadinho onde é formado o gel (D).

Para a caracterização das amostras por DRX e MEV, separa-se uma parte do pó confeccionado. A outra parte restante, pode ser levada a um forno de resistência para realizar um tratamento térmico. Posteriormente ao tratamento, pode ser retirada outra pequena parte da amostra e realizar uma nova caracterização e levar o material restante para um novo tratamento. Dessa forma, o mesmo material pode ser caracterizado após diferentes tratamentos térmicos.

Para as medidas de CAP, os núcleos de prova podem ser inseridos na amostra por dois métodos:

Método **M1** - Com a adição de $^{111}\text{InCl}_3$ durante o processo sol-gel.

Nesse método, gotas de $^{111}\text{InCl}_3$ são adicionadas ao precursor sol-gel em solução, após a calcinação, é formado o pó do material. A amostra pode ser medida no espectrômetro ou pode ser levada para fazer um tratamento térmico.

Método **M2** - Com a deposição do $^{111}\text{InCl}_3$ depois de obtida a pastilha do ZnO.

Onde é feita a preparação da amostra pelo processo sol-gel sem adição de $^{111}\text{InCl}_3$. O pó é então prensado em pastilha e sinterizado. Obtida a pastilha, uma quantidade suficiente de $^{111}\text{InCl}_3$ em solução é depositada na superfície do material e feita a difusão em forno de resistência.

Em ambos os métodos, a amostra pode ser selada em tubo de quartzo em vácuo ou com atmosfera específica para medidas de CAP durante a difusão do ^{111}In . A quantidade de material radioativo necessária para as medidas em geral apresenta uma atividade de $30 \mu\text{Ci}$.

7.2 Amostras de $Zn_{(1-X)}Co_{(X)}O$

O $Zn_{(1-X)}T_{(X)}O$ é preparado de forma similar. A diferença está na adição de uma fração de átomos dopantes no processo, onde o esse elemento é dissolvido em um béquer com solução aquosa de ácido de forma similar ao Zn e adicionado à mistura. O restante do processo segue idêntico ao realizado para o ZnO puro. No trabalho o elemento T utilizado é o Cobalto.

Foi possível a realização de tratamentos térmicos com diferentes atmosferas (Ar, N, O, Vácuo, Ambiente) e a preparação de amostras usando diferentes ácidos no processo sol-gel. A figura 7.2 mostra o esquema simplificado do processo sol-gel desenvolvido para a preparação das amostras.

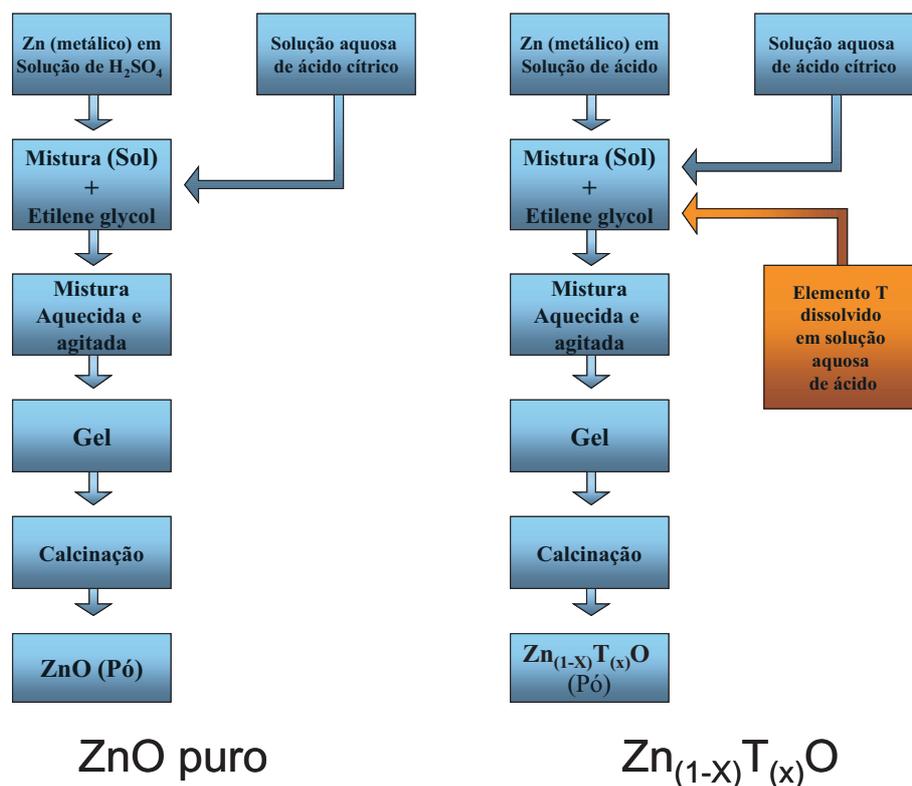


Figura 7.2: Esquema simplificado da metodologia de preparação das amostras do ZnO e $Zn_{(1-X)}T_{(X)}O$.

A figura 7.3 mostra a mufla utilizada para realizar a calcinação do gel para a obtenção do material óxido, e a prensa hidráulica utilizada para compactar o pó para obter material em forma de pastilha.

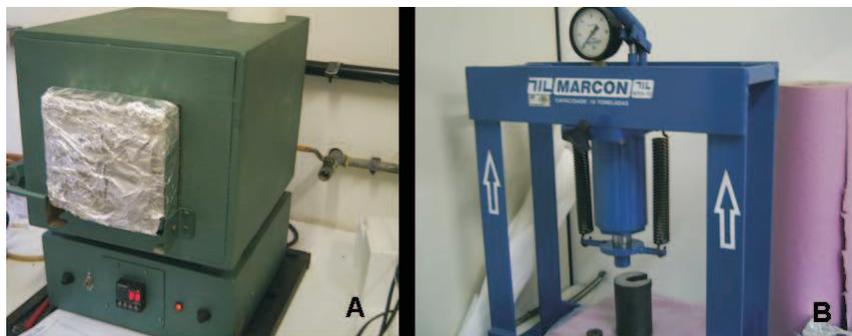


Figura 7.3: Mufla (A) e prensa hidráulica (B).

As amostras produzidas após a calcinação em mufla são mostradas na figura 7.4. O pó de ZnO tem coloração branca e o ZnO impurificado com Co apresenta coloração esverdeada.

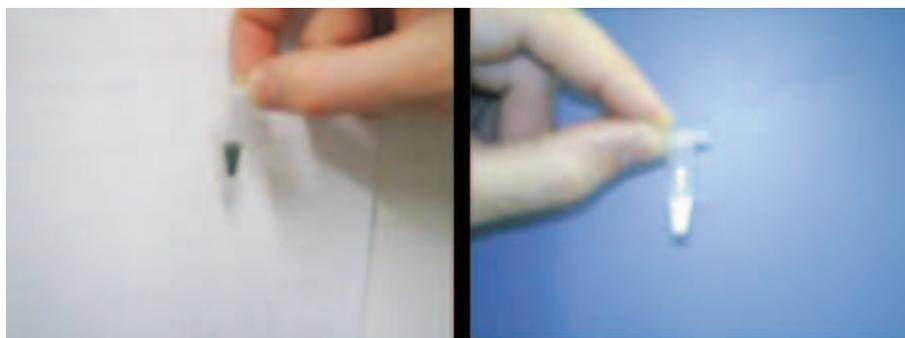


Figura 7.4: Amostra de ZnO (direita) e ZnO impurificado com Co (esquerda) produzidas pelo método sol-gel.

7.3 Núcleo de Prova

Existem diversos núcleos que decaem através de emissão em cascata $\gamma - \gamma$, porém, para a sua utilização como núcleo de prova para medidas de CAP, é preciso que ele apresente características específicas [44]:

- A meia vida do núcleo pai deve ser suficientemente longa para permitir uma preparação adequada da amostra e realizar medidas em diferentes condições.
- O núcleo deve possuir valores altos para os momentos de quadrupolo elétrico e ou dipolo magnético para permitir a detecção de campos hiperfinos de fraca intensidade.
- A faixa de energia é importante para uma boa resolução na detecção da radiação. Em geral, os fótons devem possuir energia entre 1 KeV e 1.5 MeV, além de uma boa população da cascata.
- O valor do coeficiente A_{22} da função $W(\theta)$ deve ser alto pois é proporcional à amplitude da perturbação, o que favorece a determinação dessa frequência.
- O spin do estado intermediário não deve ser muito alto, pois a interação elétrica depende diretamente do spin.
- A afinidade química do núcleo pai é importante para incorporar o núcleo de prova em posições específicas na rede do material.

7.3.1 $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$

O núcleo de prova utilizado para as medidas de CAP foi o ^{111}Cd , produzido em um ciclotron através da irradiação da ^{109}Ag com dêuterons, onde após a reação é obtido o ^{111}In com meia vida de 2.83 d que decai por captura eletrônica para o ^{111}Cd no estado excitado com $I = 7/2$ e energia de 416 keV. O núcleo decai para o estado fundamental através da emissão de dois raios γ em cascata com energias de 171 e 245 keV. O nível intermediário $I = 5/2$ da cascata possui meia-vida de 85 ns com $Q = 0.83(13)$ b e $\mu = -0.7656(25) \mu_N$. A figura 7.5 mostra o esquema simplificado do decaimento do núcleo de prova.

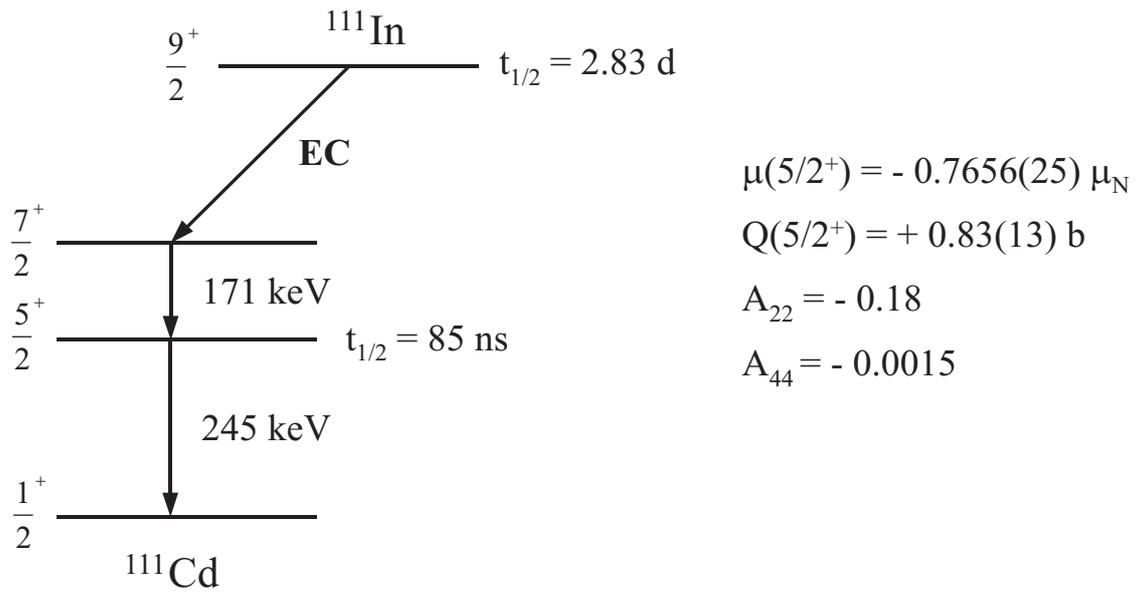


Figura 7.5: Esquema simplificado do decaimento do ^{111}In .

Capítulo 8

Resultados Experimentais

8.1 Difração de Raios X

Após obtenção ZnO e Zn_(1-x)Co_(x)O, é feita a caracterização por difração de Raios-X (DRX), e também, após os tratamentos térmicos realizados. Essa análise, têm por finalidade constatar se a estrutura cristalina obtida trata-se da desejada. As medidas foram realizadas no Laboratório de Caracterização tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da USP. O difratômetro utiliza radiação característica do CuK α com comprimentos de onda $\lambda_{K\alpha 1} = 1.5406 \text{ \AA}$ e $\lambda_{K\alpha 2} = 1.5444 \text{ \AA}$. Para a análise e determinação da estrutura cristalina foi utilizado o método de refinamento Rietveld [45], que consiste em calcular o fator de estrutura do arranjo dos átomos com base na estrutura teórica desejada. É feita a melhor aproximação dos dados experimentais com base em parâmetros pré-estabelecidos, onde ao final do ajuste, os valores dos parâmetros obtidos representam a estrutura cristalina do material.

Para a análise dos difratogramas pelo método Rietveld foi utilizado o software RIETICA [46]. Nos difratogramas apresentados os pontos são os dados experimentais, a linha cheia o ajuste por Rietveld e a linha situada abaixo do difratograma é a diferença entre os dados experimentais e o ajuste.

As posições atômicas em proporção dos parâmetros de rede na célula unitária do ZnO na fase wurtzita são mostradas na tabela 8.1, com os valores das coordenadas dos átomos de Zn e O em proporção dos parâmetros de rede:

Tabela 8.1: Posições dos átomos de Zn e O na célula unitária do ZnO na fase wurtzita.

Elemento	Posição (x)	Posição (y)	Posição (z)
Zn	0.3333	0.6667	0
O	0.3333	0.6667	0.3750

Em uma análise preliminar, foram comparados os difratogramas das amostras de ZnO preparado pelo processo sol-gel com tratamento térmico a 900 °C e o ZnO de alta pureza (99,99%) adquirido comercialmente. Comparando o padrão de picos de intensidade obtidos em função do ângulo 2θ e pelo refinamento Rietveld constata-se que ambas possuem a estrutura wurtzita de acordo com o esperado. A figura 8.1 apresenta os difratogramas do ZnO pelo método sol-gel e do ZnO comercial.

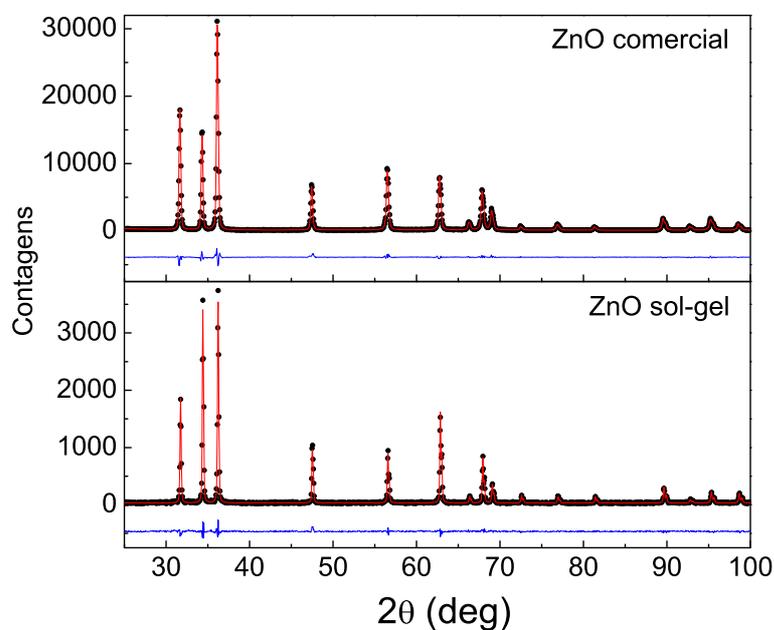


Figura 8.1: Difratogramas do ZnO (Sol-Gel) e ZnO (comercial).

A figura 8.2 apresenta as medidas de DRX realizadas à temperatura ambiente de uma amostra de ZnO preparado pelo método sol-gel após a calcinação a 350 °C, e após os tratamentos térmicos a 700 °C e 900 °C em forno de resistência. O fato de o difratograma do ZnO após 350 °C apresentar um alargamento perceptível, indica que o material tem partículas com diâmetros menores quando comparado ao mesmo pó após os tratamentos térmicos, o que constata um aumento nas dimensões das partículas. Para as três temperaturas foi possível fazer o ajuste para a estrutura desejada.

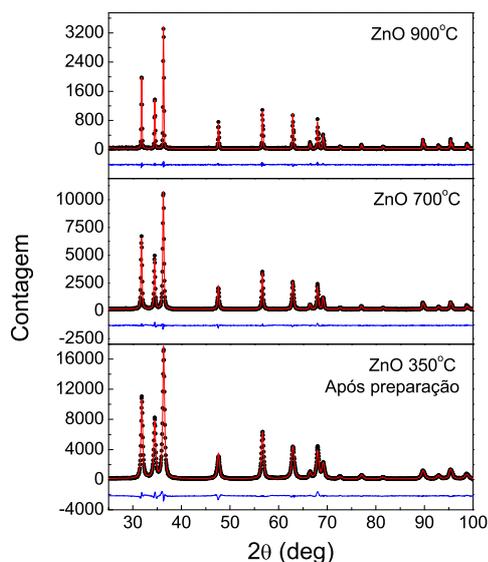


Figura 8.2: Difratogramas de ZnO (Sol-Gel) após preparação (350 °C) e tratamentos térmicos a 700 °C e 900 °C.

Os parâmetros de rede ajustados para os difratogramas da figura 8.2, são mostrados na tabela 8.2:

Tabela 8.2: Parâmetros de rede ajustados para os difratogramas da figura 8.2.

Paraâmetros de rede	350 °C	700 °C	900 °C
a (Å)	3.278(5)	3.267(5)	3.248(5)
c (Å)	5.253(5)	5.229(5)	5.203(5)

A figura 8.3 apresenta medidas de DRX e o ajuste pelo método Rietveld de ZnO comercial e de amostras de ZnO impurificado com Cobalto com concentrações de 7%, 9%, 10%, 12%, 15%, 25% e 35%.

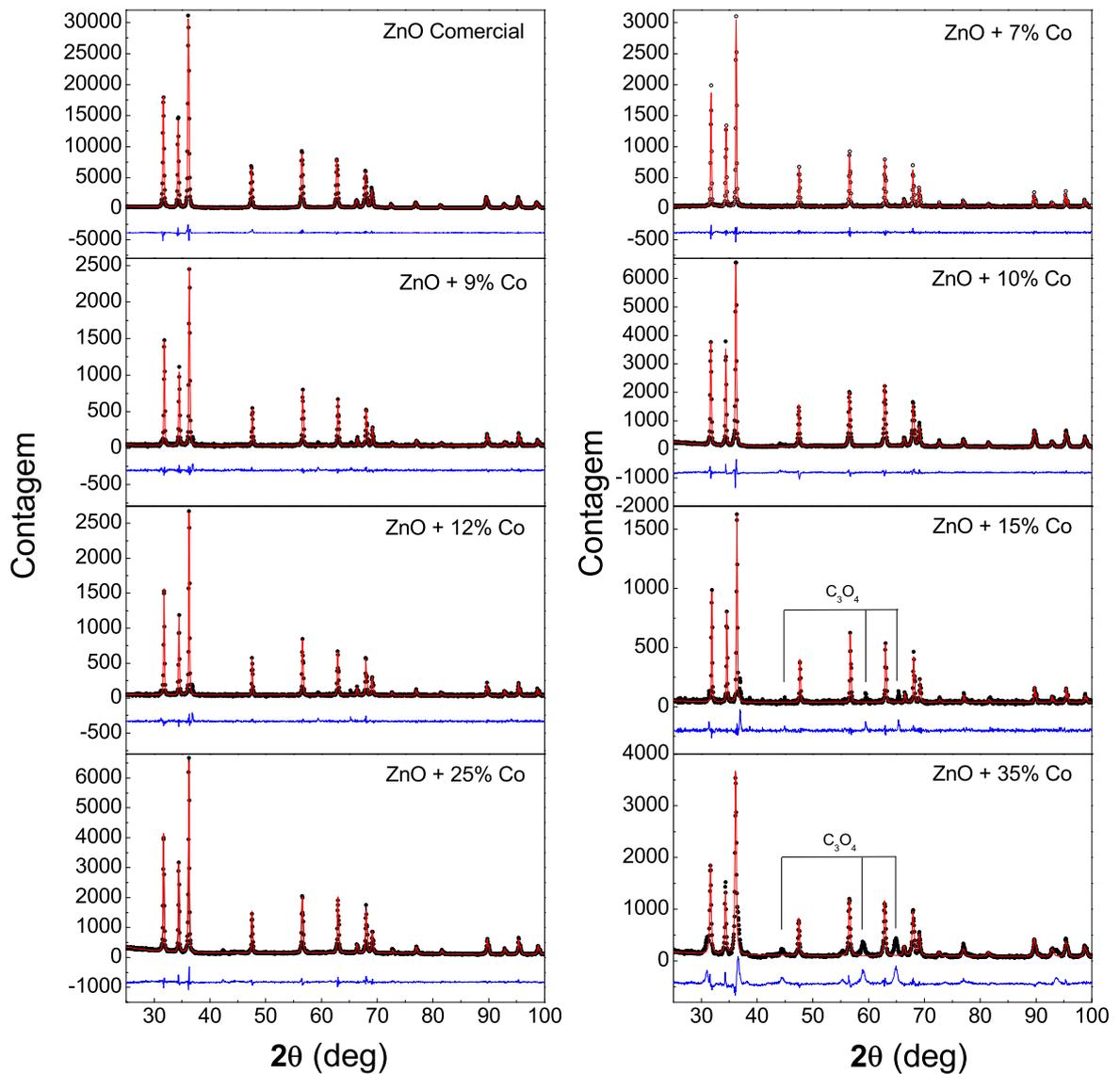


Figura 8.3: difratogramas e ajustes pelo método Rietveld de amostras policristalinas de ZnO e $Zn_{(1-x)}Co_{(x)}O$ com $x = 7\%$, 9% , 10% , 12% , 15% , 25% e 35% .

Os parâmetros de rede do ZnO ajustados mostram uma variação muito pequena com a inserção de átomos de Co na rede de forma substitucional. A tabela 8.3 apresenta os parâmetros **a** e **c** ajustados para cada concentração de átomos de Co em (%).

Tabela 8.3: parâmetros de rede ajustados (Par) para os difratogramas da figura 8.3.

Par	7%	9%	10%	12%	15%	25%	35%
a(Å)	3.249(5)	3.247(5)	3.252(5)	3.251(5)	3.248(5)	3.249(5)	3.250(5)
c(Å)	5.199(5)	5.203(5)	5.204(5)	5.204(5)	5.202(5)	5.201(5)	5.206(5)

A figura 8.4 mostra difratogramas de uma mesma amostra de ZnO impurificado com 25% de Co com tratamento térmico a 500 °C e posteriormente um novo tratamento a 900 °C.

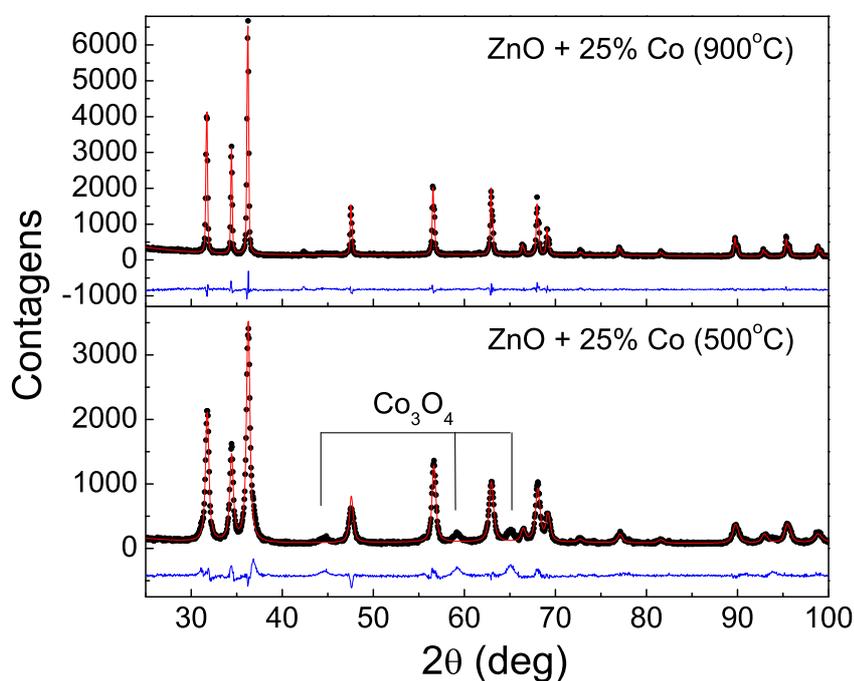


Figura 8.4: difratogramas de ZnO com 25% de Co após tratamentos a 500 °C e 900 °C.

8.2 Imagens de MEV e análise por EDS

Após a obtenção do pó do ZnO e $Zn_{(1-x)}Co_{(x)}O$, além da difração de Raios X, foram utilizadas as técnicas de MEV e EDS para a caracterização de algumas das amostras, com a finalidade de obter informações sobre a homogeneidade, tamanho das partículas e distribuição dos elementos químicos. As imagens de MEV e os respectivos espectros EDS que foram realizadas no LCT da Escola Politécnica da USP.

A figura 8.5 mostra uma imagem de MEV da superfície da amostra, realizada após a obtenção do ZnO utilizando o H_2SO_4 no processo sol-gel com tratamento térmico a 773 K. A morfologia da superfície da amostra apresenta porosidades e homogeneidade.

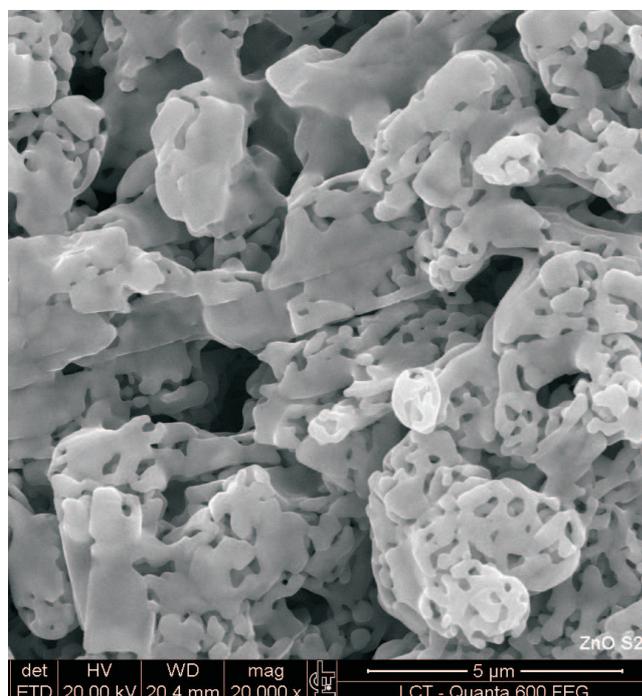


Figura 8.5: Imagem do ZnO o produzido pelo processo sol-gel utilizando o H_2SO_4 .

O espectro EDS da amostra de ZnO (figura 8.6), mostra os picos referentes às energias dos raios X provenientes do Zn e do O. Além desses, é observado também, um pico referente ao C, que é característico dos espectros EDS, e um pico correspondente a Pt, que é devido à deposição de uma fina camada para evitar acúmulo de carga que prejudica a formação da imagem.

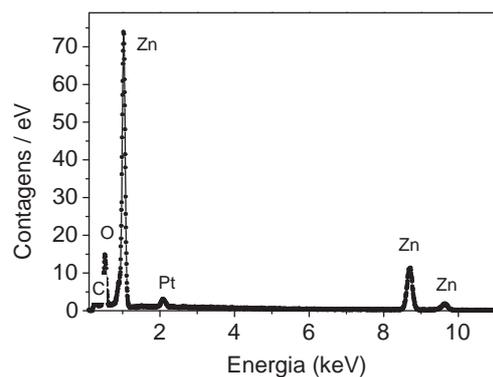


Figura 8.6: Espectro EDS do ZnO produzido pelo processo sol-gel com H_2SO_4 .

A figura 8.7 mostra a imagem de uma região selecionada da mesma amostra apresenta enxofre.

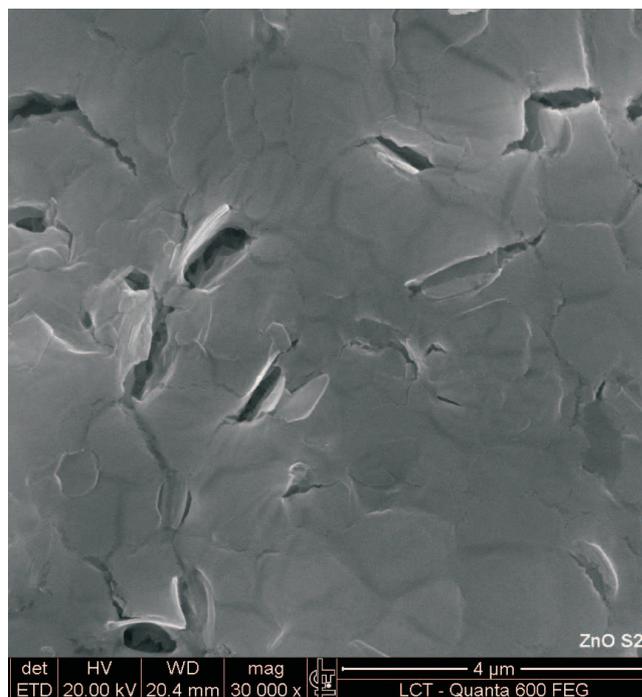


Figura 8.7: Imagem do ZnO o produzido pelo processo sol-gel utilizando o H_2SO_4 .

O espectro EDS (figura 8.8) mostra um pico correspondente ao S, provavelmente devido ao precursor sulfato de zinco formado no processo sol-gel e ainda remanescente após a preparação.

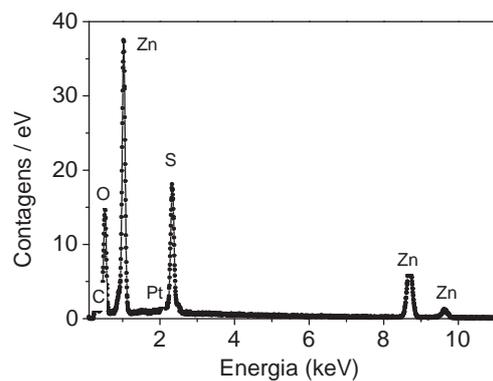


Figura 8.8: Espectro EDS do ZnO o produzido pelo processo sol-gel utilizando o H_2SO_4 .

A imagem apresentada na figura 8.9 foi feita após tratamento térmico a 873 K da amostra de ZnO o produzido pelo processo sol-gel utilizando o HNO_3 .

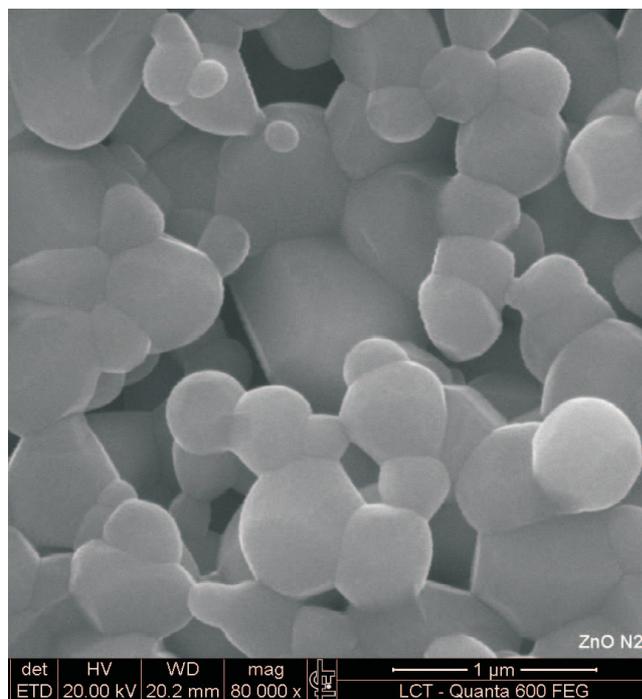


Figura 8.9: Imagem do ZnO o produzido pelo processo sol-gel utilizando o HNO_3 .

A figura 8.10 mostra o espectro EDS para a amostra de ZnO feita com HNO_3 .

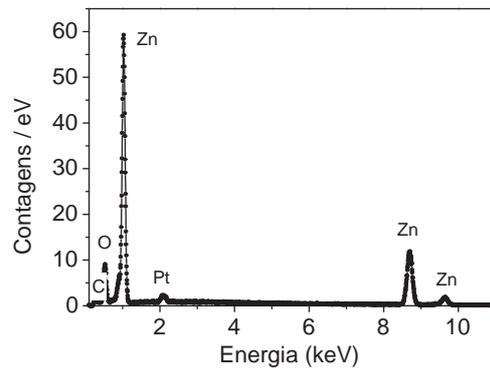


Figura 8.10: Espectro EDS do ZnO o produzido pelo processo sol-gel utilizando o HNO_3 .

A figura 8.11 mostra a imagem após calcinação em mufla a 723 K da amostra de ZnO impurificado com 5% de Co.

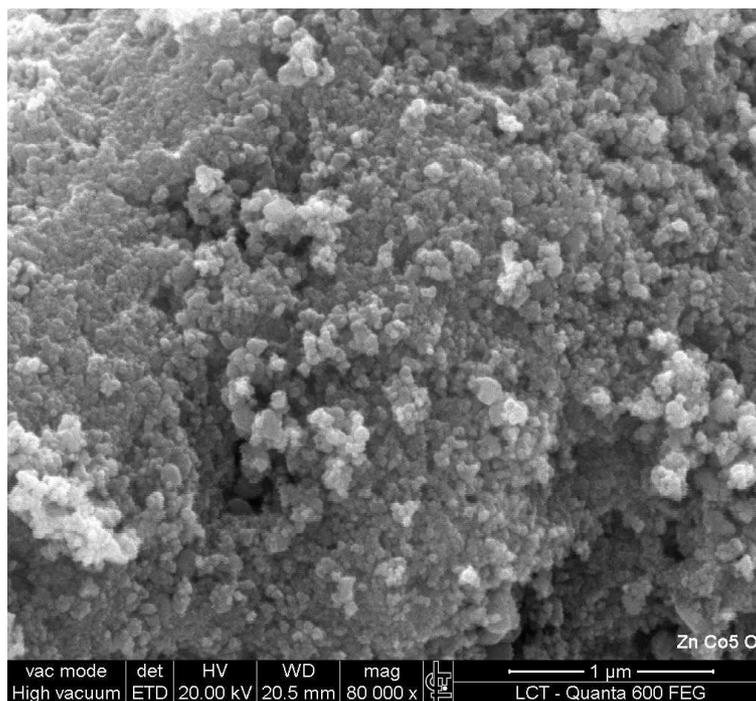


Figura 8.11: Imagem do ZnO impurificado com 5% de Co.

A figura 8.12 mostra o espectro EDS para a amostra de ZnO impurificado com 5% de Co.

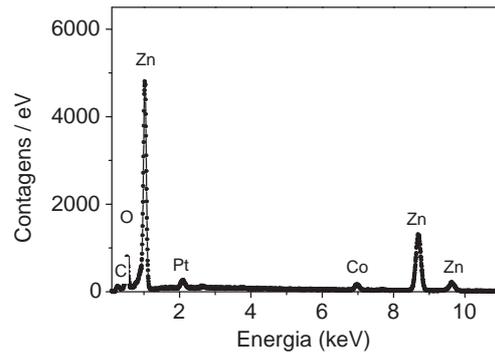


Figura 8.12: Espectro EDS do ZnO impurificado com 5% de Co.

A figura 8.13 apresenta a imagem após tratamento térmico a 1173 K da amostra de ZnO impurificado com 7% de Co.

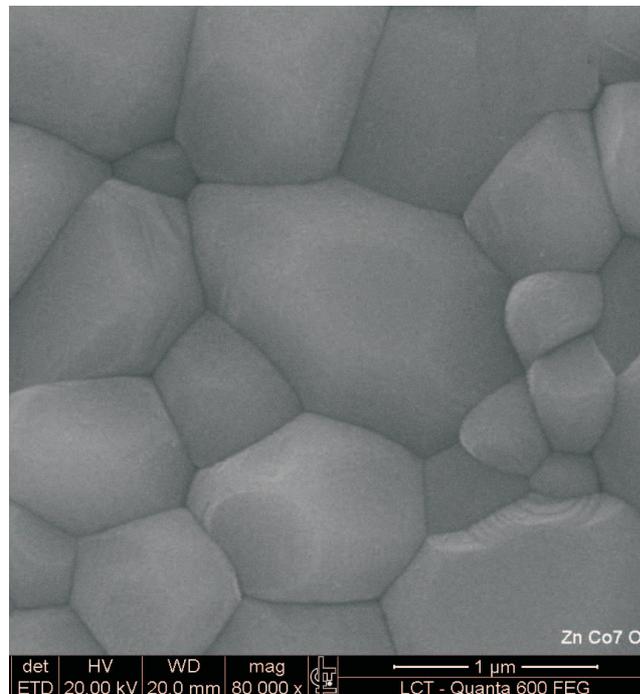


Figura 8.13: Imagem do ZnO impurificado com 7% de Co.

A figura 8.14 mostra o espectro EDS para a amostra de ZnO impurificado com 7% de Co.

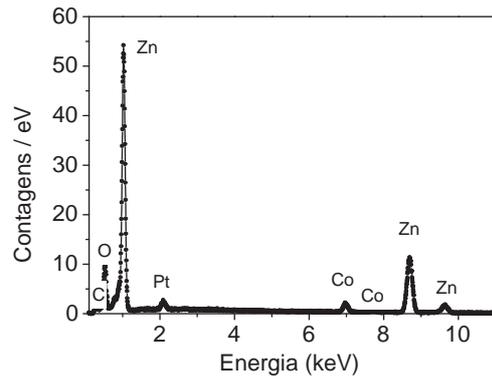


Figura 8.14: Espectro EDS do ZnO com 7% de Co.

A figura 8.15 mostra a imagem após tratamento térmico a 1173 K da amostra de ZnO com 12% de Co.

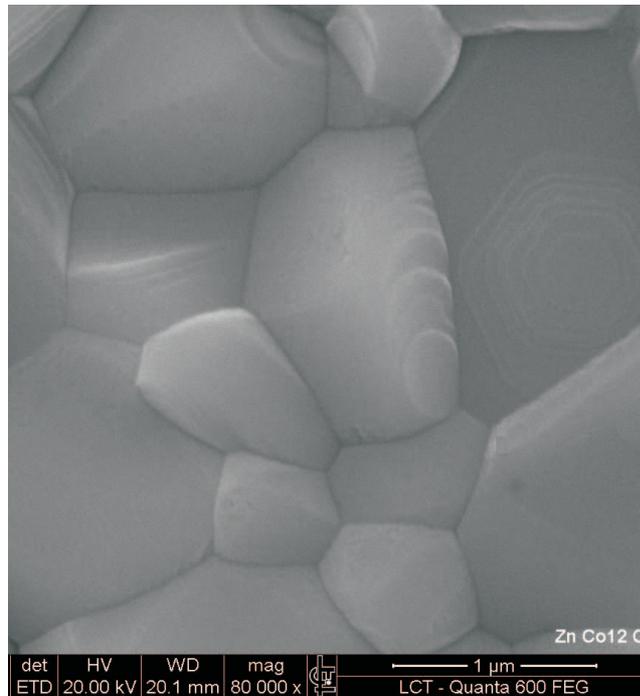


Figura 8.15: Imagem do ZnO com 12% de Co.

A figura 8.16 mostra o espectro EDS para a amostra de ZnO com 12% de Co.

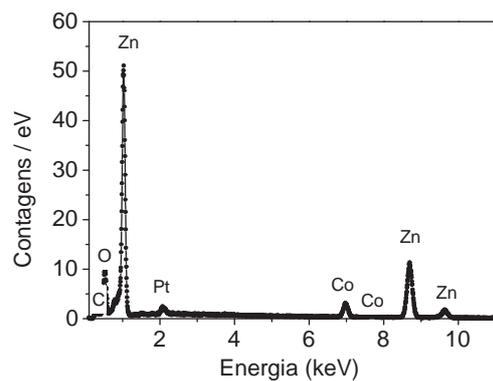


Figura 8.16: Espectro EDS do ZnO com 12% de Co.

A figura 8.17 mostra a imagem após tratamento térmico a 1173 K da amostra de ZnO com 15% de Co.

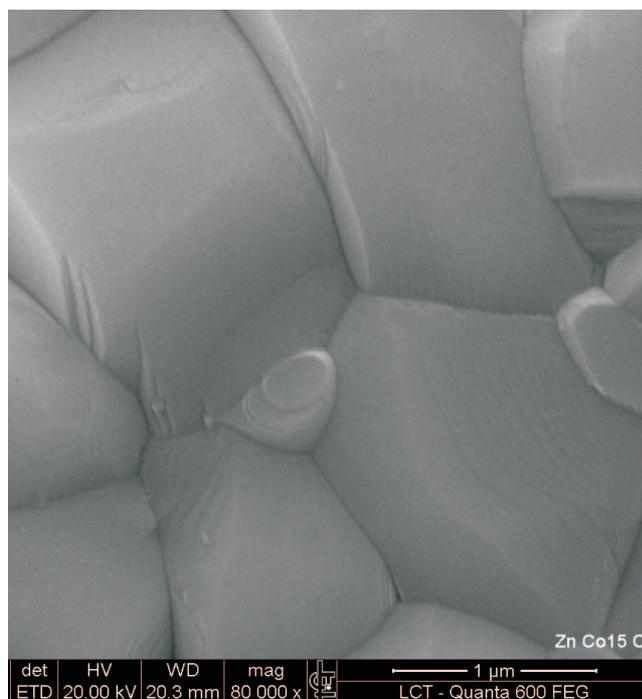


Figura 8.17: Imagem do ZnO com 15% de Co.

A figura 8.18 mostra o espectro EDS para a amostra de ZnO com 15% de Co.

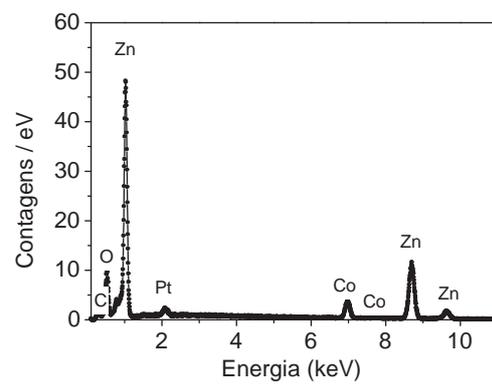


Figura 8.18: Espectro EDS do ZnO com 15% de Co.

8.3 Medidas de CAP

As medidas de CAP foram feitas utilizando o núcleo de prova ^{111}Cd com cascata gama 172 - 245 keV povoadas por captura eletrônica, e com um nível intermediário de 245 keV com spin $I = 5/2^+$ e $T_{1/2} = 85$ ns.

Para a análise dos espectros foram utilizados os programas de ajuste TDPAC e PACFIT que possibilitam extrair entre outros parâmetros, a frequência correspondente a um sítio específico da rede, e a porcentagem dos núcleos de prova que corresponde a esse sítio. A partir dos resultados ajustados para as amostras, foi verificada duas frações, uma corresponde aos núcleos de prova substitucionais ao sítio do Zn denominada **F1**, e uma fração **F2** que pode ser interpretada como ocupação do núcleo de prova em posições intersticiais da rede, próximos a defeitos (como por exemplo vacâncias) ou ainda superfície dos grãos.

8.3.1 Medidas em ZnO comercial

Com a finalidade de obter os valores de ν_Q no sítio do Zn como referência e fazer a comprovação se a metodologia desenvolvida está correta, foi feita inicialmente, a difusão do ^{111}In em uma pastilha de ZnO confeccionada a partir de pó do material adquirido comercialmente da empresa Alpha com pureza de 99,99%. Na amostra, foi depositado o $^{111}\text{InCl}_3$ e posteriormente foi selada em vácuo em tubo de quartzo. Para a difusão do ^{111}In no material, foi utilizado um forno acoplado ao espectrômetro que possibilita fazer as medidas durante o processo.

Os espectros de CAP para o ZnO comercial são mostrados na figura 8.19. As medidas foram feitas nas temperaturas de 800 K a 1075 K durante a difusão. E após a difusão, a amostra foi retirada do tubo de quartzo e medida em 295 K e posteriormente a 77 K.

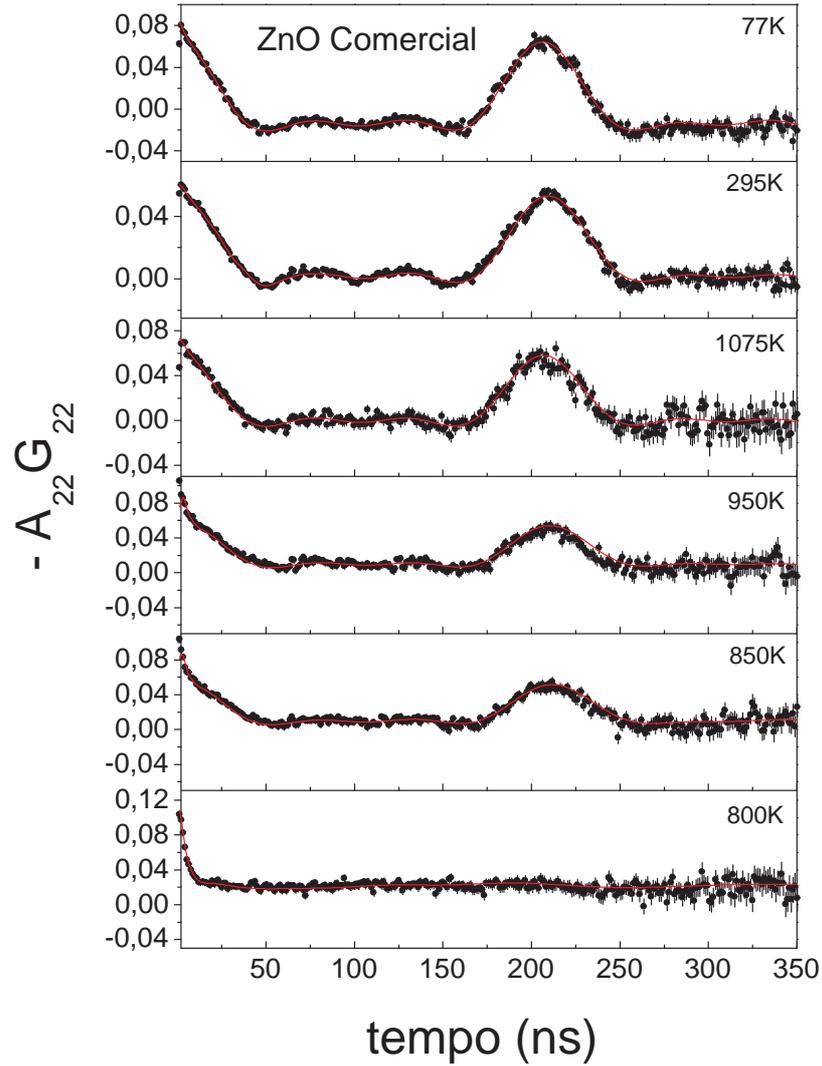


Figura 8.19: Espectros de CAP durante a difusão do ^{111}In no ZnO comercial.

Em 800 K apenas 10% dos átomos de prova estão substitucionais, a difusão de forma efetiva começa em 850 K com $F1 = 53\%$ e $\nu_Q = 31.8(5)$ MHz e de forma esperada, a máxima difusão ocorre em 1075 K foi obtido $F1 = 77\%$ com $\nu_Q = 32.1(5)$ MHz. Após a difusão, a amostra foi retirada do tubo de quartzo e foram feitas duas medidas. A primeira foi realizada em 295 K obtendo $F1 = 90\%$ com $\nu_Q = 31.8(5)$ MHz e $F2 = 10\%$ com $\nu_Q = 173(3)$ MHz, e, posteriormente, foi feita uma outra medida a 77 K onde foi observado $F1 = 89\%$ com $\nu_Q = 32.3(5)$ MHz e $F2 = 11\%$ com $\nu_Q = 166(3)$ MHz.

8.3.2 Medidas em ZnO produzido pelo método sol-gel

Uma vez determinado os valores de ν_Q para o ZnO, foi dado início a realização das medidas de CAP para as amostras preparadas pelo método sol-gel.

Amostra 1

As primeiras tentativas de medidas pela técnica CAP foram feitas pelo método M1, depois de obtido o pó a amostra é selada em tubo de quartzo com atmosfera ambiente (ar). Foram feitas medidas de CAP durante a difusão do ^{111}In na amostra (figura 8.20).

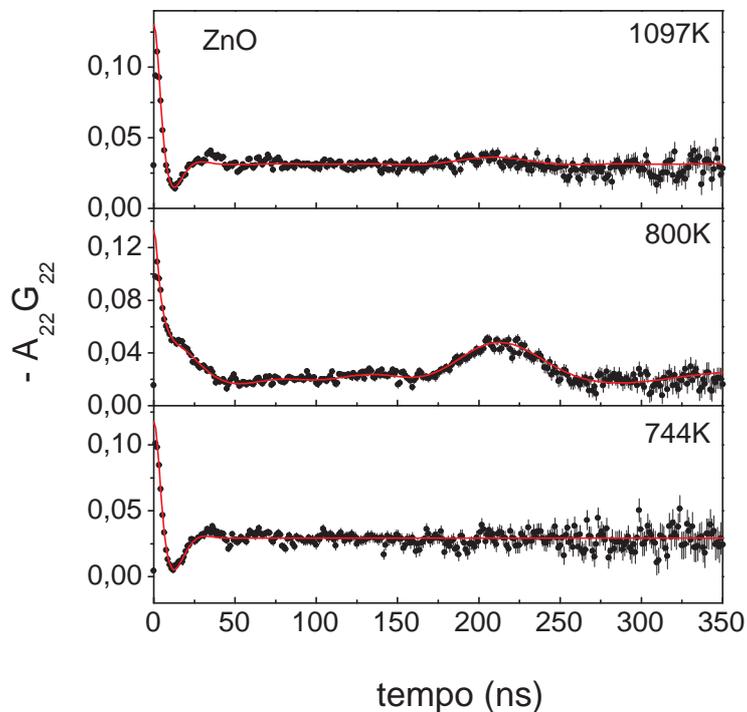


Figura 8.20: Espectros de CAP da amostra 1a pelo método M1 durante a difusão do ^{111}In inserido no processo sol-gel.

A análise dos espectros mostra que em 800 K a amostra apresenta dois sítios:

F1 = 28% com $\nu_Q = 30.9(5)$ MHz.

F2 = 72% com $\nu_Q = 153(8)$ MHz.

Porém, em 1097 K não há praticamente núcleos de prova no sítio do Zn.

Simultaneamente, a amostra também foi confeccionada pelo método M2, a pastilha foi selada em ar em tubo de quartzo e levada ao forno acoplado ao espectrômetro para a difusão durante a aquisição dos espectros de CAP (figura 8.21).

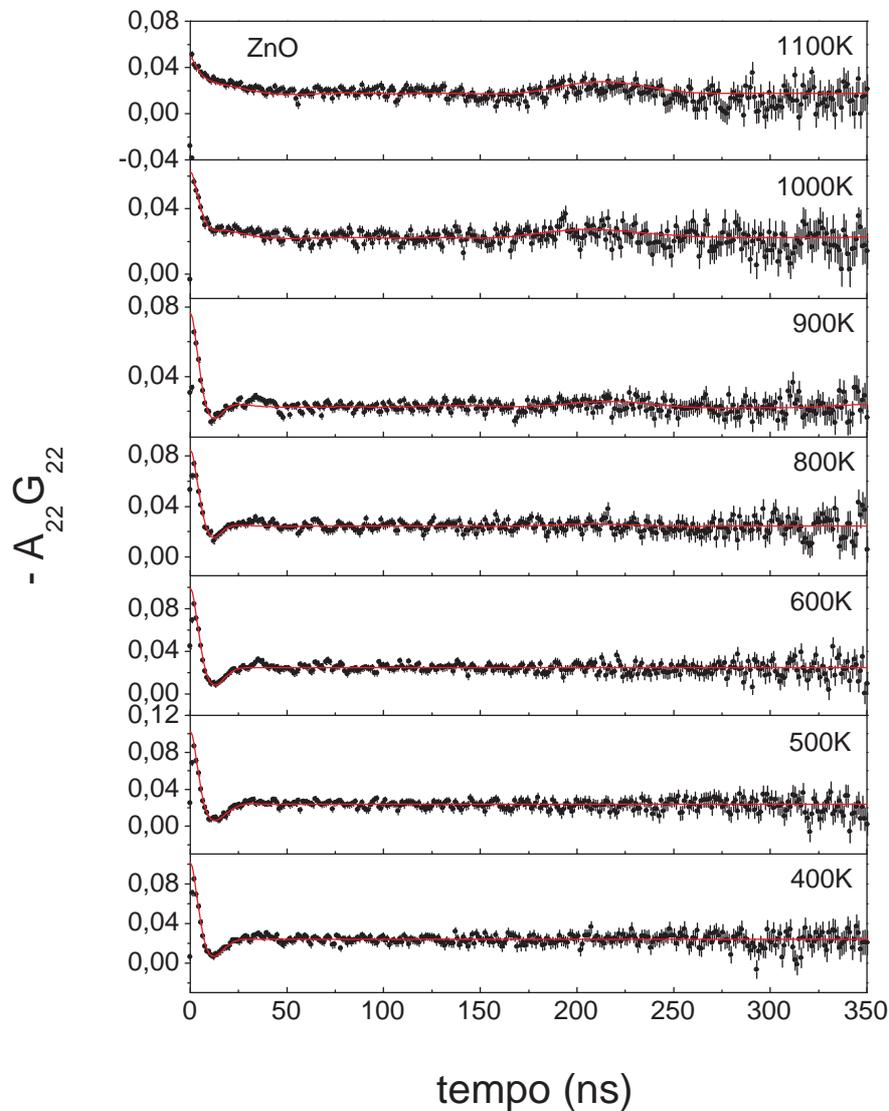


Figura 8.21: Espectros de CAP da amostra 1b pelo método M2 durante a difusão do ^{111}In em pastilha de ZnO produzido pelo sol-gel.

Foi verificado dois sítios em 1100 K:

F1 = 13% com $\nu_Q = 32.2(5)$ MHz.

F2 = 87% com $\nu_Q = 136(3)$ MHz.

Amostra 2

A amostra 2 foi preparada pelo método M1 com 3 tratamentos térmicos em ar. Foram feitas medidas a 295 K após cada tratamento (figura 8.22):

ZnO 295 K **A** - Após o término do tratamento térmico a 1123 K por 12 h.

ZnO 295 K **B** - Após tratamento térmico adicional a 1073 K por 12 h.

ZnO 295 K **C** - Após tratamento térmico adicional a 1473 K por 8 h.

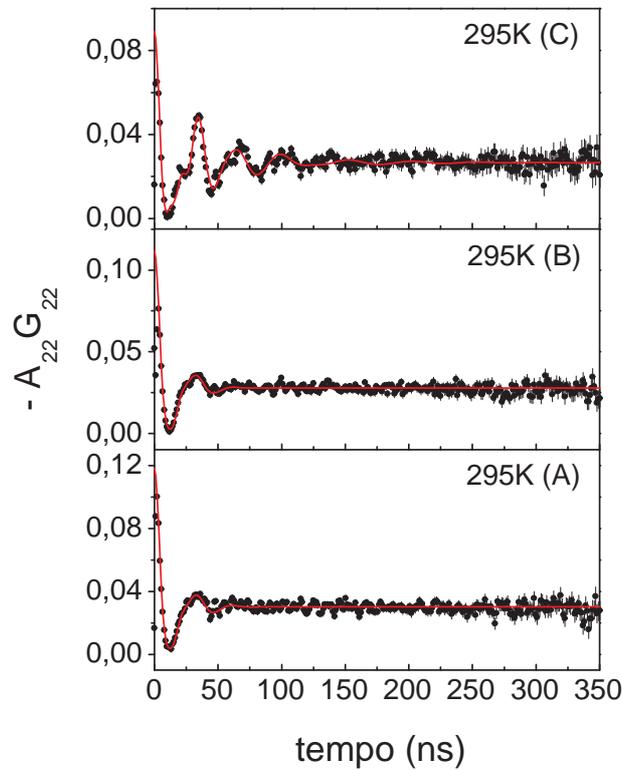


Figura 8.22: Espectros de CAP da amostra 2.

A medida 295 K C apresentou dois sítios, porém, não foi observada a frequência característica do sítio do Zn de ~ 32 MHz. Um dos sítios observados apresentou uma pequena fração de 9% com $\nu_Q = 131(3)$ MHz e $\delta = 0.06$, e o outro uma fração de 91% com $\nu_Q = 185(3)$ MHz e $\delta = 0.12$.

Amostra 3

A amostra 3 foi preparada pelo método M1 com 3 tratamentos térmicos em ar. Foram feitas medidas a 295 K após cada tratamento (figura 8.23):

ZnO **A** - Após o término do tratamento térmico a 773 K por 12 h.

ZnO **B** - Após um tratamento adicional a 1073 K por 2 h.

ZnO **C** - Foi feita uma pastilha e um tratamento térmico a 1073 K por 2 h.

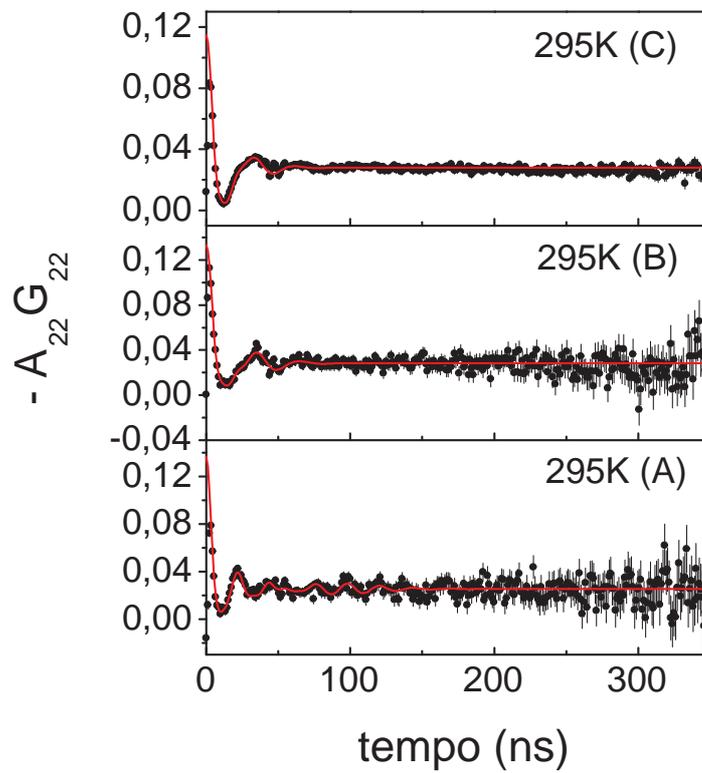


Figura 8.23: Espectros de CAP da amostra 3.

Não foi observada a frequência característica do sítio do Zn.

Amostra 4

A amostra 4 foi preparada pelo método M2. Foram feitas medidas durante difusão do ^{111}In (figura 8.24) em pastilha selada em vácuo após cada tratamento, e na temperatura de 295 K fora do tubo de quartzo após o tratamento a 1150 K por 15 h. O material ficou aderido na superfície do tubo de quartzo e foi retirado em um algodão para a medida a 295 K.

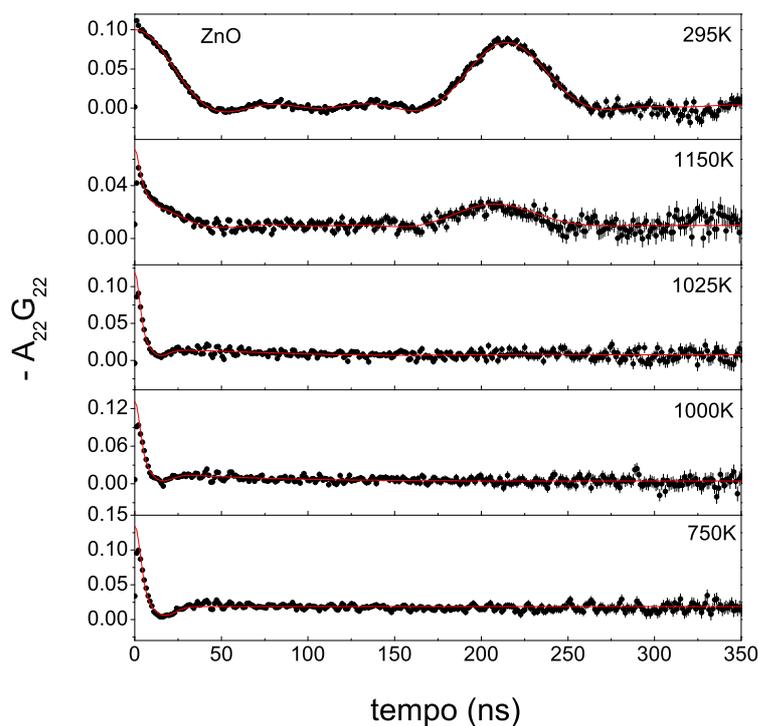


Figura 8.24: Espectros de CAP da amostra 4.

Os ajustes para a medida a 295 K mostram dois sítios:

F1 = 89% com $\nu_Q = 32.0(5)$ MHz.

F2 = 11% com $\nu_Q = 173(3)$ MHz.

O resultado constata, que com esse procedimento uma grande maioria dos núcleos de prova ficaram substitucionais no sítio do Zn.

Amostra 5

Com a finalidade que testar o procedimento da amostra anterior, foi utilizada na preparação da amostra 5 o pó de ZnO comercial compactado em forma de pastilha e foi feito o mesmo tratamento da amostra 4. Foram feitas medidas durante difusão do ^{111}In em pastilha selada em vácuo após cada tratamento, e à temperatura de 295 K fora do tubo de quartzo após o tratamento de 1150 K por 15 h (figura 8.25).

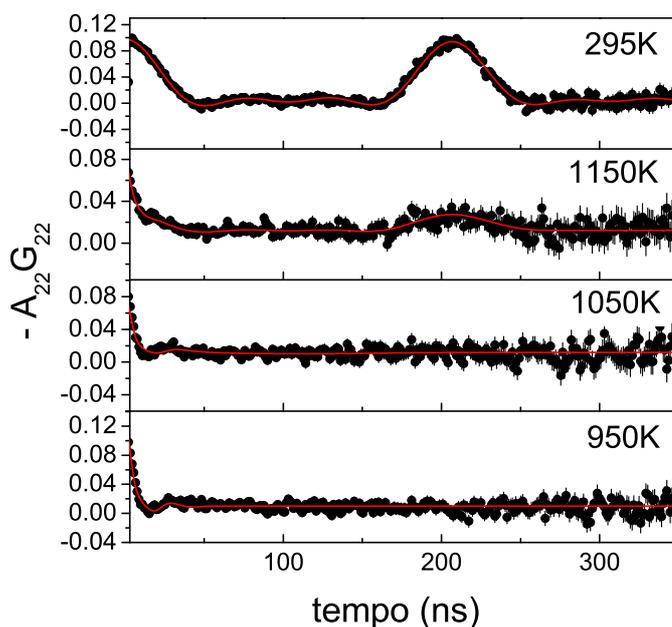


Figura 8.25: Espectros de CAP amostra 5.

A medida a 1150 K da amostra no tubo de quartzo possui dois sítios:

F1 = 23% com $\nu_Q = 32.1(5)$ MHz.

F2 = 77% com $\nu_Q = 135(3)$ MHz.

A medida da amostra sem o tubo a 295 K apresentou:

F1 = 98% com $\nu_Q = 32.2(5)$ MHz, $\eta = 0.05$, $\delta = 2\%$.

F2 = 2% com $\nu_Q = 140(3)$ MHz.

Amostra 6

A amostra 6 foi obtida pelo método M1 utilizando HCl no processo sol-gel com 5 tratamentos térmicos, até esse momento, o ácido utilizado foi o H_2SO_4 . Foram feitas medidas a 295 K após cada um dos tratamentos térmicos (figura 8.26):

295 k 1 - Medida após calcinação em mufla a 723 K.

295 k 2 - Após tratamento a 823 K por 10 h em ar.

295 k 3 - Feita pastilha e tratamento a 773 K por 12 h em ar.

295 k 4 - Após tratamento a 1173 K por 6 h em ar.

295 k 5 - A pastilha é selada em vácuo e feito tratamento a 1173 K por 6 h.

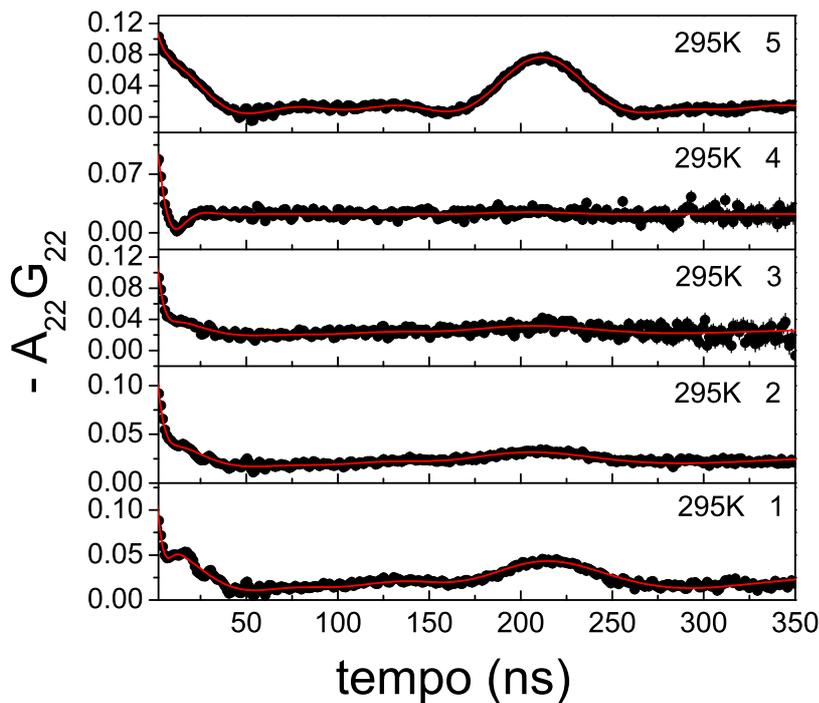


Figura 8.26: Espectros de CAP da amostra 6.

A medida após o tratamento a 1173 K sem o tubo de quartzo apresentou dois sítios:

F1 = 65% com $\nu_Q = 31.5(5)$ MHz

F2 = 35% com $\nu_Q = 178(3)$ MHz.

Amostra 7

A amostra 7 foi obtida pelo método M1 utilizando HNO_3 no processo sol-gel com 5 tratamentos térmicos. Foram feitas medidas a 295 K após cada um dos tratamentos térmicos (figura 8.27):

295 K 1 Após calcinação em mufla 12 h a 723 K.

295 K 2 Após tratamento térmico a 823 K por 12 h em fluxo de Ar.

295 K 3 Após tratamento térmico a 873 K por 12 h em fluxo de Ar.

295 K 4 Após tratamento térmico a 973 K por 6 h em fluxo de Ar.

295 K 5 Após tratamento térmico a 1075 K por 6 h em fluxo de Ar.

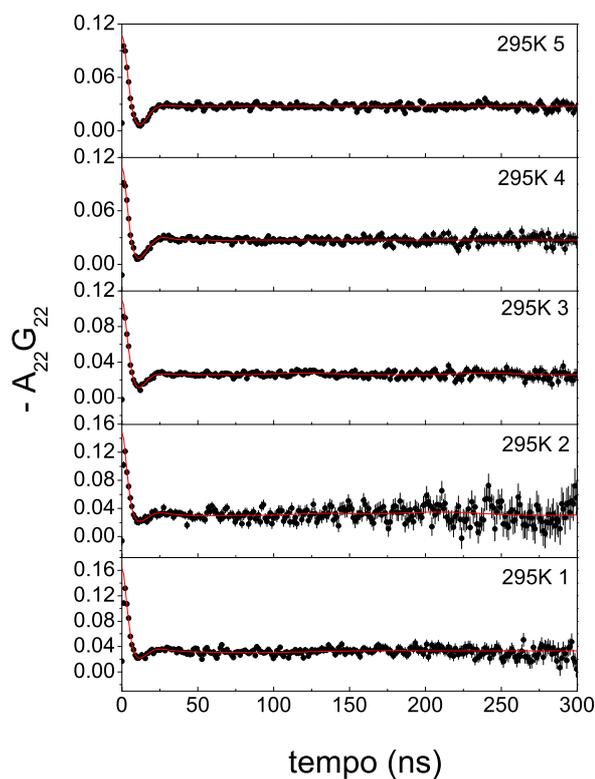


Figura 8.27: Espectros de CAP da amostra 7.

Não foi observada a frequência característica do sítio do Zn.

Amostra 8

A amostra 8 foi obtida pelo método M2 utilizando HNO_3 no processo sol-gel. A amostra foi dividida em 2 fragmentos, um deles foi selado em tubo de quartzo em atmosfera de Ar e o outro em vácuo para a realização dos tratamentos térmicos. Foram feitas medidas a 295 K após cada um dos tratamentos. (figura 8.28):

295 K 1 - A Após tratamento a 723 K por 10 h com Ar.

295 K 1 - B Após tratamento a 1073 K por 10 h em Ar de cadinho de Ta.

295 K 2 - A Após tratamento a 773 K em ar e outro a 1073 K por 10 h em vácuo.

295 K 2 - B Após tratamento a 1173 K por 10 h em vácuo.

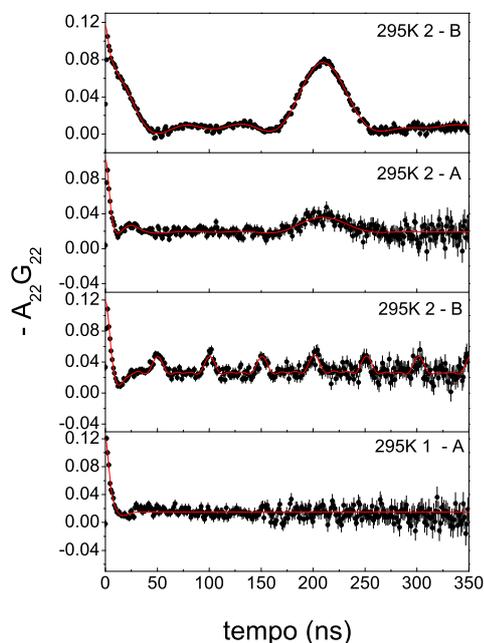


Figura 8.28: Espectros de CAP da amostra 8.

A medida realizada após o tratamento a 1173 K em vácuo apresentou dois sítios:

F1 = 65% com $\nu_Q = 31.7(5)$ MHz

F2 = 35% com $\nu_Q = 202(4)$ MHz.

A medida da amostra com o tratamento a 1073 K em Ar não apresentou a frequência do sítio do Zn. Foi observada $\nu_Q = 132.5(1)$ MHz com fração de 18 % e $\nu_Q = 132(3)$ MHz muito distribuída com fração de 82%.

Amostra 9

A amostra 9 foi obtida pelo método M1 utilizando HNO_3 no processo sol-gel. A amostra foi dividida em 2 fragmentos, em ambos, foram feitos um pré tratamento em ar, e, posteriormente, um deles foi selado em tubo de quartzo em vácuo e feito o tratamento térmico. O outro foi levado ao forno e mantido em fluxo de Ar durante o tratamento térmico. Para cada um, foram feitas medidas de CAP a 295 K após cada tratamento térmico, mostradas nas figuras 8.29 e 8.30, tratamentos em vácuo e Ar respectivamente:

Amostra 9a (vácuo)

295 K 1 Feita pastilha e tratamento 773 K por 15 h em ar.

295 K 2 Após tratamento a 973 K por 12 h em vácuo.

295 k 3 Após tratamento a 1173 K por 6 h em vácuo.

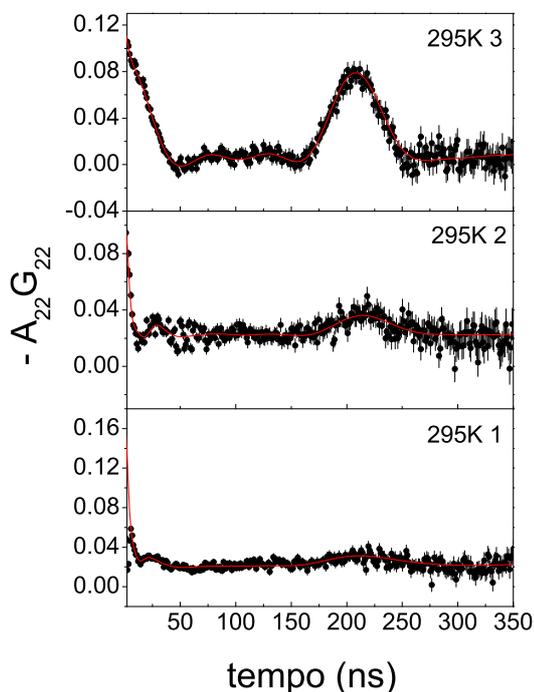


Figura 8.29: Espectros de CAP da amostra 9a.

Amostra 9b (Ar)

295 K 1 Pó após calcinação em mufla a 723 K.

295 K 2 Após tratamento térmico a 773 K por 4 h em ar.

295 K 3 Feita pastilha e tratamento térmico a 873 K por 4 h em ar.

295 K 4 Após tratamento térmico a 873 K por 4 h em fluxo de Ar.

295 K 5 Após tratamento térmico a 1173 K por 4 h em fluxo de Ar.

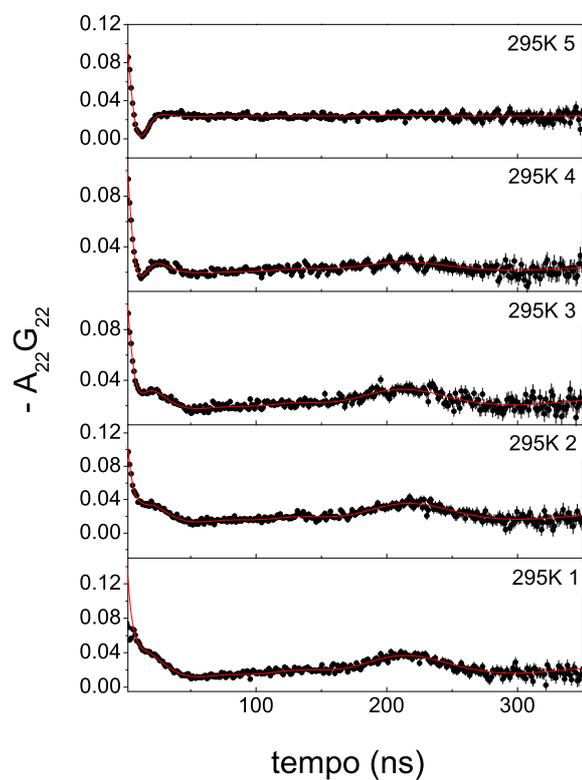


Figura 8.30: Espectros de CAP da amostra 9b.

A medida após o tratamento térmico a 1173 K em vácuo apresentou dois sítios:

F1 = 73% com $\nu_Q = 32.0(5)$ MHz.

F2 = 27% com $\nu_Q = 200(4)$ MHz.

A medida após o tratamento a 1073 K em Ar não apresentou a frequência do sítio do Zn, foi observado apenas uma fração F2 = 100% com $\nu_Q = 149(3)$ MHz e $\delta = 47\%$.

Amostra ZnO com 5% de Co

A amostra ZnO com 5% de Co foi obtida pelo método M1. Foram feitas medidas a 295 K após cada tratamentos térmico sem o tubo de quartzo (figura 8.31):

295 K 1 Pó após calcinação em mufla a 723 K.

295 K 2 Após tratamento térmico a 773 K por 4 h em ar.

295 K 3 Após tratamento térmico a 1073 K por 10 h em fluxo de N₂.

295 K 4 Após tratamento térmico a 1073 K por 10 h em vácuo.

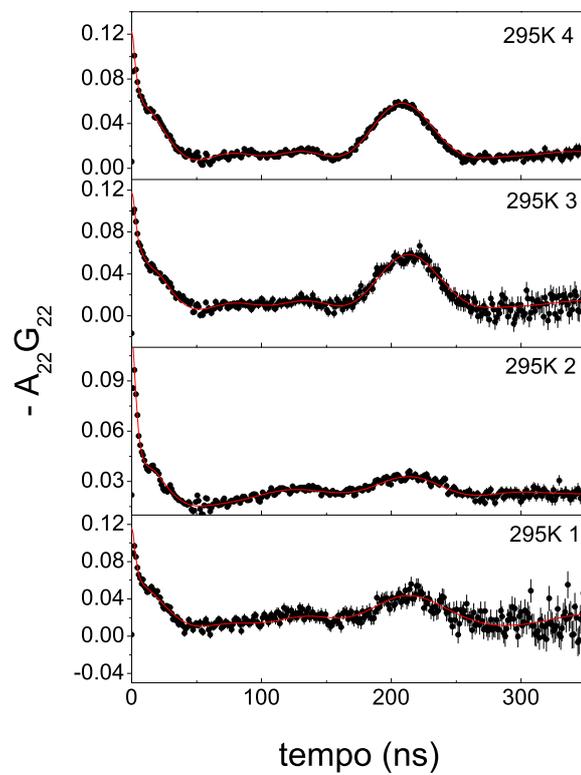


Figura 8.31: Espectros de CAP da amostra ZnO com 5% de Co.

Após os tratamentos térmicos, a medida 295 K 4 apresentou:

F1 = 45% com $\nu_Q = 31.1(5)$ MHz, $\eta = 0.13$ e $\delta = 4.7\%$.

F2 = 55% com $\nu_Q = 187(4)$ MHz, $\eta = 0$ e $\delta = 63\%$.

De maneira análoga, foram preparadas 4 amostras de ZnO com 5% de Co utilizando o procedimento descrito. A seguir são apresentados os espectros CAP das amostras a 300 K após os tratamentos térmicos realizados (figura 8.32).

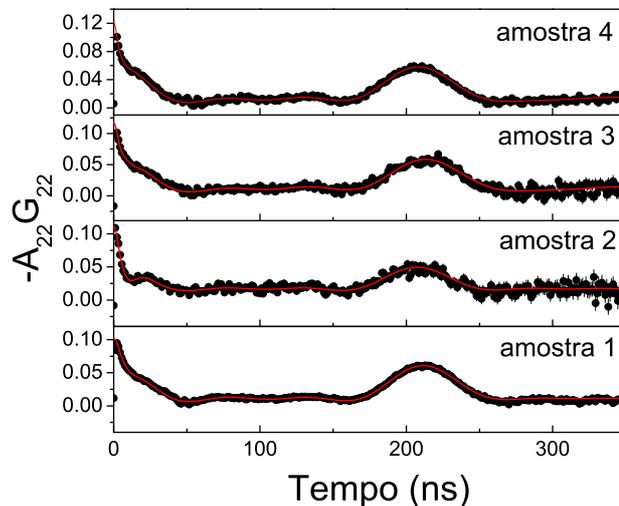


Figura 8.32: Espectros de CAP para amostras de ZnO com 5% de Co.

A amostra 1 apresentou dois sítios:

F1 = 58% com $\nu_Q = 31.6(5)$ MHz, $\eta = 0.07$ e $\delta = 4.1\%$.

F2 = 42% com $\nu_Q = 184(4)$ MHz, $\eta = 0$ e $\delta = 62\%$.

A amostra 2 apresentou dois sítios:

F1 = 35% com $\nu_Q = 32.4(5)$ MHz, $\eta = 0.11$ e $\delta = 4.0\%$.

F2 = 65% com $\nu_Q = 250(4)$ MHz, $\eta = 0$ e $\delta = 70\%$.

A amostra 3 apresentou dois sítios:

F1 = 50% com $\nu_Q = 32.2(5)$ MHz, $\eta = 0.12$ e $\delta = 4.0\%$.

F2 = 50% com $\nu_Q = 238(4)$ MHz, $\eta = 0$ e $\delta = 80\%$.

A amostra 4 apresentou dois sítios:

F1 = 52% com $\nu_Q = 31.4(5)$ MHz, $\eta = 0.13$ e $\delta = 5.0\%$.

F2 = 65% com $\nu_Q = 210(4)$ MHz, $\eta = 0$ e $\delta = 50\%$.

Amostra ZnO com 7% de Co

A amostra ZnO com 7% de Co foi obtida pelo método M2. Foram feitas medidas durante a difusão do ^{111}In até à temperatura de 1050 K. Após a difusão, foi feita uma medida a 295 K sem o tubo de quartzo, após um tratamento em vácuo a 1050 K por 10 h. Os espectros de CAP são mostrados na figura 8.33.

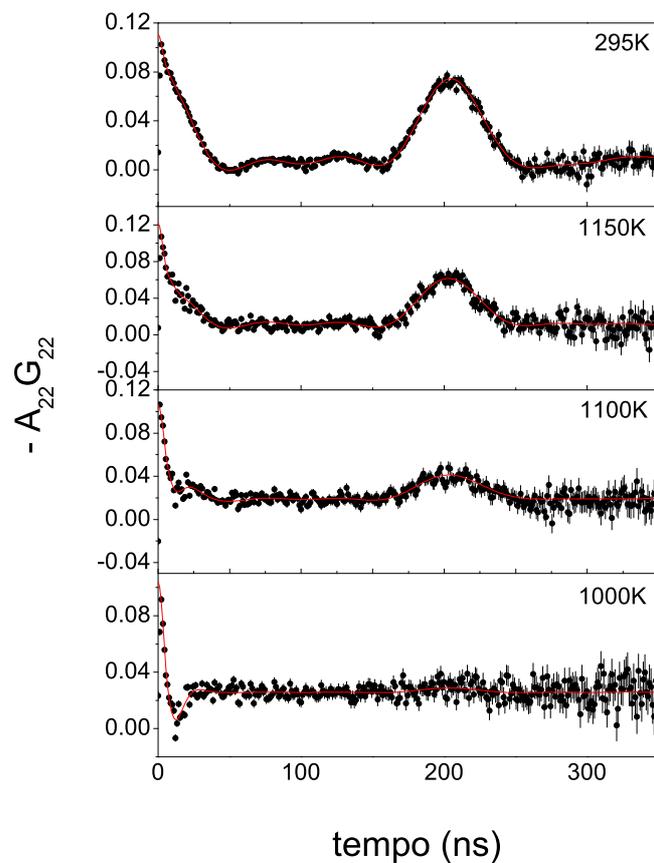


Figura 8.33: Espectros de CAP da amostra ZnO com 7% de Co.

Após a difusão a 1050 K, a medida da amostra a 295 K apresentou dois sítios:

F1 = 68% com $\nu_Q = 32.4(5)$ MHz, $\eta = 0.12$ e $\delta = 4.7\%$.

F2 = 22% com $\nu_Q = 165(4)$ MHz, $\eta = 0$ e $\delta = 84\%$.

Amostra ZnO com 9% de Co

A amostra ZnO com 9% de Co foi obtida pelo método M1. Foram feitas 2 medidas a 295 K, uma após tratamento térmico em fluxo de N_2 a 773 K por 10 h, e a outra, da amostra em pastilha após tratamento em vácuo a 1173 K por 12 h (figura 8.34).

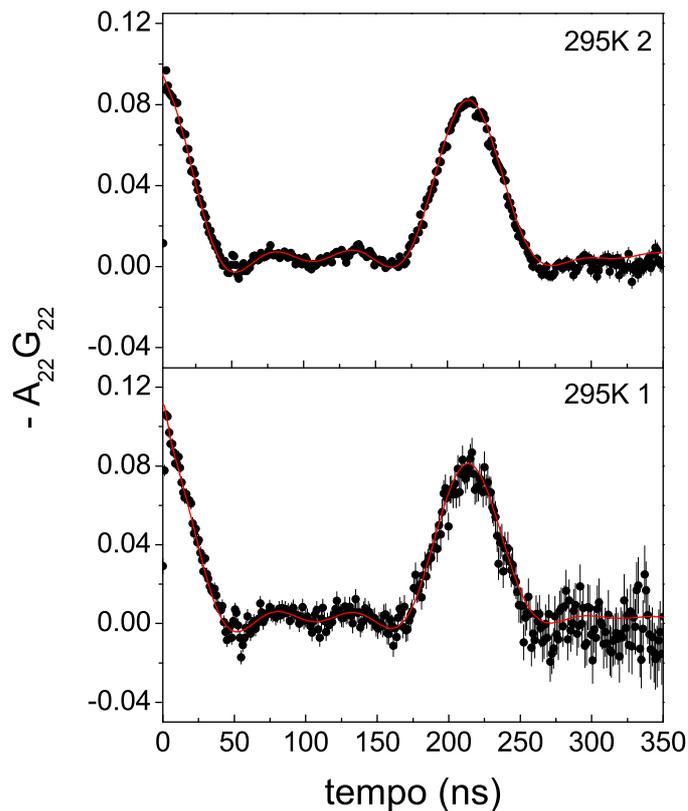


Figura 8.34: Espectros de CAP da amostra ZnO com 9% de Co.

Após os tratamentos térmicos, a amostra medida a 295 K 2 apresentou dois sítios:

F1 = 85% com $\nu_Q = 31.0(5)$ MHz, $\eta = 0.07$ e $\delta = 4\%$.

F2 = 15% com $\nu_Q = 141(4)$ MHz, $\eta = 0$ e $\delta = 100\%$.

Amostra ZnO com 10% de Co

A amostra ZnO com 10% de Co foi obtida pelo método M1. Foram feitas medidas a 295 K após o tratamento a 773 K e da amostra em forma de pastilha selada em tubo quartzo em vácuo. Após a difusão, foi feita uma medida a 295 K sem o tubo de quartzo (figura 8.35):

295 K 1 Pó após tratamento térmico a 773 K por 10 h em N_2 .

973 K Feita pastilha e tratamento térmico a 973 K selada em vácuo por 10 h.

1073 K Após tratamento térmico a 1073 K selada em vácuo por 10 h.

295 K 2 Medida a 295 K com amostra fora do tubo de quartzo.

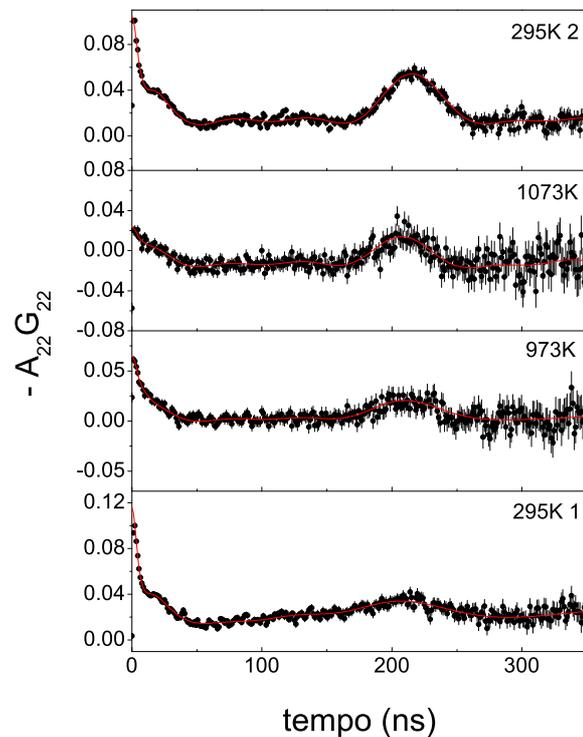


Figura 8.35: Espectros de CAP da amostra ZnO com 10% de Co.

Após os tratamentos térmicos, a amostra medida a 295 K apresentou dois sítios:

F1 = 36% com $\nu_Q = 30.9(5)$ MHz, $\eta = 0.09$ e $\delta = 3\%$.

F2 = 64% com $\nu_Q = 168(4)$ MHz, $\eta = 0.4$ e $\delta = 60\%$.

Amostra ZnO com 15% de Co

A amostra ZnO com 15% de Co foi obtida pelo método M2. Foi feito um primeiro tratamento térmico a 773 K em fluxo de N_2 e posteriormente a pastilha foi selada em vácuo em tubo de quartzo, e feito tratamento térmico a 1173 K por 10 h. Foi feita uma medida de CAP a 295 K após o tratamento da amostra sem o tubo (figura 8.36).

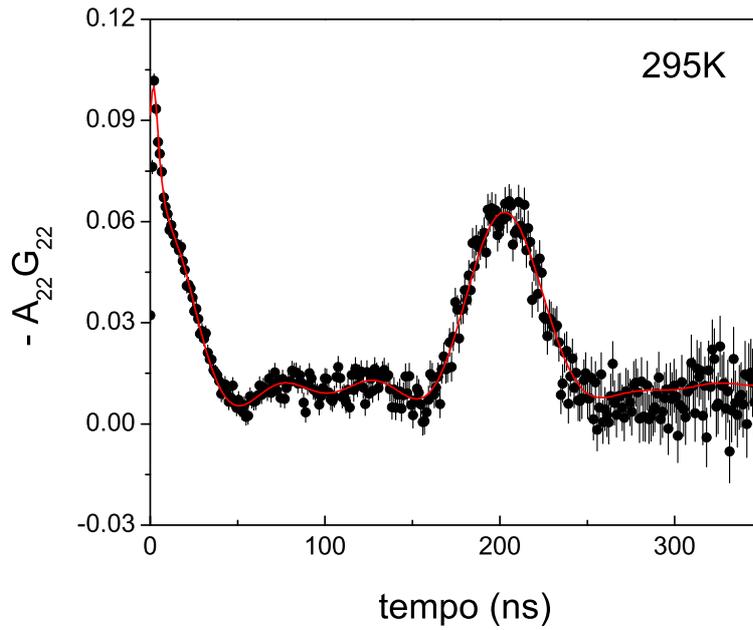


Figura 8.36: Espectros de CAP da amostra ZnO com 15% de Co.

Após os tratamentos térmicos, a amostra a 295 K apresentou dois sítios:

F1 = 60% com $\nu_Q = 33.1(5)$ MHz, $\eta = 0.08$ e $\delta = 4\%$.

F2 = 40% com $\nu_Q = 187(4)$ MHz, $\eta = 0.33$ e $\delta = 74\%$.

Amostra ZnO com 25% de Co

A amostra ZnO com 25% de Co foi obtida pelo método M1. Foi feita uma primeira medida após a preparação a 723 K, posteriormente, foi feita a pastilha do pó e partida em 2 fragmentos. Um deles foi selado em atmosfera de N_2 e feita medidas a 295 K após os tratamentos térmicos a 773 K por 10 h e 1173 K por 10 h amostras 295 K 2 e 295 K 3 respectivamente. O outro fragmento foi selado em vácuo e feito tratamento a 1173 K por 10 h e posteriormente repetido o mesmo tratamento, as amostras foram medidas a 295 K fora do tubo de quartzo, amostras 295 K 4 e 295 K 5 respectivamente (figura 8.37).

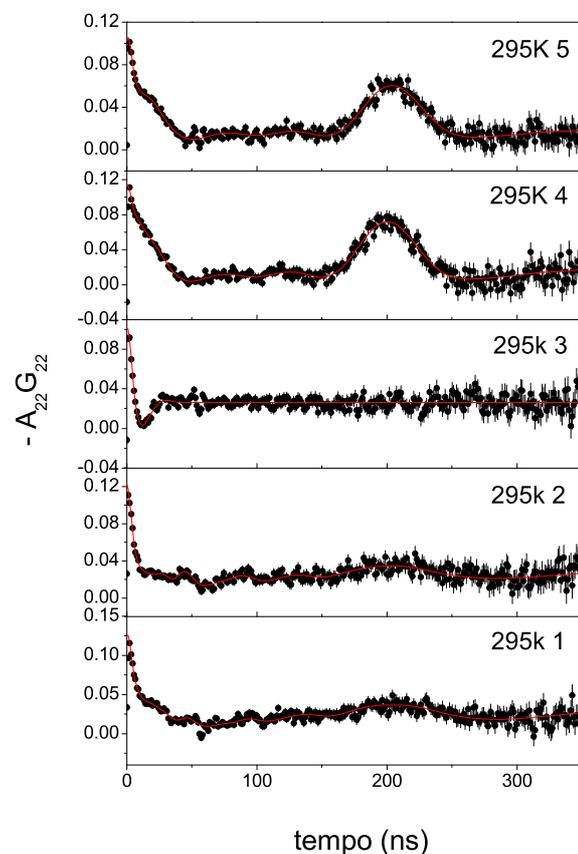


Figura 8.37: Espectros de CAP da amostra ZnO com 25% de Co.

Após os tratamentos térmicos, a amostra medida a 295 K apresentou dois sítios:

F1 = 53% com $\nu_Q = 32.6(5)$ MHz, $\eta = 0.11$ e $\delta = 5\%$.

F2 = 47% com $\nu_Q = 194(4)$ MHz, $\eta = 0.43$ e $\delta = 52\%$.

Amostra ZnO com 35% de Co

A amostra ZnO com 35% de Co foi obtida pelo método M1. A primeira medida 295 K 1 foi realizada após a calcinação em mufla a 723 K. O pó obtido foi compactado em forma de pastilha e dividido em 2 fragmentos, um deles, foi selado em vácuo e foram feitas medidas a 295 K após os tratamentos térmicos a 773 K por 10 h e 1173 K por 10 h, amostras 295 K 2 e 295 K 3 respectivamente (figura 8.38). O outro fragmento foi selado em atmosfera de N_2 a baixa pressão e feito um tratamento a 1173 K por 10 h, e posteriormente, foi repetido o mesmo tratamento térmico. As amostras foram medidas a 295 K fora do tubo de quartzo, amostras 295 K 3 e 295 K 4 respectivamente (figura 8.39).

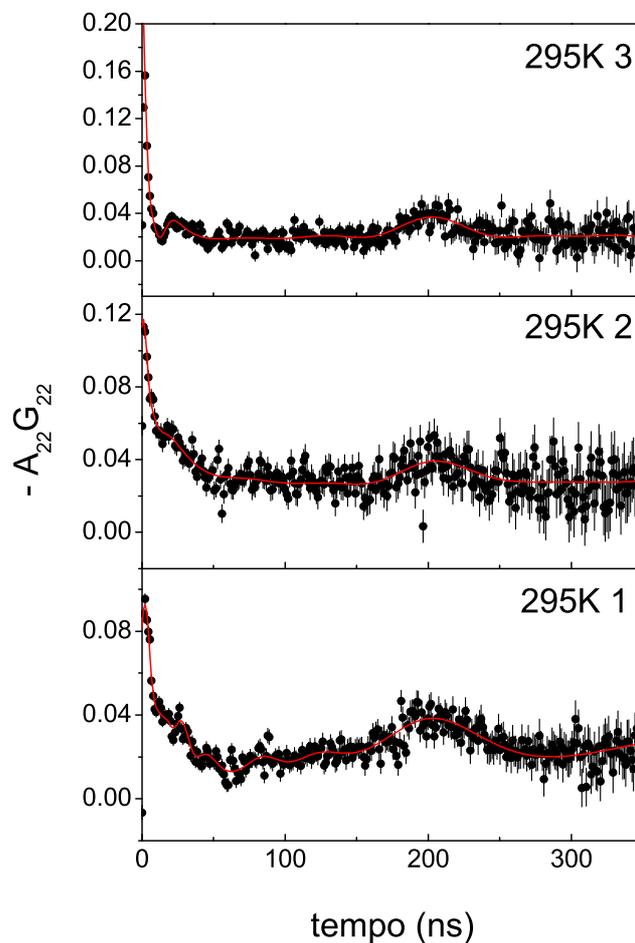


Figura 8.38: Espectros de CAP da amostra ZnO com 35% de Co selada em vácuo.

Após os tratamentos térmicos, a amostra 295 K 3 apresentou 2 sítios:

F1 = 10% com $\nu_Q = 32.4(5)$ MHz, $\eta = 0.1$ e $\delta = 8\%$.

F2 = 90% com $\nu_Q = 215(4)$ MHz, $\eta = 0$ e $\delta = 62\%$.

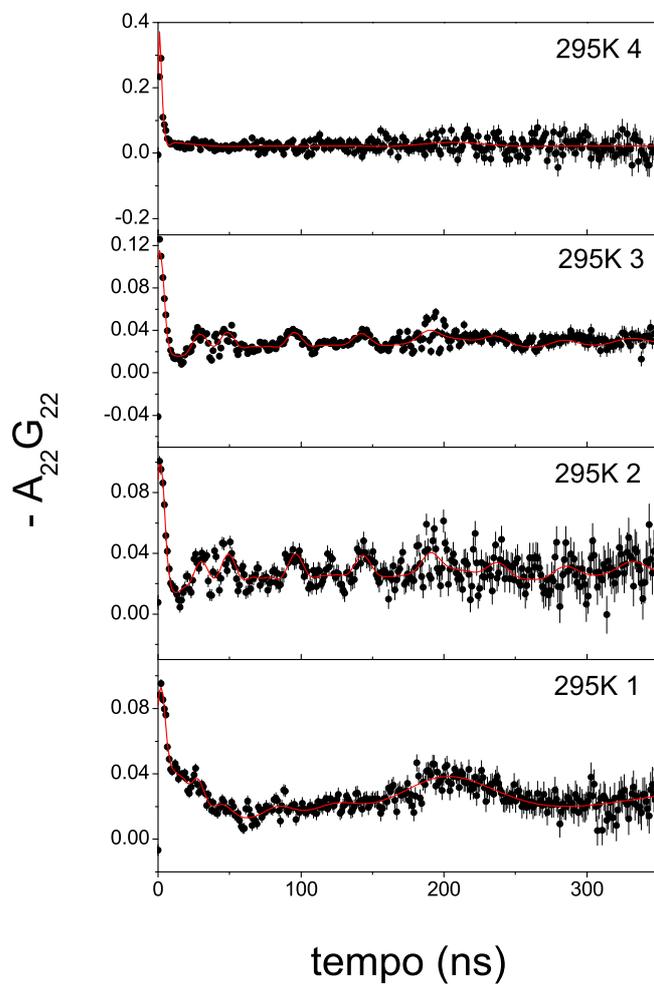


Figura 8.39: Espectros de CAP da amostra ZnO com 35% de Co selada em N₂.

Após os tratamentos térmicos, a amostra 295 K 2 apresentou 3 sítios:

F1 = 8% com $\nu_Q = 32.7(5)$ MHz, $\eta = 0.32$ e $\delta = 3\%$.

F2 = 72% com $\nu_Q = 215(4)$ MHz, $\eta = 0.16$ e $\delta = 24\%$.

F3 = 20% com $\nu_Q = 141(4)$ MHz, $\eta = 0$ e $\delta = 3\%$.

Capítulo 9

Discussão dos Resultados

No capítulo 8, foram apresentados os resultados experimentais referentes às amostras de ZnO e $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}$ sem nenhuma correlação entre eles. Nesse capítulo, os resultados serão discutidos e analisados em conjunto com o intuito de possibilitar uma compreensão e constatações importantes para o propósito do trabalho.

9.1 Medidas em ZnO

Nessa seção serão discutidos os resultados das técnicas de DRX, MEV e CAP para as amostras de ZnO confeccionadas neste trabalho.

9.1.1 Medidas de Difração de Raios X

Os resultados de DRX analisados pelo método Rietveld das figuras 8.1 e 8.2 mostram que o material obtido é o ZnO na fase wurtzita. A tabela 9.1 apresenta os parâmetros de rede **a** e **c** ajustados para o ZnO adquirido comercialmente, para o ZnO obtido pelo método sol-gel e os valores reportados na literatura [10].

Tabela 9.1: Parâmetros de rede do ZnO.

Parâmetros de rede do ZnO	Literatura	Comercial	Sol – Gel
a (Å)	3.2496(1)	3.247(5)	3.248(5)
c (Å)	5.2042(1)	5.205(5)	5.203(5)

9.1.2 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV mostradas nas figuras 8.5 e 8.9 mostram amostras diferentes de ZnO produzidas pelo método sol-gel. As amostras apresentam uma distribuição homogênea de partículas com dimensões da ordem de ~ 30 nm mesmo após o tratamento térmico a 773 K e 873 K para cada uma. A análise por EDS mostra que o ZnO produzido não apresenta contaminantes e possui uma distribuição homogênea de elementos químicos nas amostras. Para a amostra da figura 8.5 foi possível identificar uma pequena região que contém o elemento S, o que constata que após tratamento à temperatura de 773 K ainda existe material remanescente do processo sol-gel. Esse material é totalmente eliminado com tratamentos à temperaturas mais elevadas.

9.1.3 Medidas de CAP em ZnO

Nesse tópico, serão discutidos os resultados das medidas de CAP em ZnO. A primeira análise é referente à metodologia do processo de produção das amostras e a inserção do núcleo de prova para medidas de CAP.

O ZnO foi estudado com a técnica de CAP e os valores dos parâmetros hiperfinos são bem conhecidos da literatura. O trabalho de WITTHUHN, W. [47] menciona o valor aproximado para a frequência quadrupolar $\nu_Q \sim 33$ MHz no sítio do Zn utilizando o núcleo de prova ^{111}Cd . Posteriormente, no trabalho de AGNE, Th. et al. [48], foi determinado o valor de $\nu_Q = 31(2)$ MHz com $\eta = 0.2$ para ZnO com tratamento térmico a 527 K com uma fração de 25% dos átomos de prova incorporados de forma substitucional na rede. A figura 9.1 mostra os espectros de CAP das medidas realizadas à temperatura ambiente e as respectivas transformadas de Fourier após cada tratamento térmico realizado.

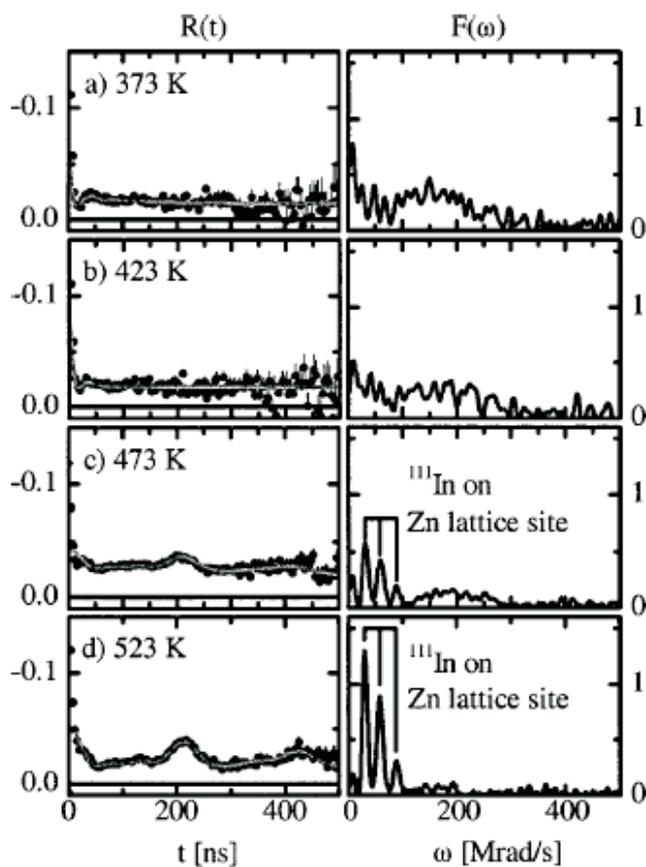


Figura 9.1: Espectros de CAP com respectivas transformadas de Fourier de ^{111}Cd em ZnO [48].

9.1.4 Medidas de CAP em ZnO comercial

Numa análise visual dos espectros de CAP do ZnO comercial mostrados na figura 8.19, é possível observar uma frequência bem definida a partir de 850 K o que indica que uma fração significativa dos núcleos de prova estão substitucionais ao sítio do Zn na rede e a característica dessa frequência se mantém até à temperatura de 1075 K.

A tabela 9.2 apresenta as medidas da ν_Q para as frações F1 e F2 para cada temperatura durante a difusão do ^{111}In em ZnO comercial. Os valores das frequências obtidas para o sítio F2 são muito distribuídas com valores de δ maiores que 0.6.

Tabela 9.2: Frações F1 e F2 durante a difusão do ^{111}In em ZnO comercial.

Temperatura (K)	F1 (%)	ν_Q (MHz)	F2 (%)	ν_Q (MHz)
800	10	33,0(5)	90	130(26)
850	53	31,8(5)	47	192(38)
950	55	31,1(5)	45	198(39)
1075	77	32,2(5)	23	110(22)

Após a retirada da amostra, foi detectada uma atividade baixa no tubo de quartzo, decorrente desse fato, as medidas foram prejudicadas no sentido da obtenção exata dos valores das frequências e das frações durante a difusão, pois parte das coincidências podem ser oriundas do ^{111}Cd na superfície do tubo de quartzo. Apesar disso, os resultados obtidos mostraram-se excelentes com a incorporação de 90% dos núcleos de prova no sítio do Zn (F1) na amostra medida em 295 K (sem o tubo de quartzo) com $\nu_Q = 31.8(5)$ MHz. A figura 9.2 mostra o gráfico da evolução das frações F1 e F2 durante o processo de difusão do ^{111}In .

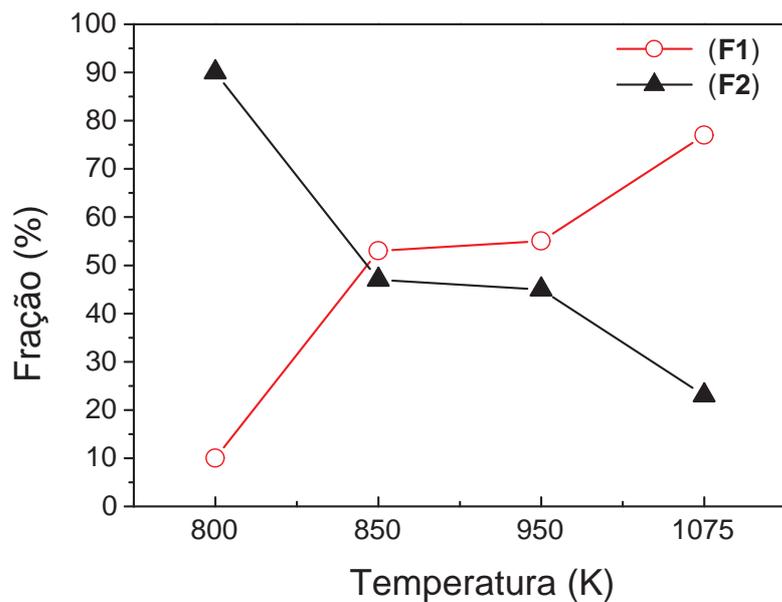


Figura 9.2: Frações F1 e F2 em função da temperatura.

9.1.5 Medidas de CAP em ZnO produzido pelo método sol-gel

A tabela 9.3 apresenta as amostras de ZnO com relação ao procedimento de inserção dos núcleos de prova (M1 ou M2), atmosfera utilizada durante o tratamento térmico e a temperatura máxima desse tratamento. Para cada uma são mostradas a fração F1 e ν_Q à temperatura ambiente após os tratamentos térmicos realizados.

Tabela 9.3: Procedimento de inserção do núcleo de prova para amostras de ZnO.

Amostra	Método	Atmosfera	Tratamento Térmico	F1%	ν_Q (Mhz)
1a	M1	Ambiente	1090 K	não	não
1b	M2	Ambiente	1100 K	13%	32.2(5)
2	M1	Ambiente	1473 K	não	não
3	M1	Ambiente	1073 K	não	não
4	M2	Vácuo	1150 K	89%	32.0(5)
5	M2	Vácuo	1150 K	98%	32.2(5)
6	M1	Vácuo	1173 K	65%	31.5(5)
7	M1	Argônio	1173 K	não	não
8.1	M2	Argônio	1073 K	não	não
8.2	M2	Vácuo	1073 K	65%	31.7(5)
9a	M2	Vácuo	1073 K	73%	32.0(5)
9b	M2	Argônio	1073 K	não	não

A partir da análise e comparação dos procedimentos utilizados nas amostras de ZnO, constata-se nas amostras com tratamento térmico em vácuo, foi observada a frequência característica do ^{111}Cd no sítio do Zn tanto pelo método M1 quanto o M2, porém, essa frequência não foi observada nos processos com as atmosferas de Argônio e ambiente. Entre as amostras produzidas pelo método sol-gel, o processo que se mostrou mais eficiente foi o da amostra 5 com o método M2 com $F1 = 98\%$.

Na tabela 9.3 é possível comparar o valor do frequência característica do ^{111}Cd no sítio do Zn das amostras onde ocorreu a difusão de forma substitucional. A figura 9.3 apresenta um gráfico das frequências do sítio do Zn e as respectivas amostras que apresentaram as mesmas. O valor médio para as 6 amostras é $\nu_Q = 31.9(3)$ MHz.

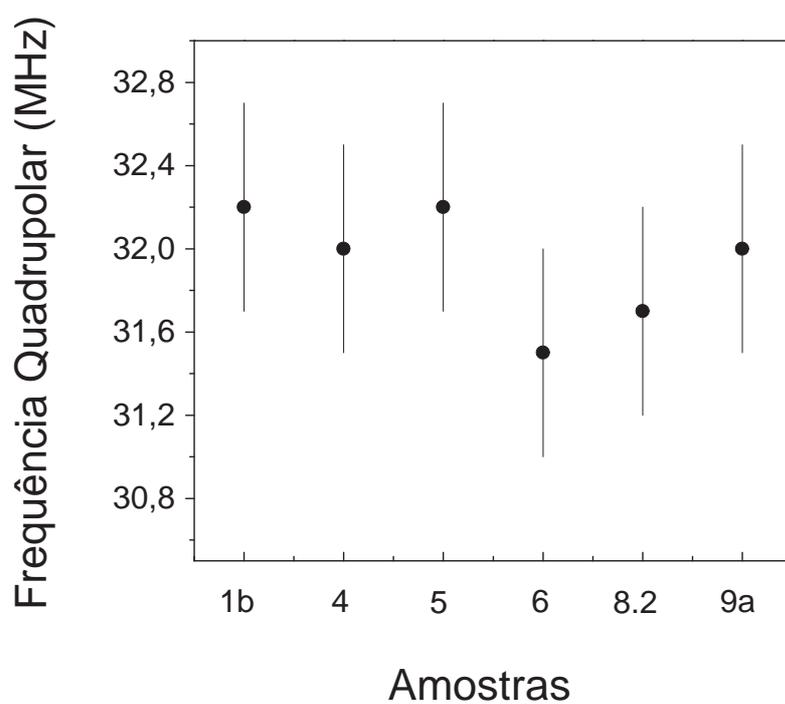


Figura 9.3: Frequências do sítio F1 e as respectivas amostras.

Outra constatação foi feita em relação aos diferentes ácidos utilizados para dissolver o Zn no processo de produção das amostras. A figura 9.4 mostra os espectros de CAP das amostras utilizando diferentes ácidos no processo sol-gel, com a finalidade de verificar se o tipo de ácido interfere no processo.

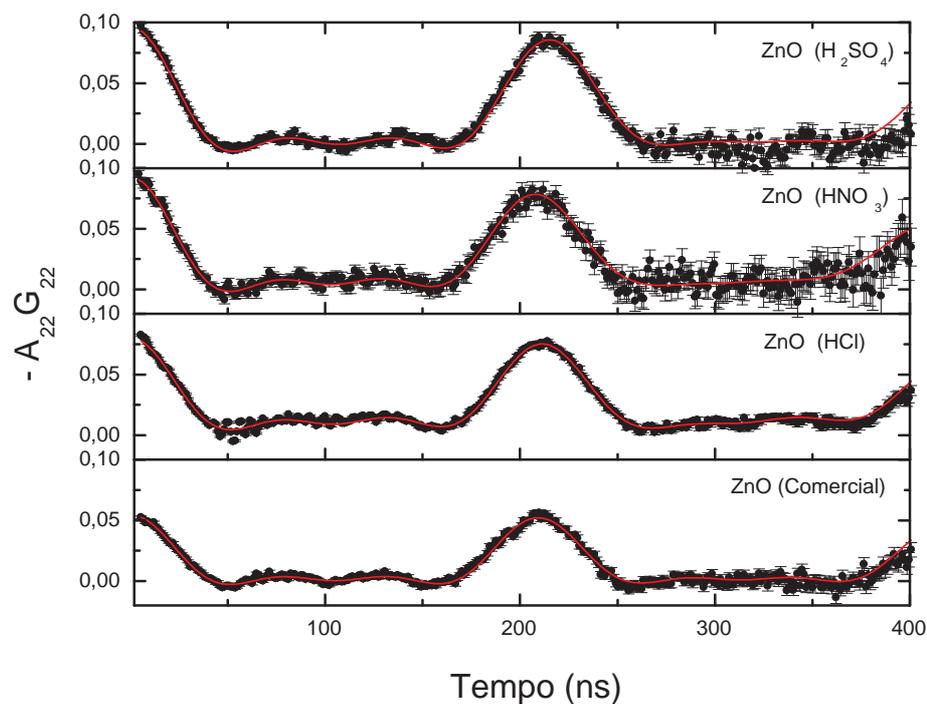


Figura 9.4: Espectros de CAP comparando amostras de ZnO produzidas com diferentes ácidos e o ZnO comercial.

Os espectros comprovam que é possível obter as amostras de ZnO com os ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico de acordo com as expectativas. Todas as amostras apresentam a frequência característica do sítio do Zn de ~ 32 MHz.

9.2 Medidas em $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}$

Nessa seção serão discutidos os resultados das técnicas de DRX, MEV e CAP das amostras de $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}$ confeccionadas nesse trabalho.

9.2.1 Medidas de Difração de Raios X

Os difratogramas analisados pelo método Rietveld das amostras de $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}$ mostram que os átomos de Co quando diluídos na rede de forma substitucional ao Zn não alteram de forma expressiva os parâmetros de rede do ZnO na fase wurtzita. A tabela 9.4 apresenta os parâmetros de rede **a** e **c** ajustados para o ZnO puro e impurificado com Co produzidos pelo método sol-gel.

Tabela 9.4: parâmetros de rede do ZnO

Concentração de Co	a (Å)	c (Å)
ZnO puro	3.248(5)	5.203(5)
7%Co	3.249(5)	5.119(5)
9%Co	3.247(5)	5.203(5)
10%Co	3.252(5)	5.204(5)
12%Co	3.251(5)	5.204(5)
15%Co	3.248(5)	5.202(5)
25%Co	3.249(5)	5.201(5)
35%Co	3.250(5)	5.206(5)

A partir da análise dos difratogramas da figura 8.3, é possível verificar uma única fase cristalina até concentrações de Co da ordem de 10%. Para concentrações a partir de 12% de Co onde uma fração muito pequena de Co_3O_4 (que possui estrutura cristalina cúbica tipo spinel) começa a aparecer e fica bem evidente na amostra com 35%.

Outra constatação importante é apresentada na figura 8.4, que compara os difratogramas de uma mesma amostra de ZnO impurificado com 25% de Co com um primeiro tratamento térmico a 773 K por 6 h e posteriormente um outro tratamento a 1173 K por 6 h. Comparando os difratogramas é possível perceber a redução da fase *spinel* do Co_3O_4 em relação a fase wurtzita de ZnO com o aumento da temperatura se sinterização.

9.2.2 Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV para todas as amostras de ZnO impurificado com Co produzidas pelo método sol-gel apresentaram uma distribuição homogênea de partículas com dimensões da ordem de nanômetros mesmo após a preparação que é bem visível na figura 7.11. A análise por EDS mostra que as amostras produzidas não apresentam contaminantes e possuem uma distribuição homogênea de elementos químicos nas amostras, pois os grãos analisados nas imagens apresentam átomos de Zn, O e Co. Também é possível constatar um aumento do tamanho dos grãos com após os tratamentos térmicos em temperaturas mais elevadas de acordo com as expectativas, isso pode ser observado de forma evidente comparando as imagens das figuras 8.11 e 8.12 feitas após as temperaturas de 723 K e 1173 K respectivamente.

9.2.3 Medidas de CAP em $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}$

Através da análise das amostras de ZnO , foi possível estabelecer um processo de inserção dos núcleos de prova para o $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}$. Após a obtenção do gel pelo método M1, é levado à mufla para a calcinação. O material obtido é triturado em pó e levado ao forno com atmosfera controlada de N_2 para evitar o processo de oxidação do ^{111}In , fato que prejudica a difusão no material. Na figura 9.5 é mostrada a curva estabelecida para a obtenção das amostras de $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}$.

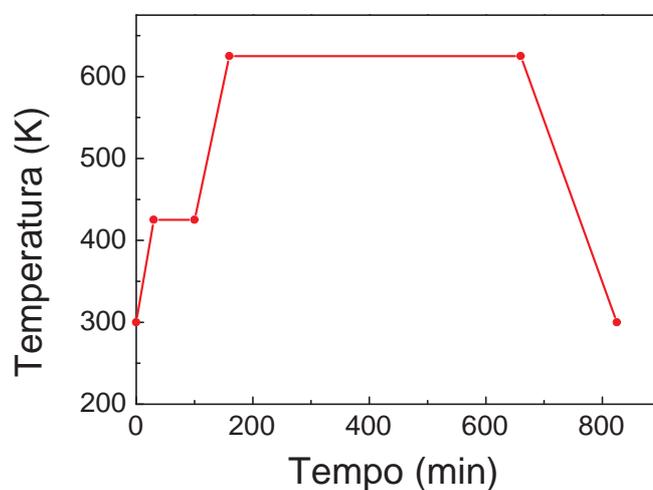


Figura 9.5: Curva da temperatura em função do tempo durante o processo de calcinação em mufla.

Os resultados das amostras de ZnO impurificado com diferentes concentrações de Co. Os resultados para as frequências ajustadas para 4 amostras de ZnO impurificado com 5% de Co são apresentados na tabela 9.5.

Tabela 9.5: Valores de ν_Q para os sítios F1 e F2 para o ZnO com 5% Co

ZnO + 5%Co		F1		F2	
Amostra	(%)	$\nu_Q(MHz)$	(%)	$\nu_Q(MHz)$	
1	58	31.6(5)	42	184(4)	
2	35	32,4(5)	65	250(4)	
3	50	32,2(5)	50	238(4)	
4	52	31.4(5)	48	210(4)	

As amostras foram produzidas utilizando a mesma metodologia, porém os resultados apresentam flutuações perceptíveis na frequência do sítio do Zn, onde o valor médio para ν_Q é 31,9(3) MHz. Na figura 9.6 é possível visualizar os valores experimentais para ν_Q do sítio F1.

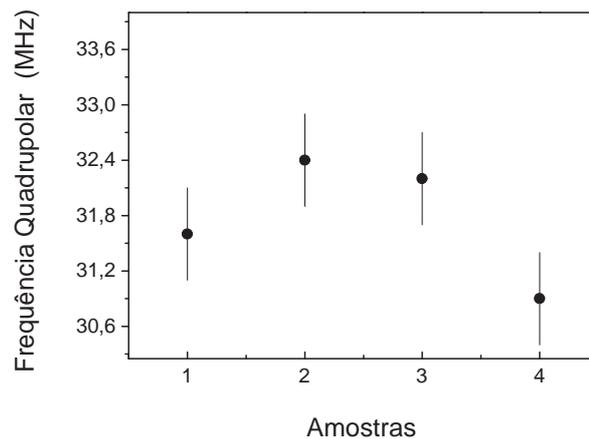


Figura 9.6: Valores de ν_Q para as amostras de ZnO impurificado com 5% de Co.

Na tabela 9.6, é possível comparar as diversas amostras de ZnO com concentrações de Co até 25%. Para cada amostra são mostradas a fração F1 e as medidas correspondentes de ν_Q (medido à temperatura ambiente após os tratamentos térmicos realizados), como também os parâmetros de assimetria e atenuação η_1 e δ_1 respectivamente. Da mesma forma são apresentados os valores desses parâmetros para a Fração F2.

Tabela 9.6: Valores de ν_Q , η e δ para as amostras de $Zn_{(1-x)}Co_{(x)}O$ com concentrações X (%) de até 25%.

X (%)	Sítio 1				Sítio 2			
	F1(%)	ν_{Q1} (MHz)	η_1	δ_1 (%)	F2(%)	ν_{Q2} (MHz)	η_2	δ_2 (%)
5	45	31.1(5)	0.13	4.7	55	187(10)	0	63
7	68	32,4(5)	0.12	4.7	22	165(10)	0	84
9	85	31.0(5)	0.7	4	15	141(10)	0	100
10	36	30.9(5)	0.9	3	64	168(10)	0.40	60
15	60	33.1(5)	0.8	4	40	187(10)	0.33	74
25	53	32,6(5)	0.11	5	47	194(10)	0.43	52

A figura 9.7 apresenta as frequências do sítio do Zn e as respectivas amostras com a concentração de Co em % que apresentaram as mesmas. Os resultados experimentais não apresentaram todos os mesmos valores, a maior diferença entre os resultados obtidos é $\sim 7\%$. Os valores obtidos para a frequência correspondente ao sítio F1 apresentam valores acima e abaixo do valor médio obtido para o ZnO puro que é de 31.9(3) MHz.

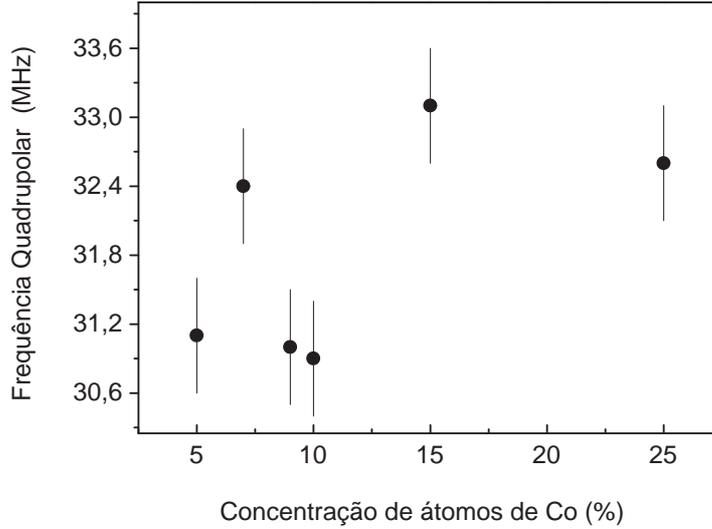


Figura 9.7: Valores de ν_Q observadas no sítio do Zn para amostras de ZnO com impurezas de Co.

A análise dos resultados das amostras com concentrações de até 25% de Co mostram a presença de apenas dois sítios, o F1 e F2. Os valores da porcentagem de F1 obtidos apresentam grande variação e não possuem um comportamento bem definido. Este fato está relacionado com a difusão do ^{111}In no material e não com a qualidade da amostra em si. Durante o trabalho, foi constatado que vários fatores podem influenciar nesse processo, como o volume da amostra, temperatura de tratamento térmico, qualidade do vácuo quando selada em tubo de quartzo, entre outros. Nesse caso, seria necessário um estudo específico para a compreensão da difusão do ^{111}In no ZnO, que não é o objetivo desse trabalho.

A amostra com 35% de Co após a calcinação em mufla apresentou também apenas os sítios F1 e F2, mas após o tratamento térmico a 773 K em fluxo de N_2 foi observada uma nova frequência F3 = 20% com $\nu_Q = 141(6)$ MHz, $\eta = 0$, $\delta = 3\%$. Os valores obtidos para F3 apontam a presença de uma fase de óxido de cobalto (Co_3O_4) na amostra, que é relatado na literatura no trabalho de INGLOT, Z. e WEGNER, D. [49] onde foi feita a medida de ν_Q para o ^{111}Cd e Co_3O_4 com valor de 146 MHz. Esse resultado concorda com os limites de solubilidade do Co em ZnO da literatura de $\sim 30\%$. Um detalhe importante

é que essa frequência não foi observada na amostra após a obtenção do óxido. Porém, a mesma amostra com tratamento térmico em vácuo não apresentou a frequência do Co_3O_4 o que mostra que a atmosfera é importante no que diz respeito a solubilidade do Co no ZnO.

Quando o ^{111}In substitui o Zn na rede, ele fica no centro de um tetraedro formado pelos átomos de O exemplificado na figura 9.8. Como a interação quadrupolar elétrica varia proporcionalmente a $1/r^3$, a maior contribuição para a frequência observada nos sítios substitucionais vem destes átomos de O. Os átomos localizados nas segundas e terceiras vizinhanças terão menor influência nessa interação. O fato de se observar praticamente a mesma frequência nas amostras de ZnO puro e impurificado com Co, vem do fato que tanto os íons de Zn quanto os de Co estarem mais distantes, possuem mesma valência e raios atômicos similares.

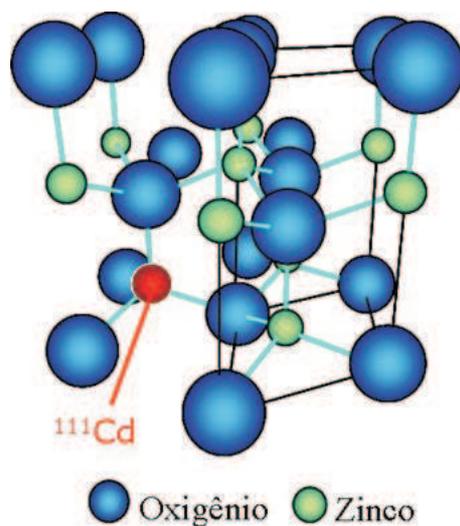


Figura 9.8: núcleo de prova ^{111}Cd no sítio do Zn.

A partir da constatação de flutuações consideráveis tanto para as medidas de ZnO quanto para as de ZnO com 5% de Co, concluí-se que seriam necessárias várias medidas para cada concentração de Co para a partir da média dos resultados obter um comportamento de ν_Q em função dessa concentração que seja confiável, o que demandaria um período muito longo de medidas e não cabe no escopo desse trabalho.

9.2.4 Medidas de CAP em $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}$ com campo magnético aplicado

Até esse momento, os resultados mostram que apesar do Co possuir um momento magnético, não foi observada nenhuma frequência magnética nas amostras, mesmo nas medidas de CAP com concentração de 35%.

Para comprovar que os átomos de Co na rede no sítio do Zn possuem momento magnético, foi feito um aparato simples na tentativa de observar interação magnética. Para isso, foram preparadas amostras de ZnO dopadas com 7% e 25% de Co as quais, foram submetidas a um campo magnético. A amostra é colocada no centro de um suporte feito por duas pequenas chapas de alumínio onde nas extremidades foram colocados pequenos ímãs de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ que gera um campo de aproximadamente 0.2 T na amostra. O aparato é exemplificado na figura 9.9. As medidas foram efetuadas a 295 K e a 77 K (imersa em Nitrogênio líquido).

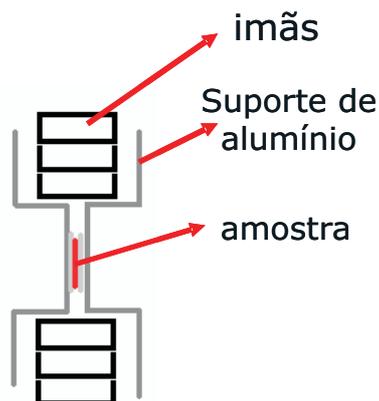


Figura 9.9: Figura esquemática do suporte com ímãs para medidas de CAP com campo magnético aplicado.

A amostra ZnO com 7% de Co foi obtida pelo método M1. Após a calcinação foi feita pastilha e selada em vácuo para a difusão do ^{111}In a 1050 K. Após a difusão foi feita uma medida a 295 K e uma outra medida com campo aplicado (295 K_m). A amostra foi novamente medida a 77 K e em seguida foi feita uma outra medida com campo aplicado (77 K_m). Os espectros de CAP são apresentados na figura 9.10.

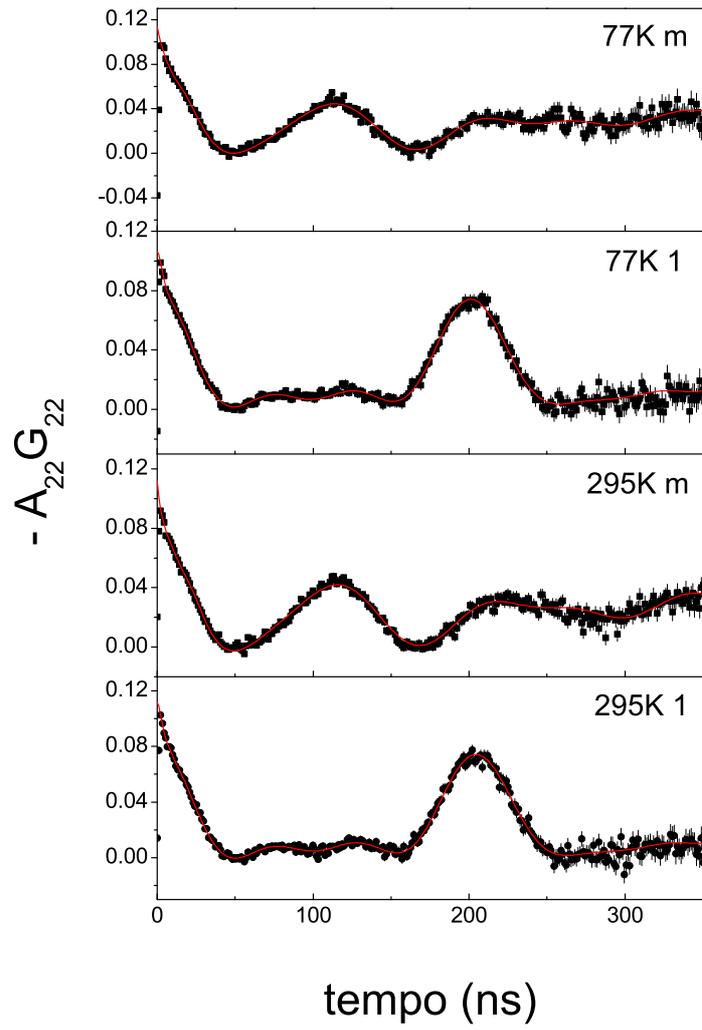


Figura 9.10: Espectros de CAP da amostra ZnO com 7% de Co.

Os valores dos parâmetros ajustados para a amostra de ZnO impurificado com 7% de Co são mostrados na tabela 9.7.

Tabela 9.7: Valores de F1, ν_{Q1} , ν_{M1} , η_1 e δ_1 para a amostra de ZnO impurificado com 7% de Co.

Amostra	Sítio 1				
	F1(%)	ν_{Q1} (MHz)	ν_{M1} (MHz)	η_1	δ_1 (%)
295 K 1	68	32.4(5)	-	0.12	4.7
295 K _m	70	32,5(5)	1.7(2)	0.20	4.7
77 K 1	70	33.0(5)	-	0.12	4.5
77 K _m	75	33.0(5)	1.8(2)	0.22	5.3

De forma análoga, a amostra ZnO com 25% de Co foi obtida pelo método M1. Após a calcinação foi feita pastilha e selada em vácuo para a difusão do ^{111}In a 1050 K. Após a difusão foi feita uma medida a 295 K e uma outra medida com campo aplicado (295 K_m). Foi feita também uma medida a 77 K e em seguida outra medida com campo aplicado (77 K_m). Porém, nessa amostra o campo magnético aplicado foi de 0.1 T. Os espectros de CAP são apresentados na figura 9.11 e os valores dos parâmetros ajustados estão na tabela 9.8.

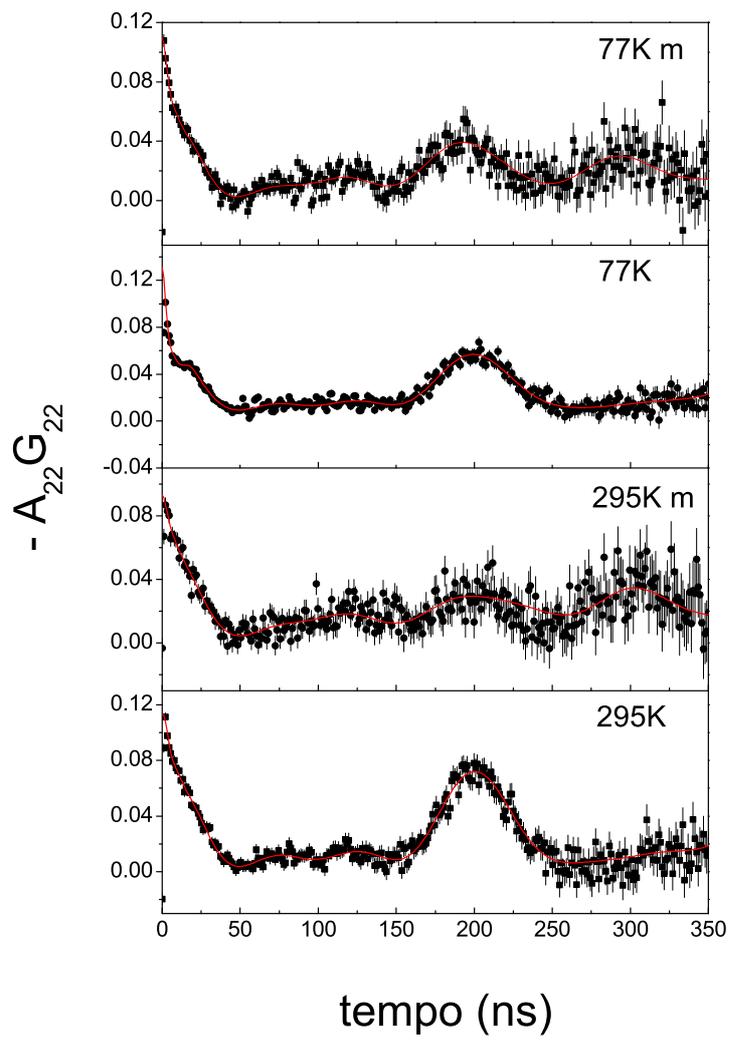


Figura 9.11: Espectros de CAP da amostra ZnO com 25% de Co.

Tabela 9.8: Valores de $F1$, ν_Q , ν_{M1} , η e δ para a amostra de ZnO impurificado com 25% de Co.

Amostra	Sítio 1				
	F1(%)	ν_{Q1} (MHz)	ν_{M1} (MHz)	η_1	δ_1 (%)
295 K	61	32.6(5)	-	0	5.9
295 K _m	65	32,8(5)	0.8(2)	0	4.8
77 K	57	33.4(5)	-	0	7
77 K _m	55	34.0(5)	0.7(2)	0	7

As medidas de CAP das amostras de ZnO dopadas com 7% e 25% de Co com um campo magnético aplicado, apresentaram comportamento paramagnético conforme esperado. A orientação dos momentos magnéticos dos íons de Co na rede criaram um campo hiperfino local perceptível aos núcleos de prova, o que não aconteceria sem os átomos de Co pois a intensidade do campo aplicado não tem intensidade para causar o alinhamento do momento nuclear do ^{111}Cd .

As medidas com campo aplicado na amostra com 7% de Co para ν_M são 1.7(2) MHz e 1.8(2) MHz nas temperaturas de 295 K e 77 K respectivamente, que mostra que o campo hiperfino não sofreu variação considerável nessa faixa de temperatura. De forma semelhante esse comportamento foi verificado na amostra com 25% de Co. Apesar de alta concentração de Co (25%) o alinhamento dos momentos magnéticos só foi possível mediante a aplicação de um campo magnético externo.

9.2.5 Ferromagnetismo em ZnO impurificado com Co

Durante o trabalho, foram produzidas amostras com o objetivo de verificar algum comportamento magnético. Entre elas, foi preparada uma amostra de ZnO impurificado com 10% de Co preparada pelo método M1. Após a calcinação em mufla, o pó foi levado ao forno de resistência a 723 K por 10 h e sequentemente, um novo tratamento em fluxo de N_2 a 773 K por 10 h. A amostra foi compactada em forma de pastilha fina com cerca de 0.5 mm de espessura e uma parte da amostra foi selada em tubo de quartzo para a difusão do ^{111}In a 1173 K por 12 h. Após a difusão, a amostra foi retirada do tubo de quartzo e colocada em um sistema para medidas de CAP a baixas temperaturas. Foram feitas de medidas de CAP a 295 K após a difusão, durante o resfriamento e novamente a 295 K depois do resfriamento.

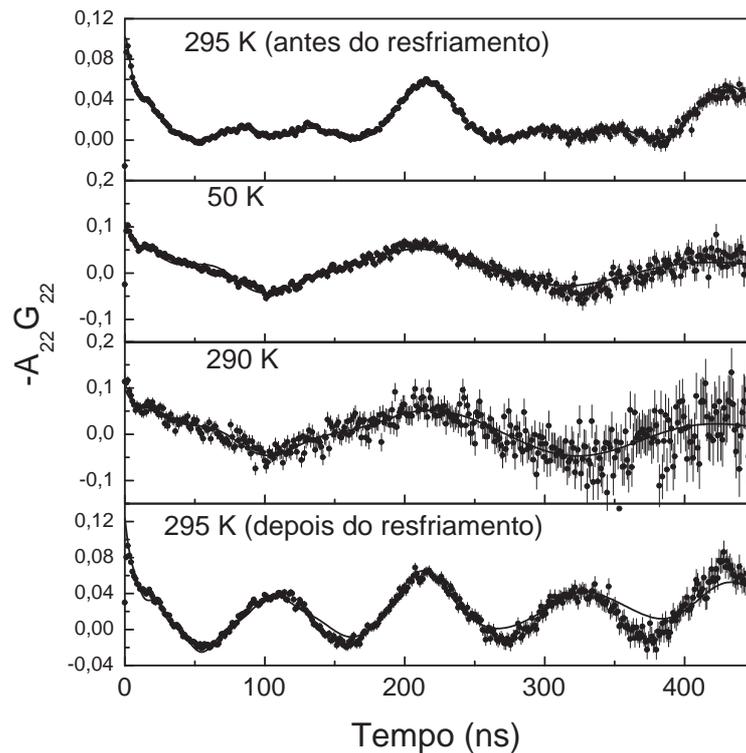


Figura 9.12: Espectros de CAP da amostra ZnO com 10% de Co.

A amostra medida a 295 K após a difusão do ^{111}In apresentou dos sítios:

F1 = 75% com $\nu_Q = 31.2(5)$ MHz, $\eta = 0$ e $\delta = 3\%$.

F2 = 25% com $\nu_Q = 151(4)$ MHz, $\eta = 0$ e $\delta = 60\%$.

As medidas a baixas temperaturas foram feitas de forma gradativa de 50 K até 295 K, na figura 9.12 são mostrados os espectros de CAP a 295 K após a difusão, à temperatura de 50 K, e 290 K e 295 K após o resfriamento. Na primeira medida a 50 K, a amostra apresentou ordenamento magnético espontâneo, e esse comportamento permaneceu praticamente invariável até a temperatura de 290 K e com variação brusca a 295 K. A figura 9.13 mostra o campo hiperfino magnético em função da temperatura para cada medida realizada.

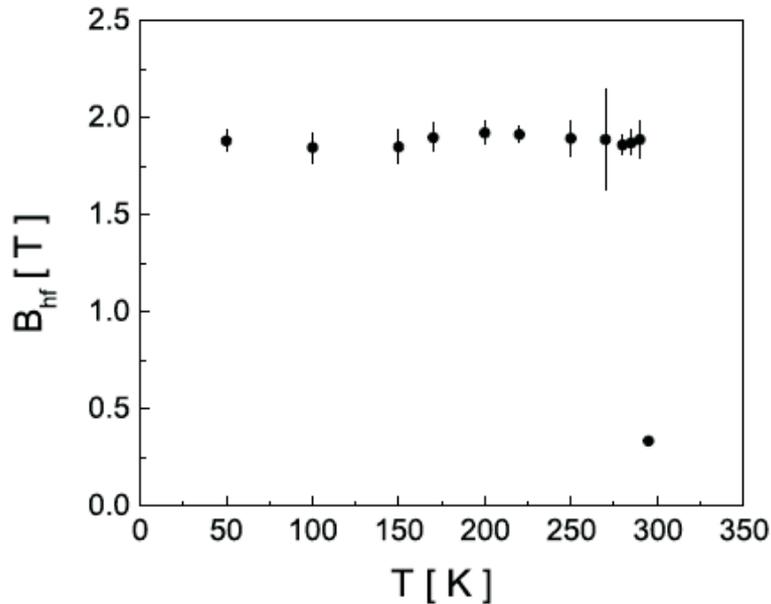


Figura 9.13: Espectros de CAP da amostra ZnO com 10% de Co

No intervalo de 50 K a 290 K o campo hiperfino magnético praticamente se manteve constante, $B_{\text{hf}} \sim 1.9$ T e a 295 K o B_{hf} apresenta ainda uma remanência com $B_{\text{hf}} = 0.337(5)$ T. Esse resultado inédito, pois indica grande possibilidade de transição magnética de primeira ordem que não havia sido observado nesse material.

Porém, na tentativa de reproduzir esse resultado, foi feita a difusão do ^{111}In na mesma amostra. Porém, as medidas de CAP à temperatura ambiente, e a 77 K apresentaram a frequência ν_Q característica de ~ 32 MHz mas não foi observada a frequência magnética ν_M .

9.2.6 Amostra de $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}$

Além da proposta do trabalho, foi preparada um amostra de ZnO impurificada com 5% de Co e 5% de Mn utilizando a metodologia desenvolvida. A amostra foi preparada pelo método M1. Após a calcinação, foi feita uma pastilha do pós e selada em vácuo para a realização de tratamento térmico a 1050 K. Após o tratamento, a amostra foi retirada do tubo de quartzo e foram feitas medidas de CAP a 295 K e 77 K. Os espectros de CAP são mostrados na figura 9.14.

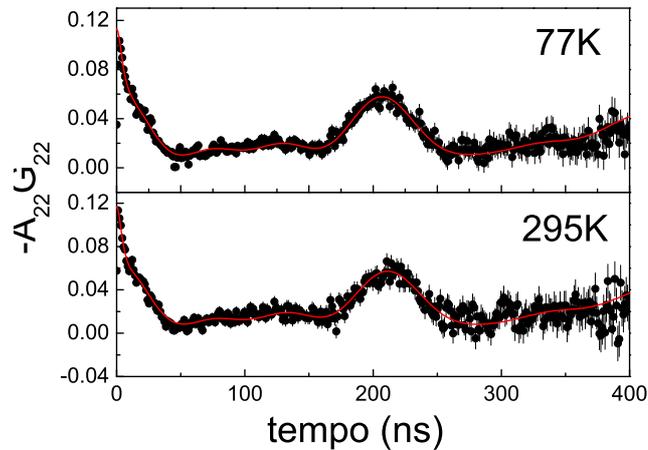


Figura 9.14: Espectros de CAP da amostra $\text{Zn}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}$.

A medida a 295 K apresentou dois sítios:

F1 = 45% com $\nu_Q = 31.2(5)$ MHz, $\eta = 0.2$ e $\delta = 6\%$.

F2 = 55% com $\nu_Q = 120(4)$ MHz, $\eta = 0.49$ e $\delta = 100\%$.

A medida a 77 K apresentou dois sítios:

F1 = 46% com $\nu_Q = 31.9(5)$ MHz, $\eta = 0.18$ e $\delta = 6\%$.

F2 = 54% com $\nu_Q = 112(4)$ MHz, $\eta = 0.45$ e $\delta = 100\%$.

Esse resultado é semelhante ao observado tanto para as amostras de ZnO quanto para as impurificadas com Co, que constata que os átomos de Mn estão inseridos de forma substitucional na rede e apresentam a mesma valência dos átomos de Zn e Co. A amostra não apresentou ordenamento magnético nas temperaturas de 295 K e 77 K.

Capítulo 10

Conclusões

O grande número de aplicações atuais e as novas perspectivas em materiais e dispositivos baseados em ZnO, têm gerado um grande interesse nos últimos anos no estudo desse material. No presente trabalho, foi desenvolvida uma metodologia de preparação de amostras de ZnO puro e impurificado com Co para a investigação de interações hiperfinas com a técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada. A metodologia desenvolvida possui dois pontos principais:

- A produção de amostras de ZnO e ZnO impurificado com Co pelo processo químico sol-gel.

No desenvolvimento da metodologia adequada para o propósito do trabalho foram realizadas diversas variações e testes. Uma vez determinado o processo, foram produzidas amostras de ZnO e ZnO impurificadas com diversas concentrações de Co com a finalidade de realizar um estudo sistemático com a técnica de CAP. Foi possível concluir o êxito o desenvolvimento da metodologia de preparação de amostras que mostrou-se adequada, evidenciado pela clareza dos resultados das caracterizações por Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura.

- A inserção dos núcleos de prova para medidas de CAP.

A inserção dos núcleos de prova foi possível com os dois métodos desenvolvidos. Pelo método **M1**, com a adição de $^{111}\text{InCl}_3$ durante o processo sol-gel, e pelo método

M2, com a adição do $^{111}\text{InCl}_3$ depois de obtida a pastilha da amostra. A vantagem do método M1 está menor temperatura de difusão com possibilidade de apresentar uma fração substitucional logo após a calcinação em mufla à 623 K, a desvantagem está na necessidade de manipular o material radioativo durante o processo. O método M2 apresentou difusão efetiva somente na faixa de 800 K, porém, foi possível a maior incorporação de núcleos substitucionais verificado nesse trabalho (amostra 5 com $F1 = 98\%$).

Os resultados obtidos para a frequência ν_Q no sítio do Zn estão de acordo com os reportados na literatura, porém, foi observada uma pequena flutuação dos resultados experimentais. Foi determinada a frequência ν_Q para as amostras de $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}$ em função da concentração de Co. Devido às flutuações dos resultados, não foi possível estabelecer um relação entre a concentração de impureza e a frequência.

Foi possível verificar uma influência da atmosfera na solubilidade do Co em ZnO. O resultado de CAP para a amostra com 35% de Co foi indica uma fase de Co_3O_4 com tratamento térmico em N_2 , que não foi observada na mesma amostra com tratamento térmico em vácuo. Essa evidência é reforçada pela medida de DRX na amostra de ZnO com 25% de Co, na qual apresenta a fase do Co_3O_4 em 500 °C, que é praticamente eliminada em 900 °C.

Com a aplicação de campo magnético externo durante as medidas de CAP para as amostras de ZnO com 7% e 25% de Co, foi verificada uma frequência magnética devido a orientação dos momentos dos íons de Co. Esse resultado constata que o material produzido é paramagnético.

Foi observado o comportamento ferromagnético à temperatura ambiente em apenas uma das amostras. O ZnO impurificado com 10% de Co apresentou um resultado que seria uma outra meta do trabalho, ele apresentou um ordenamento espontâneo dos átomos de Co que foi perceptível ao núcleo de prova. Os valores obtidos do B_{HF} em função da temperatura apontam para uma transição de primeira ordem que não havia sido observado até esse trabalho. Apesar do resultado interessante, não foi possível a reprodutibilidade desse comportamento, mesmo sendo feita a difusão do ^{111}In na mesma amostra posteriormente.

Para uma compreensão desse resultado, é necessário um maior estudo e das etapas do tratamento térmico e da influência da atmosfera durante o processo. Foi constatado, que as propriedades do material podem ser alteradas durante esse tratamento, e podem ser gerados os defeitos necessários para a obtenção, por exemplo, do comportamento ferromagnético na amostra $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}$. Foi observado, mesmo com altas concentrações de Co (maiores que 30%) diluídos de forma substitucional, que os momentos magnéticos não se orientam espontaneamente mesmo em temperaturas de cerca de 77 K, o que aponta os defeitos como responsáveis diretos pelo magnetismo nesses materiais. Outra possibilidade para esse comportamento, pode ser atribuído a um efeito superficial na amostra, uma vez que esse comportamento foi observado em filmes finos com espessura da ordem de nm.

A metodologia de preparação de amostras desenvolvida nesse trabalho, possui perspectivas futuras positivas. Ela permite a produção de amostras de ZnO com outras impurezas diluídas além do Co, o que gera uma grande possibilidade de estudo desses materiais.

Bibliografia

- [1] MERCURIO, M.E.; CARBONARI, A.W.; CORDEIRO, M.R.; SAXENA, R.N. Characterization of ZnO and Zn_{0.95}Co_{0.05}O prepared by sol-gel method using PAC spectroscopy. **Hyperfine Interactions**, v.178, Numbers 1-3, July, 2007.
- [2] MERCURIO, M.E.; CARBONARI, A.W.; CORDEIRO, M.R.; SAXENA, R.N.; D'AGOSTINO, L.Z. Local investigation of hyperfine interactions in pure and Co-doped ZnO. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2009, (in press).
- [3] BUM, C.W. The lattice-dimensions of zinc oxide. **Proc. Phys. Soc. London**, v.47, p.835, 1935.
- [4] WEINTRAUB, B.; CHANG, S.; SINGAMANENI, S.; HAN, W.H.; CHOI, J.C.; BAE, J.; KIRKHAM, M.; TSUKRUK, V.V.; DENG, Y. Density-controlled, Solution-based growth of ZnO nanorod arrays via layer-by-layer polymer thin films for enhanced field emission. **Nanotechnology**. v.19, p.435302, 2008.
- [5] MITZNER, K.D.; STERNHAGEN, J.; GALIPEAU, D.W. Development of a micro-machined hazardous gas sensor array **Sensors and Actuators B: Chemical** v.93, n.1-3, p.92-93, 2003.
- [6] BAYRAM, C.; TEHERANI F. H.; ROGERS, D.J.; RAZEGHI, M.; A hybrid green light-emitting diode comprised of n-ZnO/(InGaN/GaN) multi-quantum-wells/p-GaN. **Applied Physics Letters**, v.93, p.081111, 2008.
- [7] WANG Z.L.; SONG, J. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. **Science**, v.312. n.5771, p.242-246, 2006.

- [8] PEARTON S.J.; NORTON, D.P.; HEO ,Y.W.; TIEN, L.C.; IVILL, M.P.; LI, Y.; KANG, B.S.; REN, F.; KELLY J.; HEBARD, A.F. ZnO Spintronics and Nanowire Devices. *Journal of Electronic Materials*, v.35, n.5, p.862-868, 2006.
- [9] COSKUN, C.; LOOK, D.C.; FARLOW, G.C.; SIZELOVE J.R. Radiation hardness of ZnO at low temperatures. **Semicond. Sci. Technol.** v.19, p.752-754, 2004.
- [10] ÖZGÜR, Ü; ALIVOV, Y.I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M.A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S.J.; MORKOÇD, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics** , v.98, n.4, p.041301, 2005.
- [11] LIDE, D.R.(Ed.). **Handbook of Chemistry and Physics**. CRC Press, New York, 73.ed., CRC Press, 1992.
- [12] ALVER, U.; KILINÇ, T.; BACAKSIZ, E.; KÜÇÜKÖMEROĞLU, T.; NEZIR, S.; MUTLU, I.H.; ASLAN, F. Synthesis and characterization of spray pyrolysis Zinc Oxide microrods. **Thin Solid Films**, v.515, n.7-8, p.26, 2007.
- [13] SOUSA, V.C.; SEGADÃES, A.M.; MORELLI, M.R.; KIMINAMI, R.H.G.A. Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics. **International Journal of Inorganic Materials**, v.1, p. 235-241, 1999.
- [14] SUE, K.; KIMURA K.; ARAI, K. Hydrothermal synthesis of ZnO nanocrystals using microreactor. **Materials Letters**, v.58, n.25, p. 3229-3231, 2004.
- [15] PUYANÉ, R.; GUY, I.; METZ, R. High Performance Varistor Discs Obtained from Chemically Synthesized Doped Zinc Oxide Powder. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.13, n.1-3, p. 575-578, 1998.
- [16] MEDVEDKIN, G.A.; ISHIBASHI, T.; NISHI, T.; HAYATA, K.; HASEGAWA, Y.; SATO, K. Room Temperature Ferromagnetism in Novel Diluted Magnetic Semiconductor $Cd_{1-x}Mn_xGeP_2$. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v.39, n.10A, p.L949-L951, 2000.
- [17] OHNO, H.; MATSUKURA, F. A ferromagnetic III-V semiconductor:(Ga,Mn)As. **Solid state. Comm.**, v.117, p.179, 2001.

- [18] DIETL, T.; OHNO, H.; MATSUKURA, F.; CIBERT, J.; FERRAND, D. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. **Science** v.287, p.1019-1022, 2000.
- [19] SATO, K.; KATAYAMA-YOSHIDA H. First principles materials design for semiconductor spintronics. **Semicond. Sci. Technol.** v.17, p.367, 2002.
- [20] COEY, J. M. D.; VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C. B. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides, **Nature Materials** v.4, p.173-179, 2005.
- [21] STRAUMAL, B.B.; MAZILKIN, A.A.; PROTASOVA, S.G.; MYATIEV, A.A.; STRAUMAL P.B.; BARETZKY B. Increase of Co solubility with decreasing grain size in ZnO. **Acta Materialia**, v.56, n.20, p.6246-6256, 2008.
- [22] SCHAEGLER, T.A.; GANDHI, A.S.; SAITO, M.; RÜHLE, M.; GAMBINO, R.; LEVI, C.G. Extended solubility of CoO in ZnO and effects on magnetic properties. **Journal of Materials Research**, Vol. 21, n.3, p.791-801, 2006.
- [23] MANDAL, S.K.; DAS, A.K.; NATH, T.K.; KARMAKAR, D. Temperature dependence of solubility limits of transition metals (Co, Mn, Fe, and Ni) in ZnO. **Applied Physics Letters**, v.89, n.14, p.144105, 2006.
- [24] UEDA, K.; TABATA, H.; KAWAI, T.; Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. **Applied Physics Letters**, v.79, p.988-990, 2001.
- [25] BORGES, R.P.; PINTO, J.V.; SILVA, R.C.; GONÇALVES, A.P.; CRUZ, M.M.; GODINHO, M. Ferromagnetism in ZnO doped with Co by ion implantation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.316, n.2, p.e191-e194, 2007.
- [26] RODE, K.; ANANE, A.; MATTANA, R.; CONTOUR, J. P.; DURAND, O.; LEBOURGEOIS, R. Magnetic semiconductors based on cobalt substituted ZnO. **J. Appl. Phys.**, v.93, p.7676, 2003.
- [27] CAPDEVILA, X.G.; SEGARRA, M.; CALLEJA, A.; ARAGONÈS, L.; RUBI, D.; FONTCUBERTA, J. Reversible ferromagnetic switching in ZnO:(Co, Mn) powders. **Phys. Rev. B**, v.75, p.155322, 2007.

- [28] ABRAHAM, D.W.; FRANK, M.M.; GUHA S. Absence of magnetism in hafnium oxide films. **Applied Physics Letters**, v.87, p.252502, 2005.
- [29] OLIVEIRA, I.; GUIMARÃES, A. Interações Hiperfinas, **Revista Brasileira de Ensino de Física**. v.22, n.3, p.353-359, 2000.
- [30] KARLSSON, E.; MATHIAS, E.; SIEGBAHN, K.(Ed.) **Perturbed Angular Correlations**. Amsterdam, Horth-Holland, 1964.
- [31] SCHATS, G.; WEIDINGER, A.; GARDNER, J.; **Nuclear Condensed Matter Physics**. John Willey and Sons, Chichester, 1996.
- [32] RINNEBERG, H.H. Aplicação de Perturbed Angular Correlation of Chemistry and related Areas of Solid State Physics. **Atomic Energy Review**, v.17, p.2, 1979.
- [33] DUNWORTH, J. The aplicação of the method of coincidence counting to experiments in nuclear physics. **Rev. Sci. Instr.**, v.11, n.16, 1940.
- [34] HAMILTON, D.R. On directional correlations of successive quanta. **Phys. Rev.**, v.58, p.122-131, 1940.
- [35] GOERTZEL, G. Angular Correlation of gamma-rays. **Phys. Rev.**, v.70, p.897-909, 1946.
- [36] FRAUENFELDER, H. Influence of the atomic shell on nuclear angular correlations. **Phys. Rev.**, v.82, p.549-550, 1951.
- [37] ABRAGAM, A.; POUND R. Influence of electric and magnetic fields on angular correlations. **Phys. Rev.**, v.92, p.943-961, 1953.
- [38] CULLITY, B.D. **Elements of X-ray diffraction**. Addison-Wesley Pub. Co, 1956.
- [39] PEISER H.S.; ROOKSBY, H.P.; WILSON, A.J.C. **X-ray diffraction by polycrystalline materials**. London, Institute of Physics, 1955.

- [40] LUDWING, R. (Ed.) **Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis**. BERLIN, SPRINGER-VERLAG, 1998.
- [41] JUNQUEIRA, A.C. Estudo de interações hiperfinas em óxidos perovskitas do tipo $La(MT)O_3$ (MT=metais de transição Fe,Cr,Mn e Co). 2004. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [42] JONE, R.W. (Ed.) **Fundamental Principles of sol-gel technology**. The institute of metal, London, 1989.
- [43] REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. Jonh Wiley & Sons, 2.ed, New York, 1995
- [44] WICHERT, T. **Perturbed Angular Correlation Studies of defects. In:Identification of defects in semiconductors**. STAVOLA, M.K. (Ed.). Semiconductors and Semi-metals. v.51B, cap.6 , p.297-405, 1999.
- [45] RIETVELD, H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl. Crystallogr.**, v.65, p.2, 1969.
- [46] HUNTER, B.A.; HOWARD, C.J. A computer program for Rietveld analysis of x-ray an neutron power diffraction patterns. New Illawarr Road, Australian Nuclear Science and Tecnology Organization, P.27, 2000.
- [47] WITTHUHN, W. Electric Field Gradients in semiconducting alloys. **Hyperfine Interactions**, v.25, p.547-564, 1985.
- [48] AGNE, Th.; GUAN, Z.; LI, X. M.; WOLF, H.; WICHERT, TH.; NATTER, H.; HEMPELMANN R. Doping of the nanocrystalline semiconductor zinc oxide with the donor indium. **Applied Physics Letters**, v.83, n.6, p.1204, 2003.
- [49] INGLOT, Z.; WEGNER, D. Perturbed angular correlation measurements of ^{111}Cd in cobalt (11, In) oxide. **J. Phys.: Condens. Matter**. v.3, p.2137-2145, 1991.