

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Investigação de Interações Hiperfinas em $Zn_{1-x}MT_xO$,
onde $MT=(V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)$ pela Técnica
de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada

Moacir Ribeiro Cordeiro

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientador: *Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari*

SÃO PAULO

2012

Agradecimentos

Gostaria de agradecer muito a todos que de maneira direta ou indireta participaram na elaboração deste trabalho. Em especial, agradeço:

- a **Deus** sem o qual nada somos e nada podemos;
- ao **Dr. Artur Wilson Carbonari** pela orientação, direcionamento e oportunidade de realização deste trabalho;
- à **Roberta** por todo o amor, carinho e paciência durante a realização deste trabalho;
- à **Minha família** meu pai (Moacir), minha mãe (Clemildes) e minhas irmãs (Sabrina e Juliana) por todo o apoio, amor e carinho desde sempre;
- a todos os **Colegas do IPEN**, do Laboratório de Interações Hiperfinas, pelas discussões e por toda a colaboração durante estes anos de trabalho;
- aos **Doutores** Mestnik, Saxena e André por todas as discussões e sugestões;
- à **CAPES** pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho;
- ao **Dr. Ronaldo Mansano** (LSI-POLI) e aos **técnicos do LCT-POLI** pela prestatividade na confecção dos filmes finos e na caracterização das amostras utilizadas neste trabalho;

Moacir R. Cordeiro

Investigação de Interações Hiperfinas em $Zn_{1-x}MT_xO$, onde $MT=(V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)$ pela Técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada

Moacir Ribeiro Cordeiro

RESUMO

O presente trabalho realiza a investigação de interações hiperfinas em amostras de óxido de zinco dopado com metais de transição por meio da técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada (CAP), baseada em interações hiperfinas. Para a realização das medidas, utilizou-se núcleos de prova radioativos de $^{111}In \rightarrow ^{111}Cd$ que decaem através da cascata gama 171-245keV com nível intermediário de 245keV ($I = \frac{5}{2}^+$, $Q = 0.83b$, $T_{1/2} = 84.5ns$).

Inicialmente, amostras de óxido de zinco dopadas com diferentes metais de transição foram confeccionadas por meio de um processo sol-gel para a obtenção de amostras óxidas. Realizou-se, então, o processo de caracterização destas amostras por meio de diferentes técnicas (Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia EDS) onde se sucedeu a investigação de interações hiperfinas (por meio da técnica CAP) a fim de se obter maior compreensão a respeito das interações quadrupolares elétricas presentes nas amostras, bem como a possibilidade da existência de comportamento ferromagnético à temperatura ambiente, aspecto este que vem sendo intensamente investigado, e que é de elevado interesse no que diz respeito às futuras aplicações.

Os resultados obtidos foram analisados e discutidos em face dos modelos e das informações encontradas na literatura. As discussões foram realizadas em função das diferentes temperaturas de medida, tratamentos térmicos, tamanho das partículas, tipo e concentração de elementos dopantes, possibilitando uma discussão detalhada bem como a interpretação física dos resultados obtidos, apresentando-se as respectivas conclusões.

Investigation of Hyperfine Interactions in $Zn_{1-x}MT_xO$, where $MT=(V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)$ by means of Perturbed Angular $\gamma - \gamma$ Correlation Technique

Moacir Ribeiro Cordeiro

ABSTRACT

In the present work, a microscopic investigation of hyperfine interactions in zinc oxide samples doped with transition metals was carried out by means of Perturbed Angular $\gamma - \gamma$ Correlation technique (PAC), which is based on hyperfine interactions. This technique makes use of $^{111}In \rightarrow ^{111}Cd$ radioactive probe nuclei, which decay through the well known γ cascade 171-245keV with an intermediate level of 245keV ($I = \frac{5}{2}^+, Q = 0.83b, T_{1/2} = 84.5ns$).

First, zinc oxide samples doped with different transition metals were obtained by means of a sol-gel method for production of oxide samples. Then, samples were characterized by means of different techniques (X-Ray Diffraction, Scanning Electronic Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy), followed by the investigation of hyperfine interactions (using PAC technique), in order to increase the understanding concerning electric quadrupole interactions in these samples, as well as the possibility of obtaining ferromagnetic behavior at room temperature, which has been extensively investigated and is an aspect of high interest concerning future applications.

Results obtained from measurements were analyzed and compared with the information found in literature. Discussions were made as function of different measurement temperatures, annealing procedures, particle size, type and concentration of doping elements, making possible to produce a detailed discussion as well as the physical interpretation of the results obtained, presenting the respective conclusions.

Sumário

1	Introdução	1
2	Materiais Semicondutores Magnéticos Diluídos (DMS)	3
2.1	Panorama geral sobre aplicações tecnológicas de materiais semicondutores .	3
2.2	Breve histórico do desenvolvimento da tecnologia de materiais DMS	4
2.3	Óxido de Zinco	5
2.3.1	Propriedades estruturais	6
2.3.2	Dopagem	7
2.4	Teoria dos materiais DMS	8
2.4.1	O modelo de ferromagnetismo Zener	9
2.4.2	Cálculos Teóricos	10
2.4.3	Ferromagnetismo como propriedade intrínseca a filmes finos e nanopartículas de materiais óxidos	11
2.5	Técnicas de investigação de materiais semicondutores	12
2.5.1	Requisitos no estudo de materiais DMS	12
2.5.2	Técnicas nucleares com radioisótopos	13
3	Interações Hiperfinas	15
3.1	Interações hiperfinas em um átomo livre	15
3.2	Interação hiperfina magnética	16
3.3	Interação hiperfina elétrica	18
3.3.1	Análise quantitativa	18
3.3.2	Gradiente de Campo Elétrico	19
3.3.3	Desdobramento dos níveis nucleares	21

4	Correlação Angular Perturbada	23
4.1	Introdução	23
4.2	Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Não Perturbada	24
4.2.1	Alinhamento dos spins nucleares	24
4.3	Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada	27
4.3.1	Interação magnética	27
4.3.2	Interação elétrica	28
5	Metodologia Experimental	29
5.1	Aparato Experimental	30
5.1.1	Espectrômetro de Correlação Angular	30
5.1.2	Difratômetro de Raios-X	32
5.1.3	Microscópio Eletrônico de Varredura	33
5.1.4	Espectroscopia de Energia Dispersiva	34
5.2	Materiais e Processos	35
5.2.1	Núcleos de Prova	35
5.2.2	O processo sol-gel	36
5.3	Tratamento dos dados de CAP	38
5.4	Tratamentos Térmicos	40
6	Resultados Experimentais	42
6.1	Difratogramas de Raios-X	42
6.2	Espectros de Energia Dispersiva (EDS)	46
6.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
6.4	Medidas de Correlação Angular Perturbada	53
6.4.1	ZnO dopado com Níquel (5%)	53
6.4.2	ZnO dopado com Ferro (5%)	57
6.4.3	ZnO dopado com Vanádio (5%)	59
6.4.4	ZnO dopado com Cobre (5%)	60
6.4.5	ZnO dopado com Manganês (5%)	61
6.4.6	ZnO dopado com Cromo (5%)	63
6.4.7	ZnO dopado com Cobalto (5%) e Cobre (1%)	64

6.4.8	ZnO dopado com Manganês (5%) e Cobre (1%)	65
6.4.9	ZnO dopado com Cobalto (5%) e Lítio (5%)	67
6.4.10	ZnO dopado com Cobalto (5%) e Lítio (10%)	68
6.4.11	Compostos do tipo $Zn_xCo_{1-x}O$	69
6.4.12	Compostos do tipo $Zn_xMn_{1-x}O$	72
6.4.13	Compostos do tipo $Zn_xCu_{1-x}O$	73
6.4.14	Compostos do tipo $Zn_xFe_{1-x}O$	74
6.4.15	Filmes Finos de Óxido de Zinco	76
6.5	Determinação do tamanho médio das partículas	78
7	Discussão dos Resultados	80
7.1	ZnO dopado com Níquel (5%)	80
7.2	ZnO dopado com Ferro (5%)	83
7.3	ZnO dopado com Vanádio (5%)	85
7.4	ZnO dopado com Cobre (5%)	86
7.5	ZnO dopado com Manganês (5%)	87
7.6	ZnO dopado com Cromo (5%)	88
7.7	ZnO dopado com Cobalto (5%) e Cobre (1%)	90
7.8	ZnO dopado com Manganês (5%) e Cobre (1%)	92
7.9	ZnO dopado com Cobalto (5%) e Lítio (5%)	93
7.10	ZnO dopado com Cobalto (5%) e Lítio (10%)	93
7.11	Compostos do tipo $Zn_xCo_{1-x}O$	95
7.12	Compostos do tipo $Zn_xMn_{1-x}O$	99
7.13	Compostos do tipo $Zn_xCu_{1-x}O$	100
7.14	Compostos do tipo $Zn_xFe_{1-x}O$	101
7.15	Filmes Finos de Óxido de Zinco	102
7.16	Comportamento a baixas temperaturas	104
7.17	Semelhança entre espectros CAP puro e dopado	105
7.18	Impacto dos diferentes tratamentos térmicos nos espectros CAP	111
7.19	Compatibilidade dos resultados com o modelo de ferromagnetismo Zener	111
7.20	Influência do tamanho médio das partículas	112
7.21	Adequabilidade da técnica PAC para a investigação de materiais DMS	114

7.22 Aplicabilidade dos semicondutores óxidos como materiais promissores para a área de Spintrônica	115
8 Conclusões e Perspectivas	116

Capítulo 1

Introdução

Nas últimas décadas, têm-se observado um crescente interesse por parte do meio acadêmico no estudo das interações hiperfinas, baseadas na interação entre momentos nucleares e campos eletromagnéticos extranucleares. Interações desta natureza tornaram possível o surgimento de diversas técnicas de investigação microscópica de materiais, capazes de fornecer informações locais sobre a natureza química de defeitos e impurezas particulares, com sensibilidade a baixas concentrações de defeitos. Estas técnicas posteriormente encontraram terreno fértil em toda a área de física da matéria condensada, sendo extensivamente aplicadas no estudo de propriedades de materiais semicondutores, magnetismo em sólidos, defeitos em metais, etc. Dentre várias técnicas existentes, a técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada (CAP), que faz uso de núcleos radioativos que decaem através da emissão de uma cascata gama, vem encontrando grandes possibilidades de aplicação em diversos segmentos.

No contexto do desenvolvimento de novos materiais semicondutores, desde os primeiros trabalhos apontando a possibilidade de obtenção de comportamento ferromagnético [1] à temperatura ambiente para materiais semicondutores magnéticos diluídos (do inglês, DMS) [3], intensos esforços vêm sendo realizados no que diz respeito ao estudo das propriedades destes materiais. Nestes materiais, ocorre a substituição de um elemento regular da rede por um elemento extrínseco, usualmente um metal de transição. Estes materiais poderiam servir de base para a construção de toda uma nova classe de dispositivos eletrônicos, que fazendo uso do grau de liberdade de spin, poderiam estabelecer uma eletrônica de spin (Spintrônica) como uma tecnologia viável.

No presente trabalho, propõe-se a investigação de interações hiperfinas em compostos do tipo $Zn_{1-x}MT_xO$ onde $MT=(V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)$ fazendo-se uso da técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada. Assim, espera-se atingir uma melhor compreensão acerca das propriedades elétricas e magnéticas destes compostos, bem como dos impactos causados por diferentes detalhes envolvidos nos processos de confecção e tratamento destes materiais. É importante ressaltar, que a literatura dos materiais DMS encontra-se repleta de trabalhos muitas vezes contraditórios e inconclusivos, onde resultados de medidas macroscópicas não se encontram devidamente acompanhados de informações microscópicas sobre a natureza local dos fenômenos investigados, deixando dúvidas a respeito da real origem dos fenômenos observados. O presente trabalho busca, portanto, trazer mais informações a fim de que se possa contribuir para um melhor entendimento das possíveis potencialidades do óxido de zinco enquanto material DMS com características promissoras.

O presente trabalho, começa por apresentar algumas características principais envolvendo materiais DMS bem como um panorama geral de suas aplicações e um histórico acerca das técnicas que têm sido utilizadas para o estudo destes materiais. Em seguida, apresenta-se brevemente um pouco da teoria envolvendo interações hiperfinas. A partir destes conceitos, apresenta-se a técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada, seguida da descrição dos materiais e processos utilizados na confecção das amostras, bem como do aparato experimental utilizado para a realização das medidas CAP.

A partir da apresentação da metodologia experimental, se dá a etapa de caracterização das amostras por meio de diferentes técnicas utilizadas no presente trabalho (Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia EDS). Em seguida, é realizada a investigação das interações hiperfinas por meio da técnica CAP, onde os resultados obtidos são então apresentados e discutidos de maneira sistemática, sendo confrontados com os resultados da literatura, possibilitando a interpretação física das medidas experimentais. Finalmente, são apresentadas as conclusões do trabalho, ressaltando-se suas contribuições e apresentando as perspectivas para futuros trabalhos a serem realizados nesta mesma área.

Capítulo 2

Materiais Semicondutores

Magnéticos Diluídos (DMS)

2.1 Panorama geral sobre aplicações tecnológicas de materiais semicondutores

Diodos laser, supercondutores de alta temperatura, nanotubos de carbono e amplificadores de fibra ótica são apenas algumas das aplicações científicas e tecnológicas baseadas em materiais cristalinos nas últimas décadas. Tais aplicações de alta tecnologia demandam um controle altamente preciso das propriedades, concentrações de impurezas e densidade de defeitos cristalinos em volumes muito pequenos de material. Neste contexto, as tecnologias de *microchips* se encontram baseadas em materiais semicondutores monocristalinos de alta pureza e qualidade, cujas características dependem dos detalhes envolvidos em seu processo de fabricação.

O progresso na tecnologia de semicondutores tem sido guiado, nas últimas décadas, por duas linhas fundamentais: o desenvolvimento de novos materiais com características ópticas, elétricas e magnéticas únicas, e a redução do tamanho dos constituintes individuais de um componente integrado. Estes requisitos tem enfatizado a importância do entendimento e investigação acerca das propriedades dos materiais semicondutores, seus defeitos e impactos das técnicas comumente utilizadas em sua confecção.

Neste contexto envolvendo dispositivos semicondutores, a capacidade de se controlar externamente o comportamento magnético de certos materiais tem se mostrado altamente desejável sob os aspectos científico e tecnológico. Em dispositivos semicondutores, a condutividade pode ser controlada através da aplicação de um campo elétrico, porém a manipulação elétrica de propriedades magnéticas apresenta grandes perspectivas no que diz respeito à futuras aplicações.

Em virtude deste fato, recentemente têm-se observado intensos esforços no que diz respeito à investigação de ordenamento magnético em materiais semicondutores magnéticos diluídos (do inglês, DMS) [1], com foco nas possíveis propriedades de transporte de spin, as quais apresentam potencialidades no que diz respeito à síntese de novos dispositivos. Desde as primeiras observações envolvendo ferromagnetismo nestes materiais, investigações vem sendo feitas no sentido de fabricar novos dispositivos semicondutores que se beneficiem do grau de liberdade de spin a fim de se estabelecer uma eletrônica de spin (spintrônica) a semicondutores como uma tecnologia viável.

Assim, o desenvolvimento de materiais semicondutores magnéticos com temperaturas de ordenamento tecnologicamente viáveis [2], pode conduzir a uma nova classe de dispositivos e circuitos, como transistores e diodos de spin, memórias a semicondutor ultra-densas e não-voláteis, dispositivos lógicos, dispositivos de chaveamento ópticos ultra-rápidos, emissores ópticos com saída polarizada, etc.

2.2 Breve histórico do desenvolvimento da tecnologia de materiais DMS

Em 2000, Dietl realizou uma previsão teórica de que ZnO dopado com Mn assim como GaN apresentariam comportamento ferromagnético a temperatura ambiente [3] e consistiriam portanto em materiais convenientes para aplicações na área de Spintrônica. Posteriormente, um trabalho reportando ferromagnetismo em TiO_2 dopado com Co [4] fortaleceu a proposta de que óxidos dopados com Co e Mn consistem, de fato, em materiais DMS com grandes potencialidades. Cálculos teóricos feitos por Sato e Katayama-Yoshida [5] mostraram que ZnO dopado com vários metais de transição 3d como V, Cr, Fe, Co e Ni também poderiam apresentar ordenamento ferromagnético.

Os resultados destes estudos foram revistos por Prellier et. al. [6] que concluíram que filmes de ZnO dopados, de maneira geral, exibem ferromagnetismo acima da temperatura ambiente. Porém, alguns resultados da literatura revelaram contradições. Jung et. al. [7] realizaram medidas em filmes finos de $Zn_{1-x}Mn_xO$ crescidos em substratos de Al_2O_3 através da técnica laser MBE (Molecular Beam Epitaxy) encontrando um valor de T_C na faixa de 35-40K. Fukumura et. al. [8] encontraram comportamento spin-glass com forte acoplamento antiferromagnético em filmes do mesmo tipo. Em outro trabalho [9], Spaldin argumenta que não é possível obter ferromagnetismo apenas através da substituição de Mn ou Co no sítio de Zn, mas reforça conclusões anteriores que apontam para a necessidade da introdução de portadores de carga (buracos) para que haja a indução de comportamento ferromagnético nestes materiais. Uma vez que as propriedades magnéticas desses materiais dependam da presença de buracos na banda de valência, surge de maneira mais real a possibilidade de se influenciar o ordenamento magnético através da manipulação de luz ou de campos elétricos, os quais afetariam a concentração de portadores em estruturas semicondutoras.

As informações acima indicam que a ocorrência de ferromagnetismo em materiais DMS ainda não está completamente definida, de maneira que não há consenso claro a respeito das propriedades ferromagnéticas destes materiais. De maneira certa, pode-se apenas afirmar que o comportamento destes materiais tem se mostrado altamente sensível em relação aos detalhes envolvidos nos processos de confecção e posteriores tratamentos realizados. É propriamente neste contexto de definição das propriedades ferromagnéticas destes materiais que se encaixa o presente trabalho conforme será detalhado mais adiante. Revisões mais detalhadas podem ser encontradas nas referências [10], [11], [12].

2.3 Óxido de Zinco

Dentre os materiais DMS, o óxido de zinco (ZnO) se mostra relevante no contexto deste trabalho. As primeiras investigações envolvendo seus parâmetros de rede datam de 1935 e desde então muito tem sido feito a fim de se chegar a um maior conhecimento acerca de suas propriedades. O interesse no ZnO foi despertado a partir de suas perspectivas em aplicações optoeletrônicas devido ao seu largo band gap ($E_g \sim 3.4eV$ a 300K).

Muitas das aplicações de ZnO coincidem com as aplicações de GaN, outro semicondutor de gap largo muito utilizado para a confecção de dispositivos. Entretanto, o ZnO apresenta algumas vantagens em relação ao GaN como maior disponibilidade de materiais de alta qualidade e maior simplicidade envolvendo a tecnologia de crescimento de cristais resultando em custos potencialmente mais baixos para dispositivos baseados em ZnO.

2.3.1 Propriedades estruturais

A maior parte dos semicondutores compostos binários do grupo II-VI cristalizam-se em estruturas do tipo zinc-blende ou wurtzita onde cada ânion é rodeado por quatro cátions nos vértices de um tetraedro, e vice-versa. A coordenação tetraédrica é típica de uma ligação covalente sp^3 , mas estes materiais também possuem substancial caráter iônico. As possíveis estruturas cristalinas para o ZnO são: wurtzita, zinc-blende e rocksalt, conforme esquematicamente apresentado na figura a seguir:

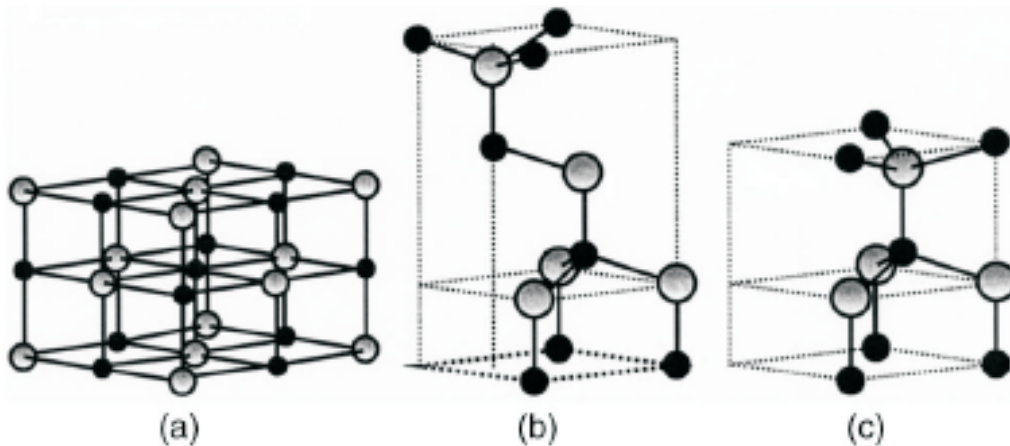


Figura 2.1: Representação das possíveis estruturas para ZnO. a) Rocksalt. b) Zinc-blende. c) Wurtzita. As esferas cinza e preta correspondem aos átomos de Zn e O, respectivamente.

À temperatura ambiente, a fase estável termodinamicamente é a wurtzita (c). A estrutura zinc-blend (b) pode ser estabilizada apenas através do crescimento em substratos cúbicos, e a estrutura rocksalt (a) (NaCl) pode ser obtida a pressões relativamente altas. A estrutura wurtzita possui célula unitária hexagonal com dois parâmetros de rede a e c , na proporção $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1.633$ e pertence ao grupo espacial $P6_3mc$. Uma representação esquemática da estrutura wurtzita do ZnO é apresentada na figura a seguir:

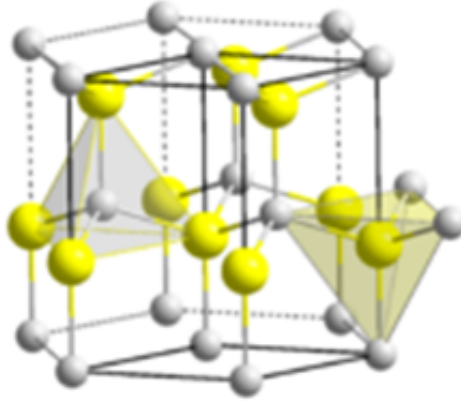


Figura 2.2: Representação esquemática da estrutura wurtzita do ZnO. As esferas amarelas e brancas correspondem aos átomos de Zn e O, respectivamente.

A estrutura é composta por duas sub-redes hexagonal compacta (hcp) interpenetradas, cada uma das quais consistindo de um tipo de átomo deslocado em relação a outro de um valor $u=3/8=0.375$ (em uma estrutura do tipo wurtzita ideal), onde o parâmetro u é definido como o comprimento da ligação paralelo ao eixo c , em unidades de c . Cada sub-rede inclui quatro átomos por célula unitária e cada átomo do grupo II é rodeado por quatro átomos do grupo VI, e vice-versa, os quais estão coordenados nos vértices de um tetraedro. Em um cristal de ZnO real, no entanto, a estrutura wurtzita desvia-se de seu arranjo ideal, através da variação da razão c/a ou do valor de u . Para a estrutura wurtzita do ZnO seus parâmetros de rede valem: $a = 3,2495\text{Å}$, $c = 5,2069\text{Å}$.

2.3.2 Dopagem

Tipo n

O óxido de zinco é naturalmente um semicondutor do tipo n devido principalmente aos desvios estequiométricos originários da presença de defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio (V_0) e átomos de zinco intersticiais (Zn_i). O óxido de zinco não-dopado apresenta condutividade intrínseca do tipo n com alta densidade de portadores de carga (da ordem de 10^{21}cm^{-3}). Apesar de ser experimentalmente conhecido que o ZnO não-dopado consiste em um material do tipo n, não se sabe ainda ao certo qual dos defeitos intrínsecos (V_0 ou Zn_i) seria o responsável pelas características doadoras.

Tipo p

Apesar dos avanços obtidos no entendimento do óxido de zinco, um importante problema ainda deve ser solucionado antes que o ZnO potencialmente possa realizar suas incursões no mundo dos dispositivos optoeletrônicos: O crescimento de cristais de ZnO do tipo p. Algumas dificuldades na obtenção de ZnO do tipo p decorrem do fato de que estes dopantes podem ser facilmente compensados por defeitos intrínsecos, ou mesmo impurezas externas. A baixa solubilidade dos dopantes no material hospedeiro também impõe algumas dificuldades. Aceptores conhecidos em ZnO são elementos do grupo I (Li, Na, K), cobre, prata, vacâncias de zinco e elementos do grupo V (N, P, As).

2.4 Teoria dos materiais DMS

De maneira geral, existem 4 abordagens básicas no que diz respeito a propriedades magnéticas de materiais semicondutores magnéticos diluídos. A primeira delas [3], assume que os materiais DMS são ligas; por exemplo, $(Zn, MT)O$ onde um metal de transição (MT) substitui um dos constituintes da rede. O ferromagnetismo ocorre através de interações entre os momentos locais dos átomos MT, os quais são mediados por portadores de carga livres no material. O acoplamento spin-spin é assumido como uma interação de longo alcance. Em outra abordagem, as interações MT-MT diretas são antiferromagnéticas, de tal forma que a temperatura de Curie (T_C) para um dado material com concentração específica de MT e buracos, é determinada por uma competição entre interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas. Outras duas abordagens [13] sugerem que os átomos magnéticos formam aglomerados (clusters), ou mesmo separações de fases com concentrações distintas de seu constituinte magnético, que seriam os responsáveis pelas características observadas, uma vez que as condições de crescimento da maioria das técnicas de confecção existentes poderiam permitir o surgimento de aglomerados, nanoclusters de ions magnéticos, precipitados, formação de outras fases ou uma combinação destes fatores. A fim de decidir qual destas abordagens se aplica, deve-se correlacionar cuidadosamente as propriedades magnéticas e elétricas observadas com técnicas microscópicas de análise de materiais que sejam capazes de fornecer informações locais a respeito da eventual formação de complexos como os citados anteriormente.

2.4.1 O modelo de ferromagnetismo Zener

Um trabalho chave, que chamou a atenção para os semicondutores de gap largo como candidatos promissores para a obtenção de altas temperaturas de Curie, foi o trabalho de Dietl [3]. Empregando a teoria de campo médio baseado no modelo de ferromagnetismo Zener, Dietl calculou temperaturas de Curie (T_C) para vários materiais semicondutores. De acordo com este modelo, o pequeno comprimento das ligações em materiais de largo band-gap, como o ZnO, leva a um forte acoplamento entre buracos (que residem nos ânions) e os spins (localizados nos cátions magnéticos) quando dopados com metais de transição.

Foi sugerido que os buracos em estados fracamente localizados realizam a mediação de interações de longo alcance entre os spins localizados. De acordo com o modelo, a temperatura de Curie é determinada por uma competição entre interações ferromagnéticas e antiferromagnéticas. O modelo leva em conta a anisotropia da interação de troca mediada por portadores relacionada ao acoplamento spin-órbita no material hospedeiro. O trabalho conclui que o valor de T_C é, então, proporcional à densidade de ions magnéticos, bem como de buracos presentes no material.

Através da extensão do modelo para materiais semicondutores de estrutura wurtzita, foi possível avaliar T_C para ZnO e GaN. Valores de T_C computados para vários materiais semicondutores contendo 5% de Mn e $3,5 \cdot 10^{20}$ buracos/cm³ são apresentados na figura:

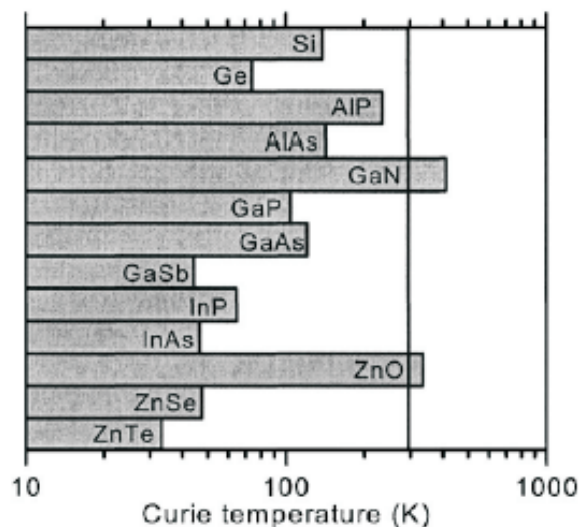


Figura 2.3: Valores de T_C calculados para vários materiais. Extraído de [3].

O modelo também sugere que o ferromagnetismo mediado por portadores de carga em materiais tipo n ocorre apenas a baixas temperaturas, enquanto temperaturas mais altas são previstas para materiais do tipo p ($T_C > 300K$ para GaN e ZnO tipo p).

2.4.2 Cálculos Teóricos

Além das previsões de Dietl, o ferromagnetismo em materiais DMS também foi investigado teoricamente através de cálculos *ab initio* por Sato e Katayama-Yoshida [5], que novamente sugeriram que o ordenamento magnético do Mn seria favorecido quando mediado por buracos. A transição do estado antiferromagnético para o estado ferromagnético ocorreria conforme os buracos fossem introduzidos e nenhuma transição seria verificada para materiais do tipo n. Entretanto, para os dopantes V, Cr, Fe, Co e Ni, foi previsto que o ordenamento magnético em ZnO ocorreria sem a necessidade de introdução de portadores de carga. Através da análise da densidade de estados, foi também sugerido que o ferromagnetismo seria originado por uma competição entre interações de dupla-troca ferromagnéticas e interações de super-troca de natureza antiferromagnética.

Na figura 2.4, é apresentada a estabilidade dos estados ferromagnéticos para ZnO dopado com vários metais de transição 3d para concentração nula de portadores de carga.

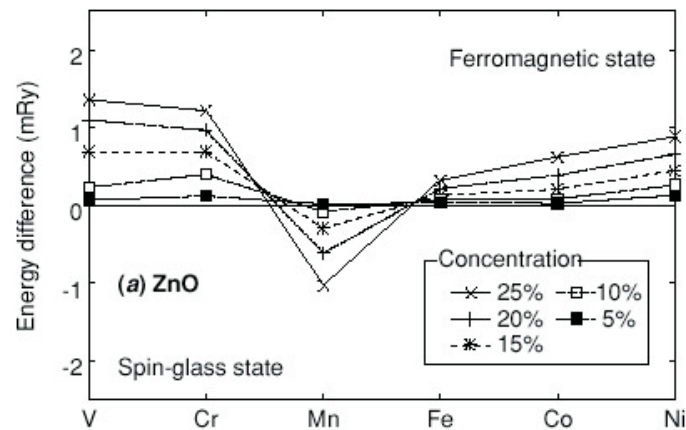


Figura 2.4: Estabilidade dos estados ferromagnéticos para ZnO dopado com vários metais de transição com concentração nula de portadores de carga. Extraído de [5].

Como conclusão, o trabalho sugere que o óxido de zinco dopado com manganês bem como outros metais de transição 3d, de fato, consistem em bons candidatos no que diz respeito à obtenção de ferromagnetismo à temperatura ambiente.

2.4.3 Ferromagnetismo como propriedade intrínseca a filmes finos e nanopartículas de materiais óxidos

A elevada sensibilidade dos fenômenos magnéticos observados em materiais DMS relacionados à questões envolvendo: condições de crescimento e síntese, inhomogeneidades de amostras, não-reprodutibilidade de resultados entre diferentes grupos de pesquisa, aliado às dificuldades em se relacionar os resultados experimentais aos modelos conhecidos de ferromagnetismo, levou muitos pesquisadores a sugerirem que estados de defeitos poderiam exercer influência majoritária no que diz respeito aos fenômenos observados [10], [11]. A isto se pode acrescentar que grande parte dos trabalhos reportando ferromagnetismo a temperatura ambiente para materiais DMS, realizavam investigações em amostras na forma de nanopartículas ou de filmes finos. É interessante questionarmos porque este comportamento não tem sido reportado com a mesma frequência em materiais 'bulk'.

Alguns trabalhos, no entanto, forneceram novas informações: Foi reportado que filmes finos de óxido de Háfnio (HfO_2) exibiram ferromagnetismo à temperatura ambiente na ausência de quaisquer dopantes [14]. Este fato se mostra relevante, uma vez que o óxido de Háfnio não possui qualquer momento magnético, aliado ao fato de que amostras bulk do mesmo material são diamagnéticas. Foi então sugerido que o ferromagnetismo nestes filmes estaria relacionado a vacâncias de ânions [15]. Este trabalho foi seguido por uma série de outros trabalhos que, após estudos sistemáticos, concluíram que para uma enorme gama de semicondutores óxidos não haveria qualquer evidência direta de que a contribuição ferromagnética para estes materiais tenha sua origem nos metais de transição 3d inseridos como dopantes [16], [17]. Posteriormente estes resultados foram confirmados para nanopartículas (7 – 30nm) de outros materiais óxidos [18], dentre eles: CeO_2 , Al_2O_3 , ZnO , In_2O_3 e SnO .

Uma primeira hipótese, seria a de que defeitos intrínsecos poderiam possuir um papel antes ignorado na obtenção de ferromagnetismo [19], uma vez que é notadamente conhecido que filmes finos e materiais nanoparticulados possuem altas concentrações de defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio, localizados na superfície das nanopartículas. A partir destas propostas, viu-se emergir uma nova fronteira de pesquisa envolvendo o magnetismo associado exclusivamente a defeitos intrínsecos.

Foi então sugerido que nanopartículas de óxidos metálicos exibiriam ferromagnetismo intrínseco, sem a necessidade da introdução de quaisquer dopantes, à temperatura ambiente de maneira robusta e universal. Verificou-se, também, que tratamentos térmicos mais prolongados em filmes finos poderiam provocar uma transição de um estado ferromagnético para um estado diamagnético indicando que o magnetismo nestes materiais seria originado através de defeitos intrínsecos, como vacâncias [20], [21], [22].

Coey [15], também fez a mesma afirmação, ao observar que após um tratamento térmico a 750°C por 2 horas, amostras de HfO_2 apresentaram um pequeno sinal ferromagnético que desapareceu por completo após a realização de um novo annealing a 750°C por 30min realizado em ar. Na referência [23], os autores acabam por concluir que amostras usualmente consideradas "boas", isto é, com boa cristalinidade, pureza e baixa concentração de defeitos, não apresentariam ferromagnetismo, enquanto amostras usualmente consideradas "ruins", estruturalmente imperfeitas e com composições não-estequiométricas, é que de fato poderiam apresentar a funcionalidade desejada.

Claramente, o estudo do ferromagnetismo associado a defeitos encontra-se em um estágio bastante incipiente. Esforços combinados entre aspectos teóricos e experimentais serão necessários a fim de fornecer novos "insights" sobre este fenômeno que certamente apresenta um elevado grau de complexidade. Não menos complexa, será a árdua tarefa experimental de se estabilizar estados de defeitos específicos nestes sistemas a fim de explorá-los em aplicações na área de spintrônica.

2.5 Técnicas de investigação de materiais semicondutores

2.5.1 Requisitos no estudo de materiais DMS

Limites inferiores típicos para a condutividade de semicondutores dopados intencionalmente correspondem a concentrações da ordem de 10^{16}cm^{-3} . Uma vez que concentrações similares de defeitos poderiam, em princípio, compensar ou passivar estes átomos dopantes, técnicas analíticas que se proponham a investigar semicondutores devem ser sensíveis a concentrações de impurezas e de defeitos da ordem de 10^{16}cm^{-3} .

Existem várias técnicas de investigação de materiais semicondutores com diferentes níveis de sensibilidade à concentração de defeitos. A maior parte dos métodos comumente usados são constituídos por técnicas ópticas e elétricas, que são sensíveis a baixas concentrações de defeitos, porém não fornecem informações sobre a identidade química dos defeitos [24]. Em contrapartida, técnicas adequadas para a identificação química de defeitos freqüentemente não são sensíveis a concentrações de defeitos da ordem de 10^{16}cm^{-3} .

Em relação ao estudo de materiais DMS, também se pode acrescentar que muitos dos trabalhos reportados até então não se mostraram convincentes no que diz respeito à localização dos dopantes magnéticos dentro da matriz de ZnO, ou seja, não foram apresentadas evidências claras de que os elementos dopantes magnéticos de fato foram incorporados substitucionalmente no sítio do zinco, deixando dúvidas a respeito da formação de clusters e outros complexos que poderiam ser os responsáveis pelas características ferromagnéticas observadas. Neste contexto, se faz desejável a utilização de técnicas microscópicas de investigação de materiais com capacidade de fornecer informações locais sobre a natureza química de defeitos e impurezas particulares, com alta sensibilidade a baixas concentrações destes mesmos defeitos e impurezas.

Neste contexto, a utilização de isótopos radioativos (abordada adiante) abre caminho para novas técnicas analíticas, aumentando a sensibilidade de métodos já existentes, ou mesmo conferindo capacidade de identificação química a técnicas que antes não possuíam tais características.

2.5.2 Técnicas nucleares com radioisótopos

A física nuclear tem desenvolvido uma grande variedade de técnicas experimentais para a detecção de partículas, radiação gama e interação de momentos nucleares com campos eletromagnéticos externos, fato que possibilitou seu emprego no estudo de física da matéria condensada com grande sucesso [25].

As aplicações de isótopos radioativos em experimentos de física do estado sólido [26] datam de aproximadamente 80 anos atrás, quando os primeiros experimentos de difusão com radiotraçadores foram realizados. Mas foi em 1957, com a descoberta do efeito Mössbauer, que a possibilidade de utilização de isótopos radioativos em física do estado sólido tornou-se imediatamente evidente.

Técnicas baseadas em interações hiperfinas foram utilizadas durante décadas em física nuclear para a determinação de propriedades nucleares como momentos magnéticos de estados nucleares excitados. Posteriormente, estas técnicas foram aplicadas também com sucesso no estudo de física do estado sólido. Neste contexto, através do emprego de núcleos radioativos, a capacidade de detecção de sinais oriundos de baixas concentrações de impurezas tornou-se uma importante vantagem, sobretudo na caracterização de propriedades de semicondutores e superfícies.

O uso de técnicas nucleares com radioisótopos [27], permite portanto um aperfeiçoamento na investigação de defeitos em semicondutores tanto em relação à sensibilidade quanto à capacidade de identificação de sua natureza química. Vale mencionar, no entanto, que as técnicas existentes não são mutuamente excludentes, uma vez que estas técnicas são sensíveis a diferentes tipos de defeitos, e podem fornecer diferentes tipos de informação sobre as propriedades relacionadas aos defeitos. Dentre estas técnicas, se mostram particularmente relevantes ao nosso estudo as que se baseiam em interações hiperfinas, assunto a ser abordado no capítulo a seguir.

Capítulo 3

Interações Hiperfinas

3.1 Interações hiperfinas em um átomo livre

A fim de se entender convenientemente as interações nucleares em sólidos, se faz necessário que se tenha certa compreensão no que diz respeito a átomos livres. Em um átomo livre, a interação entre as componentes orbital e de spin do elétron produzem a estrutura fina, que dá origem aos multipletos $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$. A estrutura hiperfina corresponde ao posterior desdobramento causado pelo acoplamento de \mathbf{J} com o spin nuclear \mathbf{I} , onde os níveis são descritos pelo momento angular total $\mathbf{F} = \mathbf{J} + \mathbf{I}$.

O desdobramento dos níveis \mathbf{F} pode ser produzido por interações hiperfinas de natureza magnética ou elétrica. Formalmente, pode-se descrever as interações hiperfinas a partir da seguinte Hamiltoniana:

$$\mathcal{H} = A\mathbf{I}\cdot\mathbf{J} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=0}^{k_{max}} \mathbf{F}^{(k)}\cdot\mathbf{Q}^{(k)} \quad (3.1)$$

Onde o primeiro termo da expressão corresponde à interação de dipolo magnético e o segundo termo corresponde à interação elétrica. Os símbolos $\mathbf{F}^{(k)}$ e $\mathbf{Q}^{(k)}$ correspondem aos operadores para um campo de ordem k produzido por cargas eletrônicas e distribuições de cargas elétricas nucleares respectivamente. Neste trabalho será dada maior ênfase aos termos de quadrupolo elétrico ($k=2$) e dipolo magnético ($k=1$). Termos de ordens maiores oferecem contribuições muito pequenas podendo ser desconsiderados para efeito das investigações no presente trabalho.

3.2 Interação hiperfina magnética

A interação hiperfina magnética relaciona-se com a energia do vetor momento de dipolo nuclear $\vec{\mu} = \mu_N g_N \vec{I}$ sob a ação de um campo B_{hf} , chamado campo hiperfino magnético o qual é produzido por elétrons:

$$E_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{hf} \quad (3.2)$$

Onde μ_N é o magneton nuclear e g_N o fator giromagnético.

A magnitude do campo hiperfino magnético (B_{hf}) visto por um núcleo em um átomo livre pode ser razoavelmente intensa (da ordem de centenas de Tesla). Voltando à equação (3.2), temos que os autovalores da Hamiltoniana de Interação hiperfina magnética podem ser expressos da seguinte forma:

$$E_m = -g\mu_N B_z m \quad (3.3)$$

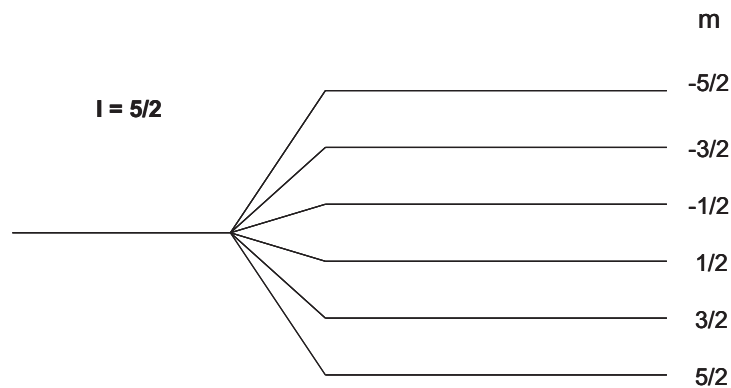


Figura 3.1: Desdobramento do nível nuclear do estado intermediário de spin $\frac{5}{2}$ devido a um campo hiperfino magnético.

Observa-se, então, que a interação magnética produz um desdobramento Zeeman do nível intermediário com frequência de Larmor dada por:

$$\omega_L = \frac{\Delta E}{\hbar} = -g \frac{\mu_N}{\hbar} B_z \quad (3.4)$$

A respeito das possíveis fontes de contribuição ao campo hiperfino magnético, convém mencionar brevemente alguns dos mecanismos mais relevantes [28]:

Contribuição Orbital

A contribuição orbital é dada através do movimento orbital dos elétrons em camadas abertas. O operador correspondente a esta contribuição pode ser derivado a partir da lei de Biot-Savart, onde considera-se um elétron de massa \mathbf{m} movendo-se com velocidade \mathbf{v} segundo um raio \mathbf{r} :

$$B_{hf}^{orb} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{-e\mathbf{r} \times \mathbf{v}}{r^3} \quad (3.5)$$

Fazendo uso da relação $\hbar\mathbf{l} = \mathbf{r} \times m\mathbf{v}$ e da definição do magneton de Bohr, obtem-se:

$$B_{hf}^{orb} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \frac{\mathbf{l}}{r^3} \quad (3.6)$$

Contribuição Dipolar

Esta parcela refere-se ao campo de dipolo produzido no núcleo pelos momentos magnéticos intrínsecos dos elétrons desemparelhados. Sua dedução é feita a partir do potencial vetor \mathbf{A} produzido por um dipolo magnético $\vec{\mu}_s = -\mu_B g_s \vec{s}$, levando ao termo:

$$B_{hf}^{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \left[-\frac{\mathbf{s}}{r^3} + 3\frac{\mathbf{r}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{s})}{r^5} \right] \quad (3.7)$$

Contribuição de Campo de Contato

Esta componente relaciona-se com o campo associado à presença de elétrons s dentro do volume nuclear. Isto advém do fato de que para elétrons s a densidade eletrônica é não-nula na origem, possuindo um valor finito expresso por $|\psi_s(0)|^2$. Perto do núcleo existe uma densidade de magnetização \mathbf{M} dada por:

$$M = \mu_s |\psi_s(0)|^2 \quad (3.8)$$

A densidade de fluxo dentro de uma esfera homogênea com magnetização \mathbf{M} é:

$$B = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} M \quad (3.9)$$

O que leva à expressão correspondente para o campo de contato:

$$B_{hf}^{cf} = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} 2\mu_B s |\psi(0)|^2 \quad (3.10)$$

3.3 Interação hiperfina elétrica

A interação hiperfina elétrica é um efeito puramente eletrostático e advém do fato de que o núcleo é não-pontual. Para um núcleo de simetria esférica esta diferença resulta em um deslocamento (shift) de energia cuja magnitude depende da sobreposição de cargas elétricas e nucleares.

Núcleos com spin $\mathbf{I} \geq 1$ possuem um momento de quadrupolo elétrico que descreve o desvio do núcleo em relação à simetria perfeitamente esférica. Se um núcleo como este se encontra em uma região de campo elétrico inhomogêneo, a energia eletrostática torna-se dependente da orientação do spin nuclear \mathbf{I} em relação ao eixo de simetria do campo elétrico, o que leva a um desdobramento dos níveis de energia.

3.3.1 Análise quantitativa

A energia eletrostática da distribuição nuclear de cargas $\rho(\mathbf{r})$ em um potencial elétrico $\phi(\mathbf{r})$ pode ser escrita como [29]:

$$E_{el} = \int \rho(\mathbf{r})\phi(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (3.11)$$

Onde $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = Ze$, que é a carga nuclear total. A fim de calcularmos E_{el} , pode-se expandir o potencial elétrico em uma série de Taylor ao redor de $\mathbf{r}=0$:

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi_0 + \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{\delta\phi}{\delta x_{\alpha}} \right)_0 x_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^3 \left(\frac{\delta^2\phi}{\delta x_{\alpha}\delta x_{\beta}} \right)_0 x_{\alpha}x_{\beta} + \dots \quad (3.12)$$

x_{α} e x_{β} ($\alpha, \beta=1,2,3$) são as coordenadas retangulares. Introduzindo o potencial expandido dentro da integral (3.11):

$$E_{el} = E_0 + E_1 + E_2 + \dots \quad (3.13)$$

Para o primeiro termo da expansão:

$$E_0 = \phi_0 \int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \phi_0 Ze \quad (3.14)$$

Que corresponde à energia de Coulomb de um núcleo pontual de carga Ze . Contribui para o potencial da rede cristalina, possui o mesmo valor para qualquer isótopo do elemento. Ao segundo termo corresponde:

$$E_1 = \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{\delta\phi}{\delta x_{\alpha}} \right)_0 \int \rho(\mathbf{r})x_{\alpha}d\mathbf{r} \quad (3.15)$$

Representa uma interação de dipolo elétrico entre o campo elétrico e o momento de dipolo elétrico nuclear. Devido à paridade ímpar do integrando seu valor esperado é nulo ($E_1 = 0$)
Para o terceiro termo:

$$E_2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^3 \left(\frac{\delta^2 \phi}{\delta x_\alpha \delta x_\beta} \right) \int \rho(r) x_\alpha x_\beta dr \quad (3.16)$$

Onde $\left(\frac{\delta^2 \phi}{\delta x_\alpha \delta x_\beta} \right) = \phi_{\alpha,\beta}$ é um gradiente de campo elétrico representado por um tensor 3×3 . Este tensor pode ser diagonalizado por meio de uma escolha apropriada de um sistema de coordenadas ($\alpha = \beta$):

$$E_2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \phi_{\alpha\alpha} \int \rho(r) x_\alpha^2 dr \quad (3.17)$$

Utilizando $r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$ podemos dividir a equação acima em dois termos:

$$E_2 = \frac{1}{6} \sum_{\alpha} \phi_{\alpha\alpha} \int \rho(r) r^2 dr + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \phi_{\alpha\alpha} \int \rho(r) \left(x_\alpha^2 - \frac{r^2}{3} \right) dr \quad (3.18)$$

O primeiro termo da relação acima $E^{(2,0)}$ é chamado termo de monopolo e pode ser reescrito como:

$$E^{(2,0)} = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \quad (3.19)$$

Que depende de $\langle r^2 \rangle$ (raio quadrático médio). O termo $E^{(2,0)}$ descreve a interação de um núcleo não pontual com a densidade eletrônica. O segundo termo da relação (3.18) corresponde ao termo de quadrupolo elétrico:

$$E^{(2,2)} = \frac{e}{6} \sum_{\alpha=1}^3 V_{\alpha\alpha} Q_{\alpha\alpha} \quad (3.20)$$

Onde $V_{\alpha\alpha}$ (ou V_{zz}) é o maior componente do tensor gradiente de campo elétrico (GCE) diagonalizado.

3.3.2 Gradiente de Campo Elétrico

O gradiente de campo elétrico (GCE) depende, em geral, da simetria da distribuição de cargas eletrônicas próximas ao núcleo e possui valor nulo para distribuições com simetria esférica ou cúbica.

O Gradiente de Campo Elétrico é dado pela segunda derivada espacial do potencial eletrostático do sólido φ , sendo que seus componentes V_{ij} formam uma matriz 3×3 , como se pode observar na equação 3.21:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_j} \approx \sum_q \frac{3q}{r^5} \begin{pmatrix} x^2 - \frac{r^2}{3} & xy & xz \\ xy & y^2 - \frac{r^2}{3} & yz \\ xz & yz & z^2 - \frac{r^2}{3} \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

Portanto, o GCE em um sólido ou molécula é um tensor. Logo, o tensor GCE pode ser diagonalizado e representado em seu sistema de eixos principais por suas componentes V_{xx} , V_{yy} e V_{zz} , onde todas as componentes podem ser não-nulas. Porém, devido à condição: $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, o GCE pode ser completamente definido por apenas dois parâmetros: V_{zz} que relaciona-se com a intensidade do tensor GCE e $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$, chamado parâmetro de assimetria, que descreve o desvio do GCE em relação à simetria axial.

A figura 3.2, apresenta três ambientes possíveis para uma rede cristalina com um núcleo de prova. No primeiro, não há defeitos na vizinhança imediata do núcleo de prova e, por simetria, as 3 componentes do tensor são idênticas, implicando em $V_{zz} = 0$. No segundo, um defeito D está aprisionado próximo ao núcleo de prova, dando origem a um GCE não-nulo ($V_{zz} = 1/2$, em unidades arbitrárias) com simetria axial ($\eta = 0$). Já no terceiro ambiente, dois defeitos D estão na vizinhança do núcleo de prova, implicando em um GCE não-nulo e sem simetria axial ($\eta = 1$).

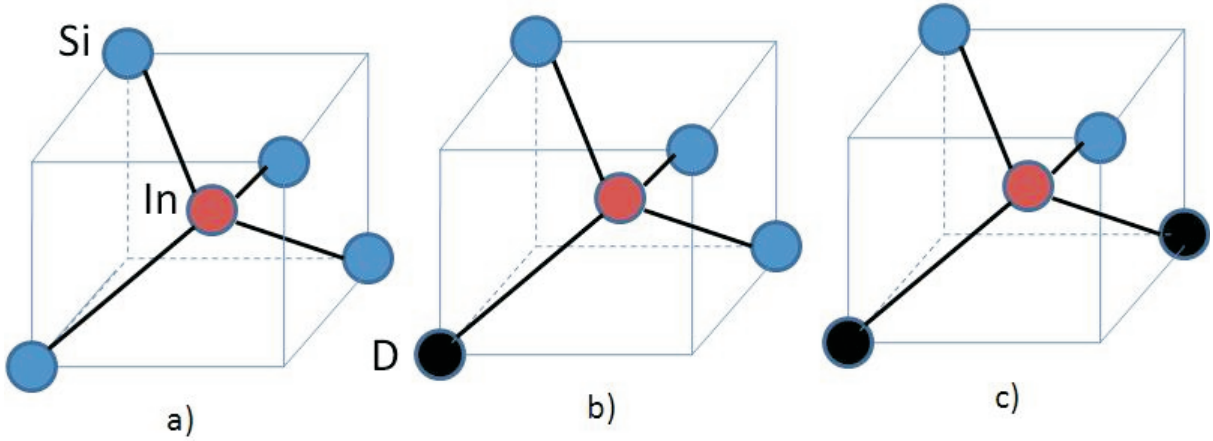


Figura 3.2: Gradiente de Campo Elétrico (GCE).

Para arranjos com simetria axial, como em um agrupamento hexagonal compacto, espera-se valores de $V_{zz} \neq 0$ e $\eta = 0$.

3.3.3 Desdobramento dos níveis nucleares

Podemos descrever o Hamiltoniano da interação elétrica em função de V_{zz} e η [29]:

$$H_{el} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (3.22)$$

Onde define-se os operadores $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$. Para um caso de GCE axialmente simétrico ($\eta = 0$) os autovalores da interação de quadrupolo elétrico são:

$$E_m = \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} eQV_{zz} \quad (3.23)$$

A interação provoca o desdobramento dos níveis de energia, sendo a diferença de energia entre dois níveis dada por:

$$\Delta E_m = E_m - E_{m'} = \hbar\omega = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)} |m^2 - m'^2| \quad (3.24)$$

Onde define-se:

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (3.25)$$

Portanto, pode-se definir a menor frequência de transição entre subníveis \mathbf{m} :

Para \mathbf{I} inteiro:

$$\omega_0 = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} = 3\omega_Q \quad (3.26)$$

Para \mathbf{I} semi-inteiro:

$$\omega_0 = \frac{6eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} = 6\omega_Q \quad (3.27)$$

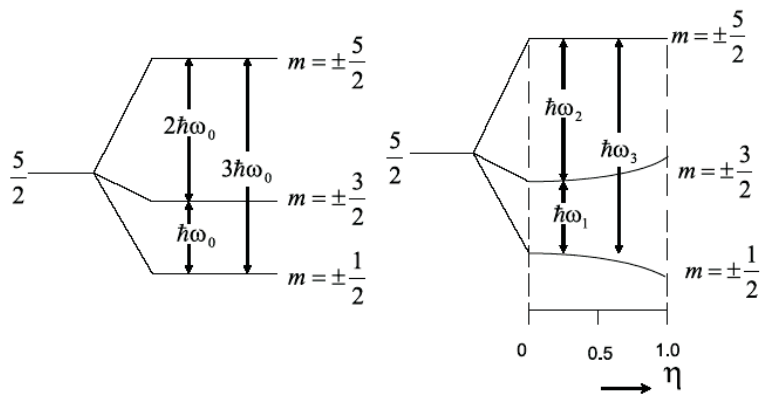


Figura 3.3: Desdobramento do nível nuclear do estado intermediário de spin $\frac{5}{2}$ devido a um GCE com $\eta = 0$ e $\eta \neq 0$ respectivamente.

As outras frequências observáveis constituem-se de múltiplos inteiros destes valores. Define-se, então, a frequência de interação quadrupolar ν_Q da seguinte forma:

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (3.28)$$

Esta frequência é apresentada normalmente como uma medida da interação de quadrupolo elétrico, sendo utilizada muitas vezes como medida indireta do gradiente de campo elétrico.

Técnicas baseadas em interações hiperfinas tem sido utilizadas com grande sucesso no estudo de materiais semicondutores. Dentre estas, ressalta-se a técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada, assunto a ser abordado no capítulo a seguir.

Capítulo 4

Correlação Angular Perturbada

A correlação angular existente entre radiações nucleares emitidas por núcleos radioativos é um fato amplamente conhecido em espectroscopia nuclear. A existência deste tipo de correlação surge como consequência das conservações de momento angular e de paridade do núcleo. Sua utilização em outras áreas encontrou grande aceitação devido à possibilidade de estudo das perturbações ocorridas em padrões de correlação devido a interações eletromagnéticas externas ao núcleo radioativo. Estas perturbações poderiam fornecer informações a respeito das distribuições eletrônicas na vizinhança dos núcleos radioativos.

4.1 Introdução

A existência de uma correlação angular entre duas radiações gama emitidas em cascata por um núcleo excitado foi apontada inicialmente por Dunworth [30], em 1940. No mesmo ano, foi apresentada por Hamilton [31] a primeira descrição teórica a respeito do mesmo fenômeno. Em 1946, Goertzel [32] sugere a possibilidade de perturbações extranucleares na correlação gama-gama. Considera-se, porém, que o primeiro experimento de Correlação Angular Perturbada (CAP) tenha sido realizado por Frauenfelder [33] em 1951.

Em 1953, Abragam e Pound [34] publicaram um artigo que pela primeira vez apresentava um tratamento minucioso da teoria de Correlação Angular Perturbada. Este trabalho mostrou-se de relevância imediata para a área de estrutura nuclear uma vez que a correlação angular consistia em uma técnica adequada para o estudo e determinação de propriedades diretamente associadas aos níveis nucleares.

Na década de 60, cresce o interesse por experimentos investigando campos locais gerados pelas próprias amostras. A inserção de isótopos emissores-gama como impurezas em materiais magnéticos abriu caminho para uma série de novas aplicações, que motivadas diretamente por problemas de física do estado sólido, tornaram-se independentes dos interesses da física nuclear abrangendo uma gama cada vez maior de aplicações nas décadas seguintes, dentre elas: magnetismo em sólidos, defeitos em metais, semicondutores, superfícies, interfaces, etc.

4.2 Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Não Perturbada

O princípio básico da correlação angular consiste no fato de que, para fótons oriundos de um mesmo núcleo radioativo, existe uma dependência do ângulo θ entre o eixo de spin nuclear e a direção de emissão da radiação, expressa através de uma função probabilidade de emissão $W(\theta)$.

Para um conjunto de núcleos dispostos aleatoriamente no espaço, o padrão de radiação obtido é isotrópico. Faz-se então necessária a utilização de algum recurso a fim de obter-se um padrão anisotrópico que possibilite a posterior obtenção dos parâmetros hiperfinos.

4.2.1 Alinhamento dos spins nucleares

Para a realização de medidas de Correlação Angular Perturbada, a obtenção de um padrão de emissão de radiação anisotrópico é conseguida através da seleção de um subconjunto de núcleos com seus spins alinhados em relação a uma direção de observação escolhida. Tal alinhamento pode ser conseguido, por exemplo, submetendo-se os núcleos radioativos a temperaturas muito baixas (próximas ao zero absoluto) mediante a aplicação de campos magnéticos razoavelmente intensos.

Tendo em vista as evidentes limitações do método mencionado acima, tais como a impossibilidade de realização de medidas a temperaturas mais elevadas, a técnica de Correlação Angular Perturbada obtém um subconjunto de spins paralelamente alinhados fazendo uso de núcleos que decaem através da emissão de uma cascata $\gamma - \gamma$ conforme apresentado na figura a seguir (4.1):

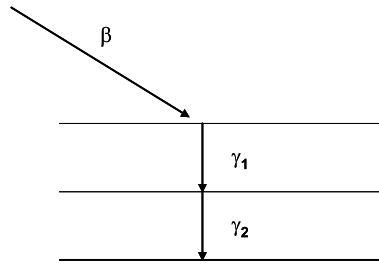


Figura 4.1: Parte de um esquema de decaimento nuclear. O decaimento beta leva à população de um estado excitado do núcleo-filho com subsequente decaimento para o estado fundamental via estado intermediário. γ_1 e γ_2 são emitidos em cascata.

A figura (4.2) ilustra como a informação da direção do spin nuclear I pode ser obtida através da detecção de dois raios gama em coincidência:

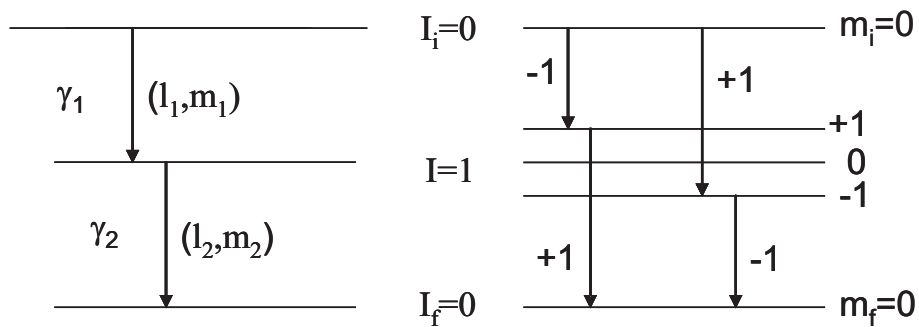


Figura 4.2: Esquema simplificado de decaimento de um núcleo com seus parâmetros relevantes da cascata $\gamma - \gamma$.

No exemplo simplificado acima, temos dois raios gama com momentos angulares (l_1, l_2) de tal forma que $l_1 = l_2 = 1$ conforme a sequência 0-1-0 dos três spins nucleares (I_i , I e I_f). Para um ângulo relativo Θ_0 , ambos os raios gama são detectados por detectores gama ajustados para as energias E_{γ_1} e E_{γ_2} conforme mostrado na figura 4.3. Através da escolha de um eixo de quantização z^* que liga o núcleo emissor ao detector 1, a distribuição angular resultará que para núcleos no estado intermediário ($I=1$) os subníveis M não estarão igualmente populados (apenas os estados com $M = \pm 1$ estariam populados devido à conservação de momento angular) levando a um padrão anisotrópico com um conjunto de spins nucleares alinhados ao longo da direção z^* (eixo de quantização).

O alinhamento existe, para um subconjunto de núcleos selecionados pela detecção de γ_1 no detector 1. Sem esta condição de coincidência teríamos uma distribuição isotrópica.

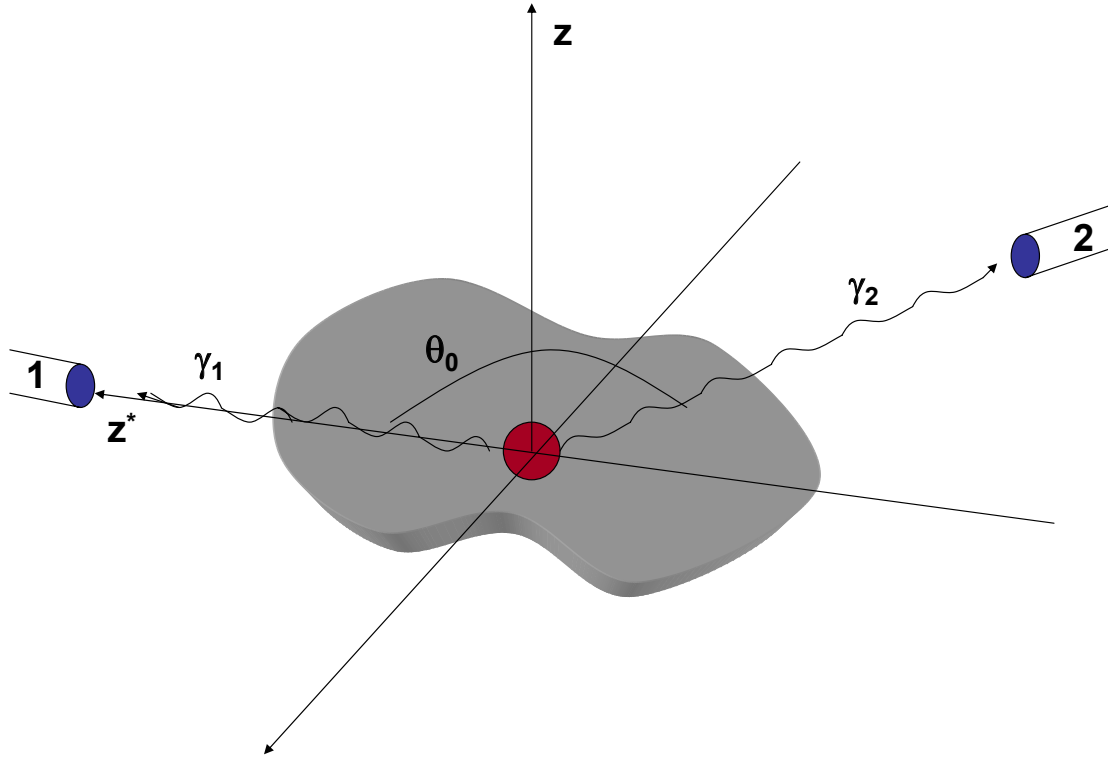


Figura 4.3: Arranjo experimental para a detecção de uma correlação $\gamma - \gamma$.

A probabilidade de coincidência normalizada (correlação angular) é, portanto, uma função do ângulo Θ . Para cada par de fótons $\gamma_1 - \gamma_2$ pertencentes a uma mesma cascata, em um dado elemento de ângulo sólido $d\Omega$, pode-se obter a função correlação angular expressa da seguinte forma:

$$W(\Theta) = \sum_k A_{kk} P_k(\cos\Theta) \quad (4.1)$$

Onde k é um número par que deve obedecer a seguinte relação: $0 < k < \min(2I, 2l_1, 2l_2)$. Os valores de l_1 e l_2 representam os momentos angulares dos raios γ_1 e γ_2 . $P_k(\cos\theta)$ é o polinômio de Legendre de ordem k e A_{kk} são os coeficientes de correlação angular gama-gama.

De maneira geral, somente dois coeficientes são necessários para descrever a função correlação angular. Normalizando a expressão em relação a A_{00} , torna-se possível obter:

$$W(\Theta) = 1 + A_{22} P_2(\cos\Theta) + A_{44} P_4(\cos\Theta) \quad (4.2)$$

4.3 Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada

Se o núcleo emissor da cascata γ da seção anterior, estiver inserido dentro de um material (usualmente um sólido cristalino), os momentos nucleares passam então a interagir com os campos eletromagnéticos gerados pela distribuição de cargas ao seu redor. Caso a meia-vida do nível intermediário da cascata gama for longa o suficiente (da ordem de ns), a interação hiperfina entre os momentos nucleares e os campos eletromagnéticos provoca um realinhamento no spin do nível intermediário. Com a mudança de direção do spin, a população dos subestados m é alterada, ocorrendo então mudanças na direção de emissão de γ_2 bem como uma modulação na função correlação angular, que passa a ser perturbada pela interação hiperfina e pode ser representada por:

$$W(\Theta, t) = G_{kk}(t)A_{kk}P_k(\cos\Theta) \quad (4.3)$$

Onde $G_{kk}(t)$ é a função de perturbação, cuja forma depende do tipo de interação (magnética ou elétrica) e da simetria dos campos locais.

A detecção dos campos elétricos e magnéticos se torna possível porque o núcleo de prova em seu estado intermediário possui um momento de quadrupolo elétrico Q e um momento de dipolo magnético μ . A interação entre os momentos nucleares e os campos locais separa os subníveis m pertencentes ao spin I do nível intermediário.

4.3.1 Interação magnética

O realinhamento do spin nuclear com o campo local provoca um movimento de precessão do spin ao redor do campo hiperfino magnético. Como resultado, a interação hiperfina provoca transições entre os subníveis m com frequência ω determinada pela diferença ΔE de energia dos subníveis ($\Delta E = \hbar\omega$). Esta frequência de transição ω dos spins alinhados altera a função correlação angular por meio do fator de perturbação $G_{kk}(t)$, que pode ser expresso da seguinte forma:

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{N=-k}^k \cos(N\omega_L t) \quad (4.4)$$

4.3.2 Interação elétrica

A interação quadrupolar separa o nível intermediário em subníveis duplamente degenerados, cujas energias dependem do parâmetro de assimetria η . Os autovalores de energia E_m são dados diretamente pela Hamiltoniana. A interação elétrica pode ser descrita através de seu fator de perturbação dado por:

$$G_{kk}(t) = \sum_n S_{kn} \cos(\omega_n t) \quad (4.5)$$

As amplitudes S_{kn} de cada frequência ω_n dependem do spin I e são normalizadas. Seus valores são tabelados em função de η . Para o caso de spin $I = \frac{5}{2}$, $\eta = 0$ e $k = 2$ o fator de perturbação é dado por:

$$G_{22}(t) = S_{20} + S_{21} \cos(\omega_1 t) + S_{22} \cos(\omega_2 t) + S_{23} \cos(\omega_3 t) \quad (4.6)$$

Onde as frequências de transição são $\omega_1 = \omega_0$, $\omega_2 = 2\omega_0$ e $\omega_3 = 3\omega_0$, com ω_0 dado pela equação (3.27). No caso em que $\eta \neq 0$, a menor frequência de transição é dada por:

$$\omega_1 = 4\sqrt{7}\omega_Q(3 + \eta^2)^{\frac{1}{2}} \text{sen} \left(\frac{1}{3} \arccos \beta \right) \quad (4.7)$$

Com α e β dados por:

$$\alpha = \left[\frac{28}{3}(3 + \eta^2) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.8)$$

$$\beta = 80 \frac{(1 - \eta^2)}{\alpha^3} \quad (4.9)$$

Capítulo 5

Metodologia Experimental

O procedimento experimental deste trabalho foi realizado basicamente em três etapas principais:

1. Preparação e caracterização das amostras
2. Realização das medidas no espectrômetro de Correlação Angular Perturbada
3. Tratamento dos dados experimentais para a obtenção dos parâmetros investigados

Na primeira etapa, as amostras foram confeccionadas utilizando-se métodos de preparação de pós por via úmida, mais especificamente, o processo sol-gel (detalhado adiante). Durante o processo de preparação dos óxidos, também foi feito, simultaneamente, o processo de dopagem com os vários elementos (metais de transição) conforme desejado. Ao término deste procedimento, foi então realizada a devida caracterização do material. Na etapa seguinte, as amostras a serem investigadas, com o núcleo de prova já incorporado, foram medidas no espectrômetro de correlação angular $\gamma - \gamma$ perturbada segundo as situações experimentais desejadas para a completa realização do experimento.

Por fim, os dados foram analisados em um microcomputador utilizando-se programas desenvolvidos especialmente para o ajuste e extração dos parâmetros das interações hiperfinas observadas. A seguir, neste capítulo, será apresentado o aparato experimental disponível, os materiais utilizados e os processos envolvidos na preparação das amostras investigadas no presente trabalho.

5.1 Aparato Experimental

Descreveremos a seguir, os aparatos disponíveis utilizados para os procedimentos de caracterização das amostras e realização das medidas desenvolvidas no presente trabalho.

5.1.1 Espectrômetro de Correlação Angular

Para a realização das medidas, foi utilizado o espectrômetro de correlação angular $\gamma - \gamma$ diferencial em tempo (CAPDT) do Laboratório de Interações Hiperfinas do IPEN. O espectrômetro é constituído de 4 detectores cintiladores de fluoreto de bário (Ba_2F) associados a um sistema eletrônico para medidas de coincidências $\gamma - \gamma$ atrasadas.

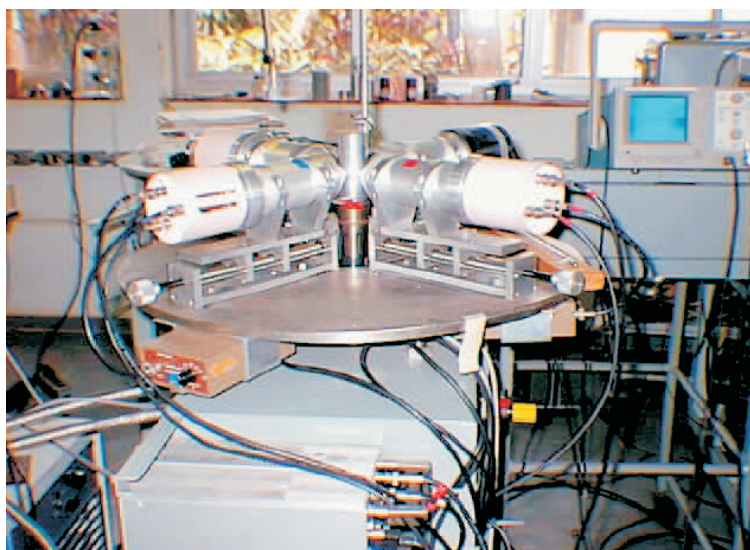


Figura 5.1: Espectrômetro de correlação angular formado por 4 detectores de BaF_2 .

O sistema eletrônico associado ao espectrômetro utiliza configuração *lento-rápido* (figura 5.2), possibilitando a obtenção de 12 espectros de coincidência $\gamma - \gamma$ atrasadas, sendo 4 espectros com detectores segundo um ângulo de 180° e 8 espectros para ângulos de 90° .

Cada um dos detectores produz dois sinais de saída para as radiações γ_1 e γ_2 (relativos à cascata γ do núcleo de prova). Na saída dos detectores, temos:

- **Dinodo:** fornece um pulso positivo proporcional à energia dos raios gama.
- **Anodo:** produz um sinal que carrega informações relativas ao tempo de chegada dos fótons no detector.

Os pulsos relacionados a estes dois tipos de informação são analisados em dois ramos distintos do sistema eletrônico: ramo de energia (*lento*) e ramo de tempo (*rápido*) para cada detector do sistema eletrônico.

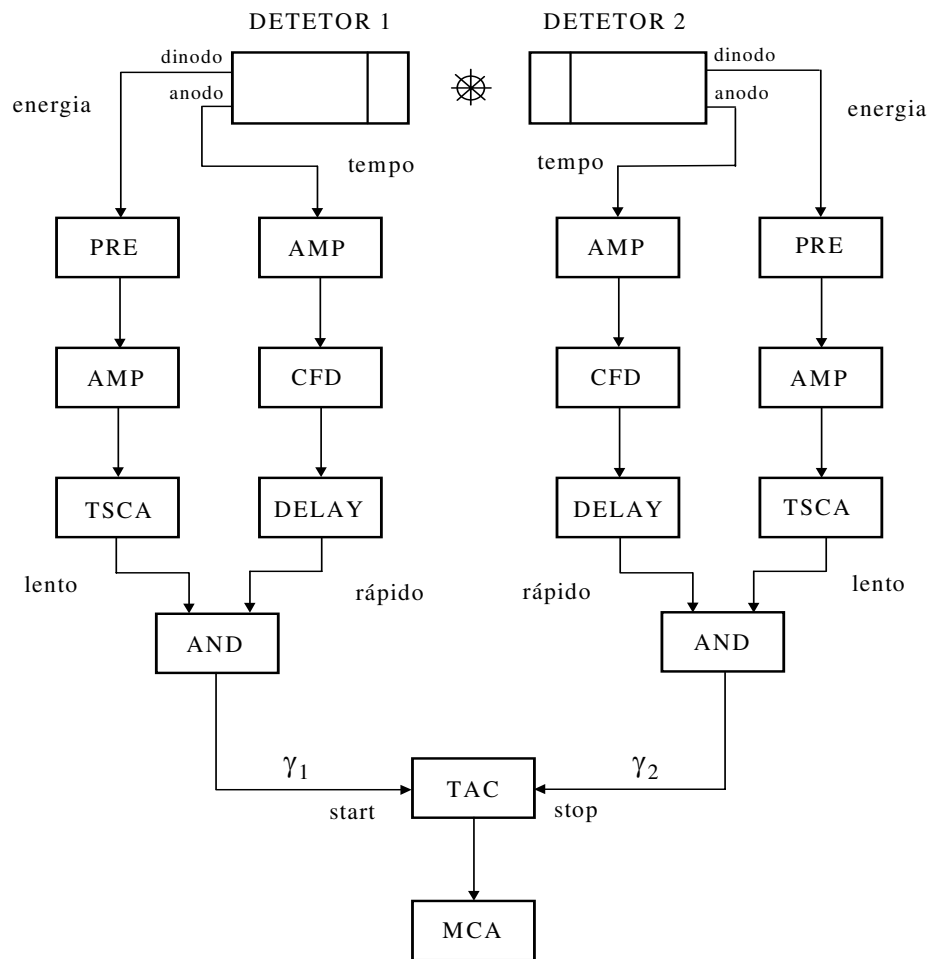


Figura 5.2: Sistema eletrônico associado ao espectrômetro com configuração lento-rápido.

Ramo lento

O sinal de energia extraído do dinodo passa inicialmente por um pré-amplificador (PRE) seguido de um amplificador de espectroscopia (AMP). O sinal de saída é então enviado a dois analisadores monocanal (TSCA) onde são selecionadas as energias da região de interesse do espectro (fotopicos dos raios γ_1 e γ_2 do núcleo de prova). Desta forma, cada detector pode dar origem a um sinal de *start* ou *stop* conforme a detecção do primeiro ou segundo gama da respectiva cascata.

Ramo rápido

O sinal de tempo vindo do anodo da fotomultiplicadora é processado pelo discriminador de fração constante (CFD), que gera um pulso correlacionado com o instante em que o raio gama é detectado (marca de tempo).

Coincidência

A partir dos pulsos gerados nos dois ramos, são feitas coincidências entre o sinal *rápido* e o sinal *lento*. Porém, antes de se efetuar a coincidência, o sinal do ramo rápido é atrasado através de um DELAY de modo a se compensar o intervalo de tempo necessário para a análise do sinal em energia.

O pulso resultante da coincidência entre o sinal *lento* e o sinal *rápido* (AND) é então designado como *start* se corresponder à primeira radiação γ_1 da cascata, ou designa-se *stop* se corresponder à segunda radiação γ_2 da cascata. Os sinais são então enviados a um conversor de tempo em amplitude (TAC), onde o pulso de saída é proporcional à diferença de tempo entre a chegada dos pulsos de *start* e *stop*.

O sinal de saída do TAC é então enviado ao roteador [35], que o envia para uma das 12 entradas multiplexadas do analisador multicanal (MCA) de acordo com a combinação dos detectores que originaram a coincidência gama. É efetuada então a conversão do sinal analógico em digital (ADC) e seu resultado é armazenado em uma região de memória do MCA. Os dados armazenados em memória dão origem aos 12 espectros de coincidência gama-gama atrasadas que posteriormente serão processadas para a obtenção dos parâmetros relativos à interação hiperfina.

5.1.2 Difratômetro de Raios-X

No presente trabalho, a caracterização das amostras pela técnica de difração de raios X, foi realizada no difratômetro de raios-X modelo MPD 1880 do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

É muito bem conhecido que o processo de produção de raios-X se dá através da interação de um elétron de alta energia (gerado por emissão termiônica em um catodo) com um alvo metálico (anodo).

A radiação é então direcionada à amostra. Uma vez que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas típicas do material, o material torna-se uma rede de difração, onde a ocorrência de interferência construtiva entre as ondas espalhadas deve obedecer a condição de Bragg:

$$2d.\text{sen}(\theta) = m.\lambda \quad (5.1)$$

Sendo θ é o ângulo de incidência, d a distância interplanar e λ o comprimento de onda.

Na prática, o feixe de raios-X é focalizado na amostra, fazendo-se variar o ângulo de incidência e de detecção da correspondente radiação espalhada. Dos resultados de intensidade difratada em função de um ângulo de espalhamento 2θ (entre a onda incidente e a onda espalhada), é obtido um espectro, chamado de difratograma. Este padrão de difração obtido é único para cada tipo de cristal. Desta forma, torna-se possível a caracterização do material estudado no que diz respeito à sua estrutura cristalina. Maiores detalhes podem ser encontrados em [36],[37].

5.1.3 Microscópio Eletrônico de Varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um aparato experimental que pode gerar imagens com ampliações 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 pelo 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 30kV) entre o filamento aquecido e um outro eletrodo positivo, os elétrons são acelerados no tubo do microscópio que se encontra em 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 [38]. As medidas do presente trabalho foram feitas em um aparelho MEV modelo LEO 440 do Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP, equipado com sistema de microanálise química por EDS.

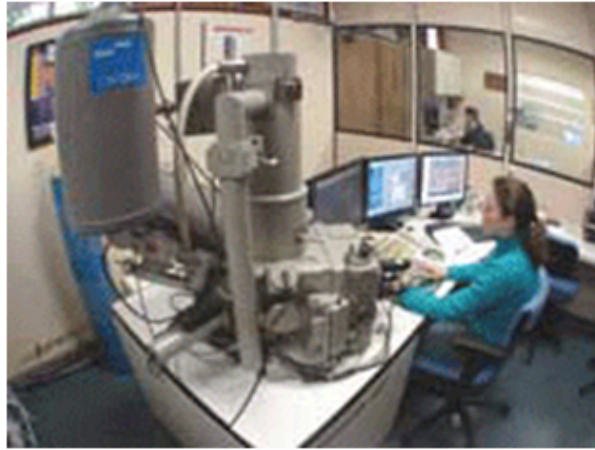


Figura 5.3: Microscópio Eletrônico de Varredura - LCT/POLI.

5.1.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva

As medidas de espectroscopia de energia dispersiva (do inglês, EDS) são realizadas por meio de um detetor alocado dentro de um microscópio eletrônico de varredura. Esta técnica [39], utiliza os raios-X oriundos da amostra (quando a mesma está sob ação do feixe de elétrons) responsáveis por promover os elétrons de camadas mais internas dos átomos do material para níveis mais energéticos. Os elétrons, ao retornarem a seu estado inicial, emitem a diferença de energia entre os respectivos níveis na forma de raios-X característicos de cada elemento químico, possibilitando a identificação dos elementos químicos presentes na área atingida pelo feixe. Através deste tipo de análise, é possível verificar a existência de eventuais contaminantes, além de verificar a homogeneidade na distribuição de elementos químicos ao longo da superfície de uma dada amostra.

5.2 Materiais e Processos

5.2.1 Núcleos de Prova

Para que se possa utilizar a técnica de correlação angular perturbada se faz necessário o emprego de núcleos de prova, que além de atender as exigências inerentes à técnica (mencionadas no capítulo 3) ainda devem possuir afinidade química com o elemento que ocupa o sítio no qual se deseja observar as interações hiperfinas.

Para que um dado núcleo de prova seja adequado para a realização de medidas CAP, ele deve satisfazer certas condições. Dentre elas:

- A vida média do estado intermediário da cascata gama τ determina a janela de tempo durante a qual a precessão de spin pode ser observada. Usualmente, o valor de τ deve situar-se entre 10ns e 1000ns.
- Como a intensidade das interações hiperfinas é proporcional à magnitude dos momentos de dipolo magnético e de quadrupolo elétrico, valores altos destas grandezas são altamente desejáveis para a detecção de campos pouco intensos.
- Valores altos para os coeficientes de correlação angular (A_{kk}) são adequados por proporcionar maiores amplitudes de modulação que, por sua vez, proporcionam maior facilidade na observação das frequências de interação.
- O tempo de vida do núcleo pai também é importante, pois ele determina o tempo disponível para a realização de experimentos CAP.

Os requisitos acima mencionados restringem consideravelmente a lista de isótopos radioativos adequados para utilização em experimentos CAP. No presente trabalho utilizou-se principalmente o núcleo $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ apresentado a seguir.

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

O ^{111}In é obtido através da irradiação de ^{109}Ag com dêuterons em um ciclotron, com posterior separação química dos átomos de In radioativos da matriz de prata.

O ^{111}In decai, através do processo de captura eletrônica, com meia-vida de 2,81 dias, para o estado excitado $\frac{7}{2}^+$ do ^{111}Cd , que então decai para o estado fundamental através

da cascata gama 171-245 keV. O estado intermediário da cascata gama tem meia-vida de 85ns e momento de quadrupolo elétrico $Q = 0,83b$. Na figura 5.4, é apresentado o esquema de decaimento simplificado do ^{111}In .

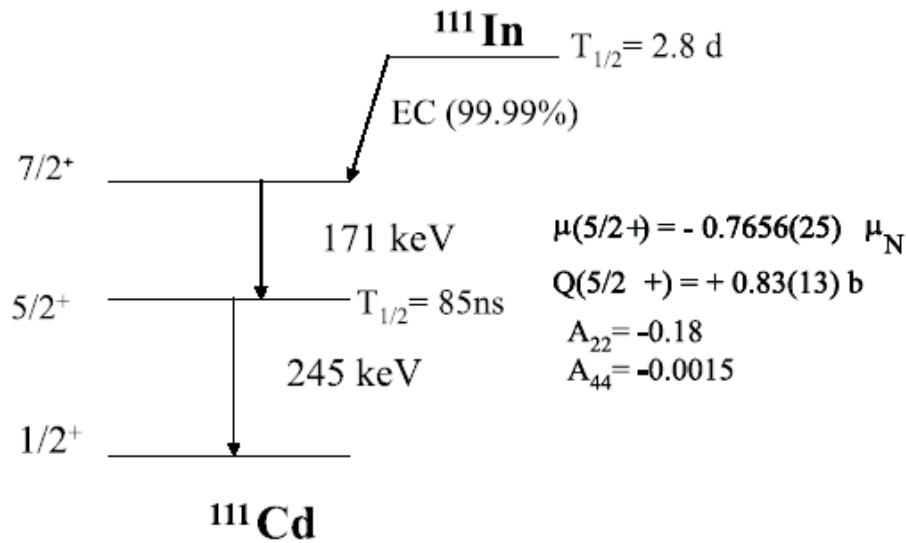


Figura 5.4: Esquema simplificado do decaimento em cascata $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$

A partir dos requisitos principais para os núcleos de prova CAP já mencionados, pode-se afirmar que o núcleo $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ constitui um dos núcleos mais convenientes para medidas de Correlação Angular Perturbada, tendo sido largamente utilizado nos estudos CAP envolvendo materiais semicondutores.

5.2.2 O processo sol-gel

Para a preparação das amostras investigadas no presente trabalho, utilizou-se uma metodologia baseada no processo químico sol-gel. A metodologia em questão já foi utilizada com sucesso na síntese de óxidos em outros trabalhos realizados no Laboratório de Interações Hiperfinas (LIH) do IPEN [40], [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 em sua relativa simplicidade, boa reprodutibilidade, e possibilidade de controle preciso das etapas do processo desde o precursor até a formação do gel. Os materiais assim obtidos apresentam alta pureza, com partículas de formato e tamanho bastante homogêneo (escala nanométrica), baixo custo operacional e temperaturas de processamento razoavelmente baixas (cerca de 350°C) para a obtenção do óxido.

O processo sol-gel para a obtenção de óxidos, em geral, é descrito na literatura sem um detalhamento adequado e de maneira um tanto empírica, com metodologias que apresentam significativas diferenças entre si na preparação de um mesmo composto. Frequentemente, o material utilizado como precursor para obtenção de ZnO é o acetato de zinco, que não apresenta um elevado grau de pureza podendo às vezes comprometer a qualidade das amostras obtidas. Por este motivo, no presente trabalho utilizou-se uma metodologia com base em precursores de zinco metálico de alta pureza (99,9999%) com a finalidade de se obter amostras de alta qualidade. O procedimento utilizado segue as seguintes etapas:

1. **SOL:** Em dois béquers distintos, dissolve-se o zinco e o elemento dopante (metal de transição) em solução aquosa de ácido nítrico. Em um terceiro béquer, ácido cítrico é dissolvido em água na proporção de 2:1 em relação à massa de zinco. As soluções são misturadas, acrescenta-se então o InCl_3 (contendo o núcleo de prova ^{111}In). A solução final é, posteriormente, agitada.
2. **GEL:** Adiciona-se etilenoglicol (agente esterificante e polimerizante) na quantidade de 10 gotas para cada 100mg de Zn. A mistura obtida é, então, aquecida a 80°C e agitada até que atinja um elevado grau de viscosidade. A solução é então transferida a um cadinho cerâmico e esfriada lentamente até a formação do gel.
3. **CALCINAÇÃO:** Após a obtenção do gel, o cadinho é levado a um forno de resistência e aquecido a 350°C por aproximadamente 10 horas. O material é retirado do forno e triturado com auxílio de uma espátula até a obtenção do óxido de zinco em forma de pó.

A seguir, é apresentado um esquema ilustrado do processo de preparação:

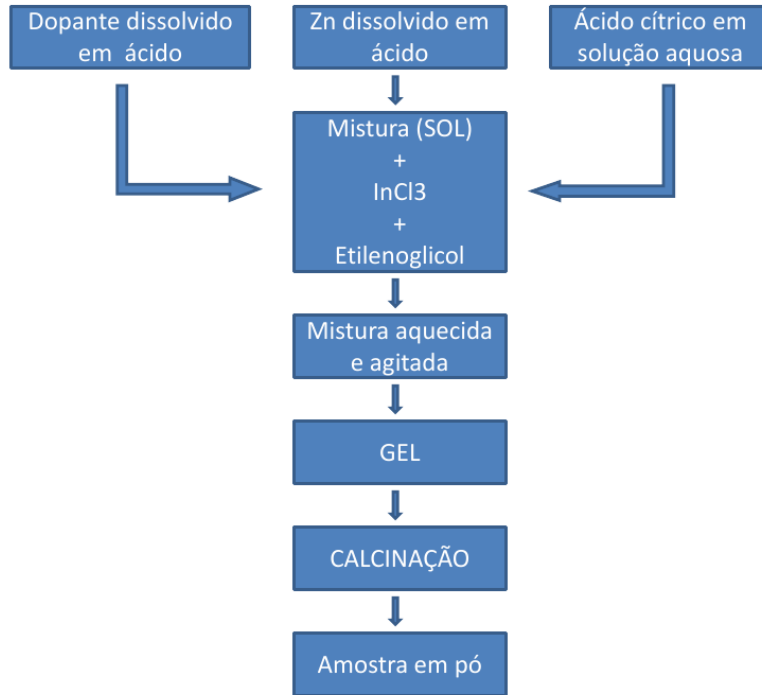


Figura 5.5: Esquema ilustrando o processo de preparação de amostras.

5.3 Tratamento dos dados de CAP

Ao término da realização de um experimento CAP, são obtidos 12 espectros de coincidência que se encontram armazenados em um multicanal. Estes 12 espectros são obtidos para cada combinação de detectores nos quais são armazenados tanto coincidências verdadeiras como coincidências acidentais (indesejadas). Os espectros tem a forma:

$$C(\theta, t)_{exp} = N_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_N}\right) W(\theta, t) + B \quad (5.2)$$

Onde τ_N é a vida média do estado intermediário, $W(\theta, t)$ a função correlação angular dependente do tempo e B a contagem de fundo devido às coincidências acidentais de raios gamas não-correlacionados (que não pertencem ao mesmo núcleo).

A contagem de fundo se manifesta na forma de uma reta na base do espectro de coincidência, pois tem a mesma probabilidade de ocorrência em todos os canais. O valor de B é determinado como a média aritmética das contagens armazenadas na região antes do tempo zero e na região posterior a aproximadamente 10 meias-vidas do estado intermediário.

O valor de B é então subtraído do espectro medido obtendo-se um espectro de coincidências verdadeiras.

$$C(\theta, t) = C(\theta, t)_{exp} - B \quad (5.3)$$

Feita a subtração das coincidências acidentais dos dados adquiridos, é então calculada a função de perturbação experimental utilizando as diversas combinações de detectores. Assim, se obtém a curva $R(t)$ dada por uma combinação de espectros de coincidência [44]:

$$R(t) = A_{22}G_{22} = 2 \left[\frac{\overline{C(180^\circ, t)} - \overline{C(90^\circ, t)}}{\overline{C(180^\circ, t)} + 2\overline{C(90^\circ, t)}} \right] \quad (5.4)$$

Onde:

$$\overline{C(180^\circ, t)} = \sqrt[4]{\prod_{i=1}^4 C(180^\circ, t)} \quad (5.5)$$

$$\overline{C(90^\circ, t)} = \sqrt[8]{\prod_{i=1}^8 C(90^\circ, t)} \quad (5.6)$$

Através da utilização da equação (5.4), as diferentes eficiências dos detectores gama podem ser canceladas. Além disso, o fator de decaimento exponencial $exp(-t/\tau)$ também é eliminado.

As curvas $R(t)$ obtidas para as interações hiperfinas foram ajustadas pelos programas PACFIT ou DEPACK [45] baseados em algoritmos de regressão não-linear. Segue, na equação 5.7, a expressão utilizada na função de ajuste para extração dos parâmetros hiperfinos.

$$R(t) = A_{22}G_{22}(t) = A_{22} \sum_i f_i G_{22}^i(t) \quad (5.7)$$

Onde:

$$G_{22}(t) = S_{20} + \sum_{n=1}^3 S_{2n} \cos(\omega_n t) \exp\left(-\frac{\omega_n^2 \tau_R^2}{2}\right) \exp\left(-\frac{\omega_n^2 \delta^2 t^2}{2}\right) \quad (5.8)$$

Sendo ω_n as frequências primárias, S_{2n} as respectivas amplitudes associadas às frequências, f corresponde às frações para cada sítio, τ_R é a resolução em tempo e δ corresponde ao parâmetro de distribuição das frequências.

Finalmente, de posse do espectro $R(t)$ e de sua transformada de Fourier, as frequências ω_n associadas a um GCE se tornam visíveis, possibilitando a extração dos parâmetros hiperfinos desejados.

5.4 Tratamentos Térmicos

Uma vez que as investigações acerca de materiais DMS têm se mostrado altamente sensíveis em relação a detalhes envolvidos nos procedimentos de confecção e tratamentos realizados, se faz necessária uma padronização e especificação dos tipos de tratamentos térmicos utilizados no presente trabalho, a fim de que se possa fazer uma discussão adequada acerca dos resultados obtidos.

Conforme mencionado anteriormente, ao término do processo sol-gel, o resultado é um gel que ainda possui componentes orgânicos adicionados durante o processo de preparação. Para a formação do óxido propriamente dito, se faz necessário enviar a amostra a uma mufla onde se realiza um tratamento térmico à temperatura de 350°C por 10 horas a fim de que ocorra a completa volatilização de precursores orgânicos e conseqüente formação do óxido conforme desejado. Após a mufla, o material resultante é triturado com o auxílio de uma espátula obtendo-se o óxido desejado na forma de um pó fino. Ao término desta etapa, tem-se então concluído o processo de confecção da amostra propriamente dito.

A partir de então, a fim de se verificar o efeito de diferentes tratamentos térmicos, padronizou-se três tratamentos térmicos que foram utilizados ao longo de todo o trabalho. Os três tratamentos (realizados em atmosfera de N_2) são apresentados nas figuras a seguir:

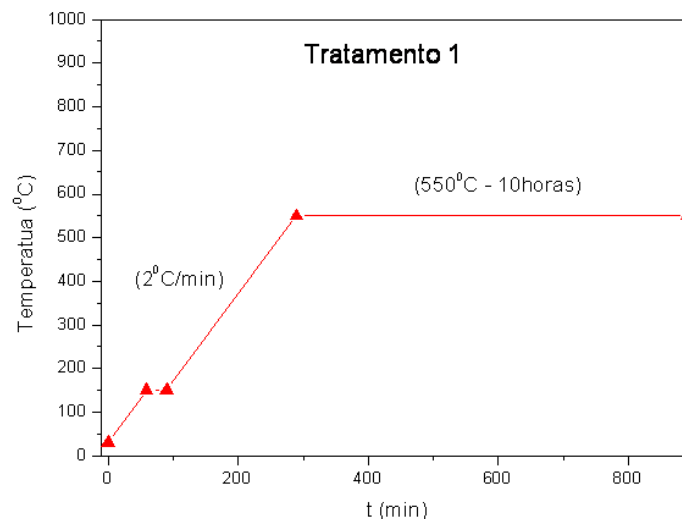


Figura 5.6: Tratamento Térmico a 550°C em atmosfera de N_2 .

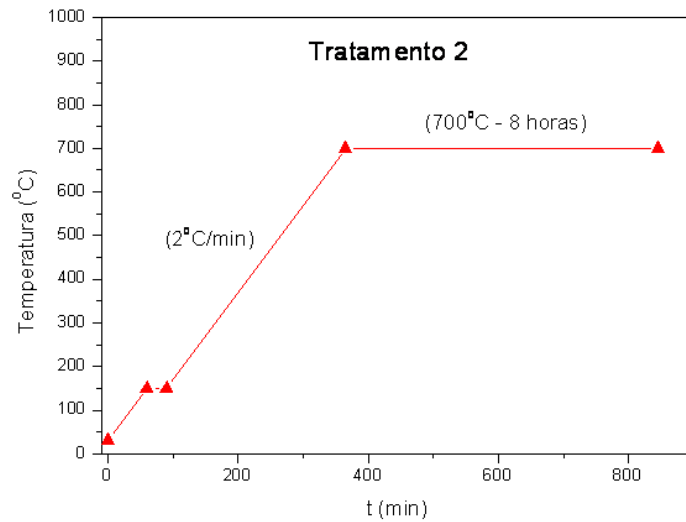


Figura 5.7: Tratamento Térmico a 700°C em atmosfera de N_2 .

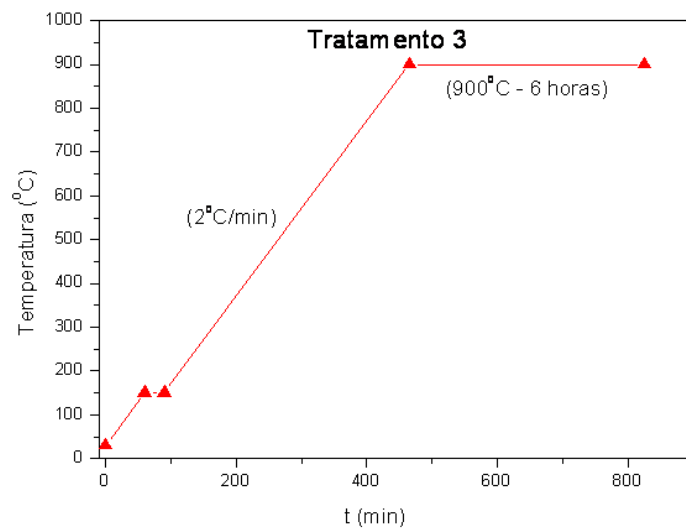


Figura 5.8: Tratamento Térmico a 900°C em atmosfera de N_2 .

Para efeitos de padronização da nomenclatura utilizada neste trabalho, a apresentação dos espectros será realizada informando-se a temperatura de medida acrescida do tratamento realizado. (Exemplo: 295K2 é uma medida realizada à temperatura de 295K após o tratamento 2, conforme apresentado acima). Definidos os tratamentos térmicos padrão, torna-se possível a apresentação dos resultados experimentais no capítulo a seguir.

Capítulo 6

Resultados Experimentais

Neste capítulo, são apresentados os resultados experimentais obtidos através das técnicas de caracterização utilizadas no presente trabalho (Difração de Raios-X, Espectroscopia EDS e Microscopia Eletrônica de Varredura), assim como os resultados das medidas de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada para os materiais investigados. Os resultados são apresentados para cada um dos possíveis elementos dopantes (metais de transição) introduzidos em óxido de zinco, possibilitando no próximo capítulo uma discussão mais detalhada bem como a interpretação física dos resultados experimentais.

6.1 Difratogramas de Raios-X

A fim de se realizar uma discussão adequada acerca dos materiais investigados no presente trabalho, se faz necessária uma primeira etapa envolvendo a caracterização das amostras. Uma vez que esta etapa seja concluída com êxito, pode-se passar então para uma investigação mais cuidadosa a respeito das interações hiperfinas, que constituem o foco do presente trabalho.

Após, os procedimentos de preparação de pós já apresentados, realizou-se medidas de difração de raios-x. Os difratogramas para os elementos Fe, Mn e Cu foram obtidos após o procedimento de preparação da amostra. Para os elementos V e Ni, as medidas foram realizadas após o tratamento 1, e a medida com Cr foi feita após o tratamento 2. Segue, os difratogramas na figura:

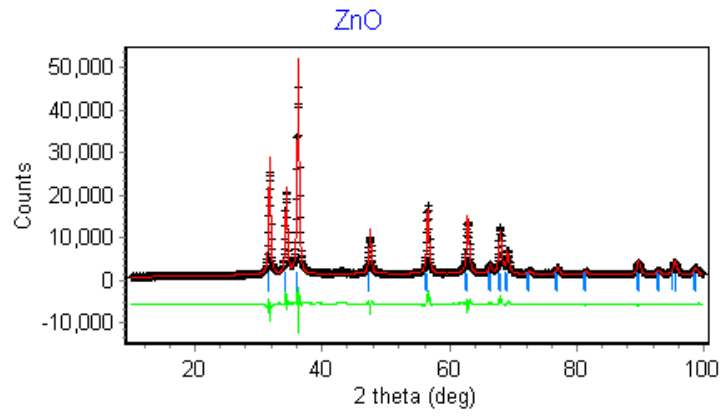


Figura 6.1: Difratoograma para amostra de ZnO dopada com níquel (5%).

Material	a (Å)	c (Å)
ZnO - Literatura	3,2495	5,2069
ZnO (Ni 5%) - Experimental	3,2476	5,2034

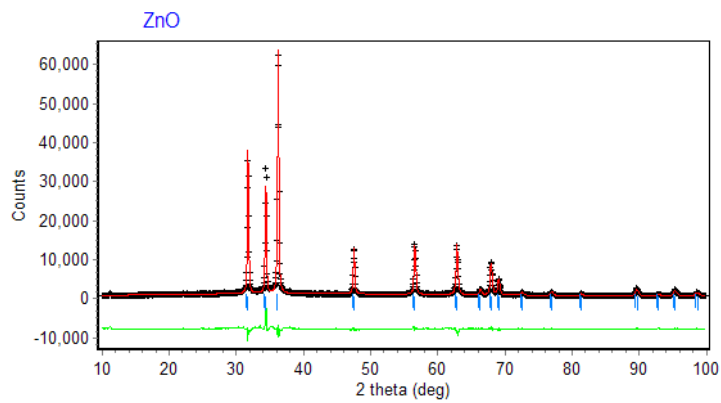


Figura 6.2: Difratoograma para amostra de ZnO dopada com cromo (5%).

Material	a (Å)	c (Å)
ZnO - Literatura	3,2495	5,2069
ZnO (Cr 5%) - Experimental	3,2496	5,2054

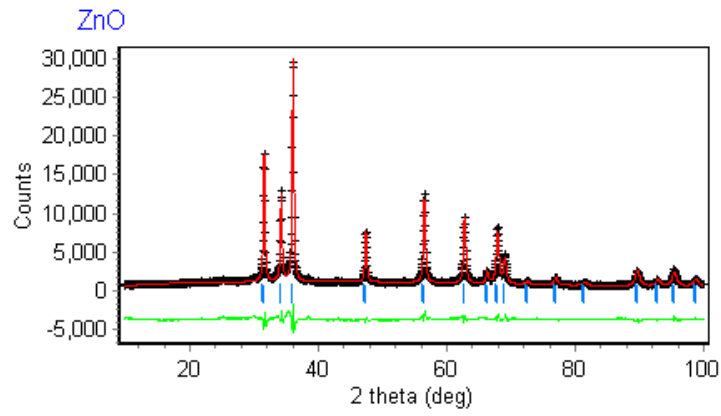


Figura 6.3: Difratoograma para amostra de ZnO dopada com vanádio (5%).

Material	a (Å)	c (Å)
ZnO - Literatura	3,2495	5,2069
ZnO (V 5%) - Experimental	3,2485	5,2040

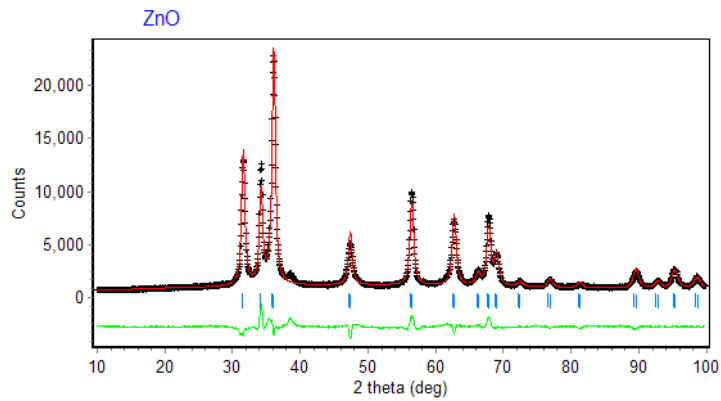


Figura 6.4: Difratoograma para amostra de ZnO dopada com cobre (5%).

Material	a (Å)	c (Å)
ZnO - Literatura	3,2495	5,2069
ZnO (Cu 5%) - Experimental	3,2470	5,2050

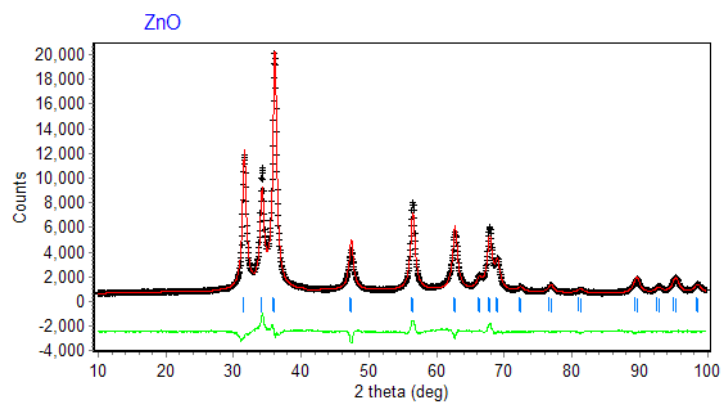


Figura 6.5: Difratoograma para amostra de ZnO dopada com manganês (5%).

Material	a (Å)	c (Å)
ZnO - Literatura	3,2495	5,2069
ZnO (Mn 5%) - Experimental	3,2488	5,2099

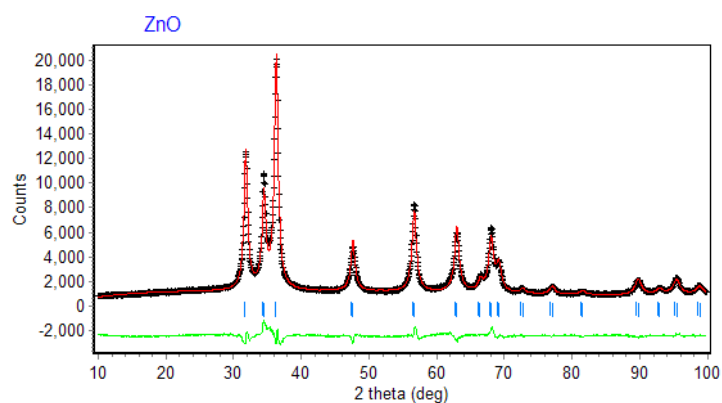


Figura 6.6: Difratoograma para amostra de ZnO dopada com ferro (5%).

Material	a (Å)	c (Å)
ZnO - Literatura	3,2495	5,2069
ZnO (Fe 5%) - Experimental	3,2500	5,2036

Nos difratogramas apresentados acima, os pontos pretos correspondem às intensidades experimentais obtidas. As linhas contínuas correspondem ao ajuste dos dados experimentais obtidos a partir do software 'Rietica' [46]. Na parte inferior das figuras, são apresentadas as diferenças entre as intensidades experimentais e o respectivo ajuste, auxiliando a visualizar o grau de eficiência do ajuste na região angular 2θ analisada.

Nas tabelas apresentadas, são fornecidos os parâmetros de rede obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais para as amostras investigadas. A partir das tabelas, é possível observar que os valores obtidos para os parâmetros de rede a partir dos ajustes mostraram-se bastante próximos dos valores encontrados em literatura [47], sendo possível concluir que o processo de confecção das amostras mostrou-se de fato bem-sucedido, produzindo amostras que apresentam a estrutura conhecida para uma amostra de óxido de zinco convencional. Também se mostra relevante observar o fato de que a introdução de diferentes metais de transição (5% em átomos) na matriz de óxido de zinco parece não produzir quaisquer variações significativas no difratograma obtido experimentalmente, indicando a inexistência de alterações significativas no que diz respeito à estrutura das amostras investigadas.

6.2 Espectros de Energia Dispersiva (EDS)

Conforme mencionado anteriormente, nos espectros EDS, através de um posicionamento adequado do feixe é possível observar alguns aspectos da composição química existente em pequenas regiões da superfície de uma dada amostra.

As mesmas amostras utilizadas para as medidas de raios-x foram também utilizadas para as medidas de EDS. Nos espectros EDS apresentados a seguir, é possível a observação de picos associados aos elementos zinco e oxigênio, bem como a presença de picos associados aos elementos dopantes (metais de transição). Os picos relativos aos elementos carbono e platina são usualmente encontrados em espectros deste tipo, uma vez que estão associados ao processo de preparação à qual a amostra deve ser submetida previamente à realização destas medidas.

Os espectros EDS obtidos para este trabalho são, apresentados nas figuras a seguir:

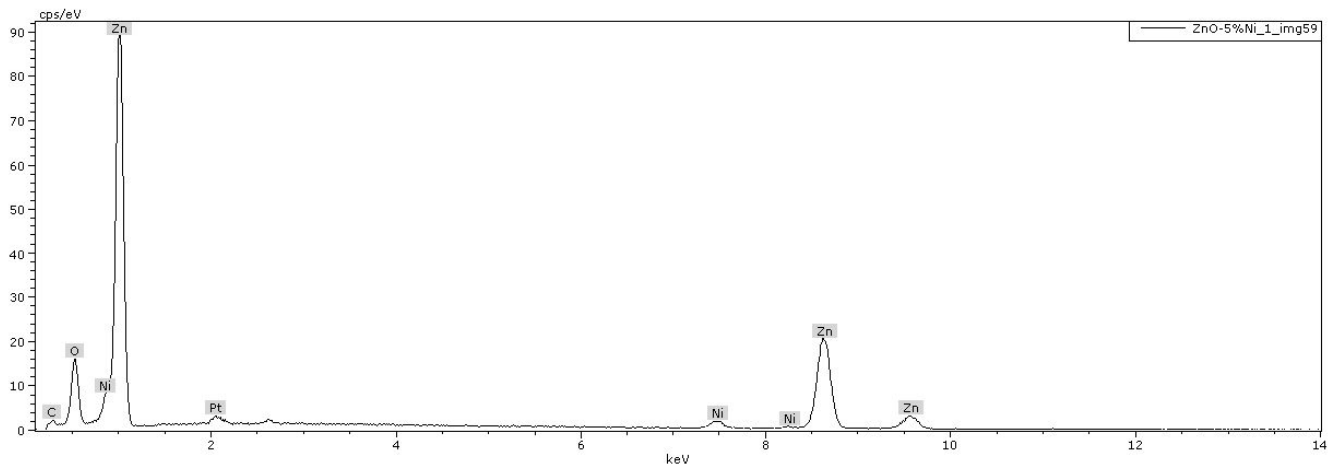


Figura 6.7: Espectro EDS para amostra óxido de ZnO dopado com níquel (5%).

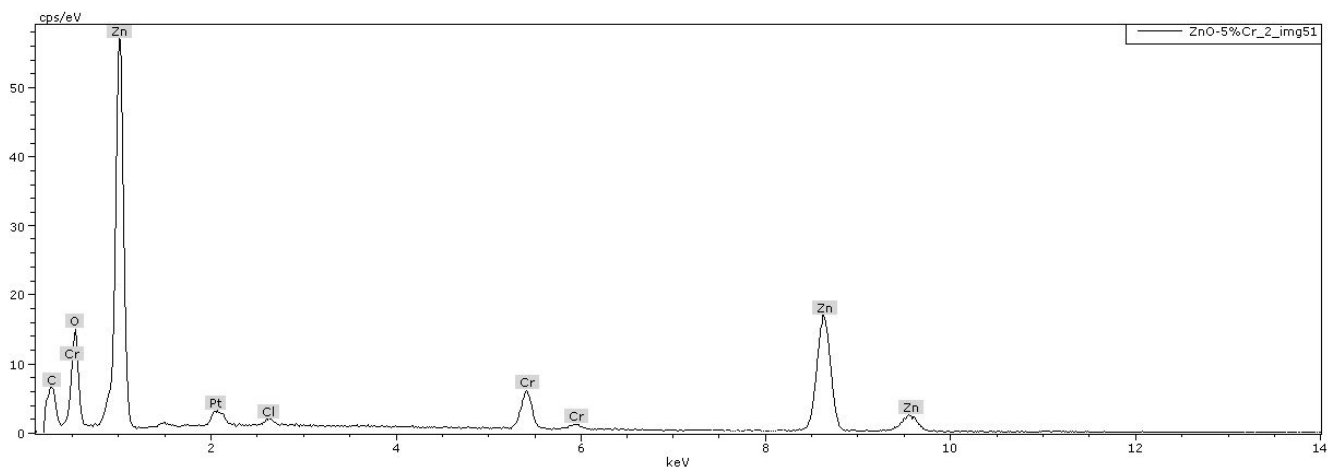


Figura 6.8: Espectro EDS para amostra óxido de ZnO dopado com cromo (5%).

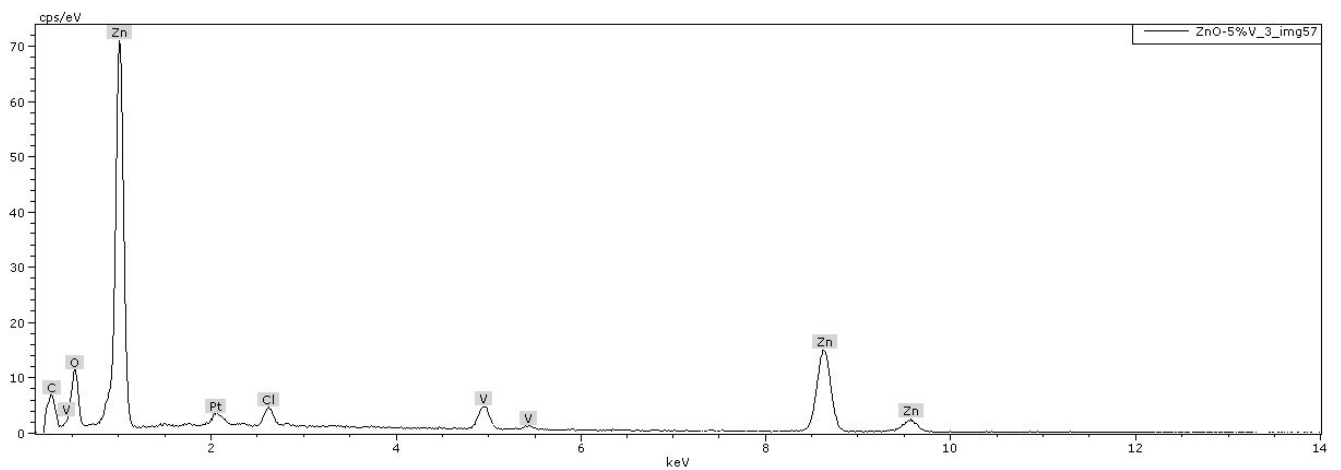


Figura 6.9: Espectro EDS para amostra óxido de ZnO dopado com vanádio (5%).

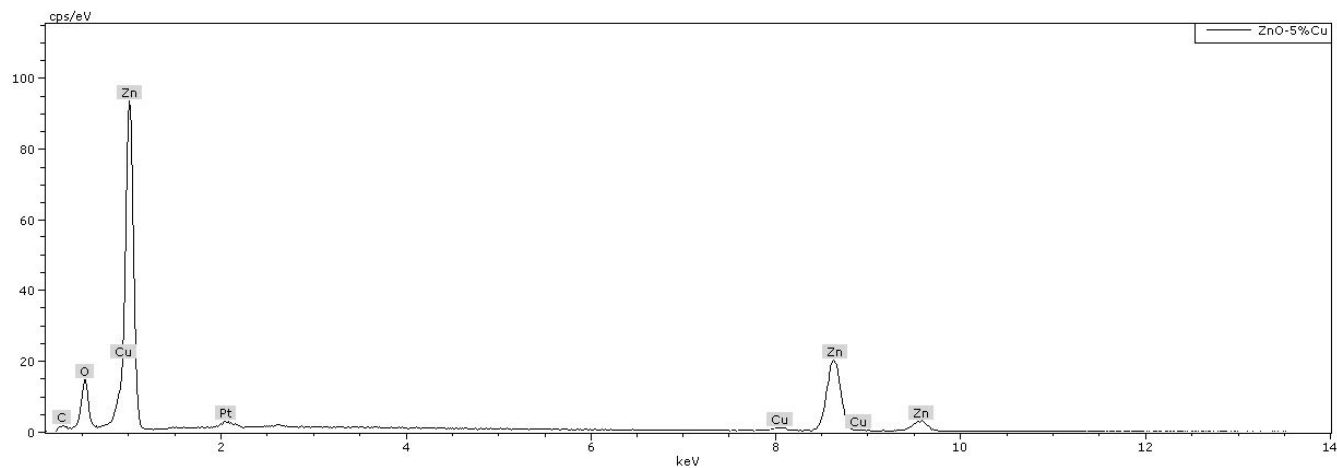


Figura 6.10: Espectro EDS para amostra óxido de ZnO dopado com cobre (5%).

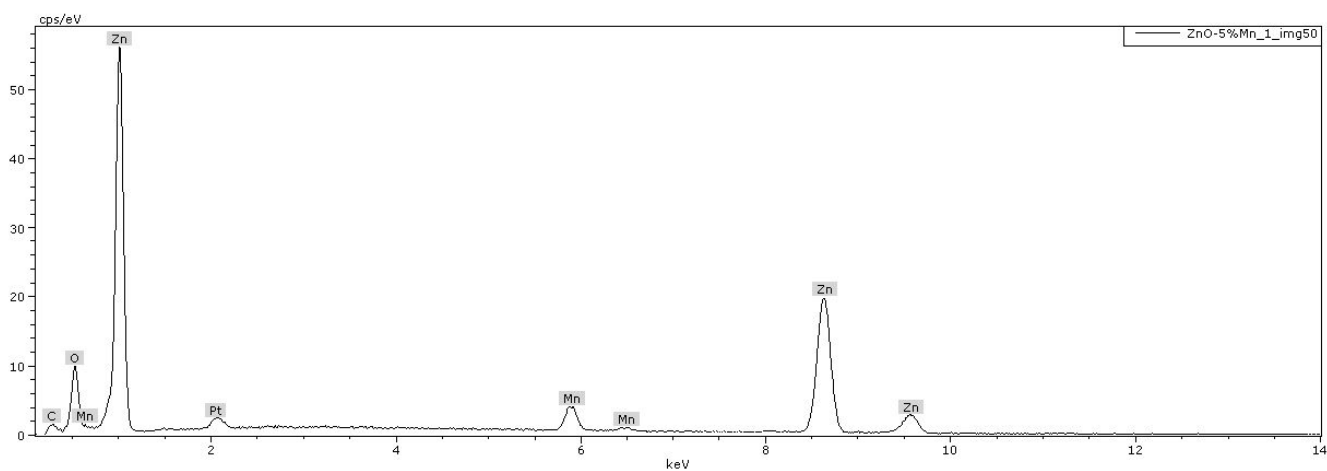


Figura 6.11: Espectro EDS para amostra óxido de ZnO dopado com manganês (5%).

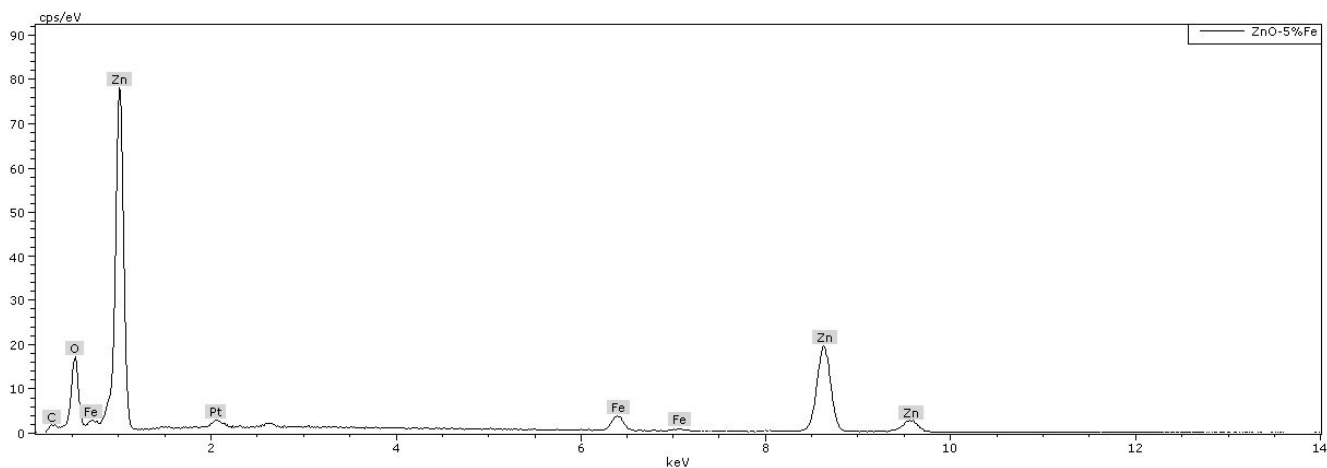


Figura 6.12: Espectros EDS para amostra óxido de ZnO dopado com ferro (5%).

Durante a realização das medidas de EDS, o feixe foi posicionado em diversas regiões da superfície das amostras, não havendo diferenças significativas no que diz respeito à altura e posição dos picos, indicando a inexistência de variações significativas nas concentrações de elementos químicos ao longo da superfície da amostra. Além deste aspecto, a presente técnica de caracterização se mostra particularmente útil para a determinação de eventuais elementos químicos contaminantes incorporados acidentalmente durante procedimentos de preparação de amostras. De acordo com os espectros EDS apresentados, é possível de fato verificar a inexistência de elementos contaminantes em quantidades significativas nas amostras estudadas.

6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Após as medidas de EDS já apresentadas, as mesmas amostras foram utilizadas também para a obtenção de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) a fim de se obter informações adicionais acerca do processo de confecção das amostras e da correspondente formação do óxido de zinco. A seguir, são apresentadas imagens de MEV obtidas utilizando um feixe de elétrons secundários do microscópio de varredura:

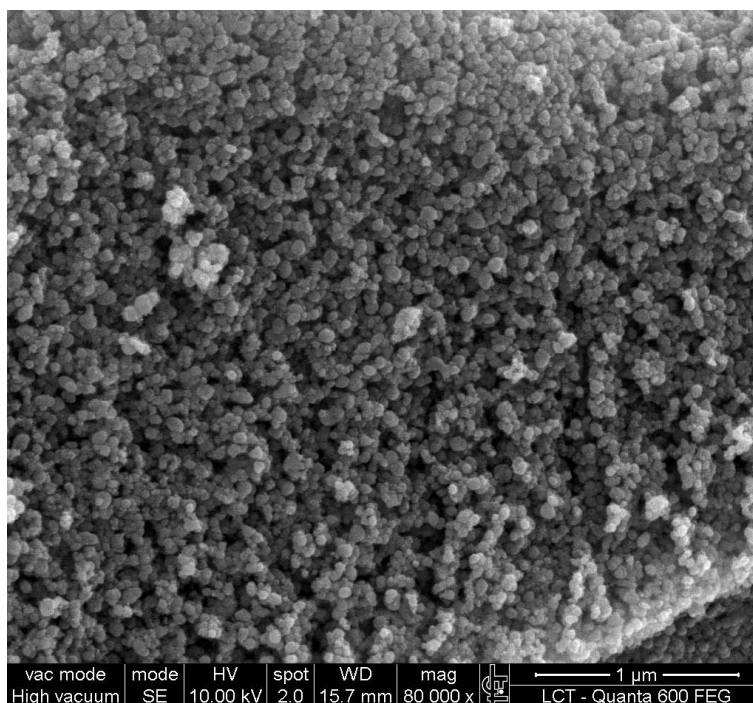


Figura 6.13: Imagem de MEV em amostra de ZnO dopado com níquel (5%)

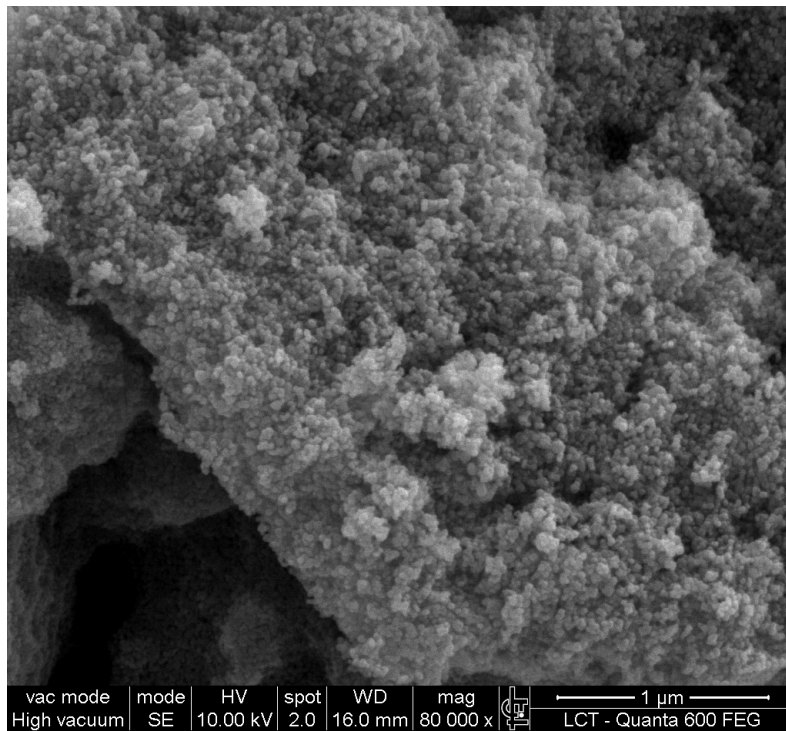


Figura 6.14: Imagem de MEV em amostra de ZnO dopado com cobre (5%).

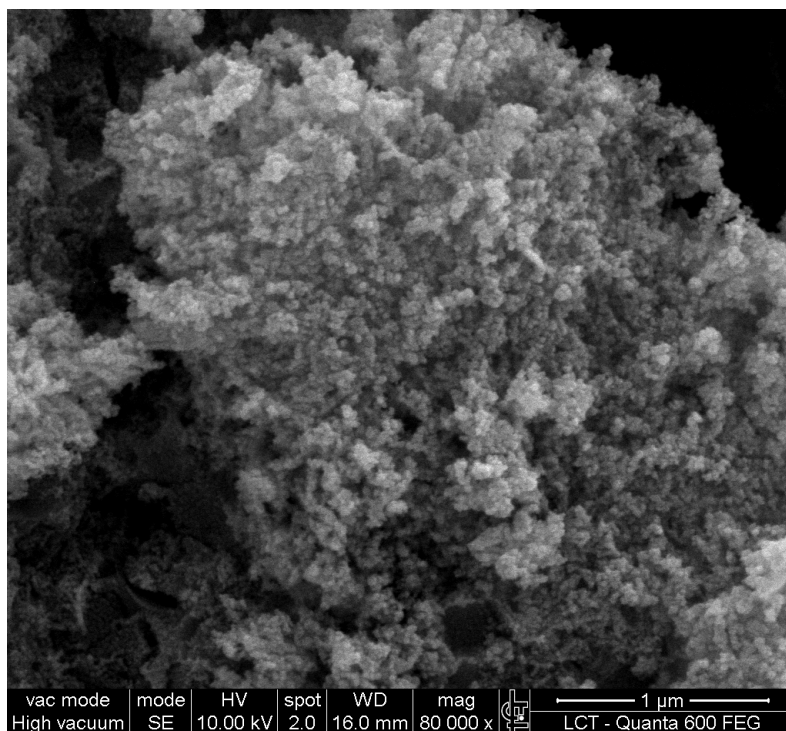


Figura 6.15: Imagem de MEV em amostra de ZnO dopado com manganês (5%).

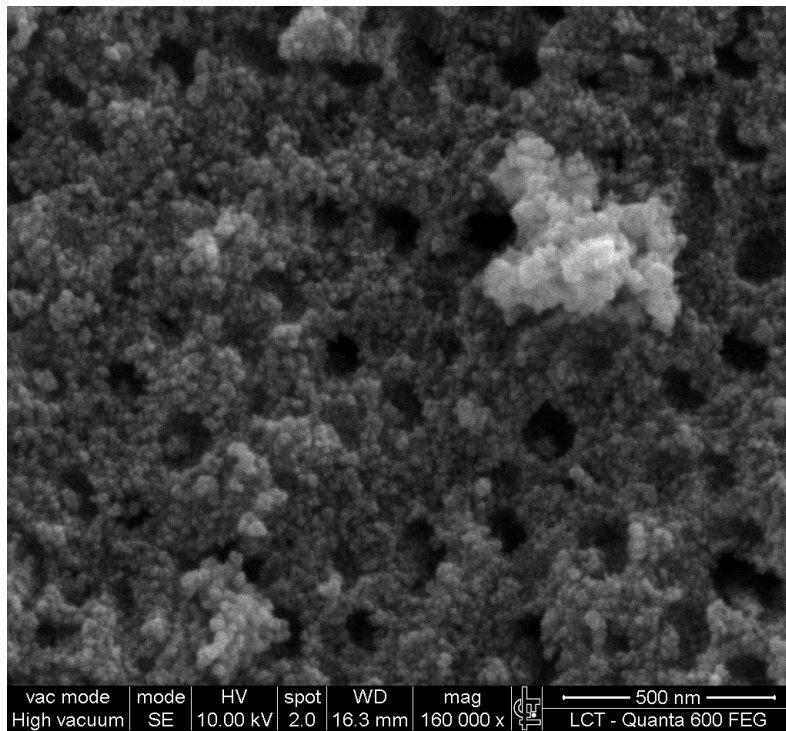


Figura 6.16: Imagem de MEV em amostra de ZnO dopado com ferro (5%).

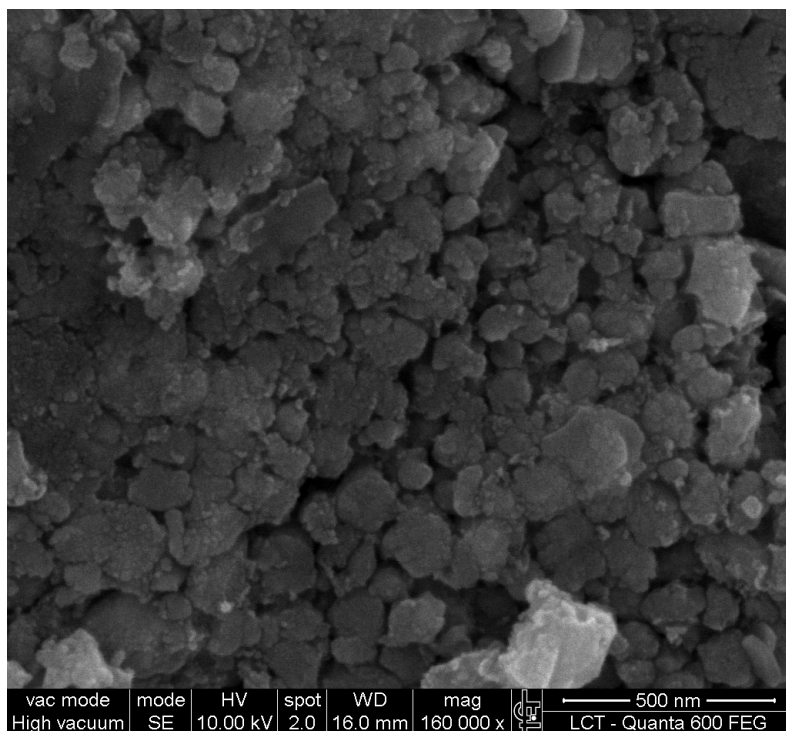


Figura 6.17: Imagem de MEV em amostra de ZnO dopado com vanádio (5%).

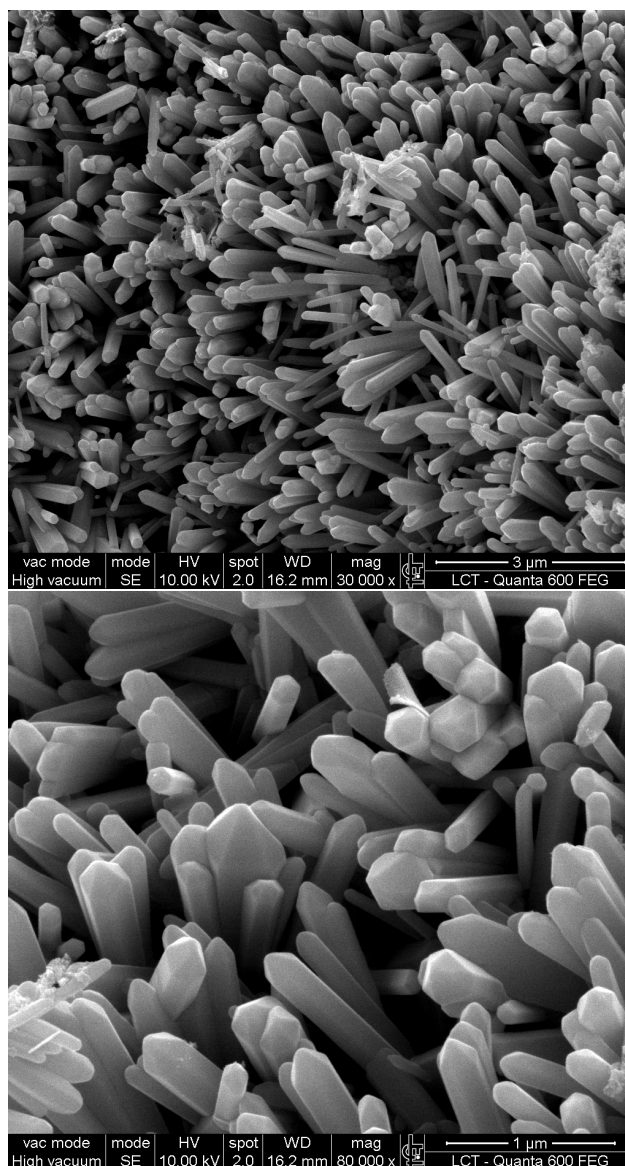


Figura 6.18: Imagens de MEV em amostra de ZnO dopado com cromo (5%).

As imagens apresentadas na figura 6.18, indicam que as partículas obtidas para esta amostra possuem aproximadamente formato de lápis (nano-rods). É interessante observar que uma série de trabalhos envolvendo técnicas de crescimento de nano-estruturas em ZnO têm reportado a obtenção de materiais com estruturas semelhantes [48], enfatizando seu enorme potencial no que diz respeito à futuras aplicações nanotecnológicas [49], dentre elas: sensores UV, transistores (MOSFET), LED's de junção p-n híbrida, sensores de hidrogênio e de ph. Ressalta-se, no entanto, que não há indício de quaisquer trabalhos que tenham reportado a obtenção deste tipo de formato de partícula a partir de um processo sol-gel convencional.

6.4 Medidas de Correlação Angular Perturbada

São apresentados aqui, os resultados experimentais obtidos através das medidas de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada para os materiais investigados. Os resultados serão apresentados para cada um dos possíveis elementos dopantes (metais de transição) introduzidos, possibilitando a posterior interpretação física dos resultados experimentais.

6.4.1 ZnO dopado com Níquel (5%)

Foram confeccionadas amostras de óxido de zinco (ZnO) dopados com o metal de transição níquel (5%). Após o procedimento de preparação, a fim de se obter um melhor entendimento acerca do comportamento da amostra, a mesma foi submetida a um processo gradual de elevação de temperatura, onde foi possível a obtenção dos espectros de Correlação Angular Perturbada, que são apresentados na figura 6.19:

A fim de se ajustar convenientemente os espectros obtidos, foi tentado inicialmente um ajuste envolvendo apenas dois sítios (sítios 1 e 2). Porém, verificou-se certa dificuldade no que diz respeito a um ajuste adequado dos espectros, indicando a necessidade da inserção de um terceiro sítio, que de fato confirmou considerável melhora nos valores do parâmetro "chi-quadrado" para todos os ajustes.

Os resultados dos ajustes dos espectros CAP durante o processo de elevação da temperatura são apresentados na tabela a seguir. Sempre que o parâmetro η for omitido nas tabelas de ajuste, entenda-se que o mesmo possui valor nulo.

Tabela 6.1: Parâmetros hiperfinos: ZnO dopado com Ni 5%

Temperatura	Sítio 1		Sítio2		Sítio3	
($^{\circ}C$)	(%)	$\nu_Q(MHz)$	(%)	$\nu_Q(MHz)$	(%)	$\nu_Q(MHz)$
$25^{\circ}C$	13,6%	32,2	80,2%	156,3	6,2%	17,8
$550^{\circ}C$	7,8%	29,6	59,2%	125,9	33,0%	11,7
$600^{\circ}C$	5,0%	31,1	74,1%	134,8	20,9%	11,0
$700^{\circ}C$	10,9%	31,5	79,2%	181,3	9,9%	12,4
$775^{\circ}C$	18,5%	31,4	75,5%	189,4	6,0%	15,2
$900^{\circ}C$	48,3%	32,6	41,0%	182,8	10,7%	14,0

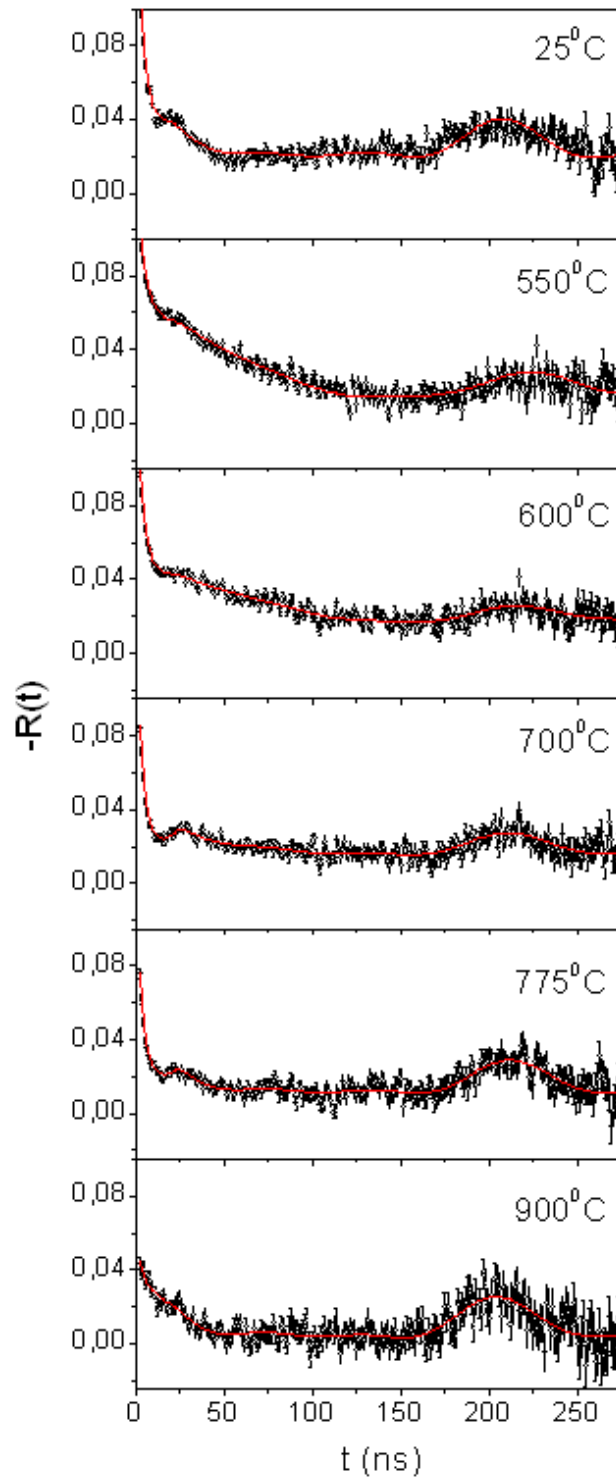


Figura 6.19: Espectros CAP para ZnO dopado com níquel (5%) em função da temperatura durante o processo de difusão do núcleo de prova de ^{111}In .

Em seguida, realizou-se algumas medidas CAP durante o retorno da amostra à temperatura ambiente, onde foi possível a obtenção dos seguintes espectros:

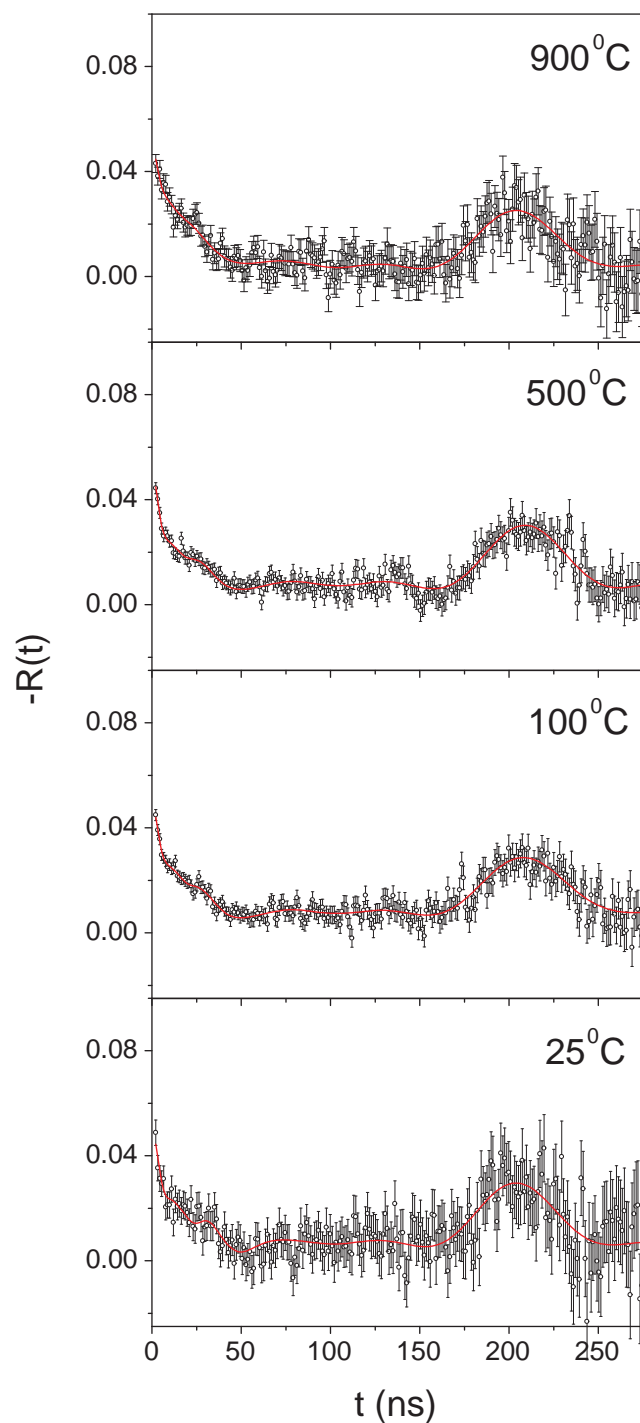


Figura 6.20: Espectros CAP (ZnO - Ni5%) durante o processo de redução da temperatura.

Segue a tabela com os respectivos parâmetros hiperfinos obtidos durante o processo de redução da temperatura:

Tabela 6.2: Parâmetros hiperfinos obtidos durante o processo de redução da temperatura

Temperatura ($^{\circ}C$)	Sítio 1 (%)	$\nu_Q(MHz)$	Sítio2 (%)	$\nu_Q(MHz)$	Sítio3 (%)	$\nu_Q(MHz)$
$900^{\circ}C$	48,3%	32,6	41,0%	182,8	10,7%	14,0
$500^{\circ}C$	48,6%	31,9	41,4%	198,9	-	-
$100^{\circ}C$	54,1%	32,0	45,9%	199,4	-	-
$25^{\circ}C$	52,7%	32,7	47,3%	192,7	-	-

Com as medidas evidenciando a formação de óxido de zinco e a parcial difusão dos núcleos de prova de In^{111} pela amostra, foi então realizada uma medida à baixa temperatura (77K) cujo resultado é apresentado a seguir:

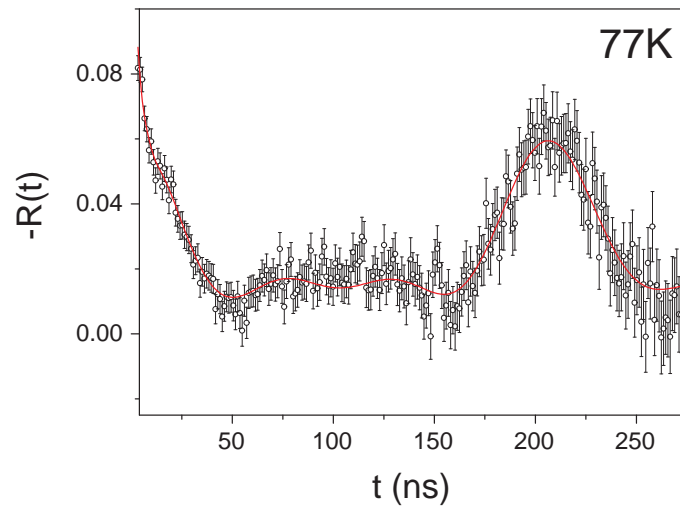


Figura 6.21: Espectros CAP para ZnO dopado com níquel (5%) à temperatura de 77K.

No espectro acima, temos dois sítios: sítio 1 (fração 40,9% e $\nu_Q = 32,2MHz$) e sítio 2 sítio 1 (fração 59,1% e $\nu_Q = 174,7MHz$)

6.4.2 ZnO dopado com Ferro (5%)

Foram confeccionadas amostras de óxido de zinco (ZnO) dopados com o metal de transição ferro (5%). Após o procedimento padrão de confecção de amostras já descrito anteriormente, com os núcleos de prova previamente inseridos, obteve-se os espectros de Correlação Angular Perturbada apresentados na figura a seguir:

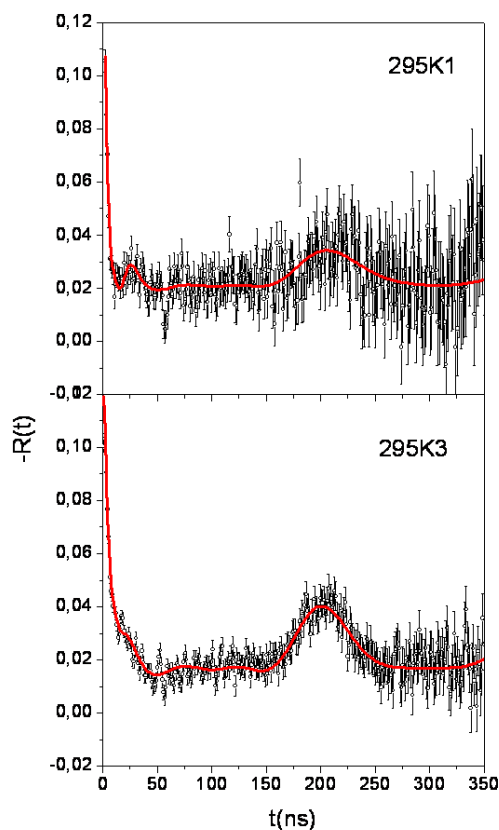


Figura 6.22: Espectros CAP para ZnO dopado com ferro (5%) à temperatura ambiente, após tratamentos 1 e 3 respectivamente.

Os parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste para os dois espectros são apresentados na tabela 6.3:

Para a amostra em questão, apresentou-se também a possibilidade da realização de medidas envolvendo a técnica de Espectroscopia Mossbauer. Esta possibilidade mostrou-se de adequado interesse, uma vez que o núcleo de prova de Fe, tem sido amplamente utilizado em medidas deste tipo, com a vantagem de que a amostra em questão já possui o elemento ferro inserido como elemento dopante (5%).

Tabela 6.3: Parâmetros hiperfinos: ZnO dopado com Fe 5%

Temperatura ($^{\circ}C$)	Sítio 1		Sítio2	
	(%)	$\nu_Q(MHz)$	(%)	$\nu_Q(MHz)$
295K - após tratamento 1	15,5%	32,0	84,5%	192,6
295K - após tratamento 3	24,5%	32,9	75,5%	165,8

Foram, então, realizadas medidas de espectroscopia Mossbauer no Laboratório de Baixas Energias do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, e devido à baixa concentração de ferro na amostra (5%), foi necessário um longo tempo de realização da medida (aproximadamente uma semana), onde foi possível a obtenção dos resultados apresentados a seguir:

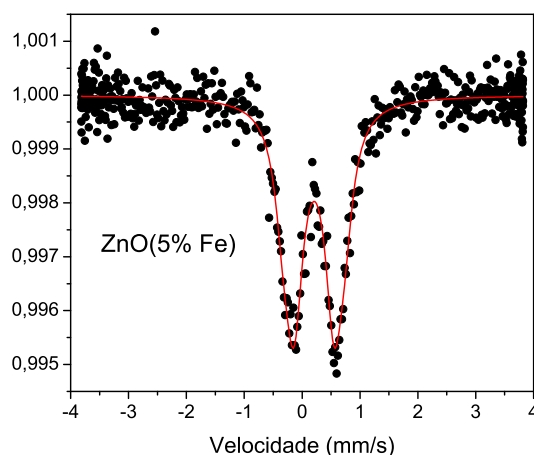


Figura 6.23: Espectro Mossbauer obtido à temperatura ambiente.

Segue a tabela com os parâmetros obtidos:

Tabela 6.4: Parâmetros Mossbauer: ZnO dopado com Fe 5%

Sítio	Fração (%)	Velocidade
Q1	73%	0,68 mm/s
Q2	27%	1,05 mm/s

6.4.3 ZnO dopado com Vanádio (5%)

Foram confeccionadas amostras de óxido de zinco (ZnO) dopados com o metal de transição vanádio (5%). Realizou-se, então, duas medidas no espectrômetro de correlação angular, uma a temperatura ambiente imediatamente após o tratamento térmico 1 ($550^{\circ}C$ em N_2), e outra à temperatura de 77K realizada após o tratamento 3 ($900^{\circ}C$ em N_2). Os espectros para as medidas realizadas são apresentados na figura 7.16:

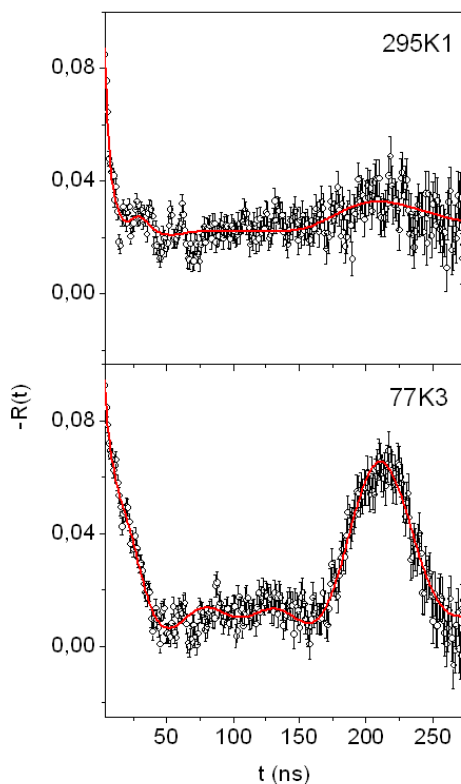


Figura 6.24: Espectros CAP para ZnO dopado com vanádio (5%).

São apresentados os parâmetros hiperfinos associados aos espectros obtidos:

Tabela 6.5: Parâmetros hiperfinos: ZnO dopado com V 5%

Temperatura	Sítio 1		Sítio2	
	(%)	$\nu_Q(MHz)$	(%)	$\nu_Q(MHz)$
295K1	19,7%	31,1	80,3%	153,8
77K3	52,5%	31,5	47,5%	175,2

6.4.4 ZnO dopado com Cobre (5%)

Foram confeccionadas amostras de óxido de zinco (ZnO) dopadas com o metal de transição cobre (5%). Realizou-se, então, três medidas no espectrômetro de correlação angular, duas a temperatura ambiente após os tratamentos térmicos 1 e 3 respectivamente, e uma terceira à temperatura de 77K realizada após o tratamento 3 (900°C em N_2). Os espectros para as medidas realizadas são apresentados na figura a seguir:

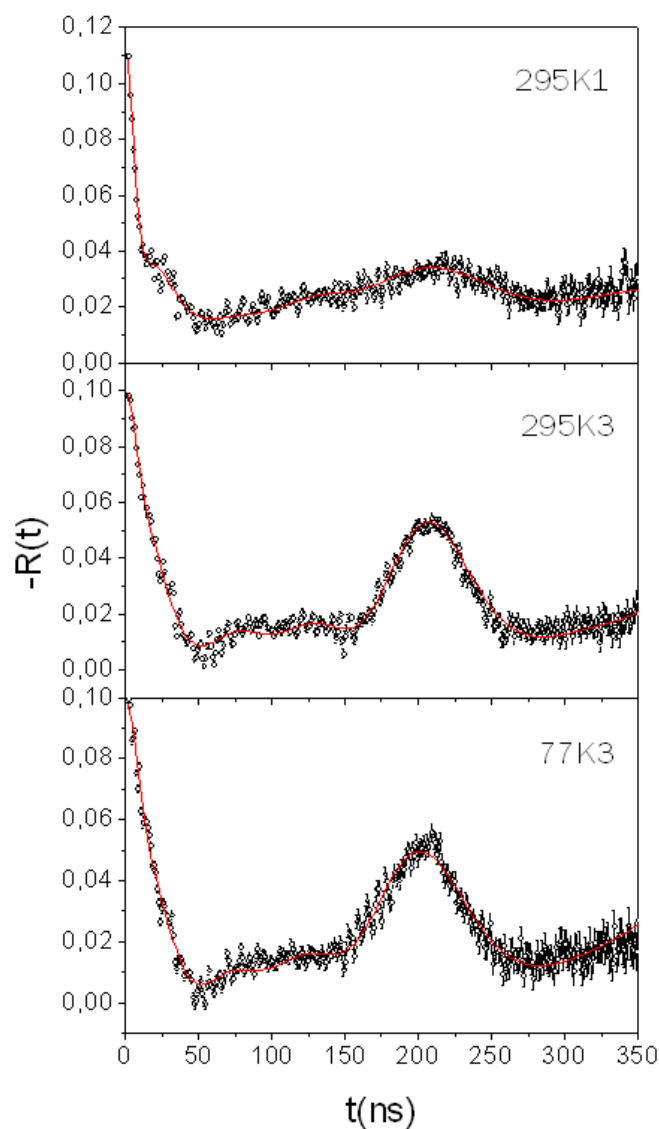


Figura 6.25: Espectro CAP para ZnO dopado com cobre (5%).

A seguir, é apresentada a tabela com seus parâmetros hiperfinos relevantes:

Tabela 6.6: Parâmetros hiperfinos: ZnO dopado com Cu 5%

Antes/Depois (annealing)	Sítio 1		Sítio2	
	(%)	$\nu_Q(MHz)$	(%)	$\nu_Q(MHz)$
295K1	29,3%	29,4	70,7%	117,4
295K3	57,0%	31,7	43,0%	71,1
77K3	67,4%	32,2	32,6%	91,7

6.4.5 ZnO dopado com Manganês (5%)

Foram confeccionadas amostras de óxido de zinco (ZnO) dopados com o metal de transição manganês (5%). Realizou-se, então, medidas no espectrômetro de correlação angular, a temperatura ambiente após os tratamentos térmicos 1 e 2 respectivamente:

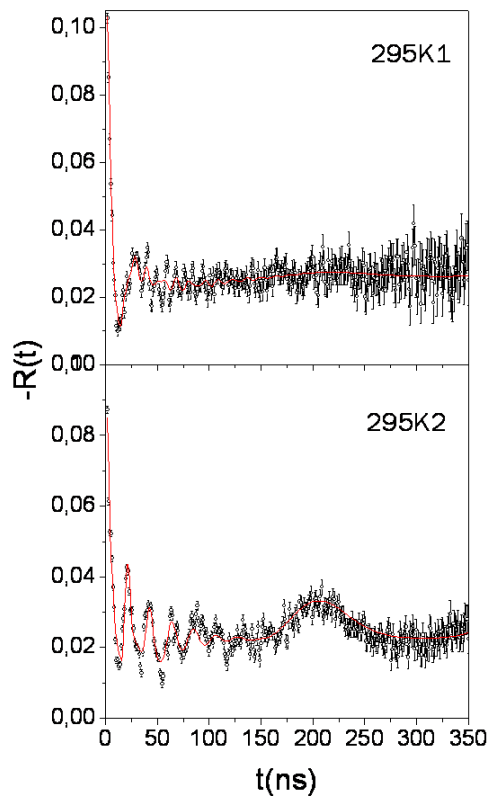


Figura 6.26: Espectros CAP para ZnO (Mn 5%) após os tratamentos térmicos 1 e 2.

Tabela 6.7: Parâmetros hiperfinos: ZnO dopado com Mn 5%

Espectro	Sítio 1		Sítio2		Sítio3	
	(%)	$\nu_Q(MHz)$	(%)	$\nu_Q(MHz)$	(%)	$\nu_Q(MHz)$
295K1	7,7%	26,1	87,2%	128,2	5,1%	361,4
295K2	16,1%	32,0	55,9%	109,1	28,0%	312,3

Se faz necessário, então, um tratamento térmico à temperatura mais elevada (tratamento térmico 3) com a finalidade de se verificar a possível estabilidade do sítio 3. Após este tratamento, realizou-se duas medidas: uma à temperatura ambiente, e outra à baixa temperatura (77K) a fim de se observar a possibilidade de ordenamento ferromagnético para a amostra em questão. Estes aspectos podem ser observados na figura 6.27.

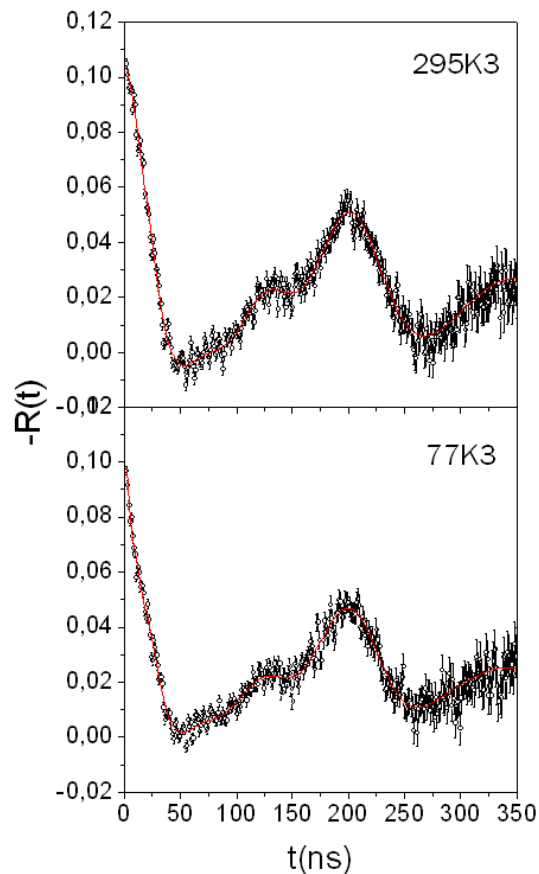


Figura 6.27: Espectros CAP ZnO (Mn5%) após o tratamento térmico 3.

A fim de se entender um pouco melhor as significativas diferenças observadas em relação aos primeiros espectros, convém a observação da tabela com os respectivos parâmetros hiperfinos apresentada abaixo:

Tabela 6.8: Parâmetros hiperfinos após o tratamento térmico 3

Espectro	Sítio 1		Sítio2		Sítio3	
	(%)	$\nu_Q(MHz)$	(%)	$\nu_Q(MHz)$	(%)	$\nu_Q(MHz)$
295K3	81,9%	31,9 ($\eta=0,35$)	18,1%	148,6	-	-
77K3	62,3%	32,2 ($\eta=0,34$)	37,7%	171,3	-	-

6.4.6 ZnO dopado com Cromo (5%)

Foram confeccionadas amostras de óxido de zinco (ZnO) dopados com o metal de transição cromo (5%). Realizou-se, então, medidas no espectrômetro de correlação angular, a temperatura ambiente após os tratamentos térmicos 1 e 3 respectivamente. Os espectros de correlação angular então obtidos são apresentados na figura a seguir:

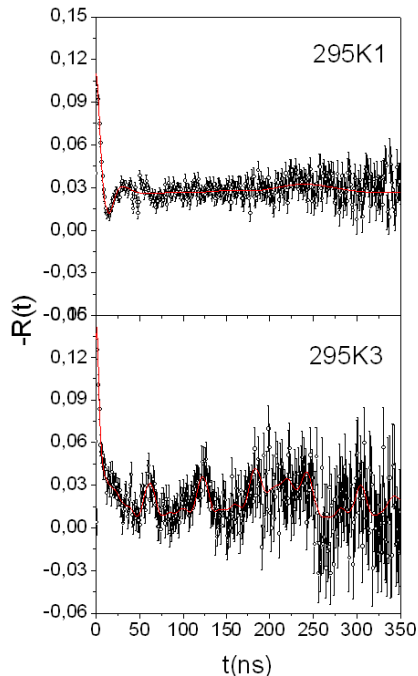


Figura 6.28: Espectro CAP para ZnO dopado com cromo (5%).

A tabela com os respectivos parâmetros hiperfinos é apresentada a seguir:

Tabela 6.9: Parâmetros hiperfinos: ZnO dopado com Cr 5%

Espectro	Sítio 1		Sítio2		Sítio3	
	(%)	$\nu_Q(MHz)$	(%)	$\nu_Q(MHz)$	(%)	$\nu_Q(MHz)$
295K1	8,9%	27,1	91,1%	122,3	-	-
295K3	17,0%	31,2	69,0%	195,9	14,0%	109,7

6.4.7 ZnO dopado com Cobalto (5%) e Cobre (1%)

Foram, então, confeccionadas amostras de óxido de zinco dopadas com cobalto (5%) e cobre (1%). O procedimento de preparação ao qual a amostra foi submetida foi idêntico ao procedimento já descrito para as amostras apresentadas no presente trabalho. Segue, então, a tabela contendo os parâmetros hiperfinos obtidos.

Tabela 6.10: Parâmetros hiperfinos: ZnO dopado com Co 5% e Cu 1%

Temp. $^{\circ}C$	Sítio 1			Sítio2			Sítio3		
	(%)	$\nu_Q(MHz)$	η	(%)	$\nu_Q(MHz)$	η	(%)	$\nu_Q(MHz)$	η
$25^{\circ}C$	18,5%	114,1	0,17	70,9%	143,9	0,30	10,6%	125,8	0,55
$327^{\circ}C$	24,9%	117,5	0,11	56,9%	138,5	0,31	18,2%	118,7	0,70
$427^{\circ}C$	43,3%	120,6	0,06	21,3%	152,4	0,12	35,5%	119,5	0,71
$600^{\circ}C$	46,4%	120,7	0,07	18,7%	153,4	0,13	34,6%	119,7	0,70
$700^{\circ}C$	43,5%	120,3	0,10	27,6%	152,9	0,20	29,0%	119,6	0,73

São apresentados, a seguir, os espectros CAP obtidos ao longo de um procedimento de elevação da temperatura realizado imediatamente após o tratamento 2:

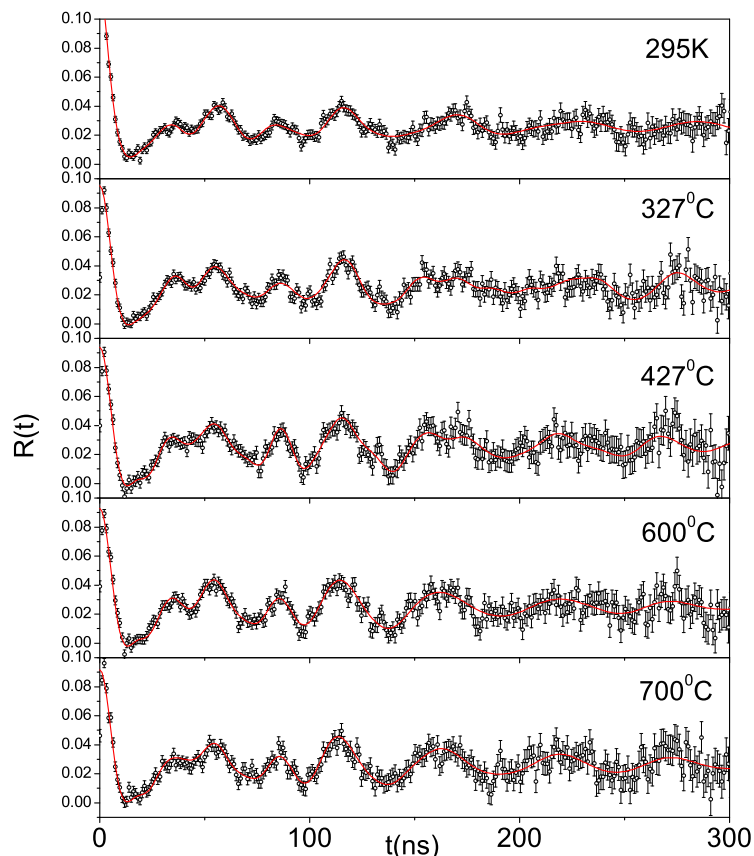


Figura 6.29: Espectros CAP em função da temperatura para ZnO dopado com cobalto (5%) e cobre (1%) após o tratamento 2.

6.4.8 ZnO dopado com Manganês (5%) e Cobre (1%)

Ainda utilizando as idéias de dopagem simultânea com dois metais de transição, conforme apresentado na seção anterior, foram confeccionadas amostras de óxido de zinco dopadas com os elementos manganês (5%) e cobre (1%). O procedimento ao qual a amostra foi submetida foi idêntico ao procedimento já descrito anteriormente. Apresentamos, na figura a seguir, os espectros CAP obtidos após os tratamentos térmicos 1 e 2:

É interessante observar que os espectros apresentados, mostram-se bastante diferentes dos espectros obtidos para a dopagem simultânea com cobalto e cobre, apresentados na seção anterior. Para esta amostra, é possível ver que os espectros mostram-se, de fato, idênticos a espectros de óxido de zinco puros. Os parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste para os três espectros são apresentados na tabela a seguir:

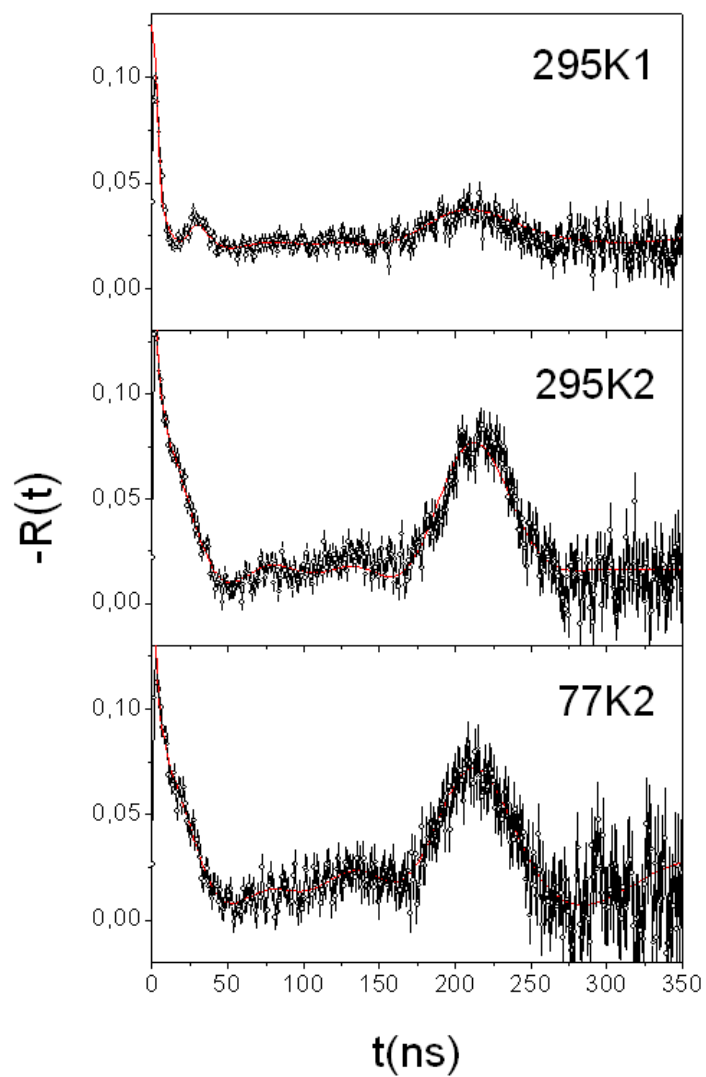


Figura 6.30: Espectros CAP para ZnO dopado com Mn (5%) e Cu (1%).

Tabela 6.11: Parâmetros hiperfinos: ZnO dopado com Mn 5% e Cu 1%

Espectro	Sítio 1		Sítio2	
	(%)	$\nu_Q(MHz)$	(%)	$\nu_Q(MHz)$
295K1	26,0%	31,1	74,0%	138,8
295K2	45,2%	30,6	54,8%	158,6
77K	48,9%	31,0	51,1%	159,6

6.4.9 ZnO dopado com Cobalto (5%) e Lítio (5%)

Uma vez que é conhecido que o elemento lítio também constitui um dopante aceptor em óxido de zinco, utilizando-se das idéias de co-dopagem, foram confeccionadas amostras de óxido de zinco dopadas com os elementos cobalto (5%) e lítio (5%). O procedimento ao qual a amostra foi submetida foi idêntico ao procedimento já descrito anteriormente para as outras amostras. Apresentamos, na figura a seguir, os espectros CAP obtidos após os tratamentos térmicos 1 e 3:

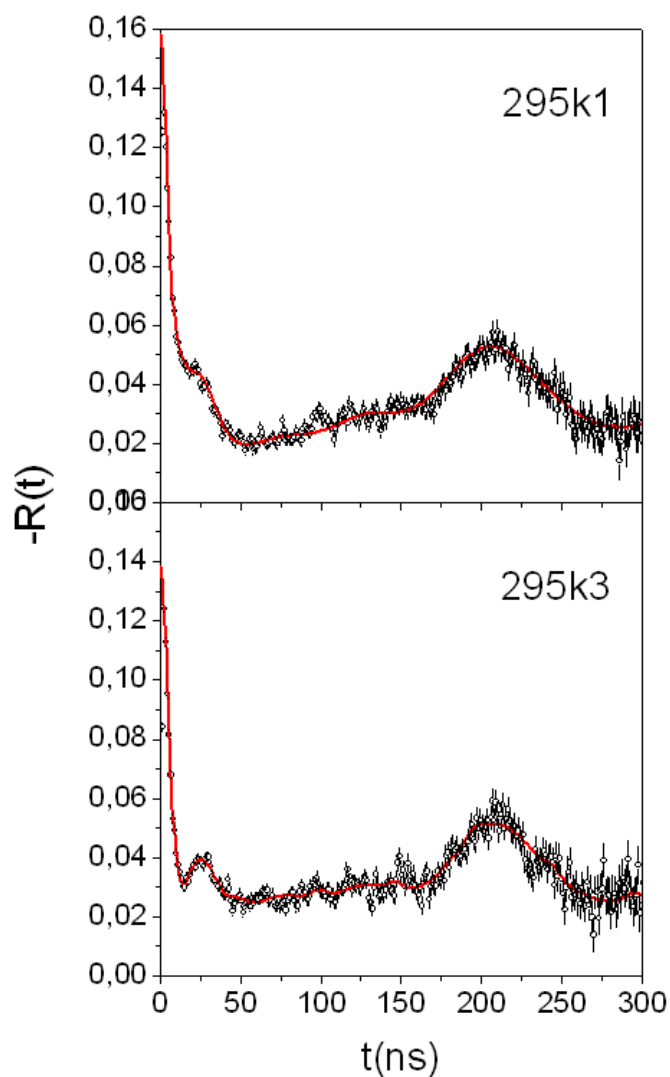


Figura 6.31: Espectros CAP para ZnO dopado com Co (5%) e Li (5%).

Para esta amostra, é possível notar que os espectros mostram-se parecidos com espectros de óxido de zinco puros. Os parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste para os três espectros são apresentados na tabela a seguir:

Tabela 6.12: Parâmetros hiperfinos: ZnO dopado com Co 5% e Li 5%

Temperatura ($^{\circ}C$)	Sítio 1		Sítio2		Sítio3	
	(%)	$\nu_Q(MHz)$	(%)	$\nu_Q(MHz)$	(%)	$\nu_Q(MHz)$
295k1	33,3%	31,1	66,7%	161,4		
295k3	25,8%	31,4	72,7%	137,5	1,5%	136,1

6.4.10 ZnO dopado com Cobalto (5%) e Lítio (10%)

Foram confeccionadas amostras de óxido de zinco dopadas com cobalto (5%) e lítio (10%). A seguir, apresentamos os espectros de Correlação Angular Perturbada:

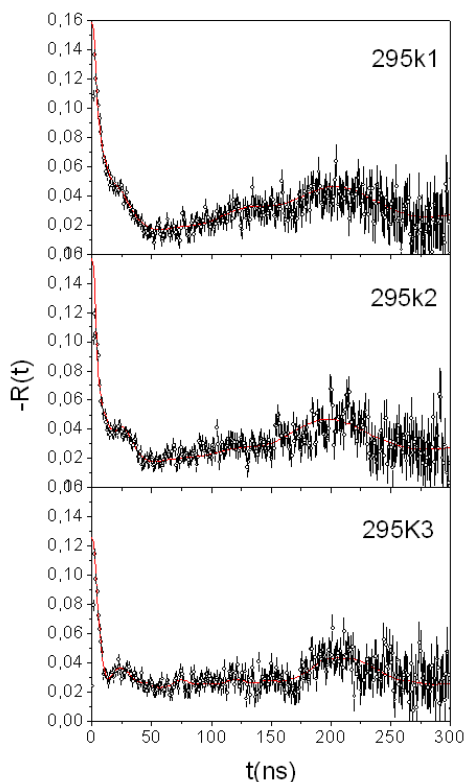


Figura 6.32: Espectros CAP para ZnO dopado com Co (5%) e Li (10%).

Segue a tabela obtida com seus parâmetros hiperfinos relevantes:

Tabela 6.13: Parâmetros hiperfinos: ZnO dopado com Co 5% e Li 10%

Temperatura ($^{\circ}C$)	Sítio 1		Sítio2		Sítio3	
	(%)	$\nu_Q(MHz)$	(%)	$\nu_Q(MHz)$	(%)	$\nu_Q(MHz)$
295k1	33,1%	30,5	66,9%	155,6		
295k2	33,5%	32,0	66,5%	193,2		
295k3	19,6%	31,5	77,7%	120,4	2,6%	142,8

6.4.11 Compostos do tipo $Zn_xCo_{1-x}O$

Foram confeccionadas amostras de compostos do tipo $Zn_xCo_{1-x}O$. O procedimento ao qual a amostra foi submetida foi idêntico ao procedimento já descrito anteriormente.

É apresentada, a seguir, a tabela com os parâmetros hiperfinos relevantes:

Tabela 6.14: Parâmetros hiperfinos: $Zn_xCo_{1-x}O$

Amostra	Sítio 1			Sítio2			Sítio3		
	(%)	$\nu_Q(MHz)$	η	(%)	$\nu_Q(MHz)$	η	(%)	$\nu_Q(MHz)$	η
$Zn_{0,0}Co_{1,0}O$	66,7%	146,7	0,05	33,3%	144,4	0,51	-	-	-
$Zn_{0,2}Co_{0,8}O$	46,2%	145,7	0,21	53,8%	146,0	0,55	-	-	-
$Zn_{0,4}Co_{0,6}O$	30,3%	137,4	0,08	69,6%	144,0	0,57	-	-	-
$Zn_{0,6}Co_{0,4}O$	25,0%	137,7	0,11	75,0%	121,6	1,00	-	-	-
$Zn_{0,8}Co_{0,2}O$	16,9%	140,5	0,07	83,1%	137,6	0,61	-	-	-
$Zn_{1,0}Co_{0,0}O$	-	-	-	9,2%	134,3	0,95	90,8%	31,0%	0,05

São apresentados, a seguir, os espectros de correlação angular obtidos à temperatura ambiente imediatamente após o tratamento térmico 1:

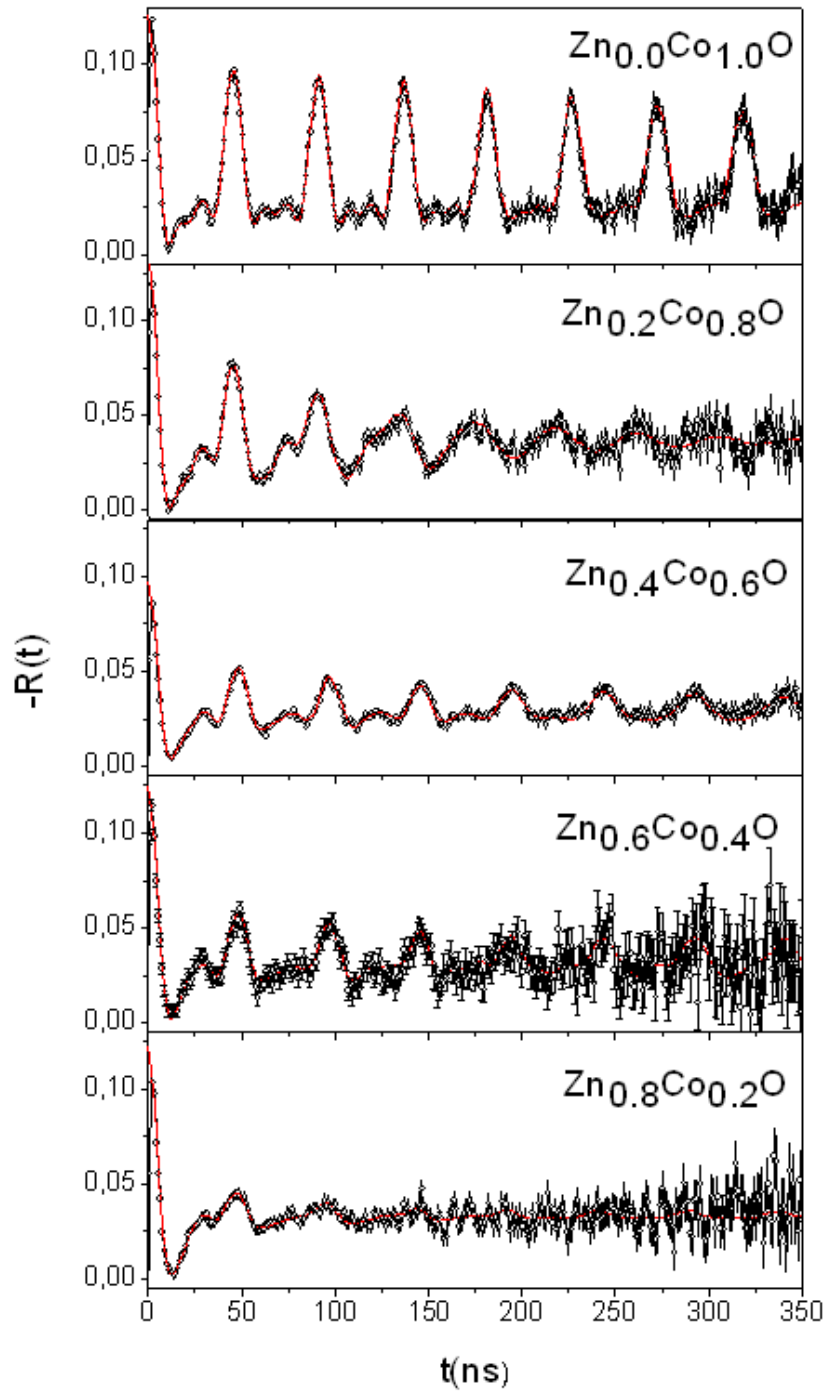


Figura 6.33: Espectros CAP ($Zn_xCo_{1-x}O$) obtidos à temperatura ambiente.

A fim de se obter melhor compreensão acerca destes resultados, mostrou-se necessária a realização de novas medidas para concentrações ainda menores do elemento cobalto. A seguir, são apresentados os espectros obtidos:

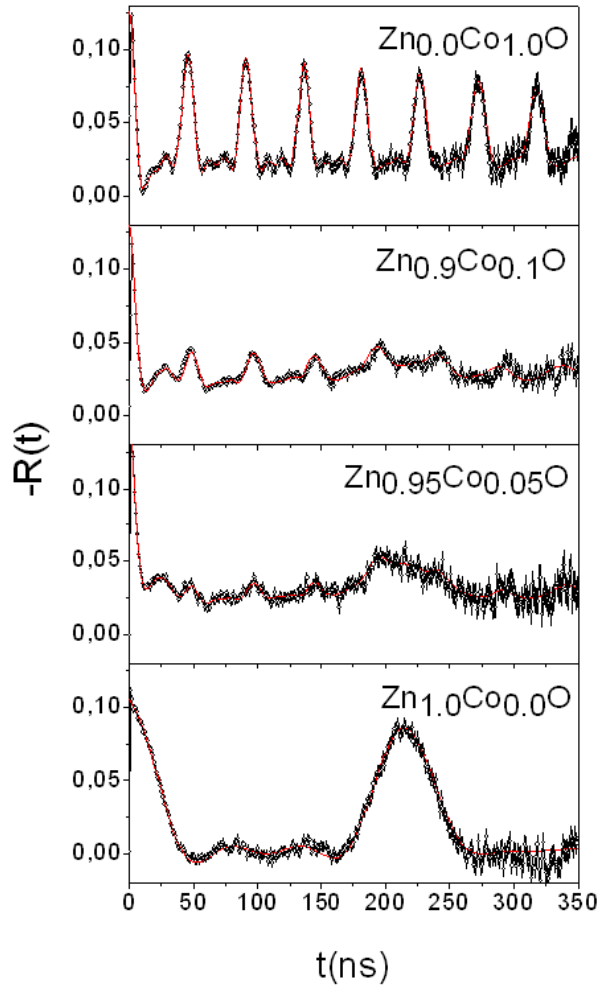


Figura 6.34: Espectros CAP ($\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$) obtidos à temperatura ambiente.

A seguir, apresentamos a tabela com seus parâmetros hiperfinos relevantes:

Tabela 6.15: Parâmetros hiperfinos para menores concentrações de Co

Temp. $^{\circ}\text{C}$	Cobalto			Superfície			Zinco		
	(%)	$\nu_Q(\text{MHz})$	η	(%)	$\nu_Q(\text{MHz})$	η	(%)	$\nu_Q(\text{MHz})$	η
$\text{Zn}_{0,00}\text{Co}_{1,00}\text{O}$	66,7%	146,7	0,05	33,3%	144,4	0,51	-	-	-
$\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}$	17,5%	137,6	0,09	65,7%	139,0	0,58	16,7%	30,7	0,13
$\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$	7,6%	137,4	0,00	67,2%	142,3	0,56	25,2%	31,2	0,18
$\text{Zn}_{1,00}\text{Co}_{0,00}\text{O}$	-	-	-	9,2%	134,3	0,95	90,8%	31,0	0,05

6.4.12 Compostos do tipo $Zn_xMn_{1-x}O$

Foram confeccionadas amostras de compostos do tipo $Zn_xMn_{1-x}O$. O procedimento ao qual a amostra foi submetida foi idêntico ao procedimento já descrito anteriormente. São apresentados, a seguir, os espectros CAP obtidos à temperatura ambiente em função do valor de 'x':

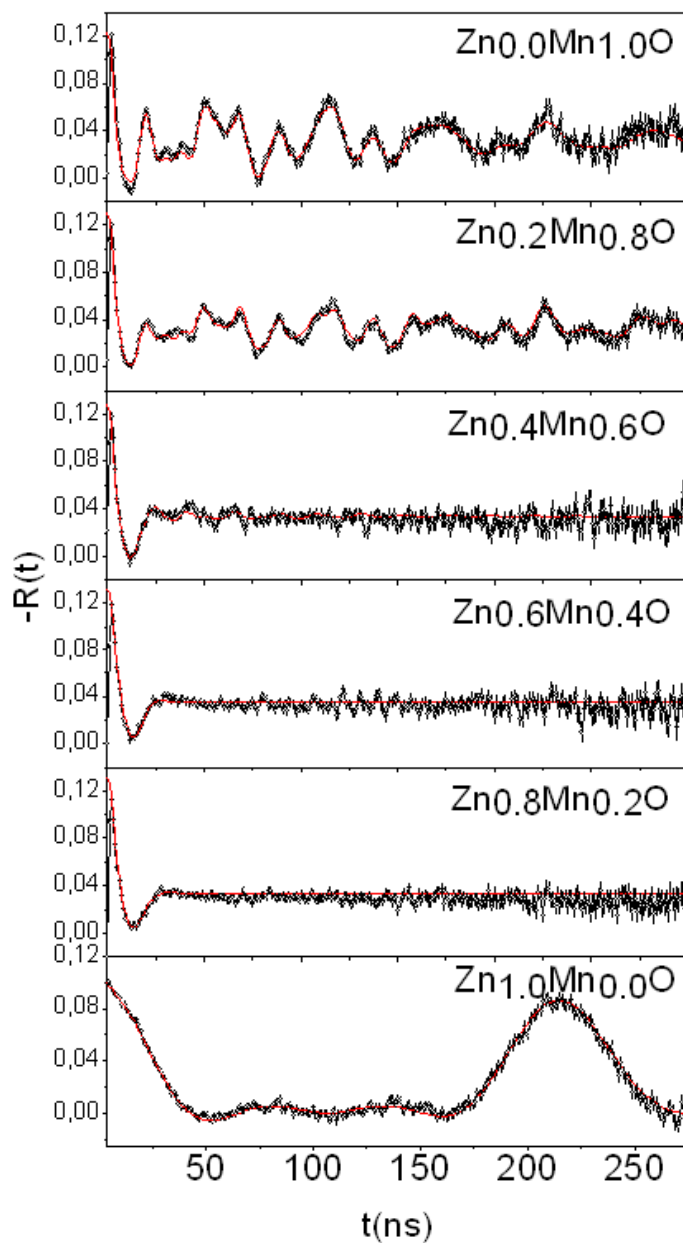


Figura 6.35: Espectros CAP ($Zn_xMn_{1-x}O$) obtidos à temperatura ambiente.

A seguir, apresentamos a tabela com seus parâmetros hiperfinos relevantes:

Tabela 6.16: Parâmetros hiperfinos: $Zn_xMn_{1-x}O$

Temp. $^{\circ}C$	Sítio 1			Sítio 2			Sítio 3		
	(%)	$\nu_Q(MHz)$	η	(%)	$\nu_Q(MHz)$	η	(%)	$\nu_Q(MHz)$	η
$Zn_{0,00}Mn_{1,00}O$	48,6%	207,4	0,67	23,3%	68,1	0,91	28,1%	179,6	0,56
$Zn_{0,20}Mn_{0,80}O$	20,1%	207,1	0,68	11,0%	67,7	0,94	68,9%	153,7	0,61
$Zn_{0,40}Mn_{0,60}O$	5,8%	260,3	0,40	-	-	-	94,2%	136,2	0,91
$Zn_{0,60}Mn_{0,40}O$	-	-	-	-	-	-	100%	115,2	0,98
$Zn_{0,80}Mn_{0,20}O$	-	-	-	-	-	-	100%	131,7	0,61

Para a amostra $Zn_{1,0}Mn_{0,0}O$ (óxido de zinco puro), temos os mesmos sítios apresentados na seção anterior onde predomina a já conhecida frequência de 31,0MHz (sítio substitucional em ZnO).

6.4.13 Compostos do tipo $Zn_xCu_{1-x}O$

Foram confeccionadas amostras de compostos do tipo $Zn_xCu_{1-x}O$. O procedimento ao qual a amostra foi submetida foi idêntico ao procedimento já descrito anteriormente. A seguir, é apresentada a tabela com seus parâmetros hiperfinos relevantes:

Tabela 6.17: Parâmetros hiperfinos: $Zn_xCu_{1-x}O$

Temp. $^{\circ}C$	Sítio 1			Sítio 2			Sítio 3		
	(%)	$\nu_Q(MHz)$	η	(%)	$\nu_Q(MHz)$	η	(%)	$\nu_Q(MHz)$	η
$Zn_{0,00}Cu_{1,00}O$	92,6%	178,4	0,60	7,4%	94,0	0,61	-	-	-
$Zn_{0,20}Cu_{0,80}O$	91,2%	151,4	0,55	8,8%	118,7	0,14	-	-	-

São apresentados, a seguir, os espectros CAP obtidos à temperatura ambiente em função do valor de 'x':

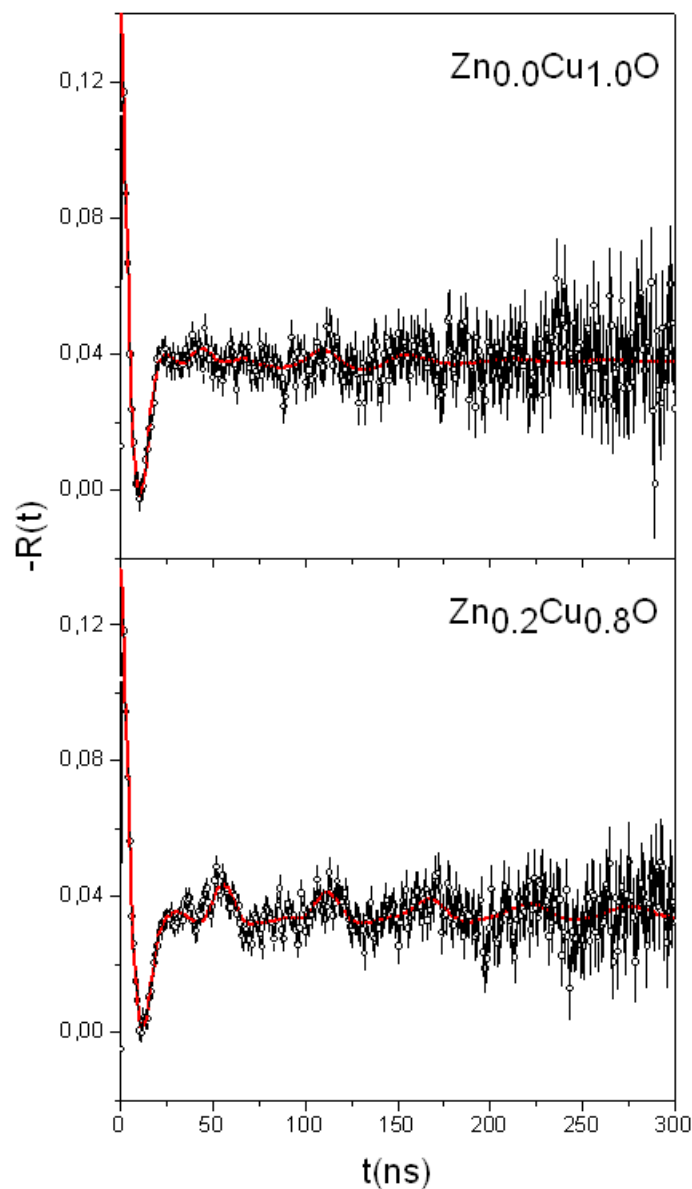


Figura 6.36: Espectros CAP ($Zn_xCu_{1-x}O$) obtidos à temperatura ambiente.

6.4.14 Compostos do tipo $Zn_xFe_{1-x}O$

Foram confeccionadas amostras de compostos do tipo $Zn_xFe_{1-x}O$. O procedimento ao qual a amostra foi submetida foi idêntico ao procedimento já descrito anteriormente.

Apresentamos, a seguir os espectros CAP obtidos à temperatura ambiente para vários valores de 'x':

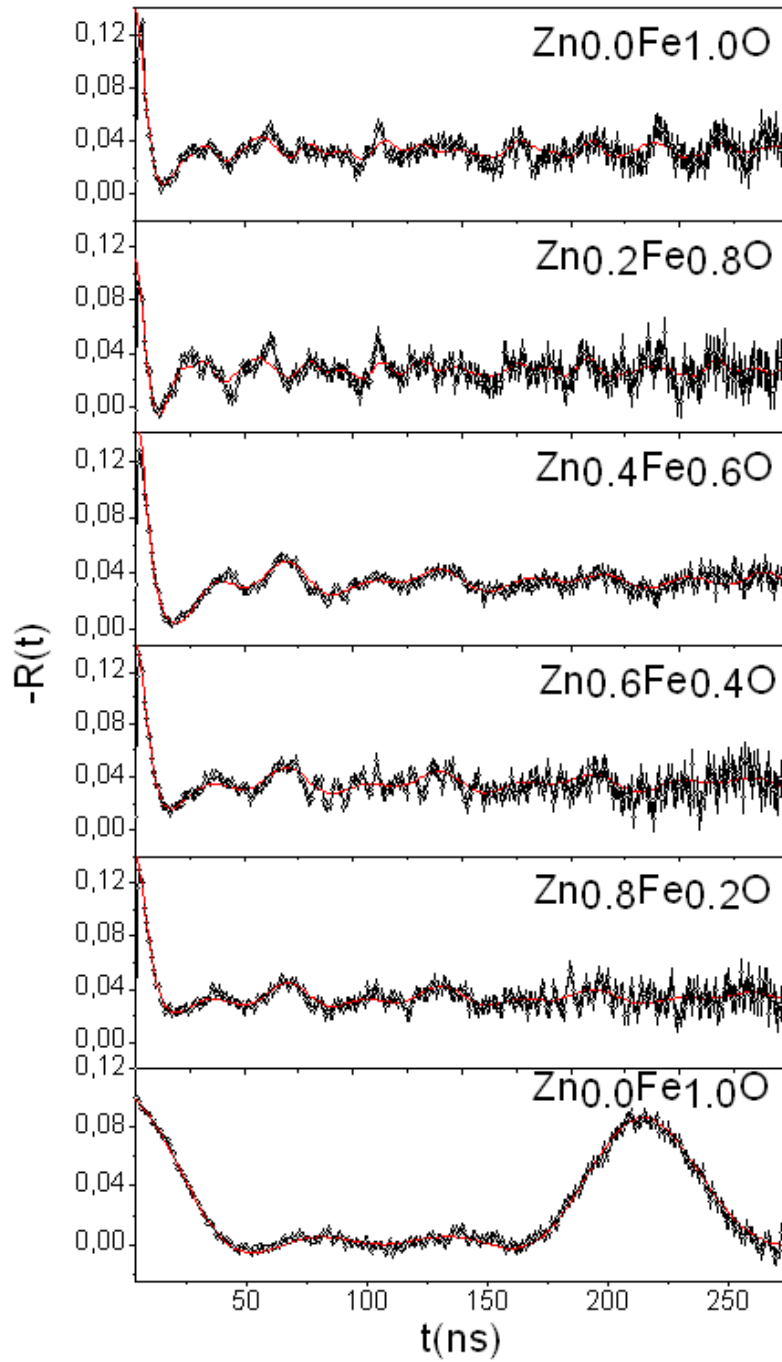


Figura 6.37: Espectros CAP ($Zn_xFe_{1-x}O$) obtidos à temperatura ambiente.

A seguir, apresentamos a tabela com seus parâmetros hiperfinos:

Tabela 6.18: Parâmetros hiperfinos: $Zn_xFe_{1-x}O$

Temp. $^{\circ}C$	Sítio 1			Sítio 2			Sítio 3		
	(%)	$\nu_Q(MHz)$	η	(%)	$\nu_Q(MHz)$	η	(%)	$\nu_Q(MHz)$	η
$Zn_{0,00}Fe_{1,00}O$	80,3%	134,9	0,51	14,7%	115,3	0	5,0%	112,9	0
$Zn_{0,20}Fe_{0,80}O$	74,7%	167,3	0,67	22,9%	116,6	0	2,4%	113,7	0
$Zn_{0,40}Fe_{0,60}O$	87,3%	131,1	0,25	12,7%	23,6	0	-	-	-
$Zn_{0,60}Fe_{0,40}O$	89,5%	115,8	0,53	10,5%	19,4	0	-	-	-
$Zn_{0,80}Fe_{0,20}O$	89,7%	98,0	0,49	10,2%	13,2	0	-	-	-

Para o Sítio 2, verificou-se também uma frequência magnética associada a este sítio (interação combinada), cujos parâmetros são apresentados na tabela a seguir:

Tabela 6.19: Parâmetros hiperfinos: Sítio 2

Amostra	$\nu_m(MHz)$	$\beta(graus)$
$Zn_{0,00}Fe_{1,00}O$	20,6	254,4
$Zn_{0,20}Fe_{0,80}O$	20,7	254,6
$Zn_{0,40}Fe_{0,60}O$	14,1	231,0
$Zn_{0,60}Fe_{0,40}O$	14,2	231,7
$Zn_{0,80}Fe_{0,20}O$	14,2	228,3

6.4.15 Filmes Finos de Óxido de Zinco

Foram confeccionados filmes finos de óxido de zinco puro, por meio da técnica de "Sputtering" para confecção de filmes. Os filmes, crescidos em substratos de silício, foram confeccionados no Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. As espessuras obtidas para estes filmes foram de 30nm, 66nm, e 100nm respectivamente. A seguir, são apresentados os Espectros de Correlação Angular Perturbada para os diferentes filmes obtidos à temperatura ambiente após tratamento térmico a $700^{\circ}C$ com os filmes selados em vácuo:

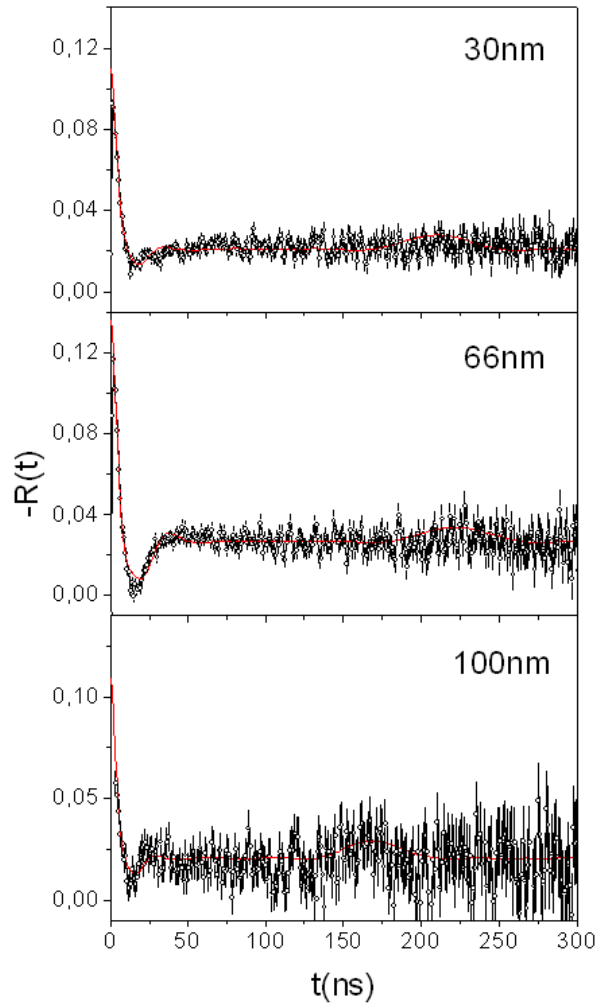


Figura 6.38: Espectros CAP para as três espessuras de filmes finos de ZnO obtidos à temperatura ambiente.

É apresentada, a seguir, a tabela com os respectivos parâmetros hiperfinos obtidos:

Tabela 6.20: Parâmetros hiperfinos: Filmes de ZnO puro

Espessura do filme (nm)	Sítio 1		Sítio2	
	(%)	$\nu_Q(MHz)$	(%)	$\nu_Q(MHz)$
30	6,0%	31,7	94,0%	146,5
66	4,8%	30,0	95,2%	152,5
100	8,4%	39,4	91,6%	177,1

6.5 Determinação do tamanho médio das partículas

Um aspecto relevante da discussão acerca do magnetismo em óxido de zinco, pode estar relacionado ao tamanho médio das partículas óxidas. Para tanto, são apresentados difratogramas para amostras de óxido de zinco puro imediatamente após a realização de cada um dos tratamentos térmicos padrão já definidos neste trabalho.

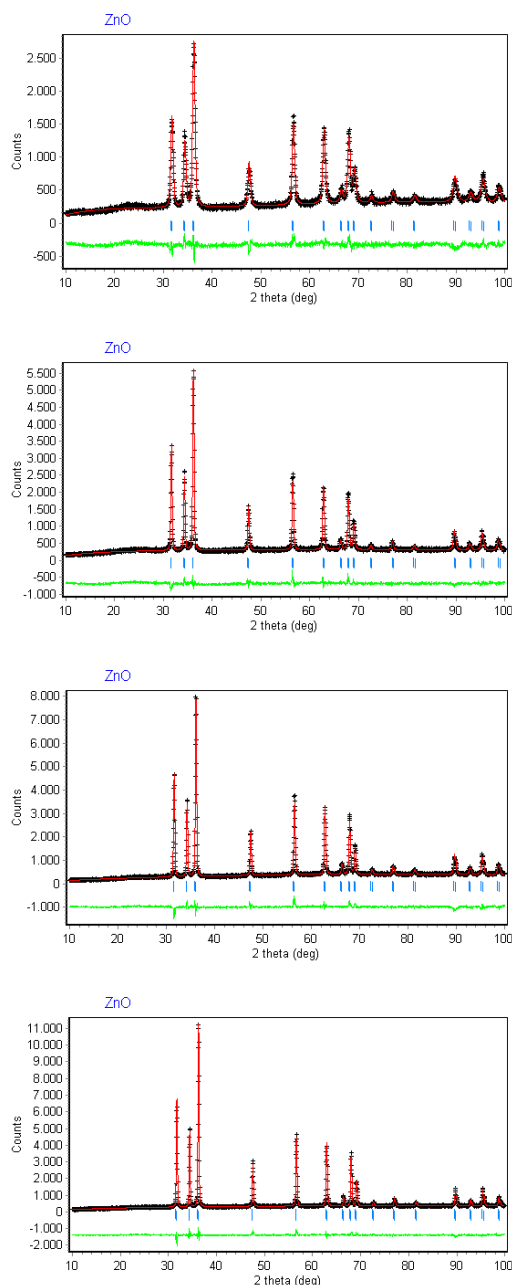


Figura 6.39: Difratogramas para amostra de ZnO: Após procedimento de preparação / Após tratamento térmico 1 / Após tratamento térmico 2 / Após tratamento térmico 3

A seguir, os parâmetros de rede obtidos, assim como o tamanho médio das partículas são apresentados para cada um dos tratamentos térmicos definidos no presente trabalho:

Tabela 6.21: Tamanho médio após cada um dos tratamentos térmicos

Tratamento	a (Å)	c (Å)	tamanho médio (nm)
Após Preparação	3,2461	5,2019	15,2
Após Tratamento 1	3,2515	5,2093	30,0
Após Tratamento 2	3,2520	5,2090	33,9
Após Tratamento 3	3,2575	5,2011	39,4

Os valores dos tamanhos médios das partículas apresentados, foram obtidos através da já conhecida fórmula de Scherer. As informações apresentadas também podem ser observadas, levando-se em conta as temperaturas dos processos de tratamento térmico:

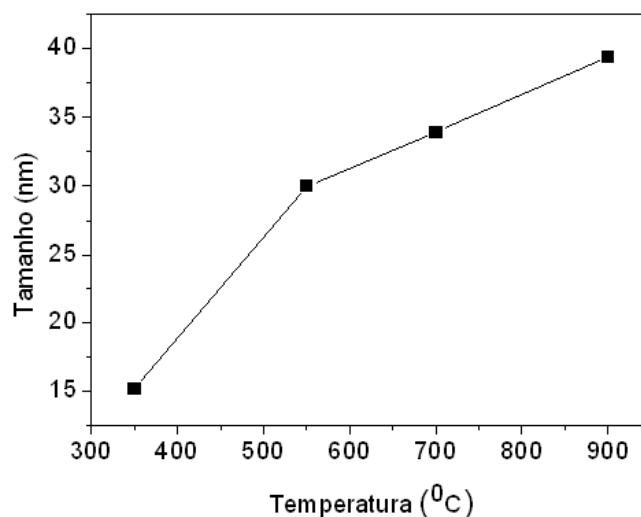


Figura 6.40: Tamanho médio das partículas em função das temperaturas de annealing.

Os resultados fornecidos no gráfico acima devem ser analisados com o devido cuidado, uma vez que é sabido que a duração dos tratamentos térmicos também possui papel relevante no aumento do tamanho das partículas ao longo de um processo de tratamento térmico. Os resultados apresentados acima, tornarão possível a realização de uma discussão adequada acerca da possibilidade de comportamento magnético levando-se em conta o tamanho das partículas, assunto que será abordado no capítulo a seguir.

Capítulo 7

Discussão dos Resultados

Neste capítulo, é realizada a discussão dos resultados experimentais previamente apresentados no capítulo anterior, com ênfase na comparação dos resultados obtidos a partir dos diferentes elementos dopantes, bem como o confronto destes com resultados reportados em literatura, a fim de se obter melhor entendimento acerca destes materiais.

7.1 ZnO dopado com Níquel (5%)

Uma vez obtidos os resultados apresentados na tabela 6.1, convém identificarmos os sítios associados às frequências observadas. O primeiro sítio (sítio 1), claramente relaciona-se com a frequência associada ao óxido de zinco ($\nu_Q = 31,2MHz$ e $\eta = 0$). Neste sítio, o núcleo de prova de In^{111} ocupa uma posição regular mediante a substituição de um átomo de zinco da rede. Esta frequência têm sido amplamente reportada na literatura [50] de modo que a associação deste sítio mostra-se bastante inequívoca. O segundo sítio (sítio 2), relaciona-se com uma frequência altamente distribuída (parâmetro de distribuição $\delta > 0,5$). O elevado valor de δ indica que os núcleos de prova foram incorporados em ambientes cristalinos não-únicos caracterizados por uma ampla distribuição de gradientes de campo elétrico (GCE). Este sítio já foi observado em medidas prévias, bem como em outros trabalhos [50] e é tradicionalmente associado a núcleos de prova localizados em regiões próximas aos contornos de grão ou mesmo associada a núcleos de prova que não adentraram suficientemente em relação à amostra, estando localizados em posições próximas à superfície da mesma.

Quanto ao terceiro sítio, não foi possível associá-lo de forma inequívoca. Devido à sua frequência razoavelmente baixa (entre 10 e 20 MHz), possivelmente este sítio esteja associado a ligeiras distorções em possíveis sítios de simetria cúbica. Os aspectos apresentados na tabela também podem ser observados a partir da figura 7.1:

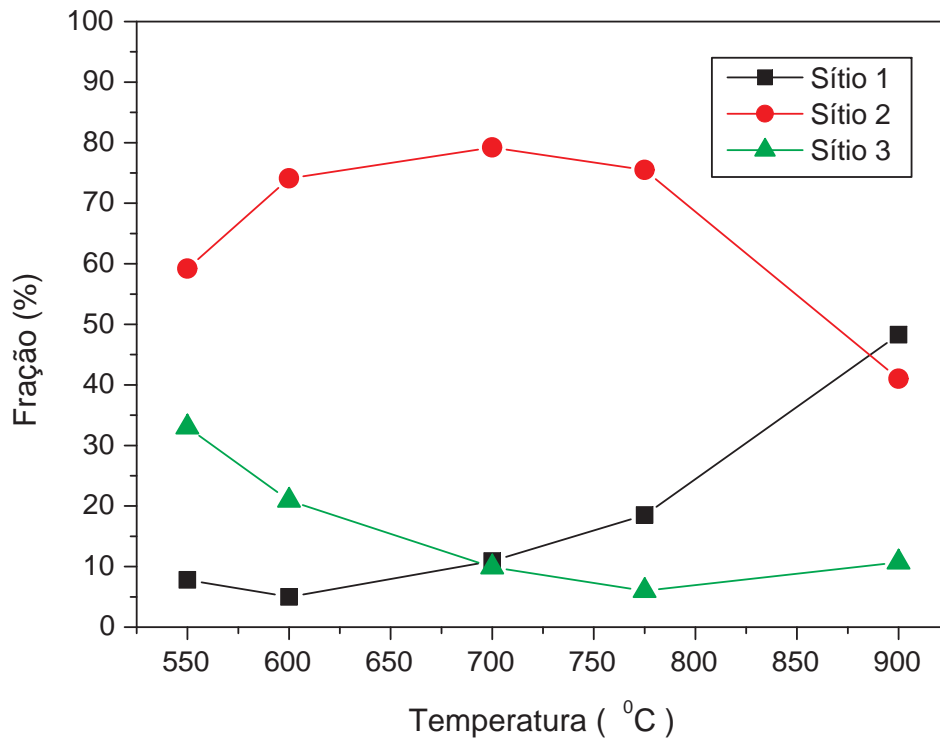


Figura 7.1: Frações em função da temperatura (ZnO - Ni5%) para os três sítios.

Alguns aspectos interessantes envolvendo o processo de difusão dos núcleos de prova podem ser observados a partir da figura acima. É possível observar que imediatamente após a conclusão do processo de preparação da amostra, apenas uma pequena fração dos núcleos de prova localizavam-se em sítios substitucionais regulares em óxido de zinco (13,6%). Porém, a partir de 775°C observa-se um crescente aumento das frações substitucionais e correspondente decréscimo da fração de núcleos residindo próximos à superfície da amostra. Este processo tem continuidade até que para a temperatura de 900°C o sítio substitucional (sítio 1) atinge uma significativa fração de 48,3% indicando um processo de difusão mais acentuado destes núcleos para posições regulares mais internas à amostra.

Para efeito de comparação com o procedimento de subida da temperatura, é fornecido, a seguir, o gráfico das frações dos 3 sítios para cada uma das temperaturas medidas durante o procedimento de descida à temperatura ambiente:

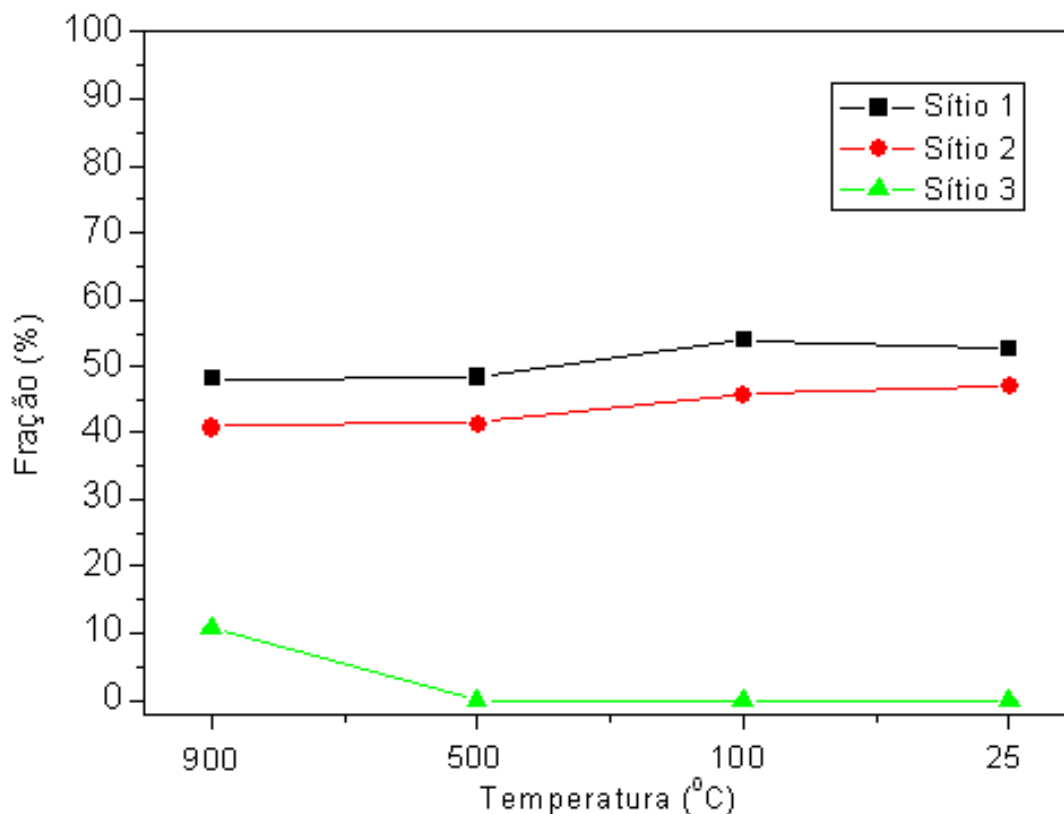


Figura 7.2: Frações em função da temperatura (ZnO - Ni5%) para os três sítios.

A partir da figura acima, é possível observar que não houve variações significativas nas frequências e frações durante o processo de redução da temperatura, enfatizando a importância do processo de difusão dos núcleos de prova CAP.

Outro aspecto de elevado interesse relaciona-se com a possibilidade da obtenção de comportamento ferromagnético à temperatura ambiente para este tipo de material. Em 2001, Wakano et. al. reportaram a observação de ferromagnetismo a 2K para filmes de óxido de zinco dopados com níquel [51]. Posteriormente, alguns trabalhos tem apontado comportamento paramagnético para filmes deste tipo [52], enquanto ferromagnetismo à temperatura ambiente têm sido reportado em outros trabalhos [53], [54].

No entanto, os trabalhos de Zhou [55] e Mao [56] mostraram-se bastante convincentes ao atribuírem a origem do comportamento ferromagnético observado à formação de nanoclusters de Ni formados durante o processo de calcinação do material. Segundo Mao [56], não haveria qualquer acoplamento entre os spins locais e os portadores de carga para estas amostras, sendo que os spins se alinhariam apenas dentro de alguns domínios formados por clusters de Ni, os quais estariam associados apenas uma porcentagem muito pequena do volume total do material.

O espectro obtido a 77K, mostrou-se idêntico aos espectros obtidos anteriormente, com frações e frequências semelhantes, descartando completamente a possibilidade da ocorrência de ordenamento ferromagnético na amostra para a temperatura em questão.

Os resultados obtidos nos permitem observar que as amostras de óxido de zinco dopadas com o elemento de transição níquel foram obtidas com relativo êxito, sem a observação de precipitados, ou mesmo formação de outras fases no material. A semelhança dos espectros obtidos após o processo de difusão com os espectros convencionais de ZnO puro existentes em literatura, permite concluir que o níquel de fato foi incorporado de forma substitucional sem que houvesse comprometimento da qualidade cristalográfica do material. A inexistência de comportamento ferromagnético à temperatura de 77K, parece estar de acordo com alguns dos trabalhos citados anteriormente, porém não parece fornecer qualquer informação conclusiva, uma vez que a possibilidade de ordenamento ferromagnético parece ser extremamente sensível em relação a uma série de parâmetros associados aos processos de confecção e posterior tratamento destes materiais.

7.2 ZnO dopado com Ferro (5%)

Conforme discutido anteriormente, os sítios 1 e 2 apresentados na tabela 6.3, correspondem a sítios substitucionais e sítios superficiais em relação à amostra respectivamente. O comportamento destas frequências mostrou-se muito semelhante ao que foi apresentado para a amostra dopada com níquel. Pode-se observar que após o processo de tratamento térmico 3 (900°C sob fluxo de N_2), foi obtida uma maior fração de núcleos de prova associados a sítios substitucionais em óxido de zinco, indicando o início de um processo de migração dos núcleos para posições regulares mais internas à amostra.

Os espectros CAP obtidos indicam a inexistência de sítios associados a clusters ou mesmo defeitos intrínsecos, sugerindo que as impurezas inseridas como dopantes estejam ocupando posições substitucionais no óxido de zinco. Em relação à possibilidade de comportamento ferromagnético, o mesmo pode ser excluído, uma vez que não há qualquer indício de interações de natureza magnética para a amostra em questão.

Vale ressaltar que nos espectros de Correlação Angular Perturbada apresentados anteriormente, foi possível a observação das interações hiperfinas experimentadas pelos núcleos $^{111}\text{In} - ^{111}\text{Cd}$ inseridos na amostra. Já as medidas de Espectroscopia Mossbauer realizadas, permitem a observação das interações hiperfinas no sítio do próprio elemento dopante (ferro) usado como núcleo de prova. Os resultados obtidos por ambas as técnicas podem certamente oferecer informações que se complementem, e permitam uma melhor compreensão acerca deste tipo de material.

A partir dos espectros Mossbauer apresentados, é possível inferir que não há qualquer indício de interações de caráter magnético. O dubleto apresentado no espectro Mossbauer indica que não houve a formação de nenhuma fase do tipo Fe_xO_y , o que estaria relacionado à existência de um sexteto no espectro. O dubleto presente no espectro também parece indicar que, de fato, o ferro existente na amostra encontra-se razoavelmente bem distribuído.

A partir da análise dos resultados, observou-se dois sítios com "quadrupole splitting" diferentes. Lin et. al. [57], em seu trabalho envolvendo óxido de zinco dopado com ferro, encontrou valores de Isomer Shift de $0,14\text{mm/s}$ para o núcleo de Fe^{3+} e $0,77\text{mm/s}$ para Fe^{2+} . Uma vez que o presente ajuste foi feito com um valor de isomer shift $\text{IS}=0,207\text{mm/s}$, ambas as frequências quadrupolares parecem estar, de fato, relacionadas ao Fe^{3+} , descartando-se então a presença de Fe^{2+} cuja presença implicaria em um valor de Isomer Shift consideravelmente maior.

É possível concluir, neste caso, que ocorre a substituição de Zn por Fe^{3+} . Na referência [57], onde a concentração do dopante ferro foi variada de 0 a 10%, os valores para o "Quadrupole Splitting" encontraram-se na faixa: $0,68 \leq Q.S. \leq 0,78\text{mm/s}$ para o dubleto de Fe^{3+} , valor que se mostra de acordo com sítio Q1 apresentado anteriormente, indicando que este sítio parece, de fato, estar associado a Fe^{3+} substituindo um átomo de zinco da rede.

Já o segundo sítio, de frequência quadrupolar mais elevada, não encontra menção na literatura e possivelmente corresponda a algum tipo de distorção na estrutura de ZnO na qual o elemento ferro foi inserido.

7.3 ZnO dopado com Vanádio (5%)

Uma vez que para as amostras de ZnO dopadas com Níquel já foram apresentados vários espectros ao longo do processo de difusão do ^{111}In , mostrou-se conveniente observar o comportamento a baixas temperaturas a fim de se verificar a possibilidade da existência de magnetismo. Os espectros apresentados no capítulo anterior, mostraram-se idênticos ao espectros de óxido de zinco puro já existentes em literatura, indicando a inexistência de outras fases bem como a inexistência de comportamento ferromagnético. É possível observar que para a temperatura de 77K as frequências e suas respectivas amplitudes se mostram bem mais nítidas.

O primeiro sítio, conforme discutido anteriormente para as amostras dopadas com níquel, corresponde à frequência conhecida para o óxido de zinco com núcleo de prova em posição substitucional livre de defeitos (ver tabela 6.5). Já o segundo sítio, de frequência altamente distribuída, foi anteriormente associado à núcleos de prova que não adentraram suficientemente residindo em posições próximas à superfície da amostra. É importante observarmos que após o processo de tratamento térmico 3 e posterior redução à temperatura de 77K, parte significativa dos núcleos que se encontravam em posições próximas à superfície migraram para posições substitucionais regulares na rede, fazendo com que a fração associada ao sítio substitucional se elevasse de 19,7% para significativos 52,2%.

A inexistência de quaisquer sítios associados a clusters de material dopante, bem como de defeitos intrínsecos e de outras fases, parece indicar que os dopantes se encontram razoavelmente bem distribuídos em posições substitucionais regulares livres de defeitos.

7.4 ZnO dopado com Cobre (5%)

A partir dos dados fornecidos para esta amostra na tabela 6.6, é possível observar a ausência de qualquer frequência associada a sítios magnéticos, além do fato de que após o tratamento térmico 3, ocorreu um significativo decréscimo na fração de núcleos próximos à superfície (Sítio 2) e correspondente aumento na fração substitucional (Sítio 1). Indicando o processo de migração dos núcleos de prova de posições mais próximas à superfície para sítios substitucionais regulares.

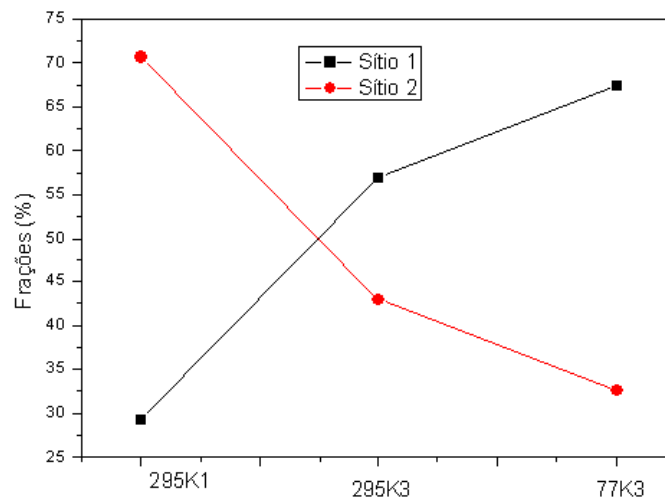


Figura 7.3: Frações em função da temperatura de medida e dos tratamentos térmicos para a amostra (ZnO - Cu5%)

Os resultados obtidos permitem observarmos que as amostras de óxido de zinco dopadas com o elemento de transição cobre foram obtidas com relativo êxito, sem a observação de precipitados, ou mesmo formação de outras fases no material. A semelhança dos espectros obtidos após o processo de difusão com os espectros convencionais de ZnO puro existentes em literatura, permitem concluir que o dopante cobre de fato foi incorporado de forma substitucional sem que houvesse comprometimento da qualidade cristalográfica do material.

7.5 ZnO dopado com Manganês (5%)

Analisando a tabela fornecida no capítulo anterior (tabela 6.7), é possível observar a existência de um terceiro sítio (sítio 3) de frequência quadrupolar mais elevada (acima de $300MHz$) que até então não foi observado em nenhum dos resultados já apresentados no presente trabalho.

Os sítios 1 e 2 apresentados na tabela 6.7, certamente relacionam-se com os sítios substitucionais e sítios em regiões próximas aos contornos de grão respectivamente, conforme já discutido anteriormente. O terceiro sítio, de frequência quadrupolar mais alta (acima de $300MHz$) pode possivelmente estar relacionado a uma fase de Mn_3O_4 , uma vez que na referência [58], os autores reportam uma frequência similar à encontrada no presente trabalho ao investigar amostras óxidas do tipo Mn_3O_4 . No primeiro espectro (295K1), os parâmetros obtidos para o sítio 1 (substitucional) foram: $\nu_Q = 26,1MHz$ e $\eta = 0,34$. Estes valores ainda se mostram distantes dos valores encontrados na literatura ($\nu_Q = 31,2(1)MHz$ e $\eta = 0$) indicando certa desordem inicial, além do fato de não haver ocorrido a completa formação de óxido de zinco com a existência de ligeiras distorções na rede.

Porém o segundo espectro, apresenta algumas diferenças: a frequência associada ao sítio substitucional aproxima-se mais de seu valor conhecido e mostra-se mais pronunciada. Aliado a isto, pode-se observar uma diminuição da fração do sítio 2 (contornos de grão) e correspondente aumento do sítios 1 e 3 indicando o início de um processo de migração dos núcleos de prova. Neste ponto, parece razoável observarmos que o óxido de zinco já se encontra formado, com sua frequência característica presente, porém, uma significativa fração dos núcleos de prova não adentraram suficientemente em relação à amostra. Além do fato de que os possíveis defeitos associados ao sítio 3 ainda não puderam ser removidos.

É imediato, no entanto, observar que após o tratamento 3, os espectros apresentam drásticas diferenças se comparados aos espectros anteriores. Dentre estes aspectos, mostra-se relevante o fato de que a frequência mais elevada associada ao sítio 3 desapareceu por completo, indicando que o processo de difusão a $900^{\circ}C$ parece ter possibilitado a conseqüente remoção dos defeitos intrínsecos observados inicialmente nos primeiros espectros.

Observa-se que a maior porcentagem dos núcleos de prova encontra-se associada ao sítio 1, com a diferença de que este sítio agora apresenta um valor não-nulo para seu parâmetro de assimetria ($\eta = 0,34$). O outro sítio (sítio 2), mais uma vez corresponde a uma frequência altamente distribuída associada às regiões mais superficiais à amostra.

Convém mencionar que no procedimento de ajuste, tentou-se a realização de um ajuste levando-se em conta interações de natureza magnética, porém verificou-se que as frequências observadas estão associadas, de fato, a interações quadrupolares elétricas. Além disso, também é possível verificarmos a semelhança entre os dois últimos espectros apresentados, descartando completamente a hipótese de comportamento ferromagnético para a amostra em questão.

7.6 ZnO dopado com Cromo (5%)

A partir dos resultados apresentados na tabela 6.9, observa-se que inicialmente grande parte dos núcleos de prova encontram-se em regiões próximas à superfície da amostra (Sítio 2) associadas a uma frequência altamente distribuída, enquanto uma pequena fração estaria associada a núcleos de prova em posições substitucionais (Sítio 1). No primeiro espectro, os parâmetros obtidos para o sítio 1 (substitucional) ainda se mostram um pouco distantes dos valores encontrados na literatura ($\nu_Q = 31,2(1)MHz$ e $\eta = 0$) indicando certa desordem inicial, além do fato de não haver ocorrido a completa formação de óxido de zinco com a existência de ligeiras distorções na rede.

Para o segundo espectro, porém, a frequência associada ao sítio substitucional aproxima-se mais de seu valor conhecido. Aliado a isto, pode-se observar uma diminuição da fração do sítio 2 (contornos de grão) e correspondente aumento do sítios 1 e 3 indicando o início de um processo de migração dos núcleos de prova. Neste ponto, parece razoável observarmos que o óxido de zinco já se encontra formado, com sua frequência característica presente, porém, uma significativa fração dos núcleos de prova não adentraram suficientemente em relação à amostra. Além disso, também se pode notar o surgimento de um terceiro sítio, de frequência quadrupolar próxima a 110MHz, que até então não havia sido observado nas amostras anteriores.

O primeiro espectro mostrou-se próximo de um espectro típico de óxido de zinco puro, porém, após o procedimento de tratamento térmico a 900°C pode-se observar que o mesmo apresenta drásticas alterações em suas amplitudes e frequências, indicando a ocorrência de sensíveis mudanças no que diz respeito à distribuição de carga ao redor dos núcleos de prova.

A fim de entendermos um pouco mais acerca deste terceiro sítio que surge no segundo espectro, mostra-se conveniente observar os espectros na figura apresentada a seguir:

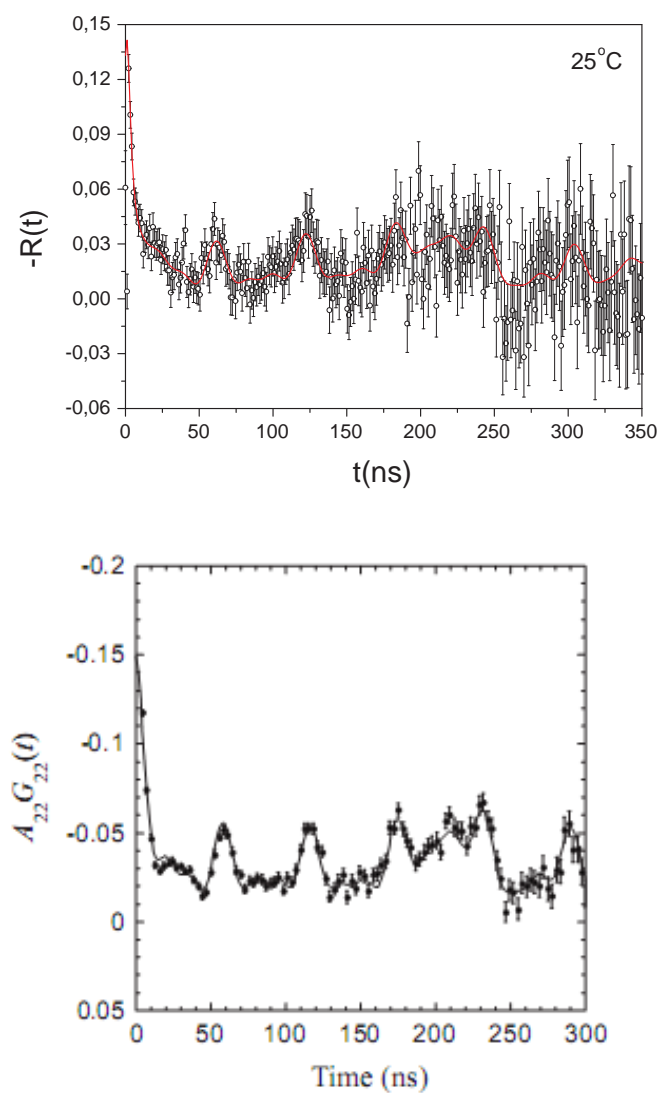


Figura 7.4: Espectros para: ZnO dopado com Cr 5% (superior) e ZnO dopado com índio 0,05% (inferior), extraído da referência [59].

É imediato observar que os dois espectros PAC obtidos apresentam o mesmo comportamento. O primeiro espectro, apresentado anteriormente, corresponde à amostra de óxido de zinco dopado com cromo (5%) após tratamento a $900^{\circ}C$. Já o segundo espectro, extraído de Sato et. al. [59], corresponde a uma amostra de óxido de zinco dopado com o elemento Índio (0,05%). A frequência mais alta observada parece de fato ser a mesma em ambos os espectros. No trabalho de Sato, o valor encontrado para esta frequência foi de $\nu_Q = 112.2MHz$, valor próximo ao obtido para a amostra dopada com cromo (109,7MHz), apontando a possibilidade de que o sítio em questão possa estar associado à formação de algum tipo de complexo envolvendo o elemento químico índio, conforme pôde ser observado nos espectros apresentados acima.

7.7 ZnO dopado com Cobalto (5%) e Cobre (1%)

Conforme mencionado anteriormente, uma das possibilidades de obtenção de comportamento ferromagnético em materiais (DMS) ocorreria a partir da interação entre os momentos magnéticos dos metais de transição, a qual seria mediada por portadores de carga, mais especificamente buracos, cuja presença seria de fundamental importância a fim de viabilizar o ordenamento ferromagnético. Spaldin [9], apontou para o fato de que apenas a substituição de Zn por Mn ou Co não seria suficiente para a obtenção de ferromagnetismo de maneira robusta e confiável, sendo necessária a introdução de portadores de cargas tipo p. Segundo cálculos teóricos, a obtenção do caráter tipo p poderia ser obtida através de dois diferentes caminhos:

- A imposição de altas concentrações de vacâncias de zinco (o que se mostra bastante difícil sob o aspecto experimental)
- A dopagem simultânea com o elemento cobre, que segundo o autor seria a maneira mais simples de obtenção de ZnO tipo p.

O elemento cobre em óxido de zinco consiste em uma impureza aceptora muito bem conhecida, que ocupa posições substitucionais no sítio do zinco, introduzindo um nível acceptor 190meV abaixo da banda de condução. O Cu^{2+} possui raio iônico de $0,62\text{Å}$, valor muito próximo ao do Zn^{2+} ($0,60\text{Å}$).

O trabalho conclui que utilizando co-dopagem com Co e Cu seria possível a obtenção de um estado fundamental ferromagnético com um valor de energia 80meV mais baixo que o correspondente estado anti-ferromagnético, com temperatura de Curie de 550K. A partir destas constatações surge, então, a real possibilidade de co-dopagem em materiais DMS, onde dois elementos dopantes seriam utilizados: um com a finalidade de prover os momentos magnéticos, e outro com a finalidade de prover os portadores de carga e o caráter semicondutor desejado para que haja a mediação da interação ferromagnética.

É relevante observar que para esta amostra, os espectros apresentados na tabela 6.10 se mostram consideravelmente diferentes de um típico espectro de óxido de zinco puro. Observa-se, a partir da tabela, a existência de três diferentes sítios: dois sítios com frequência quadrupolar próxima a 120MHz mas com valores de η bastante distintos (sítios 1 e 3), e um outro sítio com frequência quadrupolar próxima de 150MHz. Além disso, não parece haver quaisquer indícios da existência de frequências associada a interações hiperfinas de natureza magnética.

Na tentativa de se entender as frequências apresentadas nestes espectros, alguns aspectos podem ser encontrados no trabalho de Deubler et. al. [60]. O trabalho argumenta que uma vez que a razão c/a da estrutura do óxido de zinco ($c/a=1.603$) desvia-se ligeiramente do valor de uma estrutura wurtzita ideal ($c/a=1.633$), haveriam portanto três configurações espaciais possíveis para o complexo In-O-Cu. Os parâmetros hiperfinos obtidos a partir de cálculos teóricos para estas configurações são apresentados na tabela a seguir. A tabela abaixo foi extraída de [60]:

Tabela 7.1: Frequências quadrupolares para três configurações de complexos In-O-Cu [60]

ZnO:Cu	$\nu_Q(MHz)$	η
<i>In - O - Cu</i>	148	0,12
<i>In - O - Cu</i>	113	0,23
<i>In - O - Cu</i>	122	0,14

Comparando estes valores, observa-se que duas das frequências obtidas experimentalmente (Sítios 1 e 2) se mostraram muito próximas dos valores apresentados na tabela acima, e possivelmente possam estar relacionados aos complexos In-O-Cu apresentados.

Já o sítio 3, com elevado valor em seu parâmetro de assimetria ($\eta = 0.7$) parece não se relacionar aos sítios apresentados acima. Em um trabalho anterior realizado no Laboratório de Interações Hiperfinas (LIH) do IPEN [61], foi observado um sítio de alta assimetria em amostras de ZnO dopadas com Co ($\nu_Q = 150MHz$ e $\eta = 0.6$). Seu elevado valor para o parâmetro η levou os autores a sugerirem que o sítio em questão estivesse associado ao núcleo de ^{111}In ocupando posições intersticiais na rede ou mesmo a sítios associados a vacâncias. Além disso, é relevante ressaltar novamente que apesar das previsões teóricas mencionadas anteriormente, não há quaisquer indícios de interações de natureza magnética para a amostra em questão.

7.8 ZnO dopado com Manganês (5%) e Cobre (1%)

Em relação aos resultados apresentados na tabela 6.11, o sítio 1 pode ser associado ao já conhecido sítio substitucional em óxido de zinco com sua frequência característica. O parâmetro de assimetria η para este sítio permaneceu próximo de 0,1 com valor do parâmetro de distribuição δ próximo de 0,06. Já o segundo sítio, com elevado valor em seu parâmetro de distribuição (δ entre 0,3 e 0,8) corresponde ao já conhecido sítio associado a regiões mais superficiais em relação à amostra, como contornos de grão.

Pode-se observar, que o tratamento térmico realizado a $550^{\circ}C$ sob fluxo de nitrogênio não proporcionou uma grande difusão dos núcleos de prova para posições substitucionais, fato que ocorreu após tratamento realizado a $700^{\circ}C$ e manteve-se aproximadamente constante durante o processo de redução de temperatura. Também é possível ressaltar a completa ausência de qualquer tipo de interação de natureza magnética mesmo à temperatura de $77K$.

Ao contrário do que foi observado para as amostras dopadas com cobalto e cobre apresentadas anteriormente, a inserção dos elementos manganês (5%) e cobre (1%) parecem não exercer qualquer influência significativa nos espectros CAP apresentados, fazendo com que os mesmos se mostrem semelhantes a espectros CAP de ZnO puro, comportamento este que parece indicar a inexistência de outras fases, clusters, ou mesmo de possíveis sítios associados a defeitos intrínsecos.

7.9 ZnO dopado com Cobalto (5%) e Lítio (5%)

Em relação aos resultados apresentados na tabela 6.12, o sítio 1 corresponde ao sítio substitucional em óxido de zinco. Já o segundo sítio, com elevado valor em seu parâmetro de distribuição (δ) corresponde ao sítio associado a regiões mais superficiais em relação à amostra, como contornos de grão. É relevante observar que, após o tratamento térmico 3, aparece um terceiro sítio (Sítio 3 - $\nu_Q = 136MHz$) que apresenta uma fração bem pequena (próxima a 1,5%), cuja frequência quadrupolar se mostrou muito próxima da frequência do sítio 2, porém seu parâmetro de distribuição delta é consideravelmente menor (próximo de zero) do que o apresentado pelo sítio 2, permitindo que o sítio 3 possa ser observado de maneira distinta. É relevante mencionarmos que este sítio não foi observado em nenhuma das medidas prévias neste trabalho, e a princípio, é possível considerar que este sítio esteja relacionado com o elemento lítio, uma vez que este sítio não foi observado em outras medidas.

Sabe-se que o elemento Lítio assim como o elemento cobre consiste em um dopante tipo p em matrizes semicondutoras de óxido de zinco [62]. Na referência [63], os autores argumentam que o elemento Lítio em si, não apresenta qualquer magnetismo intrínseco, mas sua presença estaria associada à produção de buracos em ZnO, estes buracos por sua vez reduziriam a energia de formação de vacâncias as quais seriam responsáveis pela produção de um comportamento ferromagnético [62]. Em nossas medidas, no entanto, não observamos qualquer indício de magnetismo conforme apresentado nas referências acima, de modo que o sítio 3, que parece estar associado ao elemento Lítio, possui apenas interações de natureza quadrupolar elétrica.

7.10 ZnO dopado com Cobalto (5%) e Lítio (10%)

Os sítios apresentados na tabela 6.13, correspondem aos mesmos sítios encontrados na amostra da seção anterior (Co 5% e Li 5%), com a diferença de que o sítio 3 agora possui uma fração ligeiramente mais elevada (passando de 1,5% para 2,6%) talvez indicando que este sítio esteja mesmo associado ao elemento lítio, uma vez que aumentando-se a concentração de lítio observou-se um aumento na fração do sítio 3. A fim de observar este aspecto, apresentamos os espectros das duas amostras após o tratamento térmico 3:

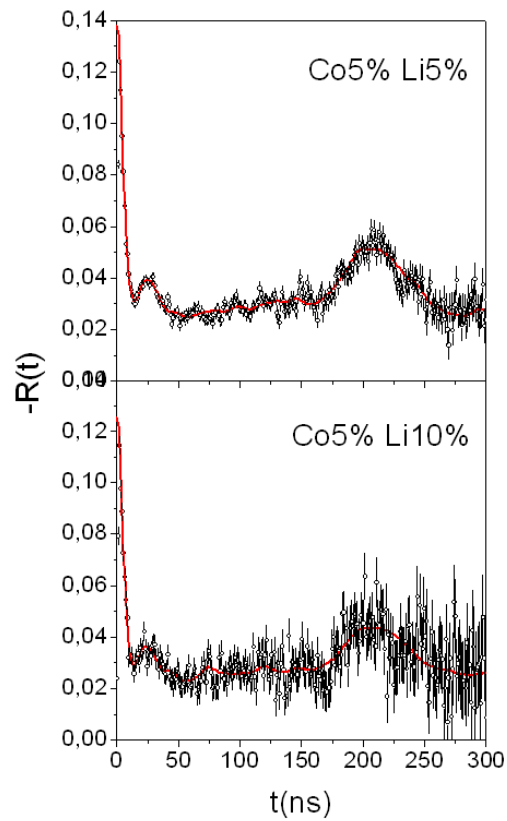


Figura 7.5: Espectros CAP para ZnO dopado com Co e Li.

A figura a seguir ilustra o comportamento das frações para os dois espectros:

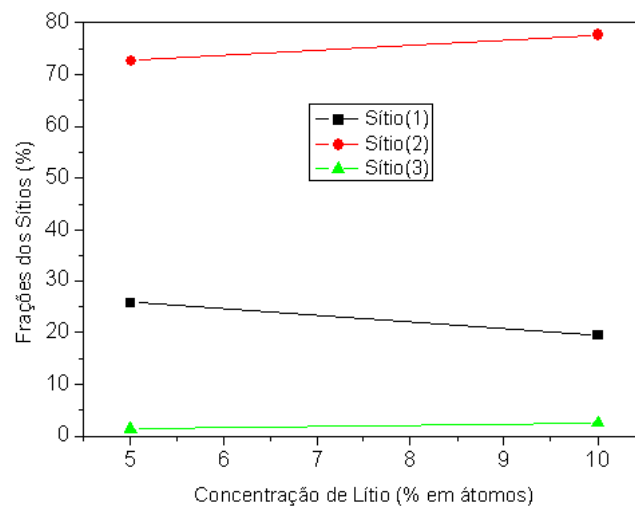


Figura 7.6: Frações CAP para ZnO dopado com Co e Li.

É relevante também notar, que a inserção do elemento lítio para as concentrações de 5% e 10% parece não promover qualquer diferença significativa no que diz respeito à obtenção de comportamento ferromagnético, sendo responsável apenas pelo surgimento de um novo sítio (sítio 3) associado apenas a interação quadrupolar elétrica.

7.11 Compostos do tipo $Zn_xCo_{1-x}O$

O óxido de cobalto [II, III] (Co_3O_4) possui uma estrutura do tipo spinel onde os íons de Co podem possuir valência 2^+ ou 3^+ . Nesta estrutura, os íons de Co^{2+} possuem coordenação tetraédrica e os íons de Co^{3+} possuem coordenação octaédrica. Já os íons O^{2-} estão arrançados em uma rede do tipo FCC ligeiramente distorcida.

A partir da tabela 6.14, é possível a observação de três diferentes sítios. O sítio 1 apresentado, é bem conhecido da literatura [64], e corresponde a núcleos de prova ocupando posições substitucionais do Co^{3+} com coordenação octaédrica ($\nu_Q = 145MHz$ e $\eta < 0,15$). Por questões de simetria, o sítio associado ao Co^{2+} possui gradiente de campo elétrico idealmente nulo. É possível observar que a fração do sítio 1 em questão, de fato, decresce conforme se dá a diminuição na concentração de cobalto.

O sítio 2, está associado a uma frequência altamente distribuída ($0,5 < \delta < 0,9$) típica de núcleos de prova residindo próximo à superfície das partículas. Já o sítio 3 corresponde à já conhecida frequência do óxido de zinco, com núcleos de prova ocupando posições substitucionais conforme apresentado em seções anteriores.

Um aspecto de elevado interesse corresponde ao fato de que para a concentrações de zinco de até 80% ainda não tenha sido possível a observação de nenhum sítio associado ao óxido de zinco. Isto parece indicar que os núcleos de prova devem possuir uma considerável tendência preferencial a ocupar as posições do Co^{3+} no óxido de cobalto em detrimento dos sítios associados ao Zn^{2+} em óxido de zinco.

As tabelas fornecidas anteriormente parecem confirmar a preferência dos núcleos de prova pelo sítio do cobalto. É possível observar que para a amostra $Zn_{0,9}Co_{0,1}O$ o sítio do óxido de zinco já pode ser visualizado, porém, apesar elevada concentração de zinco na amostra, as frações relativas aos óxidos de zinco e cobalto são praticamente iguais.

Esta observação possivelmente esteja associada ao fato de que os núcleos de prova de ^{111}In possuam valência 3^+ favorecendo a substituição pelo elemento cobalto. Este aspectos podem ser melhor visualizados na figura apresentada a seguir:

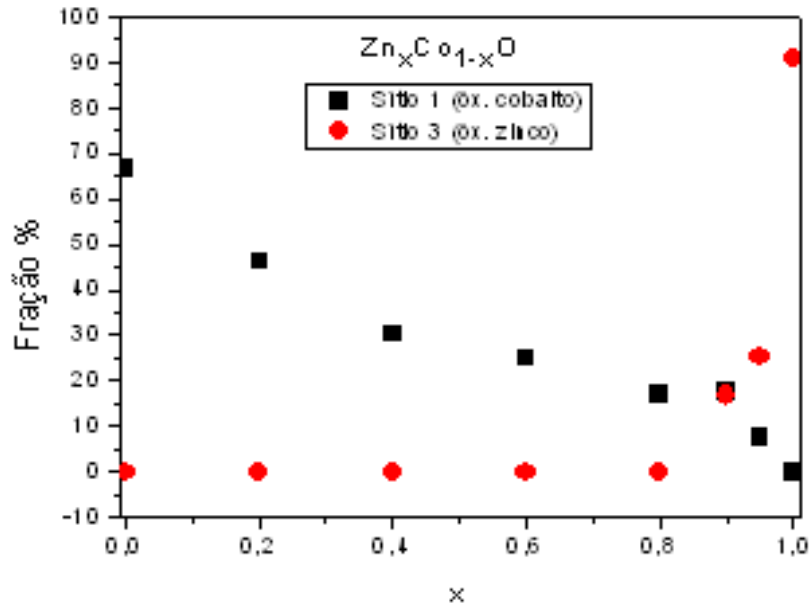


Figura 7.7: Comportamento das frações para cada sítio em função do valor de x .

Também se mostra relevante compararmos estes resultados com outro trabalho [41] do Laboratório de Interações Hiperfinas do IPEN (LIH) que realizou uma investigação de interações hiperfinas em ZnO dopado com cobalto pela técnica de Correlação Angular Perturbada. Este trabalho reportou a possibilidade de inserção do elemento cobalto até concentrações de 40% em átomos, sem que houvesse o comprometimento da qualidade cristalográfica do material. Este resultado, a princípio, se mostra contrário aos resultados obtidos no presente trabalho, porém, convém observarmos melhor alguns dos resultados apresentados em [41]:

É imediato observarmos as significativas diferenças entre os dois espectros apresentados. O primeiro corresponde a um espectro típico de óxido de zinco puro, bem conhecido da literatura. Já o segundo apresenta uma frequência quadrupolar mais alta e muito bem definida ($\nu_Q=141\text{MHz}$), frequência esta que corresponde com excelente precisão ao Sítio 3 (associado ao óxido de cobalto) reportado no presente trabalho.

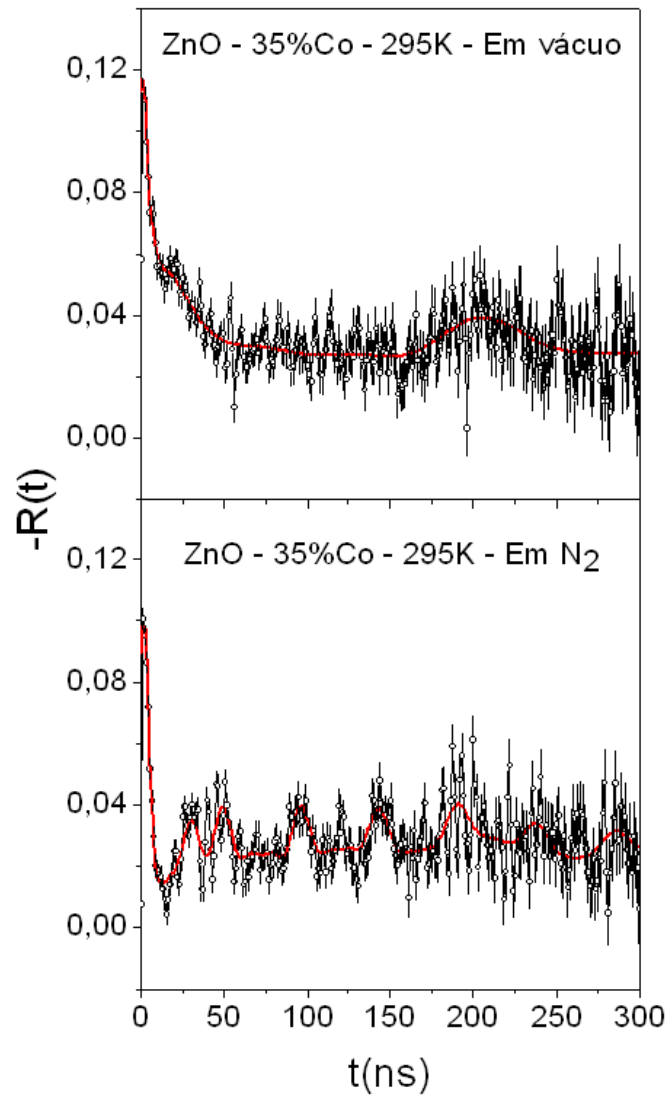


Figura 7.8: Espectros CAP para amostras de ZnO dopadas com cobalto (35%) seladas em vácuo, e sob atmosfera de N_2 , respectivamente. Dados extraídos de [41].

É possível, então verificarmos o efeito significativo do tipo de atmosfera utilizado no annealing das amostras de ZnO dopadas. Diferentes annealings levaram a espectros CAP completamente distintos, sendo possível concluir que amostras tratadas em atmosfera de N_2 tendem a favorecer a observação de sítios de óxido de cobalto nestes compostos. Em [41], o próprio autor comenta a respeito da observação desta tendência.

Uma vez que no presente trabalho os tratamentos térmicos foram todos estabelecidos em atmosfera de N_2 a fim de tentar possivelmente favorecer o caráter semicondutor do tipo p, os resultados passam a ser melhor compreendidos e relacionados com os resultados apresentados em [41]. São apresentados, a seguir, para efeito de melhor observação, os espectros obtidos em ambos os trabalhos apresentando a frequência característica para o óxido de cobalto:

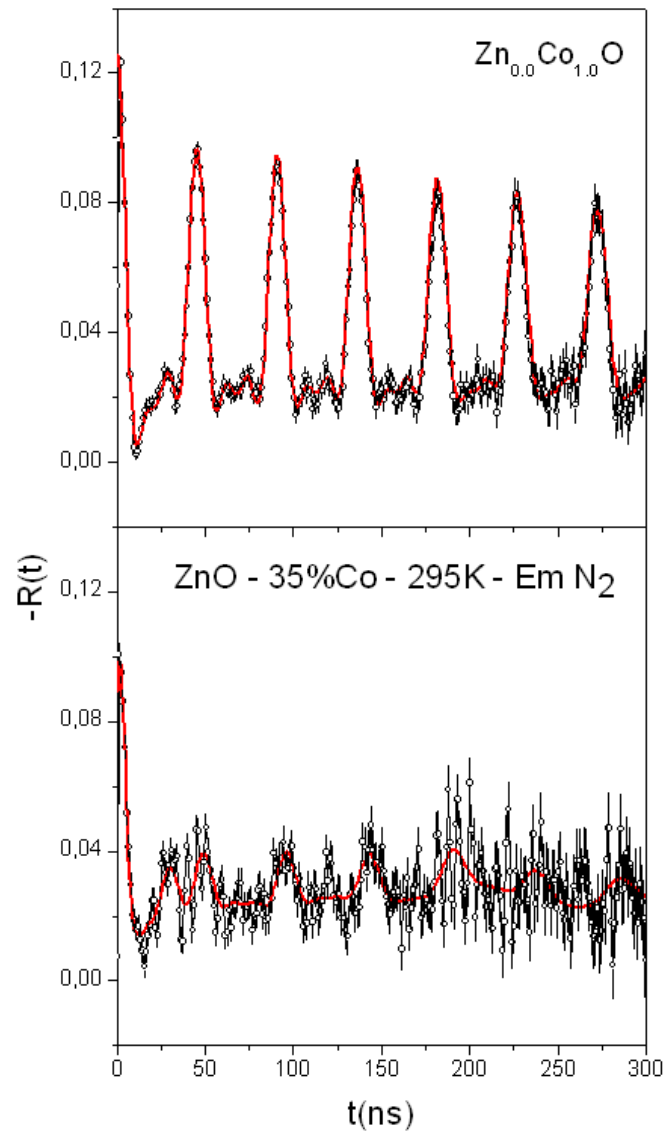


Figura 7.9: Espectros CAP para amostras de óxido de cobalto obtidas no presente trabalho e ZnO dopado com cobalto (35%) extraído de [41]. Ambas as amostras foram tratadas sob atmosfera de N_2

7.12 Compostos do tipo $Zn_xMn_{1-x}O$

Em relação aos resultados experimentais já apresentados na tabela 6.16, é possível observarmos dois sítios com frequências menos distribuídas Sítio 1 ($\nu_Q \simeq 207MHz$) e Sítio 2 ($\nu_Q \simeq 68MHz$) ainda não observados nos resultados obtidos para outras amostras e que provavelmente estejam associados ao óxido de manganês. Também foi observado um terceiro sítio (Sítio 3) que possui uma frequência altamente distribuída, e que possivelmente esteja relacionada a núcleos de prova ocupando regiões próxima a contornos de grão. A fim de observarmos a variação nas frações dos respectivos sítios em função do valor de x, é apresentada a figura a seguir:

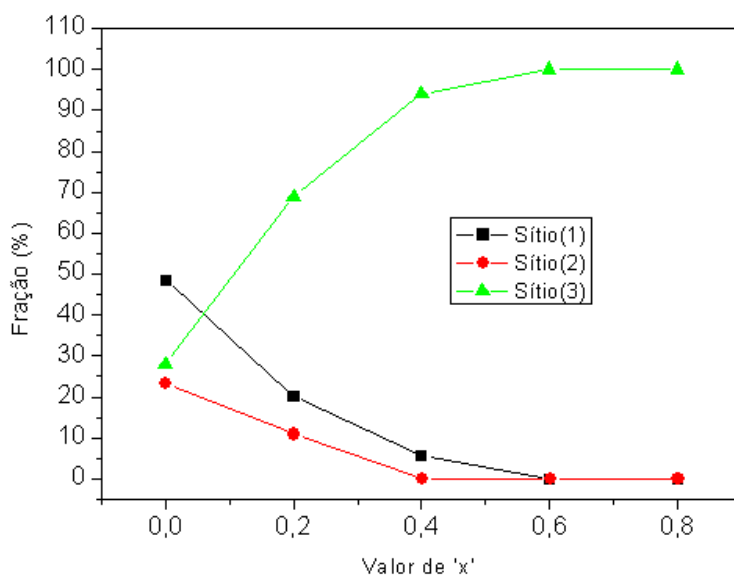


Figura 7.10: Comportamento das frações para os três sítios em função do valor de x.

A partir da figura apresentada acima, é possível observarmos que conforme se aumenta o valor de 'x', os sítios 1 e 2 vão tendo suas frações diminuídas, até que para um valor $x=0,6$ ambos os sítios tem o valor de suas frações reduzidas a zero, e o espectro passa a exibir apenas uma frequência muitíssimo distribuída representada como uma breve oscilação seguida de uma reta horizontal no espectro CAP. É relevante mencionarmos que de modo semelhante aos compostos do tipo $Zn_xCo_{1-x}O$, até uma concentração de 80% do elemento zinco, ainda não foi possível observarmos nenhum sítio mais diretamente associado ao óxido de zinco substitucional.

7.13 Compostos do tipo $Zn_xCu_{1-x}O$

Em relação aos resultados experimentais já apresentados na tabela 6.17, é possível observarmos dois sítios: O primeiro deles Sítio 1, que possui uma frequência altamente distribuída, possivelmente esteja relacionada a núcleos de prova ocupando regiões próximas a contornos de grão, é o sítio cuja fração se mostra majoritária (próxima a 92%). Já o segundo sítio, com frequência menos distribuída, ainda não foi observado nos resultados obtidos para outras amostras e provavelmente esteja associado ao óxido de cobre propriamente dito. A fim de observarmos a variação nas frações dos respectivos sítios em função do valor de x , é apresentada a figura a seguir:

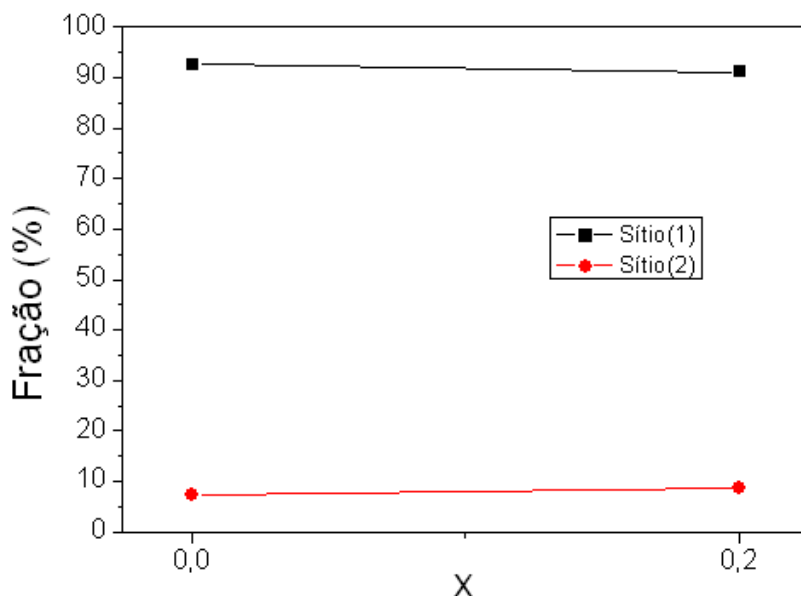


Figura 7.11: Comportamento das frações para os três sítios em função do valor de x .

Não é possível observar diferenças significativas nas frações dos dois sítios para os espectros observados. Porém, a tabela apresentada no capítulo anterior mostra uma variação no valor das frequências observadas para os dois sítios. Talvez a realização de medidas para uma maior variedade de valores de 'x' poderia fornecer alguns detalhes mais elucidativos sobre estes aspectos.

7.14 Compostos do tipo $Zn_xFe_{1-x}O$

Em relação aos resultados experimentais já apresentados na tabela 6.18, é possível observarmos três diferentes sítios: O primeiro deles (Sítio 1), que possui uma frequência altamente distribuída, possivelmente esteja relacionado a núcleos de prova ocupando regiões próximas a contornos de grão, e é o sítio cuja fração se mostra majoritária (na faixa de 74% a 89%). Já o segundo sítio (Sítio 2), com frequência menos distribuída, ainda não foi observado nos resultados obtidos para outras amostras e provavelmente esteja associado ao óxido de ferro propriamente dito. Este sítio apresentou uma interação combinada (elétrica + magnética), fato este que não foi observado para nenhuma outra amostra no presente trabalho. Além disso, foi possível observar um terceiro sítio (Sítio 3) com frações comparativamente menores se comparado aos outros dois sítios. A fim de observarmos a variação nas frações dos respectivos sítios em função do valor de x, é apresentada a figura a seguir:

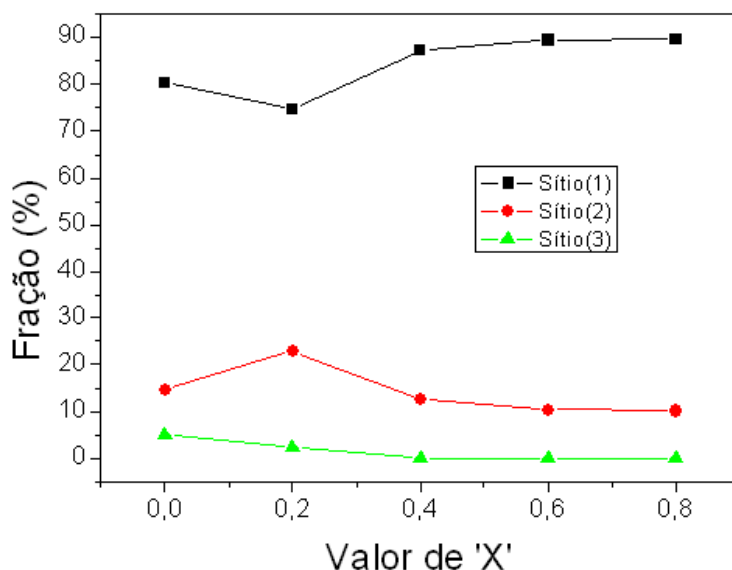


Figura 7.12: Comportamento das frações para os três sítios em função do valor de x.

Através da figura apresentada, é possível observar que a partir do valor $x=0,2$, ocorre um aumento na fração associada ao sítio 1 com correspondente decréscimo nas frações associadas aos Sítios 2 e 3, com o sítio 3 apresentando fração igual a zero a partir do valor $x=0,4$.

Uma vez que o sítio 2 também apresentou uma frequência de natureza magnética, também se faz necessária a observação da variação deste parâmetro em função do valor de x , conforme apresentado na figura a seguir:

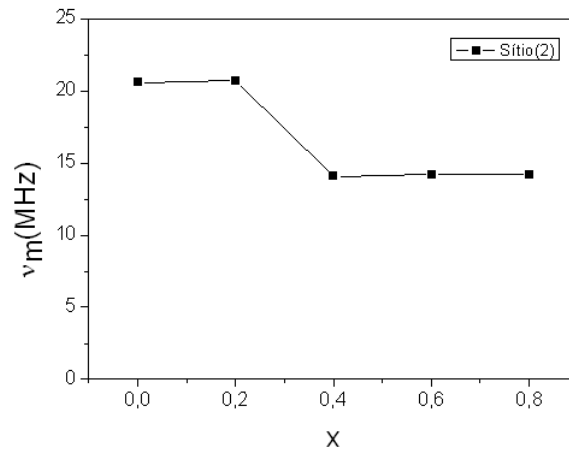


Figura 7.13: Comportamento do valor de ν_m para o sítio 2 em função do valor de x .

7.15 Filmes Finos de Óxido de Zinco

É de considerável importância a enorme quantidade de trabalhos publicados nos mais variados segmentos científicos envolvendo investigações em filmes finos dos mais variados compostos [7], [19], [20], [21], [22]. No contexto envolvendo materiais DMS, muito tem sido investigado a respeito de possíveis propriedades magnéticas dos filmes finos de materiais semicondutores dopados com metais de transição. Uma vez que filmes finos são notadamente conhecidos por suas altas concentrações de defeitos intrínsecos e desvios estequiométricos, o ordenamento magnético seria favorecido em materiais na forma de filmes caso o mecanismo de ordenamento para estes materiais esteja, de fato, associado a defeitos intrínsecos.

Do ponto de vista experimental, o procedimento de inserção dos núcleos de prova mostrou-se crítico, pois os filmes de ZnO obtidos eram facilmente "atacados" por quaisquer substâncias com caráter ácido, de forma que os núcleos de índio utilizados, normalmente na forma do composto $InCl_3$ não se mostrou adequado para ser utilizado.

A melhor solução encontrada, foi a de evaporar completamente o recipiente contendo os núcleos de prova até que o mesmo se encontrasse completamente seco, eliminando possíveis traços de acidez pré-existentes. Em seguida, adicionou-se algumas gotas de metanol (consideravelmente volátil), e os núcleos de prova em solução de metanol foram depositados sobre a superfície dos filmes.

Analisando os espectros e a tabela 6.20, é imediato observarmos a inexistência de interações de natureza magnética nos espectros obtidos. Os espectros apresentam tão somente dois sítios: O primeiro deles (Sítio 1) com frações consideravelmente baixas parece estar associado a sítios substitucionais em óxido de zinco, enquanto o segundo sítio, com frações significativamente maiores, e composto por uma frequência fortemente distribuída, tem sido atribuído a núcleos que não se difundiram suficientemente através da amostra. Estes aspectos evidenciam a dificuldade experimental encontrada em se obter uma difusão adequada dos núcleos de prova através destes filmes, conforme se pode observar na figura a seguir:

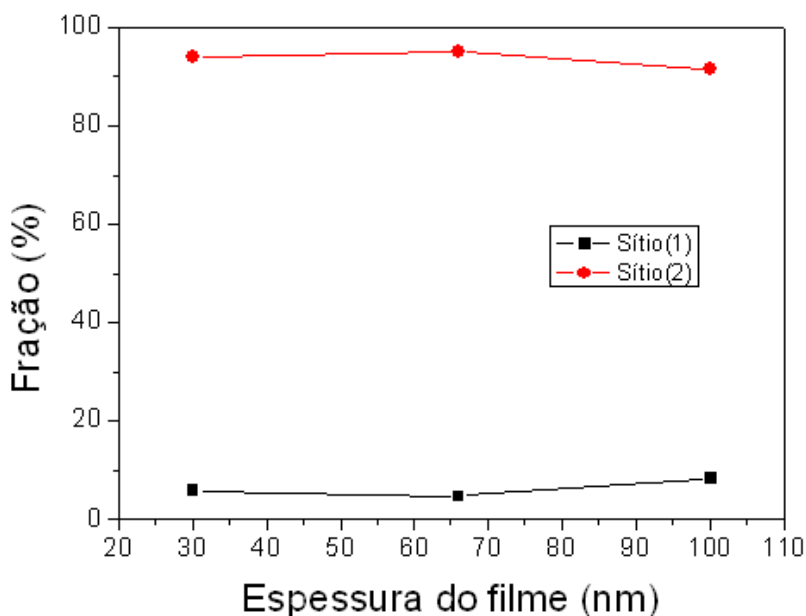


Figura 7.14: Comportamento das frações dos sítios em função da espessura dos filmes.

Um aspecto que deve ser mencionado, é o de que ao contrário dos outros filmes, o filme de espessura 100nm apresentou sua frequência associada ao sítio 1 ($\nu_Q = 39,4MHz$) um tanto distante do valor esperado para um sítio substitucional em óxido de zinco ($\nu_Q \simeq 31,2MHz$). Esta variação no valor da frequência em relação ao esperado talvez esteja associada a uma certa desordem assim como desvios estequiométricos em regiões próximas à superfície destes filmes.

7.16 Comportamento a baixas temperaturas

Um dos aspectos mais estimulantes do presente trabalho relaciona-se às possíveis propriedades magnéticas dos materiais DMS. A investigação das propriedades magnéticas e da possibilidade de obtenção de ferromagnetismo à temperatura ambiente têm estimulado considerável quantidade de pesquisa envolvendo estes materiais.

Ao contrário de algumas observações de outros trabalhos, não se observou qualquer indício de ferromagnetismo à temperatura ambiente e tampouco para temperaturas mais baixas (77K) nas amostras dopadas com metais de transição. Os espectros de melhor qualidade obtidos em toda a faixa de temperaturas investigada mostraram-se idênticos a espectros de óxido de zinco puro já reportados. Estes aspectos descartam a possibilidade de qualquer frequência de origem magnética associada a estes compostos, além de apontar para o fato de que estes dopantes inseridos a concentrações de 5% não parecem alterar significativamente a qualidade cristalográfica do material. Na figura 7.15, são apresentados os espectros de óxido de zinco obtidos para cada metal de transição, com concentração de dopantes de 5% em átomos, à temperatura de 77K:

É imediato observarmos a semelhança entre os espectros obtidos. As frequências observadas em todos os espectros mostraram-se idênticas não sendo observado qualquer sítio associado a clusters de material dopante e tampouco associado a interações hiperfinas de natureza magnética.

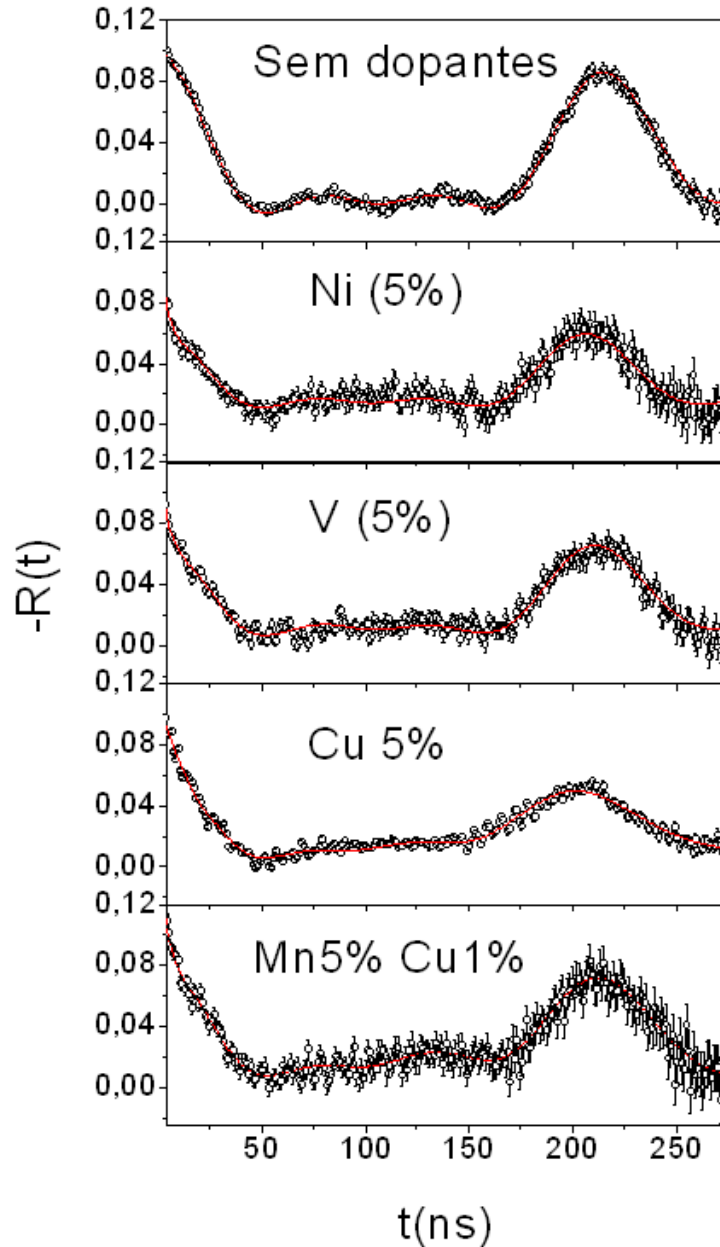


Figura 7.15: Espectros CAP para ZnO puro e dopado com vários metais de transição para a temperatura de 77K.

7.17 Semelhança entre espectros CAP puro e dopado

Neste ponto se faz necessária uma reflexão acerca do fato de que amostras dopadas com diferentes metais de transição apresentem espectros idênticos. A seguir são apresentados vários espectros obtidos ao longo deste trabalho para amostras à temperatura ambiente:

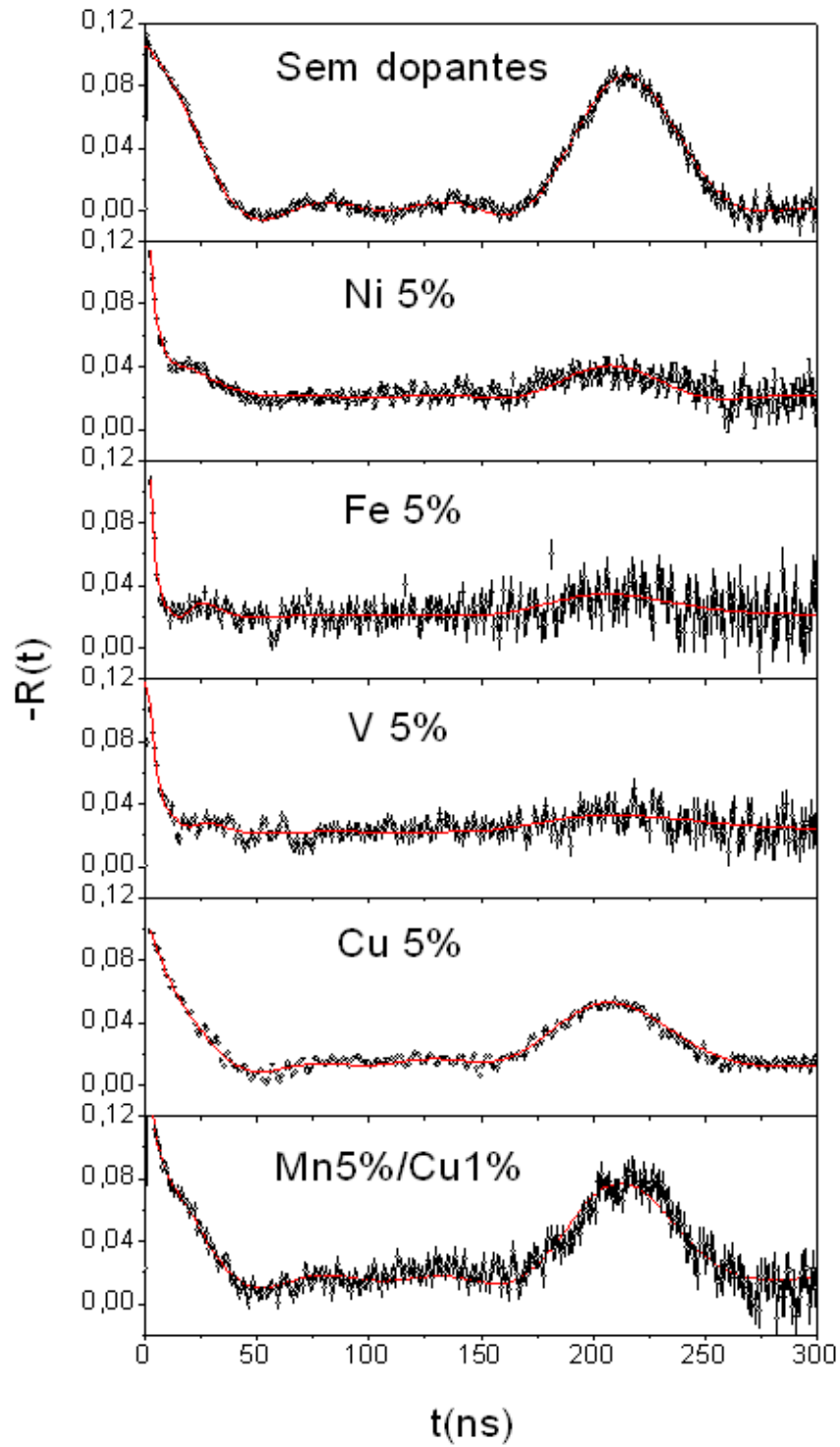


Figura 7.16: Espectros CAP para ZnO puro e dopado com vários metais de transição obtidos à temperatura ambiente.

Os espectros apresentados na figura acima apresentam frequências bastante próximas em relação ao sítio substitucional em ZnO ($\simeq 31,2\text{MHz}$), havendo maiores diferenças apenas no valor das frações associadas a estes sítios. Estes aspectos podem ser observados na figura a seguir:

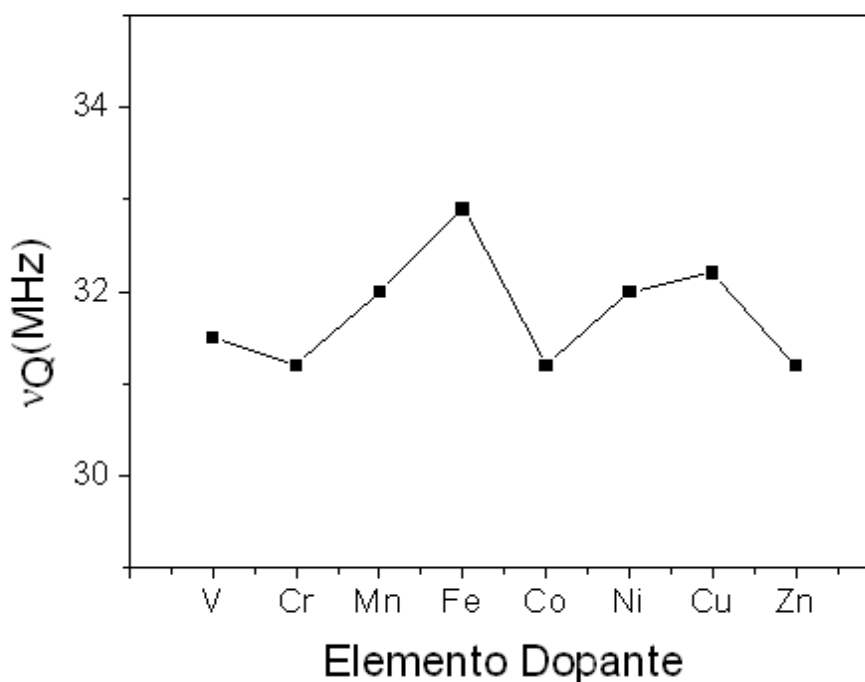


Figura 7.17: Frequências quadrupolares em função dos elementos dopantes (concentração de 5% em átomos).

Na elaboração da figura acima, foram escolhidos para cada dopante os espectros que apresentaram a maior fração para o sítio substitucional em ZnO. O valor correspondente a 'Zn' no gráfico acima refere-se à amostra de óxido de zinco puro. É possível observar que para todas as amostras investigadas no presente trabalho em toda a faixa de temperaturas, o valor obtido para a frequência associada ao sítio substitucional encontrou-se na faixa entre 31MHz e 33MHz, com valores de η iguais a zero ou muito próximos de zero ($0 < \eta < 0,1$). A seguir, apresentamos também, as máximas frações obtidas para o sítio substitucional em função de cada um dos dopantes:

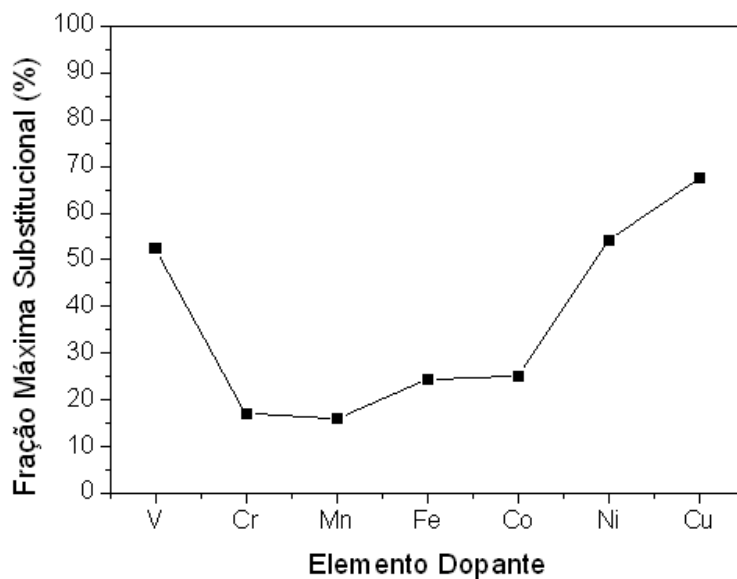


Figura 7.18: Frações quadrupolares em função dos elementos dopantes (5% em átomos).

Portanto, a fim de entender porque a inserção de diferentes elementos dopantes parece não causar quaisquer diferenças no espectro CAP obtido, alguns aspectos relevantes podem ser considerados: o primeiro diz respeito às propriedades estruturais do óxido de zinco. Conforme mencionado anteriormente, cada átomo de zinco encontra-se no centro de um tetraedro imaginário onde em seus vértices localizam-se quatro átomos de oxigênio:

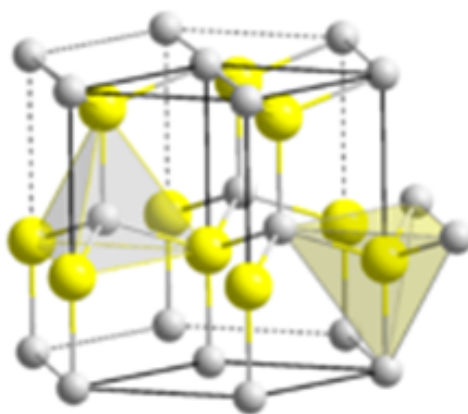


Figura 7.19: ZnO: As esferas amarelas e brancas correspondem aos átomos de Zn e O.

Este aspecto mostra-se significativo, uma vez que na primeira vizinhança de um núcleo de índio substitucional haveria apenas 4 átomos de oxigênio independentemente da existência de eventuais dopantes. Sabe-se que a primeira vizinhança do núcleo de prova possui influência majoritária na magnitude das interações hiperfinas uma vez que o gradiente de campo elétrico decresce com o cubo da distância.

Além do aspecto apresentado acima, soma-se o fato de que os metais de transição utilizados como dopantes apresentam raio iônico bastante próximos ao do átomo de zinco, de modo que a substituição de um átomo de zinco por um dopante não acarretaria em grandes distorções na rede. Portanto, a observação de espectros CAP semelhantes que independem do elemento dopante utilizado parece indicar que tanto o núcleo de prova quanto o elemento dopante localizam-se, de fato, em posições substitucionais na rede, além de indicar a inexistência de precipitados, outras fases, etc.

Todos estes aspectos são, de fato, corroborados por um outro trabalho desenvolvido no próprio Laboratório de Interações Hiperfinas do IPEN [65], onde através de cálculos de primeiros princípios, mostrou-se que embora a dopagem com os elementos Cd e Co possa alterar a densidade de estados total do ZnO, de forma geral observou-se que não ocorrem alterações significativas nos estados dos metais que são hibridizados com os oxigênios vizinhos, fazendo com que a ligação Cd-O-Co seja, de fato, muito parecida com a ligação Cd-O-Zn, estes aspectos podem ser visualizados na figura 7.20:

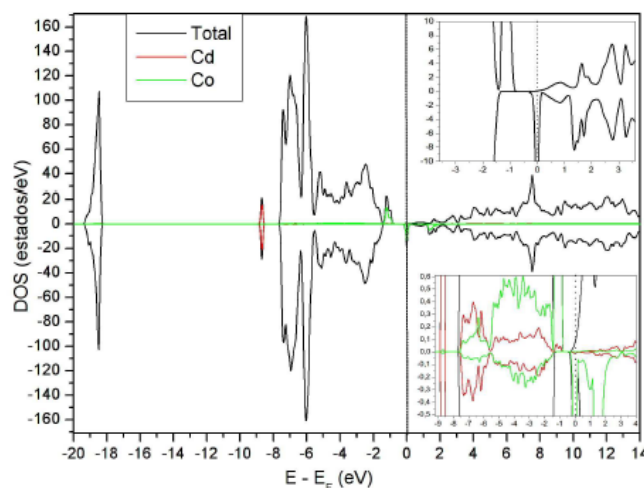


Figura 7.20: Densidade de estados (DOS) da supercélula ZnO-Cd-Co, extraído de [65].

O trabalho conclui que a inserção de um átomo de Co em uma matriz de ZnO não alteraria significativamente a distribuição de carga ao redor do átomo de Cádmiu (núcleo de prova) produzindo valores para o gradiente de campo elétrico (GCE) e η que independem da existência ($V_{zz} = 1,125 \cdot 10^{21} V/m^2$ e $\eta = 0,14$) ou não ($V_{zz} = 1,150 \cdot 10^{21} V/m^2$ e $\eta = 0,15$) de átomos de cobalto (dopantes). Isso implica que o Co não deve alterar a valência do Cd (Cd^{2+} em ZnO) e a acomodação de seus vizinhos diante de sua introdução na amostra deve ser limitada espacialmente. Desse modo, as posições de equilíbrio entre os ânions e a sonda de Cd praticamente não se alteram fazendo com que a transformação devido à inserção de Co em ZnO na simetria da densidade eletrônica que circunda o elemento Cd não seja percebida pelo mesmo.

Em função dos resultados obtidos no presente trabalho, é plausível considerarmos que o mesmo efeito descrito acima para a dopagem com cobalto, esteja sendo verificado para outros elementos dopantes (metais de transição) investigados no presente trabalho.

7.18 Impacto dos diferentes tratamentos térmicos nos espectros CAP

Uma questão a ser investigada, relaciona-se à verificação do impacto que os diferentes procedimentos de tratamento térmico adotados no presente trabalho, podem ter nos resultados dos espectros de correlação angular perturbada obtidos. A observação dos vários resultados experimentais apresentados, parece indicar que os vários processos de tratamento térmico promoveram unicamente variações nas frações dos sítios observados, porém sem que houvesse variações significativas nos valores das frequências obtidas.

De maneira geral, é possível observar que tratamentos térmicos a temperaturas mais elevadas tendem a promover a difusão de parte dos núcleos de prova de sítios associado à superfície das partículas (caracterizado por frequências altamente distribuídas) para posições mais internas a fim de ocupar posições substitucionais regulares na rede, refletindo-se num aumento das frações substitucionais com correspondente decréscimo da fração para sítios localizados próximo à superfície dos grãos e partículas.

Por fim, a realização dos tratamentos térmicos em atmosfera de N_2 também não pareceu exercer grandes influências nos espectros CAP obtidos. Tratamentos térmicos sob fluxo de N_2 vêm sendo utilizado em alguns trabalhos reportados na literatura, e poderiam, a princípio, favorecer a produção de vacâncias de oxigênio assim como o caráter semiconductor desejado (tipo p), a fim de auxiliar um possível mecanismo de ordenamento magnético para o material em questão. No entanto, não foram observadas diferenças significativas em relação a amostras submetidas a tratamentos realizados em ar ou mesmo em amostras seladas em vácuo já reportadas em outros trabalhos [61].

7.19 Compatibilidade dos resultados com o modelo de ferromagnetismo Zener

No contexto da investigação das propriedades e do comportamento dos materiais semicondutores óxidos, vários autores passaram a questionar os mecanismos de interação inicialmente propostos por Dietl, bem como seu modelo. A questão que se coloca pode ser traduzida através da seguinte pergunta:

O modelo de ferromagnetismo Zener de fato descreve de maneira conveniente os possíveis mecanismos de ordenamento ferromagnético para estes materiais?

No que concerne aos resultados apresentados neste trabalho não se verificou qualquer indício de que o mecanismo proposto por Dietl [3], e já apresentado anteriormente, esteja de fato ocorrendo. Pelo contrário, não se verificou quaisquer sinais de magnetismo para uma vasta gama de medidas envolvendo diversos metais de transição inseridos como elemento dopante.

Além disso, vale ressaltar que, de acordo com Dietl, a necessidade de concentração de portadores tipo p seria necessária somente para amostras de óxido de zinco dopadas com o elemento manganês. O trabalho de Sato et. al. [5], conclui que o óxido de zinco dopado com outros metais de transição (Fe, Co, etc.) apresentaria ferromagnetismo à temperatura ambiente sem a necessidade de portadores de carga adicionais, fato este que definitivamente não foi verificado em nenhuma das medidas realizadas no presente trabalho. Ao contrário, a inserção de diversos metais de transição parece não alterar, de forma significativa, as interações hiperfinas experimentadas pelos núcleos de prova CAP.

7.20 Influência do tamanho médio das partículas

Uma vez que o comportamento esteja, de fato, associado a defeitos intrínsecos, o tamanho das partículas passa a se tornar um parâmetro chave no que diz respeito a investigações realizadas nestes materiais. Esta conclusão pode ser tirada levando-se em conta que as superfícies das nanopartículas e regiões de contorno de grão possuem densidades de defeitos intrínsecos muito superiores às encontradas no interior das partículas. Sendo assim, amostras com partículas de tamanho médio menor, apresentam notadamente um maior valor para sua área de superfície específica, favorecendo um possível comportamento ferromagnético [66].

O efeito dos tratamentos térmicos realizados sobre o tamanho médio das partículas, pode ser observado na figura a seguir. Esta mesma figura já foi apresentada anteriormente no presente trabalho (figura 6.40), e foi obtida a partir dos difratogramas para óxido de zinco puro imediatamente após cada um dos procedimentos de tratamento térmico padrão definidos no presente trabalho:

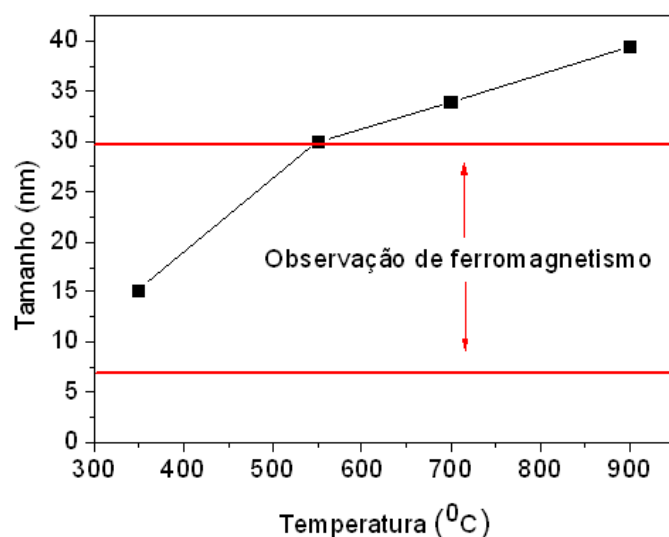


Figura 7.21: Tamanho médio das partículas em função das temperaturas de annealing.

Alguns trabalhos [18], argumentam que para a observação de comportamento ferromagnético em materiais nanoparticulados, o tamanho médio das partículas deveria situar-se na faixa de 7-30nm, que está indicada na figura acima. É possível observar, que após o procedimento de preparação a 350°C , o tamanho de partícula encontra-se dentro da faixa indicada, porém, a observação das muitas medidas realizadas, permite observar que os espectros CAP obtidos imediatamente após o processo de preparação, apresentam apenas uma frequência muitíssimo distribuída cuja representação no espectro consiste em uma reta horizontal, impossibilitando a obtenção e análise dos parâmetros hiperfinos desejados.

Logo, a fim de se obter espectros CAP mais convenientes, se faz necessária a utilização de tratamentos térmicos a temperaturas mais elevadas. Verifica-se aí então, um compromisso entre as variáveis, uma vez que os mesmos tratamentos que possibilitam a obtenção de um espectro adequado, também promovem o aumento no tamanho médio das partículas, levando imediatamente este tamanho para o limite superior de observação de algum possível ferromagnetismo (Tratamento 1 a 550°C). Sendo assim, os tratamentos térmicos necessários para uma adequada difusão dos núcleos de prova CAP estariam também promovendo a eliminação do caráter ferromagnético das amostras. Isto se mostraria de acordo com as observações dos espectros CAP já apresentados, onde não foi observado qualquer indício de ferromagnetismo.

Um outro aspecto, mais recente, e que deve ser mais intensamente investigado em futuros trabalhos, é o papel do controle do pH da solução ao longo do processo sol-gel de confecção das amostras. Alguns trabalhos [67], têm verificado que a utilização de valores de pH mais elevados ao longo do processo sol-gel de fabricação dos óxidos pode inibir o crescimento do tamanho médio das partículas, criando condições talvez mais favoráveis para a observação de possíveis interações magnéticas nestas amostras.

7.21 Adequabilidade da técnica PAC para a investigação de materiais DMS

Outro aspecto que deve ser mencionado, relaciona-se à adequabilidade da técnica de Correlação Angular Perturbada para a realização de investigação em materiais Semicondutores Magnéticos Diluídos.

A vasta literatura sobre materiais DMS têm enfatizado fortemente a necessidade de utilização de técnicas microscópicas de investigação de materiais, capazes de fornecer informações locais sobre defeitos e impurezas. Neste contexto, a técnica CAP se mostra altamente desejável e as investigações sobre as interações hiperfinas de natureza elétrica têm permitido um aprofundamento a respeito de questões de elevado interesse científico, tais como as abordadas no presente trabalho.

No entanto, é possível mencionar que algumas dificuldades ainda se apresentam no estudo do possível magnetismo para materiais DMS. Ao contrário dos mecanismos de interação propostos por Dietl, para os quais a técnica CAP seria altamente adequada, o possível magnetismo associado à superfície de filmes e nanopartículas mostra-se uma questão mais complicada, uma vez que no estudo do ZnO, fazendo-se uso dos núcleos de prova de ^{111}In , sítios associados à superfície dos grãos estão associados a frequências altamente distribuídas (parâmetro $\delta > 0,5$) que se mostram fortemente atenuadas nos espectros CAP, dificultando consideravelmente a observação de possíveis interações hiperfinas magnéticas que estejam ocorrendo nestas superfícies.

7.22 Aplicabilidade dos semicondutores óxidos como materiais promissores para a área de Spintrônica

Desde as primeiras observações envolvendo a possibilidade de se transformar um semicondutor óxido, inicialmente não-magnético, em um material ferromagnético [1] mediante a inserção controlada de metais de transição, começou-se a vislumbrar a possibilidade de se controlar o caráter magnético destes materiais. Uma vez que o ferromagnetismo para estes materiais seja mediado por portadores de carga livres no material, seria possível realizar o chaveamento deste comportamento magnético mediante uso de campos elétricos ou mesmo de luz, os quais poderiam afetar as concentrações de portadores de carga em dispositivos semicondutores. Neste contexto, os trabalhos de Dietl [3] e Sato [5] colocaram os semicondutores óxidos no centro das investigações dos materiais semicondutores magnéticos diluídos com grandes perspectivas futuras para aplicações na área de Spintrônica.

No entanto, a não-verificação do ponto de vista experimental dos mecanismos de ordenamento propostos por Dietl, fez com que as investigações fossem direcionadas no sentido de um ferromagnetismo induzido por defeitos intrínsecos, que passa a não depender diretamente das concentrações de portadores de carga. Sob esta ótica, se faz necessária uma reflexão: Serão estes materiais realmente candidatos promissores para a área de Spintrônica?

A tecnologia de semicondutores existente atualmente já possui um razoável controle sobre as propriedades elétricas envolvendo elementos dopantes intencionalmente inseridos em um material semicondutor, assim como um controle bastante adequado sobre as concentrações de portadores de carga e do caráter semicondutor desejado. No entanto, o controle sobre defeitos intrínsecos tais como átomos intersticiais e vacâncias se mostra muito mais complexo e ainda se encontra bastante distante do que seria desejável para sua utilização em um dispositivo semicondutor real. Portanto, se a chave para se entender o magnetismo nestes materiais estiver de fato associada a defeitos intrínsecos, é possível que estes materiais não se mostrem tão promissores quanto se imaginava anteriormente no que diz respeito à futuras aplicações de spintrônica, sendo necessária, talvez, uma revisão acerca das reais potencialidades associadas aos materiais semicondutores óxidos.

Capítulo 8

Conclusões e Perspectivas

Os materiais semicondutores magnéticos diluídos (DMS) tornaram-se objeto de crescente interesse ao longo da última década em função do potencial que estes materiais podem apresentar no que diz respeito à futuras aplicações na área de spintrônica. No presente trabalho, realizou-se a investigação de interações hiperfinas em compostos $Zn_{1-x}MT_xO$ onde $MT=(V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)$ através da técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada. As investigações basearam-se em algumas linhas principais:

- Investigação das interações hiperfinas elétricas nos compostos em questão em função dos vários elementos dopantes inseridos e comparação com os resultados já conhecidos em literatura para óxido de zinco puro.
- Verificação do impacto de diferentes processos de tratamento térmico sobre os parâmetros hiperfinos obtidos nas medidas experimentais, bem como a análise do comportamento das amostras a baixas temperaturas (77K)
- Investigação sobre a possibilidade de comportamento ferromagnético à temperatura ambiente e verificação da possível compatibilidade dos resultados em relação ao modelo de ferromagnetismo Zener proposto por Dietl.
- Investigação da possibilidade de co-dopagem para auxiliar na obtenção de comportamento ferromagnético e análise de uma amostra ($Zn_{1-x}Co_xO$) com o valor de x variando de 0 a 1.

- Discussão acerca da possibilidade de que defeitos intrínsecos desempenhem papel relevante na obtenção de comportamento ferromagnético e questionamento sobre a real importância efetiva da dopagem com metais de transição para a obtenção de comportamento ferromagnético
- Análise a respeito da adequabilidade da técnica de Correlação Angular $\gamma-\gamma$ Perturbada para efeito de investigações sobre materiais semicondutores magnéticos diluídos (DMS) e avaliação do real potencial destes materiais como candidatos ao segmento da spintrônica.

A fim de atingir os objetivos propostos acima, foram preparadas amostras de óxido de zinco dopadas com metais de transição por meio de um processo sol-gel para a obtenção de amostras óxidas com a correspondente inserção dos núcleos de prova radioativos conforme já descrito no presente trabalho.

Os resultados obtidos a partir das técnicas de caracterização utilizadas foram apresentados, não deixando dúvidas a respeito da formação adequada dos compostos desejados, permitindo a investigação de interações hiperfinas, que representa de fato o foco deste trabalho. Após os procedimentos de medida e análise, de posse dos parâmetros hiperfinos obtidos experimentalmente, foi possível realizar uma apresentação conveniente dos resultados e as respectivas discussões. Por fim, pode-se tirar uma série de conclusões dentre as quais podemos sumarizar as seguintes:

- Do ponto de vista das interações hiperfinas de natureza elétrica, a investigação realizada mostrou-se bastante relevante, produzindo uma série de resultados inéditos ao apresentar espectros CAP para óxido de zinco dopado com vários metais de transição. As interações quadrupolares revelaram-se, em sua maioria, semelhantes às interações observadas em uma amostra de óxido de zinco puro convencional. Foi realizada uma discussão a fim de se entender porque a inserção de um metal de transição na matriz de ZnO parece não produzir alterações significativas tanto na qualidade cristalográfica do material, quanto do ponto de vista das interações hiperfinas observadas.
- Os diferentes tratamentos térmicos propostos neste trabalho, de maneira geral, não provocaram diferenças significativas nas frequências quadrupolares observadas, que

permaneceram as mesmas inclusive quando as amostras eram submetidas a baixas temperaturas. Os diferentes tratamentos parecem impactar somente nos resultados das frações associadas a estes sítios, influenciando somente sobre o processo de migração dos núcleos de prova, cuja tendência parece ser a de migrar de regiões mais superficiais em relação à amostra para sítios substitucionais regulares, conforme a temperatura aumenta.

- Os resultados apresentados simplesmente não apontam quaisquer indícios de comportamento ferromagnético para estes materiais, em toda a região de temperaturas investigadas, mesmo levando-se em conta o grande volume de dados experimentais produzidos no presente trabalho. Os resultados obtidos, assim como em muitos trabalhos da literatura parecem não observar nenhum dos aspectos envolvidos nos mecanismos de ordenamento propostos por Dietl e seu modelo.
- A possibilidade do uso de co-dopagem para o auxílio da obtenção de ferromagnetismo em materiais DMS também foi investigada. A inserção de um segundo elemento dopante, com a finalidade de enriquecer as concentrações de portadores de cargas não se mostrou decisiva para a obtenção de ferromagnetismo, fenômeno este, que não foi observado em amostras deste trabalho, indo mais uma vez contra o argumento dos primeiros modelos que previram este comportamento em materiais DMS.
- De fato, trabalhos mais recentes têm apontado mais intensamente no sentido de que defeitos intrínsecos e fenômenos de superfície possivelmente tenham papel antes ignorado na obtenção de ferromagnetismo. Sendo assim, a investigação em materiais 'bulk' produzidos por meio de uma técnica (sol-gel) que produz alta uniformidade na distribuição de dopantes tornaria mais difícil a observação do ferromagnetismo em materiais DMS.
- A Técnica de Correlação Angular Perturbada, capaz de fornecer informações locais, mostra-se bastante conveniente para a investigação das interações quadrupolares elétricas em materiais semicondutores de modo geral, com grandes possibilidades de aplicação. No entanto, se de fato o magnetismo estiver localizado na superfície destes materiais, pode ser difícil a observação deste magnetismo fazendo uso, por

exemplo, de núcleos de prova de ^{111}In , cujos sítios apresentam frequências altamente distribuídas quando localizados próximos à superfície dos grãos e das partículas.

- O potencial futuro destes materiais, no que diz respeito a aplicações na área de spintrônica também precisa ser revisto, porque uma vez que o comportamento ferromagnético seja indiferente à inserção de metais de transição, é sabido que o controle de defeitos intrínsecos e fenômenos de superfície se mostra bastante difícil e delicado do ponto de vista da confecção de um dispositivo eletrônico real. No entanto, parece que a questão das propriedades de materiais DMS encontra-se longe de um consenso apropriado, uma vez que mesmo com intenso trabalho científico por mais de uma década, há grande volume de trabalhos com resultados e mesmo conclusões altamente contraditórias.

Este segmento certamente mantém muitas e interessantes perspectivas em aberto para a realização de futuros trabalhos. A produção e investigação de defeitos intrínsecos específicos pode trazer nova luz à questão da origem deste possível ferromagnetismo. Do ponto de vista teórico, ainda não se conhece sequer detalhes de como seria exatamente esta interação de troca, bem como o exato papel dos defeitos na obtenção de ferromagnetismo. A busca de uma reprodutibilidade maior nos resultados também deve ser almejada de forma intensa. Enfim, o estudo de semicondutores óxidos apresenta uma série de interessante questões ainda a serem investigadas.

No contexto de perspectivas futuras a partir do presente trabalho, pode-se imaginar trabalhos futuros investigando de maneira mais sistemática o comportamento de filmes finos destes compostos, assim como o estudo de nanopartículas óxidas com tamanhos de partículas cuidadosamente controlados. Neste contexto, um maior controle do pH da solução ao longo do processo sol-gel parece ser um caminho adequado para que se possa controlar o tamanho médio das partículas de forma adequada. A dopagem de óxidos semicondutores com metais terras-raras também vem ganhando importância, assim como a extensão da abordagem deste trabalho para outros óxidos semicondutores a fim de se entender um panorama mais global a respeito do comportamento e das possibilidades de aplicação para os materiais semicondutores óxidos no segmento da spintrônica.

Bibliografia

- [1] H. Ohno, "Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic", *Science* 281, 951-956 (1998).
- [2] K. Ando, "Seeking Room-Temperature Ferromagnetic Semiconductors", *Science* 312, 1883-1885 (2006).
- [3] T. Dietl, "Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors", *Science* 287, 1019-1022 (2000).
- [4] Y. Matsumoto et. al., "Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide", *Science* 291, 854-856 (2001).
- [5] K. Sato, H. Katayama-Yoshida "Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors", *Japan. J. Appl. Phys.* 39, 555-558 (2000).
- [6] W. Prellier, A. Fouchet, B. Mercey, "Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status", *J. Phys. Condens. Matter* 15, 1583-1601 (2003).
- [7] S. Jung et. al., "Ferromagnetic properties of $Zn_{1-x}Mn_xO$ epitaxial thin films", *Appl. Phys. Letters*. 80, 4561-4563 (2002).
- [8] T. Fukumura et. al., "Magnetic properties of Mn-doped ZnO", *Appl. Phys. Letters*. 78, 958-960 (2001).
- [9] N. Spaldin, "Search for ferromagnetism in transition-metal-doped piezoelectric ZnO", *Phys. Review B* 69, (2004).
- [10] T. Dietl, "A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides", *Nature Materials* 9, (2010).

- [11] S. Ogale "Dilute doping, defects, and ferromagnetism in Metal Oxide Systems". *Advanced Materials* 22, 3125-3155 (2010).
- [12] U. Ozgur et. al., "A comprehensive review of ZnO materials and devices", *Journal of Applied Physics* 98, (2005).
- [13] T. Dietl, "Origin of ferromagnetic response in diluted magnetic semiconductors and oxides", *Journal of Physics: Condensed Matter* **19** (2007).
- [14] M. Venkatesan, C. Fitzgerald, J. Coey "Unexpected magnetism in a dielectric dioxide". *Nature* 430, 630 (2004).
- [15] J. Coey, M. Venkatesan, P. Stamenov, C. Fitzgerald, L. Dorneles "Magnetism in Hafnium Dioxide". *Physical Review B* 74, 161306 (2006).
- [16] M. Khalid, A. Setzer, M. Ziese, P. Esquinazi "Ubiquity of ferromagnetic signals in common diamagnetic oxide crystals". *Physical Review B* 81, 214414 (2010).
- [17] M. Garcia, J. Merino, E. Fernandez Pinel, A. Quesada, J. de la Venta "Magnetic properties of ZnO nanoparticles". *Nano Letters* vol.7, n.6 1489-1494 (2007).
- [18] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, C. Rao "Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of otherwise nonmagnetic oxides". *Physical Review B* 74, 161306 (2006).
- [19] Q. Xu, H. Schmidt, S. Zu, K. Potzger, M. Helm "Room temperature ferromagnetism in ZnO films due to defects". *Applied Physics Letters* 92, 082508 (2008).
- [20] N. Hong, J. Sakai, N. Poirot, V. Brizé "Room-temperature ferromagnetism observed in undoped semiconducting and insulating oxide thin films". *Physical Review B* 73, 132404 (2006).
- [21] Q. Wang, Q. Sun, G. Chen, Y. Kawazoe, P. Jena "Vacancy-induced magnetism in ZnO thin films and nanowires". *Physical Review B* 77, 205411 (2008).
- [22] M. Khalid, M. Ziese, A. Setzer, P. Esquinazi, M. Lorenz "Defect-induced magnetic order in pure ZnO films". *Physical Review B* 80, 035331 (2009).

- [23] A. Zunger, S. Lany, H. Raebiger "The quest for dilute ferromagnetism in semiconductors: Guides and misguides by theory". *Physics* 3, 53 (2010).
- [24] M. Stavola, "Identification of defects in Semiconductors", *Semiconductors and Semimetals* vol.51B, Academic Press San Diego (1999).
- [25] M. Deicher, "Applications of radioactive ion beams to solid-state physics", *Eur. Phys. J. A* 15, 275-280 (2002).
- [26] D. Forkel-Wirth, "Radioactive ion beams in solid state physics", *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 356, 2137-2162 (1998).
- [27] G. Schatz, A. Weidinger, J. Gardner, "Nuclear Condensed Matter Physics", John Willey and Sons, Chichester, (1996).
- [28] I. Oliveira e A. Guimarães, "Interações Hiperfinas", *Revista Brasileira de Ensino de Física* vol.22 n.3 p.353-359.
- [29] E. Karlsson, "Solid State Phenomena", Clarendon Press, Oxford, (1995).
- [30] J. Dunworth, "The application of the method of coincidence counting to experiments in nuclear physics", *Rev. Sci. Instr.* v.11, n.16 (1940).
- [31] D. Hamilton, "On directional correlations of successive quanta", *Phys. Rev.*, v.58, p.122-131 (1940).
- [32] G. Goertzel, "Angular Correlation of gamma-rays". *Phys. Rev.*, v.70, p .897-909 (1946)
- [33] H. Frauenfelder, "Influence of the atomic shell on nuclear angular correlations". *Phys. Rev.*, v.82, p.549-550 (1951).
- [34] A. Abragam e R. Pound, "Influence of electric and magnetic fields on angular correlations". *Phys. Rev.*, v.92, p.943-961 (1953).
- [35] C. Domienikan, "Uma interface eletrônica para aquisição de 12 espectros de coincidências gama-gama atrasadas". 2001. Dissertação(Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

- [36] B. Cullity, "Elements of X-ray diffraction". Addison-Wesley Pub. Co. (1956).
- [37] H. Peiser, H. Rooksby, A. Wilson, "X-ray diffraction by polycrystalline materials". Institute of Physics, London (1955).
- [38] R. Ludwig, "Scanning Electron Microscopy: Physics of image formation and micro-analysis". Springer-Verlag, Berlin (1998).
- [39] R. Frankel, D. Aitken, "Energy Dispersive X-Ray Emission Spectroscopy". Applied Spectroscopy, v.24, p.557-566 (1970).
- [40] A. Junqueira, "Estudo de interações hiperfinas em óxidos perovskitas do tipo $La(MT)O_3$ (MT=metais de transição Fe, Cr, Mn e Co)". Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo (2004).
- [41] M. Mercúrio, "Investigação de interações hiperfinas em ZnO e $Zn_{1-x}Co_xO$ pela técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada". Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo (2009).
- [42] R. Jone, "Fundamental principles of sol-gel technology". The institute of metal, London (1989).
- [43] J. Reed, "Principles of ceramics processing". John Wiley & Sons, 2.Ed, New York (1995).
- [44] A. R. Arends et. al., "Data reduction methodology for Perturbed Angular Correlation experiments". Hyperfine Interactions, v.8, p.191-213 (1980).
- [45] Lindgren, "Depack-a data analysis program for DPAC". Hyperfine Interactions (C) 1 part II, p.613 (1996).
- [46] B. Hunter, "Rietica - A visual Rietveld program", Commission on Powder Diffraction Newsletter, (1998).
- [47] Z. Tian, J. Voigt, J. Liu, B. Mckenzie, M. Mcdermott, M. Rodriguez, H. Konishi, H. Xu, "Complex and oriented ZnO nanostructures", Nature Materials 2, 821-826 (2003).

- [48] W. Park, D. Kim, S. Jung, G. Yi "Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods". *Applied Physics Letters* v.80, n.22, p.4232-4234 (2002).
- [49] X. Wang, C. Summers, Z. Wang "Large-scale hexagonal patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nano-sensor arrays" *Nano Letters* v.4, n.3, p.423-426, (2004).
- [50] T. Agne, Z. Guan, X. Li, H. Wolf, T. Wichert, H. Natter, R. Hempelmann, "Doping of nanocrystalline semiconductor zinc oxide with the donor indium". *Applied Physics Letters*, v.83, n.6, p.1204-1206 (2003).
- [51] T. Wakano, N. Fujimura, Y. Morinaga, N. Abe, T. Ito , "Magnetic and magneto-transport properties of ZnO:Ni films". *Physica E* 10, 260 (2001).
- [52] Z. Yin, N. Chen, F. Yang, S. Song, C. Chai, J. Zhong, H. Qian, K. Ibrahim "Structure, magnetic properties and photoemission study of Ni-doped ZnO". *Solid State Communications* 135, 430 (2005).
- [53] C. Cong, J. Hong, Q. Liu, L. Liao, K. Zhang "Synthesis, structure and ferromagnetic properties of Ni-doped ZnO nanoparticles". *Solid State Communications* 138, p.511-515 (2006).
- [54] H. Wang, Y. Chen, H. Wang, C. Zhang, F. Yang, J. Duan, C. Yang, Y. Xu, M. Zhou, Q. Li "High resolution transmission electron microscopy and Raman scattering studies of room temperature ferromagnetic Ni-doped ZnO nanocrystals". *Applied Physics Letters* 90, 052505 (2007).
- [55] S. Zhou, K. Potzger, G. Zhang, F. Eichhorn, W. Skorupa, M. Helm, J. Fassbender "Crystalline Ni nanoparticles as the origin of ferromagnetism in Ni implanted ZnO crystals". *Journal of Applied Physics* 100, 114304 (2006).
- [56] X. Mao, W. Zhong, Y. Du "Ferromagnetism of Ni cluster in Ni-doped ZnO by solid state reaction". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320, p.1002-1005 (2008).

- [57] Y. Lin, D. Jiang, F. Lin, W. Shi, X. Ma "Fe-doped ZnO Magnetic Semiconductor by Mechanical Alloying" *Journal of Alloys and Compounds* 436, 30-33 (2007).
- [58] D. Wiarda, T. Wenzel, M. Uhrmacher, K. Lieb "Hyperfine interaction of ^{111}Cd impurities in Mn_2O_3 , Mn_3O_4 e $\beta - \text{Fe}_2\text{O}_3$ " *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 53, 1199 (1992).
- [59] W. Sato, Y. Itsuki, S. Morimoto, H. Susuki, S. Nasu, A. shinohara, Y. Ohkubo "Local fields and conduction-electron behavior at impurity sites in indium-doped ZnO" *Physical Review B* 78, 045319 (2008).
- [60] S. Deubler, J. Meier, R. Schutz, W. Witthuhn "PAC studies on impurities in ZnO". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 63, 223-226 (1992).
- [61] M. Mercurio, A. Carbonari, M. Cordeiro, R. Saxena, L. D'Agostino "Local investigation of hyperfine interactions in pure and Co-doped ZnO". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (2009).
- [62] J. Yi, C. Lim, G. Xing et. al. "Ferromagnetism in Dilute Magnetic Semiconductors through Defect Engineering: Li:Doped ZnO". *Physical Review Letters* 104, 137201 (2010).
- [63] T. Tietze, M. Gagic, G. Schutz et. al. "XMCD Studies on Co and Li doped ZnO magnetic semiconductors". *New Journal of Physics* 10, (2008) 055009.
- [64] Z. Inglot, D. Wegner "Perturbed Angular Correlation Measurements of ^{111}Cd in Cobalt (II, III) Oxide". *J. Physics Condens. Matter* 3 2137 (1991).
- [65] L. Pereira, "Estudo do gradiente de campo elétrico e da estrutura eletrônica do ZnO dopado com Co e Cd e do HfO_2 dopado com Ta por cálculos de primeiros princípios". Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo (2011).
- [66] B. Straumal, A. Mazilkin, S. Protazova, A. Myatiev, P. Straumal "Magnetization study of nanograined pure and Mn-doped ZnO films: Formation of a ferromagnetic grain-boundary foam". *Physical Review B* 79, 205206 (2009).

- [67] S. Ibrahim, S. Sreekantan "Effect of pH on TiO_2 nanoparticles via Sol-Gel method".
Advanced Materials Research 173, 184-189 (2010).