

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Estudo de Interações Hiperfinas em Óxidos RCoO₃ (R = Gd e Tb) e Filmes Finos de HfO₂ por Meio da Técnica de Espectroscopia de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada

FABIO HENRIQUE DE MORAES CAVALCANTE

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

Orientador: Dr. Artur Wilson Carbonari

São Paulo 2009

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Estudo de Interações Hiperfinas em Óxidos RCoO₃ (R = Gd e Tb) e Filmes Finos de HfO₂ por Meio da Técnica de Espectroscopia de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada

FABIO HENRIQUE DE MORAES CAVALCANTE

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

Orientador: Dr. Artur Wilson Carbonari

COMISSÃO EXAMINADORA

- Dr. Artur Wilson Carbonari (Orientador)
- Dr. Henrique Saitovich (CBPF)
- Dra. Roberta Nunes Attili (FATEC/SP)
- Dr. Rajendra Narain Saxena (IPEN)
- Dr. José Mestnik Filho (IPEN)

Dedico à Deus.

Dedico aos meus pais, Hermes e Dirlene, dos quais procuro seguir os exemplos de sabedoria e bondade, que tantos esforços realizaram em prol da minha formação, e ao meu irmão Gustavo, pela amizade e companheirismo. À minha esposa, Danielle, e à sua família, pelo amor, compreensão, paciência e ajuda inestimável que nunca me negaram.

Agradecimentos

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear (IPEN/CNEN-SP), pela infraestrutura disponível para conclusão deste trabalho.

Ao Centro de Física Nuclear da Universidade de Lisboa (CFNUL) pelo suporte e toda infraestrutura disponível para realização de parte deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo financiamento por meio de bolsas de estudo, sem o qual seria impossível a sua conclusão.

Ao Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari pela oportunidade, competente orientação, profissionalismo e amizade, à quem devo minha formação e meus sinceros agradecimentos.

Ao Prof. Dr. José Carvalho Soares pela oportunidade e confiança que em mim depositou, além de propiciar um ótimo ambiente de trabalho e todas as facilidades durante minha estadia no Centro de Física Nuclear da Universidade de Lisboa.

Ao pesquisador Prof. Dr. José Mestnik Filho pela indispensável ajuda nas discussões sobre problemas que surgiram no decorrer do trabalho e, à quem devo uma grande parte de meus conhecimentos na área da Física da Matéria Condensada.

Ao Prof. Dr. Rajendra Narain Saxena pelas oportunidades e confiança que em mim depositou, além de propiciar o melhor ambiente de trabalho em que já estive até o presente momento.

Ao Msc. Luciano Fabrício Dias Pereira (Lulu), pela inúmeras discussões em conceitos de Física da Matéria Condensada, amizade, boas conversas e o futebol semanal.

Ao Msc. Gabriel Adolfo Cabrera Pasca, pela ajuda na preparação de amostras, montagem dos experimentos, discussões em conceitos de Física da Matéria Condensada, amizade e também no futebol semanal.

Ao Msc. Cláudio Domienikan pelas inúmeras discussões em conceitos de eletrônica nuclear, pelas pizzadas, churrascos, caronas e amizade.

Ao técnico Fábio de Toledo pelas incontáveis assistências relacionadas aos equipamentos do Grupo de Interações Hiperfinas, amizade e companheirismo.

Ao Dr. André Luís Lapolli pela indispensável ajuda com os programas de conversão de dados e amizade.

Ao amigo Rodolfo Fabiano Lisboa Malavasi (Crazy), pelas várias correrias e caronas, incentivo, amizade.

Aos amigos do Grupo de Interações Hiperfinas Renilson Adriano da Silva (RAS), Moacir Ribeiro Cordeiro (MOA), Márcio Mercurio (Marcola), Daniel, Acleto, Andréia e Brianna, pelos bons momentos vividos, amizade e apoio ao longo deste trabalho.

Aos colegas do Centro de Física Nuclear da Universidade de Lisboa (CFNUL) pelo incentivo e amizade.

Aos colegas do CRPq pelo incentivo e amizade.

"Ainda que eu fale as línguas dos homens e dos anjos, se não tiver amor, serei como o bronze que soa ou como o címbalo que retine. Ainda que eu tenha o dom de profetizar e conheça todos os mistérios e toda a ciência; ainda que eu tenha tamanha fé, a ponto de transportar montes, se não tiver amor, nada serei... ...Quando, porém, vier o que é perfeito, então, o que é em parte será aniquilado. Quando eu era menino, falava como menino, sentia como menino, pensava como menino; quando chequei a ser homem, desisti das coisas próprias de menino. Porque, agora, vemos como em espelho, obscuramente; então, veremos face a face. Agora, conheço em parte; então, conhecerei como também sou conhecido. Agora, pois, permanecem a fé, a esperança e o amor, estes três; porém o maior destes é o amor".

iv

I Corintios 13

Estudo de Interações Hiperfinas em Óxidos RCoO₃ (R = Gd e Tb) e Filmes Finos de HfO₂ por Meio da Técnica de Espectroscopia de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada

FABIO HENRIQUE DE MORAES CAVALCANTE

Resumo

O presente trabalho estudou os efeitos das interações hiperfinas em dois sistemas de óxidos: RCoO3 (R = Gd e Tb) com estrutura perovskita e filmes finos monocristalinos de HfO₂ por meio da técnica de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada (CAP), com o objetivo de fazer um estudo sistemático do comportamento da variação do gradiente de campo elétrico em função da temperatura. Para realização das medidas de interações de quadrupolo elétrico utilizamos como de pontas de prova os núcleos $^{111}In \longrightarrow^{111} Cd$ e o $^{181}Hf \longrightarrow^{181} Ta$.

As amostras de perovskitas foram confeccionadas por meio de um processo químico denominado Sol-Gel e as análises foram realizadas com auxílio de difração de raios-X. As pontas de prova foram inseridas nas soluções químicas durante o preparo das amostras. Os filmes finos foram fornecidos pelo Laboratório de Interações Hiperfinas da Universidade de Lisboa e a ponta de prova de ¹⁸¹Hf foi ativada por meio da irradiação do filme fino no reator IEA-R1 do IPEN no tempo adequado a espessura do filme.

As medidas foram realizadas na faixa de temperatura de 10 - 1560 K. Os resultados das medidas das amostras de perovskita indicam uma dependência do GCE com o sítio de ocupação dos átomos da ponta de prova e uma variação do GCE com a temperatura, que pode ser explicada por transições de spins no átomo de Co.

As medidas do GCE dos filmes finos com mesma espessura apresentam uma segunda fração, além daquela correspondente a freqüência da HfO_2 em amostras

de bulk.

Hyperfine Interaction Study in $RCoO_3$ (R = Gd and Tb) and HfO_2 thin film oxides by Perturbed Angular Correlation Technique

FABIO HENRIQUE DE MORAES CAVALCANTE

Abstract

In the present work, the Perturbed Angular Gamma-Gamma Correlation technique (PAC) was used to measure the Electric Field Gradient (EFG) in two oxide systems: RCoO₃ (R = Gd, Tb) perovskite oxide and HfO₂ in order to study the behavior of the EFG as a function of temperature. Electric quadrupole hyperfine interaction measurements were carried out using ¹¹¹In \longrightarrow ¹¹¹Cd and ¹⁸¹Hf \longrightarrow ¹⁸¹Ta radioactive probe nuclei.

The samples were prepared through a chemical route known as Sol-Gel technique and analyzed with x-ray diffraction. Both nuclei were introduced in to the perovskite samples during the chemical procedure. The thin films were provided by the Laboratory of Hyperfine Interactions at the University of ¹⁸¹Hf Lisbon and the probe nuclei was activated by the irradiation of the thin film in the reactor of IPEN IEA-R1 at an appropriate time regarding the thickness of the film.

The measurements were taken in the temperature range from 4 K to 1560 K. The results for the perovskite oxides measurements show a site-dependence of the EFG with probe-nuclei occupation and a temperature dependence of EFG that can be explained if spins transitions in Co are considered. The results of EFG measurements in the 25 nm thin film of HfO_2 show a second fraction besides that corresponding to bulk.

Índice

Li	Lista de Figuras iz			
IN	TRO)DUÇ.	ÃO	1
1	ÓX	IDOS		3
	1.1	Óxidos	s Perovskitas	3
		1.1.1	Campo Cristalino	7
		1.1.2	Efeito Jahn-Teller	10
		1.1.3	Óxidos Perovskitas RCoO ₃ (R = Gd e Tb)	13
	1.2	Óxido	de Háfnio	15
2	CO	RREL	AÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA	18
	2.1	Correl	ação Angular Gama-Gama não Perturbada	19
	2.2	Correl	ação Angular Gama-Gama Perturbada	22
	2.3	Intera	ção Elétrica	26
		2.3.1	Materiais Policristalinos $\eta=0$	27
		2.3.2	Materiais Policristalinos $\eta \neq 0$	30
		2.3.3	Materiais Monocristalinos	32
	2.4	Núcleo	PRadioativo (Ponta de Prova)	33
3	MA	TERIA	AIS e MÉTODOS	36
	3.1	Prepar	cação das amostras	36
		3.1.1	Óxidos Perovskitas	36

		3.1.2	Óxido de Háfnio	39
		3.1.3	Introdução das Pontas de Prova nos Compostos	41
	3.2	Difraç	ão de Raios-X	41
	3.3	Micros	scopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
	3.4	Apara	to Experimental	43
	3.5	Arranj	o Experimental	44
		3.5.1	Tratamento dos Dados CAP	45
		3.5.2	Calibração do Espectrômetro CAP	47
4	RES	SULTA	ADOS	48
	4.1	Óxido	s Perovskitas	48
		4.1.1	Análise de Difração de Raios-X	48
		4.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	51
		4.1.3	Resultados Experimentais das Medidas CAP	53
	4.2	Óxido	de Háfnio	63
		4.2.1	Resultados Experimentais das Medidas CAP	63
5	DIS	CUSS	$ ilde{ ext{OES}}$	83
	5.1	Óxidos	s Perovskitas	83
	5.2	Óxido	de Háfnio	90
6	CO	NCLU	SÕES	94
	6.1	Óxidos	s Perovskitas	94
	6.2	Óxido	de Háfnio	95
Bi	ibliog	grafia		97

Lista de Figuras

1.1	(a) Célula unitária da perovskita cúbica perfeita do tipo ABO_3 , com oc-	
	ta edro BO_6 localizado no interior de um cubo formado pelos íons do sítio	
	A. (b) Cristal de uma perovskita, em que podemos ver a simetria cúbica	
	do sítio B	5
1.2	Distribuição angular dos orbitais s, p e d	8
1.3	A figura apresenta a projeção dos orbitais (a) d_{xy} e (b) $d_{x^2-y^2}$, bem como	
	os orbitais p dos íons do oxigênio, no plano xy	10
1.4	Efeito do campo cristalino em um octaedro.	11
1.5	Splitting do orbital 3d e os possíveis estados de spin para a configuração	
	$\mathrm{3d}^6,$ e a ação do efeito Jahn-Teller	12
1.6	Óxido de Háfnio: Esferas cinzas: O, esfera preta: Hf	17
2.1	Diagrama esquemático do decaimento de uma cascata gama	20
2.2	Diagrama esquemático de medidas de correlação angular	21
2.3	Esquema de medidas de correlação angular e a forma de W(θ)	21
2.4	Coordenadas angulares das direções de propagação k_1 e $k_2.\ \ldots\ \ldots\ \ldots$	25
2.5	Desdobramento do estado intermediário $5/2$ devido a um gradiente de	
	campo elétrico axialmente simétrico.	29
2.6	Influência da direção da componente \mathbf{V}_{zz} do GCE nas amplitudes \mathbf{S}_{kn} da	
	frequência de precessão do spin [70]	32
2.7	Esquema de níveis de energia do $^{111}\mathrm{Cd}$ alimentados pelo decaimento do	
	111 In via captura eletrônica	34

2.8	Esquema de níveis de energia do $^{181}\mathrm{Ta}$ alimentados pelo decaimento do	
	$^{181}\mathrm{Hf}$ via emissão de partícula beta	35
3.1	Representação esquemática das reações envolvidas no método	37
3.2	Diagrama esquemático de um aparato para deposição de filmes finos por	
	meio da técnica de "Laser Ablation"	40
3.3	Diagrama da eletrônica nuclear padrão	47
4.1	Difratograma da amostra de $GdCoO_3$ com dados experimentais (superior)	
	e ajustados pelo método Rietveld (inferior).	49
4.2	Difratograma da amostra de TbCoO $_3$ com dados experimentais (superior)	
	e ajustados pelo método Rietveld (inferior). \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	50
4.3	Micrografia eletrônica de varredura da amostra de $GdCoO_3$	51
4.4	Composição química obtida pela micrografia eletrônica de varredura da	
	amostra de $GdCoO_3$	52
4.5	Micrografia eletrônica de varredura da amostra de TbCoO ₃	52
4.6	Composição química obtida pela micrografia eletrônica de varredura da	
	amostra de TbCoO ₃	53
4.7	Espectro CAP do GdCoO ₃ com ¹¹¹ Cd para várias temperaturas	54
4.8	Dependência com a temperatura das frequências quadrupolares correspon-	
	dentes a ponta de prova $^{111}\mathrm{Cd}$ para ambos os sítios Co e G d em GdCoO3	55
4.9	Espectro CAP do TbCoO ₃ com ¹¹¹ Cd para várias temperaturas	56
4.10	Dependência com a temperatura das frequências quadrupolares correspon-	
	dentes a ponta de prova $^{111}\mathrm{Cd}$ para ambos os sítios T b e Co em TbCoO3	57
4.11	Espectro CAP do GdCoO ₃ com ¹⁸¹ Ta para várias temperaturas	59
4.12	Dependência com a temperatura das frequências quadrupolares correspon-	
	dentes a ponta de prova ¹⁸¹ Ta para ambos os sítios em $GdCoO_3$	60
4.13	Espectro CAP do TbCoO ₃ com 181 Hf para várias temperaturas	61

4.14	Dependência com a temperatura das frequências quadrupolares e parâmetro	
	de assimetria (η) correspondentes a ponta de prova $^{181}\mathrm{Ta}$ para o sítio do	
	$Co\ em\ TbCoO_3.\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .$	62
4.15	Nessa figura é mostrada a posição de medida do filme fino de ${\rm HfO}_2$ na mesa	
	do espectrômetro CAP de quatro detectores. (a) filme fino posicionado no	
	plano da mesa, (b) filme fino posicionado perpendicular ao plano da mesa	
	e (c) filme fino posicionado perpendicular ao plano da mesa e 45° entre os	
	detectores	64
4.16	Espectro CAP e transformada de Fourier para medidas após irradiação, a	
	medida H25N01 foi realizada com o filme na posição (a) da FIG. 4.15	65
4.17	Espectros CAP e transformadas de Fourier para medidas após tratamento	
	térmico a 873 K, a medida H25N04 foi realizada com o filme na posição	
	(a), H25N03 na posição (b) e a H25N05 na posição (c) da FIG. 4.15	66
4.18	Espectros CAP e transformadas de Fourier para medidas após tratamento	
	térmico a 1023 K, a medida H25N08 foi realizada com o filme na posição	
	(a), H25N06 na posição (b) e a H25N07 na posição (c) da FIG. 4.15	67
4.19	Espectros CAP e transformadas de Fourier para medidas após tratamento	
	térmico a 1173 K, a medida H25N09 foi realizada com o filme na posição	
	(a), H25N10 na posição (b) e a H25N11 na posição (c) da FIG. 4.15	68
4.20	Espectros CAP e transformadas de Fourier para medidas após tratamento	
	térmico a 1233 K, a medida H25N14 foi realizada com o filme na posição	
	(a), H25N13 na posição (b) e a H25N12 na posição (c) da FIG. 4.15	69
4.21	Espectros CAP e transformadas de Fourier para medidas após tratamento	
	térmico a 1273 K, a medida H25N15 foi realizada com o filme na posição	
	(a) e a medida H25N16 na posição (b) da FIG. 4.15	70
4.22	Espectros CAP e transformadas de Fourier para medidas após tratamento	
	térmico a 1323 K, a medida H25N18 foi realizada com o filme na posição	
	(a) e a medida H25N17 na posição (b) da FIG. 4.15	71

4.23	Espectros CAP e transformadas de Fourier para medidas após tratamento	
	térmico a 1433 K, a medida H25N20 foi realizada com o filme na posição	
	(a) e H25N21 na posição (b) da FIG. 4.15	72
4.24	Espectro CAP e transformada de Fourier para medidas após irradiação, a	
	medida Hf201 foi realizada com o filme na posição (a) da FIG. 4.15. \ldots .	73
4.25	Espectros CAP e transformadas de Fourier para medidas após tratamento	
	térmico a 1473 K, a medida Hf204 foi realizada com o filme na posição (b),	
	Hf203 na posição (c) e a Hf206 na posição (c) da FIG. 4.15. \ldots	74
4.26	Espectro CAP para medidas do filme fino de ${\rm HfO}_2$ com espessura de 25 nm	
	em várias temperaturas.	77
4.27	Dependência com a temperatura das frequências quadrupolares (ν_Q) e	
	parâmetro de assimetria ($\eta)$ correspondentes a ponta de prova $^{181} \mathrm{Ta}$ para	
	o sítio monoclínico do filme fino de ${\rm HfO}_2$ com espessura de 25 nm	78
4.28	Dependência com a temperatura das frações correspondentes a ponta de	
	prova $^{181}\mathrm{Ta}$ para os sítios monoclínico e do sítio com defeitos de Oxigênio	
	do filme fino de HfO_2 com espessura de 25 nm	79
4.29	Espectro CAP para medidas do filme fino de ${\rm HfO}_2$ com espessura de 100	
	nm após tratamento térmico a 1473 K e variando a temperatura de medida.	81
4.30	Dependência com a temperatura das frequências quadrupolares (ν_Q) e	
	parâmetro de assimetria ($\eta)$ correspondentes a ponta de prova $^{181} {\rm Ta}$ para	
	o sítio monoclínico do filme fino de ${\rm HfO}_2$ com espessura de 100 nm. $\ .\ .\ .$	82
5.1	Diagrama esquemático do efeito da transição de spin dos íons do $\mathrm{Co}^{+3}.$	84
5.2	Faixa de temperatura para as transições de spins dos íons de Co para	
	$LaCoO_3$, $GdCoO_3$ e $TbCoO_3$ em função do inverso do raio iônico efetivo	
	do íon da terra rara [93]	88
5.3	Diagrama esquemático da possível configuração dos íons de Co ⁺³	89

INTRODUÇÃO

A técnica de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada (CAP) está baseada na lei de conservação do momento angular de um estado nuclear, que estabelece um compromisso entre o spin nuclear e a direção de emissão do fóton gama em um decaimento radioativo. Num conjunto de núcleos (amostra), todos orientados ao acaso, os fótons por eles emitidos formam um padrão isotrópico de emissão. Porém, em um núcleo cujo decaimento ocorre em uma cascata de dois fótons gama sucessivos, a detecção do segundo deles em coincidência com a detecção do primeiro, uma vez que a direção de emissão deste tenha sido determinada, produz um padrão de emissão anisotrópico. Este padrão sofre uma perturbação sempre que houver alguma interação entre os momentos nucleares e os campos hiperfinos elétricos e magnéticos vizinhos ao núcleo de prova. Assim, podemos ter informações microscópicas a nível nuclear (interações hiperfinas) da estrutura cristalina do material e ainda a distribuição de carga na vizinhança do núcleo, devido à presença de defeitos ou impurezas. Logo, a técnica CAP é ideal para o estudo das propriedades elétricas e magnéticas em óxidos por fornecerem informações sobre o ambiente local ao redor de um determinado sítio da rede cristalina do material. Neste trabalho utilizamos a técnica CAP, com os núcleos de prova ¹¹¹Cd e ¹⁸¹Ta, para analisar o comportamento dos parâmetros hiperfinos dos óxidos perovskitas $(RCoO_3)$ e filmes finos de HfO_2 .

A classe de materiais cerâmicos com a estrutura cristalina perovskita, de estequiometria ABO₃, apresenta uma riqueza de propriedades elétricas e magnéticas relacionadas com sua rede cristalina, que podem ser causadas por tamanhos diferentes dos elementos A ou B ou pela presença de dopantes com concentrações diferentes em A ou B. O interesse por estes materiais aumentou significativamente após a descoberta de supercondutividade com alto T_c [1] e a magneto-resistência gigante próxima à temperatura ambiente [2]. Entretanto, ainda existe a necessidade de estudos para uma melhor compreensão da natureza dos mecanismos envolvidos na causa dessas propriedades.

Nos últimos anos, o Óxido de Háfnio (HfO₂) vem sendo muito estudado, pois sua constante dielétrica é relativamente alta (k $\simeq 23$) e possui outras propriedades físicas interessantes, o que torna esse composto um bom candidato para substituir o SiO₂ em microeletrônica [3]. O óxido de Háfnio apresenta uma série de vantagens em relação ao óxido de Silício, como a redução da perda de energia, o aumento da velocidade de processamento dos chips e a redução do tamanho físico dos transístores. Estudos ainda são necessários para uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos na causa desses efeitos.

Em resumo, realizamos neste trabalho um estudo das interações hiperfinas em óxidos metálicos do tipo perovskitas $RCoO_3$ (R = Gd, Tb) e em filmes finos de óxido de háfnio (HfO₂), com o intuito de observar o comportamento dos parâmetros hiperfinos. Ao longo deste trabalho, obtivemos resultados relevantes, os quais, foram apresentados em forma de artigos publicados em revistas internacionais [4, 5, 6, 7]. As medidas de CAP foram feitas numa faixa de temperatura ampla, o que nos permitiu investigar o comportamento das propriedades físicas destes materiais.

Para melhor compreensão deste trabalho, organizamos esta tese da seguinte maneira: os Capítulos 1 e 2 detalham os tópicos apresentados na Introdução, fazendo uma revisão bibliográfica sobre teoria e as propriedades dos materiais aqui estudados. No Capítulo 3, são apresentados os métodos de preparação, tratamentos e análises dos óxidos e apresentada a metodologia empregada neste trabalho. No Capítulo 4 e 5 são apresentados os resultados e discussões da nossa pesquisa, e, finalizando, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões deste estudo.

∎ ÓXIDOS

Neste capítulo, iremos detalhar separadamente os tópicos apresentados na Introdução, fazendo uma revisão bibliográfica sobre as propriedades dos óxidos perovskitas e de Háfnio estudados neste trabalho.

1.1 Óxidos Perovskitas

O termo material cerâmico (ou cerâmica) é muito familiar como um adjetivo para designar objetos de arte. Entretanto, os materiais cerâmicos abrangem uma grande variedade de substâncias naturais e sintéticas tais como: vidro, vidrados para porcelana, isolantes dielétricos, materiais magnéticos não metálicos, etc. A principal característica entre estes materiais é que todos são constituídos por metais e não metais. A argila (um material constituído por argilo-minerais e outros minerais acessórios, tais como quartzo e gibsita) é um exemplo de material cerâmico comum; a mais comum é $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Os materiais cerâmicos são formados por agregados que possuem cristalitos (cristais menores que 100 mm ou 10^{-2} cm) orientados aleatoriamente ligados formando o sólido. Embora os cristalitos individuais possuam estrutura com arranjo interno ordenado, sua orientação ao acaso após sinterização a altas temperaturas, provoca um comportamento isotrópico na cerâmica. Esses materiais contêm fases que são compostos de elementos metálicos com não metálicos, apresentando estruturas cristalinas complexas. Os elétrons são compartilhados por covalência ou são transferidos de um átomo para o outro formando ligações iônicas, assim, os átomos se tornam ionizados e transportam cargas elétricas. Isto faz com que as cerâmicas apresentem uma estabilidade relativamente alta, com ponto de fusão relativamente elevado. Estes materiais são duros, resistentes e isolantes. Inclusive, em temperaturas elevadas, determinadas cerâmicas podem conduzir eletricidade, em virtude da maior mobilidade dos elétrons. Como as estruturas cristalinas destes materiais não contêm um grande número de elétrons livres, a eletricidade conduzida por estes é menor que a conduzida por metais [8].

A classe de materiais cerâmicos com a estrutura cristalina perovskita (as perovskitas são os mais abundantes minerais da Terra, sendo conhecidas desde 1830, a partir de estudos do mineralogista russo Count Lev Aleksevich von Perovski, [9]) é caracterizada pela riqueza de propriedades, as quais incluem ferroeletricidade, piezoeletricidade, piroeletricidade, propriedades eletro-ópticas, etc. Na sua forma ideal, a perovskita possui a composição estequiométrica ABX₃, com estrutura cúbica formada pelos elementos A, B, e X na proporção 1:1:3, em que A (Ba, K, Li, elementos terras-raras) e B (cerca de metade da tabela periódica) são cátions metálicos e X é um ânion não metálico, em geral oxigênio; também são utilizados Flúor, Carbono, Hidrogênio ou Nitrogênio. Entretanto, essas estruturas aparecem freqüentemente distorcidas, principalmente para as simetrias ortorrômbicas ou romboédricas.

A estrutura ideal cúbica da perovskita, mostrada na Figura 1.1, de estequiometria ABO_3 [10, 11], os íons A e B apresentam simetria local cúbica, os íons de oxigênio organizam-se em um octaedro, envolvendo cada íon do sítio B.



Figura 1.1: (a) Célula unitária da perovskita cúbica perfeita do tipo ABO_3 , com octaedro BO_6 localizado no interior de um cubo formado pelos íons do sítio A. (b) Cristal de uma perovskita, em que podemos ver a simetria cúbica do sítio B.

As perovskitas com estrutura ideal são, como qualquer outra cerâmica, isolantes elétricos. Todos os sítios estão ocupados e as ligações químicas fortes mantêm os átomos e elétrons em seus lugares. Como conseqüência, a mobilidade dos elétrons pelo cristal é muito pequena. Além disto, como as ligações iônicas são muito parecidas ao longo de cada um dos 3 eixos do cubo, as propriedades da cerâmica, tais como compressibilidade ou condutividade elétrica, são isotrópicas. Muitas perovskitas tem sua estrutura ligeiramente deformada, principalmente porque o cátion central A é muito pequeno em relação ao cátion B, com isto, os átomos X e, algumas vezes, os átomos B são levemente deslocados de suas posições. Se o cátion A é muito pequeno em relação ao cátion B, os octaedros cujos eixos estão todos alinhados numa perovskita ideal são deslocados, fazendo com que a estrutura ao redor de A seja destruída, diminuindo assim a simetria e alterando as propriedades físicas (elétricas, óticas, elásticas, etc.) da perovskita. Os íons de oxigênio originam um empacotamento denso formado por octaedros de coordenação BO_6 ligados pelos vértices. Em função disto, os cátions A estão coordenados a doze íons de oxigênio e o cátion B a seis. Na realidade, esta é a maneira mais tradicional de se descrever a estrutura perovskita, onde esta pode ser vista como uma estrutura derivada do Cu₃Au, formando uma cela unitária do tipo B [12]. Galasso [10], descreve a estrutura do tipo perovskita a partir de uma combinação das estruturas do CsCl e ReO₃, formando uma cela unitária do tipo A. Para que todos os átomos da estrutura perovskita de cela unitária do tipo B estejam em contato entre si, a relação 1.1 tem que ser verdadeira:

$$R_A + R_O = \sqrt{2(R_B + R_O)}$$
(1.1)

em que \mathbf{R}_A é o raio iônico do cátion A, \mathbf{R}_B é o raio iônico do cátion B e \mathbf{R}_O é o raio iônico do Oxigênio.

Goldschimidt [13], estabeleceu que a estrutura perovskita cúbica só é estável se um fator de tolerância t estiver num intervalo de $0,8 \le t \le 0,9$. O fator de tolerância é definido pela equação:

$$t = R_A + R_O / \sqrt{2}(R_B + R_O) \tag{1.2}$$

Este fator possui valor unitário para íons de tamanho ideal numa estrutura cúbica. No entanto, estruturas perovskitas poderiam ainda ocorrer para valores no intervalo $0,89 \leq t \leq 1,02$ [14]. Assim, para raios iônicos que divergem do ideal, o fator de tolerância t torna-se diferente de um; com isso, normalmente ocorrem distorções para a estrutura ortorrômbica ou romboédrica, como mostrado na Tabela 1.1. Para t próximo de um, poderá ocorrer uma distorção para a estrutura romboédrica devido a rotações no octaedro BO₆, enquanto para valores mais afastados de um, podem ocorrer distorções para a estrutura ortorrômbica [15].

Tabela 1.1: Raios iônicos dos elementos presentes nos compostos estudados juntamente com os fatores de tolerância destes compostos.

Íon	Raio Iônico (Å)	Fator de Tolerância	Estrutura Cristalina
O^{2-}	1,400	*	*
Gd^{3+}	1,078	0,840	ortorrômbico
Tb^{3+}	1,063	0,835	ortorrômbico
Co^{3+}	$0,\!685$	*	*

Pelo que já se estudou sobre perovskitas, sabe-se que poucos óxidos têm esta estrutura cúbica simples à temperatura ambiente, apesar de muitos assumirem esta estrutura ideal em temperaturas mais elevadas. Entretanto, isso não chega a ser um problema, já que são as estruturas perovskitas distorcidas que, por não apresentarem centro de simetria, são responsáveis pelas diversas propriedades interessantes, tornando-as boas candidatas para aplicação tecnológica.

Para uma melhor compreensão das propriedades estruturais nos sistemas de perovskitas, torna-se necessário um maior entendimento do comportamento das ligações químicas, e portanto, das distorções ocorridas nas estruturas cristalinas desses materiais.

1.1.1 Campo Cristalino

Os metais de transição 3d, quando livres, possuem 5 diferentes orbitais degenerados em energia, apesar das diferentes formas e orientações destes orbitais d_{xy} , d_{zx} , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , conforme representado na Figura 1.2. O mesmo ocorre com o oxigênio 2p, que quando livre, possui 3 diferentes orbitais p_x , p_y e p_z , também degenerados em energia. No entanto, se estes metais de transição, como o Co³⁺ (3d⁶), estiverem no centro de um octaedro de oxigênio O^{2-} (2p⁶), como no caso das perovskitas (vide Figura 1.2), os orbitais d não são mais degenerados, fato que pode ser compreendido com argumentos puramente geométricos [9].



Figura 1.2: Distribuição angular dos orbitais s, p e d.

Considere um íon de cobalto localizado na origem de um sistema de coordenadas e no centro do octaedro de oxigênio, que possui coordenadas (-x, x), (-y, y) e (-z, z). Conforme pode ser observado na Figura 1.2, os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} seguem ao longo dos eixos x, y e z, diferentemente ao caso dos orbitais d_{xy} , d_{zx} e d_{yz} que seguem ao longo dos planos

xy, zx e yz, respectivamente. Assim, devido à repulsão Coulombiana, os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} que apontam diretamente para os íons de oxigênio são desfavoráveis energeticamente, pois são mais energéticos em comparação aos orbitais d_{xy} , d_{zx} e d_{yz} que seguem ao longo dos planos. Em outras palavras, os cinco orbitais d são diferentes, no sentido de que alguns vão se concentrar justamente na região próxima das cargas negativas, enquanto que outros não. É claro que os elétrons que irão ocupar esses orbitais irão preferir ficar o mais afastado possível das cargas negativas. Dessa forma, os orbitais $d_{x^2-y^2} e d_{z^2}$ estarão mais concentrados nas vizinhanças dessas cargas e irão se desestabilizar em relação aos outros três, que terão seus lobos concentrados entre as cargas, e assim não sofrerão tamanha repulsão. A Figura 1.3 auxilia na visualização deste (des)favorecimento energético, apresentando a projeção dos orbitais d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$ no plano xy, bem como os orbitais p dos íons do oxigênio. Portanto, os orbitais d de um metal de transição se dividem em dois grupos: três de um tipo, equivalentes uns aos outros e outro com dois orbitais de outro tipo, equivalentes entre si. Os orbitais triplamente degenerados são conhecidos como t_{2q} , enquanto que os orbitais duplamente degenerados são conhecidos como e_g , FIG. 1.4. O conjunto e_g é de energia maior que o conjunto t_{2g} . Assim, a presença de um octaedro de oxigênio levanta a degenerescência dos 5 orbitais d, o que resulta em dois subgrupos de orbitais novamente degenerados: um com energia de $2\Delta/5$ a menos que no caso do íon livre, contendo os orbitais d_{xy} , $d_{zx} \in d_{yz}$; e o outro com energia $3\Delta/5$ a mais que no caso do íon livre contendo os orbitais $d_{x^2-y^2} e d_{z^2}$. Esta diferença energética (Δ) entre os subgrupos de orbitais denominando-se desdobramento do campo cristalino. Mais detalhes referentes ao campo cristalino podem ser encontrados em [16, 17].

No caso do Co^{3+} , com seis elétrons 3d, a energia de emparelhamento é positiva. Para a situação de campo fraco, os três primeiros elétrons irão preencher os orbitais t_{2g} paralelamente, de acordo com a regra de Hund, e apenas um orbital ficará com elétrons emparelhados. Assim, teremos quatro elétrons desemparelhados e o estado S = 2. Esse efeito é



Figura 1.3: A figura apresenta a projeção dos orbitais (a) d_{xy} e (b) $d_{x^2-y^2}$, bem como os orbitais p dos íons do oxigênio, no plano xy.

conhecido como configuração de alto-spin. Para a situação de campo forte, os seis elétrons estarão ocupando os três níveis do orbital t_{2g} , deixando desocupados os níveis do orbital e_g , deste modo não teremos elétrons desemparelhados, com S = 0. Essa configuração é conhecida como baixo-spin. E para o caso dos compostos RCoO₃, ainda podemos ter uma transição de spin entre as configurações de baixo-spin e alto-spin, aplicando temperatura, pressão ou irradiação de luz, FIG. 1.5, [17].

1.1.2 Efeito Jahn-Teller

Se os íons de oxigênio estão fixos, formando um octaedro perfeito, esta configuração remove a degenerescência dos orbitais d do íon de cobalto livre, levando a dois conjuntos



Figura 1.4: Efeito do campo cristalino em um octaedro.

de orbitais degenerados: $e_g e t_{2g}$. Entretanto, os orbitais e_g sofrem uma penalização (aumento de energia) devido à vizinhança em forma de octaedro, de tal modo, que os íons ligados procuram diminuir a energia total do sistema [9, 18]. Por simplicidade, o octaedro se distorce ao longo do eixo z, levando os íons do oxigênio sobre esse eixo a se afastarem do íon central, fazendo com que a distância desses íons do oxigênio fiquem maiores do que a distância do metal aos dos outros quatro no plano equatorial. À medida que isso acontece, uma grande mudança ocorre com a energia dos orbitais e_g . Primeiramente, o orbital d_{z^2} é fortemente estabilizado, pois é o orbital diretamente envolvido com os ligantes (íons do oxigênio) naquela direção, e a sua energia cai de uma forma drástica, porque a repulsão que sofre dos ligantes é diminuída pelo aumento da distância entre eles.

Entretanto, o orbital $d_{x^2-y^2}$, ao contrário do orbital d_{z^2} , tem sua energia elevada, pois agora sua interação com os quatro ligantes remanescentes é maior, pois ele não conta mais com o "cinturão" do orbital d_{z^2} . Sendo assim, a repulsão orbital-ligante é aumentada, e sua energia cresce proporcionalmente. A degenerescência do trio t_{2g} também é quebrada, pois o orbital d_{xy} agora tem seus lobos apontados para o centro das distâncias laterais dos ligantes na posição equatorial, enquanto que, os direcionados pelo eixo z, d_{xz} e d_{yz} se estabilizam um pouco pela diminuição da repulsão que sentiam devido ao afastamento progressivo dos ligantes. As distorções no octaedro CoO₆ são apresentadas na FIG. 1.5 e esse efeito é conhecido como efeito Jahn-Teller [19, 20]. Na referência [21] pode ser encontrada uma revisão sobre o efeito Jahn-Teller.



Figura 1.5: Splitting do orbital 3d e os possíveis estados de spin para a configuração 3d⁶, e a ação do efeito Jahn-Teller.

1.1.3 Óxidos Perovskitas $RCoO_3$ (R = Gd e Tb)

Os óxidos perovskitas do tipo $RCoO_3$, onde R é o elemento terra-rara (Gd e Tb), são chamados de cobaltitas. As cobaltitas são compostos que têm sido extensivamente estudados por suas interessantes propriedades elétricas e magnéticas [22, 23]. Ainda têm-se observado nesse tipo de composto, no caso de condução elétrica, as transições Isolante-Metal (I-M) [24, 25, 26, 27].

As propriedades magnéticas e de transporte desses compostos dependem do estado de spin do Co^{+3} , que vão depender da competição entre as energias de acoplamento de Hund e de "splitting" do campo cristalino [28]. Essas energias são comparáveis a poucos MeV e são termo-excitadas, podendo facilmente afetar a ocupação dos orbitais e_g , deste modo, afetando o estado de spin do Co^{+3} .

O sucesso na produção dos óxidos perovskitas do tipo RCoO₃ tem relação direta com o conhecimento de sua estabilidade termodinâmica. O conhecimento das temperaturas de transição são muito importantes [29]. No início, as transições em alta temperatura eram atribuídas ao estado de alto-spin $t_{2g}^4 e_g^2$ (sigla em inglês, HS), e as transições em baixa temperatura ao estado de baixo-spin $t_{2g}^6 e_g^0$ (sigla em inglês, LS) [30]. No entanto, Potze et al. [31] introduziram o conceito de estado de spin-intermediário $t_{2g}^5 e_g^1$ (sigla em inglês, IS) para esses compostos e atribuiram a transição de LS - IS.

Raccah e Goodenough [22], estudaram transições de primeira ordem de elétrons localizados para elétron coletivo em LaCoO₃ usando dados de estrutura, calorimetria, condutividade elétrica e magnética e condutividade térmica. Eles apresentaram uma transição de primeira-ordem em 1210 K. Bhide et al. [23, 32] fizeram estudo de Mössbauer, para verificar transições de spins e transições de elétrons localizado-coletivo em LaCoO₃, na faixa de temperatura de 4.2 - 1200 K e apontaram que o íon de cobalto existe predominantemente no estado de baixo-spin Co^{III} em baixas temperaturas e que se transformam para o

estado de alto-spin para o íon de Co³⁺ em 200 K. Para altas temperaturas, a população de Co³⁺ diminui e desaparece completamente para transições de elétron localizado-coletivo em 1210 K [23, 32]. Rajoria et al. [27] estudaram o equilíbrio do estado de spin e o comportamento de elétron d
 localizado v
s coletivo em $\rm NdCoO_3$ e $\rm GdCoO_3$ por meio das técnicas de susceptibilidade magnética e Mössbauer e concluíram que as transições de primeira ordem ocorrem na temperatura em torno de 1000 K. Bose et al. [33] estudaram o equilíbrio no estado de spin em RCoO₃ com ressonância magnética nuclear usando ⁵⁹Co na faixa de temperatura de 110 - 550 K e confirmaram a coexistência dos estados de alto-spin e baixo-spin. Ravindran et al. [34] analisaram a estrutura eletrônica do Srsubstitucional em LaCoO₃ com uma série de cálculos: "generalized-gradient-corrected", "full-potencial" e densidade funcional. Os autores [34] relataram haver transição de spin do estado diamagnético pra o estado paramagnético na temperatura de 100 K e transição de semicondutor para metal acima de 500 K. Nekrasov et al. [35] verificaram em estudos a influência do raio iônico da terra-rara na transição de baixo-spin para spin-intermediário em LaCoO₃ e HoCoO₃ usando cálculos de primeiros princípios da estrutura eletrônica e estados magnéticos. Estes autores observaram que a transição de estado de baixo-spin para o estado de intermediário-spin aumenta com a temperatura e com o raio iônico da terra-rara. Os autores Junqueira et al. [36] estudaram o composto de LaCoO₃ por meio da técnica de correlação angular perturbada e observaram transições de spins e estes autores sugerem o modelo de transições LS-IS e IS-HS. Os autores Knízek et. al [37, 38, 39, 40] recentemente, baseados em cálculos, concluíram que existe um estado estacionário composto por uma mistura de LS e HS na razão 1:1, a qual é uma característica de isolante. Assim, esses resultados, somados aos dados de ressonância eletrônica de spin, evidenciam a transição de LS para HS. Logo, os autores sugerem a existência de transições de spins no LNCoO₃, mas seguindo o modelo de transição de spin LS-HS-IS.

O estado de spin do íon de Co^{+3} é relacionado com os parâmetros estruturais dos compostos $RCoO_3$, e é conhecido que o raio iônico de um íon depende do seu estado de spin. Os parâmetros de rede das perovskitas dependem do "fator de tolerância", que é diretamente ligado com o raio iônico dos vários íons. Portanto, qualquer mudança no estado de spin afetará diretamente o parâmetro de rede e deste modo o volume da célula unitária, distância metal-oxigênio, etc [41]. Os íons de Co^{+3} de alguns compostos RCoO_3 em temperatura ambiente apresentam spins no estado IS [42, 43]. No estado de spin IS o orbital e_g do Co⁺³ possui um elétron que pode causar o efeito Jahn-Teller e isso poderá influenciar nas distâncias do Co-O no octaedro CoO₆ e distorcê-lo. Esse tipo de efeito foi observado em manganitas [44, 45, 46]. Esperamos efeito semelhante para o caso das cobaltitas.

O GdCoO₃ é um sistema distorcido para a estrutura ortorrômbica do grupo espacial Pbnm [22, 47, 48]. Este composto apresenta uma transição I-M (Isolante-Metal) em 650 K [49]. Bari e Sivardiere [50], usando modelos teóricos, sugerem que no caso do Co^{3+} (d⁶), GdCoO₃ exibe uma transição de baixo-spin (S = 0) para alto-spin (S = 2) e Co₂O₃ exibe uma transição de baixo-spin para auto-spin com diminuição da pressão [51, 52]. Com base em dados de medidas de difração de raios-X, Liu e Prewitt [53], concluíram que os íons de cobalto deste composto estão no estado de baixo-spin para temperaturas acima de 1000 K. O TbCoO₃ é um sistema distorcido para a estrutura ortorrômbica do grupo espacial Pbnm, este sistema segue o mesmo comportamento apresentado para o GdCoO₃ e não existem muitos dados na literatura.

1.2 Óxido de Háfnio

Oxido de Háfnio (HfO₂) nos últimos anos vem sendo muito estudado devido sua constante dielétrica relativamente alta (k $\simeq 23$) e outras propriedades físicas interessantes, o que torna esse composto um bom candidato para substituir o SiO₂ em microeletrônica [3]. Essas substâncias podem ser empregadas para criar uma camada isolante em volta de transístores existentes dentro de um chip. Pesquisas recentes têm demonstrado que conforme a espessura da camada de SiO₂ se aproxima de 1,5 nm, problemas fundamentais passam a ocorrer, o que tem recebido maior atenção devido ao tunelamento de elétrons através de óxido de silício que, por sua vez, provoca aumento na dissipação de energia e a diminuição da confiabilidade do dispositivo [55, 56]. O óxido de Háfnio apresenta uma série de vantagens em relação ao óxido de Silício, como a redução da perda de energia, o aumento da velocidade de processamento dos chips e a redução do tamanho físico dos transístores. Além deste potencial para a nova geração de isolantes, filmes finos de HfO_2 também são uma das muitas matrizes de óxidos que podem potencializar o momento magnético de átomos dopantes de metais de transição, como Co, Fe, Ni, Mn, etc. a temperatura ambiente [54].

O HfO₂ apresenta estrutura eletrônica e química semelhante ao ZrO₂ (óxido de Zircônio), pois Zr e Hf têm a mesma configuração de elétrons de valência e raios atômicos muito próximos [57]. Por isso, na ausênsia de dados sobre o HfO₂, é conveniente usar os dados correspondentes ao ZrO₂. Entretanto, essa semelhança entre as propriedades do HfO₂ e ZrO₂ não vale no que diz respeito à estabilidade termodinâmica. Isso acontece devido a uma pequena diferença energética, fazendo com que o HfO₂ seja estável, enquanto ZrO₂ é instável [57, 58]. Logo, materiais à base de HfO₂ são os principais candidatos a novos dielétricos. O HfO₂ existe em 3 fases cristalinas: monoclínico (m-HfO₂), tetragonal (t-HfO₂) e cúbico (c-HfO₂), sendo m-HfO₂ a fase de equilíbrio em temperaturas até \simeq 1700°C [59]. Em m-HfO₂ cada átomo de Hf liga-se a sete O e cada O liga-se a três ou quatro Hf [60]. Defeitos intrínsicos como vacâncias e interstícios são os defeitos energeticamente mais favoráveis no HfO₂ [61, 62]. Vacâncias de O são energeticamente mais favoráveis no SiO₂ do que no HfO₂ [63].



Figura 1.6: Óxido de Háfnio: Esferas cinzas: O, esfera preta: Hf.

2

CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA

O fato de existir uma correlação angular entre as direções de propagação das radiações emitidas por núcleos radioativos já é bastante conhecido em Espectroscopia Nuclear. Isso ocorre devido à existência do princípio de conservação do momento angular do núcleo. O fenômeno de correlação angular foi observado pela primeira vez por Dunworth [64] em 1940 e desde então este método tem sido utilizado em medidas nucleares. Neste mesmo ano, Hamilton [65] descreveu a teoria de correlação angular gama usando o modelo de Perturbações. Goertzel [66] ampliou a teoria sugerindo a presença de perturbações extranucleares.

2.1 Correlação Angular Gama-Gama não Perturbada

O método de correlação angular consiste em que a correlação angular está baseada na lei de conservação do momento angular que estabelece um compromisso entre o spin nuclear e a direção de emissão do fóton gama no decaimento radioativo do núcleo. Num conjunto de núcleos (amostra) todos com spins orientados ao acaso, os fótons por eles emitidos, formam um padrão isotrópico de emissão. Para se obter uma anisotropia que permita observar uma direção preferencial de emissão, os núcleos iniciais devem estar com seus spins alinhados numa mesma direção. Este alinhamento é obtido num decaimento em cascata, simplesmente fixando-se uma direção de observação do primeiro gama da cascata. Para observarmos um padrão de anisotropia no sistema teremos que ter um conjunto de núcleos orientados numa mesma direção. Uma maneira de se obter essa situação é realizando medidas a baixas temperaturas ou aplicando um campo magnético intenso ou gradiente de campo elétrico, causando um alinhamento dos núcleos.

Entretanto, o método de correlação angular obtém esse alinhamento observando o decaimento de uma cascata gama (γ_1 - γ_2), onde a observação do fóton γ_1 em uma direção fixa k₁ seleciona um conjunto de núcleos com eixo dos spins nucleares na mesma direção. Assim, o fóton γ_2 emitido numa direção k₂ por esse conjunto de núcleos vai apresentar uma correlação angular com relação à direção do fóton γ_1 .

Na FIG. 2.1 é mostrado um diagrama esquemático do decaimento de uma cascata gama. Onde: I é o spin, E é a energia, L a multipolaridade da transição, π é a paridade e τ a vida média do estado intermediário.



Figura 2.1: Diagrama esquemático do decaimento de uma cascata gama.

A técnica de correlação angular consiste em: consideremos a cascata acima, emitindo os fótons γ_1 - γ_2 . O primeiro fóton é detectado pelo detector 1, um grupo de núcleos com spins orientados em uma direção particular do estado intermediário é selecionado. Devido a conservação de momento angular, a distribuição padrão do fóton 2 é espacialmente anisotrópico. Como a radiação anisotrópica só pode ser observada com respeito ao primeiro fóton, a distribuição espacial do segundo fóton é chamada correlação angular. Variando a posição do detector 2 podemos fazer uma varredura das contagens em função do ângulo entre o detectores, podendo ser obtida a função correlação angular [69]. As FIG. 2.2 e 2.3 mostram o esquema experimental simplificado de correlação angular e a forma da função W(θ) utilizados para aquisição de dados.


Figura 2.2: Diagrama esquemático de medidas de correlação angular.



Figura 2.3: Esquema de medidas de correlação angular e a forma de $W(\theta)$.

Com a aquisição dos fótons $\gamma_1 - \gamma_2$ de um mesmo núcleo, vamos ter uma função de probabilidade de se observar uma coincidência entre as detecções dos dois fótons segundo um ângulo θ entre as suas direções de emissão, num dado elemento de ângulo sólido d Ω . Esta função pode ser escrita na seguinte forma.

$$W(\theta) = \sum_{k} A_{kk} P_k \cos(\theta)$$
(2.1)

onde, $W(\theta)$ é o número de coincidências entre $\gamma_1 \in \gamma_2$, $P_k(\cos\theta)$ é o polinômio de Legendre, A_{kk} é o coeficiente de correlação [mínimo entre (2I, 2L₁, 2L₂)], definido por:

$$A_{kk} = A_k(\gamma_1) A_k(\gamma_2) \tag{2.2}$$

Os termos $A_k(\gamma_1)$ e $A_k(\gamma_2)$ dependem dos spins e das multipolaridades. A função correlação angular em muitos casos pode ser simplificada mediante os parâmetros A_{22} e A_{44} , normalizado em relação a A_{00} , assim:

$$W(\theta) = 1 + A_{22}P_2(\cos\theta) + A_{44}P_4(\cos\theta)$$
(2.3)

Por meio da correlação angular podemos determinar parâmetros nucleares importantes como: spins e ordens multipolares.

2.2 Correlação Angular Gama-Gama Perturbada

A correlação angular de uma cascata gama $I_i \longrightarrow I \longrightarrow I_f$ (FIG. 2.1) é, em geral, alterada quando o spin do núcleo no nível intermediário I é sujeito a torques, devido à interação do momento de dipolo magnético (μ) com um campo magnético extranuclear (B), ou momento de quadrupolo elétrico (Q) com gradiente de campo elétrico $\partial^2 V / \partial z^2$. Do ponto de vista semiclássico, estas interações produzem uma precessão do núcleo em torno do eixo de simetria. A mudança da orientação nuclear implica numa correlação angular alterada. Estas interações são estáticas; entretanto, existem também interações dependentes do tempo que ocasionam uma mudança na função correlação [71].

Para perturbações estáticas, a magnitude pode ser descrita pela frequência de precessão ω . Para interações magnéticas ω é chamada freqüência de Larmor ω_L , que é proporcional a μ e B.

A perturbação na correlação angular da cascata gama depende principalmente da magnitude e da duração da interação e do tempo da vida média (τ) do estado intermediário. A função correlação angular perturbada pode ser escrita da seguinte forma:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, 0) = \sum_{\substack{mi, ma, mb \ ma', mb', mf}} \langle m_f \mid H_2 \mid m_b \rangle \langle m_a \mid H_1 \mid m_i \rangle \delta m_a m_b$$
$$\times \langle m_f \mid H_2 \mid m'_a \rangle^* \langle m'_b \mid H_1 \mid m_i \rangle^* \delta m'_a m'_b$$
(2.4)

onde: ${\rm H}_1$ e ${\rm H}_2$ representam a interação entre os núcleos e a radiação.

Supondo agora, interação dos núcleos no seu estado intermediário I com algum campo extranuclear. Esta interação é descrita pela Hamiltoniana K, onde o tempo decorrido entre a emissão do fóton γ_1 e γ_2 é suficientemente longo para causar uma mudança na população dos sub-estados do estado intermediário orientado que está sob a influência do campo extranuclear. Esta mudança pode ser descrita pelo operador $\Lambda(t)$ que descreve a evolução temporal do vetor de estado $|m_a\rangle$.

O vetor de estado $\Lambda(t)|m_a\rangle$ pode ser expresso como:

$$\Lambda(t) \mid m_a \rangle = \sum_{m_b} \langle m_b \mid \Lambda(t) \mid m_a \rangle \mid m_b \rangle$$
(2.5)

Este operador evolução satisfaz a equação de Schrödinger:

$$\frac{\partial}{\partial t}\Lambda(t) = -\frac{i}{\hbar}K \cdot \Lambda(t) \tag{2.6}$$

Se K não depende do tempo t (interação estática) a solução desta equação é simples:

$$\Lambda(t) = exp[-(i/\hbar)K \cdot t]$$
(2.7)

Por outro lado, para interações dependentes do tempo, a solução da equação 2.6 pode ser escrita como:

$$\Lambda(t) = exp[-(i/\hbar)\int_0^t K(t')dt']$$
(2.8)

Sendo assim, a correlação angular perturbada pode ser descrita na forma:

$$W(\vec{k}_{1},\vec{k}_{2},t) = \sum_{mf,mi} \sum_{ma,mb} \sum_{ma',mb'} \langle m_{f} \mid H_{2} \mid m_{b} \rangle \langle m_{b} \mid \Lambda(t) \mid m_{a} \rangle$$
$$\langle m_{a} \mid H_{1} \mid m_{i} \rangle \times \langle m_{f} \mid H_{2} \mid m_{b}' \rangle^{*} \langle m_{b} \mid \Lambda(t) \mid m_{a}' \rangle^{*}$$
$$\langle m_{a}' \mid H_{1} \mid m_{i} \rangle^{*}$$
(2.9)

Substituindo o elemento de matriz $\langle \mathbf{m}' | \mathbf{H}_i | \mathbf{m} \rangle$ para a emissão da iésima radiação nuclear pelas suas expressões usuais encontradas em [72, 73] e abrindo as somatórias em \mathbf{m}_i e \mathbf{m}_f , restringindo somente para a direção de correlação, podemos obter a expressão para a correlação angular γ - γ perturbada diferencial no tempo:

$$W(\vec{k}_1, \vec{k}_2, t) = \sum_{\substack{k_1 \ k_2 \ N_1 \ N_2}} A_{k1}(\gamma_1) A_{k2}(\gamma_2) G_{k \ k}^{N \ N}(t) [(2k_1 + 1)(2k_2 + 1)] (-1/2) \times Y_{N_1}^{k_1}(\theta_1, \phi_1) Y_{N_2}^{k_2}(\theta_2, \phi_2)$$
(2.10)

Os argumentos Θ e φ dos harmônicos esféricos são referentes à direção de observação da radiação em relação ao eixo de quantização Z escolhido arbitrariamente (FIG.2.4), onde G_{kk}^{NN} (t) é o fator perturbação.



Figura 2.4: Coordenadas angulares das direções de propagação $k_1 e k_2$.

A influência da perturbação extranuclear é completamente descrita pelo fator perturbação, definido como:

$$G_{kk}^{NN}(t) = \sum_{ma,mb} (-1)^{2I+m_a+m_b} [(2k_1+1)(2k_2+1)]^{-1/2} \\ \times \begin{pmatrix} I & I & k_1 \\ m'_a & -m_a & N1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} I & I & k_2 \\ m'_b & -m_b & N2 \end{pmatrix} \\ \times \langle m_b \mid \Lambda(t) \mid m_a \rangle \langle m_b \prime \mid \Lambda(t) \mid m_a \prime \rangle^*$$
(2.11)

Para o caso perturbado a função correlação angular perturbada será descrita como:

$$W(\theta, t) = \sum_{k} G_{kk}(t) A_{kk} P_k(\cos \theta)$$
(2.12)

2.3 Interação Elétrica

Na presença de um gradiente de campo elétrico (GCE), a perturbação é causada pela interação (GCE) com o momento de quadrupolo elétrico, Q, do núcleo de prova. A interação de Q com o GCE produz precessões sobre o eixo principal do GCE. Usando um sistema de coordenadas apropriado, o GCE pode ser caracterizado por três componentes, V_{xx} , V_{yy} e V_{zz} ao longo do eixo principal. Assim, o CGE pode ser descrito por dois parâmetros, a maior componente do GCE, V_{zz} , e o parâmetro de assimetria η . O parâmetro de assimetria é dado por:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (0 \le \eta \le 1)$$
(2.13)

O parâmetro de assimetria η é uma medida da derivação do caso de um GCE axialmente simétrico ($V_{xx} = V_{yy}$) e isto é zero caso o GCE seja axialmente simétrico, como é demons-

trado pela equação 2.13. O operador Hamiltoniano do spin nuclear com uma interação elétrica é dado por:

$$H = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2)]$$
(2.14)

na qual, e é carga do elétron, I_z , I_+ e I_- são os operadores momento angular.

2.3.1 Materiais Policristalinos $\eta = 0$

Para GCE axialmente simétricos ($\eta = 0$), temos da Equação 2.14 que a diferença de energia entre os dois subestados m é:

$$\Delta E = E_m - E_{m'} = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)} |m^2 - m'^2| = 3|m^2 - m'^2|\hbar\omega_Q \qquad (2.15)$$

Como o desdobramento da energia ΔE não é equidistaste entre os subestados, geralmente mais de uma transição de frequência é observada. Para o estado intermediário com spin inteiro, então são possíveis frequências até I, entretanto para spins semi-inteiros são possíveis (I + 1/2) frequências. O parâmetro ω_Q é a velocidade angular quadrupolar e é definida como:

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \tag{2.16}$$

A menor frequência angular de precessão do spin é dada por:

$$\omega_0 = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad \text{(para spin inteiro)}$$

$$\omega_0 = \frac{6eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad \text{(para spin semi-inteiro)} \quad (2.17)$$

As frequências observáveis mais altas são múltiplos inteiros das frequências observáveis menores que $\omega_n = n\omega_0$. A intensidade da interação quadrupolar elétrica é caracterizada pelo produto do momento de quadrupolo elétrico e a maior componente do gradiente de campo elétrico. Essa quantidade, conhecida como constante de acoplamento (frequência quadrupolar), é independente do spin, e é dado por:

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \tag{2.18}$$

Utilizando as definições acima, a expressão para a função perturbação pode ser obtida na forma [69]

$$G_{kk}(t) = \sum_{n=a}^{n_{max}} s_{kn} cos(\omega_n t)$$
(2.19)

O índice n da somatória assume todos os valores positivos de (m² - m²) para spins inteiros e valores 2(m² - m²) para spins semi-inteiros. Os parâmetros s_{kn} são as amplitudes das frequências das transições. Por causa da média sobre todas as orientações, a função perturbação e suas amplitudes para amostras policristalinas são independentes da orientação da amostra. A FIG. 2.5 mostra o "splitting" hiperfino para I = 5/2.



Figura 2.5: Desdobramento do estado intermediário 5/2 devido a um gradiente de campo elétrico axialmente simétrico.

Para $k_{m \acute{a} x} = 2$ e I = 5/2 a função correlação angular dada pela equação 2.12 é reduzida para a forma a seguir:

$$W(\theta, t) = 1 + A_{22}G_{22}(t)P_2(\cos\theta)$$
(2.20)

com a função perturbação:

$$G_{22}(t) = s_{20} + \sum_{n=1}^{3} s_{2n} \cos(n\omega_0 t)$$
(2.21)

Neste caso os GCEs são caracterizados pelas três frequências com $\omega_1 = \omega_0, \omega_2 = 2\omega_0, \omega_3 = 3\omega_0 e \omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. As amplitudes das frequências s_{2n} são principalmente determinadas

pelo spin I do estado intermediário e são normalizadas para um. Para I = 5/2, os valores dos parâmetros s_{2n} são $s_{20} = 0,20$, $s_{21} = 0,37$, $s_{22} = 0,29$ e $s_{24} = 0,14$. Na FIG. 2.5 as magnitudes relativas das amplitudes são indicadas pelas larguras das flechas.

2.3.2 Materiais Policristalinos $\eta \neq 0$

No caso do GCE sem simetria axial ($\eta \neq 0$), o operador Hamiltoniano na equação 2.14 precisa ser diagonalizado para cada η por causa dos operadores momento angular I_z, I₊ e I₋. Como resultado ambos frequências ω e suas amplitudes s_{kn} mudam com o parâmetro de assimetria η . As frequências, para spin I = 5/2, tem a seguinte forma:

$$\omega_{1} = 2\sqrt{3}\alpha\omega_{Q}\sin\left(\frac{1}{3}arccos\beta\right)$$

$$\omega_{2} = 2\sqrt{3}\alpha\omega_{Q}\sin\left(\frac{1}{3}\pi arccos\beta\right)$$

$$\omega_{2} = 2\sqrt{3}\alpha\omega_{Q}\sin\left(\frac{1}{3}\left(\pi + arccos\beta\right)\right)$$
(2.22)

A informação no parâmetro de assimetria η é contida nos coeficientes α e β , os quais são dados por:

$$\alpha = \sqrt{26(1+\eta^2/3)}; \qquad \beta = \frac{80}{\alpha^3}(1-\eta^2)$$
 (2.23)

Segue da equação 2.22 onde as frequências não são periódicas, exceto para $\eta = 1$. A função perturbação, G_{kk} , não é periódica quando as frequências não são múltiplos inteiros da menor frequência observável ω_1 . No Entanto, a relação ω_3 ainda é válida. A função perturbação, G_{kk} , neste caso, tem a forma:

$$G_{kk}(t) = \sum_{n=0}^{n_{max}} s_{kn}(\eta) \cos(n\omega_1 \eta t)$$
(2.24)

e a correlação angular é dada por:

$$W(\theta, t) = \sum_{k_{par}}^{k_{max}} A_{kk} G_{kk}(\eta, t) P_k(\cos\theta)$$
(2.25)

A razão ω_1/ω_2 determina o parâmetro de assimetria. Assim, essa razão é obtida da transformada de Fourier do espectro de correlação angular podendo ser usado para obter a simetria do gradiente de campo elétrico. A constante de acoplamento pode ser calculada da relação $\omega_1 = \omega_0$ usando as equações 2.17 e 2.18.

Frequentemente, existe mais de um tipo de defeito na amostra, o qual leva a múltiplas perturbações. A resultante da função perturbação G_{22} é dada por sobreposição das funções perturbação individuais que:

$$G_{22} = \sum_{i} f_{i} G_{22i}(t); \quad \sum_{i} f_{i} = 1 \quad \text{com} \quad G_{22i} = \sum_{n=0}^{3} s_{2ni}(\eta_{i}) \cos(\omega_{ni}t)$$
(2.26)

A variação do GCE para o sítio da ponta de prova resulta em uma distribuição das frequências. Tal variação no GCE pode ser, por exemplo, devido à imperfeição na rede ou centros de impurezas. A distribuição pode ser caracterizada incluindo a função distribuição Gaussiana ou Lorentziana na expressão para a função perturbação. Adicionalmente, o efeito devido a resolução de tempo finita do espectrômetro CAP, τ_R , tem sido considerada. A função perturbação resultante é dada por:

$$G_{22}(t) = \sum_{n=0}^{3} s_{2ni}(\eta_i) \cos(\omega_{ni}(\eta_i)t) \cdot \exp[\frac{-(\delta_i \omega_{ni}t)^p}{p}] \cdot \exp[\frac{-(\tau_R \omega_{ni}t)^2}{2}]$$
(2.27)

Aqui o parâmetro δ_i é a largura da distribuição, e p = 1 para distribuição Lorentziana e p = 2 para a distribuição Gaussiana.

2.3.3 Materiais Monocristalinos

Para um monocristal os coeficientes S_{kn} não dependerão só de η , Eq. 2.21, mas também da orientação dos campos relativos à geometria de detecção. A FIG. 2.6 mostra a influência da direção da componente V_{zz} do GCE nas amplitudes S_{kn} da frequência de precessão do spin. As mudanças das amplitudes podem ser grandes, a tal ponto que uma das frequências desapareça, dependendo da orientação do monocristal. Isto permite relacionar a amplitude S_{kn} nas transformadas de Fourier e a orientação da rede cristalina.



Figura 2.6: Influência da direção da componente V_{zz} do GCE nas amplitudes S_{kn} da frequência de precessão do spin [70].

2.4 Núcleo Radioativo (Ponta de Prova)

O material utilizado como ponta de prova tem afinidade química com um dos elementos do composto, pois a ponta de prova vai substituir o material localizado no sítio que desejamos medir. Esta substituição é da ordem de 0, 1% dos átomos do composto. Os núcleos utilizados como ponta de prova são o ¹¹¹In \rightarrow ¹¹¹Cd e ¹⁸¹Hf \rightarrow ¹⁸¹Ta. Ao longo deste trabalho poderemos nos referir a estes núcleos radioativos como: ¹¹¹Cd e ¹⁸¹Ta. Abaixo, iremos descrever os núcleos radioativos utilizados como ponta de prova neste trabalho.

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

O ¹¹¹Cd, foi obtido pela irradiação da ¹⁰⁹Ag com dêuterons em ciclotron, em seguida foi feita a separação química dos átomos de In radioativos da matriz de Ag. O ¹¹¹In decai, por meio de captura eletrônica com meia-vida de 2,83 dias, para o estado excitado $7/2^+$ do ¹¹¹Cd populando o nível de 416 keV, que decai para o estado fundamental por meio da cascata gama: 171 - 245 keV. O estado intermediário $5/2^+$ da cascata gama tem meia-vida de 85 ns e momento de quadrupolo elétrico Q = 0,83(13)b. A FIG 2.7 mostra o esquema de decaimento radioativo de ¹¹¹In.

 $^{181}\mathrm{Hf}{\longrightarrow}^{181}\mathrm{Ta}$

O ¹⁸¹Hf é obtido a partir da irradiação do háfnio natural com nêutrons no reator. O núcleo de ¹⁸⁰Hf, foi irradiado com nêutrons térmicos e por meio da reação (n,γ) forma o ¹⁸¹Hf, que decai, com uma meia-vida de 42,4 dias, pela emissão de partícula β^- para os níveis excitados do ¹⁸¹Ta que decai para o estado fundamental pela emissão de dois



Figura 2.7: Esquema de níveis de energia do 111 C
d alimentados pelo decaimento do 111 In via captura eletrônica.

raios- γ por meio da cascata: 133 – 482 keV, com nível intermediário I = 5/2⁺ e meia-vida de 10,8 ns ns e momentos de quadrupolo elétrico Q = 2,36(5) b. Abaixo, na FIG. 2.8 segue o decaimento raioativo do ¹⁸¹Hf.



Figura 2.8: Esquema de níveis de energia do 181 Ta alimentados pelo decaimento do 181 Hf via emissão de partícula beta.

3

MATERIAIS e MÉTODOS

Neste capítulo apresentamos os materiais e os métodos utilizados para confecção e caracterização dos compostos estudados neste trabalho. A técnica de caracterização utilizada foi a correlação angular gama-gama perturbada e os compostos estudados são: óxidos perovskitas (TbCoO₃ e GdCoO₃) e filmes finos de óxido de háfnio (HfO₂).

3.1 Preparação das amostras

3.1.1 Óxidos Perovskitas

Os óxidos perovskitas analisados neste trabalho foram confeccionadas seguindo a sistemática: primeiramente foi realizada a determinação da massa dos compostos e estes foram pesados em quantidades estequiométricas para obtenção da fase desejada. Em seguida, para a determinação da massa, foi utilizado o método químico para preparação das perovskitas.

De um modo geral, óxidos são frequentemente preparados a partir de uma solução contendo compostos precursores apropriados. Existem muitos métodos [74, 75] para se transformar íons metálicos presentes nas soluções precursoras em óxidos. A FIG. 3.1 ilustra os métodos mais empregados. Independente do método usado, o sólido é geralmente separado da solução. Este precipitado é então lavado, seco e finalmente calcinado [75]. Normalmente o óxido é um pó que pode dar origem a pastilhas ou tabletes.



Figura 3.1: Representação esquemática das reações envolvidas no método.

Estudos anteriores [15] mostraram que o método químico, denominado sol-gel [76] foi mais adequado ao tipo de material.

O processo sol-gel envolve a capacidade de certos ácidos fracos (ácidos α -hidroxicarboxílicos) para formar quelatos com vários cátions. Estes quelatos podem sofrer reação de poliesterização quando submetidos a aquecimento em álcool polidroxílico, para formar uma resina polimérica que tem os cátions uniformemente distribuídos. Assim, a resina retém estes cátions de maneira homogênea e pode ser calcinada a baixas temperaturas para produzir óxidos com partículas finas que podem ser controladas quimicamente.

A adição de etilenoglicol na mistura, leva a formação de um éster que, ao ser aquecido, sofre a reação de polimerização, formando uma matriz orgânica através da solução. Finalmente, os orgânicos são removidos pela calcinação da mistura no intervalo de 400 à 500 °C. Certos ácidos hidroxicarboxilícos, como o ácido cítrico, lático, tartárico e glicólico formam quelatos com íons metálicos. O ácido cítrico é o mais usado em processamento de materiais cerâmicos através de precursores orgânicos. Os complexos citratos íons metálicos típicos tendem a ser estáveis devido à forte coordenação do íon citrato com o íon metálico, envolvendo dois grupos carboxílicos e um hidroxílico. Os íons metálicos desejados podem ser fornecidos por vários sais inorgânicos.

A sistemática envolvida na preparação dos óxidos perovskitas pelo método sol-gel foi a seguinte:

- Determinação da massa dos materiais de partida em balança digital (Mettler AT21) em quantidades estequiométricas. As massas das amostras variaram entre 0,3 - 0,5 g.

- Os Gd, Tb e Co foram dissolvidos por ácido nítrico (HNO₃) em béqueres separados, com posterior mistura das soluções. Em seguida, foram adicionados ácido cítrico e etileno glicol a mistura total. A solução final era dividida em três partes, onde uma parte era separada para ser utilizada nas medidas de caracterização cristalográfica (difração de raios-x, MEV) e as outras partes foram adicionadas as sondas radioativas. A solução total foi misturada e evaporada por meio de uma chapa quente com agitador magnético (Fisatom,

mod. 753A) em temperaturas que variavam de 75 - 100 °C durante tempos que variavam de 2 - 4 horas até a formação do gel.

 O gel então, era transferido para cadinho de porcelana e colocado em uma mufla para o primeiro tratamento térmico, chamado de calcinação. Esta calcinação foi realizada em temperaturas que variavam de 400 - 500 °C em ar no tempo de 8 - 12 horas.

- Após a calcinação, o material agora em pó, foi moído em almofariz de ágata. O pó resultante foi prensado com auxílio de uma prensa hidráulica (Marcon MPH-10) com a carga de 5ton/cm² para formação de pastilhas com diâmetro de 1 cm e espessura de 0,2 cm aproximadamente.

- Em seguida, as pastilhas foram submetidas a um novo tratamento térmico em ar, chamado de sinterização, em um forno de resistência. As temperaturas variaram entre 900 - 1200 °C e os tempos entre 10 - 16 horas, respectivamente.

- Com a amostra pronta, enviamos o material ao Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP, onde foram realizadas as medidas de difração de raios-X. Em seguida, foram realizadas as análises dos resultados de difração de raios-X por meio do método Rietveld para refinamento dos dados das estruturas cristalinas das amostras.

- Por último, foram realizadas as medidas de correlação angular.

3.1.2 Óxido de Háfnio

Os filmes finos de óxido háfnio analisados neste trabalho foram confeccionadas por meio da técnica de laser pulsado ("*laser ablation*") [77, 78, 79, 80, 81, 82] e fornecidos pelo

Laboratório de Interações Hiperfinas Centro de Física Nuclear da Universidade de Lisboa (CFNUL). Em laser pulsado, um curto e intenso pulso de laser (duração de 100fs - 50 ns, energia do pulso 1 J) interage com um alvo (no nosso trabalho o alvo é o HfO_2), resultando em uma ejeção massiva de partículas. A emissão dessas partículas forma uma nuvem em alta pressão que se transforma em um plasma depois de ter absorvido uma quantidade significante de energia do feixe de laser. O plasma se espalha pela câmara de deposição e finalmente condensa as partículas do alvo sobre o substrato (no nosso trabalho o substrato é o Silício), o qual é normalmente colocado no lado oposto ao alvo. Um esquema ilustrativo é mostrado na FIG. 3.2.



Figura 3.2: Diagrama esquemático de um aparato para deposição de filmes finos por meio da técnica de "*Laser Ablation*".

3.1.3 Introdução das Pontas de Prova nos Compostos

Para realizarmos medidas de correlação angular perturbada necessitamos introduzir o núcleo radioativo (ponta de prova) no material. Esse núcleo radioativo, em princípio, tem afinidade química com algum componente do material a ser estudado. Os núcleos radioativo substituem cerca de 0,1% dos átomos do material de interesse. Esta quantidade já é suficiente para gerar a atividade radioativa necessária para realização das medidas de CAP, e ao mesmo tempo não causar uma mudança na rede cristalina do material de interesse.

Nos óxidos perovskitas a ponta de prova foi introduzida na etapa do processo químico. As pontas de prova utilizadas foram o ¹¹¹In, que foi adquirido comercialmente em solução de cloreto de índio e o ¹⁸¹Hf metálico, irradiado no reator IEA-R1 do IPEN, foi dissolvido com ácido fluorídrico (HF). O fluoreto de háfnio foi pingado na solução do composto com o auxílio de uma pipeta micrométrica.

No caso dos filmes finos de óxido de háfnio, o filme foi irradiado no reator IEA-R1 do IPEN no tempo adequado à espessura do filme.

3.2 Difração de Raios-X

Laue propôs em 1912, que os cristais, por apresentarem periodicidade e distâncias interatômicas da ordem de angstrons, poderiam funcionar como uma rede de difração para os raios-X, cujos comprimentos de onda são da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas que formam os planos dos átomos.

Considera-se um feixe de raios-X paralelo, monocromático, incidindo num conjunto de átomos regularmente arranjados em planos paralelos de átomos de um cristal. Seja d a distância entre os planos de átomos e θ o ângulo entre o plano do átomo e o raio incidente. Verifica-se que os raios espalhados estão em fase e a interferência é construtiva quando a direção dos raios difratados coincidir com o plano dos átomos considerados, e quando a

diferença de caminho entre as ondas refletidas por planos diferentes for igual a um número inteiro de comprimentos de onda λ , conforme a equação de Bragg, Eq. 3.1:

$$n\lambda = 2d\mathrm{sen}\theta\tag{3.1}$$

com n (número inteiro) igual à ordem de difração.

A difração de raios-X consiste na representação da intensidade dos raios difratados em função do ângulo de difração 2θ . A partir dos ângulos de difração (θ) podemos obter as distâncias interplanares (d). Essas distâncias são características para cada arranjo cristalino de átomos, permitindo inferir e relacionar propriedades físicas e químicas dos materiais com a estrutura [83].

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X com um tubo selado. As medidas de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Poli-USP) em um difratômetro com alvo de cobre, com comprimentos de onda $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54056$ Å e $\lambda_{K\alpha 2} = 1,54439$ Å. Para a coleta de dados foi utilizado um tamanho de passo de 0,02° entre o intervalo de 2θ de 20 - 100 °, sendo o tempo por passo de 5 segundos. Para o ajuste do perfil dos picos, utilizamos a função pseudo-Voigt, e para ajuste do background um polinômio de 5° ordem. Os parâmetros refinados foram: cela unitária, largura a meia altura (U, V, W), deslocamento da amostra e de fatores térmicos pr meio do programa DBWS [84, 85]. Este programa faz os ajustes de modelos das estruturas cristalográficas e foi desenvolvido na década de 70. O programa DBWS, utiliza o método Rietveld [86], que faz a análise dos dados de difração de raios-X a partir das características dos instrumentos utilizados e da estrutura cristalográfica. Outras informações sobre o método Rietveld em [83, 87, 88].

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) tem como objetivo principal a observação da imagem da superfície e da forma do material. Com relação à microscopia óptica, a MEV oferece a vantagem de ter melhor resolução, além de permitir a observação em três dimensões.

A técnica de MEV consiste em incidir um feixe de elétrons primários que varrem o material e são colimados por lentes magnéticas condensadoras e objetivas. O feixe de elétrons é gerado por um filamento de tungstênio sob alta tensão (0,5 - 100 kV). Esse feixe de elétrons em contato com o material gera uma série de elétrons secundários que são coletados em um cintilador e convertidos em sinais eletrônicos injetados em um tubo de raios catódicos (monitor de vídeo), onde a imagem é capturada por fotografia ou digitalizada [83].

3.4 Aparato Experimental

Nesta seção iremos descrever os equipamentos utilizados para medidas das amostras utilizadas neste trabalho.

- Sistema para Medidas a Baixa Temperatura

Para medidas em baixas temperaturas utilizamos dois sistemas distintos. Um deles consiste em um criostato do tipo garrafa térmica, com capacidade de armazenar um volume de aproximadamente três litros de Nitrogênio líquido. Neste sistema, a amostra é colocada em um suporte preso na ponta de uma haste de madeira que é fixa na tampa da garrafa. O outro sistema de refrigeração, consiste em um circuito fechado a gás de hélio com um controlador de temperatura, da marca Janis (adquirido comercialmente), o qual pode atingir as temperaturas desde cerca de 7 K até 400 K. Este sistema é um conjunto do tipo dedo frio, ligado a uma bomba de vácuo e um compressor de hélio, que faz o gás operar em ciclos.

- Sistema para Medidas a Alta Temperatura

Para medidas em altas temperaturas utilizamos um micro forno de grafite construído no IPEN, o qual pode atingir as temperaturas desde cerca de 295 K até 1560 K.

3.5 Arranjo Experimental

As medidas de correlação angular perturbada foram feitas em espectrômetro (automático) de correlação angular gama-gama perturbada (CAP) do Laboratório de Interações Hiperfinas do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e do Centro de Física Nuclear da Universidade de Lisboa (CFNUL). Os espectrômetros utilizados tem o princípio de funcionamento baseado no sistema "slow-fast".

O espectrômetro (CAP) é composto de quatro detectores cônicos de BaF_2 acoplados oticamente a fotomultiplicadoras PHILIPS XP2020Q e colocados fixos sobre uma mesa circular de aço inox, formando ângulos de 90° entre si e uma eletrônica modular associada. Os detectores estão dispostos simetricamente em relação ao suporte da amostra e cada um deles possui um mecanismo de ajuste fino da distância da fonte. Nas fotomultiplicadoras existem duas saídas: o ânodo, cuja saída fornece um sinal relativo ao tempo de chegada do fóton no detector (ramo de tempo - "fast"), e o dinodo que fornece um sinal (pulso proporcional) relativo à energia do fóton (ramo de energia - "slow"). Os detectores estão ligados a uma eletrônica onde é realizada a contagem das coincidências entre os raios gama da cascata. Os pulsos eletrônicos, gerados por cada detector na detecção das radiações gama emitidas pela amostra, são tratados pela eletrônica de tal modo que, para cada detector seleciona-se tanto a radiação proveniente da primeira transição da cascata

 (γ_1) , chamada gama de "start", enquanto a radiação proveniente da segunda transição da cascata (γ_2), chamada gama de "stop". É feita uma coincidência "slow-fast" entre o ramo rápido e o ramo lento de cada "start" e "stop". O sinal de cada detector é dividido em dois ramos, um para análise do tempo de chegada (fast) e o outro para análise da energia do fóton (slow). O sinal de slow entra no amplificador, em que é dividido em dois, e enviados para dois monocanais, no qual são feitas as discriminações dos pulsos dos fótons de start e stop. O sinal relativo ao tempo é enviado ao discriminador chamado de "Constant Fraction" (CFD). Os pulsos de saída do "Constant Fraction" são independentes das amplitudes dos pulsos de entrada no mesmo, sendo assim, sofrem um atraso da ordem de 1 ns, correspondente ao tempo necessário aos monocanais analisarem o sinal relativo à energia do fóton. Em seguida, os sinais dos monocanais e dos CFD são enviados à unidade de coincidências. A combinação de cada par "start-stop" dá origem a um espectro de coincidências em tempo e, num total possível de 12 combinações, sendo oito correspondentes a um ângulo de 90° entre os detectores e quatro a um ângulo de 180°. As combinações "start-stop" são feitas numa unidade de "routing" construída no IPEN que as verifica e ao mesmo tempo a um "Mixer", que envia ao "Time to Pulse Heigh Converter" (TPHC) os sinais relativos aos pulsos de "start" e "stop". O TPHC gera um pulso relativo a diferença em tempo das emissões dos fótons γ_1 e γ_2 , que é enviado a um módulo conversor de sinal analógico em digital (ADC). O "routing" e o ADC enviam cada espectro para ser armazenado numa determinada memória do multicanal instalado num microcomputador. O multicanal permite acumular simultaneamente 12 espectros de coincidências.

3.5.1 Tratamento dos Dados CAP

A FIG. 3.3 mostra o "setup" CAP do Laboratório de Interações Hiperfinas do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) e do Centro de Física Nuclear da Universidade de Lisboa (CFNUL) os quais foram utilizados neste trabalho. O conjunto consiste em quatro detectores cintiladores de BaF_2 formando ângulos de 90° entre si. O sinal de tempo é relativo ao tempo de chegada do fóton no detector, saída do ânodo (ramo de tempo - "fast") e o sinal de energia, saída dinodo (ramo de energia - "slow"). O tempo de resolução do sistema é de 0,6 ns. Usando este conjunto, temos 12 espectros de coincidência simultaneamente. A taxa de contagem de coincidências dos pares dos detectores é dada por:

$$N(\theta, t) = A\epsilon_1 \epsilon_2 d\Omega_1 d\Omega_2 e^{-t/\tau_R} W(\theta, t) + B$$
(3.2)

A é a atividade da fonte, ϵ_i e d Ω_i são a eficiência do detector e o ângulo sólido, respectivamente, e B é a taxa de contagem de coincidências randômica (background). Fazendo uma correção para o background, a função perturbação experimental R(t) será:

$$R(t) = A_{22}G_{22} = A_{22}\sum_{i} f_i G_{22}^i = 2\frac{C(180, t) - C(90, t)}{C(180, t) + C(90, t)}$$
(3.3)

Usando a Equação 2.27 e a Equação 3.3, a função perturbação pode ser expressa como:

$$R(t) = A_{22}G_{22}(t) = A_{22}\sum_{n=0}^{3} s_{2ni}(\eta_i)\cos(\omega_{ni}(\eta_i)t) \cdot \exp[\frac{-(\delta_i\omega_{ni}t)^2}{2}] \cdot \exp[\frac{-(\tau_R\omega_{ni}t)^2}{2}] \quad (3.4)$$

Assim, a informação na frequência ω_n , a interação ν_Q , a componente-z do gradiente de campo elétrico (V_{zz}), com sua simetria (η), podem ser obtidos pelo ajuste da função perturbação experimental R(t) com a função perturbação teórica, G₂₂(t). Os programas utilizados para os ajustes foram os seguintes: Pac-Fit, Depack, NNFit e TdpacC.



Figura 3.3: Diagrama da eletrônica nuclear padrão.

3.5.2 Calibração do Espectrômetro CAP

Para fazer o teste do espectrômetro utilizado para as medidas experimentais deste trabalho, foi seguido o procedimento: determinação da resolução em energia com a utilização de um núcleo de ²²Na. Este núcleo emite um par de fótons de energia de 511 keV em direções opostas. Um dos fótons é utilizado como start e o outro como stop. Como não existe diferença de tempo entre as emissões destes fótons, espera-se um pico estreito no espectro de coincidência. Entretanto, devido às imprecisões do aparato eletrônico associado aos detectores, ocorrerá uma distribuição gaussiana dos sinais start-stop, permitindo, através da largura da meia altura do pico (FWHM), a determinação do valor da resolução. Os resultados encontrados foram de 0,1153 ns/canal para um intervalo de 100 ns, 0,2161 ns/canal para o intervalo de 200 ns e 1,0976 ns/canal para o intervalo de 1000 ns no TPHC.

4 RESULTADOS

4.1 Óxidos Perovskitas

4.1.1 Análise de Difração de Raios-X

As amostras confeccionadas neste trabalho foram analisadas por meio da difração de raios-X para identificação das fases cristalinas formadas nas amostras. Os dados obtidos foram analisados pelo programa DBWS9807, o qual utiliza o método Rietveld de análise de difratogramas de raios-X. Os resultados obtidos revelaram que os compostos apresentavam a fase desejada, os valores experimentais e da literatura das estruturas cristalinas são mostradas na TAB. 4.1. As FIG. 4.1 e 4.2 apresentam os difratogramas dos óxidos perovskitas: GdCoO₃ e TbCoO₃. Nessas figuras, são apresentadas três curvas: acima, a experimental e ajustada superpostas e abaixo, a diferença entre as curvas experimental e ajustada.

Tabela 4.1: Resultados dos parâmetros de rede dos compostos investigados obtidos por meio de ajuste pelo método Rietveld aos dados experimentais e comparados com valores da literatura.

Perovskita	Grupo Espacial	Parâm. de Rede Exper. (Å)	Parâm. de Rede Liter. (Å)
GdCoO_3	Pbnm	5.2166/5.4013/7.4446	5.3166/5.5171/7.5685
TbCoO_3	Pbnm	5.2034/5.3998/7.4255	5.2021/5.3982/7.4241



Figura 4.1: Difratograma da amostra de $GdCoO_3$ com dados experimentais (superior) e ajustados pelo método Rietveld (inferior).



Figura 4.2: Difratograma da amostra de $TbCoO_3$ com dados experimentais (superior) e ajustados pelo método Rietveld (inferior).

4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A FIG. 4.3 ilustra a micrografia eletrônica de varredura das amostras $GdCoO_3$ obtida pelo método sol-gel e a FIG. 4.4 mostra a composição química do composto obtido por meio da medida de MEV. Assim como mostrado pelos resultados de difração de raios-X, as amostras de $GdCoO_3$ apresentam a fase desejada.



Figura 4.3: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de GdCoO₃.



Figura 4.4: Composição química obtida pela micrografia eletrônica de varredura da amostra de $GdCoO_3$.

A FIG. 4.5 ilustra a micrografia eletrônica de varredura das amostras $TbCoO_3$ obtida pelo método sol-gel e a FIG. 4.6 mostra a composição química do composto obtido por meio da medida de MEV. Assim como mostrado pelos resultados de difração de raios-X as amostras de $TbCoO_3$ apresentam a fase desejada.



Figura 4.5: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de TbCoO₃.



Figura 4.6: Composição química obtida pela micrografia eletrônica de varredura da amostra de $TbCoO_3$.

4.1.3 Resultados Experimentais das Medidas CAP

Foram realizadas medidas CAP com as pontas de prova ¹¹¹Cd e ¹⁸¹Ta no sítio da terra rara (R) e do cobalto para os compostos GdCoO₃ e TbCoO₃ numa faixa de temperatura de 8 - 300 K, onde foi utilizado um sistema de refrigeração de gás de hélio e de 300 - 1560 K usando um forno de resistência. O tempo de aquisição de dados teve duração variando de 10 a 20 dias, dependendo da atividade radioativa da amostra. Para todos os compostos, observamos a presença de gradiente de campo elétrico nos sítio das pontas de prova. Assim, foi possível acompanhar o comportamento do GCE em função da temperatura, com o objetivo de se obter uma sistemática para esses valores. Abaixo apresentamos os resultados para cada composto estudado:

- Ponta de Prova ¹¹¹In \longrightarrow ¹¹¹Cd

- GdCoO₃

Na FIG. 4.7 são mostrados os espectros CAP das medidas em função da temperatura realizadas para o composto de GdCoO₃. Para a discussão do local de ocupação da ponta de prova, nos baseamos em trabalhos anteriores de CAP [36, 90, 91]. Os resultados da frequência quadrupolar (ν_Q) em função da temperatura são apresentados na FIG. 4.8.



Figura 4.7: Espectro CAP do GdCoO3 com $^{111}\mathrm{Cd}$ para várias temperaturas.



Figura 4.8: Dependência com a temperatura das frequências quadrupolares correspondentes a ponta de prova ¹¹¹Cd para ambos os sítios Co e Gd em $GdCoO_3$.

- TbCoO₃

Na FIG. 4.9 são mostrados os espectros CAP das medidas em função da temperatura realizadas para o composto de TbCoO₃. Para a discussão do local de ocupação da ponta de prova, nos baseamos em trabalhos anteriores de CAP [36, 90, 91]. Os resultados da frequência quadrupolar (ν_Q) em função da temperatura são apresentados na FIG. 4.10.



Figura 4.9: Espectro CAP do TbCoO3 com $^{111}\mathrm{Cd}$ para várias temperaturas.


Figura 4.10: Dependência com a temperatura das frequências quadrupolares correspondentes a ponta de prova ¹¹¹Cd para ambos os sítios Tb e Co em TbCoO₃.

- Ponta de Prova ${}^{181}\text{Hf} \longrightarrow {}^{181}\text{Ta}$

- GdCoO₃

Na FIG. 4.11 são mostrados os espectros CAP das medidas em função da temperatura realizadas para o composto de GdCoO₃. Os dados foram analisados utilizando um modelo com dois sítios de interações quadrupolares. Para a discussão do local de ocupação da ponta de prova, nos baseamos em trabalhos anteriores de CAP [36, 90, 91]. Os resultados da frequência quadrupolar (ν_Q) em função da temperatura são apresentados na FIG. 4.12.



Figura 4.11: Espectro CAP do GdCoO₃ com $^{181}\mathrm{Ta}$ para várias temperaturas.



Figura 4.12: Dependência com a temperatura das frequências quadrupolares correspondentes a ponta de prova $^{181}{\rm Ta}$ para ambos os sítios em GdCoO₃.

- TbCoO₃

Na FIG. 4.13 são mostrados os espectros CAP das medidas em função da temperatura realizadas para o composto de TbCoO₃. Os dados foram analisados utilizando um modelo com dois sítios de interações quadrupolares. Para a discussão do local de ocupação da ponta de prova, nos baseamos em trabalhos anteriores de CAP [36, 90, 91]. Os resultados da frequência quadrupolar (ν_Q) e do parâmetro de assimetria (η) em função da temperatura são apresentados na FIG. 4.14.



Figura 4.13: Espectro CAP do TbCoO₃ com 181 Hf para várias temperaturas.



Figura 4.14: Dependência com a temperatura das frequências quadrupolares e parâmetro de assimetria (η) correspondentes a ponta de prova ¹⁸¹Ta para o sítio do Co em TbCoO₃.

4.2 Óxido de Háfnio

4.2.1 Resultados Experimentais das Medidas CAP

Nesse seção iremos apresentar os resultados obtido paras as medidas realizadas nos filmes finos de HfO_2 confeccionados em três espessuras diferentes: 25 nm, 100 nm e 250 nm. As medidas foram realizadas primeiramente em temperatura ambiente, e variando a posição do filme fino e a temperatura de tratamento térmico (annealing). As posições de medida foram variadas, pois os filmes foram crescidos em substratos de Si monocristalino e os filmes apresentam mesma estrutura cristalina, com isso ao realizarmos medidas de CAP observamos a presença de direção preferencial para o gradiente de campo elétrico.

As posições de medidas dos filmes finos na mesa do espectrômetro CAP são apresentadas na FIG. 4.15; e por último realizamos medidas em função da temperatura na faixa de 300 - 1200 K.



Figura 4.15: Nessa figura é mostrada a posição de medida do filme fino de HfO_2 na mesa do espectrômetro CAP de quatro detectores. (a) filme fino posicionado no plano da mesa, (b) filme fino posicionado perpendicular ao plano da mesa e (c) filme fino posicionado perpendicular ao plano da mesa e 45° entre os detectores.

- Medidas realizadas em temperatura ambiente

- filme fino de ${\rm HfO}_2$ com espessura de 25 nm

Nessa primeira etapa, realizamos testes para determinar a temperatura ótima do tratamento térmico (annealing). As medidas foram realizadas variando a temperatura do tratamento térmico e variamos também a posição do filme fino para verificar se esse ainda eram conservadas as propriedades de monocristal.

A sistemática foi a seguinte:

- recebemos o filme fino de 25 nm e iniciamos a irradiação, em seguida realizamos a primeira medida. Na FIG. 4.16 são apresentados os espectro CAP e a transformada de



Fourier para as medidas realizadas após irradiação do filme fino de HfO₂.

Figura 4.16: Espectro CAP e transformada de Fourier para medidas após irradiação, a medida H25N01 foi realizada com o filme na posição (a) da FIG. 4.15.

- Após analisarmos os resultados das medidas do filme sem tratamento térmico, fizemos o primeiro tratamento térmico em 873 K. Na FIG. 4.17 são apresentados os espectros CAP e as transformadas de Fourier para as medidas do filme fino de HfO_2 .



Figura 4.17: Espectros CAP e transformadas de Fourier para medidas após tratamento térmico a 873 K, a medida H25N04 foi realizada com o filme na posição (a), H25N03 na posição (b) e a H25N05 na posição (c) da FIG. 4.15.

- Realizamos um novo tratamento térmico em 1023 K. Na FIG. 4.18 são apresentados os espectros CAP e as transformadas de Fourier para as medidas do filme fino de HfO_2 .



Figura 4.18: Espectros CAP e transformadas de Fourier para medidas após tratamento térmico a 1023 K, a medida H25N08 foi realizada com o filme na posição (a), H25N06 na posição (b) e a H25N07 na posição (c) da FIG. 4.15.

- Realizamos um novo tratamento térmico em 1173 K. Na FIG. 4.19 são apresentados os espectros CAP e as transformadas de Fourier para as medidas do filme fino de HfO_2 .



Figura 4.19: Espectros CAP e transformadas de Fourier para medidas após tratamento térmico a 1173 K, a medida H25N09 foi realizada com o filme na posição (a), H25N10 na posição (b) e a H25N11 na posição (c) da FIG. 4.15.

- Realizamos um novo tratamento térmico em 1233 K. Na FIG. 4.20 são apresentados os espectros CAP e as transformadas de Fourier para as medidas do filme fino de HfO_2 .



Figura 4.20: Espectros CAP e transformadas de Fourier para medidas após tratamento térmico a 1233 K, a medida H25N14 foi realizada com o filme na posição (a), H25N13 na posição (b) e a H25N12 na posição (c) da FIG. 4.15.

- Realizamos um novo tratamento térmico em 1273 K. Na FIG. 4.21 são apresentados os espectros CAP e as transformadas de Fourier para as medidas do filme fino de HfO_2 .



Figura 4.21: Espectros CAP e transformadas de Fourier para medidas após tratamento térmico a 1273 K, a medida H25N15 foi realizada com o filme na posição (a) e a medida H25N16 na posição (b) da FIG. 4.15.

- Realizamos um novo tratamento térmico em 1323 K. Na FIG. 4.22 são apresentados os espectros CAP e as transformadas de Fourier para as medidas do filme fino de HfO_2 .



Figura 4.22: Espectros CAP e transformadas de Fourier para medidas após tratamento térmico a 1323 K, a medida H25N18 foi realizada com o filme na posição (a) e a medida H25N17 na posição (b) da FIG. 4.15.

- Realizamos um novo tratamento térmico em 1433 K. Na FIG. 4.17 são apresentados os espectros CAP e as transformadas de Fourier para as medidas do filme de fino de HfO_2 .



Figura 4.23: Espectros CAP e transformadas de Fourier para medidas após tratamento térmico a 1433 K, a medida H25N20 foi realizada com o filme na posição (a) e H25N21 na posição (b) da FIG. 4.15.

- filme fino de ${\rm HfO}_2$ com espessura de 250 nm

Como já havíamos realizado os testes nos tratamentos térmicos no filme anterior, nesse filme realizamos medidas após irradiação e com o tratamento térmico na temperatura de 1473 K, e variamos a posição do filme fino para verificar se esse ainda conservava as propriedades de monocristal.

Na FIG. 4.24 são apresentados o espectro CAP e a transformada de Fourier para a medida realizada após a irradiação.



Figura 4.24: Espectro CAP e transformada de Fourier para medidas após irradiação, a medida Hf201 foi realizada com o filme na posição (a) da FIG. 4.15.



Na FIG. 4.25 são apresentados os espectros CAP e as transformadas de Fourier para as medidas realizadas após o tratamento térmico na temperatura de 1473 K.

Figura 4.25: Espectros CAP e transformadas de Fourier para medidas após tratamento térmico a 1473 K, a medida Hf204 foi realizada com o filme na posição (b), Hf203 na posição (c) e a Hf206 na posição (c) da FIG. 4.15.

-Medidas realizadas em função da temperatura

Nessa etapa, os filmes de 25 e 100 nm passaram por um tratamento térmico (annealing) na temperatura de 1473 K, num período de uma hora no ar. Em seguida, foram realizadas medidas de correlação angular perturbada em função da temperatura.

A sistemática foi a seguinte:

Os filmes finos de HfO_2 foram irradiados por um período de 60 horas no reator IEA-R1 do IPEN e após a irradiação foram levados ao forno, onde passaram por um tratamento térmico na temperatura de 1473 K, no período de uma hora no ar. Após o tratamento térmico, foi realizada a primeira medida em temperatura ambiente. Em seguida, selamos a amostra em tubo de quartzo em vácuo, devido o forno possuir resistência de carbono e ser necessário esse procedimento. Colocamos a amostra no forno e iniciamos as medidas em função da temperatura na faixa de 295 - 1000 K. Esse procedimento foi realizado para os filmes finos de HfO_2 de 25 e 100 nm.

- filme fino de ${\rm HfO}_2$ com espessura de 25 nm

O espectro CAP, FIG. 4.26, mostra o comportamento dos parâmetros quadrupolares correspondentes a estrutura monoclínica para várias temperaturas. Os resultados correspondem as medidas realizadas após o filme ser submetido a um tratamento térmico a temperatura de 1473 K em atmosfera normal (no ar). Em seguida, o filme fino foi selado em tubo de quartzo em vácuo para realização das medidas em função da temperatura. Foi necessário selar o filme em tubo de quartzo devido a limitações técnicas do forno. A orientação do filme durante a medida foi a posição (c) da FIG. 4.15. Os resultados dos parâmetros hiperfinos em função da temperatura são apresentados nas FIG. 4.27 e 4.28.



Figura 4.26: Espectro CAP para medidas do filme fino de HfO_2 com espessura de 25 nm em várias temperaturas.



Figura 4.27: Dependência com a temperatura das frequências quadrupolares (ν_Q) e parâmetro de assimetria (η) correspondentes a ponta de prova ¹⁸¹Ta para o sítio monoclínico do filme fino de HfO₂ com espessura de 25 nm.



Figura 4.28: Dependência com a temperatura das frações correspondentes a ponta de prova 181 Ta para os sítios monoclínico e do sítio com defeitos de Oxigênio do filme fino de HfO₂ com espessura de 25 nm.

- filme fino de ${\rm HfO}_2$ com espessura de 100 nm

O espectro CAP, FIG. 4.29, mostra o comportamento dos parâmetros quadrupolares correspondentes a estrutura monoclínica para várias temperaturas. Os resultados correspondem as medidas realizadas após o filme ser submetido a um tratamento térmico a temperatura de 1473 K em atmosfera normal (no ar). Em seguida, o filme fino foi selado em tubo de quartzo em vácuo para realização das medidas em função da temperatura. Foi necessário selar o filme em tubo de quartzo devido a limitações técnicas do forno. A orientação do filme durante a medida foi a posição (c) da Fig. 4.15.



Figura 4.29: Espectro CAP para medidas do filme fino de HfO_2 com espessura de 100 nm após tratamento térmico a 1473 K e variando a temperatura de medida.



Figura 4.30: Dependência com a temperatura das frequências quadrupolares (ν_Q) e parâmetro de assimetria (η) correspondentes a ponta de prova ¹⁸¹Ta para o sítio monoclínico do filme fino de HfO₂ com espessura de 100 nm.

5 DISCUSSÕES

Na primeira parte deste capítulo iremos apresentar a discussão e análise dos resultados dos óxidos perovskitas apresentados no capítulo anterior. Na segunda parte, serão apresentadas as análises e discussão dos resultados obtidos para os filmes finos de HfO₂.

5.1 Óxidos Perovskitas

- GdCoO₃

Os espectros CAP, FIG. 4.7, apresentam medidas em várias temperaturas. Os resultados das medidas realizadas com a ponta de prova de ¹¹¹Cd, indicaram duas frações com interações quadrupolares para todas as temperaturas. As frequências quadrupolares, observadas na temperatura a partir de 100 K foram de $\nu_Q = 143(1)$ MHz (fração de 15% e η = 0.46) e $\nu_Q = 39.2(4)$ MHz (fração de 85% e $\eta = 0.44$) associadas ao ¹¹¹Cd para os sítios do Gd e Co, respectivamente. Essa atribuição esta baseada essencialmente em resultados anteriores de medidas realizadas por meio da técnica CAP em perovskitas (TBO₃, onde T = terras raras, B = metais de transição e O = oxigênio) [36, 90, 91].

Na FIG. 4.8 são mostrados os dados das frequências quadrupolares em função da temperatura. Pelos resultados obtidos verificamos a existência de duas faixas com descontinuidades, essas descontinuidades também foram observadas em trabalhos anteriores [36, 92], as quais foram atribuídas a transições de spins dos íons do Co induzidas termicamente. Esse fenômeno pode influenciar o valor do gradiente de campo elétrico da seguinte forma: com a população dos orbitais d do Co, antes não ocupados, fará com que os orbitais p do oxigênio se afastem, devido a repulsão coulombiana. Logo, os orbitais p do oxigênio irão se aproximar do núcleo prova, Fig. 5.1, fazendo com que o gradiente de campo elétrico seja afetado.



Figura 5.1: Diagrama esquemático do efeito da transição de spin dos íons do Co⁺³.

A dependência com a temperatura das frequências quadrupolares (ν_Q) para a ponta de prova de ¹¹¹Cd para ambos os sítios Gd e Co apresentaram um aumento na região de 100 - 200 K, como visto na FIG. 4.8. Podemos ver uma segunda região descontínua em torno de 700 K, que é observada mais claramente nos dados do sítio do Co. Podemos ver também que, ν_Q é, 127(1) e 34,5(3) MHz em 500 K e 122(1) e 36,6(3) MHz em 800 K para os sítios do Gd e Co, respectivamente.

Para o caso das medidas realizadas com a ponta de prova de ¹⁸¹Ta, FIG. 4.12, também temos duas frações. Em estudos anteriores, realizados com auxílio da técnica CAP [36], ambas frações foram associadas ao sítio do Co. A dependência com a temperatura das frequências quadrupolares (ν_Q) para a ponta de prova de ¹⁸¹Ta, para ambos os sítios, mostraram um decréscimo repentino para as temperaturas menores que 300 K. Acima dessa temperatura, (ν_Q) permanece quase que constante para a fração 2, mas para a fração 1 temos um aumento na faixa de temperatura entre 400 a 600 K, diminuindo novamente até 850 K e apresentando um pequeno aumento em 900 K. Podemos sugerir a seguinte interpretação para este comportamento, em torno de 200 K a fração 2 corresponde aos íons de Co mudando do estado LS diretamente para o estado HS e, como a fração 1 diminui de 72% para 20 % quando a temperatura aumenta de 200 a 500 K e aumenta para 80% a 900 K, podemos supor que os íons de Co para esta fração mudam do estado IS a 200 K, com o aumento da temperatura, para o estado de HS. Esse comportamento pode ser atribuído a impureza de Hf, introduzida pela ponta de prova 181 Ta, embora a quantidade de ponta de prova seja menor que 0,1%, essa quantidade parece ser suficiente para perturbar as propriedades dos estados dos spins dos íons de Co no composto. Essa perturbação pode estar resultando em uma distorção Jahn-Teller [19, 20, 21] na estrutura local, induzindo uma mistura nos estados de spins dos íons do Co.

- TbCoO₃

Os espectros CAP, FIG. 4.9, apresentaram medidas em várias temperaturas. Os resulta-

dos das medidas realizadas com a ponta de prova de ¹¹¹Cd indicaram duas frações com interações quadrupolar. As frequências quadrupolares, FIG. 4.10, observadas na temperatura de 77 K foram de $\nu_Q = 133(1)$ MHz ($\eta = 0,14$) e $\nu_Q = 44,4(4)$ MHz ($\eta =$ 0,47) associadas ao ¹¹¹Cd, para os sítios do Tb e Co, respectivamente. Essa atribuição é baseada em resultados CAP anteriores para várias perovskitas [36, 90, 91]. As medidas com a ponta de prova de ¹⁸¹Ta mostraram uma fração com interação quadrupolar, a qual foi associada ao ¹⁸¹Ta no sítio do Co. Outra vez a atribuição foi baseada em estudos prévios de CAP em LaCoO₃ [36].

A dependência com a temperatura das frequências quadrupolares (ν_Q) para a ponta de prova de ¹¹¹Cd, para ambos os sítios Tb e Co, mostram descontinuidade em três regiões diferentes: 300 - 500 K, 500 - 900 K e acima de 900 K, como mostrado na FIG. 4.10. Estas descontinuidades são vistas mais claramente para os dados da ponta de prova de ¹¹¹Cd no sítio do Co. Descontinuidade similar foi observada também em medidas CAP em LaCoO₃ [36], a qual, foi atribuído a transição de spin de baixo-spin (LS) em átomos de Co termicamente induzida com estado não-magnético ($t_{2g}^6 e_g^0$) para o estado de spin intermediário (IS) ($t_{2g}^5 e_g^1$), e em seguida do estado de spin intermediário (IS) para o estado de alto-spin (HS) ($t_{2g}^4 e_g^2$), respectivamente. No caso das transições de LS ou IS para o estado HS, foi observado em uma grande faixa de temperatura de 500 a 900 K; em outras palavras, Co³⁺ em TbCoO₃ está no estado de LS ou IS abaixo de 500 K e no estado HS acima de 900 K. A transição de LS para IS não está totalmente confirmada.

A frequência quadrupolar do ¹¹¹Cd, substituindo o sítio do Tb, assim como Co, diminui linearmente abaixo de 295 K com o aumento da temperatura, exceto na região de 500 a 850 K, onde os valores aumentam. Para ambos os sítios de Tb e Co, a inclinação das curvas é quase a mesma antes e depois da descontinuidade e, em torno de 700 K, como mostrado na FIG. 4.10. Como a interação quadrupolar elétrica para os núcleos prova substituindo o Co, podem ser resultantes da interação com os seis O² vizinhos, que formam o octoedro, em geral, podemos ter um aumento na distância entre esses átomos, resultado da expansão térmica da rede cristalina. Com isso, podemos esperar a redução da frequência quadrupolar. No entanto, em torno de 500 a 850 K, onde podem estar ocorrendo as transições LS-IS e IS-HS, observamos um repentino aumento na frequência quadrupolar. Nesta região de temperatura a transição de estado de spin provoca um aumento no raio iônico do Co, o qual resulta em um aumento na distância entre Co-O. Como consequência, os átomos de O são empurrados em direção ao átomo de ponta de prova. Reduzindo a distância O-átomo de ponta de prova produzindo um aumento na frequência quadrupolar.

No caso das medidas com núcleo prova de ¹⁸¹Ta os valores de η , FIG. 4.14, há uma ligeira diminuição na faixa de 200 a 475 K, e em seguida apresentam um aumento até a temperatura mais alta. Por exemplo, para 300 K $\eta = 0.27$ e (ν_Q) = 299,7 MHz. Este valor de (ν_Q) é sete vezes maior que o valor para o ¹¹¹Cd para a mesma temperatura. O valor de (ν_Q) mostrou uma pequena dependência com a temperatura acima de 350 K. A interpretação para esse tipo de comportamento pode ser o seguinte: entre 295 a 475 K os íons de Co³⁺ estão no estado de LS; na faixa de temperatura de 475 - 650 K, nós acreditamos que os íons de Co podem estar mudando para o estado de IS; e ainda a alta temperatura eles mudam para o estado de HS. Este comportamento pode ser atribuído a impureza de Hf, devido a ponta de prova ¹⁸¹Ta, embora a quantidade seja pequena (0,1%), parece ser suficiente para perturbar as propriedades do estado de spin dos íons de Co no composto. Nós sugerimos que essa perturbação esteja induzindo uma mistura dos estados de spin dos íons de cobalto, como também sugerido para o composto de GdCoO₃.

Na FIG. 5.2 são apresentados os dados da faixa de temperatura para as transições de spins dos íons de Co para LaCoO₃, GdCoO₃ e TbCoO₃ em função do inverso do raio iônico efetivo do íon da terra-rara. Analisando essa figura, podemos observar que mesmo o LaCoO₃ apresentar estrutura cristalina romboédrica e (Gd, Tb)CoO₃ apresentarem estrutura ortorrômbica, as temperaturas de transição de estados de LS para IS e de IS para HS dos íons de Co no GdCoO₃ e TbCoO₃ comparados com LaCoO₃, são proporcionais ao inverso do raio iônico efetivo da íon terra rara [93]. Esta observação pode ser explicada

pelo fato do gradiente de campo elétrico, responsável pelo desdobramento dos orbitais moleculares, ser maior quando o volume da célula unitária é menor. Como consequência, a diferença entre os níveis no desdobramento será maior. Assim, será necessário uma temperatura maior para promover elétrons de um nível de energia mais baixo para um nível de energia mais alto.



Figura 5.2: Faixa de temperatura para as transições de spins dos íons de Co para $LaCoO_3$, $GdCoO_3$ e TbCoO₃ em função do inverso do raio iônico efetivo do íon da terra rara [93].

Com base em estudos anteriores [36, 89, 90, 91], podemos sugerir que irão acontecer as seguintes transições: do estado de baixo-spin (LS) $(t_{2g}^6 e_g^0)$ para o estado de spinintermediário (IS) $(t_{2g}^5 e_g^1)$ e em seguida do IS para o estado de alto-spin (HS) $(t_{2g}^4 e_g^2)$.

Os autores Knízek et. al [37, 38, 39, 40], recentemente, baseados em cálculos, concluíram que existe um estado estacionário composto por uma mistura de LS e HS na razão 1:1,

a qual é uma característica de isolante. Assim, esses resultados somados aos dados de ressonância eletrônica de spin, evidenciam a transição de LS para HS. Logo, os autores sugerem o modelo de transição de spin LS-HS-IS.

Para este fenômeno ser observado com CAP, deveríamos observar os orbitais moleculares preenchidos com os elétrons, em todas as configurações possíveis FIG. 5.3. Com a população dos níveis 3d do íon do Co, iremos ter um aumento no volume, com isso, o aumento da repulsão coulombiana com o primeiro vizinho. Esse efeito seria mais intenso nos orbitais e_g , pois esses tem seus lóbulos orientados virtualmente sobre os eixos e estariam diretamente apontados para os lóbulos 2p do oxigênio, causando uma instabilidade na vizinhança, podendo ativar o efeito Jahn-Teller. Essa distorção Jahn-Teller ou apenas o deslocamento do átomo, FIG. 5.1, faria com que o núcleo sonda sentisse a alteração do gradiente de campo elétrico local.



Figura 5.3: Diagrama esquemático da possível configuração dos íons de Co⁺³.

5.2 Óxido de Háfnio

Nas FIG. 4.16 - 4.23, apresentam os espectros de CAP para as medidas dos filmes finos de HfO₂ com espessura de 25 nm, realizadas após irradiação e tratamento térmico de uma hora no ar com a temperatura indicada na figura. Ao analisarmos os dados, observamos claramente o aumento das amplitudes ω_1 , ω_2 e ω_3 com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Os ajustes foram realizados com duas frequências com duas diferentes frações. Para confirmar a estrutura monoclínica foram feitas medidas variando a posição do filme fino na mesa de medidas do espectrômetro CAP. Os espectros de Fourier, para as temperaturas de tratamento térmico acima de 1200 K, apresentam a assinatura de um monocristal com o gradiente de campo elétrico na direção perpendicular ao plano do substrato.

Os resultados das medidas CAP mostraram que somente após um tratamento térmico a altas temperaturas é que conseguimos observar uma interação de quadrupolo elétrico bem resolvida. Nas FIG. 4.16 e 4.24, podemos ver uma distribuição de frequência larga, essa distribuição pode ser devido a defeitos estruturais, pequenos nanocristais ou material amorfo. Os valores de frequência quadrupolar e parâmetro de assimetria η obtidos nas medidas realizadas após o tratamento térmico, na temperatura de 1433 K, correspondem aos valores esperados para interação quadrupolar do ¹⁸¹Ta na fase monoclínica do HfO₂: $\nu_Q = 815$ MHz e $\eta = 0.38$, [94, 95, 96, 97].

O espectro CAP, FIG. 4.26, mostra o comportamento dos parâmetros quadrupolares correspondentes a estrutura monoclínica, para várias temperaturas, do filme fino de HfO_2 com espessura de 25 nm. Os resultados correspondem as medidas realizadas após um tratamento térmico a temperatura de 1473 K por uma hora em atmosfera normal (no ar) com o filme fino selado em vácuo. A orientação do filme durante a medida foi a posição (c) da Fig. 4.15. A dependência com a temperatura da anisotropia total $A_{22}(t)$ mostrou três faixas de valores. A primeira abaixo de 295 K o qual $A_{22} \simeq 9$ %, a segunda de 295 Os resultados das frequências quadrupolares (ν_Q) em função da temperatura mostraram que a frequência diminui e o parâmetro de assimetria (η) aumenta com o aumento da temperatura, como vimos na FIG. 4.27. Esse comportamento está de acordo com estudos anteriores CAP em HfO₂ [94] e mostra que o filme fino apresenta estrutura cristalina e tem comportamento semelhante ao bulk. Os valores da frequência quadrupolar e do parâmetro de assimetria obtidos após o tratamento térmico: $\nu_Q = 800$ MHz e $\eta = 0.33$, estão de acordo com estudos anteriores [94, 95, 96, 97]. Os estudos anteriores não apresentaram pontos a temperatura mais baixas e o presente trabalho realizou medidas desde baixas temperaturas resultando num estudo mais completo do GCE em função da temperatura para filmes finos de HfO₂.

Na FIG. 4.28, são mostradas as duas frações dos sítios ocupados pela ponta de prova de ¹⁸¹Ta em função da temperatura. A fração maior (\circ), corresponde ao ¹⁸¹Ta no sítio monoclínico e a fração menor (\bullet), foi atribuída ao ¹⁸¹Ta no sítio próximo a defeitos de oxigênio ou interface do filme fino com o substrato de Si. Analisando os dados, temos que a fração monoclínica diminuiu com o aumento da temperatura e consequentemente, a segunda fração aumenta. Nós acreditamos que este comportamento possa ser causado pelo aumento de defeitos na estrutura cristalina causados por vacâncias/interstício de oxigênio. Como as medidas foram feitas com os filmes finos selados em tubo de quartzo em vácuo, com o aumento da temperatura, podem ter ocorrido fortes vibrações na rede cristalina, e essas vibrações podem ter provocado a remoção de oxigênios na vizinhança da ponta de prova de ¹⁸¹Ta, devido a atmosfera ser pobre em oxigênio. Esse efeito pode explicar o aumento no valor da segunda fração. E ainda, essas vibrações podem causar um aumento nos parâmetros de rede, a, b e c, fazendo uma correlação com os valores do parâmetro de assimetria η , podemos explicar o aumento de η com o aumento da temperatura [94]. Para o filme fino de HfO_2 com espessura de 100 nm tivemos o mesmo comportamento do filme fino com espessura de 25 nm, mas a diferença foi que o ajuste foi realizado utilizando uma única fração. Isso pode ter ocorrido devido a espessura do filme de 25 nm ser menor e assim, sofrer com efeitos de superfície, e ainda, alguns átomos de prova estarem na região mais próxima ao substrato de Si. Logo, como é sabido, existe entre a camada de filme de HfO_2 e o substrato de silício uma camada de SiO_2 , da ordem de 0,5 nm, essa camada pode crescer por oxidação do Si exposto a espécies oxidantes [99, 100, 101] e como as vacâncias de oxigênio são energeticamente mais favoráveis no SiO_2 do que no HfO_2 [102], esse efeito pode ter influenciado a formação vacâncias e/ou interstícios de oxigênio na região de interface Si/HfO₂ causando a diferença na interpretação dos resultados dos filmes de 25 e 100 nm.

Os autores Alonso et al. [98] recentemente, fizeram cálculos para HfO_2 dopado com Ta. Os resultados mostraram que até mesmo pequenas mudanças na população do estado da impureza podem induzir uma mudança drástica na simetria da distribuição da carga e em consequência, no GCE, pois o GCE diminui na proporção de $1/r^3$, onde r é a distância da densidade de carga. Por isso, pequenas diferenças na posição dos vizinhos do Ta (especialmente os oxigênios primeiros vizinhos), podem afetar fortemente o GCE. Como é sabido, o HfO₂ apresenta dois tipos de átomos de oxigênio, que tem diferentes coordenações: O(1)tem três átomos de Hf como vizinhos com distâncias entre 2,04 e 2,15 \AA e O(2) tem quatro Hf entre 2,16 - 2,26 Å. Devido a essa configuração podemos sugerir ser umas das hipóteses o fato da diferença entre os resultados dos filmes de 25 e 100 nm. Como temos uma distribuição de átomos sonda $({}^{181}Ta)$ não homogênea em toda a estrutura cristalina, isso deve ter causado essa diferença no ajustes dos dados. Para o caso do filme de 25 nm, os átomos sondas podem estar mais próximos a regiões com uma concentração maior de defeitos/vacâncias de O ou a interface HfO_2/Si . Além do que, o Hf apresenta valência 4⁺ e o Ta tem valência 5⁺, essa diferença também pode causar uma mudança nas distâncias entre os átomos, afetando assim o GCE. Assim, como o GCE depende da concentração
de Ta, diferentes concentrações irão produzir diferentes distorções estruturais.

6 conclusões

As medidas de interações hiperfinas, por meio da técnica de correlação angular perturbada realizadas neste trabalho, permitiram uma análise do comportamento dos parâmetros hiperfinos em função da temperatura para ambos os compostos, óxidos perovskitas e filmes finos de HfO_2 . Abaixo, iremos descrever as conclusões de acordo com as argumentações apresentadas no capítulo anterior para estes compostos.

6.1 Óxidos Perovskitas

As considerações que podemos chegar é que a análise dos resultados das medidas realizadas em função da temperatura de ν_Q para ¹¹¹Cd e ¹⁸¹Ta mostraram descontinuidades em duas regiões diferentes para ambos os compostos. Essas descontinuidades são evidências de transições de estado de spin nos átomos de Co induzidas termicamente nos compostos GdCoO₃ e TbCoO₃ conforme estudos anteriores mostraram. Estas transições ainda são

fonte de discussões, como mencionado no capítulo anterior, mas nossas medidas nos levam a acreditar que o modelo que leva em consideração as transições de spins, do estado de LS para o estado de IS e a outra do estado IS para o de HS, seja o modelo mais adequado.

Outra conclusão que podemos chegar é que, a natureza microscópica da técnica CAP, permitiu obter informações sobre as deformações locais das estruturas perovskitas. Para esse tipo de composto tais informações são de fundamental importância, pois tais deformações podem acarretar alterações nas propriedades das perovskitas, principalmente as deformações estruturais ocorridas nos octaedros de O em volta do Co. Essas informações foram obtidas por meio da análise do parâmetro de assimetria η . A variação térmica levou a mudanças nas distâncias entre os átomos de La-O e Co-O, com isso, observamos variações nos valores de ν_Q e η .

Logo, seria necessário dar continuidade aos estudos nesse tipo de material para observarmos a existência do fenômeno de transição de spins nos outros compostos da família das cobaltitas, pois os autores Knízek et. al [37, 38, 39, 40] sugerem a existência de transições de spins no $LNCoO_3$, mas seguindo o modelo LS-HS-IS. Assim, novos estudos, tanto de cálculos de primeiros princípios como experimentais, seriam de fundamental importância para desvendarmos esse fenômeno.

6.2 Óxido de Háfnio

Com base no trabalho realizado, conclui-se que após a irradiação do filme fino, ele parece como amorfo, com muitos defeitos estruturais ou pequenos nanocristais. Com o aumento da temperatura do tratamento térmico, o filme adota uma estrutura nanocristalina com o gradiente de campo elétrico demonstrando uma orientação preferencial perpendicular a superfície do substrato. Esta orientação preferencial é uma assinatura de uma amostra monocristalina. Outra consideração, é que temos duas frações distintas, uma de 80% que pode ser associada ao 181 Ta no óxido de háfnio monoclínico e outra fração de 20% que corresponde ao 181 Ta em regiões do filme com estrutura cristalina diferente, provavelmente próximo a interface.

Podemos observar nos espectros CAP dos filmes finos que a temperatura de tratamento térmico ideal para obtermos um filme com estrutura monocristalina monoclínica foi de 1473 K.

As medidas de CAP, realizadas em função da temperatura, mostraram que o filme mantém uma estrutura cristalina bem definida e orientação preferencial com respeito ao gradiente de campo elétrico (GCE), o qual é essencialmente perpendicular a superfície do filme, confirmando os resultados obtidos nas medidas realizadas após os tratamentos térmicos. Outra consideração, é que no filme fino de HfO_2 com espessura de 25 nm, foram observadas duas frações distintas do átomo prova, uma de 80 % que pode ser associada ao ¹⁸¹Ta no sítio monocristalino do filme fino de HfO_2 e a outra fração de 20 % que pode ser correspondente ao ¹⁸¹Ta na região do filme com prováveis defeitos de oxigênio. Esse efeito não foi observado no filme de 100 nm no qual foi possível fazer o ajuste com uma única fração correspondente ao sítio monocristalino.

Bibliografia

- [1] BEDNORZ, J.G.; MULLER, K. A. Z. *Phys. B*, v. 64, p. 189-193, 1986.
- [2] VON HELMOLT, R. WECKER, J.; HOLZAPFEL, B.; SCHULTZ, L.; SAMWER,
 K. *Phys. REV. Lett.*, v. 71, p. 2331-2333, 1993.
- [3] GOVINDARAJ, R.; Sundar, C.S. and KESAVAMOORTHY, R. J. Appl. Phys.
 v. 100, p. 084318, 2006.
- [4] CAVALCANTE, F. H. M, CARBONARI, A. W.; MALAVASI, R. F. L.; CABRERA-PASCA, G. A.; SAXENA, R. N.; MESTNIK-FILHO, J. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.320, p.e32 - e35, 2008.
- [5] PASQUEVICH, A. F., CAVALCANTE, F. H. M., SOARES, J. C. Hyperfine Interactions, v. 179, n. 1-3, p.67 - 72, 2008.
- [6] CAVALCANTE, F. H. M, CARBONARI, A. W.; MALAVASI, R. F. L.; CABRERA-PASCA, G. A.; SAXENA, R. N.; MESTNIK-FILHO, J. *Hyperfine Interactions*, v. 178, n. 1-3, p.07 - 11, 2008.
- [7] CARBONARI, A. W.; CAVALCANTE, F. H. M; MALAVASI, R. F. L.; CABR-ERAPASCA, G. A.; MESTNIK-FILHO, J; SAXENA, R. N. Journal of Applied Physics., v.103, n. 7, p.07F708.1 - 07F708.1, 2008.
- [8] VAN VLACK, L. H. Princípios de ciência dos materiais. Editora Edigard Bücher LTDA. São Paulo, 1970.

- [9] MÁRIO DE SOUZA REIS JUNIOR, Tese de Doutorado, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, Setembro de 2003.
- [10] GALASSO, F. S. Structure, properties and preparation of Perovskite Type Compounds: Pergmon, New York, 1969.
- [11] HAZEN, R. M. *Scientific American*, June 1988, p. 52.
- [12] Talita Mazon, dissertação de mestrado, Instituto de Química de Araraquara, 1997.
- [13] GOLDSCHMIDT, V. M. Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat.-Naturv. Kl., No. 8 (1926).
- [14] COEY, J. M. D., VIRET, M., VON MOLNAR, S. Mixed-valence manganites. Adv. In Physics, v. 48. P. 167-293 (1999).
- [15] ASTROGILDO DE CARVALHO JUNQUEIRA, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2004.
- [16] ORGEL, L. E. Introdução à química dos metais de transição: Edgard Blücher, São Paulo, 1970.
- [17] BLUNDELL, S. Magnetism in Condensed Matter: Oxford, New York, 2001.
- [18] OSCAR ARMANDO GARCÍA PÉREZ, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Rio de Janeiro, Julho de 2000.
- [19] JAHN, H. A.; TELLER, E. Proc. Roy. Soc. London A, v. 161, p. 220, 1937.
- [20] JAHN, H. A. Proc. Roy. Soc. London A, v. 164, p. 117, 1938.
- [21] KUGEL, K. I.; KHOMSKII, D. I. Sov. Phys. Usp., v. 25, p. 231, 1982.
- [22] RACCAH, P.M.; GOODENOUGH, J.B. Phys. Rev., v. 155, p. 932, 1967.
- [23] BHIDE, V.G.; RAJORIA, D.S.; RAMMA RAO, G.; RAO, C.N.R. *Phys. Rev.*, v.
 6, p. 1021, 1972.

- [24] RAO, C.N.R.; BHIDE, V.G.; MOTT, N.F. *Philos. Mag.*, v. 32, p. 1277, 1975.
- [25] RAO, C.N.R.; PARKASH, O.M. *Philos. Mag.*, v. 35, p. 1111, 1977.
- [26] CASALOT, A.; DOUGIER et, P.; HAGENMULLER, P. J. Phys. Chem. Solids, v.32, p. 407, 1971.
- [27] RAJORIA, D.S.; BHIDE, V.G.; RAMMA RAO, G.; RAO, C.N.R. J.C.S. Faraday II, v. 70, p. 512, 1973.
- [28] IMADA, M.; FUJIMORI A.; TOKURA, Y. *Rev. Mod. Phys.* v. 70, p. 1039, 1998.
- [29] ABHAY PATIL; PARIDA, S.C.; SMRUTI DASHI; VENUGOPAL, V. Thermochimica acta, v. 465, p. 25-29, 2007.
- [30] GOODENOUGH, J. B. J. Phys. Chem. Solids, v. 6, p. 287, 1957.
- [31] POTZE, R. H.; SAWATZKY, G. A. and ABBATE, M. Phys. Rev. B., v. 51, p. 11501, 1995.
- [32] BHIDE, V.G.; RAJORIA, D.S.; REDDY, Y.S.; G.; RAMMA RAO; SUBHA RAO,
 G.V.; RAO, C.N.R. *Phys. Rev. Let.*, v.28, p. 1133, 1972.
- [33] BOSE, M.; GHOSHRAY, A.; BASU, A. Phys Rev. B, v. 26, p. 4871, 1982.
- [34] RAVINDRAN, P.; FJLLVAG, H.; KJEKSHUS, A.; BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; LUITZ, J. Web article, arXiv:cond-mat/0104308vI, April 17, 2001.
- [35] NEKRASOV, I.A.; STRELTSOV, S. V.; KOROTIN, M.A.; ANISIMOV, V. I. Phys Rev. B, v. 68, p.235113-235121, 2003.
- [36] JUNQUEIRA, J. C.; CARBONARI, A. C.; SAXENA, R. N.; MESTNIK-FILHO,J.; DOGRA, R. J. Phys.: Condens. Matter. v. 17, p. 6989 6997, 2005.
- [37] KNÍZEK, K.; JIRÁK, Z.; NOVAK, P. J. Phys.: Condens. Matter, v.18, p. 3285, 2006

- [38] KNÍZEK, K.; JIRÁK, Z.; HEJTMÁNEK, J.; et. al. The Europian Phys. Jour. B. v. 47, p. 213-220. 2005.
- [39] KNÍZEK, K.; JIRÁK, Z.; HEJTMÁNEK, J.; et. al. J. Applied Phys. v. 103, p. 07B703, 2008.
- [40] JIRÁK, Z.; HEJTMÁNEK, J.; KNÍZEK, K. and VEVERKA, M. *Phys Rev. B*.
 v. 78, p. 014432, 2008.
- [41] RADAELLI, P. G. AND CHEONG, S.-W. Phys. Rev. B, v. 66, p. 094408, 2002.
- [42] KOROTIN, M. A.; EZHOV, S. YU.; SOLOVYEV, I. V.; ANISIMOV, V. I.; KHOM-SKII, D. I. AND SAWATZKY, G. A. *Phys. Rev. B*, v. 54, p. 5309. 1996.
- [43] YAN, J.-Q.; ZHOU, J.-S. and GOODENOUGH, J. B. Phys. Rev. B, v. 69, p. 134409. 2004.
- [44] LOUCA, D. EGAMI, T; BROSHA, E. L.; RODER, H. and BISHOP, A. R. Phys. Rev. B, v. 56, p. R8475, 1997.
- [45] SHIBATA, T.; bunker, B. A. AND MITCHELL, J. F. Phys. Rev. B, v. 68, p. 024103, 2003.
- [46] BINDU, R.; PANDEY, S. K.; KUMAR, A.; KHALID, S. and PIMPALE, A. V. J. Phys.: Condens. Matter, v. 17, p. 6393, 2005.
- [47] THORNTON, G.; TOFIELD, B.C. and HEWAT, A.W. J. Solid State Chem.,
 v. 61, p. 301, 1986.
- [48] KAPPATSCH, A.; QUEZEL-AMBRUNAZ, S. and SIVARDIERE, J. J. Phys. France, v. 31, p. 369, 1970.
- [49] YAMAGUCHI, S.; OKIMOTO, Y.; TOKURA, Y. *Phys. Rev. B*, v. 54, p. R11022, 1996.
- [50] BARI, R.A. and SIVARDIERE, J. *Phys. Rev. B*, v. 5, p. 54466, 1972.

- [51] CASOLOT, A.; DOUGIER, P. and HAGENMULLER, P. J. Phys. Chem. Solids, v. 32, p. 407, 1967.
- [52] CHENAVAS, J.; JOUBERT, J.C. and MAREZIO, M. Solid State Commun., v.
 9, p. 1057, 1971.
- [53] LIU, X and PREWITT, C.T. J. Phys. Chem. Solids, v. 52, p. 441, 1991.
- [54] Y. L. SOO, S. C. WENG, W. H. SUN, S. L. CHANG, W. C. LEE, Y. S. CHANG,
 J. KWO, AND M. HONG, *Phys. Rev. B* v.76, p. 132404, 2007.
- [55] C.R. FLUCHTER, A. DE SIERVO, D. WEIER, M. SCHÜRMANN, et al, Mater. Sci. in Semicond. Processing, v.9, p. 1049, 2006.
- [56] FELDMAN, L. C.; GUSEV, E. P.; GARFUNKEL, E. Ultrathin dielectrics in silicon microelectronics. In: GARFUNKEL, E.; GUSEV, E.; VUL['], A. (Eds). Fundamental aspects of ultrathin dielectrics on Si-based devices. Dordrecht: Kluwer, p. 1-24, 1998.
- [57] CARLOS EDUARDO DRIEMEIER, Tese de Doutorado, Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- [58] GUTOWSKI, M.; JAFFE, J. E.; LIU, C. L.; STOKER, M.; HEGDE, R. I.; RAI,
 R. S.; TOBIN, P. J. Applied Physics Letters, v. 80, n. 11, p. 1897, 2002.
- [59] WANG, J.; LI, H. P.; STEVENS, R. Journal of Materials Science, v. 27, n. 20, p. 5397, 1992.
- [60] ZHAO, X. Y.; VANDERBILT, D. *Physical Review B*, v. 65, n. 23, p. 233106, 2002.
- [61] FOSTER, A. S.; SULIMOV, V. B.; GEJO, F. L.; SHLUGER, A. L.; NIEMINEN,
 R. M. *Physical Review B*, v. 64, n. 22, p. 224108, 2001.
- [62] FOSTER, A. S.; GEJO, F. L.; SHLUGER, A. L.; NIEMINEN, R. M. Physical Review B, v. 65, n. 17, p. 174117, 2002.

- [63] SCOPEL, W. L.; Da SILVA, A. J. R.; ORELLANA, W.; FAZZIO, A. Applied Physics Letters, v. 84, n. 9, p. 1492, 2004.
- [64] DUNWORTH, J.V. The aplication of the method of coincidence counting to experiments in nuclear physics. *Rev. Sci. Instr.*, v. 11, n. 16, 1940.
- [65] HAMILTON, D.R. On directional correlation of successive quanta. *Phys. Rev.*, v. 58, p. 122-131, 1940.
- [66] GOERTZEL, G. Angular correlation of gamma rays. *Phys. Rev.*, v. 70, p. 897-909, 1946.
- [67] BRADY, E.L. and DEUTSCH, M. Angular correlation of successive gamma ray quanta. *Phys. Rev.*, v. 72, n. 9, p. 870, 1947.
- [68] FRAUENFELDER, H. Influence of the atomic shell on nuclear correlation. *Phys. Rev.*, v. 82, p. 549-550, 1951.
- [69] SCHATZ, G.; WEIDINGER, A.; GARDNER, J. A. Nuclear Condensed Matter Physics - Nuclear Methods and Applications, John Wiley & Sons, 1995.
- [70] STAVOLA, M. Identification of Defects in Semiconductors (Semiconductors and Semimetals), vol. 51B, Academic Press, 1999.
- [71] KARLSSON, E.; MATTHIAS, E.; SIEGBAHN, K. Perturbed Angular Correlations. Amsterdam, North-Holland, 1964. cap. 1, the influence of extranuclear fields on angular correlations.
- [72] BIEDENHARN, L.C. and ROSE, M.E. *Revs. Modern. Phys.*, v.25, p. 729, 1953.
- [73] DEVONS, S. and GOLDFARB, I.J. in: Encyclopedia of Physics, ed. S. Flugge. Spinger, Berlin, v. 42, p.362, 1957.
- [74] KUNG, H.H.; Transition Metal Oxides: Surface Chemistry and Catalysis, v. 45, Elsevier: Amsterdam, 1989.

- [75] SILVA, R.F., Tese de Doutorado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2001.
- [76] VÁSQUEZ-VASQUEZ, C.; KOGERLER, P.; LÓPEZ-QUINTELA, M.A.; SÁNCHEZ, R.D.; RIVAS, J. Preparetion of LaFeO₃ perovskite. *Solid State*, v. 108, p. 661-665, 1998.
- [77] HU, W.S.; LIU, Z.G.; GUO, X.L.; LIN, C.; ZHU, S.N.; FENG, D. *Mater. Lett.*,
 v. 25, p. 5, 1995.
- [78] SRIKANT, V.; SERGO, V.; CLARKE, R. J. Am. Ceram. Soc., v. 78(7), p. 1935, 1995.
- [79] POMPE, T.; SRIKANT, V. CLARKE, D.R. Appl. Phys. Lett., v. 69, p. 4065, 1996.
- [80] KING, S.L.; GARDENIERS, J.G.E.; BOYD, I.W. *Appl. Surf. Sci.*, v. 96-98, p. 811, 1996.
- [81] NARASIMHAN, K.L.; PAI, S.P.; PALKAR, V.R.; PINTO, R. *Thin Solid Films*,
 v. 295, p. 104, 1997.
- [82] KIM, H.; GILMORE, C.M. HORWITZ, J.S.; PIQUÉ, A. et al. *Appl. Phys. Lett.*,
 v. 76(3), p. 259, 2000.
- [83] MARQUES, R.F.C. Tese de Doutorado, Instituto de Química de Araraquara, 2003.
- [84] WILES, D.B.; YOUNG, R.A. J. Appl. Crystallogr., v. 14, p. 149-151, 1981.
- [85] YOUNG, R.A.; et al. J. Appl. Crystallogr., v. 28, p. 366-367, 1995.
- [86] RIETVELD, H.M. J. Appl. Crystallogr., v. 2, p. 65-71, 1969.
- [87] YOUNG, R. A. The Rietveld Method, Oxford University Press, 1993.

- [88] SANTOS, C.O.P. Tese de Doutorado, Instituto de Física e Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, 1990.
- [89] ALONSO, J.A., MARTINEZ-LOPEZ, M.J., DE LA CALLE, C., POMJAKUSHIN, V.: J. Mater. Chem. v. 16, p. 1555, 2006.
- [90] DOGRA, R., JUNQUEIRA, A.C., SAXENA, R.N., CARBONARI, A.W., MESTNIK-FILHO, J., MORALES, M.: *Phys. Rev. B* v. 63, p. 224104, 2001.
- [91] REARICK, T.M., CATCHEN, G.L., ADAMS, J.M.: Phys. Rev. B. v. 48, p. 224, 1993.
- [92] ZOBEL, C.; KRIENER, M.; BRUNS, D; et. al.: *Phys. Rev. B*, v.66, p. 224, 2002.
- [93] JIA, Y. Q. J. Solid State Chem. v. 95, p. 184, 1991.
- [94] A. AYALA, R. ALONSO, and A. LÓPEZ GARCÍA, Phys. Rev. B. v. 50, p. 3547, 1994.
- [95] A. LERF and T. BUTZ, *Hyperfine interactions*, v. 36, p. 275, 1987.
- [96] J. SHITU and A. F. PASQUEVICH, J. Phys. Condens. Matter, v. 9, p. 6313, 1997.
- [97] P. BROQVIST and A. PASQUARELLO, J. Microelectronic Engineering, p. 84, p. 2022, 2007.
- [98] ALONSO,R. E.; AYALA, A.; ERRICO, L. A.; PELTZER y BLANCÁ, E. L.; LÓPEZ GARCÍA, A.; SVANE, A. AND CHRISTENSEN, N. E. *Phys. Rev. B*. v. 78, p. 165206, 2008.
- [99] SAYAN, S.; ARAVAMUDHAN, S.; BUSCH, B. W.; SCHULTE, W. H.; COSANDEY, F.; WILK, G. D.; GUSTAFSSON, T.; GARFUNKEL, E. Journal of Vacuum Science & technology A-Vaccum Surfaces an Films, v. 20, n. 2, p. 507, 2002.

- [100] BASTOS, K. P.; MORAIS, J. MIOTTI, L.; PEZZI, R. P.; SOARES, G. V.;
 BAUMVOL, I. J. R.; HEGDE, R. I.; TSENG, H. H.; TOBIN, P. J. Applied Phys. Lett. v. 81, n. 9, p. 1669, 2002.
- [101] MIYATA, N. *Applied Phys. Lett.* v.89, n. 10, p. 102903, 2006.
- [102] SCOPEL, W.L.; Da SILVA, A.J.R.; ORELLANA, W.; FAZZIO, A. *Applied Phys. Letters*, v. 84, p.1492. n9, 2004.