AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DE INTERAÇÕES HIPERFINAS EM MATERIAIS NANOESTRUTURADOS DE HfO_2
DOPADOS COM Si, Fe, Y, La E HfSiO_4 DOPADO COM Fe PELA TÉCNICA DE
CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA PERTURBADA**

TATIANE DA SILVA NASCIMENTO SALES

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

Orientador:

Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari

#

#

São Paulo

2018

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

**ESTUDO DE INTERAÇÕES HIPERFINAS EM MATERIAIS NANOESTRUTURADOS DE HfO_2
DOPADOS COM Si, Fe, Y, La E HfSiO_4 DOPADO COM Fe PELA TÉCNICA DE
CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA PERTURBADA**

TATIANE DA SILVA NASCIMENTO SALES

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

**Orientador:
Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari**

**#
#**

**Versão Original
#**

**São Paulo
2018**

Fonte de Financiamento: CNPq

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

SALES, T. S. N. **ESTUDO DE INTERAÇÕES HIPERFINAS EM MATERIAIS NANOESTRUTURADOS DE HfO₂ DOPADOS COM Si, Fe, Y, La E HfSiO₄ DOPADO COM Fe PELA TÉCNICA DE CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA PERTURBADA.** 2018. 105 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Sales, Tatiane S. N.
ESTUDO DE INTERAÇÕES HIPERFINAS EM MATERIAIS
NANOESTRUTURADOS DE HfO₂ DOPADOS COM Si, Fe, Y, La E HfSiO₄
DOPADO COM Fe PELA TÉCNICA DE CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA
PERTURBADA / Tatiane S. N. Sales; orientador Artur Wilson
Carbonari. -- São Paulo, 2018.
105 p.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia
Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e
Nucleares, São Paulo, 2018.

1. Sintetização de nanopartículas por sol gel . 2.
Caracterização nuclear por correlação angular gama-gama
perturbada. 3. Filmes finos HfO₂. 4. Caracterização por
Difração de raios X, Microscopia eletrônica de varredura e
Microscopia eletrônica de transmissão.. 5. Spin coating. I.
Wilson Carbonari, Artur , orient. II. Título.

À minha família, em especial ao meu filho Eric.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por tudo.

Ao professor Dr. Artur Wilson Carbonari, pela confiança e pelos valiosos conhecimentos transferidos.

Ao meu esposo Gregory, pelo apoio e companheirismo que me proporcionou para realizar este trabalho.

À minha mãe Marlene e a minha tia Luciene, pelos conselhos e o colo amigo que sempre me acolheu.

Aos meus vizinhos maravilhosos Luciana e Vanderlei, sem eles essa jornada seria mais difícil.

Aos meus irmãos Willian, Hélia, Cesar e Jakelliny, por todo apoio.

Aos meus queridos Izabela e Iberê, por todos os momentos extremamente agradáveis.

Ao casal de amigos maravilhosos Brianna e Eduardo, pela força e companheirismo.

Aos meus amigos e companheiros de grupos Anastacia, Osmar, Luciano e Fabio, pela ajuda e os ensinamentos compartilhados.

Agradeço ao Dr. Rajendra Narain Saxena, pela dedicação e os valiosos ensinamentos.

Assim como o Dr. José Mestnik Filho, pela orientação no início do trabalho.

Agradeço ao Dr. André Luís Lapolli e ao Dr. Gabriel, pela dedicação e as valiosas orientações.

Ao Dr. Guilherme Zahan, pelas dicas de redação deste trabalho.

Aos técnicos Dr. Cláudio e Ms Fábio, pela ajuda no laboratório.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Agradeço a todos os amigos e familiares, que não caberiam apenas em uma página, mas sim em meu coração.

Por fim, mas não menos importante a todos aqueles que não foram citados acima, mas que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento do meu trabalho.

***Muito obrigada,
Tatiane***

Tudo posso Naquele que me fortalece.
Fp 4:13

RESUMO

SALES, T. S. N. Estudo de interações hiperfinas em materiais nanoestruturados de HfO_2 dopados com Si, Fe, Y, La e HfSiO_4 dopado com Fe pela técnica de correlação angular gama-gama perturbada. 2018 105 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

No presente trabalho é apresentado o estudo sistemático das interações hiperfinas, em compostos de óxido de háfnio (HfO_2) dopados com silício (Si), ferro (Fe), ítrio (Y) e lantânio (La) em porcentagens de 5% e 10%. A técnica aplicada para esse estudo foi o de correlação angular gama-gama perturbada (CAP) utilizando o núcleo de prova ^{181}Hf (^{181}Ta). Além disso, o estudo também foi estendido para o háfnio (Hf) na estrutura de ortosilicatos (HfSiO_4) dopado com 20% Fe e na forma de filmes finos de HfO_2 . As amostras foram produzidas pelo método sol gel e para os filmes finos foi utilizado a técnica de spin coating. A caracterização estrutural destas amostras foi pela técnica de difração de raios-X e para morfologia foi utilizada as microscopias eletrônicas de varredura e transmissão.

O núcleo de prova ^{181}Hf (^{181}Ta) presente na rede cristalina de todos os compostos forneceu os resultados das frequências de quadrupolo elétrico para o sítio monoclinico do óxido de háfnio (m- HfO_2) bem caracterizado e um segundo sítio relacionado as vacâncias de oxigênio e defeitos na rede cristalina do HfO_2 . Além disso, as medições CAP que foram realizadas para as amostras de HfO_2 dopadas, apresentam a formação de um terceiro sítio que está relacionado com o tamanho da partícula e a dopagem. Para o composto de HfSiO_4 os resultados CAP indicam a temperatura de difusão do silício (Si), por volta de 700 °C e para o Fe- HfSiO_4 mostra a influência do ferro na nucleação do composto que é superior em 30% em relação ao HfSiO_4 . Para as amostras de filmes finos os resultados CAP evidenciam os efeitos de superfície observado pelo surgimento de um terceiro sítio, ao longo do tratamento térmico 200 – 900 °C durante a medida. Este sítio também foi observado em temperaturas ambiente.

Palavras-chave: HfO_2 nanoestruturado, Correlação angular perturbada, Sol Gel, HfSiO_4 .

ABSTRACT

SALES, T. S. N. The study of hyperfine interactions in nanostructured materials on the HfO_2 basics doped Si, Fe, Y, La and HfSiO_4 doped with Fe gamma-gamma perturbed angular correlation spectroscopy. 2018 105 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

In this study, the development of a methodology for the synthesis of powder samples of Si-, Fe-, Y-, and La-doped hafnium oxide (HfO_2) with concentrations of 5% and 10% is presented as well as the synthesis of orthosilicates (HfSiO_4) samples doped with 20% of Fe. In addition, a procedure to produce HfO_2 thin films using the spin coating method was also developed. All samples were characterized by usual techniques, such as X-ray diffraction, for structural verification and transmission and scattering electron microscopy, to study the size and morphology. Also a non-usual technique, perturbed angular correlation (PAC) was used to perform a systematic investigation of the hyperfine interactions in the doped samples, and at the Hf positions in the $\text{HfSiO}_4\text{:Fe}$ and HfO_2 thin film samples. For PAC measurements $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$ probe nuclei were used. The benefit in using $^{181}\text{Hf}(^{181}\text{Ta})$ probe nuclei in these measurements is that the ^{180}Hf isotope is naturally present in these samples, thus allowing the acquisition of ^{181}Hf acquisition by the activation of the ^{180}Hf in the IEA-R1 nuclear reactor. This method guarantees that probe nuclei are at Hf sites in the samples.

The presence of ^{181}Hf in the crystalline structure in all the compounds provided the hyperfine interaction results, such as electric quadrupole frequency, asymmetry parameter and delta, for the monoclinic site of the hafnium oxide (m- HfO_2), and a second site related to the oxygen vacancies and defects in samples crystalline structure. Moreover, PAC measurements performed with the doped HfO_2 samples revealed that probe nuclei occupy a third site related to the presence of the dopant. PAC measurements for HfSiO_4 samples indicate the temperature of the silicon diffusion around 700 °C, and for the iron doped sample show the influence of iron atoms in the compound nucleation, which is 30 % higher when comparing to pure HfSiO_4 . For the thin film samples PAC results indicate the presence of surface defects, confirmed by the occurrence of a third site during a 200 –

900 °C annealing made during the measurement. This site has also been noted after a room temperature measurement after annealing.

Key words: Nanostructured HfO_2 , Perturbed angular correlation, Sol – Gel, HfSiO_4 .

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Objetivo.....	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1	Óxido de háfnio.....	4
2.2	Óxido de háfnio na estrutura ortossilicato	5
2.3	Sol Gel	6
2.3.1	Géis coloidais	8
2.3.2	Géis poliméricos	8
2.3.3	Materiais nanoestruturados por sol gel	11
3	INTERAÇÕES HIPERFINAS	14
3.1	Interação elétrica.....	14
4	CORREÇÃO ANGULAR $\gamma - \gamma$	19
4.1	Correção angular $\gamma - \gamma$ perturbada.....	21
5	MATERIAIS E MÉTODOS	24
5.2	Compostos nanoestruturados de HfO_2	25
5.3	Ortossilicato de Hf.....	26
5.4	Filmes finos de HfO_2	27
5.5.1	Difração de raios – X (DRX)	29
5.5.2	Perfilometria	30
5.5.3	Microscopia eletrônica de varredura - MEV	30
5.5.4	Microscopia eletrônica de transmissão - MET	31

5.6 Núcleo de prova	32
5.7 Arranjo experimental CAP	33
5.7.1 Tratamento dos espectros CAP.....	35
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
6.1 Compostos nanoestruturados de HfO ₂ puro e dopados com 5% e 10% de Si, Fe, Y e La	38
6.2 Háfio (Hf) na estrutura de ortosilicato	66
6.3 Filmes finos de HfO ₂	79
7 DISCUSSÃO.....	90
7.1... Compostos nanoestruturados de HfO ₂ puro e dopados com 5% e 10% de Si, Fe, Y e La.	90
8 CONCLUSÕES.....	96
9 REFERENCIAS	99

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estrutura cristalina do HfO ₂ na forma de monoclínica (a), tetragonal (b) e cúbica (c). As esferas maiores (cinzas) representam os átomos de háfnio e as esferas menores (vermelhas) são os átomos de oxigênios.....	4
Figura 2.2 – Estrutura cristalina do HfO ₂ na forma de ortosilicato. As esferas maiores (cinzas) representam os átomos de háfnio, as esferas menores (vermelhas) são os átomos de oxigênios e as esferas azuis são os átomos de silício.	5
Figura 2.3 – Gelatinização dos géis coloidais e poliméricos.	8
Figura 2.4 – Representação esquemática da passagem de um sol para o gel.	10
Figura 2.5- Processo de produção de materiais nanoestruturados pelo método sol gel.....	11
Figura 2.6 - Representação simplificada para produção de filmes finos pela técnica “dip coating”.....	12
Figura 2.7 - Representação simplificada para produção de filmes finos pela técnica “spin coating”.....	12
Figura 3. 1 - Esquema de decaimento $\gamma - \gamma$ com o desdobramento do nível intermediário de spin 5/2 devido ao gradiente de campo elétrico (GCE).....	17
Figura 4. 1 - Esquema de cascata $\gamma - \gamma$ com características dos níveis de radiações envolvidas.....	19
Figura 4. 2 – Diagrama simplificado de uma experiência para medir correlação angular gama-gama direcional.....	20
Figura 5. 1 – Diagrama de preparação das amostras de compostos nanoestruturados de HfO ₂ pura ou dopadas.....	26
Figura 5. 2 – Diagrama de preparação de amostras HfO ₂ na forma de nanopartículas pura ou dopadas.....	28
Figura 5. 3 – Diagrama de preparação do decaimento do ¹⁸¹ Hf.....	33
Figura 5. 4 – Espectrômetro com quatro detectores de BaF ₂ (a) e o forno de medidas acoplado ao sistema CAP do laboratório de LIH-IPEN.	34
Figura 6.1 - Difrátogramas dos compostos nanoestruturados do HfO ₂ puro e dopados com 5% de Si, Fe, Y e La.	39

Figura 6.2 - Difratogramas dos compostos nanoestruturados do HfO_2 puro e dopados com 10% de Si, Fe, Y e La.....	40
Figura 6.3 - Intensidade normalizada do maior pico de difração do HfO_2 dopado com 5% de Si, Fe, Y e La.....	42
Figura 6.4 - Intensidade normalizada do maior pico de difração do HfO_2 dopado com 10% de Si, Fe, Y e La.....	43
Figura 6.5 - Relação dos raios atômicos em função dos volumes das células de HfO_2 dopadas com 5% de Si, Y, Fe e La.....	44
Figura 6. 6 - Relação dos raios atômicos em função dos volumes das células de HfO_2 dopadas com 10% de Si, Y e Fe.....	44
Figura 6.7 - Imagem de MEV dos grãos da amostra HfO_2 pura. EBSD (“Electron BackScatter Diffraction”.....	45
Figura 6.8 - Imagem de MEV com o auxílio da técnica BSE com distribuição atômica do Hf.....	46
Figura 6.9 - Imagens de MEV para as amostras nanoparticulados de HfO_2 dopadas com 5% Si (a), 5% Fe (b), 5% Y (c) e 5% La (d).....	47
Figura 6.10 - Imagem de MEV para as amostras nanoparticulados de HfO_2 dopadas com 10% Si (a), 10% Fe (b), 10% Y e 10% La.....	48
Figura 6.11 - Imagem do resultado de EDS para as amostras nanoparticulados de HfO_2 pura (a) e dopada com 5% La (b).	49
Figura 6.12 - Imagem de MET das partículas de HfO_2 pura (a) e o histograma da distribuição do diâmetro médio das partículas semiesféricas (b).	50
Figura 6.13 - Imagens de MET das partículas de HfO_2 dopadas com 5% Si (a), 5%Fe (b), 5% Y (c) e 5% La (d).....	51
Figura 6.14- Imagens de MET das partículas de HfO_2 dopadas com 10% Si (a), 10%Fe (b), 10% Y (c) e 10% La (d).....	52
Figura 6.15 - Espectro CAP para as medidas da estrutura nanoparticulados de HfO_2 puro (a) em uma faixa de temperatura de 200 – 900 °C e os parâmetros hiperfinos (b).	54
Figura 6.16 - Espectro CAP para as medidas da estrutura nanoparticulado de HfO_2 dopado com 5% Si em uma faixa de temperatura de 200 – 900 °C e os parâmetros hiperfinos.....	57

Figura 6.17- Espectro CAP para as medidas da estrutura nanoparticulado de HfO_2 dopado com 5% Fe em uma faixa de temperatura de 200 – 900 °C e os parâmetros hiperfinos.	58
Figura 6.18- Espectro CAP para as medidas da estrutura nanoparticulado de HfO_2 dopado com 5% Y em uma faixa de temperatura de 200 – 900 °C e os parâmetros hiperfinos.	59
Figura 6.19- Espectro CAP para as medidas da estrutura nanoparticulado de HfO_2 dopado com 5% La em uma faixa de temperatura de 200 – 900 °C e os parâmetros hiperfinos.	60
Figura 6.20- Espectro CAP para as medidas da estrutura nanoparticulado de HfO_2 dopado com 10% Si em uma faixa de temperatura de 200 – 900 °C e os parâmetros hiperfinos.	62
Figura 6.21- Espectro CAP para as medidas da estrutura nanoparticulado de HfO_2 dopado com 10% Fe em uma faixa de temperatura de 200 – 900 °C e os parâmetros hiperfinos. ...	63
Figura 6.22- Espectro CAP para as medidas da estrutura nanoparticulado de HfO_2 dopado com 10% Y em uma faixa de temperatura de 200 – 900 °C e os parâmetros hiperfinos.	64
Figura 6.23- Espectro CAP para as medidas da estrutura nanoparticulado de HfO_2 dopado com 10% La em uma faixa de temperatura de 200 – 900 °C e os parâmetros hiperfinos.	65
Figura 6.24 - Difração de Raios-X do HfO_2 puro.	66
Figura 6.25 - Difractogramas do óxido de háfnio monoclinico (m-HfO_2) para a estrutura ortosilicato do háfnio (t-HfSiO_4)	68
Figura 6.26 – Espectro CAP (a) em diferentes temperaturas com do háfnio monoclinico (m-HfO_2) para a estrutura ortosilicato do háfnio (t-HfSiO_4). Os parâmetros hiperfinos (b) referentes ao ajuste dos espectros CAP.	70
Figura 6.27 - Difractogramas do óxido de háfnio dopado com ferro (Fe-HfO_2) e o háfnio na estrutura ortosilicato dopado com ferro (Fe-HfSiO_4).	72
Figura 6.28 – Resultado do MEV para a amostra de Fe-HfO_2	73
Figura 6.29 - Resultado das imagens de MEV pela técnica de BSE da amostra de Fe-HfO_2 exibe a dispersão dos átomos de Hf e Fe.	74
Figura 6.30 - Resultado da imagem de MEV da amostra de Fe-HfSiO_4 pós-tratamento térmico de 900 °C.	74
Figura 6.31 – Resultado das imagens de MEV pela técnica de BSE da amostra de Fe-HfSiO_4	75
Figura 6.32 - Resultado de MET das partículas de Fe-HfO_2 e o histograma de distribuição média do tamanho das partículas.	76

Figura 6.33 - Resultado de MET das partículas de Fe-HfSiO ₄ . O histograma de distribuição média do tamanho das partículas calculado com três figuras de resultados de Fe-HfSiO ₄ .	76
Figura 6.34 – Espectro CAP (a) em diferentes temperaturas com do háfnio dopado com ferro (Fe-HfO ₂) para a estrutura ortosilicato do háfnio (Fe-HfSiO ₄). Os parâmetros hiperfinos (b) referentes ao ajuste dos espectros CAP.	78
Figura 6.35 – Difrátograma de raios X da amostra de filme fino f1-HfO ₂ , após calcinação com identificação dos pico da estrutura monoclinica do óxido de háfnio (m-HfO ₂).	79
Figura 6.36 – Espectro CAP (a) para a amostra de filme f1-HfO ₂ após tratamentos térmicos. Os parâmetros hiperfinos (b) referentes ao ajuste dos espectros CAP.	81
Figura 6.37 – Difrátogramas de raios X da amostra de filme fino f2-HfO ₂ após calcinação de 550 °C e após tratamento térmico de 1200 °C com identificação dos pico na estrutura monoclinica (m-HfO ₂).	82
Figura 6.38 – Foto com o resultado do MEV indicando a espessura do filme e a aderência com um corte vertical.	83
Figura 6.39 – Gráfico de EDS do háfnio e silício e a figura (a) da região utilizada (b) para a medida.	84
Figura 6.40 – Resultado da dispersão dos núcleos de Hf sobre o substrato de silício pela técnica de EDS.....	85
Figura 6.41 – Espectro CAP (a) para a amostra de filme f2-HfO ₂ após tratamentos térmicos de 200 – 1200 °C. Os parâmetros hiperfinos (b) referentes ao ajuste dos espectros CAP .	86
Figura 6.42 – Difrátograma de raios X da amostra de filme fino f3-HfO ₂ , pós calcinação, com identificação dos pico da estrutura monoclinica do óxido de háfnio (m-HfO ₂).	87
Figura 6.43 – Espectro CAP (a) para a amostra de filme f3-HfO ₂ após tratamentos térmicos de 200– 900 °C. Os parâmetros hiperfinos (b) referentes ao ajuste dos espectros CAP.	89
Figura 7.1 - Percentual da estrutura monoclinica em função da dopagem e da temperatura.	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 – Algumas propriedades físicas dos materiais HfO_2 , SiO_2 e HfSiO_4 [26]	6
Tabela 5. 1 - Variação dos parâmetros para produção da solução precursora, velocidade de rotação do substrato, tempo de rotação e tempo do tratamento térmico para evaporação do material orgânico.	29
Tabela 6. 1 - Parâmetros de rede para HfO_2 dopado com 5% de Si, Fe, Y e La.	41
Tabela 6. 2 - Parâmetros de rede e volume para HfO_2 dopado com 10% de Si, Fe e Y.	41
Tabela 6. 3 - Parâmetros de rede e volume para HfO_2 puro pelo método sol gel e o literário	67
Tabela 6. 4 - Parâmetros de rede para Fe- HfO_2 e do Fe- HfSiO_4 , obtidos pela análise de Rietveld [74,76].	72
Tabela 7. 1 – Percentual da formação do hf na estrutura ortosilicato a 900 °C.	92
Tabela 7. 2 – Percentual da formação da estrutura do m- HfO_2	95

1 INTRODUÇÃO

A ciência dos materiais nanoestruturados é considerada uma das áreas que vem se destacando para a inovação de diferentes campos do conhecimento, com muitas aplicações nas áreas tecnológicas, medicas e de meio ambiente [1-3].

Na área da tecnologia pode-se destacar a microeletrônica, com a miniaturização das dimensões dos transistores que compõem um circuito integrado, com isso a quantidade de transistores pode dobrar dentro de um chip, tornando os equipamentos eletrônicos com maior poder de processamento [4]. No entanto, elementos que são utilizados para composição dos transistores como o óxido de silício (SiO_2), possuem algumas limitações quando reduzidos a escalas nanométricas. No próprio SiO_2 quando se aproxima de 1,5 nm ocorre o tunelamento dos elétrons e assim o aumento na dispersão de energia, ou fuga de cargas, diminuindo a confiabilidade do equipamento[5]. Com isso, materiais semicondutores que possuem uma constante dielétrica maior que a de SiO_2 podem ser testados e analisados para esses fins. O HfO_2 é um semicondutor com a constante dielétrica (k) no valor de ~ 20 enquanto o SiO_2 é de ~ 3.9 [6-8]. O elemento háfnio (Hf) não se restringe apenas à eletrônica, mas também pode ser utilizado na área médica, estudos estão sendo feitos para tratamento de câncer de pulmão [9] e pesquisas para aplicações no âmbito da óptica [10].

Estes estudos e aplicações são possíveis graças à estabilidade química e física do háfnio. Assim, um estudo sistemático do HfO_2 dopado com outros elementos e na forma de materiais nanoestruturados se torna importante para aprofundamentos teóricos e possíveis aplicações. Para a análise desse material nanoestruturado e dopado é fundamental observar a eficiência da dopagem e a localização que o dopante ocupa na rede cristalina do hospedeiro, no caso o HfO_2 .

Uma técnica adequada para investigação de materiais a nível nanométrico é a espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada (CAP), pois esta técnica fornece informações sobre da rede cristalina no material analisado e a influência do

dopante [11]. Além disto, a técnica extrai os valores de interações hiperfinas do composto analisado, essas informações são obtidas por meio de um núcleo de prova no interior da rede cristalina. No caso do HfO_2 possui uma vantagem, pois o Hf quando irradiado com nêutrons térmicos decai em cascata gama para o tântalo (^{181}Ta) e durante esse decaimento o tempo de meia vida no estado intermediário é suficientemente longo para fornecer as informações dos parâmetros hiperfinos [12]. Entre as informações obtidas, os valores de quadrupolo elétrico (ν_Q) medidos em MHz e o parâmetro de assimetria (η) adimensional, servem para distinguir defeitos na rede cristalina, formação de outras fases e distorções estruturais no material [13,14].

1.1 Objetivo

O objetivo do trabalho é o estudo sistemático a nível nuclear por correlação angular gama gama perturbada, dos efeitos dos dopantes de silício (Si), ferro (Fe), ítrio (Y) e lantânio (La) no óxido de háfnio (HfO_2) em compostos nanoestruturados de HfO_2 . Seguindo a mesma linha, o estudo do Hf na estrutura de ortossilicatos (HfSiO_4) puro e dopado com Fe.

Outro objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de uma metodologia para produção de filmes finos de HfO_2 .

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Óxido de háfnio

O HfO_2 devido às suas propriedades físico-químicas, é objeto de estudos há algumas décadas. O íon Hf^{4+} apresenta a configuração eletrônica de camadas d e f fechadas ($4f^{14}$) e com raio iônico de $0,83 \text{ \AA}$, e para formação do óxido o íon incorpora-se ao oxigênio O^{2-} que também apresenta configuração eletrônica de camada fechada, com isso foram as possíveis estruturas do HfO_2 [6].

Em condições normais de temperatura e pressão o composto HfO_2 apresenta a estrutura a monoclinica (m- HfO_2) com grupo espacial $\text{P}12_1$. Além disso, o composto pode apresentar duas outras estruturas, a tetragonal (t- HfO_2) com grupo espacial $\text{P}4_2/\text{nmc}$ e a cúbica (c- HfO_2) com grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$. [6,15]. A figura 2.1 mostra as células unitárias nas três estruturas cristalinas citadas [6].

Figura 2.1 - Estrutura cristalina do HfO_2 na forma de monoclinica (a), tetragonal (b) e cúbica (c). As esferas maiores (cinzas) representam os átomos de háfnio e as esferas menores (vermelhas) são os átomos de oxigênios.

Fonte: autor da tese

A formação das estruturas cristalográficas tetragonais ou cúbicas, provenientes das estruturas monoclinicas podem ser obtidas por intermédio de tratamentos térmicos, dopagem ou mudança de pressão.

Por meio de procedimentos térmicos, a estrutura m-HfO₂ se transforma para t-HfO₂ a um tratamento térmico em torno de 1726 °C e para transição c-HfO₂ essa temperatura é por volta de 2600 °C [6]. Quando a transição estrutural é por intermédio de dopantes pode-se destacar Neumayer [16] que em seu trabalho utiliza o silício (Si) para obter a estrutura t-HfO₂ e Losovyj [17] que com cério (Ce) chega à estrutura c-HfO₂. Estas transições estruturais também podem ser obtidas por diferentes pressões, como visto no trabalho de Mandal [18] que apresenta a transição estrutural m-HfO₂ para c-HfO₂ a uma aplicação de pressão de 5.6 GPa. Yamamoto [19] reitera que o HfO₂ dopado com lantânio (La) aumenta a temperatura de cristalização de filmes finos depositados em substratos de silício. Por fim, Wang [6] reforça por cálculos o efeito da dopagem para transição de fases do m-HfO₂.

2.2 Óxido de háfnio na estrutura ortossilicato

Como foi apresentado anteriormente podem ocorrer transições de fases no HfO₂. Porém o háfnio também pode ser encontrado na família dos ortossilicatos (Hf_xSi_yO_z) com estrutura tetragonal do grupo espacial I41/amd e valor da constante dielétrica (k) de ~13 [20]. A formação do HfSiO₄ implica em uma mistura estequiométrica dos óxidos precursores HfO₂ e SiO₂ e um tratamento térmico entre 1400 -1500 °C [21].

Figura 2.2 – Estrutura cristalina do HfO₂ na forma de ortossilicato. As esferas maiores (cinzas) representam os átomos de háfnio, as esferas menores (vermelhas) são os átomos de oxigênio e as esferas azuis são os átomos de silício.

Fonte: autor da tese

O silicato de Hf pode ser utilizado como revestimentos para contenção ou matriz de armazenamento de rejeitos radioativos [22]. Na área da tecnologia pode ser aplicado em transistores na forma de filmes finos orgânicos e poliméricos [23] e como catalisador em células combustíveis [24,25]. A tabela 2.1 apresenta algumas características físicas dos materiais HfO_2 , SiO_2 e HfSiO_4 para efeito de comparação.

Tabela 2. 1 – Algumas propriedades físicas dos materiais HfO_2 , SiO_2 e HfSiO_4 [26]

Material	Constante dielétrica (k)	Gap Eg (eV)	Ponto de fusão °C	Densidade (kg/m³)
SiO_2	3.9	8.9	1830	2650
HfO_2	25	5.8	2774	9680
HfSiO_4	11	6.5	2758	7000

Fonte: autor da tese.

Como foi apresentado, o óxido de háfnio (HfO_2) e o silicato de háfnio ($\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$) possui um amplo potencial para variadas aplicações, sendo assim a produção desses elementos por uma metodologia confiável é de grande necessidade. De modo que, o estudo de compostos nanoestruturados do HfO_2 e $\text{Hf}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ deste trabalho é de vital importância, por isso o aperfeiçoamento da metodologia sol gel deve corresponder a obtenção das estruturas desejadas.

2.3 Sol Gel

O uso do método sol gel teve início por volta de 1846, em que Ebelmem sintetizou o primeiro metal alcóxido a partir de SiCl_4 e álcool, este ficou conhecido como Tetraetil Ortosilicato (TEOS) [27]. Ebelmem observou que esta mistura, forma uma solução gelatinosa quando exposta à atmosfera, isto ocorre devido à reação de hidrólise provocada pela água presente na atmosfera.

Sofisticando a sintetização anterior, Graham em 1864 mostrou que a água presente na formação dos géis de sílica poderia ser trocada por solventes orgânicos, com isso favorecendo a formação de uma rede sólida com poros comunicantes, logo podendo formar

fibras e lentes monolíticas. O longo período de secagem para o gel, no entanto, afastou o interesse tecnológico [27]. Apenas em 1932, Kistler desenvolveu o processo de secagem supercrítica para a preparação de aerogéis, com isso demonstrando que o gel é formado por um esqueleto sólido. No ano de 1939, Geffcken observou que os alcóxidos poderiam ser utilizados para a preparação de filmes de óxidos, com isso a empresa alemã Schott Glaswerke utilizou esses filmes em escala industrial. Essas camadas delgadas de óxidos forneceram propriedades ópticas capazes de alterar a refletância (fator de reflexão) e transmitância dos substratos sobre os quais os óxidos foram formados [27,28].

A metodologia sol gel também foi aplicada na área nuclear no fim da década de 50, quando as pesquisas avançaram e foram desenvolvidas pequenas esferas de óxido radiativo para serem usadas nas células de combustível dos reatores nucleares. Os Estados Unidos, Holanda e Itália se destacaram com pesquisas que podem gerar materiais a temperaturas relativamente baixas com controle da morfologia para o campo de combustível nuclear [29,30].

Ainda nos anos 1950, reconheceram o potencial do processo para sintetizar um grande número de cerâmicas à base de óxidos envolvendo os elementos químicos Al, Si, Ti e Zr. [31,32]. Mas foi apenas na década de 80 que as pesquisas sobre o processo sol gel tiveram um crescimento exponencial em diversas áreas como: biologia, óptica, eletrônica entre outros [27].

Desde então, o método sol gel se destacou principalmente pela sintetização de materiais a baixas temperaturas em relação, por exemplo, à sintetização de materiais pelo método de reação de estados sólidos.

O termo *sol* é caracterizado pela dispersão das partículas coloidais com diâmetros da ordem de 1-100 nm em um meio líquido. Já o termo *gel* é proveniente da alta conectividade das partículas coloidais, que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios até a formação de um gel; isto pode se dar por dois sistemas de formação, gel polimérico ou gel coloidal [33]. Na figura 2.3 é apresentada de uma maneira simplificada a formação das cadeias ramificadas por géis coloidais e os géis poliméricos [33 -35].

Figura 2.3 – Gelatinização dos géis coloidais e poliméricos.

Fonte: Castro (2000), [34].

2.3.1 Géis coloidais

Primeiramente o processo ocorre pela polimerização do monômero, formando um sistema com a dispersão das partículas coloidais conhecidas como “sol”. Depois, essas partículas se aglutinam formando cadeias ramificadas tridimensionais, dando origem a regiões de microgel. Com o aumento das regiões de micro gel, o sistema apresenta um comportamento elástico e viscoso, atingindo então o ponto de gel. E, por fim, as regiões crescem associadamente, resultando em uma rede que abrange todo o volume do sistema [33,35].

2.3.2 Géis poliméricos

Esse processo envolve a utilização de alcóxido metálico, por exemplo, a reação de um TEOS $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ com água e para a formação do gel envolve uma série de reações químicas, primeiramente a hidrólise, seguida de uma condensação[35].

A hidrólise se baseia no mecanismo de substituição nucleofílica, no caso envolve a quebra da molécula do alcóxido com adição de uma molécula de água. Nessa reação a molécula de água é quebrada em íons de hidrogênio (H^+) e hidroxila (OH^-), os quais se ligam com as duas moléculas resultantes da quebra do alcóxido. Como pode ser

acompanhado na reação (2.1) o hidrogênio se liga ao alcóxi (-OR), sendo R um composto de carbono e hidrogênio, resultando na eliminação de um álcool (ROH).

Logo após a hidrólise, ocorre o processo de condensação que tem como produto final a formação de ligações de oxigênio entre os centros metálicos, provenientes das moléculas do alcóxido.

As moléculas de $(M - OH)$, sendo $M = (OR)_3Si$ fazem uma adição nucleófila do oxigênio com o centro metálico das outras moléculas $(M - OH)$ ou $(M - OR)$, gerando o produto final $(Si - O - Si)$ logo após a eliminação dos grupos de saída (H_2O) ou (ROH) - isto é descrito nas equações 2.2 e 2.3.

Para a formação final das ligações $Si - O - Si$, as reações envolvidas de hidrólise e condensação possuem velocidades únicas, dado que cada elemento tem uma velocidade específica para as reações. Essas velocidades dependem da eletronegatividade do átomo do metal que compõe o grupo alcóxido, além da própria molécula de alcóxido e algum tipo de solvente.

Assim, metais com eletronegatividades baixa sofrem hidrólise mais rápido que os metais com alta eletronegatividade. Por exemplo, o valor da eletronegatividade do titânio (Ti) é cerca de 1,5, enquanto para o silício (Si) é de 1,9. Desta forma, a taxa de hidrólise de $Ti(OEt)_4$ é aproximadamente cinco ordens de grandeza maior que a de $Si(OEt)_4$. Portanto, o tempo de gelificação de alcóxidos de titânio é da ordem de minutos, enquanto que para os de silício é da ordem de dias [35,36].

Logo, a sintetização de dois elementos distintos para a mesma amostra não correspondia à expectativa para o método, pois desta maneira produzia géis poliméricos com segregação de fase e sem homogeneidade.

A solução veio em 1967 com Pechini, pois ele relata em seu trabalho uma síntese de dois metais distintos, onde não houve segregação de fase e verificou-se uma boa homogeneidade na formação do gel. Para esse novo processo do sol gel, ele utilizou um ácido carboxílico como agente quelante e álcool [37].

O aprimoramento do método consiste na quelação dos metais distintos; esse processo se dá por via do uso de um aditivo orgânico (ureia, ácido acético, ácido cítrico entre outros) juntamente com os íons metálicos, produzindo complexos hidrossolúveis. Em seguida, a poliesterificação desses complexos é causada pela presença de um grupo alcoólico, que resulta em uma rede rígida de um polímero orgânico [38,39]. O resultado final apresenta a conservação da estequiometria dos metais utilizados. Em resumo, Kakihana apresentou de maneira simplificada a sintetização de dois metais distintos para o método Pechini, denominado método dos precursores poliméricos (MPP); esse processo está representado na figura 2.4 [40].

Figura 2.4 – Representação esquemática da passagem de um sol para o gel.

Fonte: Galderan (2007), [39]

Sendo assim, o método sol gel é apropriado para aplicações tecnológicas, pois tem sido possível a obtenção de produtos cujas propriedades mecânicas, ópticas, térmicas e outras, permitem sua utilização em diferentes segmentos.

2.3.3 Materiais nanoestruturados por sol gel

A formação do polímero via sol gel possibilita a síntese de óxidos com multicomponentes. Este método permite a produção de filmes finos e nanopartículas (NPs), como pode ser visto na figura 2.5.

Figura 2.5- Processo de produção de materiais nanoestruturados pelo método sol gel.

Fonte: autor da tese.

As nanopartículas podem ser obtidas após o aquecimento do gel em aproximadamente 550 °C, fase conhecida como pirólise, em que a matéria orgânica entra em combustão e provoca a ruptura do polímero e a obtenção da fase desejada. Estas partículas não são dispersas e formam um aglomerado. Além de não possuírem uma única forma o diâmetro médio pode variar de 5 nm a 60 nm [41].

Os filmes finos são películas formadas por camadas atômicas com espessura de até 1 µm sobre um determinado substrato. O exemplo mais comum são películas aplicadas em um substrato de vidro para formação de espelhos. Os filmes finos são muito utilizados em diversas áreas como na energia, com células fotovoltaicas, na indústria com cobertura de lentes e ferramentas e na tecnologia eletrônica com semicondutores. Os estudos sobre filmes finos iniciaram-se por volta de 1920, mas foi apenas nos últimos 40 anos, particularmente no contexto de dispositivos semicondutores, que os processos baseado na tecnologia de filmes finos apresentaram um aumento [42,43]. O método sol gel permite o crescimento de filmes sobre um substrato por duas técnicas, “dip coating” e “spin coating”.

A técnica “dip coating” é feita por imersão do substrato no líquido precursor. No caso, o substrato é retirado da imersão a uma taxa constante e isso determina a espessura do filme; essa técnica está representada de um modo simplificado na figura 2.6.

Figura 2.6 - Representação simplificada para produção de filmes finos pela técnica “dip coating”.

Fonte: autor da tese.

A técnica por “spin coating” se iniciou com Emslie, Bonner e Peck em 1958 [44] que verificaram ser possível a formação de filmes sólidos por meio de gotejamento sobre um substrato e sua posterior rotação. Como mostrado na figura 2.7, no gotejamento de uma solução polimérica sobre a superfície do substrato o mesmo sofre uma rotação em que toda a solução sofre uma aceleração centrífuga de modo que se espalhe por todo o substrato.

Figura 2.7 - Representação simplificada para produção de filmes finos pela técnica “spin coating”.

Fonte: autor da tese.

A principal vantagem da técnica spin coating em relação a outros tipos de deposição de filmes finos é a simplicidade do uso, sem necessidade de alto vácuo ou alta tensão. Outro tipo de vantagem é a produção de filmes finos por solução precursora dopada, onde além do baixo custo, também existe o controle da reprodutibilidade a partir do momento em que são estabelecidos solução precursora, tempo, velocidade e aceleração aplicadas ao substrato [45].

Uma desvantagem desse processo é o desperdício de material durante a rotação devido à força centrífuga, fazendo com que parte do fluído seja expelido radialmente. Esse desperdício pode ser corrigido minimizando o volume da solução depositada no substrato, mas ainda assim existe a perda. Outro ponto é a inviabilidade de produção de arranjos ordenados das moléculas sobre o substrato, produzindo filmes sem uniformidade e sem homogeneidade [45,46]

Os aspectos químicos e físicos do processo sol gel são conhecidos. Neste caso, o entendimento de fenômenos que ocorre a nível em escala atômica e pontual é fundamental para a compreensão dos materiais nanoparticulados.

3 INTERAÇÕES HIPERFINAS

O acoplamento dos multipolos nucleares a componentes externos ao núcleo causa uma quebra de degenerescências nos níveis de energia nuclear, e a esse acoplamento dá-se o nome de interação hiperfina. Explicitamente, os multipolos são os momentos de quadrupolo elétrico e dipolo magnético, e os componentes externos estão associados ao gradiente de campo elétrico e magnético, provenientes de íons e elétrons em movimento [47,48]. A Hamiltoniana de interações hiperfinas (H_{Hf}) pode ser descrita como indicado na equação 3.1 [49].

$$H_{Hf} = H_{el} + H_{mag} \quad (3.1)$$

Função da interação elétrica (H_{el}).

Função de interação magnética (H_{mag}).

Neste trabalho será dada ênfase às interações elétricas, enquanto as descrições completas, incluindo interações de natureza magnética, podem ser encontradas nas referencias [47,50].

3.1 Interação elétrica

A interação hiperfina elétrica é a interação entre o momento de quadrupolo elétrico nuclear (Q) e o gradiente de campo elétrico (GCE) devido à distribuição de cargas ao redor do núcleo. Assim, para determinar o GCE inicia-se com expressão 3.2 que representa a energia eletrostática da distribuição nuclear de cargas $\rho(r)$ em um potencial elétrico $\phi(r)$ [51].

$$E_{el} = \int \rho(r) \phi(r) dr \quad (3.2)$$

Expandindo a equação 3.2 em uma série de Taylor ao redor de $r=0$, vamos nos restringir aos três primeiros termos, $E_{el} = E_0 + E_1 + E_2 + \dots$

O primeiro termo E_0 corresponde à energia Coulombiana de um núcleo pontual de carga Ze ; como a distribuição de cargas no núcleo pode ser escrita $\int \rho(r) dr = Ze$, a contribuição para a energia devido ao potencial da rede cristalina é $E_0 = \phi_0 \int \rho(r) dr = \phi_0 Ze$ e tem sempre o mesmo valor para qualquer isótopo do elemento.

O segundo termo (E_1) da série de Taylor representa uma interação dipolar elétrica entre o campo elétrico e o momento de dipolo elétrico nuclear. Em razão da paridade ímpar do integrando o valor do segundo termo é zero.

Por fim, o terceiro termo (E_2) fornece umas das componentes que representa o quadrupolo elétrico ($E_{2,2} = \frac{e}{6} \sum_{\alpha=1}^3 V_{\alpha\alpha} Q_{\alpha\alpha}$), que será discutido na próxima secção.

3.2 Gradiente de Campo Elétrico (GCE)

O GCE depende basicamente da simetria de distribuição das cargas eletrônicas ao redor do núcleo. Esse fenômeno foi observado experimentalmente nos anos de 1950 – 1960 [51], com os cálculos teóricos apresentados por Friedel (1958) [53] e Kohn e Vosk 1960 [54]. Nesta mesma década a técnica de RMN apresentou-se insuficiente para o estudo do GCE em alguns metais e viu-se que a técnica de correlação angular era mais adequada [55].

O gradiente de campo elétrico pode ser representado pela segunda derivada espacial do potencial eletrostático do sólido φ , $V_{xixj} = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x_i \partial x_j} \right)$ considerando $xi = x, y, z$. Assim, pode ser descrito por uma matriz com nove componentes, e esta reduzida a três elementos da diagonal. Logo, o tensor GCE é representado pelas componentes diagonalizadas V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} , que não são independentes, pois obedecem às equações de Laplace $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$.

O GCE pode ser finalmente definido por dois parâmetros; a componente V_{zz} , que representa a maior intensidade do tensor GCE, e o parâmetro de assimetria (η), que fornece o desvio do GCE em relação à simetria axial e é dado pela expressão 3.3:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (3.3)$$

Por convenção, $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$, o que faz com que o parâmetro de assimetria assumia valores $0 \leq \eta \leq 1$. Isso significa que para $\eta = 0$ o tensor GCE é axialmente simétrico em torno do eixo z e para $\eta = 1$ a distorção da rede cristalina é máxima, com $V_{xx} = 2V_{yy}$ e $V_{yy} = V_{zz}$.

Assim, a interação hiperfina elétrica pode ser descrita em função do GCE (V_{zz}) e do parâmetro de assimetria (η), como demonstrado na equação 3.4 [56].

$$H_{el} = \frac{eQV_{zz}}{4(2I - 1)} \left[3I_z^2 - I(I + 1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (3.4)$$

Onde I_z , I_+ , I_- são operadores do momento angular do núcleo.

No caso, em que o parâmetro de assimetria tem valor igual a zero, os autovalores da Halmitoniana da equação 3.4 resultam em energia e estão descritos na equação 3.5:

$$E_m = [3m^2 - I(I + 1)] \frac{eQV_{zz}}{4(2I - 1)} \quad (3.5)$$

A diferença energética entre os níveis é dada por:

$$\Delta E_m = \omega \hbar = \frac{3eQV_{zz}}{4(2I - 1)} |m^2 - m'^2| \quad (3.6)$$

A equação 3.6 pode ser abreviada como representado na equação 3.7, mostrando que a diferença energética fornece o valor da frequência quadrupolar de cada transição.

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4(2I - 1)\hbar} \quad (3.7)$$

Assim, pode-se definir a o valor mínimo da frequência de transição entre os subníveis m .

$$\omega_0 = \frac{3eQV_{zz}}{4(2I - 1)\hbar} \rightarrow \text{Para } I \text{ inteiro} \quad (3.8)$$

$$\omega_0 = \frac{6eQV_{zz}}{4(2I - 1)\hbar} \rightarrow \text{Para } I \text{ semi-inteiro} \quad (3.9)$$

Como as frequências são múltiplos inteiros da frequência mínima, então as frequências de transição podem ser dadas por $\omega_1 = \omega_0$, $\omega_2 = 2\omega_0$ e $\omega_3 = 3\omega_0$. A figura 3.1 mostra o decaimento gama-gama, como o desdobramento do nível intermediário e as frequências de transição.

Figura 3. 1 - Esquema de decaimento $\gamma - \gamma$ com o desdobramento do nível intermediário de spin 5/2 devido ao gradiente de campo elétrico (GCE).

Fonte: Saitovitch, [57].

Agora, para o caso em que o parâmetro de assimetria apresenta valor maior que zero a frequência de transição é dada pelas funções:

$$\omega_1 = 2\sqrt{3} \alpha \omega_Q \sin\left(\frac{1}{3} \arccos\beta\right) \quad (3.10)$$

$$\omega_2 = 2\sqrt{3} \alpha \omega_Q \sin\left(\frac{\pi}{3} \arccos\beta\right) \quad (3.11)$$

$$\omega_3 = 2\sqrt{3} \alpha \omega_Q \sin\left[\frac{1}{3} (\pi + \arccos\beta)\right] \quad (3.12)$$

Sendo, $\alpha = \sqrt{\frac{28(3+\eta^2)}{3}}$ e $\beta = \frac{80(1-\eta^2)}{\alpha^3}$ relacionados com o parâmetro de assimetria.

Assim, a frequência ω_Q pode ser relacionada à interação quadrupolar ν_Q e pode ser escrita em função do gradiente de campo elétrico (GCE) mostrado na equação 3.13.

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (3.13)$$

Por fim, conhecendo o momento de quadrupolo nuclear (Q) podemos determinar o GCE (V_{zz}) atuante no sítio do núcleo [12,58].

4 CORREÇÃO ANGULAR $\gamma - \gamma$

A teoria de correlação angular explica a dependência angular existente entre as emissões nucleares (γ, β, δ). A correlação angular parte da conservação do momento angular e da paridade do núcleo, nos processos de transições eletromagnéticas [59]. No caso específico da correlação angular γ - γ , o princípio básico consiste no fato de que, para fótons oriundos de um mesmo núcleo radioativo, existe uma dependência do ângulo θ entre o eixo de spin nuclear e a direção de emissão da radiação, que pode ser expressa através de uma função probabilidade de emissão ($W(\theta)$).

Assim, um conjunto de núcleos radioativos emitem suas radiações isotropicamente, ou seja, os spins dos núcleos estão aleatoriamente dispostos no espaço, portanto, a probabilidade de emissão de um fóton é a mesma em qualquer direção. Deste modo, para observar a anisotropia da emissão, é necessário que esses núcleos tenham um padrão de alinhamento, isto é, que os spins estejam orientados em uma direção preferencial.

Para isso, se tornam necessários artifícios que possibilitem a escolha do conjunto de núcleos com uma mesma orientação de emissão.

Um artifício é a escolha de um núcleo cujo decaimento ocorra em duas etapas, como mostrado na figura 4.1. Nesse caso, o núcleo decai de um estado inicial com energia, spin e paridade bem definidos (E_i, I_i, π_i) para um estado final (E_f, I_f, π_f), passando por um estado intermediário (E, I, π); neste decaimento são emitidas duas radiações γ , cada carregando uma dada quantidade de momento angular (L_i) [59].

Figura 4. 1 - Esquema de cascata $\gamma - \gamma$ com características dos níveis de radiações envolvidas.

Fonte: Atomic energy review, 1979 [59].

Esta possibilidade de correlação angular foi apresentada em 1940 por Wunworth [60] e reforçada por Hamilton [61]. Esta consiste em fixar a direção para detecção da primeira radiação γ_1 , selecionando um subconjunto de núcleos nos quais os spins estejam na mesma direção. Com isso é apresentado um padrão anisotrópico na detecção de γ_2 desse subconjunto de núcleos. A correlação angular proveniente do decaimento entre γ_1 e γ_2 pode ser representada pela figura 4.2 [59].

Figura 4. 2 – Diagrama simplificado de uma experiência para medir correlação angular gama-gama direcional.

Fonte: autor da tese.

Com o sistema apresentado na figura 4.2 a probabilidade $W(\theta)d\theta$ de detecção da radiação γ_2 na direção do detector “2” proveniente do mesmo decaimento de γ_1 apresenta uma dependência angular. Definindo-se $\vec{K}_1$ e $\vec{K}_2$, respectivamente, como os eixos de simetria dos detectores 1 e 2, formando um ângulo (θ), a função de correlação angular $W(\theta)$ entre γ_1 e γ_2 pode ser descrita pela equação 4.1 [11]

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

onde θ é o ângulo entre $\vec{K}_1$ e $\vec{K}_2$; K é par com $K_{max} = \min(2I, 2L_1, 2L_2)$; A_{kk} são os coeficientes de correlação angular gama-gama; e $P_k(\cos\theta)$ é o polinômio de Legendre de ordem K .

Geralmente a forma mais conveniente de expressar a função correlação é utilizando dois parâmetros A_{22} e A_{44} e normalizando a expressão em relação à A_{00} , por fim representado na equação 4.2.

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

No caso apresentado o núcleo no estado intermediário não sofre perturbação, conhecida como função angular não perturbada.

4.1 Correção angular $\gamma - \gamma$ perturbada

A correlação angular, como foi visto anteriormente, pode acontecer em um núcleo radioativo que decaia por emissão $\gamma - \gamma$, mas quando existe uma perturbação no estado intermediário, isso interfere na orientação de emissão do γ_2 ; este caso é conhecido como, correlação angular $\gamma - \gamma$ perturbada (CAP). Essas perturbações que ocorrem no estado intermediário podem ser causadas por campos extranucleares, como foi apresentado por Frauenfelder no ano de 1951 [63]. Desde então, a CAP é uma das técnicas utilizadas com eficiência para estudos em física do estado sólido possibilitando a análise dos primeiros vizinhos em torno de um núcleo emissor, fornecendo informações sobre os parâmetros hiperfinos do núcleo.

Na prática, os momentos nucleares do núcleo emissor $\gamma - \gamma$, geralmente inserido no interior de um sólido cristalino, interagem com os campos extranucleares gerados pela distribuição de cargas ao seu redor. Para que a interação hiperfina entre o momento nuclear e os campos extranucleares cause um realinhamento perceptível no núcleo enquanto este se encontra no nível intermediário, é necessário que o tempo de meia vida deste estado seja entre 1- 100 ns. .

Essa interação entre o spin do estado intermediário e os campos extranucleares causa uma mudança na direção de emissão de γ_2 , trazendo uma modulação na função de correção angular, que passa a ser perturbada, representada pela equação 4.3 [62].

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

onde G_{kk} é o fator de perturbação que descreve a influência da interação hiperfina na dependência temporal da correção angular. Esse fator depende do tipo de interação, magnética ou elétrica.

No caso da interação magnética, o realinhamento do spin nuclear com o campo local provoca um movimento de precessão do spin ao redor do campo hiperfino magnético. Assim, as transições entre os subníveis, provocada pela interação hiperfina, possuem frequências ω que é definida pela diferença de energia dos subníveis ($\Delta E = \omega \hbar$). Esta frequência ω é conhecida como frequência de Larmor e modifica a função correlação angular por meio do fator de perturbação G_{kk} que pode ser escrita como apresentado na equação 4.4 [64].

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

onde ω_L representa a frequência de Larmor.

Como foi visto, o fator perturbação depende então da diferença de energia entre os estados do nível intermediário. No caso da interação quadrupolar a separação do nível intermediário é dado em subníveis duplamente degenerados, em que as energias dependem do parâmetro de assimetria η . Então, a modulação da função correlação angular pode variar quando $\eta = 0$ e $\eta > 0$.

Para $\eta = 0$ os autovalores de energia são representados por E_m e a interação quadrupolar elétrica apresentado na equação 4.5, produz uma atenuação dada pelo fator de perturbação.

$$G_{kk}(t) = S_{20} + \sum_{n=1}^3 S_{kn} \cos(\omega_n t) \quad (4.5)$$

Os parâmetros S_{kn} são as amplitudes das frequências ω_n das transições, que dependem diretamente do spin I do estado intermediário. Seus valores são tabelados em função de η . Assim, para o caso de núcleos do estado intermediário que possuem spin $= 1/2$, $\eta = 0$ e $k_{max} = 2$, ocorrem três frequências de transição $\omega_1 = \omega_0$, $\omega_2 = 2\omega_0$ e $\omega_3 = 3\omega_0$, lembrando que a menor frequência de transição entre os subníveis é ω_0 . A equação do fator de perturbação pode ser escrita como 4.6.

$$G_{kk}(t) = S_{20} + S_{21} \cos(\omega_0 t) + S_{22} \cos(2\omega_0 t) + S_{23} \cos(3\omega_0 t) \quad (4.6)$$

No caso de $\eta > 0$ a menor frequência de transição é dada pela equação 3.10 $[\omega_1 = 2\sqrt{3} \alpha \omega_Q \sin(\frac{1}{3} \arccos \beta)]$ em que $\alpha = \sqrt{\frac{28(3+\eta^2)}{3}}$ e $\beta = \frac{80(1-\eta^2)}{\alpha^3}$ contêm os parâmetros de assimetria.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais para confecção das amostras de HfO_2 por três metodologias, todas preparadas no Laboratório de Interações Hiperfinas (LIH) do IPEN.

- Compostos nanoestruturados de HfO_2 puro e dopado com Si, Fe, Y e La em quantidades de 5% e 10%.
- HfO_2 na estrutura de ortosilicato puro e dopado com 20% de Fe.
- Filmes finos de HfO_2 .

5.1 Reagentes, materiais e equipamentos utilizados para preparação das amostras.

- ✓ Háfênio metálico, Hf (99,99% pureza); Sigma-alfa.
- ✓ Cloreto de Háfênio, HfCl_4 (99,9% pureza); Strem Chemicals.
- ✓ Silício metálico, Si (99,99% pureza); Sigma-alfa.
- ✓ Ferro metálico, Fe (99,99% pureza); Sigma-alfa.
- ✓ Ítrio metálico, Y (99,99% pureza); Sigma-alfa.
- ✓ Lantânio metálico, La (99,99% pureza); Aesar.
- ✓ Cloreto de ferro, FeCl_2 (99,99% pureza); Aesar.
- ✓ Ácido cítrico, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (99,5% pureza); (P.A.) Synth.
- ✓ Etilenoglicol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (99% pureza); (P.A.) Synth.
- ✓ Ácido Fluorídrico, HF; (P.A.) Êxodo Científica.
- ✓ Ácido nítrico, HNO_3 ; (P.A.) Êxodo Científica.
- ✓ Ácido sulfúrico, H_2SO_4 ; (P.A.) Êxodo Científica.
- ✓ Ácido clorídrico, HCl; (P.A.) Êxodo Científica.
- ✓ Acetona, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; (P.A.) Êxodo Científica.
- ✓ Álcool isopropílico; $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (P. A) Merck.
- ✓ Hidróxido de amônio, NH_4OH ; (P. A.) Merck.
- ✓ Peróxido de hidrogênio, H_2O_2 ; (P. A.) Êxodo Científica.
- ✓ Tolueno, C_7H_8 ; (P.A) Merck.
- ✓ Água deionizada.

- ✓ Tubo de quartzo (99,9% pureza).
- ✓ Tubo de alumina (99,9% pureza).
- ✓ Grades de MET- Electron Microscopy Sciences – Carbon film.
- ✓ Substrato de silício – University wafers – type: P – oriente: <100>.
- ✓ Chapa quente com agitação magnética marca Fisaton.
- ✓ Ultrassom marca AAEKERSolutions.
- ✓ Spin coating marca Laurell, modelo WS-650MZ-23NPP/A1/AR1.
- ✓ Forno tipo mufla.
- ✓ Balança analítica marca METTLER AT21 comparator.
- ✓ Forno carbolítico.

Após a confecção das amostras estas foram caracterizadas por métodos convencionais como difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão (DRX, MEV e MET) e por correlação angular gama-gama perturbada (CAP).

5.2 Compostos nanoestruturados de HfO_2

As amostras de compostos nanoestruturados de HfO_2 puro e dopadas com concentrações de 5% e 10% de Si, Fe, Y e La foram preparadas pelo método sol-gel.

Preparação da amostra pura

A amostra foi obtida através da simples dissolução do Hf metálico em ácido fluorídrico (HF) e acrescentado em uma solução de ácido cítrico (AC) e água deionizada, em uma proporção de 1:2 mol (metal:AC). A solução de citrato metálico é mantida sob agitação e aquecimento até 60 °C, e ao atingir esta temperatura foi adicionado o etilenoglicol (EG), em uma proporção de 60/40 AC / EG [39,40]. Para uma melhor homogeneização a solução resultante permaneceu sob agitação magnética em temperatura ambiente por 24 horas. Após esse período, manteve-se a agitação da solução e elevou-se a temperatura da chapa quente para ~ 100 °C para formação do gel. O gel resultante foi transferido para um forno tipo mufla e feito um tratamento térmico de 550 °C durante 12

horas, com isso a material orgânico é carbonizado. O pó resultante foi triturado em um almofariz de ágata e reservado em eppendorf.

Preparação das amostras dopadas

A preparação das amostras dopadas segue o mesmo protocolo adotado para preparação da amostra pura. O dopante desejado é acrescido na solução ao mesmo tempo que o Hf dissolvido, como mostrado no esquema a seguir da figura 5.1.

Figura 5. 1 – Diagrama de preparação das amostras de compostos nanoestruturados de HfO₂ pura ou dopadas.

Fonte: autor da tese.

5.3 Ortosilicato de Hf

Para preparar a amostra de háfnio na forma de ortosilicato foi utilizado o mesmo protocolo adotado para preparação da amostra de HfO₂ pura.

Após o fim da calcinação o pó resultante é triturado e inserido em um tubo de quartzo; logo em seguida é feito vácuo por 30 minutos e o tubo é selado. Este tubo vai para um forno e passa por um tratamento térmico de 900 °C por 12 horas [41]. Observa-se que o tubo de quartzo fica branco, pois previamente sua cor é transparente. O pó resultante do interior do tubo é triturado em um almofariz de ágata e reservado em eppendorf.

Para preparar a amostra de háfnio na forma de ortosilicato dopado com 20% de Fe foi utilizado o mesmo protocolo adotado para preparação das amostras de HfO₂ dopadas,

no entanto o ferro utilizado como dopante foi sob a forma de cloreto de ferro dissolvido em água. O restante do procedimento foi o mesmo empregado para produção do Hf na estrutura de ortosilicato.

5.4 Filmes finos de HfO_2

Praticamente nas mesmas condições experimentais foram preparados os filmes finos.

A solução precursora foi obtida primeiramente dissolvendo HfCl_4 em água deionizada, mantendo-se sob agitação até a completa dissolução. Após este procedimento foi acrescido na solução metálica o ácido cítrico, com uma estequiometria de 1:2 (M:AC). A solução resultante permaneceu em agitação e foi aquecida até 60 °C, quando então foi adicionado o etileno glicol em uma proporção de 60/40 AC / EG. A solução polimérica foi mantida em agitação por 24 horas à temperatura ambiente. Logo após esse período a solução polimérica foi aquecida para evaporar o excesso de água formando uma resina viscosa e amarelada. Por fim, a solução precursora permaneceu em agitação à temperatura ambiente.

Simultaneamente ao aquecimento da solução polimérica para evaporação da água é feita a limpeza do substrato de silício que será utilizado para deposição da solução precursora. Primeiramente os substratos foram colocados por 10 minutos em uma solução de H_2SO_4 / H_2O_2 (4:1) aquecida a 80°C. Depois, foram colocados por 10 segundos em solução de $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ (1:10), em temperatura ambiente. Após isso, foram colocados por 10 minutos em solução de NH_4OH / H_2O_2 / H_2O (1:1: 5), aquecida a 80°C. Os substratos foram transferidos para uma solução de HCl / H_2O_2 / H_2O aquecida a 80°C durante 10 minutos. Entre uma solução e outra os substratos foram enxaguados com H_2O deionizada. Depois, foram colocados em um béquer com acetona e levados ao ultra-som por 5 minutos. Após o enxágue, foram colocados em álcool isopropílico por 5 minutos e por fim, foram secos com um jato de nitrogênio [65].

O equipamento de deposição de filmes finos “spin coating” pertencente ao laboratório de interação hiperfinas do IPEN e é apresentado na figura 5.2. Este

equipamento é utilizado para deposição de filmes finos de HfO_2 , em que o substrato é posto no suporte de fixação, logo é ligada a bomba de vácuo para fixação do substrato. No centro do substrato é gotejado a solução precursora com o auxílio de uma pipeta. Após, o confinamento do substrato com a solução precursora, através de um sistema de controle é seleciona a velocidade de rotação e o tempo que o substrato permanece em movimento.

Figura 5. 2 – Diagrama de preparação de amostras HfO_2 na forma de nanopartículas pura ou dopadas.

Os filmes foram produzidos por três modos distintos, descritos na tabela 5.1. Todos os filmes passaram por tratamento térmico após a deposição da solução precursora, para evaporação do material orgânico e fixação do filme no substrato.

Tabela 5. 1 - Variação dos parâmetros para produção da solução precursora, velocidade de rotação do substrato, tempo de rotação e tempo do tratamento térmico para evaporação do material orgânico.

Parâmetros	f1-HfO₂	f2-HfO₂	f3-HfO₂
Tempo de agitação da solução polimérica	4 horas	24 horas	24 horas
Velocidade de rotação	2400 rpm	3000 rpm	2500 rpm
Tempo de rotação	15 segundos	30 segundos	20 segundos
Tempo de tratamento térmico a 550 °C	4 horas	1 hora	2 horas

Fonte: autor da tese.

5.5 Técnicas de caracterização

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

5.5.1 Difração de raios – X (DRX)

Os difratogramas das amostras de nanopartículas foram obtidos pelo equipamento de difração de raios - X pertencente à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, no departamento de Engenharia de Minas e Petróleo (LCT).

Para os filmes f1-HfO₂ e f2-HfO₂ os difratogramas foram obtidos na Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, no departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos - Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI). E para o filme f3-HfO₂ o difratograma foi adquirido no Instituto de Pesquisas Espaciais, no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LABAS).

A técnica de difração de raios-X (DRX) é uma das técnicas de caracterização mais utilizadas, pois tem a capacidade de identificação da estrutura cristalina dos materiais. O resultado do difratograma permite a obtenção dos parâmetros de rede, tamanho médio do cristalito, orientação do cristal e equilíbrio de fases [66]. Na prática a difração de raios-X é um fenômeno de espalhamento da radiação incidente por um plano cristalino. A

interferência construtiva gerada por esse fenômeno ocorre mediante algumas condições básicas, que correspondem à lei de Bragg mostrada na equação 5.1[67].

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (5.1)$$

Assim, os átomos de um cristal devem estar dispostos de maneira ordenada, com os planos cristalográficos distantes d entre si. O feixe com comprimento de onda λ incide no plano cristalográfico formando um ângulo θ , e n é um número.

O difratograma gerado pela difração de raios-X pode ser analisado por programas como GSA [67] ou Rietica [68] que utilizam o método de Rietveld. Este método permite extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos materiais.

5.5.2 Perfilometria

A técnica apresentada foi aplicada em todos os filmes; este equipamento pertence ao departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos - Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI/EPUSP).

A perfilometria é uma técnica para obtenção da topografia de um filme e consequentemente para a determinação de sua espessura. Seu funcionamento consiste no movimento de varredura para obtenção da topografia de um filme, possuindo uma ponta sensível de diamante com diâmetro 12, 5 μm . A sua varredura passa por um degrau até o substrato livre de filme, ao retornar para o filme faz a leitura dessa depressão determinando a espessura do mesmo [69].

5.5.3 Microscopia eletrônica de varredura - MEV

A técnica de caracterização foi realizada no departamento de Engenharia de Minas e Petróleo (LCT/EPUSP), em todas as amostras de NPs e no filme fino f2-HfO₂.

Esta técnica fornece as imagens das amostras em escala microscópica, assim apresenta a morfologia dos grãos. Para isso, o equipamento utiliza um filamento de tungstênio para produzir um feixe de elétrons, que passa por um sistema de lentes e incide sobre a amostra. O resultado dessa interação fornece uma série de radiações, emitidas na

forma de elétrons secundários e retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger entre outros. Essas radiações podem ser coletadas por detectores adaptados e convertidas em sinal de vídeo. Assim, o tipo de radiação que fornece o sinal pode fornecer diversas informações características sobre a amostra como a composição, porosidade, morfologia, topografia da superfície entre outras.

Uma técnica auxiliar ao MEV conhecida EBSD (“Electron BackScatter Diffraction”) utiliza a difração de elétrons retroespalhados e permite a análise cristalográfica do material. O mapeamento é fornecido pela contagem desses elétrons emitidos pelo material analisado, formando uma figura em escala de cinza. Outra técnica, também utilizando os elétrons retroespalhados (50 eV), é a BSE (“Backscattering electron”) que tem razoável poder de penetração na amostra e fornece não apenas a topografia da amostra, mas a composição em função do número atômico dos elementos presentes na amostra [70].

As amostras devem ser preparadas para o uso do MEV, e caso o material não conduza corrente elétrica se torna necessária a metalização da superfície que irá receber o feixe. Portanto, as amostras de NPs foram precitadas sobre uma lamina e recobertas com uma película micrométrica de platina, pois este é um material condutor.

5.5.4 Microscopia eletrônica de transmissão - MET

Microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada em todas as amostras na forma de NPs, e o equipamento utilizado pertence ao Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM).

O MET é uma técnica que permite a visualização de materiais muito pequenos com dimensões da ordem de nanômetros, a partir de um feixe de elétrons difratado pela amostra, permitindo a determinação do tamanho e forma desses materiais. Seu funcionamento consiste em utilizar um feixe de elétrons que passa por um sistema de lentes condensadoras, que focalizam o feixe na direção da amostra. A amostra faz com que o feixe difrate e este passa por um conjunto de lentes projetivas, que ampliam a imagem das partículas.

As amostras para análise por essa técnica devem estar em um padrão, geralmente devem ser dispersas e depositadas em um pequeno filme de carbono. As NPs foram dispersas colocando uma pequena quantidade em um eppendorf com toluol. A dispersão foi feita com o auxílio de um ultrassom por 5 minutos. As amostras dispersadas em toluol foram depositadas sobre o filme de carbono com o auxílio de uma micropipeta, e o filme foi secado sob luz ultravioleta.

Para obter o diâmetro das partículas foi utilizado o programa imageJ, este utiliza as imagens obtidas pelo MEV e manualmente é determinado o diâmetro de cada partícula [71]. O programa vai salvando em uma planilha de excel todos os diâmetros, mesmo sendo de diversas figuras. Assim com os valores da planilha pode-se fazer o cálculo para determinar um diâmetro médio de cada amostra.

5.6 Núcleo de prova

O elemento radioativo utilizado para esta técnica deve ser conhecido como núcleo de prova ou núcleo sonda, este deve conter alguns quesitos para esses fins. Afinidade química: que permita o núcleo de prova ocupar posições específicas na rede cristalina do material analisado. O tempo de meia vida do estado intermediário da cascata gama ($t_{1/2}$) que permita a observação da perturbação dependente do tempo de uma correlação angular gama gama. Usualmente, o valor do $t_{1/2}$ do estado intermediário deve estar entre 10 ns e 100 ns. O valor alto do coeficiente A_{kk} é apropriado, pois proporciona a amplitude da perturbação, favorecendo a observação da frequência quadrupolar.

O ^{181}Hf é um núcleo de prova adequado, além de suas características físicas e químicas para esse trabalho as amostras preparadas contêm o núcleo. Para produção do háfnio radioativo, o elemento é irradiado por nêutrons seguindo a reação nuclear apresentada em 5.2. As amostras na forma de NPs foram irradiadas por 30 minutos e as de filmes finos por 12 horas no IEA-R1 do IPEN.

As características físicas do decaimento do ^{181}Hf é apresentada na figura 3.12. Em que o tempo de meia vida do radionucleídeo é de 42, 4 dias. Com a emissão de $\gamma_1 = 133$ keV e $\gamma_2 = 482$ keV em que o tempo de meia vida do estado intermediário é 10,8 ns, spin $I=+5/2$ e o coeficiente $A_{22} = -0,288$ [72,73].

Figura 5. 3 – Diagrama de preparação do decaimento do ^{181}Hf

Fonte: autor da tese

5.7 Arranjo experimental CAP

O arranjo experimental para o uso da técnica CAP no laboratório de interações hiperfinas (LIH) do IPEN é apresentado na figura 3.18. Dispõem de quadro detectores cintiladores de BaF_2 e uma diferença angular de 90° para cada detector dispostos em uma geometria planar. Assim, gera simultaneamente doze espectros de coincidência gama-gama, pois são oito espectros com os detectores em 90° e quatro espectros com os detectores a 180° [57]. Este arranjo experimental permite acoplar um sistema de aquecimento conhecido como “forno de medidas”, que obtém os espectros as temperaturas de até 900°C , como pode ser visto na figura 5.4.

Figura 5. 4 – Espectrômetro com quatro detectores de BaF₂ (a) e o forno de medidas acoplado ao sistema CAP do laboratório de LIH-IPEN.

Fonte: autor da tese.

As amostras de HfO₂ em NPs pura e dopadas antes de serem postas no forno de medidas, elas foram introduzidas em um tubo de alumina, logo em seguida em um tubo de quartzo e seladas a vácuo. Esse processo é necessário para evitar o contato das NPs com as paredes do tubo de quartzo, pois a partir de 700 °C o óxido de silício (SiO₂) presente no tubo é introduzido na rede cristalina do HfO₂.

Para a amostra de Hf na estrutura de ortosilicato, esse contato é essencial para formação da estrutura desejada HfSiO₄. Assim, a NPs é introduzida no tubo de quartzo e selado a vácuo.

As amostras de filmes tiveram dinâmicas de medidas diversificadas. Para a amostra f1-HfO₂ foram feitas as medidas CAP pós tratamento térmico. Já para a amostra f2-HfO₂ foram medidas pós tratamento térmico em duas atmosferas diferentes. E por fim, para a amostra de f3-HfO₂ as medidas foram realizadas diretamente no forno de medidas.

Para obtenção dos espectros são selecionadas as energias de interesse no caso do ^{181}Hf são $\gamma_1 = 133 \text{ keV}$ e $\gamma_2 = 482 \text{ keV}$. E cada um dos detectores produz um par de sinais simultâneo devido à detecção da radiação γ_1 o start e o γ_2 stop. E através de um sistema de eletrônica “*slow-fast*” associado ao espectrômetro, o primeiro sinal que é direcionado para o ramo “*Fast*” determinar o tempo de chegada da radiação ao detector, enquanto o ramo “*slow*” fornece a energia da radiação gama proveniente do núcleo de prova. Esses pulsos são tratados pela eletrônica, de tal modo que forneçam os doze espectros $W(\theta, t)$.

5.7.1 Tratamento dos espectros CAP

Os doze espectros de coincidências $W(\theta, t)$ são tratados pelo programa “*Time-differential perturbed angular correlation*” conhecido como TDPAC, que subtrai as coincidências acidentais e o Background. Esses espectros de coincidência $W(\theta, t)$ são combinados e se obtém a curva $R(t)$, dada pela equação 5.3.

$$R(t) = A_{22}G_{22}(t) = 2 \left[\frac{W(180^\circ, t) - W(90^\circ, t)}{W(180^\circ, t) + 2W(90^\circ, t)} \right] \quad (5.3)$$

Em que, $W(180^\circ, t)$ e $W(90^\circ, t)$ são os valores acumulados das contagens no canal calibrado no tempo t para os pares de detores em ângulos 180° e 90° .

Logo, utilizando a curva experimental $R(t)$ para obtenção dos parâmetros hiperfinos, através de programa computacional disposto no LIH, conhecido como PACFIT. Este utiliza o ajuste pelos mínimos quadrados não lineares através da equação apresentada em 5.4.

$$R(t) = A_{22}G_{22}(t) = A_{22} \sum_i f_i G_{22}^i(t) \quad (5.4)$$

Onde,

$$G_{22}(t) = S_{20} + \sum_{n=1} S_{2n} \cos(\omega_n t) \exp\left(-\frac{\omega_n^2 \tau_R^2}{2}\right) \exp\left(-\frac{\omega_n^2 \delta^2 t^2}{2}\right) \quad (5.5)$$

Sendo que ω_n estão associados às frequências primárias, S_{2n} as respectivas amplitudes associadas às frequências, τ_R é a resolução em tempo e δ é o parâmetro de distribuição de frequência.

O ajuste fornece a frequência de transição, que corresponde ao desdobramento em energia do nível intermediário da cascata gama, proveniente do núcleo de prova devido à presença do GCE. Finalmente, com o espectro $R(t)$ pode ser mais claro com a transformada de Fourier, que fornece as frequências ω_n e as associando ao GCE permite a extração dos parâmetros hiperfinos.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos das amostras produzidas por sol gel. Essas amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e para os filmes medidas de perfilometria. Além dessas caracterizações todas as amostras foram medidas por correlação angular gama-gama perturbada (CAP).

Esses resultados serão apresentados, seguidos de uma breve discussão divididos em subtópicos.

6.1 Compostos nanoestruturados de HfO_2 puro e dopados com 5% e 10% de Si, Fe, Y e La.

6.2 Háfio (Hf) na estrutura de ortosilicato.

6.3 Filmes finos de HfO_2 .

6.1 Compostos nanoestruturados de HfO_2 puro e dopados com 5% e 10% de Si, Fe, Y e La

No capítulo 5 e seção 5.2 mostra a metodologia de preparação destas amostras, então e a observação da estrutura da amostra é fundamenta, pois será complementada para as medidas de CAP. Assim, os difratogramas foram analisados através do programa Rietica que utiliza o método de Ritveld, como descrito na seção 5.5.1. As figuras 6.1 e 6.2 são resultados dessa análise, e permite concluir que os compostos foram formados na estrutura monoclinico do óxido de háfnio (m- HfO_2) com o grupo espacial P21/c[74].

Os difratogramas também permitem concluir a formação de fase secundária aparente, essa evidência para as amostras dopadas com 5% não é constatada. Para as amostras de 10 %, exceto a dopada com lantânio (La), também não apresentam fases secundárias. No entanto, para a amostra dopada com 10% de La apresenta duas estruturas a de m- HfO_2 e a de $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ com grupo espacial Fd-3m, está é conhecida como um peroclóro [74,75].

Figura 6.1 - Difratomogramas dos compostos nanoestruturados do HfO_2 puro e dopados com 5% de Si, Fe, Y e La.

Fonte: autor da tese.

Figura 6.2 - Difratogramas dos compostos nanoestruturados do HfO_2 puro e dopados com 10% de Si, Fe, Y e La.

Fonte: autor da tese.

Através do ajuste obtido pela análise dos difratogramas permite a obtenção dos parâmetros de rede e volume da célula. Para a análise referente à figura 6.1, os valores são apresentados na tabela 6.1 e como podem ser observados existem uma pequena variação na rede cristalina do HfO_2 . Essa variação pode ser devido à introdução dos dopantes na rede cristalina do HfO_2 .

Tabela 6. 1 - Parâmetros de rede para HfO₂ dopado com 5% de Si, Fe, Y e La.

DRX (Å)	a	b	c	Volume
Pura	5.1134(5)	5.1646(4)	5.2864(4)	137.77(2)
Si	5.1174(9)	5.1654 (8)	5.2919(9)	138.06(4)
Fe	5.1173(3)	5.1677(3)	5.2914(3)	138.09(2)
Y	5.1182(6)	5.1685(5)	5.2916(6)	138.14(3)
La	5.1207(3)	5.1733(3)	5.2911(4)	138.31(7)

Fonte: autor da tese.

Seguindo o mesmo padrão, os parâmetros de rede e volume da célula referentes a figura 6.2 são apresentados na tabela 6.2. As amostras dopadas com Si e Y quando comparadas a amostra pura apresentam uma variação nos parâmetros de rede, que pode ter sido causado pela introdução dos elementos. No entanto, a amostra dopada com Fe percebe-se uma diminuição nos parâmetros (a, c e volume) quando comparado a amostra dopada com Si. Neste caso, a quantidade do dopante (Fe) pode ter ultrapassando os limites de solubilidade na rede cristalina do HfO₂, segregando uma parte do dopante. Essa segregação não foi observado no difratograma.

Tabela 6. 2 - Parâmetros de rede e volume para HfO₂ dopado com 10% de Si, Fe e Y.

DRX (Å)	a	b	c	Volume
Pura	5.1134(5)	5.1646(4)	5.2864(4)	137.77(2)
Si	5.1177(6)	5.1664 (5)	5.2909(6)	138.05(3)
Fe	5.1152(3)	5.1698(3)	5.2878(3)	138.00(1)
Y	5.1214(8)	5.1653(7)	5.2955(7)	138.23(3)

Fonte: autor da tese.

Ainda utilizando os ajustes dos difratogramas das figuras 6.1 e 6.2, e para uma melhor investigação das características estruturais e da pureza das amostras, foram analisadas normalizando os picos de maior intensidade.

A figura 6.3 é referente aos ajustes normalizados da figura 6.1, e apresenta pequenas variações nos picos de maior intensidade, no entanto não se pode afirmar que seja completamente devido ao dopante, mas também pode ser causado pelo equipamento de difração de raios X. Mas pelo fato de existir um deslocamento dos picos para a esquerda, em relação ao pico de HfO_2 puro é uma evidência de tensão residual. Este fenômeno corresponde a um esforço uniforme distensivo na qual as distâncias das células unitárias dos cristais aumentam. Assim, pode ser um indício que os dopantes entrou na rede cristalina do HfO_2 .

Para a amostra dopada com 5% La se observa a formação de uma pequena fase, correspondente a estrutura $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ que não foi observado do difratograma completo.

Figura 6.3 - Intensidade normalizada do maior pico de difração do HfO_2 dopado com 5% de Si, Fe, Y e La.

Fonte: autor da tese.

Mantendo o mesmo padrão, o tratamento aplicado às amostras dopadas com 5% foi aplicado às dopadas com 10%.

Para esses fins, o uso dos ajustes da figura 6.2 se restringe a normalização do pico mais intenso e como pode ser visto na figura 6.4. O deslocamento dos picos em razão ao

pico do HfO_2 puro, possui o mesmo fenômeno que o apresentado para as dopagens de 5%. No entanto, para a amostra dopada com La o pico referente à estrutura pirocloro $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ apresenta-se mais evidente.

Figura 6.4 - Intensidade normalizada do maior pico de difração do HfO_2 dopado com 10% de Si, Fe, Y e La.

Fonte: autor da tese.

Outra análise complementar para mostrar os resultados, referentes às eficiências de dopagens, podem ser representados pela relação dos raios atômicos, em função dos volumes das células obtidos pelos ajustes dos difratogramas.

A figura 6.5 faz referência à tabela 6.1 e pode-se observar que quanto maior o raio atômico do elemento dopante maior o volume da célula de HfO_2 . Exibindo, neste caso que a quantidade de elemento dopante para cada amostra está dentro dos limites de solubilidade das células de HfO_2 .

Figura 6.5 - Relação dos raios atômicos em função dos volumes das células de HfO_2 dopadas com 5% de Si, Y, Fe e La.

Fonte: autor da tese.

A mesma metodologia foi adotada para a tabela 6.2 e os resultados são apresentados na figura 6.6. As amostras dopadas com Si e Y seguem o mesmo perfil que as dopadas com 5%. No entanto, a amostrada dopada com Fe apresenta um volume menor, podendo ser indicação que a dopagem não foi eficiente.

Figura 6. 6 - Relação dos raios atômicos em função dos volumes das células de HfO_2 dopadas com 10% de Si, Y e Fe.

Fonte: autor da tese.

Outra técnica importante para caracterização de materiais é a microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta técnica foi aplicada nas amostras nanoestruturadas de HfO_2 .

A figura 6.7 exibe o resultado da técnica MEV com EBSD (“Electron BackScatter Diffraction”) para a amostra de HfO_2 pura. Os grãos possuem morfologias de aparência octaedros, esses grãos foi o resultado da junção de várias partículas. As arestas dos octaedros variam de 0,84 a 8,94 μm , aparentemente esses grãos são aglomerados de outros grãos que crescem em uma direção preferencial. Esse crescimento pode alcançar ordens de micrômetro (μm).

Figura 6.7 - Imagem de MEV dos grãos da amostra HfO_2 pura. EBSD (“Electron BackScatter Diffraction”)

Fonte: autor da tese.

Outra técnica auxiliar ao MEV é o BSE (“Backscattering electron”) que foi aplicada na amostra nanoestruturada de HfO_2 . A figura 6.8 apresenta a distribuição dos núcleos de Hf, além de mostrar que está livre de contaminantes também identifica um grão de $9\ \mu\text{m}$.

Figura 6.8 - Imagem de MEV com o auxílio da técnica BSE com distribuição atômica do Hf.

Fonte: autor da tese.

A figura 6.9 apresenta os resultados das amostras de HfO_2 dopadas com 5% Si (a), 5% Fe (b), 5% Y (c) e 5% La (d). Pode-se observar que o padrão octaedro se mantém em todas as amostras. As escalas variam com $30\ \mu\text{m}$ para (a), $10\ \mu\text{m}$ (b), $20\ \mu\text{m}$ (c) e $5\ \mu\text{m}$ (d) e em todas apresentam um aglomerado de grãos, que crescem em uma direção preferencial.

Para a figura 6.10 se mantém mesmo padrão apresentado na figura 6.9, reforçando que o método produz aglomerados de grãos que são formados por partículas. A figura 6.10 apresenta a variação das escalas de $10\ \mu\text{m}$ para (a), $20\ \mu\text{m}$ (b), $5\ \mu\text{m}$ (c) e $6\ \mu\text{m}$ (d).

Figura 6.9 - Imagens de MEV para as amostras nanoparticulados de HfO_2 dopadas com 5% Si (a), 5% Fe (b), 5% Y (c) e 5% La (d).

Fonte: autor da tese.

Figura 6.10 - Imagem de MEV para as amostras nanoparticulados de HfO_2 dopadas com 10% Si (a), 10% Fe (b), 10% Y e 10% La.

Fonte: autor da tese.

E para observar a pureza adotada na metodologia de produção das amostras puras. A figura 6.11 apresenta o resultado do EDS, técnica associado ao MEV que fornece os elementos presentes na amostra. A figura (a) representa a amostra pura de HfO_2 e a (b) a amostra de HfO_2 dopada com La, com os picos referentes aos núcleos presentes na amostra. Os resultados se mantiveram em todas as amostras.

Figura 6.11 - Imagem do resultado de EDS para as amostras nanoparticulados de HfO_2 pura (a) e dopada com 5% La (b).

Fonte: autor da tese.

Como os resultados da morfologia de MEV foi possível observar um aglomerado de grãos que podem chegar a dezenas de μm . Esses grãos são formados por partículas, e através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) será possível determinar um comprimento de seus diâmetros médios.

A dispersão das amostras fora feitas como descrito no item 5.5.4. Após a obtenção das imagens e com o auxílio do programa imageJ foram determinados os diâmetros médios e com isso um histograma de distribuição das partículas.

O resultado da amostra de HfO_2 pura obtida através da técnica de MET é apresentada na figura 6.12 (a). Com isso é possível observar que as partículas possuem formas semiesféricas e tubulares. Com o auxílio do programa imageJ foi determinado os diâmetros médios de um grupo de partículas dispersas, utilizando mais de uma figura. Esse grupo apresenta um diâmetro médio de 9,13 nm com um desvio padrão de 1,84 nm. A figura 6.12 (b) exibe o diagrama de distribuição das partículas, no entanto esse diagrama não é representativo, pois só foi utilizado partículas semiesférica e a metodologia fornece aglomerados com variações de formas e tamanhos.

Figura 6.12 - Imagem de MET das partículas de HfO_2 pura (a) e o histograma da distribuição do diâmetro médio das partículas semiesféricas (b).

Fonte: autor da tese.

Como o resultado de MET forneceu diversas figuras, então para determinação dos diâmetros médios foram selecionados um grupo de partículas semiesféricas, em duas ou três figuras para cada resultado. A figura 6.13 apresenta a imagem das partículas de HfO_2 dopadas com 5% Si (a), 5% Fe (b), 5% Y (c) e 5% La (d). Por meio destas imagens pode-se observar que as partículas possuem formatos semiesféricos e tubulares. Mesmo resultado apresentado na figura 6.14.

Figura 6.13 - Imagens de MET das partículas de HfO_2 dopadas com 5% Si (a), 5% Fe (b), 5% Y (c) e 5% La (d).

Raio médio 12,58 nm - desvio padrão de 4,38 nm.	Raio médio 31,5 nm - desvio padrão de 8,7 nm.
Raio médio 21,6 nm - desvio padrão de 5,9 nm.	Raio médio 15,5 nm - desvio padrão de 3,2 nm

Fonte: autor da tese.

Figura 6.14- Imagens de MET das partículas de HfO_2 dopadas com 10% Si (a), 10%Fe (b), 10% Y (c) e 10% La (d).

Fonte: autor da tese.

Para realizações das medições de correlação angular gama gama perturbada (CAP) as amostras foram irradiadas para obtenção do núcleo de prova ^{181}Ta como descrito no item 5.6. Após a irradiação as amostras foram depositadas em um tubo de alumina. Este tubo foi introduzido em tubo de quartzo e selado a vácuo, e as medidas foram realizadas em um forno de resistência (forno de medidas), como apresentado na seção 5.7. O tempo de aquisição para cada medida foi por volta de 30 horas e os dados analisados como descrito no item 5.7.1.

A figura 6.15 mostra os espectros CAP em função da temperatura para o HfO_2 puro e os parâmetros hiperfinos associados ao ajuste dos espectros CAP. A figura (a) apresenta os espectros de perturbação correspondente ao núcleo de prova ^{181}Ta na estrutura monoclinica do HfO_2 . Pode-se observar uma dependência do espectro ao longo do tratamento térmico.

Na mesma figura a imagem (b) exibe o comportamento dos parâmetros hiperfinos, correspondente ao ajuste da figura (a). Esses valores são referentes para duas frequências quadrupolare elétrica (ν_Q), com os parâmetros de assimetria (η), a distribuição das interações quadrupolar dadas em porcentagem (δ) e as frações ($f\%$) associadas a população do núcleo de prova (^{181}Ta) em um determinado sítio [12,73].

Figura 6.15 - Espectro CAP para as medidas da estrutura nanoparticulados de HfO_2 puro
(a) em uma faixa de temperatura de 200 – 900 °C e os parâmetros hiperfinos (b).

Fonte: autor da tese.

Os espectros CAP (a) referente a figura 6.15 apresentam uma maior distribuição para as temperaturas de 200 – 600 °C, já para 700 – 900 °C esses espectros se torna mais definidos.

A obtenção da figura (b) é resposta do ajuste da figura (a) fornecendo os valores dos parâmetros hiperfinos. Esses valores são apresentados em dois sítios de interações quadrupolares elétricas.

O primeiro sítio (1) está relacionado a estrutura monoclinica do HfO_2 que fornece valores de frequência $\nu_Q \sim 790 \text{ MHz}$ e parâmetro de assimetria $\eta \sim 0,35$ como referenciado na literatura [12]. Esta amostra apresenta baixa distribuição das frequências $\delta \sim 4\%$, indicando que é um sítio bem caracterizado com uma alta fração populacional de $f \sim 80\%$. Este valor mostra que a síntetização favorece a estrutura monoclinica, ou seja, produz estrutura com poucos defeitos.

O sítio 2 corresponde a possíveis defeitos na estrutura cristalina, como vacâncias de oxigênio e distorções da própria rede, este sítio é conhecido como desordenado. A análise dos parâmetros hiperfinos associados a este sítio mostra que o ν_Q é dependente da temperatura, assim como η . Outro ponto é a diminuição do δ que ocorre ao longo do tratamento térmico, fato condizente com o da literatura, pois a cristalinidade melhora e o tamanho da partícula aumenta. Este parâmetro finaliza por volta de 4% que representa um sítio com frequências bem definidas, o valor obtido foi mais preciso que o apresentado pelo Forker (2008) [73] que está por volta de 20%. Outro ponto é o percentual da população sonda nesse sítio que é inferior a 20 %, além do processo de síntetização favorece a estrutura monoclinica, ressalta a não contaminação externas.

Para as amostras de compostos nanoestruturados de HfO_2 dopados com 5% de Si, 5% Fe, 5% Y e 5% La foram obtidos com o mesmo padrão associado ao HfO_2 puro. Os resultados estão apresentados nas figuras 6.16, 6.17, 6.18 e 6.19.

As imagens (a) das figuras 6.16, 6.17, 6.18 e 6.19 são os espectros CAP do ^{181}Ta ajustados com três sítios e apresentam uma dependência com a temperatura.

Os valores obtidos pelos ajustes fornecem os parâmetros hiperfinos, estes são apresentados nas imagens (b) que compõem as figuras 6.16, 6.17, 6.18 e 6.19. Assim, os valores dos parâmetros hiperfinos são exibidos com três sítios.

Os comportamentos dos valores dos ajustes apresentados nas figuras em (b) são referentes às frequências quadrupolare elétrica (ν_Q), os parâmetros de assimetria (η), as distribuições das interações quadrupolares dadas em porcentagens (δ) e as frações ($f\%$) associadas à população do núcleo de prova (^{181}Ta) para cada sítio.

Para as amostras de compostos nanoestruturados de HfO_2 dopados com 10% de Si, 10% Fe, 10% Y e 10% La, também foram medidas e os valores obtidos nas mesmas condições que as anteriores.

Os espectros CAP estão apresentados nas figuras 6.20, 6.21, 6.22 e 6.23 e as imagens (a) foram analisadas com três sítios e seguem o mesmo comportamento que as apresentadas em 5%. No entanto, apresentam algumas divergências.

E as figuras (b) resultados dos ajustes das figuras (a) apresentam os valores das frequências quadrupolare elétrica (ν_Q), os parâmetros de assimetria (η), distribuições das frequências (δ) e as frações ($f\%$) populacionais do núcleo de prova para cada sítio.

Figura 6.16 - Espectro CAP para as medidas da estrutura nanoparticulado de HfO_2 dopado com 5% Si em uma faixa de temperatura de 200 – 900 °C e os parâmetros hiperfinos.

Fonte: autor da tese.

Figura 6.17- Espectro CAP para as medidas da estrutura nanoparticulado de HfO_2 dopado com 5% Fe em uma faixa de temperatura de 200 – 900 °C e os parâmetros hiperfinos.

Fonte: autor da tese.

Figura 6.18- Espectro CAP para as medidas da estrutura nanoparticulado de HfO_2 dopado com 5% Y em uma faixa de temperatura de 200 – 900 °C e os parâmetros hiperfinos.

Fonte: autor da tese.

Figura 6.19- Espectro CAP para as medidas da estrutura nanoparticulado de HfO_2 dopado com 5% La em uma faixa de temperatura de 200 – 900 °C e os parâmetros hiperfinos.

Fonte: autor da tese.

Os comportamentos espectrais apresentados nas figuras 6.16, 6.17, 6.18 e 6.19 referentes aos ajustes CAP (a), mostram que nas temperaturas de 200 – 600 °C todos os espectros são mais distribuído, quando comparados com as temperaturas de 800 – 900 °C. Esse fenômeno também é apresentado na figura 6.15 (a) do HfO₂ puro, que pode ser associado ao do grão.

Para os parâmetros hiperfinos associados a figura (b). Apresenta que as amostras de HfO₂ dopadas com 5% , o sitio 1 faz-se referencia a estrutura monoclinica como já discutida para a amostra HfO₂ pura. No entanto a porcentagem deste sitio é menor para as amostras dopadas com 5% do que a sem dopagem, mas ao longo do tratamento térmico existe uma tendência de aumento a essa estrutura. Para o sitio 2 referente a essas amostras condiz com a desordem estrutural, esta flutua ao longo do tratamento térmico.

O sitio 3 que se apresenta nas amostras dopadas com 5% está presente em todas as dopagens e variam ao longo do tratamento térmico. Este sitio pode estar associado aos núcleos de prova que estão próximos a superfície das partículas e sofrendo a ação do dopante.

Para as amostras de compostos nanoestruturados de HfO₂ dopados com 10% de Si, 10% Fe, 10% Y e 10% La, também foram medidas e os valores obtidos como as anteriores.

Os espectros CAP estão apresentados nas figuras 6.20, 6.21, 6.22 e 6.23 e as imagens (a) foram analisadas com três sítios e seguem o mesmo comportamento que as apresentadas em 5%. No entanto, apresentam algumas divergências a mais visível é a porcentagem do sitio monoclinico que é menor do que a obtida com as amostra dopadas com 5%.

Para as figuras (b) os resultados dos ajustes das figuras (a) apresentam os valores para três frequências quadrupolar. O sitio faz-se referencia a estrutura monoclinica, o dois a distrações da rede e o terceiro a fenômenos causados pelo tamanho e dopagem da amostra

Figura 6.20- Espectro CAP para as medidas da estrutura nanoparticulado de HfO_2 dopado com 10% Si em uma faixa de temperatura de 200 – 900 °C e os parâmetros hiperfinos.

Fonte: autor da tese.

Figura 6.21- Espectro CAP para as medidas da estrutura nanoparticulado de HfO_2 dopado com 10% Fe em uma faixa de temperatura de 200 – 900 °C e os parâmetros hiperfinos.

Fonte: autor da tese.

Figura 6.22- Espectro CAP para as medidas da estrutura nanoparticulado de HfO_2 dopado com 10% Y em uma faixa de temperatura de 200 – 900 °C e os parâmetros hiperfinos.

Fonte: autor da tese.

Figura 6.23- Espectro CAP para as medidas da estrutura nanoparticulado de HfO_2 dopado com 10% La em uma faixa de temperatura de 200 – 900 °C e os parâmetros hiperfinos.

Fonte: autor da tese.

6.2 Háfio (Hf) na estrutura de ortosilicato

Os resultados a seguir são do háfio na estrutura de ortosilicatos (HfSiO_4) e para obtenção dessa estrutura foi descrito na seção 5.3.

Primeiramente foi produzido o óxido do háfio na estrutura monoclinica, pelo método sol gel. Para verificação da estrutura foi realizado difração de raios X. O resultado do difratograma é apresentado na figura 6.24. Os picos de maiores intensidades se refere a fase monoclinica do HfO_2 referentes ao grupo espacial $\text{P}2_1/\text{c}$.

Os resultados obtidos pelo ajuste do difratograma foi através do programa Rietica. Os parâmetros de rede são exibidos na tabela 6.3 juntamente com os valores literários [74].

Figura 6.24 - Difração de Raios-X do HfO_2 puro

Fonte: autor da tese.

Tabela 6. 3 - Parâmetros de rede e volume para HfO₂ puro pelo método sol gel e o literário .

Parâmetros de rede (Å)	HfO ₂ - sol gel	Literatura
a	5.1134 (5)	5.1134 (4)
b	5.1646 (4)	5.1646 (4)
c	5.2864 (4)	5.2864 (4)
Volume	137.77 (2)	137.77 (2)

Fonte: autor da tese.

Após a verificação da estrutura monoclinica do HfO₂, o segundo passo foi o mapeamento para determinação da temperatura para obtenção da estrutura do ortosilicato. Para isso, a estrutura m-HfO₂ foi introduzida em um tubo de quartzo e selado a vácuo. Depois, este tubo foi inserido em um forno tipo “mufla” para os tratamentos térmicos de 700 – 900 °C, durante 14 horas cada. Ao final de cada tratamento térmico foi realizado a difração de raios X, apenas para verificação da estrutura.

A figura 6.25 mostra os difratogramas da amostra ao longo do processo de tratamento térmico. O difratograma a 550 °C foi o processo final da sintetização para o HfO₂ nanoestruturado e mostra a formação da estrutura m-HfO₂. O difratograma a 700 °C foi o início da reação de estados sólidos do SiO₂ presente no quartzo com o m-HfO₂, nesta temperatura pode-se observa uma combinação das estrutura, com o m-HfO₂ representados pelos triângulos azuis (Δ) e os picos referentes a estrutura ortosilicato do háfnio (t-HfSiO₄), com os picos indicados pelos retângulos laranjas ($\square$). Finalmente, quando o tratamento térmico foi de 900 °C fica claro a ausência dos picos do m-HfO₂ e um aumento majoritário dos picos correspondentes ao t-HfSiO₄ com o grupo espacial I41/amd [76].

A introdução do SiO₂ na rede do HfO₂ é um fenômeno possível e relatado na referencia [76]. Este processo ocorre em uma mistura estequiométrica dos dois óxidos a temperaturas acima de 1300 °C. No entanto, para compostos nanoestruturados produzidos no laboratório LIH a obtenção dessa estrutura ocorreu em temperatura inferior. Como a amostra é composta por grão, que são constituídos por partículas da ordem de nano, a

interação com o tubo de quartzo se torna maior, sendo assim a introdução do SiO_2 na rede cristalina do HfO_2 utiliza energias térmicas menores.

O pico por volta do $2\theta = 22^\circ$ é conhecido como cristobalítico e está presente na estrutura tetragonal da fase do SiO_2 , este é introduzido na estrutura do m- HfO_2 [60].

Figura 6.25 - Difratogramas do óxido de háfnio monoclinico (m- HfO_2) para a estrutura ortossilicato do háfnio (t- HfSiO_4)

Fonte: autor da tese.

A realização das medidas CAP foi o mesmo processo que o aplicado para a figura 6.25. Assim, uma quantidade da amostra nanoestruturada de HfO_2 radioativa foi depositado em um tubo de quartzo e selado a vácuo. Logo o tubo de quartzo foi introduzido no forno de medidas e acoplado ao espectrômetro. As medidas foram obtidas em um intervalo de temperatura de 200 – 900 °C. Os espectros CAP são apresentados na figura 6.26 (a) e os parâmetros hiperfinos na figura (b).

Os espectros CAP apresentados na figura 6.26 (a) foram ajustados com dois sítios nas temperaturas de 200-600 °C e com três sítios na temperatura de 900 °C. Assim, como foi mostrado na figura 6.25 que em 700 °C ocorre a introdução do Si na rede cristalina do HfO_2 mudando sua estrutura, isso também é observado nos espectros CAP com a transição estrutural apresentado em 900 °C acrescido de mais uma frequência quadrupolar.

Para a figura 6.26 (b) pode ser observado os parâmetros hiperfinos (ν_Q , η , δ e f), para o sítio 1 que foram obtidos por meio do núcleo de prova de ^{181}Ta na posição catiônica (Hf) regular da rede do m- HfO_2 . Para o segundo sítio faz referencia a desordem estrutural causado pelas vacâncias de oxigênio e distorção da rede cristalina [12,72]. O terceiro sítio aparece apenas na temperatura de 900 °C e está relacionado com a estrutura tetragonal obtida pela introdução do Si na rede cristalina do HfO_2 .

Figura 6.26 – Espectro CAP (a) em diferentes temperaturas com do háfnio monoclinico ($m\text{-HfO}_2$) para a estrutura ortosilicato do háfnio ($t\text{-HfSiO}_4$). Os parâmetros hiperfinos (b) referentes ao ajuste dos espectros CAP.

Fonte: autor da tese.

Háfio na estrutura de ortosilicato dopado com 20%Fe

Como foi apresentado no tópico anterior o háfnio na estrutura ortosilicato, neste será apresentado o háfnio na estrutura ortosilicato dopado com Fe. Assim, será possível a análise do dopante na estrutura. Primeiramente foi produzido o composto nanoestruturado de HfO_2 dopado com 20% Fe, como descrita na seção 5.2 – preparação de amostras dopadas.

Logo após a preparação da amostra foi realizado a difração de raios X, para verificação da estrutura obtida. Como pode ser visto na figura 6.27 especificamente no gráfico 550°C Fe- HfO_2 a estrutura apresentada faz referencia a monoclinica, com os picos de maior intensidade referente a estrutura desejada e ao grupo espacial P21/c.

Para a aquisição da amostra de HfO_2 dopada com Fe na estrutura ortosilicato (Fe-HfSiO_4), foi introduzido no tubo de quartos a amostra Fe- HfO_2 , esta foi selado a vácuo e passou por um tratamento térmico de 900 °C durante 14 horas. O resultado está na figura 6.27 referente ao gráfico 900 °C Fe- HfSiO_4 e mostra os picos característicos do t- HfSiO_4 com o grupo espacial I41/amd [76].

Através do ajuste dos gráficos da figura 6.27 com base no método de Rietveld, foram obtidos os parâmetros de rede. Estes resultados que estão presentes na tabela 6.4 e exibem uma pequena diferença em relação aos teóricos, esta discrepância pode ser associada aos átomos de ferros que substituem os átomos de háfnio em algum de seus sítios em ambas as amostras, os valores foram comparados com os literários [74,76].

Figura 6.27 - Difratomogramas do óxido de háfnio dopado com ferro (Fe-HfO₂) e o háfnio na estrutura ortosilicato dopado com ferro (Fe-HfSiO₄).

Fonte: autor da tese.

Tabela 6. 4 - Parâmetros de rede para Fe-HfO₂ e do Fe-HfSiO₄, obtidos pela análise de Rietveld [74,76].

Parâmetros de rede Å	Fe-HfO ₂	Literatura HfO ₂	Fe-HfSiO ₄	Literatura HfSiO ₄
a	5.1187 (3)	5.1134 (4)	6.570	6.580 (2)
b	5.1641 (4)	5.1646 (4)	6.570	6.580 (2)
c	5.2924 (2)	5.2864 (4)	5.965	5.980 (6)

Fonte: autor da tese.

Para observar a morfologia da amostra de Fe-HfO₂ foi realizado medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Apresentado na figura 6.28 e exibe uma imagem formada por agregação de grãos, esses compostos são formados por estrutura nanoparticuladas.

Figura 6.28 – Resultado do MEV para a amostra de Fe-HfO₂.

Fonte: autor da tese.

E como a amostra é composta por mais de um elemento, foi realizado a técnica BSE (Backscattering electron) que apresenta a distribuição atômica do Hf e Fe. A figura 6.29 mostra essa distribuição atômica.

Figura 6.29 - Resultado das imagens de MEV pela técnica de BSE da amostra de Fe-HfO₂ exibe a dispersão dos átomos de Hf e Fe.

Fonte: autor da tese.

O mesmo princípio da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi aplicado amostra Fe-HfSiO₄. A figura 6.30 apresenta o resultado de MEV para amostra Fe-HfSiO₄ logo após o fim do tratamento térmico de 900 °C por 14 horas, com morfologia esteticamente modificada e aparentemente com os grãos mais densos, quando comparando a figura 6.28.

Figura 6.30 - Resultado da imagem de MEV da amostra de Fe-HfSiO₄ pós-tratamento térmico de 900 °C.

Fonte: autor da tese.

E a observação das distribuições dos elementos atômicos que compõe a amostra Fe-HfSiO₄ é apresentada na figura 6.31, através da técnica BSE associado ao MEV.

Figura 6.31 – Resultado das imagens de MEV pela técnica de BSE da amostra de Fe-HfSiO₄.

Fonte: autor da tese.

Para obter a forma e o diâmetro médio das partículas que se aglomeram e formam pequenos grãos e, estes no processo de nucleação crescem em um sentido preferencial, a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada a análise nas amostras de Fe-HfO₂ e Fe-HfSiO₄.

A figura 6.32 é o resultado do MET para amostra Fe-HfO₂ e exibe partículas na ordem de nanômetros. Para determinação de diâmetro médio das partículas foram utilizadas 4 imagens da mesma amostra, assim se obtém uma estatística adequada. E o valor do diâmetro médio está estimado no histograma de dispersão do tamanho médio, cujo valor é de 16,74 nm com desvio padrão de 0,37 nm.

Para amostra Fe-HfSiO₄ está representado na figura 6.33 e apresenta formatos variados para as partículas, com diâmetro médio de 38,75 nm e desvio padrão 0.86 nm.

Com isso, as amostra obtidas por sol gel produzem aglomerados de compostos nanoestruturados para formação dos grãos.

Figura 6.32 - Resultado de MET das partículas de Fe-HfO₂ e o histograma de distribuição média do tamanho das partículas.

Fonte: autor da tese.

Figura 6.33 - Resultado de MET das partículas de Fe-HfSiO₄. O histograma de distribuição média do tamanho das partículas calculado com três figuras de resultados de Fe-HfSiO₄.

Fonte: autor da tese.

Para as medidas de correlação angular gama gama de perturbada (CAP), a amostra Fe-HfO₂ foi selada em um tubo de quartzo e introduzido no forno de medias. As medições foram realizadas em uma faixa de temperatura de 200 – 900 °C.

A figura 6.34 (a) apresenta o espectro CAP com ajuste de duas frequências quadrupolares para as temperaturas de 200 – 600 °C. A introdução da terceira frequência é visível a partir de 700 °C.

Os parâmetros hiperfinos obtidos pelo ajuste da figura 6.34 (a) é apresentado em (b), os valores mostram que para as temperaturas de 200 – 600 °C o sítio monoclinico é predominante, após 700 °C o monoclinico sofre um declive indicando a introdução no Si na rede cristalina do HfO₂.

O ferro presente na rede cristalina do HfO₂ forneceu uma temperatura de cristalização favorável a formação HfSiO₄, fenômeno observado comparando os gráficos CAP das figuras 6.26 e 6.34, observa-se que para 900 °C a amostra dopada com Fe apresenta um gráfico mais definido. Outro fato é a porcentagem da estrutura t-HfSiO₄ que, quando dopado com o ferro apresenta um valor maior de 80%.

Figura 6.34 – Espectro CAP (a) em diferentes temperaturas com do háfnio dopado com ferro (Fe-HfO_2) para a estrutura ortosilicato do háfnio (Fe-HfSiO_4). Os parâmetros hiperfinos (b) referentes ao ajuste dos espectros CAP.

Fonte: autor da tese.

6.3 Filmes finos de HfO_2

Os resultados a seguir são de filmes finos do óxido de háfnio (HfO_2), pelo método sol gel e pela técnica de deposição “spin coating”.

Todas as amostras de filmes finos foram produzidas como descrito na seção 5.4, com variação dos parâmetros apresentados na tabela 5.1.

Amostra f1- HfO_2

Como apresentado na tabela 5.1 a amostra f1- HfO_2 foi produzida com 4 horas de agitação magnética da solução precursora, e mesmo período gasto para realização do tratamento térmico. O difratograma deste filme é apresentado na figura 6.35 e exibe um filme com picos largos, causado pelas partículas pequenas depositadas sobre o filme. Os picos mais intensos estão relacionados a fase monoclinica do oxido de háfnio (* m- HfO_2). No entanto, como os picos são largos podem conter mais de uma fase.

Figura 6.35 – Difratograma de raios X da amostra de filme fino f1- HfO_2 , após calcinação com identificação dos pico da estrutura monoclinica do óxido de háfnio (m- HfO_2).

Fonte: autor da tese.

Para as medidas de correlação angular gama gama perturbada (CAP) o filme foi irradiado, no reator nuclear (IEA-R1) do Centro do Reator de Pesquisas (CRPq-IPEN) por um período de 14 horas.

Com a amostra radioativa, logo foi selada a vácuo e passou por uma sequência de tratamentos térmicos 200 – 1000 °C, durante 15 minutos cada. As medições foram realizadas, logo após cada tratamento térmico no espectrômetro de quatro detectores em temperatura ambiente. A face do filme ficou voltada para o mesmo detector em todas as medidas. A figura 6.36 (a) apresenta o comportamento espectral das medias CAP, que através do ajuste da interação quadrupolar é possível a dependência com a temperatura. Outro ponto é o padrão do núcleo de ^{181}Ta no sítio monoclinico do HfO_2 [77]. Assim, indica que a solução precursora se manteve fixa no substrato. Para a faixa de temperatura de 200 – 600 °C os espectros são mais distribuídos, que pode ser causado por partículas pequenas. Para essa mesma faixa de temperatura os ajustes foram realizados com três frequências quadrupolares. E para os tratamentos térmicos na faixa de 800-1000 °C foram ajustados com duas frequências quadrupolares e pode-se observar espectros menos distribuídos.

Os parâmetros hiperfinos estão na figura 6.36 (b) e apresentam três sítios após o tratamento térmico de 200 – 600 °C. Em que, o sítio 1 corresponde ao sítio monoclinico, com frequência quadrupolar elétrica de $\nu_Q \sim 750 \text{ MHz}$ e parâmetro de assimetria $\eta \sim 0.35 - 0.40$, como apresentado nas referencias [12,73]. O sítio 2 representa uma desordem estrutural causado por defeitos ou pela fração de núcleos de prova que está próximos a interface do filme. No entanto, após o tratamento térmico observou-se um aumento desta fração, ou seja, um favorecimento dos para a produção de defeitos na rede cristalina. O sítio 3 que está presente apenas nas faixas de temperaturas 200 – 600 °C, com um parâmetro de assimetria $\eta = 0$, indicando uma mudança estrutura, mas se extingui após 600 °C. Isto pode evidenciar um aumento, devido ao tratamento térmico para as partículas depositadas.

Figura 6.36 – Espectro CAP (a) para a amostra de filme f1-HfO₂ após tratamentos térmicos. Os parâmetros hiperfinos (b) referentes ao ajuste dos espectros CAP.

Fonte: autor da tese.

Amostra f2-HfO₂

Novamente, como descrito na tabela 5.1 a amostra f2-HfO₂ teve a solução precursora em agitação magnética por 24 horas. Para esta amostras foram depositadas duas camadas solução. A primeira foi depositada e secada em luz ultravioleta, só após a segunda deposição foi realizado a calcinação de 550°C durante 1 hora.

A figura 6.37 apresenta os difratogramas, o de 550 °C mostra o filme após a calcinação de 1 hora, e este apresenta um filme amorfo. Para a mesma figura o difratograma 1200 °C se refere ao tratamento térmico que o filme foi submetido, durante 15 minutos em vácuo. Após esse processo o resultado do difratograma apresenta os picos da estrutura monoclinica do oxido de háfnio (*m-HfO₂). Sendo, o pico referente a $2\theta = 31^\circ$ o de maior intensidade desta fase.

Figura 6.37 – Difratogramas de raios X da amostra de filme fino f2-HfO₂ após calcinação de 550 °C e após tratamento térmico de 1200 °C com identificação dos pico na estrutura monoclinica (m-HfO₂).

Fonte: autor da tese.

Para verificação da espessura do filme f2-HfO_2 foram utilizados as técnicas de elipsometria e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O valor médio da espessura do filme por elipsometria foi de 113,4 (1,8) nm. No entanto, o valor obtido por MEV foi de 171,5 nm como visto na figura 6.38. O MEV também mostra uma boa aderência do filme ao substrato.

A discrepância apresentada para determinação da espessura do filme, pode ser associado ao MEV que utiliza manualmente a determinação dessa medida, e considerando que o filme tenha espessura da ordem de nanômetros o desvio tende a ser maior.

Figura 6.38 – Foto com o resultado do MEV indicando a espessura do filme e a aderência com um corte vertical.

Fonte: autor da tese.

A figura 6.39 mostra o gráfico com o resultado da espectroscopia por energia dispersiva (EDS), que obtido selecionando uma região do filme como apresentado em anexo (b) na própria figura (a). Esta técnica permite detectar a presença do Hf sobre o substrato de silícios, mas como a metodologia de produção dessas amostras fornece filmes areados, ou seja, não recobre o substrato por completo com os núcleos de Hf. Neste caso, o ideal é depositar mais de uma camada.

Figura 6.39 – Gráfico de EDS do háfnio e silício e a figura (a) da região utilizada (b) para a medida.

Fonte: autor da tese.

Utilizando a mesma técnica de EDS, é possível a identificação dos núcleos de háfnio Hf sobre o substrato. E como pode ser observado na figura 6.40 os núcleos de Hf foram distribuídos de maneira quase homogeneia, pois a técnica de spin coating fornece filmes aerados ou porosos.

Figura 6.40 – Resultado da dispersão dos núcleos de Hf sobre o substrato de silício pela técnica de EDS.

Fonte: autor da tese.

Para realização das medidas CAP a amostra f2-HfO₂ foi irradiada por 12 horas com um fluxo de nêutrons térmicos, depois selada à vácuo em um tubo de quartzo. A amostra passou por tratamentos térmicos de 200 -1200 °C durante 15 minutos cada. Logo após, cada tratamento térmico foram realizadas as medidas a temperatura ambiente.

A figura 6.41 mostra os resultados CAP (a) para cada medida após os tratamentos térmicos. Os ajustes foram feitos com duas frequências quadrupolares de 200 – 800 °C, mas a terceira frequência foi detectada após o tratamento térmico de 1000 °C e 1200 °C. Para os valores dos parâmetros hiperninos apresentados em (b) mostra que a fração referente ao sitio monoclínico é menor que 20%. Este dado não foi detectado pelo difratograma de raios X, apresentado na figura 6.37 (550 °C) e fornecer o resultado apenas amorfo.

Figura 6.41 – Espectro CAP (a) para a amostra de filme f2-HfO₂ após tratamentos térmicos de 200 – 1200 °C. Os parâmetros hiperfinos (b) referentes ao ajuste dos espectros CAP.

Fonte: autor da tese.

Amostra f3-HfO₂

A descrição dos parâmetros (tempo de agitação da solução precursora, tempo de calcinação, velocidade e tempo de rotação do substrato) estão descritos na tabela 5. E a amostra f3-HfO₂ teve a solução precursora em agitação magnética por 24 horas e um tratamento térmico de 550°C durante 2 horas. Para a produção deste filme foram depositadas duas camadas de solução precursora. Após, a primeira deposição a amostra foi para um forno tipo “mufla” com aquecimento de 1 °C/min até 120°C e permaneceu nesta temperatura por 15 minutos. Só depois foi depositada a segunda camada, e logo em seguida foi para o forno para realização da calcinação em 550°C.

A figura 6.42 apresenta o difratograma de raios X e os picos identificados por um asterisco (*) faz referencia a estrutura monoclinica do oxido de háfnio (* m-HfO₂).

A determinação da espessura do filme foi por elipsometria e apresentou um valor de médio de 86,36 (13) nm.

Figura 6.42 – Difratograma de raios X da amostra de filme fino f3-HfO₂, pós calcinação, com identificação dos pico da estrutura monoclinica do óxido de háfnio (m-HfO₂).

Fonte: autor da tese.

Para as medidas de CAP o filme foi irradiado por 12 horas, após esse processo foi selado em um tubo de quartzo com baixa pressão de oxigênio (O_2). As medições foram realizadas diretamente no forno de medidas de 200 – 900 °C em média 30 horas cada medida.

A figura 6.43 exibe os espectros CAP (a) para f3-HfO₂ em uma faixa de temperaturas 200 - 900 °C. Os ajustes foram realizados com três frequências quadrupolares para todas as medias. O comportamento espectral das medidas CAP mostra uma dependência com a temperatura, além de apresentar o padrão do núcleo de ^{181}Ta na estrutura monoclinica do HfO₂[77].

Para os resultados obtidos pelos ajustes, as interações hiperfinas, que são apresentadas na figura 6.43 (b), os valores são referentes a três sítios. Para o sitio 1 que faz referencia a estrutura monoclinica apresenta ($\nu_Q \sim 720$ MHz, $\eta \sim 0,45$, $\delta \sim 8\%$, e $f \sim 70\%$), com um aumento da fração monoclinica. O sitio 2 corresponde ao sitio desordenado que diminui sua porcentagem ao longo do tratamento térmico. Para o terceiro sitio são os ^{181}Ta que podem estar na superfície do substrato em contato com o silício. Este sitio apresenta o parâmetro de assimetria (η) igual a zero para duas temperaturas 400 – 600 °C, refletindo uma transição de fase para uma porcentagem dos núcleos de ^{181}Ta .

Figura 6.43 – Espectro CAP (a) para a amostra de filme f3-HfO₂ após tratamentos térmicos de 200– 900 °C. Os parâmetros hiperfinos (b) referentes ao ajuste dos espectros CAP.

Fonte: autor da tese.

7 DISCUSSÃO

7.1 Compostos nanoestruturados de HfO₂ puro e dopados com 5% e 10% de Si, Fe, Y e La.

A amostra referente ao composto nanoparticulado de HfO₂ pura possui dois sítios bem caracterizados. O sítio principal faz-se referencia a estrutura monoclinica (sítio 1), este apresenta a maior fração (80%) e os parâmetros hiperfinos extraídos mostra uma leve queda na frequência quadrupolar de 781 MHz para 725 MHz, fato também apresentado para a distribuição de frequências ($\delta\%$) de 7 para 4. O parâmetro de assimetria (η) varia de 0,34 – 0,45 ao longo do tratamento térmico, como apresentado na figura 6.15. Esses resultados são referencia que o núcleos de prova (¹⁸¹Ta) estão em sítios substitucionais na estrutura monoclinica que ao longo do tratamento térmico aumenta o tamanho do grão e melhora a cristalinidade [12,14].

O segundo sítio (sítio 2) está relacionado a defeitos na estrutura cristalina do HfO₂ com vacâncias de oxigênio, apresenta queda na frequência 1016 MHz – 516MHz, assim como o parâmetro de distribuição das frequências ($\delta\%$) e a porcentagem deste sítio, inferior a 20%. Indica que ao longo do tratamento térmico a quantidade de núcleos de ¹⁸¹Ta em sítio substitucionais com defeitos é cada vez menor[12,14] .

Para as amostras nanoparticulados de HfO₂ dopadas com Si, Fe, Y e La em porcentagens de 5% e 10% apresentam-se, além dos dois sítios caracterizados monoclinico (sítio 1) e desordem estrutural (sítio 2) [12,14] um terceiro sítio (sítio3). Este terceiro sítio varia ao longo do tratamento térmico, deixando evidente uma dependência térmica para cristalização de fase. Em todas as amostras o sítio majoritário é o monoclinico (sítio 1), mas a porcentagem apresentada relacionado a esta estrutura é menor que a mesma referente a HfO₂ pura figura 7.1. Sendo assim, este processo pode está relacionado às dopagens, indicando que os elementos dopantes estão em posições que seriam dos núcleos de Hf. Consequentemente os núcleos de prova ¹⁸¹Ta também sentem a interação com os dopantes.

Além disso, o terceiro sítio pode estar em regiões localizadas mais na superfície dos compostos nanoestruturados, conforme faz o tratamento térmico a partícula aumenta e diminui essa interação de superfície. Este sítio é considerável, pois o percentual de sua existência varia de 10% a 55 %, além do que o parâmetro de distribuição das frequências (δ) apresenta o valor máximo de 20%.

O trabalho apresentado por Forker, M., et. al. [73], mostra que para as nanopartículas de HfO_2 , o estudo da correlação angular apresentam duas frequências associadas ao núcleo de prova do ^{181}Ta . Mais uma evidência que o surgimento do terceiro sítio das amostras nanoparticuladas de HfO_2 dopadas estão associados ao efeito da dopagem. Provavelmente, apenas uma pequena quantidade do núcleo de prova estão em regiões próximos das superficiais das partículas.

Figura 7.1 - Percentual da estrutura monoclinica em função da dopagem e da temperatura.

Fonte: autor da tese.

7.2 Háfio (Hf) na estrutura de ortosilicato

Para a amostra de háfio na estrutura de ortosilicato (HfSiO_4), observa-se a formação dessa fase em 900°C como apresentado na figura 6.25. No entanto, Wilk reporta a formação de fase à temperatura por volta de 1400 °C. [21]. O espectro CAP da figura 6.26 (a) mostra a transição de fase para a temperatura de 900 °C. Os parâmetros hiperfinos apresentam dois sítios, para as temperaturas de 200 – 600 °C, onde mostra o sítio

monoclínico (sitio 1) e o sitio desordenado (sitio 2), mas em 900 °C é introduzido o silício na rede cristalina do HfO_2 , onde este sitio se torna majoritário, em relação ao sitio monoclínico, fato não identificado pela difração de raios X.

Para o composto dopado com 20% de ferro (Fe-HfSiO_4) o espectro da figura 6.34 (a) CAP possui três sítios. A introdução do terceiro sitio inicia-se a 700°C, temperatura que o silício do tubo de quartzo difunde na rede cristalina do HfO_2 . Para esta temperatura o terceiro sitio apresenta um parâmetro de assimetria (η) alto 0.8, indicando que os núcleos de prova referentes a este sitio observa a maior distorção da rede. Logo depois, a rede se ordena e os parâmetros de assimetria ficam iguais a zero, como mostrado na figura 6.34 (b).

Ao se comparar as figuras 6.26 (a) e 6.34 (a) do háfnio na estrutura ortosilicato em 900°C, o espectro CAP que possui a dopagem com ferro apresenta a transição de fase mais definida. Para os parâmetros hiperfinos referentes a mesma temperatura (900 °C), os resultados mostram uma porcentagem da estrutura ortosilicato maior quando dopado com ferro do que puro, como apresentado na tabela 7.1. Com isso, o ferro pode ser causador da cristalização da fase HfSiO_4 em menores temperaturas.

Tabela 7. 1 – Percentual da formação do hf na estrutura ortosilicato a 900 °C.

Formação da fase	HfSiO_4	Fe-HfSiO_4
900°C	50%	80%

Fonte: autor da tese.

Para o Hf na estrutura de ortosilicato o trabalho de Chain, C.Y., et. al. [77], apresenta os parâmetros hiperfinos com duas frequências quadripolares. Em que a fração monoclínica do óxido de háfnio da amostra HfSiO_4 , fornece um valor de 75% para a temperatura de 900 °C. Visto que a metodologia de preparação de Chain, C.Y., et. al. é diferente da usada neste trabalho, pode-se afirmar que a metodologia do trabalho favorece a reação de estados sólidos. Com isso a formação da estrutura em temperaturas menores.

7.3 Filmes finos de HfO_2

Para a amostra de filme f1- HfO_2 com espessura 53, 61 (42) nm os ajustes realizados em temperaturas ambientes após os tratamentos térmicos à vácuo de 200 -600 °C apresenta três frequências quadrupolares. No entanto, para as medidas após 800 – 1000 °C apresentam apenas duas frequências quadrupolares. Na figura 6.36 (a) pode-se o espectro CAP apresenta uma distribuição de frequência larga, que pode estar associado a defeitos estruturais, materiais amorfo ou ainda a pequenos cristais.

Os resultados dos parâmetros hiperfinos da figura 6.36 (b) apresenta três sítios correspondentes.

O sitio 1 que faz referencia a estrutura monoclinica como apresentado por Cavalcante et.al [78], se observa que a amostra f1- HfO_2 possui uma baixa fração, mesmo ao longo do tratamento térmico essa característica se mantém inferior a 40%. O sitio 2 foi relacionado a núcleos de ^{181}Ta , que em sua vizinhança possui defeitos de oxigênio, além da interação entre a interface do filme com o substrato de silício. Este sítio ao contrário do monoclinico aumenta sua fração ao longo do tratamento térmico. Este fato pode estar relacionado com o aumento de defeitos na rede cristalina, devido o tratamento térmico ter sido feito a vácuo. Pois o aumento da temperatura favorece fortes vibrações na rede cristalina, e com isso os oxigênios da estrutura podem ser removidos para o ambiente, já que este é defasado do gás. Outro fato para o aumento deste sitio é a interação do HfO_2 com o substrato de silício, além dos núcleos de ^{181}Ta possuir como vizinhos os de átomos de Si pode ocorrer uma migração do oxigênio da estrutura do HfO_2 para favorecimento da oxidação do Si formando SiO_2 e com isso o aumento das vacâncias de oxigênio na estrutura do HfO_2 [79]. O parâmetro de assimetria (η) aumenta, indicando maior distorção na rede cristalina [12]. Neste caso, o terceiro sítio pode estar associado ao tamanho dos grãos, pois ao longo do tratamento térmico ele se extingue, ou seja, núcleos de ^{181}Ta que estão em sítios próximos a superfície das partículas depositadas sobre o substrato, mas não em contato com ele.

O filme f2-HfO₂ com espessura de 153,40 (1,8) nm foi selado à vácuo e suas medidas foram realizadas a temperatura ambiente após tratamentos térmicos de 200 – 1200 °C. Os ajustes foram realizados com duas frequências quadrupolares para as temperaturas de 200 -800 °C e com três frequências para as temperaturas de 1000 – 1200 °C. O espectro CAP da figura 6.41 apresenta uma larga distribuição de frequência, que pode ser associado a material amorfo, pois corresponde com ao difratograma apresentado na figura 6.37 (550 °C). Neste caso, uma parte dos núcleos de prova também podem ser associados a defeitos estruturais ou ao tamanho das partículas.

Os parâmetros hiperfinos referentes a figura 6.41 (b) apresenta resultados para três sítios.

O sitio 1 referente a estrutura monoclinica aumenta ao longo do tratamento térmico, pode-se observar que para a medida após 200 °C a fração é inferior a 20%, fato que não foi detectado pela difração de raios X, pois a técnica fornece o resultado amorfo para este filme. A cristalização desta fase aumenta após 800 °C com comportamento semelhante ao bulk [12,14]. O sitio 2 que começa com uma fração por volta de 80% diminui ao longo do tratamento térmico para 8%. Indicando que a amostra cristaliza para a estrutura monoclinica. O terceiro sitio surge após o tratamento térmico de 800 °C e pode ser a indicação que alguns núcleos de ¹⁸¹Ta a essa temperatura, obtenha o mesmo efeito que amostras dopadas com silício. Como mostrado para as amostras nanoestruturadas de HfO₂ dopadas com 5% e 10% de Si. Neste caso, por esse filme ter uma espessura maior que o filme anterior (f1-HfO₂), o efeito de superfície não seja tão relevante quanto a interação direta com o silício Si/HfO₂.

Para o filme f3-HfO₂ com espessura de 86,36 (13) nm as medidas foram realizadas ao longo do tratamento térmico em atmosfera de baixa pressão de oxigênio. Os ajustes foram realizados com três frequências quadrupolares ao longo do tratamento térmico de 200 – 900 °C. A figura 6.43 (a) mostra o comportamento do espectro CAP com uma distribuição larga de frequências, neste caso pode esta relacionado ao tamanho da partícula, pois a difração de raios X, referente a figura 6.42, mostra a formação da estrutura monoclinica do oxido de háfnio.

A figura 6.43 (b) fornece os valores hiperfinos referentes a três sítios substitucionais.

O sitio 1 destinado a estrutura monoclinica apresenta uma fração superior em relação ao sitio 2. Episódio este não apresentado pelos dois últimos filmes (f1-HfO₂ e f2-HfO₂), esse efeito pode ter sido causado pelo método de produção como indicado na tabela 5.1 e a presença do oxigênio durante a medida. Como apresentado nos resultados a estrutura monoclinica aumenta ao longo do tratamento térmico e os resultados condizem com o da literatura [12]. O sitio 2 relacionado a desordem estrutural, mostra uma fração por volta de 10% indicando que o filme selado com oxigênio diminui os defeitos estruturais. O terceiro sitio (sitio 3), novamente está relacionado com os núcleos de ¹⁸¹Ta no sitio da interface do substrato. Como apresentado na tabela 7.2 o aumento percentual da estrutura monoclinica do filme f3-HfO₂, pode estar relacionado com a atmosfera de tratamento térmico.

Tabela 7. 2 – Percentual da formação da estrutura do m-HfO₂.

Filme	f1-HfO ₂	f2-HfO ₂	f3-HfO ₂
Tratamento térmico em atmosfera	Vácuo	Vácuo	Oxigênio
Espessura (nm)	53, 61 (42)	153, 4 (18)	86,36 (13)
m-HfO₂	35%	55%	67%

Fonte: autor da tese.

Considerando o volume da célula unitária do HfO₂ (~13,8 nm) com a espessura dos filmes mostrado na tabela 7.2, pode-se determinar uma quantidade aproximada de camadas de núcleos háfnio.

Então, para a amostra f1-HfO₂ existe aproximadamente 36 camadas, ou seja a maioria dos núcleos de prova estão diretamente ligados ao substrato favorecendo a formação de sítios com defeitos. Já para a amostra f2-HfO₂ a quantidade aproximadamente de camadas de HfO₂ é de 103, neste caso existem camadas intermediarias, ou seja, uma quantidade ligada ao substrato, uma central e outra voltada para “ambiente”. Por isso, mesmo o tratamento térmico tenha sido feito em vácuo ainda existe núcleo na camada

central que responde a um aumento da estrutura monoclinica. E finalmente para a amostra f3-HfO₃ com aproximadamente de 58 camadas, o fato predominante para o favorecimento da estrutura monoclinica foi o tratamento térmicos ter sido feito em oxigênio.

8 CONCLUSÕES

Neste trabalho, pode-se concluir que a metodologia adotada favorece a cristalização da estrutura monoclinica do HfO₂. Para as amostras nanoparticulados de HfO₂ puro e dopado, apresentam os difratogramas com estrutura monoclina do HfO₂, exceto para o HfO₂ dopado com 10% de La. Além disso, a metodologia produz materiais nanoestruturados por aglomeração, mas eficaz no processo de dopagem.

Para as análises de correlação angular gama gama perturbada (CAP). O comportamento espectral mostra uma larga distribuição das frequências, que pode ser associado ao tamanho das partículas ou defeitos provocados pelos dopantes.

Os valores apresentados pelos parâmetros hiperfinos são as observações de natureza atômica, e permite as informações sobre as deformações locais sondadas pelo núcleo de ¹⁸¹Ta. De uma maneira ampla, todas as amostras detém o sitio monoclinico (sitio 1), o sitio desordenado (sitio 2) e o terceiro sitio.

O terceiro sitio apresenta uma descontinuidade dependendo do dopante e da porcentagem. Essas variações são induzidas termicamente, pois em algumas amostras o terceiro sitio se extinguem ao longo do tratamento térmico, ressaltando que as amostras são produzidas por partículas nanometricas. Outro ponto é a observação do núcleo ¹⁸¹Ta para transições estruturais, que ocorre quando o parâmetro de assimetria apresenta valores iguais a zero. Esse valor é quando o sitio está tetragonal outra fase do HfO₂. E como foi apresentado este sitio é instável para as condições adquiridas.

Visto que essas divergências estão associadas a mudanças drásticas na simetria de distribuição de cargas, assim modificando o gradiente de campo elétrico (GCE), pois este está relacionado a densidade de cargas, como relata Ayala et.al.[12].

Para o háfnio na estrutura de ortosilicato puro e dopado com ferro é possível observar que os gráficos referentes ao espectro CAP apresenta uma dependência com a temperatura. Além da estrutura de cristalização menor para uma maior transição estrutural causada pelo ferro, a porcentagem majoritária do sítio HfSiO_4 é evidente. No entanto existe uma pequena fração da estrutura $m\text{-HfO}_2$ identificada pela técnica CAP.

Os núcleos de ^{181}Ta apresentam os parâmetros de assimetria (η) para o sítio monoclinico 0,4 caracterizando-o ao sítio referente relatado segundo as referencias [13,74]. Para o sítio relacionado à desordem estrutural o parâmetro de assimetria varia entre 0,75 – 1, isso significa que o núcleo de ^{181}Ta observa uma grande distorção na rede cristalina. Provavelmente com a introdução dos átomos de silício na rede. O terceiro sítio apresenta o parâmetro de assimetria igual a zero, indicando que o núcleo de prova não observa distorções na rede [77].

A introdução do Si na rede cristalina do HfO_2 é causado pela temperatura que favorece a vibração da rede, da partícula ser da ordem de nano e com isso maior contato com a parede do quartzo. Assim, a ligação do átomo de silício com o oxigênio da estrutura do HfO_2 ocorre através de energia térmica inferior que a relatada por Chain, C.Y., et. al. [77]. E quando adicionado ferro a estrutura do óxido de háfnio, uma maior quantidade de núcleo de silício se difundem a estrutura do óxido, ou seja, o ferro é um catalizador para a fase de HfSiO_4 .

A metodologia produzida para a produção dos filmes de óxido de háfnio apresentou-se favorável, principalmente quando a solução precursora permanece em agitação magnética por 24 horas. Esse período de agitação favorece a formação da estrutura monoclinica do HfO_2 .

Os filmes de háfnio mostram que os espectros CAP possuem frequências distribuídas.

Para o filme f1-HfO₂ a distribuição espectral está relacionada a fase majoritária com defeitos na rede cristalina, onde os núcleos de ¹⁸¹Ta estão em maiores quantidades na interfase do filme e oxigênios retirados da estrutura do HfO₂ via temperatura. Com isso, ao longo do tratamento térmico a estrutura desordenada aumenta e uma quantidade maior de núcleo de ¹⁸¹Ta observa dessa distorção.

Para o filme f2-HfO₂ a distribuição está relacionada com a estrutura amorfa do filme. Observa-se também que a estrutura desordenada diminui ao longo do tratamento térmico, consequentemente aumentando a estrutura monoclinica. Este fato está relacionado com o aumento da espessura do filme. Que forma camadas do núcleo de ¹⁸¹Ta, assim existem núcleos que não estão em contatos com substrato e nem com o vácuo. Como indicado na literatura que a fase m-HfO₂ tende a se cristalizar com o aumento da temperatura [13,78]. Mesmo assim ainda a estrutura majoritária é a relacionada com defeitos na rede cristalina.

O filme f3-HfO₂ apresenta a distribuição espectral relacionada ao tamanho da partícula, além disso apresenta três sítios como os anteriores, no entanto o terceiro filme foi selado em baixa pressão de oxigênio. Esse fato foi importante para a comprovação que a formação dos sítios desordenados foi causado também pelo vácuo. Pois o f3-HfO₂ apresenta uma dependência da temperatura para a formação dos sítios monoclinicos [78].

9 REFERENCIAS

- [1] CARDOSO, V.F. ; MIRANDA, D. ; BOTELHO, G. ; MINAS, G. ; LANCEROS-MÉNDEZ, S. Highly effective clean-up of magnetic nanoparticles using microfluidic technology. *Sensors and actuators B: Chemical*, v. 255, part 2, p. 2384-2391, 2018.
- [2] TORRISI, L.; RESTUCCIA, N. Laser-Generated Au Nanoparticles. **Bio-Medical Applications. IRBM**, v. 39 p. 307 – 312, 2018.
- [3] BALAURE, P. C.; GUDOVAN, D. ; GUDOVAN, I. A. Nanotechnology depollution of heavy metals present in potable water. **Water purification**, p. 551-586, 2017.
- [4] HE, G.; ZHU, L.; SUN, Z.; WAN, Q.; ZHANG, L. Integrations and challenges of novel high-k gate stacks in advanced CMOS technology. *Progress in Material Science*, v. 5 p. 475, 2011.
- [5] ZHAO, C.; WANG, X.; WANG ,W. High-κ dielectric and metal gate. *CMOS Past, Present and Future*, p. 69-103, 2018.
- [6] WANG, B.; WANG, M.; DUAN, F; REN J; LI ,Y.; ZHOU T. First principles study of defects in high-k HfO₂. *Superlattices and Microstructures*, p. 1-6, 2016.
- [7] CHOI, J.; MAO, Y.; CHANG, J. Development of hafnium based high-k materials – A review. *Mater. Materials Science and Engineering R Reports*, p. 97-136, 2011.
- [8] PRADHAN, D.; DAS, S.; DASH, T. P. Study of strained-Si p-channel MOSFETs with HfO₂ gate dielectric. *Superlattices and Microstructures*, v. 98, p. 203-207, 2016.
- [9] CHEN, Min-Hua; HANAGATA, N.; IKOMA ,T.; HUANG,J. Y.; LI, K. Y.; LIN, C. P.; Feng-Huei. Lin, Hafnium-doped hydroxyapatite nanoparticles with ionizing radiation for lung cancer treatment. *Acta Biomaterialia*, v. 37, p. 165-173, 2016.
- [10] LIN, Su-Shia; LI, Han-Ru. The optical properties of hydrophilic Hf-doped HfO₂ nanoceramic films. **Ceramics International** , v. 39, p.7677-7683, 2013.
- [11] KARLSSON, E.; MATTHIAS, E.; SIEGBAHN, S. *Perturbed Angular Correlation*. North-Holland: Amsterdam, 1964.
- [12] AYALA. A.; ALONSO, R.; LOPEZ-GARCÍA, A. Temperature dependence of the hyperfine electric-field-gradient tensor at ¹⁸¹Ta in HfO₂. *Physical Review B*, v. 50, p. 3547-3552, 1994.
- [13] SAXENA, R. N. and JAHNEL, L. C.; Electric quadrupole interactions in the CaTiO₃

perovskite. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 39, p. 175-178, 1978.

[14] SAITOVITCH, H.; SILVA, P.R.J.; CAVALCANTE, J.T.; FORKER, M.; Zirconium–indium intermetallic compounds investigated by measurements of nuclear electric quadrupole interactions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 505, p. 157–162, 2010.

[15] TERKI, R.; BERTRAND, G.; AOURAG, H.; CODDET, C. Cubic-to-tetragonal phase transition of HfO₂ from computational study. **Materials Letters**, v. 62 p.1484–1486, 2008.

[16] NEUMAYER, D.A.; CARTIER, E. Materials characterization of ZrO₂–SiO₂ and HfO₂–SiO₂ binary oxides deposited by chemical solution deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 90, p. 1801, 2001.

[17] LOSOVYJ, Ya. B.; IHOR, K.; SOKOLOV, A. et al. The electronic structure change with Gd doping of HfO₂ on silicon. **Applied Physics Letters**, v. 91, 2007.

[18] MANDAL, G.; JANA R.; SAHA P.; DAS, P. Study of structural phase transition of HfO₂ at high pressure. *Materials Today: Proceedings*, v. 3 p.2997–3001, 2016.

[19] YAMAMOTO, Y.; KITA, K.; KYUNO, K.; TORIUMI, A. Structural and electrical properties of HfLaO_x films for an amorphous high-k gate insulator. **Applied Physics Letters**, v. 89, 2006.

[20] LIU, Qi-Jun.; LIU, Zheng-Tang.; FENG, Li-Ping.; TIAN, Hao.; ZENG, Wei.; First-Principles Investigations on Structural, Elastic, Electronic, and Optical Properties of Tetragonal HfSiO₄. **Condensed matter. Braz J Phys**, v.42, p.20–27, 2012.

[21] WILK, G. D.; WALLACE, R. M.; ANTHONY, J. M. Hafnium and zirconium silicates for advanced gate dielectrics. **Journal of applied physics**, v.81, p. 484- 492, 2000.

[22] NAKANO, K.; FUKATSU, N.; KANNO, Y. **Surface and Coating Technology**, v. 203, p.1997– 2002, 2009.

[23] VERES, J.; OGLER, S.; LEEMING, W., CUPERTINO, D. C.; KHAFFAF, S. D. Low-k Insulators as the Choice of Dielectrics in Organic Field-Effect Transistors **Advanced Functional Materials**, v. 13, p. 199-204, 2003.

[24] CHEN, Z.; HIGGINS, D.; YU, A.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 3167–3192, 2011.

[25] ISHIHARA, A.; OHGI, Y.; MATSUZAWA, K.; MITSUSHIMA, S.; OTA, K. I. Progress in non-precious metal oxide-based cathode for polymer electrolyte fuel cells.

Electrochimica Acta, v. 27, p. 8005-8012, 2010.

[26] ROBERTSON, J. High dielectric constant oxide. *The European Physical Journal Applied Physics*, v. 28, p. 265–29, 2004.

[27] BRINKER, C.; SCHERER G. W. “*Sol-gel Science: The physics and Chemistry of Sol-Gel processing*”. AcademicPress. 1990.

[28] SCHROEDER, H. Oxide Layers Deposited from Organic Solutions, *Physics of Thin Films*, v. 5, p. 87-1411969.

[29] DELL, R. M. Reactivity of Solids, eds. J.D. Anderson, M.W.Roberts and F.S.Stone. (Chapman and Hall, N.Y., 1972), pp. 553-566.

[30] SEGAL, D. *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*. Cambridge: University Press, 1991.

[31] ROY, R. Aids in Hydrothermal Experimentation: II, Methods of Making Mixtures for Both “Dry” and “Wet” Phase Equilibrium Studies. *Journal of American Ceramic Society*, v. 39, p. 145, 1956.

[32] Roy, R. Gel Route to Homogeneous Glass Preparation. *Journal of American Ceramic Society*, v. 52, p. 344, 1964.

[33] HIRATSUKA; R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O Processo Sol-Gel: Uma Visão Físico-Química. *Química Nova*, v. 18, p. 171-180, 1995

[34] CASTRO, M. M R. *Desenvolvimento de Filmes Cerâmicos, via Método Sol-Gel, para Modificação da Reatividade Química de Substratos Metálicos*. 2000. Tese. (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

[35] MORAIS, E. A. *Incorporação de Er em SnO₂ obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos*. 2002. Dissertação (mestrado em engenharia). Escola de engenharia de São Carlos, USP, São Carlos.

[36] BRAGA, A. N. S.; DUARTE N., J. F.; MENEZES; R. R.; LIRA, H. L; NEVES, G. A. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, p. 60-73, 2014.

[37] PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. **US Patent n. 3330697**, Massachusetts, 1967.

- [38] ZAMPIERI, M.; LAZARO, S. R.; PASKOCIMAS, C. A.; FERREIRA, A. G.; LONGO, E.; EVARELA, J. A. Structural Analysis of Ti And Pb Citrate Using NMR and FT-Raman Signals and Quantum Mechanics Simulations. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 37, p. 9-17, 2006.
- [39] GALCERAN, M.; PUJOL, M. C.; AGUILÓ, M.; DÍAZ, F. Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline $\text{KRE}(\text{WO}_4)_2$ ($\text{RE} = \text{Gd}$ and Yb). *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 42, p. 79-88, 2007.
- [40] KLEIN, L. C.; APARÍCIO, M.; JITIANU, A. Handbook of sol-gel science and technology processing, characterization, and applications. In: PETRYKIN, V.; KAKIHANA, M. *Chemistry and Applications of Polymeric Gel Precursors*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2005. p. 77- 103.
- [41] SALES, T.N.S.; BOSCH-SANTOS, B.; SAIKI, M.; BURIMOVA, A.; PEREIRA, L.F.D.; SAXENA, R.N.; CARBONARI, A.W. Low temperature synthesis of pure and Fe-doped HfSiO_4 : Determination of Si and Fe fractions by neutron activation analysis. *Radiation Physics and Chemistry*, v.155, p. 287-290, 2019.
- [42] OHRING, M. – *The Materials Science of Thin Films*. Academic Press Inc., 2^a ed., 2001.
- [43] VENABLES, J. A. *Introduction to surface and thin film processes*. Cambridge: University Press, p. 54, 2000.
- [44] EMSLIE, A. G.; BONNER, F. T.; PECK, L. G. Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. *Journal of Applied Physics*, v. 29, p. 858, 1958.
- [45] XU, J.; YANG, Y.; YU, J.; JIANG, Y. “Ordered conducting polymer multilayer films and its application for hole injection layers in organic light-emitting devices”, In: *Applied Surface Science, Chengdu-China*, pg.4329-4333, 2008.
- [46] TODOROVSKY, D.; TODOROVSKA, R.; PETROVA, N.; UZUNOVA-BUJNOVA, M.; MILANOVA, M.; ANASTASOVA, S.; KASHCHIEVA, E.; GROUDEVA-ZOTOVA, S. “Spray-Pyrolysis, deep- and spincoating deposition of thin films and their characterization”, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia-Bulgaria*, pg.93-96, 2006.
- [47] OLIVEIRA, I. S.; GUIMARÃES, A. P. Interação Hiperfina. *Revista Brasileira do Ensino de Física*, v. 22, p. 353-359, 2000.

- [48] SCHATZ, G., WIDINGER, A. **Nuclear condensed matter physics**. Ed. Wilwy, 2 ed., (1995).
- [49] HASS, H., CORREIA, J. G. The quadrupole moments of Zn and Cd isotopes-an update. *Hyperfine Interactions*, v. 198, p. 133-137, 2010.
- [50] PASCA, G. A C.; A. CARBONARI, A. W.; SANTOS, B. B.; MESTINIK F., J.; SAXENA, R. N.. The effect of hybridization on local magnetic interactions at highly diluted Ce ions in tetragonal intermetallic compounds RERh_2Si_2 (RE=Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy). *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 24, p. 416002, 2012.
- [51] E. Karlsson, "Solid State Phenomena", Clarendon Press, Oxford, (1995).
- [52] BLOEMBERGEN, N.; ROWLAND, T. J. On the nuclear magnetic resonance in metals and alloys. *Acta Metallurgica*, v.1, p. 731-746, 1953.
- [53] J. FRIEDEL, **Metallic alloys**. SUPPLEMENTO AL VOLUME VII, SERIE X N. 2, 1958 DEL NUOVO CIMENTO 1 ° Trimestre.
- [54] KOHN, W.; VOSKO, S. H. Theory of Nuclear Resonance Intensity in Dilute Alloys. *Physical Review*, v. 119, p. 912-918, 1960.
- [55] HINMAN, G. W.; HOY, G. R.; LEES, J. K.; SERIO, J. C. Angular Correlation Studies of Electric Field Gradients in Dilute Silver Alloys. *Physical Review*, v. 135, n. 1A, p. 206-217, 1964.
- [56] SCHATZ, G.; WEIDINGER, A.; GARDNER, J. A.; Nuclear Condensed Matter Physics – Nuclear Methods and Applications, John Wiley & Sons, 1995.
- [57] SAI TOVITCH, H.; SILVA, P. R. J.; Interações Hiperfinas em Catalisadores Metálicos. *Quim. Nova*, v. 28, p.529-534, 2005.
- [58] TAYLOR, M. A.; ALONSO, L. A.; ERRICO, L.; GARCIA, A.; PRESA, P. de la-Svame, A. CHISTENSEN, N. E. Coexistence of different charge states in Ta-doped monoclinic HfO_2 : Theoretical and experimental approaches. *Physical Review B*, v. 82 p. 3547-3552, 1994.
- [59] ATOMIC ENERGY REVIEW. **The use of selective nuclear techniques for the elucidation of chemical bonding**, v. 17, p. 479 – 551, 1979.
- [60] J. Dunworth, "The application of the method of coincidence counting to experiments in nuclear physics", *Rev. Sci. Instr* v.11, n.16, 1940.

- [61] D. Hamilton, "On directional correlations of successive quanta", **Phys. Rev.**, v.58, p.122-131, 1940.
- [62] FORKER, M.; Rare Earth Hyperfine Interactions Studied by Perturbed Angular Correlations. **Institut für Strahlen- und Kernphysik der Universität Bonn**. v. 26, p. 907-940, 1985.
- [63] H. Frauenfelder, "Influence of the atomic shell on nuclear angular correlations". **Phys. Rev.**, v.82, p.549-550, 1951.
- [64] WICHERT, T.; Perturbed Angular Correlation Studies of defects: Identification of defects in semiconductors. Michael Stavola, K. (Eds). **Semiconductors and Semimetals**, v. 51B, cap. 6, p. 297 – 405, 1999.
- [65] Limpeza padrão RCA completa. Disponível em:
< <https://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/rca.html> >. Acesso em 20 jun 2016.
- [66] CULLITY, B. D. Elements of X-Ray diffraction. Addison-Wesley Pub. Co. cap. 3, the directions of diffracted beams, p. 78, 1956.
- [67] KITTERL, C. Introdução à física do estado sólido; **Ed. Guanabara Dois RJ**, 1978.
- [67] LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B.; General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory, **University of California**, 2004.
- [68] HOWARD, C. J.; HUNTER, B. A. Australian Nuclear Science and Technology Organization Lucas Heights Research Laboratories A Computer Program for Rietveld Analysis of X – Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns – **RIETICA**. Australia, N. S. W., 1997.
- [69] CHINAGLIA, F. E. **Caracterização nanoestrutural de Filmes finos do grupo IV-B Depositados por Sputtering Magnetron – Tese (Doutorado)**. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2002.
- [70] MANNHEIMER, W. A. Microscopia dos Materiais – Uma introdução. Rio de Janeiro: E-papers **Serviços Editoriais**, 2002.
- [71] Programa imageJ disponível em < <https://imagej.nih.gov/ij/docs/examples/index.html> > Acesso em 21 abril 2016.
- [72] FOSTER, A. S.; GEJO, F. L.; SHLUGER, A. L.; NIEMINEN, R. M.; Vacancy and interstitial defects in hafnia, **Phys. Rev. B**, v. 65, p. 174117, 2002.

- [73] FORKER, M.; de la PRESA, P.; schlabach,s.; bruns, m.; szabó, d. v. Structure, phase transformations, and defects of HfO₂ and ZrO₂ nanoparticles studied by ¹⁸¹Ta and ¹¹¹Cd perturbed angular correlations, ¹H magic-angle spinning NMR, XPS, and x-ray and electron diffraction ***Physical Review B***, v. 77, p. 054108-01 – 054108-18, 2008.
- [74] ADAMS, D. M.; LEONARD, S.; RUSSEL, D. R. X-ray diffraction study of hafnia under high pressure using synchrotron radiation. ***Journal of Physics and Chemistry of Solids***, v. 52, p. 1181-1186, 1991.
- [75] EAGLEMAN, Y. WEBER, M. DERENZO, S. Luminescence study of oxygen vacancies in lanthanum hafnium oxide, La₂Hf₂O₇. ***Journal of Luminescence***, v.137, p.93–97, 2013.
- [76] SPEER, J. A.; COOPER, B. J.; Crystal structure of synthetic hafnon, HfSiO₄, comparison with zircon and the actinide orthosilicates. ***American Mineralogist***, v. 67 p. 804-808, 1982.
- [77] CHAIN, C.Y.; DAMONTE, L.C.; FERRARI, S.; MUNOZ, E.; . RODRÍGUEZ, C.; T.;PASQUEVICH A.F. PAC study in the HfO₂–SiO₂ system. ***Journal of Alloys and Compounds***, v.495, p. 527–531, 2010.
- [78] CAVALCANTE, F. H. M.; GOMEZ, M. R.; CARBONARI, A. W.; PEREIRA, L. F. D.; ROSSETTO, D. A.; COSTA, M. S.; REDONDO, L. M.; MESTNIK-FILHO, J.; SAXENA, R. N.; SOARES, J. C.; Characterization of nanostructured films using perturbed angular correlation (PAC) technique. ***Hyperfine Interactions***, v. 198, p. 41-45, 2010.
- [79] KAYA, S.; YILDIZ, I.; LOK, R.; YILMAZ, E; Co-60 gamma irradiation influences on physical, chemical and electrical characteristics of HfO₂/Si thin films. ***Radiation Physics and Chemistry***, v. 150 p. 64-70. (2018).