IPEN

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**INVESTIGAÇÃO DE INTERAÇÕES HIPERFINAS EM PÓ E FILMES FINOS
DE DIÓXIDO DE HÁFNIO PELA TÉCNICA DE CORRELAÇÃO ANGULAR
GAMA-GAMA PERTURBADA**

Daniel de Abreu Rossetto

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações

Orientador:

Prof. Dr. Rajendra Narain Saxena

São Paulo

2012

Agradecimentos

Após dois longos anos de mestrado meus pensamentos e principais agradecimentos estão direcionados a *Deus*; e também à minha *família*, principalmente meus pais *João e Hilda Rossetto*, ao grande apoio e paciência para que este trabalho pudesse ser feito da melhor forma.

Em especial, gostaria de deixar meus mais sinceros agradecimentos:

Ao meu orientador *Dr. Rajendra Narain Saxena*, pela colaboração, dedicação e confiança na realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador *Dr. Artur Wilson Carbonari*, pelas valiosas orientações e amizade construída ao longo deste trabalho.

Ao *Dr. André Luis Lapolli* e *Dr. José Mestnik Filho*, pela orientação, ajuda na correção deste trabalho e também na ajuda com relação à parte experimental.

Ao *Dr. Fábio Henrique de Moraes Cavalcante*, *Dr. Luciano Fabrício Dias Pereira*, *Dr. Gabriel Adolfo Cabrera-Pasca* e *Dr. Messias S. Costa*, pela co-orientação, ajuda na correção deste trabalho (também na parte experimental) e pela grande amizade construída neste período.

À *Ms. Andréia S. Silva*, *Ms. Brianna B. Santos*, *Ms. Moacir R. Cordeiro*, por grandes discussões que auxiliaram o desenvolvimento deste trabalho e principalmente pela amizade e apoio.

Aos colegas de grupo *Cleidilane O. Sena* e *Thiago Martucci* pelo apoio e amizade.

Aos *funcionários do IPEN*, pelas contribuições ao longo deste trabalho.

À *CNEN*, pelo auxílio financeiro que contribuiu e muito para que este trabalho pudesse ser desenvolvido.

À *Dra. Maria José R. Gomes*, do Centro de Física Nuclear da Universidade de Lisboa e à *Solange Eiko Mitani*, do Centro de Lasers e Aplicações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela confecção dos filmes finos.

Ao *Dr. Eduardo Alves*, *Dr. Nuno P. Barradas* e *Dr. Nuno Franco*, do Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN) de Portugal, pelas medidas e análises por RBS e raios-X.

Investigação de Interações Hiperfinas em pó e filmes finos de HfO_2 pela técnica de Correlação Angular gama-gama Perturbada

Daniel de Abreu Rossetto

RESUMO

Neste trabalho foi realizada a investigação de interações hiperfinas em amostra nano estruturadas e filmes finos de dióxido de háfnio por meio da técnica de correlação angular gama-gama perturbada (CAP), com o intuito de realizar um estudo sistemático do comportamento dos parâmetros quadrupolares com a temperatura de tratamento térmico. Para a realização destas medidas foi utilizada a ponta de prova $^{181}Hf \rightarrow ^{181}Ta$ que foi produzida na própria amostra por irradiação, no reator IEA-R1 do IPEN. As amostras foram obtidas através do processo químico sol-gel e as análises dos compostos realizadas por difração de raios-X, EDS e MEV. As amostras em forma de pó foram todas produzidas pelo Laboratório de Interações Hiperfinas do IPEN, no entanto o filme fino com espessura de $10nm$ foi produzido pelo Centro de Lasers e Aplicações (CLA) do IPEN e o filme fino de espessura de $409nm$ foi produzido pelo Laboratório de Interações Hiperfinas da Universidade de Lisboa. As medidas foram realizadas todas à temperatura ambiente e os resultados mostraram que a fase monoclinica encontra-se presente em todas as amostras e sua fração tende a aumentar sempre com o aumento da temperatura de tratamento térmico na qual foram submetidas às amostras. A impurificação de algumas amostras com elementos Co e Fe foi realizada com a intenção de se observar o comportamento da amostra em função da temperatura de tratamento térmico e também verificar a existência de ferromagnetismo à temperatura ambiente.

Hyperfine Interaction study in the powder and thin films of HfO_2 by Perturbed Angular Correlation Technique

Daniel de Abreu Rossetto

ABSTRACT

Hyperfine interactions in the powder samples and nanostructured thin films of hafnium dioxide have been studied through the perturbed angular correlation (PAC) technique in order to perform a systematic study of the behavior of quadrupole parameters with the annealing temperature. The PAC measurements were performed with the $^{181}Hf \rightarrow ^{181}Ta$ probe. The probe was produced by the neutron irradiation in the IEA-R1 nuclear reactor of IPEN. Samples were prepared using sol-gel chemical process. The samples were analyzed by X-ray diffraction, SEM and EDS. The powder samples were all produced in the Laboratory of Hyperfine Interactions of IPEN, however the thin film with a thickness of $10nm$ was produced by the Lasers and Applications Center (CLA) of IPEN and the thin film of a thickness of $409nm$ were produced by the Hyperfine Interactions Laboratory of the Lisbon University. All the measurements were performed at room temperature and showed that the monoclinic phase is present in all the samples and their fraction tends to increase with increasing annealing temperature to which the samples were submitted. Some of the samples were doped with $3d$ elements Co and Fe in order to observe the possible existence of ferromagnetism at room temperature.

SUMÁRIO

Página

1 – OS MATERIAIS DIELÉTRICOS	7
1.1 - PROPRIEDADES DO HfO_2 E DO SiO_2	9
1.2 – O DIÓXIDO DE HÁFNIO	12
2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	19
2.1 – INTERAÇÕES HIPERFINAS	21
2.2 – INTERAÇÃO HIPERFINA MAGNÉTICA	22
2.3 – INTERAÇÃO HIPERFINA ELÉTRICA	24
2.5 – CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA	29
2.6 – CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA PERTURBADA	33
3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL	36
3.1 – MEDIDAS DE CAP	37
3.2 – PONTA DE PROVA	41
3.3 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	43
3.4 - AMOSTRAS DE HfO_2 PURO	44
3.5 - AMOSTRA DE HfO_2 COM COBALTO	45
3.6 - AMOSTRAS DE FILMES FINOS DE HfO_2	46
4 – CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS	47
4.1 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	48
4.2 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	50
5 – RESULTADOS OBTIDOS	52
5.1 – AMOSTRA 1	53
5.2 – AMOSTRA 2	61
5.3 – AMOSTRA 3	65
5.4 – AMOSTRA 4	70
5.5 – AMOSTRA 5	74
6 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	79
6.1 – AMOSTRA 1 E AMOSTRA 2	80
6.2 – AMOSTRA 3	82
6.3 – AMOSTRA 4	83
6.4 – AMOSTRA 5	84
7 - CONCLUSÃO	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

1 – OS MATERIAIS DIELÉTRICOS

Oposto ao que se conhece por material condutor, existem os chamados materiais isolantes. Existem vários tipos de isolantes, como é o caso dos isolantes elétrico (também chamado de dielétrico), térmico e acústico.

Os materiais classificados como dielétricos podem ser descritos como cristais com n elétrons, onde o estado fundamental, a temperatura de 0K, consiste em ter preenchido os níveis eletrônicos de mais baixa energia com par de elétrons, cada elétron em diferente estado quântico e mantendo-se a banda de valência (última camada) fechada, ou seja, a banda de valência deve estar completa. Com isso, mesmo sob ação de um campo elétrico externo, esses materiais não conduzirão corrente elétrica porque seus estados estão todos ocupados [1].

A temperatura influencia na condição do material se tornar ou não um condutor elétrico. Se observarmos o vidro, por exemplo, veremos que à temperatura ambiente este material se comporta como um ótimo dielétrico, porém em altas temperaturas, onde o vidro fica em forma pastosa, torna-se um ótimo condutor [2]. Isso acontece porque, com o aumento da temperatura, é fornecida aos elétrons da banda de valência energia suficiente para alcançarem a próxima banda, a chamada banda de condução. A passagem dos elétrons da banda de valência para a banda de condução deixa “buracos” na banda de valência, que se comportam como portadores de carga elétrica positiva e estas condições, tanto os “buracos”, como os elétrons na banda de condução, produzem corrente elétrica sob ação de um campo elétrico externo [1]. Além da temperatura, outras características também são importantes como é o caso do “*gap*” de energia e a constante dielétrica. Através do “*gap*” de energia podemos classificar, em certo ponto de vista, os materiais em condutores, dielétricos ou semicondutores (figura 1). Quanto maior a energia de “*gap*”, menor será a probabilidade de condução de corrente elétrica por este material a baixas temperaturas.

Outra característica importante na classificação de um material dielétrico é sua constante dielétrica (k), chamada também de permissividade elétrica. Em geral, essa constante

dielétrica é apresentada na forma relativa¹ e quanto maior sua constante dielétrica relativa (k), maior é o fluxo elétrico no material para um mesmo campo aplicado.

Figura 1 - Esquema simples que mostra a diferença nos níveis de energia entre dielétrico, semicondutor e condutor. As siglas E_F e E_g significam, respectivamente, energia de Fermi e energia de “gap”. Em geral, um semicondutor possui uma energia de “gap” em torno de 1 eV, enquanto que num dielétrico este valor pode chegar a ser dezenas de vezes maior.

O material foco deste estudo, o dióxido de háfnio, é classificado como um dielétrico por ter sua constante dielétrica alta. Alguns autores fazem uso de uma nomenclatura diferente com relação a este material, o chamando de semicondutor de “gap” largo [3].

¹ A constante dielétrica relativa (k) é o quociente entre a constante dielétrica (ϵ) de um material pela constante dielétrica do vácuo (ϵ_0), resultando em um número adimensional. $k = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$, como $\epsilon_0=1$, temos que $k = \epsilon$.

1.1 - Propriedades do HfO_2 e do SiO_2

Os materiais dielétricos são geralmente usados sob a forma de finas películas que são sobrepostas a materiais conhecidos como MOS (“*metal-oxide-semiconductor*”), em outras palavras, são empregados como camada isolante em volta de transistores existentes dentro de um “*chip*” de computador, por exemplo, com a finalidade de aumentar a confiabilidade do dispositivo.

A substituição do dióxido de silício vem do fato de que conforme a espessura deste material diminui, problemas fundamentais passam a ocorrer, tais como o tunelamento de elétrons através do óxido (corrente de fuga), provocando aumento de dissipação de energia e a diminuição da confiabilidade do dispositivo [4-5]. Neste cenário, pesquisas recentes têm mostrado que alguns materiais com alta constante dielétrica poderiam ser ótimos substitutos ao SiO_2 , como é o caso, por exemplo, do HfO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 e etc. [6]. Ainda, com a crescente demanda de componentes eletrônicos, a extrema necessidade de miniaturização e o desenvolvimento da *spintrônica*², o dióxido de háfnio, que aparenta ser um bom candidato a substituição do SiO_2 . Este material apresenta uma série de vantagens como a redução da perda de energia, o aumento da velocidade de processamento dos “*chips*” e a redução do tamanho físico dos transistores e consequentemente de baterias de celulares e “*notebooks*” [7], tudo isso porque este material apresenta uma ótima estabilidade térmica e química quando depositados em substratos de silício [8].

Tanto o dióxido de silício como o dióxido de háfnio são materiais diamagnéticos, onde a magnetização depende, de maneira linear, do campo magnético aplicado. Algumas das propriedades físico-químicas destes óxidos estão apresentadas na tabela 1 (as propriedades do dióxido de háfnio são correspondentes à fase monoclínica, que é a fase estável à temperatura ambiente).

² A eletrônica convencional ganhou, recentemente, um novo ramo que é chamado de “spintrônica”. A magnetoeletrônica, como é chamada também, faz uso de todos os artifícios da eletrônica atual e ainda faz uso do momento magnético dos elétrons tratado individualmente ou como um conjunto. A manipulação dos spins dos elétrons permite que a informação digital possa ser tratada de maneira diferenciada, aumentando a rapidez no transporte dessas informações e também aumentando a quantidade de informação trocada. Os ramos que fazem uso da “spintrônica” são a computação quântica e a criptografia quântica, por exemplo, mas para que estas áreas se desenvolvam mais são necessárias diversas pesquisas sobre novos materiais magnéticos, quer sejam eles semicondutores ou dielétricos [9].

Tabela 1 – Propriedades físicas dos elementos HfO_2 (para a fase monoclínica) e SiO_2 .

<i>Propriedades</i>	<i>HfO_2</i>	<i>SiO_2 [10]</i>
Ponto de fusão	2774°C	1830°C
Densidade	9680 kg.m ⁻³	2650 kg.m ⁻³
“Gap” de energia (E_g)	5,63eV	8,9eV
Constante dielétrica (k)	≈ 23	≈ 3,9
Susceptibilidade Magnética ³ (χ_m)	-0,110.10 ⁻⁶ g ⁻¹	~ -10 ⁻⁶ g ⁻¹
Coefficiente de expansão térmica	5,8.10 ⁻⁶ K ⁻¹	0,55.10 ⁻⁶ K ⁻¹

Como observado na tabela 1, o dióxido de háfnio é um material que, por apresentar características interessantes, se torna importante para aplicações tecnológicas como a construção de microprocessadores, e na nanotecnologia entre outros. O que se verifica a partir de trabalhos realizados recentemente com filmes finos é que há tanto variação da estrutura cristalina (polimórfica) como na constante dielétrica, dependendo da espessura do filme, do tipo de substrato usado e da temperatura do substrato durante a deposição. Além disso, observam-se estas variações quando o filme já confeccionado é submetido a pressões e temperaturas diferentes. A temperatura de tratamento térmico e o ambiente (oxigênio, nitrogênio ou vácuo) em que são submetidos os filmes finos também contribuem para que, além de defeitos na estrutura, ocorra o aumento de defeitos na interface do filme com o substrato. Para que o dióxido de háfnio seja útil como material isolante em microeletrônica é necessário que este material seja amorfo, ou seja, confeccionado de forma que o filme fino obtenha uma estrutura de um monocristal. No caso de material nanoparticulado os estudos estão direcionados aos defeitos na estrutura cristalina (nos filmes finos também são realizados

³ A susceptibilidade magnética (χ_m) é a razão entre a magnetização ($\vec{M}$) pelo campo magnético macroscópico ($\vec{H}$), da seguinte forma: $\chi_m = \frac{\vec{M}}{\vec{H}}$. Como a magnetização e o campo magnético possuem a mesma unidade, a susceptibilidade magnética é uma grandeza adimensional. É possível ainda classificar a susceptibilidade magnética da seguinte forma: se χ_m for negativo, o material é classificado como diamagnético; se χ_m for positivo, o material é paramagnético e se χ_m for nulo, não há classificação.

estudos sobre os defeitos estruturais, mas os estudos são também sobre interface, características do filme etc.). Os estudos são direcionados, especialmente com relação às vacâncias de oxigênio, o que está causando grande controvérsia e dúvidas no meio científico por causa da possibilidade de defeitos estruturais proporcionarem ferromagnetismo à temperatura ambiente. Essa possibilidade tem impacto direto na área de “*spintrônica*” e no desenvolvimento de materiais (*DMS*), ou seja, semicondutores magnéticos diluídos [11], [34]. O estudo de defeitos na estrutura cristalina do dióxido de háfnio é importante porque está diretamente relacionada com o desempenho de componentes eletrônicos que fazem uso deste material como película isolante.

1.2 – O Dióxido de Háfênio

O dióxido de háfênio é objeto de estudos há algum tempo devido as suas propriedades físico-químicas interessantes (ver tabela 1). O HfO_2 puro, onde os íons Hf^{4+} (raio iônico no valor de $0,83\text{\AA}$ [41]) têm a configuração eletrônica de camada d e f fechadas ($[Xe].4f^{14}$) e o O^{2-} também com configuração eletrônica de camada fechada ($[Ne]$) [12], não apresenta caráter ferromagnético, sendo necessária a impurificação com elementos de transição $3d$, como o Co e Fe , para que se torne ferromagnético às temperaturas próximas da ambiente.

Figura 2 - HfO_2 , a esfera central representa o átomo de háfênio, já as demais (esferas menores) representam os átomos de oxigênio. Tem-se também a representação dos parâmetros da rede cristalina.

Variando-se a temperatura e mantendo-se a pressão atmosférica, este óxido pode ser encontrado em três diferentes estruturas cristalográficas. Em temperaturas próximas a temperatura ambiente o HfO_2 se estabiliza na estrutura monoclinica ($P2_1/c$), entre $1400K$ a $2640K$ a estrutura é tetragonal ($P4_2/nmc$) e acima de $2640K$ a estrutura é cúbica ($Fm3m$) [13-16]. Em condições de pressão diferentes, o óxido de háfênio apresenta outros tipos de estrutura como a ortorrômbica-I ($Pbca$), que se forma entre as pressões de $4GPa$ a $14.5GPa$ e entre temperaturas de $1250^\circ C$ a $1400^\circ C$, enquanto a ortorrômbica-II ($Pnma$), aparece a partir $14.5GPa$ e fica estável em temperaturas acima de $1800^\circ C$ e a pressão de $21GPa$ [16]. Foi mostrado por A. Navrotsky [17] que a $1600^\circ C$ ocorre um equilíbrio de fase, que é uma temperatura acima da temperatura de tratamento térmico usada no desenvolvimento de “chips” com tecnologia CMOS (“complementary metal-oxide-semiconductor”).

Como foi dito anteriormente o HfO_2 puro se encontra na fase monoclínica à temperatura ambiente e possui célula unitária com parâmetros de rede iguais a: $a = 5,1170\text{\AA}$, $b = 5,1754\text{\AA}$, $c = 5,2915\text{\AA}$ e um ângulo $\beta = 99,216^\circ$ [3], podendo variar a partir da segunda casa decimal, como se pode observar em [16,18-19]. A figura 2 ilustra os parâmetros de rede de uma célula unitária, na fase monoclínica, do dióxido de háfnio, assim como os ângulos entre estes parâmetros (sabendo que $\alpha = \gamma$). No $m - HfO_2$ (fase monoclínica do háfnio) cada átomo de Hf liga-se a sete átomos de oxigênio (figura 2) e cada átomo de oxigênio liga-se a três ou quatro átomos de Hf [20] (figura 3). Neste arranjo, percebe-se que átomos de oxigênio se encontram separados em dois grupos: os oxigênios $O_{(1)}$ que possuem três átomos de Hf vizinhos com distâncias entre $2,04\text{\AA}$ e $2,15\text{\AA}$ e os oxigênios $O_{(2)}$ que possuem quatro átomos de Hf vizinhos com distâncias que variam de $2,16\text{\AA}$ a $2,26\text{\AA}$. A distância mais próxima entre os oxigênios $O - O$ foi estimada em $2,52\text{\AA}$ [3].

Figura 3 - Célula unitária do $m - HfO_2$, as esferas menores (de cor verde) representam os átomos de oxigênio, as esferas maiores (de cor cinza) representam os átomos de háfnio e a esfera de cor vermelha representa a impureza de Tântalo localizada no sítio substitucional do átomo de háfnio.

A fase monoclínica do óxido de háfnio possui características interessantes e com boa aplicabilidade na área de microeletrônica, no entanto é necessário estudos a respeito de diversos fatores físicos e a relação existente com a temperatura, como por exemplo, o estudo do gradiente de campo elétrico (GCE) em função da temperatura. A dependência do GCE com temperatura proporciona um meio de estudar a dinâmica da estrutura do material.

A interação do momento de quadrupolo elétrico com a gradiente de campo elétrico existente em amostras policristalinas de HfO_2 tem sido estudada por muitos pesquisadores.

Estes estudos têm sido realizados desde 1964 [21] até hoje. Importantes estudos realizados nas décadas de 60, 70 e 80 [22-24] mostram a evolução na resolução da técnica de correlação angular gama-gama perturbada e mostram que os resultados obtidos para as frequências quadrupolares são próximos dos obtidos hoje.

Os trabalhos mais antigos apenas confirmam a existência da dependência da temperatura com os parâmetros interações quadrupolares como ν_q , η e δ [23-24]. Já num trabalho da década de 90 de A. Ayala et. al. [25], fizeram uso de diferentes modelos teóricos para tentar explicar a dependência com temperatura dos componentes do tensor GCE. Este estudo mostra que os efeitos da temperatura são anisotrópicos. Os defeitos estruturais nas amostras possuem comportamento reversível com relação à temperatura. Estes defeitos estruturais são vacâncias de cátions e ânions, ou ânions intersticiais. Na publicação de G. N. Darriba et. al. [26] é mostrada que a técnica de correlação angular gama-gama perturbada é sensível à distribuição de oxigênio na amostra de HfO_2 e as medidas de GCE em função da temperatura mostram que os resultados obtidos para o sítio do ^{181}Ta no dióxido de háfnio ($\nu_q \sim 787 MHz$, $\eta = 0,38$) concordam com os dados obtidos por outros autores da literatura.

O gradiente de campo elétrico reflete a distribuição de cargas ao redor do núcleo de prova, tornando-se muito útil para a investigação de estruturas na escala atômica e para obter informações sobre o arranjo atômico local em grãos e interfaces de materiais nanocristalinos. Forker et.al. [27] realizaram um trabalho bem completo sobre HfO_2 , no qual são usadas diferentes técnicas, para a caracterização das amostras em forma de pó ou pastilhas como, a espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada (CAP), ressonância magnética nuclear (NMR), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e difração de raios X e de elétrons, com a intenção de investigar as propriedades estruturais, as transformações de fase e os defeitos em nanopartículas de HfO_2 . Numa primeira etapa, foi observada a relação do tamanho de grão com a mudança de fase e o tamanho de grão crítico encontrado com auxílio da difração de raios X (XRD) e microscópio de transmissão eletrônica (TEM), na mudança de fase de monoclinica para tetragonal, foi de $d_{cr} \leq 5,5 nm$. Na segunda parte deste estudo, foi medida a dependência da temperatura com o tamanho do grão, mostrando que o grão aumenta conforme há aumento da temperatura. Em uma terceira etapa do estudo, os parâmetros quadrupolares foram medidos pela técnica de CAP e dois sítios foram encontrados, sendo um desses sítios, com maior fração, representa a fase monoclinica

do óxido de háfnio, já bem conhecida, com $\nu_q = 793(2)MHz$, $\eta = 0,345(5)$ e $\delta = 0,07(1)$; o segundo sítio, com menor fração, apresenta as seguintes características: $\nu_q = 1300(100)MHz$, $\eta = 0,3 - 0,4$ e $\delta = 0,4(10)$, representando as distorções na estrutura cristalina e possíveis defeitos, causados pelo grau de desordem de oxigênio (ou vacâncias de oxigênio). Fica claro que com o aumento da temperatura o grau de desordem diminui, implicando que a estrutura tende a uma ordenação na fase monoclinica e não foi observada qualquer mudança de fase (tetragonal para monoclinica) com esta técnica. Ainda, o estudo de interações hiperfinas, mostrou a diferença entre as pontas de prova utilizada pelos autores, como por exemplo, o ^{181}Ta , que fornece evidência de que o tamanho de grão influencia a fração; já com o ^{111}Cd , a fração independe do tamanho da partícula, porém esta sonda é afetada por formação de defeitos. Isso levou Forker e demais pesquisadores na direção de que a ponta de prova promova defeitos eletrônicos (modelo de armadilha – “*trapping model*”), pois é mudada a valência dos átomos de prova no momento em que ocorre o decaimento nuclear. O fato de que estes componentes de defeito (armadilha de elétrons) apareçam somente em partículas menores que $100nm$, indica que os elétrons com mobilidade estão disponíveis apenas na superfície das partículas ou na interface das nanopartículas causadas por vacâncias de oxigênio e/ou vacâncias de oxigênio-hidrogênio, que podem assumir comportamento de doadores de elétrons (as contaminações com átomos de hidrogênio podem ter aparecido por causa dos precursores químicos utilizados para a produção dos filmes finos).

Nos artigos de Cavalcante et.al. [28] e Pasquevich et. al. [29], foram realizados estudos em filmes finos nano-estruturados de dióxido de háfnio com o uso da técnica espectroscópica de correlação angular gama-gama perturbada, em diferentes temperaturas de tratamento térmico e também expondo o filme em diferentes orientações de substrato em relação ao plano dos detectores. Estes pesquisadores observam o mesmo padrão em seus filmes como a dependência do gradiente de campo elétrico e o tamanho do grão com a temperatura. Foi relatada a existência de duas frequências quadrupolares muito bem definidas, onde uma delas representa o sítio regular da fase monoclinica do dióxido de háfnio bem característica ($\nu_q \sim 778MHz$ e $\eta = 0,39$) e o outro sítio representa (em menor porcentagem) os possíveis defeitos estruturais sentidos pelo núcleo de prova inserido na amostra ($\nu_q \sim 1257MHz$ e $\eta = 0,25$).

No trabalho de Callegari et.al. [30], filmes de dióxido de háfnio tiveram sua constante dielétrica medida levando em consideração a espessura do filme, a interface e o substrato, verificando um valor de constante dielétrica próxima a do valor apresentado na tabela 1. Cada fase deste composto apresenta uma constante dielétrica própria, ou se impurificado com elementos $3d$ da tabela periódica pode também variar o valor da sua constante dielétrica [31]. É observado no trabalho de Harris et.al. [39] que a formação de óxido na interface do filme com o substrato (substrato de silício) reduz um pouco a constante dielétrica do filme de HfO_2 . No artigo publicado por Renault et.al. [40] mostra que o óxido formado na interface, quando usado substrato de silício, é o SiO_2 , e pode haver também a difusão de átomos de Hf para o substrato de Si .

Nos trabalhos de Venkatesan et.al. [32] e Coey et.al. [33] foram observados que filmes finos de dióxido de háfnio de diferentes espessuras, depositados em diferentes substratos, tais como safira, YSZ (“*yttria-stabilized zirconia*”) e silício em condições físicas diferentes, apresentam propriedades magnéticas atribuídas a eventuais defeitos na estrutura destes filmes. Os trabalhos de Ramachandra Rao et.al. [34] e Abraham et.al. [35], foram desenvolvidos em condições semelhantes e realizadas medidas para caracterização da estrutura do filme por difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão, espectrometria de massa e principalmente “*superconducting quantum interference device*” (SQUID). Não foi observada qualquer propriedade ferromagnética relevante do dióxido de háfnio puro a temperatura ambiente. Ainda existem controvérsias a respeito do magnetismo observado nos trabalhos de Venkatesan et.al. e este efeito foi atribuída a possível contaminação devido à manipulação do material, assim como mostrado no trabalho de Hadacek et.al. [12], que utilizou de técnicas como SQUID para medir a magnetização dos filmes finos crescidos em substratos de safira que foram preparados em diferentes condições de pressão de oxigênio durante o crescimento do filme.

Ran et.al. [11] analisaram filmes de HfO_2 , um deles em proporções estequiométricas, outro com alta deficiência em oxigênio e outro impurificado com cobalto. Não foi observado por estes pesquisadores o ferromagnetismo em filmes de dióxido de háfnio em proporções estequiométricas, porém um fraco ferromagnetismo é observado em filmes, que foram submetidos a tratamento térmico em vácuo, com alta deficiência de átomos de oxigênio. O artigo de Dey et.al. [37], filmes finos de óxido de háfnio são crescidos em

diferentes pressões de oxigênio e, quando prontos, passam por diversos tratamentos térmicos. Os autores não observaram outra fase (mesmo havendo a preocupação, em especial, com a fase cúbica), senão a monoclinica e também sem ferromagnetismo a temperatura ambiente vindo de defeitos como vacâncias de oxigênio.

Quando o dióxido de háfnio encontra-se impurificado com elementos *3d* da tabela periódica, este pode se tornar ferromagnético a temperatura ambiente. Ramachandra Rao et. al. no artigo citado anteriormente [34], observam ferromagnetismo em filmes impurificados com cobalto, no entanto, quando analisados os filmes, foi constatada a formação de uma rica camada de cobalto na superfície do filme e que o cobalto não estava difundido uniformemente pelo filme, mesmo construindo filmes em diferentes espessuras. A conclusão, a que chegaram os pesquisadores, foi que o ferromagnetismo gerado pelo filme de HfO_2 impurificado com cobalto é devido à formação da rica camada de cobalto criada na superfície do filme. Ran et.al. [11], também observaram ferromagnetismo em filmes impurificados com cobalto, usando a técnica SQUID⁴ concluindo que o cobalto possui forte impacto na criação de vacâncias de oxigênio. No artigo de Soo et.al. [38], filmes finos de óxido de háfnio impurificado com cobalto foram preparados submetendo os substratos a diferentes temperaturas durante o crescimento do filme. A observação mostra que quando a temperatura é muito elevada ($\sim 700^\circ\text{C}$) há formação de aglomerados (“clusters”) de cobalto ou o cobalto pode ocupar posições intersticiais na rede cristalina, não observando a diluição do cobalto pela amostra; já quando o substrato é submetido a uma temperatura menor ($\sim 100^\circ\text{C}$) é observada a diluição no filme dos átomos de cobalto sem formação de aglomerados e mesmo com a preparação de filmes por maneiras diferentes, em ambos os casos, há detecção de ferromagnetismo.

Amostras de HfO_2 podem ser impurificadas também com átomos de ferro, porém, quando isso é feito leva a formação de diferentes fases que irão depender do tratamento térmico aplicado, da concentração de átomos de ferro e principalmente da quantidade de átomos de oxigênio. Štefanić et. al. publicaram um artigo [41] onde é analisada a incorporação de Fe_2O_3 em amostras de HfO_2 . Foi verificada a existência de uma dependência térmica com a concentração de Fe_2O_3 , tanto quanto com a concentração de HfO_2 na amostra

⁴ Uma técnica para se medir o magnetismo em uma amostra se chama SQUID, que é uma sigla em inglês que significa “*Superconducting Quantum Interference Device*”.

e também a dependência da solubilidade de íons de Fe^{3+} com a temperatura de tratamento térmico. Os resultados obtidos, neste artigo, mostram que a solubilidade de óxido de ferro em amostras de óxido de háfnio diminui conforme há aumento da temperatura de tratamento térmico, assim como o volume da célula unitária também diminui conforme há incorporação de íons de Fe^{3+} na estrutura cristalina (os raios iônicos são diferentes: o raio iônico do Fe^{3+} é 0,65Å). Com o aumento da temperatura de tratamento térmico a fase monoclinica do dióxido de háfnio tende a se estabilizar, mas entre temperaturas de 500°C a 600°C são também observadas às fases cúbicas do HfO_2 e a fase $\alpha - Fe_2O_3$. A 1100°C a amostra possui duas fases apenas que é a fase monoclinica do HfO_2 e a fase $\alpha - Fe_2O_3$.

O filme de Hf metálico foi produzido por Cavalcante [42] e, durante a preparação, este filme ficou contaminado com ferro. Através de tratamento térmico em ar, o filme de Hf metálico foi transformado em filme de HfO_2 . Foram usadas diferentes técnicas para se estabelecer a espessura do filme e composição química. A impureza de ferro, que totalizou 4% do total de átomos, ficou homogeneamente distribuída ao longo do filme. A técnica CAP foi utilizada e foram encontrados dois sítios, um correspondendo à fase monoclinica do dióxido de háfnio e outro sítio representando os defeitos sentidos pelo núcleo de prova.

Cálculos de primeiros princípios foram realizados com o objetivo de se determinar o ferromagnetismo no dióxido de háfnio. Esses cálculos teóricos, baseados em mecanismos de vacância-induzida, estudaram o aparecimento de vacância em estados de alto *spin* associados a um momento magnético significativo ($4\mu_B$) [36]. Também Taylor et.al. [43], utilizando cálculos de primeiros princípios para tentar explicar o segundo sítio detectado em medidas de CAP, predizendo que este segundo sítio pode apresentar momento magnético, porém este magnetismo depende do estado de carga da impureza de Tântalo. Os resultados experimentais obtidos confirmam a hipótese gerada pelos cálculos, mostrando um sítio com interação combinada (elétrica e magnética). Em outro artigo, Alonso et.al. [3], cálculos de densidade-funcional de estruturas eletrônicas e de forças atômicas foram usados para examinar a fase monoclinica do dióxido de háfnio em sua forma pura e com impurezas de Tântalo, isto mostrou que além da impureza de Tântalo distorcer a estrutura cristalina do óxido, ela ocorre em estado de carga +1 e que o gradiente de campo elétrico depende diretamente do estado de carga da impureza.

2 – FUNDAMENTOS TEÓRICOS

No final do século XIX, com as descobertas dos raios X e da radioatividade natural, pesquisas na área da estrutura atômica e nuclear cresceram com consequente desenvolvimento tecnológico associado. A determinação dos tipos de radiação, os estudos sobre decaimento radioativo, a determinação das condições de ocorrência da radioatividade e métodos de detecção são alvos de estudos teóricos e experimentais até os dias atuais.

Os métodos de detecção da radiação permitiram estudos sobre o comportamento de núcleos atômicos, através de técnicas espectroscópicas que foram surgindo. Estas técnicas espectroscópicas possibilitam vários estudos, entre eles os estudos detalhados sobre o núcleo atômico e possíveis interações de parâmetros nucleares com o ambiente ao redor.

A espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada (CAP), a técnica utilizada neste estudo, teve seu início no século XX, no começo da década de 40, quando Dunworth apontou em um artigo [44] a existência de correlação angular entre dois fótons de radiação gama, emitidas em cascata, por núcleo em estado excitado de energia. No mesmo período, Hamilton apresentou uma descrição teórica [45] sobre teoria de correlação angular direcional, neste trabalho foi mostrado que deveria existir uma correlação angular entre as direções de propagação de raios gama emitidas em duas transições sucessivas. Em meados da década de 40, Goertzel complementa mais a teoria sugerindo a possibilidade de existirem perturbações extra nucleares [46] na correlação angular. No início da década de 50, o primeiro experimento, assim considerado, de correlação angular perturbada foi realizado por Frauenfelder [47]. Ainda neste período, Abragam e Pound realizaram um estudo bem detalhado sobre teoria de correlação angular perturbada [48]. A relevância deste artigo para as diversas áreas de física, que estudam estrutura nuclear, só mostrou o quanto a teoria e a constituição desta técnica viria a ser útil para estudos e determinação de propriedades nucleares.

A partir da década de 60, o interesse sobre detecção e estudos de campos locais em diversos tipos de materiais cresceu juntamente com o avanço tecnológico. A caracterização de materiais semicondutores, por exemplo, começou a ser de grande utilidade, principalmente para a área da eletrônica. Atualmente a caracterização de materiais dielétricos,

semicondutores e condutores são de fundamental importância para a área tecnológica. A espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada tem se mostrado uma ferramenta extremamente útil para estudo de materiais nas áreas como a microeletrônica e a *spintrônica*.

A técnica CAP empregada para a caracterização das amostras é baseada em teorias físicas que são fundamentadas no eletromagnetismo e na mecânica quântica. Entre as diversas técnicas espectroscópicas existentes, a correlação angular gama-gama perturbada se destaca por causa do baixo custo do equipamento, em comparação a outras técnicas e pela quantidade de núcleos-sonda que podem ser utilizados para caracterização das amostras. A inserção de diversos tipos de isótopos emissores gama, que atuam como sondas para a técnica, possibilitaram diversos estudos de materiais, não só na área de física nuclear, como em estado sólido, matéria condensada e outras, além de ter grandes aplicações tecnológicas.

A técnica de correlação angular gama-gama perturbada permite estudos em materiais dielétricos, semicondutores e condutores, além de estudos nas áreas de química e biológica. Tais estudos visam obter detalhes sobre a microestrutura cristalina do material, o magnetismo local, defeitos estruturais, interfaces, superfícies e outros.

Nesta seção é apresentado um resumo sobre a teoria, baseado em artigos publicados por diversos autores [49-58].

2.1 – Interações Hiperfinas

A técnica de correlação angular gama-gama permite as medidas de interações hiperfinas. As interações hiperfinas podem ser de natureza elétrica ou magnética. As interações hiperfinas são interações entre os momentos nucleares tais como momento de dipolo magnético e momento de quadrupolo elétrico e os campos eletromagnéticos extras nucleares devido as carga e spin eletrônico na vizinhança. A interação hiperfina produz um desdobramento dos níveis nucleares e induz transições entre estes níveis alterando a correlação angular dos raios gama.

A interação hiperfina combinada ocorre quando existe interação hiperfina elétrica e interação hiperfina magnética em um mesmo núcleo atômico. Este núcleo atômico, por sua vez, precessiona de uma maneira onde ocorre a sobreposição da frequência de Larmor (ω_L) com a frequência quadrupolar elétrica (ν_Q). Quando o componente máximo do gradiente de campo elétrico coincide com a direção (θ, ϕ) do campo hiperfino magnético é possível descrever uma Hamiltoniana de interação hiperfina ($\mathcal{H}_{ihf}$), onde nesse caso, é a soma das Hamiltonianas de interação elétrica ($\mathcal{H}_e$) com a de interação magnética ($\mathcal{H}_{mag}$).

$$\mathcal{H}_{ihf} = \mathcal{H}_e + \mathcal{H}_{mag} \quad (2.1)$$

Para o caso geral, há proporções arbitrárias nos valores das interações hiperfinas elétrica e magnética sendo necessária a diagonalização de $\mathcal{H}_{ihf}$ para cada valor de θ . No caso geral essa diagonalização não é obtida de maneira analítica trivial, sendo necessários cálculos computacionais para esta finalidade.

2.2 – Interação Hiperfina Magnética

A interação magnética ocorre entre o momento de dipolo magnético do núcleo de prova com o *spin* $\vec{I}$ e o campo magnético $\vec{B}_{hf}$ gerado pela sua vizinhança (ou com um campo magnético externo), da seguinte forma:

$$\mathcal{H}_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{hf} \quad (2.2)$$

Onde $\mathcal{H}_{mag}$ é a Hamiltoniana da interação magnética e vem da relação entre do vetor momento de dipolo nuclear ($\vec{\mu}$) sob a ação do campo magnético hiperfino que é produzido por elétrons de sua vizinhança. O vetor momento de dipolo nuclear pode ser dado por:

$$\vec{\mu} = \left(\frac{e \cdot \hbar}{2 \cdot m_p} \right) \cdot g_N \cdot \vec{I} = \mu_N \cdot g_N \cdot \vec{I} \quad (2.3)$$

Onde e é o valor da carga elementar, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, ou seja, constante de Planck dividida por 2π , m_p é a massa do próton, μ_N é o termo conhecido como magneton nuclear, o termo g_N conhecido como fator giromagnético nuclear e $\vec{I}$ é o momento angular total do núcleo.

Se relacionadas às equações (2.2) e (2.3), apareceram os autovalores da Hamiltoniana de interação hiperfina magnética que são valores discretos e que estão compreendidos entre $-I$ e I , ou seja, $m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$; no sentido do eixo de quantização z . Esses autovalores podem ser expressos da seguinte forma:

$$E_{mag} = -\mu_N \cdot g_N \cdot B_z \cdot m \quad (2.4)$$

Com isso, é observável que a interação hiperfina magnética provoca um desdobramento Zeeman no nível energético intermediário (muito pequeno), com frequência de Larmor que é dada por:

$$\omega_L = \frac{\Delta E}{\hbar} = -\frac{\mu_N \cdot g_N \cdot B_z}{\hbar} \quad (2.5)$$

O campo magnético $\vec{B}_{hf}$ produzido pela vizinhança do núcleo de prova pode ter, por convenção, sinal positivo quando se encontra paralelo ao momento magnético atômico e

negativo quando estiver disposto de maneira antiparalela. Este campo magnético hiperfino é a somatória de algumas contribuições como a contribuição orbital, que é a maior contribuição, a contribuição dipolar e a contribuição do campo de contato de Fermi.

O momento angular $\vec{l}$, que provém das camadas incompletas d ou f , é o responsável direto pela contribuição orbital e dipolar do campo magnético hiperfino. A contribuição orbital é originada por meio do movimento de um elétron de massa m_e com uma velocidade $\vec{v}$ em um determinado raio de distância $\vec{r}$. Pode-se descrever o campo magnético hiperfino orbital pela lei de Biot-Savart juntamente com a quantização do momento angular ($\hbar \cdot l = \vec{r} \times m_e \cdot \vec{v}$), porém esta contribuição é inversamente proporcional a r^3 . É através das equações mostradas em [68] que se observa que o campo hiperfino orbital é gerado pelo movimento orbital dos elétrons em camadas abertas.

A contribuição dipolar é proveniente dos momentos magnéticos intrínsecos dos elétrons desemparelhados, isso porque existe uma diferença entre as densidades eletrônicas de “*spins up*” e “*spins down*” em camadas abertas fora da região nuclear. Esta contribuição pode ser nula quando há simetria esférica (como por exemplo, os átomos locais estiverem arranjados em uma simetria cúbica).

Já, a última parcela relevante, o campo de contato de Fermi pode ser induzido pela presença de elétrons da camada “*s*” dentro do volume nuclear ou através da interação *spin-spin*. A densidade eletrônica para elétrons da camada “*s*” não é nula na origem do sistema de coordenadas e este valor pode ser expresso por $|\psi_s(0)|^2$, que é a amplitude da função de onda na região do núcleo, que quando associado a uma densidade de magnetização próxima do núcleo produz a equação que resulta no valor do campo hiperfino de contato de Fermi [68].

2.3 – Interação Hiperfina Elétrica

A interação elétrica é a interação entre o momento de quadrupolo elétrico nuclear Q e gradiente de campo elétrico (GCE) devido às cargas ao redor do núcleo. O gradiente de campo elétrico é obtido aplicando-se o operador gradiente às três componentes do vetor campo elétrico.

$$\vec{E} = -\nabla V \quad (2.6)$$

Onde $\vec{E}$ é o vetor campo elétrico no núcleo, e reescrevendo esta equação no seguinte formato, temos:

$$\nabla \vec{E} = \begin{pmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

E nesta equação cada elemento de matriz é dado por:

$$V_{i,j} = \frac{\partial^2 V}{\partial_i \partial_j} = \frac{q}{r^5} (3 \cdot x_i \cdot x_j - \delta_{i,j} \cdot r^2) \quad (2.8)$$

Lembrando que x_i e x_j representam as coordenadas cartesianas x , y e z . Aplicando estes elementos de matriz na equação (2.7), teremos a seguinte fórmula para o gradiente de campo elétrico:

$$\nabla \vec{E} \approx \sum_q \frac{3 \cdot q}{r^5} \begin{pmatrix} x^2 - \frac{r^2}{3} & xy & xz \\ yx & y^2 - \frac{r^2}{3} & yz \\ zx & zy & z^2 - \frac{r^2}{3} \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

Consequentemente o GCE é um tensor 3×3 que, no entanto, pode ser reduzido numa forma diagonal no sistema de coordenadas apropriados e especificado completamente pelas três componentes $\frac{\partial^2 V}{\partial_x^2}$, $\frac{\partial^2 V}{\partial_y^2}$ e $\frac{\partial^2 V}{\partial_z^2}$ (como se pode observar pela equação 2.8). Essas três componentes, não são independentes, pois devem obedecer as equações de Laplace na região onde a densidade de carga é nula. Assim, a soma das componentes da diagonal principal do

tensor será nula, ou seja, $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$, podendo-se definir o gradiente de campo elétrico por apenas dois parâmetros que são: o V_{zz} que está relacionado com a intensidade do tensor e o chamado parâmetro de assimetria (η), que descreve o desvio do gradiente de campo elétrico em relação à simetria axial. O parâmetro de assimetria pode ser expresso como:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (2.10)$$

Sabendo que $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$, isso implica que o parâmetro de assimetria irá assumir valores entre 0 e 1 ($0 \leq \eta \leq 1$).

Como a interação entre o momento de quadrupolo elétrico com a gradiente de campo elétrico, agora, pode ser descrito através de V_{zz} e de η , a Hamiltoniana de interação elétrica fica conforme a expressão [49]:

$$H_e = \frac{e \cdot Q \cdot V_{zz}}{4 \cdot I \cdot (2 \cdot I - 1)} \left[3 \cdot I_z^2 - I(I + 1) + \frac{\eta \cdot (I_+^2 + I_-^2)}{2} \right] \quad (2.11)$$

Onde I_z , I_+ e I_- são operadores de momento angular do núcleo. Os operadores I_+ e I_- e podem ser definidos como:

$$I_{\pm} = I_x \pm i \cdot I_y \quad (2.12)$$

Os autovalores desta Hamiltoniana (equação 2.11) representam os valores de energia que são expressos através da equação:

$$E_Q = \frac{e \cdot Q \cdot V_{zz}}{4 \cdot I \cdot (2 \cdot I - 1)} [3 \cdot m_I^2 - I(I + 1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (2.13)$$

Onde $m_I = I, I - 1, -I$, que significa número magnético de *spin* nuclear.

Para sistemas policristalinos (orientação de campo aleatória) existe a necessidade de se fazer um tratamento distinto para o gradiente de campo elétrico axialmente simétrico ($\eta = 0$) e assimétrico ($\eta > 0$).

Se for considerada uma distribuição de cargas nucleares com simetria axial, então o gradiente de campo elétrico apresentará valor nulo para o parâmetro de assimetria ($\eta = 0$) e

os autovalores da Hamiltoniana de interação elétrica que representam a energia ficam segundo a expressão abaixo:

$$E_Q = \frac{e \cdot Q \cdot V_{zz}}{4 \cdot I \cdot (2 \cdot I - 1)} [3 \cdot m_I^2 - I(I + 1)] \quad (2.14)$$

Com o desdobramento dos níveis de energia a diferença entre cada nível pode ser calculado como:

$$\Delta E_m = E_m - E_{m'} = \hbar \cdot \omega = \frac{3 \cdot e \cdot Q \cdot V_{zz}}{4 \cdot I \cdot (2 \cdot I - 1)} |m^2 - m'^2| \quad (2.15)$$

O valor de ΔE_m , por estar associado ao gradiente de campo elétrico existente na região nuclear, é uma medida de quanto o sítio considerado fica afastado da simetria cúbica.

Pelo valor da diferença de energia entre cada subnível é possível retirar a frequência quadrupolar de cada transição (ω_Q):

$$\omega_Q = \frac{e \cdot Q \cdot V_{zz}}{4 \cdot I \cdot (2 \cdot I - 1) \cdot \hbar} \quad (2.16)$$

Então o menor valor na diferença de energia, descrita como o menor valor de frequência de transição (ω_0), dependente do *spin*, fica:

$$I(\text{inteiro}) \Rightarrow \omega_0 = \frac{3 \cdot e \cdot Q \cdot V_{zz}}{4 \cdot I \cdot (2 \cdot I - 1) \cdot \hbar} = 3 \cdot \omega_Q \quad (2.17)$$

$$I(\text{semi} - \text{inteiro}) \Rightarrow \omega_0 = \frac{6 \cdot e \cdot Q \cdot V_{zz}}{4 \cdot I \cdot (2 \cdot I - 1) \cdot \hbar} = 6 \cdot \omega_Q \quad (2.18)$$

Na qual as frequências de transição são $\omega_1 = \omega_0$, $\omega_2 = 2 \cdot \omega_0$ e $\omega_3 = 3 \cdot \omega_0$ (conforme mostra a figura 4), e ω_0 é a menor frequência de transição entre os subníveis m .

Ainda assim, é possível se descrever a frequência quadrupolar elétrica independente do *spin* (ν_Q) conforme a equação (2.19) mostra:

$$\nu_Q = \frac{e \cdot Q \cdot V_{zz}}{h} \quad (2.19)$$

Este valor de frequência é um meio de se calcular indiretamente a intensidade do gradiente de campo elétrico (que é dado por V_{zz}) em técnicas espectroscópicas que são baseadas em interações hiperfinas, como é o caso da correlação angular gama-gama perturbada.

Figura 4 - Esquema de decaimento nuclear $\gamma - \gamma$ e desdobramento de nível por interação quadrupolar do estado intermediário $I = 5/2$ [53]. Quando $\eta = 0$ temos o desdobramento do nível nuclear do estado intermediário na região onde se leem E_1 , E_2 e E_3 . Já quando $\eta \neq 0$ temos a região, no gráfico, onde possui escala de 0 a 1.

Para $\eta > 0$ a Hamiltoniana deve ser diagonalizada para cada valor de η , pois os operadores de momento angular I_+ e I_- , como visto na equação (2.12), projetam transições entre sub-estados m diferentes, mudando os valores das frequências de transição ω_n em função do valor do parâmetro de assimetria (η) como consequência.

Assim os valores das frequências, para $spin\ I = 5/2$, são:

$$\omega_1 = 2\sqrt{3}. \alpha. \omega_Q. \sin\left(\frac{1}{3} \cdot \arccos \beta\right) \quad (2.20)$$

$$\omega_2 = 2\sqrt{3}. \alpha. \omega_Q. \sin\left(\frac{\pi}{3} \cdot \arccos \beta\right) \quad (2.21)$$

$$\omega_3 = 2\sqrt{3}. \alpha. \omega_Q. \sin\left[\frac{1}{3} \cdot (\pi + \arccos \beta)\right] \quad (2.22)$$

Onde α e β são coeficientes que contém informação sobre o parâmetro de assimetria:

$$\alpha = \sqrt{26. \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)} \quad (2.23)$$

$$\beta = \frac{80}{\alpha^3} (1 - \eta^2) \quad (2.24)$$

2.5 – Correlação Angular Gama-Gama

A teoria de correlação angular gama-gama leva em consideração princípios básicos como a conservação de paridade e a conservação do momento angular nos processos de transições eletromagnéticas.

Fótons originários de um mesmo núcleo atômico em estado excitado possuem uma dependência angular θ entre o eixo de *spin* nuclear e a direção de emissão da radiação, expressa por uma função, chamada função probabilidade de emissão $W(\theta)$. Este princípio mostra que, para um conjunto de núcleos excitados dispostos aleatoriamente no espaço, é criado um padrão de emissão isotrópico, ou seja, todas as direções de emissão de radiação são igualmente prováveis.

Para que a técnica de correlação angular seja útil é necessário que um padrão anisotrópico de emissão de radiação seja criado. Este padrão anisotrópico de emissão pode ser criado pelo resfriamento, da amostra em estudo, a temperaturas muito próximas ao zero absoluto com aplicações de campos magnéticos (ou gradiente de campo elétrico) intensos com a finalidade de alinhar os *spins* nucleares em uma determinada direção.

Outra solução que é constantemente usada; é a de inserir, no material em estudo, isótopos-sonda que decaem em forma de cascata gama, assim se pode selecionar um subconjunto de núcleos excitados que estão com *spins* alinhados em uma mesma direção, criando assim um padrão anisotrópico de emissão de radiação.

Os núcleos radioativos usados como isótopos-sonda geralmente decaem pela emissão beta como, por exemplo, $^{181}\text{Hf} \rightarrow ^{181}\text{Ta} + \beta^-$, ou pela emissão de partícula β^+ e/ou captura eletrônica como é caso de $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$, resultando em um núcleo filho que permanece no estado excitado. O núcleo eventualmente decai para estado um estado de mais baixa energia ou até mesmo podendo chegar ao estado fundamental através de uma cascata gama como mostrado na figura 5. Neste ponto temos o início do decaimento em cascata, onde o núcleo excitado emite o primeiro fóton de radiação gama, decaindo para um estado intermediário de energia (E) e com momento angular de *spin* nuclear I . Este estado intermediário, extremamente importante para a técnica de correlação angular, possui um tempo de meia-

vida⁵, que depende do núcleo usado, e esta meia-vida deve ser suficientemente grande para que a eletrônica do aparato experimental seja capaz de detectar este primeiro fóton de radiação gama emitido. O segundo fóton de radiação gama é emitido do estado intermediário para alcançar um estado de mais baixa energia (E_f) com momento angular de *spin* nuclear I_f .

Figura 5 – Esquema do decaimento em cascata da radiação gama. Os números quânticos são representados por m , as paridades por π , as energias por E e os *spins* por I .

Esta figura ilustra a primeira e segunda transição do decaimento em cascata de radiação gama. Na primeira transição o *spin* nuclear, que era I_i , passa a ser I e o fóton emitido passa a carregar um momento L_1 por causa da lei de conservação de momento angular ($I_i = I + L_1$), assim como na segunda transição. Sabe-se que L_1 respeita a condição $|I_i - I| \leq L_1 \leq |I_i + I|$ e que L_2 , de forma análoga, também respeita a condição $|I - I_f| \leq L_2 \leq |I + I_f|$. É através da relação entre o vetor de momento angular com a direção de propagação do fóton de radiação gama emitido que se podem extrair informações sobre a orientação do *spin* nuclear.

Experimentalmente, a técnica CAP consiste em escolher uma direção de emissão, $\vec{k}_1$, pela detecção da radiação γ_1 num detector 1 (figura 6). A segunda radiação γ_2 , emitida em cascata, é detectada por outro detector 2, colocado num mesmo plano, formando um ângulo θ com a direção $\vec{k}_1$ de emissão de γ_1 . Para garantir que cada fóton γ_2 observado pelo detector 2

⁵ Para o Tântalo-181, que é o radioisótopo-sonda usado nas medidas de CAP, o tempo de meia-vida do estado intermediário é 10,8ns [20].

corresponda àquele emitido pelo mesmo núcleo que emitiu γ_1 , é feita uma coincidência eletrônica entre os pulsos dos detectores 1 e 2, ou seja, somente serão registrados os pulsos correspondentes a γ_2 se estes chegarem a uma unidade de coincidência dentro de um dado intervalo de tempo após a chegada de γ_1 . Nesta situação o importante é determinar a probabilidade relativa $W(\theta)d\theta$ de que a segunda radiação γ_2 seja emitida na direção $\vec{k}_2$, dentro de um ângulo sólido $d\theta$ em ângulo θ relativo à direção $\vec{k}_1$. Assim, o número de coincidências entre as radiações γ_1 e γ_2 são registradas em função do ângulo θ formado pelos detectores. A função correlação angular é escrita na forma:

$$W(\theta) = \sum_k A_{kk} \cdot P_k(\cos\theta) \quad (2.25)$$

Com k par, $0 < k < \min(2I, 2L_1, 2L_2)$ e L_1 e L_2 sendo respectivamente os momentos angulares de γ_1 e γ_2 ; $P_k(\cos\theta)$ o polinômio de Legendre de ordem k e A_{kk} são os coeficientes de correlação angular gama-gama.

Usualmente somente dois coeficientes são necessários para descrever a função correlação angular e, além disto, costuma-se normalizar a expressão em relação a A_{00} , obtendo-se:

$$W(\theta) = 1 + A_{22} \cdot P_2(\cos\theta) + A_{44} \cdot P_4(\cos\theta) \quad (2.26)$$

Figura 6 – Esquema simples, com apenas dois detectores, que ilustra o funcionamento de um espectrômetro de correlação angular gama-gama.

2.6 – Correlação Angular Gama-Gama Perturbada

A técnica CAP mede a emissão de raios gama com relação ao tempo, ou seja, existe uma dependência temporal com o padrão de emissão dos raios gama. A distribuição angular da radiação gama é criada por causa das interações hiperfinas que fazem com que o núcleo emissor adquira uma rotação ou uma precessão.

Se o núcleo emissor da cascata gama está inserido dentro de um material, geralmente um sólido cristalino, os momentos nucleares podem interagir com os campos gerados pelas distribuições de carga ao seu redor caso a meia-vida do nível intermediário da cascata gama for longa o suficiente. A interação hiperfina entre os momentos nucleares e os campos extra nucleares provocam um realinhamento no *spin* do nível intermediário. Com a mudança de direção do *spin*, a população dos sub-estados magnéticos m (projeção sobre o eixo de quantização) é alterada, provocando mudanças na direção de emissão de γ_2 causando uma modulação na função correlação angular, que passa a ser perturbada pela interação hiperfina. No caso de amostras policristalinas⁶, a função correlação angular é representada por:

$$W(\theta, t) = \sum_k G_{kk}(t) \cdot A_{kk} \cdot P_k(\cos\theta) \quad (2.27)$$

Onde o fator $G_{kk}(t)$ chamado o fator de perturbação, contem toda informação sobre perturbação extra nuclear. A forma do fator $G_{kk}(t)$ depende do tipo de interação magnética ou elétrica e da simetria dos campos locais.

Como observado a partir da seção 2.1, a detecção dos campos magnéticos ou elétricos só é possível porque o núcleo de prova no seu estado intermediário carrega um momento magnético μ e um momento de quadrupolo elétrico Q . A interação entre o momento nuclear e o campo local separa energeticamente os subníveis magnéticos m pertencentes ao *spin* I do nível intermediário, levantando a sua degenerescência. O realinhamento do *spin* nuclear com o campo local provoca, no caso magnético, um movimento de precessão Larmor do *spin* ao redor do campo hiperfino magnético. O resultado é que a interação hiperfina provoca transições entre os subníveis magnéticos m com uma frequência ω determinada pela

⁶ Amostras policristalinas são amostras que possuem a orientação de campo de maneira aleatória, já as amostras monocristalinas possuem uma orientação particular de campo.

diferença ΔE de energia dos subníveis, dada por: $\Delta E = \hbar \cdot \omega$. Esta frequência de transição ω dos *spins* alinhados altera a função correlação angular por meio do fator de perturbação $G_{kk}(t)$, que pode ser escrito como:

$$G_{kk}(t) \approx e^{\left[\frac{i}{\hbar}(E_m - E_{m'}) \cdot t\right]} \quad (2.28)$$

Para interações magnéticas estáticas, o fator de perturbação é dado por:

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2 \cdot k + 1} \cdot \left[1 + 2 \cdot \sum_{N=1}^k \cos(N \cdot \omega_L \cdot t) \right] \quad (2.29)$$

Em que ω_L é frequência de Larmor (equação 2.5).

A interação quadrupolar separa o nível intermediário em subníveis duplamente degenerados, cujas energias dependem do parâmetro de assimetria η . Na situação em que $\eta = 0$ os autovalores de energia E_m são dados diretamente pela Hamiltoniana. A interação elétrica produz uma precessão no padrão de correlação descrita pelo fator de perturbação dado por:

$$G_{kk}(t) = \sum_n s_{kn} \cdot \cos(\omega_n \cdot t) \quad (2.30)$$

Em que as amplitudes normalizadas s_{kn} de cada frequência ω_n dependentes do *spin* I e normalizadas ao valor 1. Seus valores são tabelados em função de η . Para o caso de *spin* $I = \frac{5}{2}$ e $\eta = 0$, $k = 2$ e o fator de perturbação é dado por:

$$G_{22}(t) = s_{20} + s_{21} \cdot \cos(\omega_1 t) + s_{22} \cdot \cos(\omega_2 t) + s_{23} \cdot \cos(\omega_3 t) \quad (2.31)$$

Na qual as frequências de transição são $\omega_1 = \omega_0$, $\omega_2 = 2 \cdot \omega_0$ e $\omega_3 = 3 \cdot \omega_0$. A frequência ω_0 é a menor frequência de transição entre os subníveis m dada pelas equações (2.17) e (2.18) respectivamente.

No caso particular, onde $\eta > 0$, a gradiente de campo elétrico não tem simetria axial, portanto é necessária a diagonalização da Hamiltoniana (2.11) para cada valor do parâmetro de assimetria. Com efeito, as frequências de transição (ω_n) e suas respectivas amplitudes (s_{kn}) são modificadas em função do parâmetro de assimetria. É certo que as amplitudes

tenham menos dependência com o parâmetro de assimetria do que as frequências, que podem variar acentuadamente. A menor frequência de transição, neste caso, é mostrada pela equação (2.20) e melhor abordada na secção 2.3.

No caso onde a amostra é cristalina e o parâmetro de assimetria é nulo, o efeito será, sobretudo, nas amplitudes (s_{kn}), representada na equação (2.30), enquanto as frequências tenderão a manterem-se constantes. Dependendo da orientação do gradiente de campo elétrico em relação à rede cristalina, essas mudanças nas amplitudes podem ser tão grandes a tal ponto que não seja visível uma das frequências de transição.

Então se tornam observáveis as modulações no espectro, ou seja, variações nas amplitudes (s_{kn}), na medida em que os detectores de radiação gama são posicionados em diferentes posições em relação às direções da rede cristalina. É observável também que as frequências tendem a permanecer as mesmas, mesmo com a variação da posição dos detectores.

3 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A metodologia descrita a seguir, da parte experimental da espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada (subcapítulo 3.1), foi baseada nas seguintes referências bibliográficas [49-53].

A eletrônica usada para aquisição dos espectros de CAP é inserida nesta parte também, de maneira um tanto simplificada, dando destaque às partes mais importantes do processo de tomada de dados das amostras.

A preparação das amostras e as características principais da confecção das mesmas são abordadas na sequência.

3.1 – Medidas de CAP

Os dados experimentais da espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada são adquiridos através de um arranjo experimental composto por quatro detectores, que são compostos por cristais de BaF_2 que possuem uma boa resolução em tempo, ligados diretamente a uma sistema eletrônica apropriada para a aquisição de dados sobre as coincidências gama-gama atrasadas. Para o caso mais simples envolvendo interações estáticas de quadrupolo elétrico nuclear, em amostras policristalinas sem textura ou alguma orientação interna, o fator de perturbação $G_{22}(t)$ pode ser escrito como [53]:

$$G_{22}(t) = s_{20} + \sum_n s_{2n} \cdot e^{-F(\delta, \omega_n, t)} \cdot e^{-\frac{1}{2} \tau_r^2 \omega_n^2} \cdot \cos(\omega_n \cdot t) \quad (3.1)$$

A função $F(\delta, \omega_n, t)$ representa uma distribuição lorentziana ou gaussiana da frequência. O parâmetro δ representa a largura relativa da distribuição de frequências ω_n (normalizadas ao valor um) e o parâmetro τ_r representa o tempo de resolução do sistema instrumental de medidas (diferença no registro temporal de dois eventos, que deveriam ser idealmente simultâneos).

Conhecido o fator de perturbação (3.1), a função da probabilidade de emissão pode ser reescrita da seguinte forma:

$$W(\theta, t) = e^{-\frac{t}{\tau_N}} \cdot [1 + A_{22} \cdot G_{22}(t) \cdot P_2(\cos \theta)] \quad (3.2)$$

Onde A_{22} é a anisotropia da cascata nuclear gama-gama do radioisótopo-sonda, $P_2(\cos \theta)$ os polinômios de Legendre, t o tempo e τ_N é a vida-média do estado intermediário da cascata nuclear gama-gama [53].

As medidas de CAP são feitas no espectrômetro de correlação angular gama-gama perturbada composto de quatro detectores feitos de cristais cintiladores de BaF_2 acoplados as válvulas fotomultiplicadoras, colocados sobre uma mesa circular formando ângulos de 90° entre eles e uma eletrônica “*slow-fast*” associada. O ramo rápido (“*fast*”) corresponde ao tempo de chegada da radiação ao detector, enquanto o ramo lento (“*slow*”) corresponde à energia da radiação gama proveniente da amostra que chegou ao detector. Os pulsos

eletrônicos gerados por cada detector na detecção das radiações gama emitidas pela amostra são tratados pela eletrônica de tal modo que, para cada detector, se seleciona tanto a radiação proveniente da primeira transição da cascata (γ_1), chamada gama de “*start*” quanto à radiação proveniente da segunda transição da cascata (γ_2), chamada gama de “*stop*”. O sinal rápido (“*fast*”) passa por um amplificador de sinal e na sequência por um discriminador de fração constante (CFD), gerando um pulso que é responsável por marcar o tempo de chegada da radiação gama. Já o sinal lento passa, primeiramente por um pré-amplificador (PRE) e depois por um amplificador (AMP), para então passar por um módulo analisador monocanal que determina a energia do gama que foi recebido, assim classificando-o como gama “*start*” ou “*stop*”. Por causa da instrumentação, o ramo lento (“*slow*”) tem um tempo para ser processado, sendo necessário utilizar um atraso (DELAY) no caso do ramo rápido passar por certo comprimento extra de cabo coaxial. As coincidências entre o ramo lento e o ramo rápido são feitas pelo módulo de coincidências (AND). Quando isso é feito, o sinal é enviado a um módulo conversor de tempo em amplitude (TAC). O TAC por sua vez, gera um sinal referente ao intervalo de tempo entre os pulsos “*start*” e “*stop*”. Assim é feita uma coincidência “*slow-fast*” entre o ramo rápido e o ramo lento de cada “*start*” e “*stop*”. A combinação de cada par “*start-stop*” dá origem a um espectro de coincidências em tempo e, num total possível de doze combinações, sendo quatro delas correspondentes a um ângulo de 180° entre os detectores e de oito a um ângulo de 90° . As combinações “*start-stop*” são feitas numa unidade de roteamento que envia cada espectro para ser armazenada numa determinada memória de um analisador multicanal acoplado ao microcomputador (figura 7). O sistema permite acumular simultaneamente doze espectros de coincidências gama-gama atrasadas.

Os doze espectros de coincidências $W(\theta, t)$ acumulados no analisador multicanal em cada medida são tratados por um programa de computador (chamado TDPAC) para gerar a função $A_{22} \cdot G_{22}(t) = R(t)$, dada por uma combinação dos espectros $W(\theta, t)$:

$$R(t) = A_{22} \cdot G_{22}(t) = 2 \cdot \frac{C(180^\circ, t) - C(90^\circ, t)}{C(180^\circ, t) + 2 \cdot C(90^\circ, t)} \quad (3.3)$$

Em que,

$$C(180^\circ, t) = \sqrt[4]{\prod_{i=1}^4 W_i(180^\circ, t)} \quad (3.4)$$

e

$$C(90^\circ, t) = \sqrt[8]{\prod_{i=1}^8 W_i(90^\circ, t)} \quad (3.5)$$

Na qual $W_i(\theta, t)$ são os espectros de coincidências para as diversas combinações de detectores nos ângulos $\theta = 90^\circ, 180^\circ$ (total de oito espectros para 180° e quatro para 90°) descontados de coincidências acidentais.

A partir da função $A_{22} \cdot G_{22}(t)$ determinada experimentalmente é possível obter os parâmetros hiperfinos através de um ajuste por mínimos quadrados não-lineares dos dados experimentais (esse ajuste é feito por um programa computacional chamado PACFIT). Os parâmetros obtidos são a frequência de Larmor (ω_L) a partir do qual pode se determinar o campo hiperfino magnético no caso de interação magnética e frequência quadrupolar (ν_Q) e parâmetro de assimetria do GCE (η) permitindo a determinação do valor do V_{zz} . Estes resultados poderão ser então relacionados às condições de medida (temperatura) e característica da amostra (estequiometria, composição, etc.), sendo interpretados e discutidos dentro do contexto das propriedades exibidas por cada composto.

Figura 7 – Diagrama da eletrônica “slow-fast”, dos detectores até a aquisição dos espectros de coincidência.

3.2 – Ponta de Prova

Muitos núcleos atômicos radioativos tendem à estabilidade através de decaimento beta-gama, porém nem todos estes núcleos são úteis à técnica espectroscópica de correlação angular gama-gama perturbada. Para que estes núcleos de prova sejam úteis à técnica é necessário que apresentem algumas características [59], tais como: a afinidade química do núcleo pai é importante para que seja possível incorporar o núcleo de prova em posições específicas da rede cristalina do material; a meia-vida do núcleo pai deve ser suficientemente longa para permitir uma preparação adequada da amostra e permita realizar medidas em diferentes condições; os núcleos devem possuir valores adequados para momento de quadrupolo elétrico e dipolo magnético para permitir a detecção de campos hiperfinos de baixa intensidade; os fótons emitidos pela cascata gama estejam num intervalo de energia compreendido entre 100keV e $1,5\text{MeV}$, pois assim a identificação do fóton gama pelo detector pode ser feita; o spin do estado intermediário não pode ser um valor muito alto, pois a interação elétrica depende diretamente do *spin*; e o valor do coeficiente A_{22} da função $W(\theta)$ deve ser alto porque é proporcional a amplitude da perturbação, favorecendo a determinação da frequência quadrupolar.

Entre os vários radioisótopos que poderiam ser usados como núcleos de prova nas medidas de CAP é escolhido o ^{181}Hf , pelas suas características físico-químicas em relação à composição química das amostras a serem estudados, a facilidade de sua produção e por sua meia-vida do estado intermediário ser longa o suficiente, colaborando com a eletrônica do espectrômetro. O ^{181}Hf pode ser produzido no reator nuclear IEA-R1 do IPEN, por meio de irradiação do Hf metálico com nêutrons através da reação nuclear:

O ^{181}Hf decai (figura 8), por emissão β^- com meia-vida de 42,4 dias, se transformando no ^{181}Ta , nos seus estados excitados. O ^{181}Ta decai por meio de uma cascata gama, cuja meia-vida do estado intermediário a $482,0\text{ keV}$ é de $10,8\text{ ns}$ com *spin* $I = +\frac{5}{2}$. O primeiro gama emitido é o de energia $133,0\text{ keV}$ e na sequência é emitida a segunda gama de energia $482,0\text{ keV}$ [14].

Figura 8 – Esquema de decaimento da ponta de prova $^{181}\text{Hf} - ^{181}\text{Ta}$, com os respectivos valores de momento magnético nuclear μ , momento de quadrupolo nuclear Q e o coeficiente de anisotropia A_{22} .

No HfO_2 o núcleo de prova ^{181}Hf é criado quando a amostra é irradiada com nêutrons e permanece de maneira substitucional na rede cristalina.

3.3 – Preparação das Amostras

Materiais óxidos geralmente são preparados pelo processo de sinterização dos componentes óxidos metálicos, previamente misturados, a altas temperaturas para que ocorra a reação química sólida entre estes. A eficiência da sinterização depende dos seguintes fatores como o tamanho dos grãos constituintes (quanto menor for este tamanho, maior o contato entre os elementos e mais eficiente será a reação entre eles), pureza dos constituintes, mistura dos componentes (quanto mais homogênea for a mistura dos componentes constituintes, mais eficiente será a reação entre eles) e a temperatura de sinterização.

As amostras são preparadas basicamente por processo químico, este processo químico pode produzir amostras mais homogêneas obtidas a temperaturas menores. Além disto, possuem a vantagem de poder usar, como materiais de partida, elementos metálicos em vez de óxidos para a obtenção do composto inicial. O uso de óxidos como material de partida, em geral, introduz erros sistemáticos na estequiometria do composto, pois contém compostos voláteis que são difíceis de serem eliminadas mesmo a altas temperaturas. O processo químico usado é chamado de método sol-gel [67].

Nos métodos que utilizam gel, ao contrário de precipitar ou evaporar para produzir sólidos, a solução como um todo é solidificada através de um processo de complexação para produzir um gel. O processo se dá através da transição de uma fase coloidal caracterizada basicamente por partículas suspensas em meio líquido (sol), para uma fase sólida caracterizada por uma estrutura rígida de partículas coloidais ou redes poliméricas (gel). Para se produzir o gel é necessário dissolver o material em ácido (específico para cada composto ou material), para se formar então uma solução. A esta solução se adiciona ácido cítrico, em sequência etilenoglicol (a função do etilenoglicol é esterificar e polimerizar a amostra) e é levemente aquecida e misturada com misturadores magnéticos.

Com o gel pronto, se faz necessária a calcinação da amostra com o intuito de eliminar compostos orgânicos, resultantes das reações do material (por exemplo, o *Hf*) com os ácidos e com o etilenoglicol.

3.4 - Amostras de HfO_2 puro

O dióxido de háfnio não é completamente puro, como o háfnio possui características muito semelhantes ao zircônio a separação total não é possível pelos métodos usados atualmente. Nas amostras mais puras de dióxido de háfnio ainda é encontrada uma pequena porcentagem de zircônio, da ordem de três por cento (3%) do total de átomos.

Amostras de HfO_2 foram todas confeccionadas segundo o método sol-gel, seladas em vácuo após calcinação (com exceção dos filmes finos) e irradiadas no reator IEA-R1 do IPEN.

A amostra 1 feita é de dióxido de háfnio puro, ou seja, não há qualquer tipo de elemento químico dopante ou contaminação com qualquer outro elemento químico. Inicialmente esta amostra foi submetida ao processo de calcinação à temperatura de 500°C durante treze (13) horas, com a finalidade de eliminação de qualquer composto orgânico resultante do processo químico para geração deste material particulado.

A amostra 2 foi confeccionada com o objetivo de observar a influência do tamanho de grão na estrutura cristalina. A calcinação foi feita a 350°C por um período de dez (10) horas e sinterizada, em vácuo, a uma temperatura de 400°C .

3.5 - Amostra de HfO_2 com Cobalto

A amostra 3 é a seguinte: $\text{Hf}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}_2$, a partir de elementos Hf (98%)⁷ e Co (99,99%). O composto de dióxido de háfnio impurificado com cinco por cento (5%) de cobalto foi produzido também através do processo sol-gel e submetido ao processo de calcinação à temperatura de 500°C durante treze (13) horas. Em sequência, a amostra foi sinterizada para homogeneização do composto. Neste processo, partindo da temperatura ambiente, foi-se elevando a temperatura a 5°C por minuto até atingir os patamares de 150°C e 500°C permanecendo por duas (2) horas em cada patamar. A partir deste ponto a temperatura passou a subir a 3°C por minuto até chegar ao patamar de 900°C, no qual permaneceu por mais dez (10) horas. Com a finalidade de fazer o cobalto adentrar a rede cristalina foi realizado mais um processo de sinterização com temperatura máxima de 900°C por mais doze (12) horas.

⁷ Esta porcentagem representa o grau de pureza do material, no caso o Hf é 98% puro, isso porque conta com 2% de impureza de Zircônio.

3.6 - Amostras de filmes finos de HfO_2

A amostra 4 é o filme fino de óxido de háfnio puro (o alvo utilizado para a preparação do filme fino, que é o pó de HfO_2 , foi feito pelo método sol-gel) que foi depois levado ao Centro de Laser e Aplicações do IPEN (CLA) para que pudesse ser transformado em filme fino pelo técnica de laser pulsado (método de *e-beam*) [20] na espessura de 10nm . Este filme foi selado em vácuo e irradiado no reator de pesquisa IEA-R1 do IPEN em tempo adequado em relação à espessura do filme.

A amostra 5 é o filme fino de óxido de háfnio impurificado com 4% de ferro, inicialmente preparado como filme de Hf metálico puro (99,9%) com o uso da técnica “*electron beam evaporation*”, pelo Dr. Fábio Henrique de M. Cavalcante [42]. O filme de háfnio metálico foi depositado em um substrato de silício puro à temperatura ambiente e a vácuo, garantindo assim o mínimo de contaminação possível de elementos como oxigênio, Carbono e Nitrogênio. A espessura deste filme é 409nm , sendo confirmado pelo microscópio de força atômica (AFM) e por medidas com a técnica “*Rutherford Backscattering Spectroscopy*” (RBS) [42]. Para que este filme se tornasse óxido de háfnio, foi realizado um tratamento térmico à temperatura de 1473K por um período de dez horas.

Após tratamento térmico, este filme também foi levado ao reator IEA-R1 do IPEN para ser irradiado, assim criando as pontas de prova necessárias para a futura análise por CAP.

4 – CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS

Este capítulo dá ênfase para as demais técnicas experimentais usadas com a finalidade de complementar os estudos realizados por CAP nas amostras de HfO_2 . Uma breve introdução teórica sobre cada técnica é inserida nesta dissertação com base nos textos científicos registrados como [61-62] e [66-67].

As técnicas experimentais, aqui apresentadas, mostram as características do dióxido de háfnio como, por exemplo, parâmetros da rede cristalina, tamanho de grão e se há impureza na amostra. Além disso, estas técnicas ajudam a mostrar que os dados obtidos por CAP acabam sendo coerentes com a literatura pesquisada, uma vez que as características, observadas por estas técnicas adicionais, estão em comum acordo com os artigos científicos encontrados na literatura.

4.1 – Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma das técnicas que está sendo amplamente utilizada, principalmente em área como a mineralogia. Esta técnica fornece informações de detalhes do material analisado, com aumentos de até trezentas mil vezes. O MEV é empregado como técnica auxiliar a técnica de difração de raios-X, fornecendo informações complementares visuais como a superfície, o contorno de grãos e tamanho aproximado do cristalito.

Para que esta técnica possa ser bem utilizada, a preparação da amostra é uma etapa primordial. Se a amostra consistir de um material não condutor de corrente elétrica, se faz necessária a metalização da superfície deste material. A metalização consiste na precipitação, em vácuo, de uma película de espessura micrométrica de material condutor (como ouro, carbono ou platina) possibilitando a condução da corrente elétrica sobre o material.

A imagem, produzida por esta técnica, é formada pela incidência de um feixe de elétrons no material analisado em vácuo. A incidência deste feixe de elétrons no material promove a emissão de elétrons secundários, elétrons retro-espalhados, elétrons *Auger* e elétrons absorvidos, assim como estimula a produção de raios X característicos e de catodoluminescência [65] (figura 9).

A imagem formada pela microscopia eletrônica de varredura representa, em tons de cinza, o mapeamento e a contagem dos elétrons secundários e dos elétrons retro-espalhados emitidos pelo material analisado. A resolução da imagem vai depender de alguns fatores: o diâmetro do feixe de elétrons incidente (este diâmetro varia conforme as especificações do aparelho utilizado), a calibração do aparelho, a intensidade da corrente elétrica aplicada e das condições do vácuo.

Figura 9 – Representação da região de ionização gerada pela interação do feixe de elétrons incidente com a superfície da amostra [65].

Junto ao aparelho de microscopia eletrônica de varredura pode-se ter acoplado um sistema, chamado EDS (*“Energy Dispersive System”*), o qual possibilita a determinação da composição química qualitativa da amostra. Isso é possível através dos raios X característicos que são detectados, emitidos pela amostra. Uma das desvantagens do sistema de energia dispersiva (EDS) é a limitação da análise pelo número atômico médio da região ionizada, pois apenas os elementos com número atômico superior a quatro (4) são detectados e quantificados por esta técnica [66]. Com o EDS, pode-se verificar a homogeneidade da amostra e se existe algum tipo de contaminação. A contaminação pode alterar a amostra criando fases ou aglomerados, que acabam atrapalhando as medidas de CAP feitas a partir de determinada amostra.

Todas as imagens obtidas das amostras por MEV, inclusive as microanálises químicas geradas por EDS, foram realizadas pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP).

4.2 – Difração de Raios-X

A difração de raios X é de extrema importância como técnica auxiliar à CAP, pois pode mostrar as características do material formado. O difratograma gerado por esta técnica permite a observação das propriedades estruturais do composto produzido pela técnica sol-gel, como por exemplo, se foi formado o composto esperado, se formou diferentes fases, permite extrair informações como tamanho do cristalito e os parâmetros de rede cristalina.

Até o ano de 1912, os cristalógrafos conheciam as características químicas e as propriedades físicas dos materiais, mas pouco conhecimento sobre o interior das estruturas dos materiais. Foi quando o físico alemão von Laue propôs algumas hipóteses como a de que os cristais de um material são compostos de átomos regularmente espaçados e que poderiam atuar como centros de espalhamento para ondas eletromagnéticas. Tinha-se ideia que estes átomos no cristal poderiam estar espaçados de uma distância de 1 a $2\text{\AA}$ e para que fosse possível o estudo destes materiais seria necessária uma onda eletromagnética com comprimento de onda próximo deste valor, o raio-X era a principal opção. A difração de raios X tornou-se possível através das experiências de Von Laue e as condições necessárias para a difração foram propostas por W. H. Bragg e W. L. Bragg [61-62].

Considerando planos paralelos da rede cristalina separada por uma distância d , como mostra a figura 10, e a radiação X incidindo sobre estes planos em um ângulo θ com a superfície da rede cristalina, a diferença de caminho para os raios refletidos pelos planos adjacentes é determinado por trigonometria simples como sendo $2 \cdot d \cdot \sin\theta$. A interferência construtiva gerada pela radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho para raios refletidos for um número inteiro n de comprimentos de onda λ , como mostra a lei de Bragg:

$$2 \cdot d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (4.1)$$

Com $\lambda \leq 2 \cdot d$, a lei de Bragg descrita acima é uma consequência da periodicidade da rede cristalina. A reflexão sobre cada plano tem como característica o ângulo de incidência ser igual ao ângulo de reflexão, por causa desta característica somente para certos valores de θ somar-se-ão as reflexões provenientes de todos os planos paralelos, justamente por estarem em fase.

Figura 10 – Dedução da equação de Bragg. A medida d representa a distância entre dois planos paralelos atômicos e θ representa os ângulos de incidência e de reflexão.

As amostras, quando inseridas no difratômetro de raios X, geralmente estão em forma de pó, onde se tem pequenos grãos policristalinos com diferentes direções de orientação. Este tipo de difração de raios X é chamado de método do pó, onde os raios X são difratados pelos cristalitos que estejam orientados casualmente formando um ângulo θ com o feixe e que satisfaçam a equação de Bragg (4.1). O registro, no caso o difratograma, é obtido por um contador de feixes difratados, determinando a intensidade em relação com o ângulo de espalhamento 2θ entre as geratrizes dos cones concêntricos com a direção do feixe principal.

Para os exames, realizados nas amostras em forma de pó, foi utilizado um difratômetro com alvo de cobre do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). Os comprimentos de onda incidentes deste difratômetro correspondem a $\lambda_{K\alpha1} = 1,54056\text{\AA}$ e $\lambda_{K\alpha2} = 1,54439\text{\AA}$ entre intervalo de 2θ compreendido entre os ângulos de $20^\circ - 100^\circ$.

Para a análise do difratograma os programas usados foram o Rietica [62] e o GSAS [63], que fazem os ajustes dos picos pelo método de Rietveld [64], permitindo assim uma análise refinada do tamanho do cristalito, largura a meia altura do pico principal (U, V e W), fatores térmicos e o deslocamento dos picos.

5 – RESULTADOS OBTIDOS

Este capítulo é dedicado somente à apresentação dos resultados obtidos, com rápidas discussões, pelas diversas técnicas de caracterização utilizadas para realizar os estudos das diferentes amostras confeccionadas.

5.1 – Amostra 1

Como visto no capítulo 3, secção 3.4, a amostra 1 é o composto HfO_2 puro, confeccionada a partir do método sol-gel. A análise por difração de raios X permite concluir que o composto foi realmente formado na fase monoclinica e sem que houvesse a formação de alguma outra fase. O difratograma é mostrado na figura abaixo.

Figura 11 – Difração de raios X da amostra 1, analisadas pelo método de Rietveld [21].

Pelos padrões de difração (figura 11) foi possível extrair os parâmetros estruturais tais como o parâmetro de rede cristalina $a = 5,1100\text{\AA}$, $b = 5,1517\text{\AA}$, $c = 5,2902\text{\AA}$ e o ângulo $\beta = 99,05^\circ$. Estes valores estão em comum acordo com os da literatura [13]. A amostra analisada por difração de raios X gerou um padrão no qual, ainda, podemos comparar com outras amostras HfO_2 puras e impurificadas.

Para complementar as análises de caracterização microscópica destes materiais usou-se também a técnica de EDS. Esta técnica permitiu que cada amostra fosse avaliada segundo os componentes químicos presentes em cada amostra. Aliada a difração de raios X é possível ter confirmação dos elementos químicos na amostra, podendo ainda saber se houve contaminação com elementos químicos indesejados.

Figura 12 – Resultado da análise por EDS, os picos correspondem aos elementos químicos presentes na amostra 1. Existem pequenos picos que são formados pelo elemento químico Platina, que aparecem por causa da metalização da amostra para que seja útil ao aparelho MEV e ao EDS, não fazendo parte da amostra.

No espectro gerado pelo EDS na amostra 1 (figura 12), é observada a presença de átomos de háfnio, um pouco de platina que é usada como recobrimento para que se possa executar o exame de EDS e dois picos, um onde existe átomos de oxigênio e outro onde existem átomos de flúor, este último aparece por causa do ácido fluorídrico (HF) usado no processo sol-gel e que não foi totalmente eliminado na fase de calcinação.

O tamanho do grão calculado pela fórmula de Scherrer ficou em torno de 10nm . Pela Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), que foi realizada nas amostras assim que terminado o processo de calcinação, foi possível observar que o tamanho do cristalito formado em parte da amostra 1, fica na média de 30nm a 40nm (figura 13, imagem do lado esquerdo). Pela outra imagem feita (figura 13, imagem do lado direito) observa-se que os tamanhos dos cristalitos formados ficam na média de 15nm .

Figura 13 – Imagens feitas por MEV, onde se pode estimar o tamanho do grão da amostra 1.

A amostra 1 foi irradiada no reator de pesquisas IEA-R1 do IPEN por um período de 10 horas. As medidas foram realizadas no espectrômetro de correlação angular gama-gama perturbada à temperatura ambiente, mas com diferentes temperaturas de tratamento térmico, correspondentes a 500°C , 600°C , 700°C e 800°C .

A partir da análise dos espectros (figura 14) utilizando apenas duas interações quadrupolares elétricas, foram obtidos os parâmetros hiperfinos apresentados na tabela 2.

Tabela 2 - Dados de CAP da amostra 1, onde são observados os parâmetros hiperfinos dos dois sítios somente com ajuste de frequência elétrica. Onde ν_q é a frequência quadrupolar elétrica, η é o parâmetro de assimetria, δ é a distribuição da interação quadrupolar.

	<i>Temp. (K)</i>	<i>Fração (%)</i>	<i>$\nu_q(\text{MHz})$</i>	<i>η</i>	<i>δ (%)</i>
<i>Sítio 1</i>	500	28	792(3)	0,34(1)	5,7
	600	36	790(1)	0,33(1)	3,8
	700	69	791(1)	0,35(1)	5,0
	800	68	794(1)	0,34(1)	4,5
<i>Sítio 2</i>	500	72	888(38)	0,48(3)	26
	600	64	734(11)	0,47(1)	17
	700	31	936(45)	0,39(4)	23
	800	32	1024(35)	0,48(3)	17

Fica visível, na figura 14, que os espectros tomam forma diferente conforme há aumento da temperatura, os picos se intensificam e também assumem a forma característica, já observada por outros autores, conforme a estrutura vai se rearranjando.

Figura 14 – Espectros CAP do ^{181}Ta correspondente à amostra 1, medidos a temperatura ambiente, em diferentes temperaturas de tratamento térmico. Mostra a relação $-R(t)$ versus tempo (ns).

Figura 15 – Dados de CAP da amostra 1, onde são observados os parâmetros hiperfinos dos dois sítios somente com ajuste de frequência elétrica. Onde a frequência quadrupolar elétrica (ν_q) é dada em MHz, o parâmetro de assimetria (η) em % e a distribuição da interação quadrupolar (δ) em %.

A partir da análise dos espectros (figura 16) só que desta vez utilizando interação combinada, foram obtidos os parâmetros hiperfinos apresentados na tabela 3.

Tabela 3 - Dados de CAP da amostra 1, onde são observados os parâmetros hiperfinos dos três sítios, onde desta vez os sítios 2 e 3 possuem interação combinada.

	<i>Temp. (K)</i>	<i>Fração (%)</i>	<i>ν_Q(MHz)</i>	<i>ν_m(MHz)</i>	<i>η</i>	<i>δ (%)</i>
Sítio 1	500	17(6)	772(4)	-	0,36(1)	4,8(5)
	600	53(3)	793(3)	-	0,32(1)	5,6(2)
	700	54(5)	792(1)	-	0,36(1)	5,0(1)
	800	57(2)	795(1)	-	0,35(1)	4,5(1)
Sítio 2	500	20(6)	1407(12)	38(4)	1,0(1)	10(3)
	600	17(3)	1406(19)	38(1)	0,43(4)	6(1)
	700	15(5)	1530(39)	33(1)	0,1(1)	12(2)
	800	13(2)	1448(9)	33(2)	0,3(1)	2(1)
Sítio 3	500	63(8)	599(3)	347(13)	1,0(1)	23(4)
	600	30(3)	622(6)	136(2)	1,0(1)	6(1)
	700	31(1)	533(4)	138(4)	0,5(2)	2(1)
	800	30(3)	931(19)	131(1)	0,81(1)	13(2)

Os dados exibidos na tabela 3 também estão representados na forma de gráficos pela figura 17.

Figura 16 – Espectros CAP do ^{181}Ta correspondente à amostra 1, medidos em temperatura ambiente, com diferentes temperaturas de tratamento térmico, mas destas vez os ajustes foram feitos com três sítios, sendo dois deles como interação combinada. Mostra a relação $-R(t)$ versus tempo (ns).

Figura 17 – Dados de CAP da amostra 1, onde são observados os parâmetros hiperfinos dos três sítios. Onde a frequência quadrupolar elétrica (ν_q) é dada em MHz, frequência magnética (ν_m) é dada em MHz, o parâmetro de assimetria (η) em % e a distribuição da interação quadrupolar (δ) em %.

5.2 – Amostra 2

A amostra 2 também é o composto HfO_2 puro, confeccionada a partir do método sol-gel, porém com alguns tratamentos térmicos diferentes do que o realizado para a amostra 1. O espectro gerado pela difração de raios X é idêntico ao da primeira amostra com a exceção de que os picos encontram-se mais largos, devido a temperatura do processo de calcinação não ter alcançado valor superior a 300°C , fazendo com que o tamanho do grão ficasse menor que o obtido na amostra 1. A análise por difração de raios X permite concluir que o composto foi realmente formado na fase monoclinica e sem que houvesse a formação de alguma outra fase. O espectro gerado pela técnica de EDS da amostra 2 é igual ao da amostra 1, porém mostra uma pequena contaminação de Mg e K.

Figura 18 – Imagem feita por MEV da amostra 2.

Na amostra 2 é possível ver (figura 18) que o tamanho de grão é ainda menor que a da amostra 1 (na média de 10nm , calculado pela equação de Scherrer⁸, com auxílio do difratograma de raios X). É visto a dependência do tamanho de grão com a temperatura (observando-se as temperaturas de calcinação), ou seja, quanto mais energia é fornecida a amostra, maiores se tornam os grãos.

⁸ A equação de Scherrer é dada pela fórmula $D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)}$, onde D_{hkl} é o diâmetro médio das partículas, k é a constante que depende da forma das partículas (esfera = 0,94), λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, θ representa o ângulo de difração e $\beta(2\theta)$ é a largura à meia altura do pico mais intenso de difração.

A amostra 2 foi também irradiada no reator nuclear (IEA-R1) do Centro do Reator de Pesquisas (CRPq) do IPEN por um período de 10 horas. Assim que retornou ao laboratório, as medidas de correlação angular gama-gama perturbada foram realizadas a temperatura ambiente, em diferentes temperaturas de tratamento térmico no ar. As temperaturas de tratamento térmico foram 400°C, 500°C, 600°C e 700°C por um período de 2 horas.

Tabela 4 - Na amostra 2 (tratamento térmico em ar) são encontrados três sítios, os dois últimos com interação combinada (elétrica e magnética) e o primeiro sítio, que é regular da fase monoclinica do HfO_2 .

	<i>Temp. (K)</i>	<i>Fração (%)</i>	<i>ν_Q(MHz)</i>	<i>η</i>	<i>δ (%)</i>
Sítio 1	400	14,6(7)	743 (12)	0,40(3)	6(2)
	500	20,5(7)	744(5)	0,40(1)	6(6)
	600	24,5(3)	743(6)	0,39(1)	6(6)
	700	35,2(5)	718(8)	0,45(2)	9(1)
Sítio 2	400	26,5(7)	1089(17)	0,61(6)	11(2)
	500	40,6(3)	1077(18)	0,73(4)	29(18)
	600	41,9(1)	1209(77)	0,48(4)	21(3)
	700	57,0(9)	838(32)	0,33(3)	25(2)
Sítio 3	400	58,9(3)	612(9)	0,63(9)	19(2)
	500	38,9(7)	597(4)	0,69(11)	22(3)
	600	33,6(3)	542(11)	0,89(11)	20(9)
	700	7,8(2)	776(4)	0,32(2)	20(9)

Na tabela 4 são observados os parâmetros hiperfinos dos três sítios, onde ν_q é a frequência quadrupolar elétrica, η é o parâmetro de assimetria, δ é a distribuição da interação quadrupolar. Os espectros CAP podem ser observados na figura 19. Para melhor visualização dos comportamentos dos parâmetros em função da temperatura, a figura 20 foi composta para esta finalidade.

Figura 19 – Espectros CAP do ^{181}Ta correspondente à amostra 2, medidos a temperatura ambiente, com diferentes temperaturas de tratamento térmico e sob atmosfera de ar. Mostra a relação $-R(t)$ versus tempo (ns).

Figura 20 – Dados de CAP da amostra 2 (tratamento térmico em ar), onde são observados os parâmetros hiperfinos de três sítios. Onde a frequência quadrupolar elétrica (ν_q) é dada em MHz, o parâmetro de assimetria (η) e a distribuição da interação quadrupolar (δ) em %.

5.3 – Amostra 3

A amostra 3, $Hf_{0,95}Co_{0,05}O_2$, foi analisada por difração de raios X, o difratograma de raios X é mostrado na figura 21.

Figura 21 – Difratograma do $Hf_{0,95}Co_{0,05}O_2$, com os ajustes feitos por análises de Rietveld.

A estrutura do óxido de háfnio foi formada, assim como as demais amostras, entretanto existem alguns picos pequenos (localizados próximos aos ângulos de 26° , 29° , 37° e 43°) que não estão relacionados ao óxido de háfnio e que estão relacionados à impureza (no caso o cobalto), que no primeiro processo de sinterização não adentrou na rede cristalina, formando aglomerados.

Comparando os difratogramas (figura 21 e figura 22) é possível observar que os picos que não estão relacionados ao óxido de háfnio estão relacionados com os picos mais intensos do óxido de cobalto.

Figura 22 – Difratoograma do óxido de cobalto (Co_2O_3).

Os parâmetros de rede deste composto $Hf_{0,95}Co_{0,05}O_2$ são: fase monoclinica do HfO_2 , $a = 5,1133\text{\AA}$, $b = 5,1743\text{\AA}$, $c = 5,2855\text{\AA}$ e um ângulo $\beta = 99,1515^\circ$. Estes resultados também concordam com a literatura [13].

Figura 23 – Imagem da amostra $Hf_{0,95}Co_{0,05}O_2$, feita com MEV, onde se é possível observar o tamanho de grão.

Já com as análises da microscopia eletrônica, foi possível observar (figura 23) que o composto de HfO_2 impurificado com cobalto, após tratamento térmico, formou cristalitos com dimensões manométricas com uma média de 70nm .

Tabela 5 - Na amostra 3 são encontrados três sítios, os dois últimos com interação combinada (elétrica e magnética) e o primeiro sítio, que é regular da fase monoclínica do HfO_2 .

	<i>Temp. (K)</i>	<i>Fração (%)</i>	ν_Q (MHz)	ν_m (MHz)	η	δ (%)
Sítio 1	500	23,8(3,8)	836(9)	-	0,74(2)	10(1)
	600	18,9(5,2)	790(142)	-	0,41(27)	14(8)
	700	47,4(2,7)	752(16)	-	0,56(2)	12(2)
	800	52,8(6,6)	700(6)	-	0,52(1)	9(1)
	900	54,5(2,3)	718(20)	-	0,52(4)	10(1)
Sítio 2	500	47,4(12,8)	922(23)	-	0,54(2)	19(4)
	600	6,6(5,2)	1272(15)	-	0,77(3)	1(3)
	700	6,4(2,7)	1221(22)	-	0,66(4)	3(1)
	800	15,7(6,6)	550(12)	-	0,55(4)	7(2)
	900	6,8(2,3)	1476(10)	-	0,38(2)	1(1)
Sítio 3	500	28,8(3,8)	337(7)	37(1)	0,72(4)	14(1)
	600	74,5(4,7)	526(16)	41(2)	1,00(6)	20(5)
	700	46,2(16,3)	638(12)	29(1)	0,71(2)	6(1)
	800	31,5(6,6)	624(6)	55(1)	0,49(1)	5(1)
	900	38,7(12,0)	472(33)	52(5)	0,82(9)	12(5)

Na tabela 5 estão os dados extraídos dos espectros adquiridos por CAP para a amostra 3 (figura 24), enquanto a figura 25 mostra estes dados em forma de gráfico.

Figura 24 – Espectros CAP do ^{181}Ta correspondente à amostra 3 (com 5% de cobalto), medidos em temperatura ambiente, em diferentes temperaturas de tratamento térmico. Mostra a relação $-R(t)$ versus tempo (ns).

Figura 25 – Dados de CAP da amostra 3 (impurificada com cobalto), onde são observados os parâmetros hiperfinos dos sítios ocupados pelas pontas de prova. A frequência quadrupolar elétrica (ν_q) é dada em MHz, a frequência dipolar magnética (ν_m) é dada em MHz, o parâmetro de assimetria (η) e a distribuição da interação quadrupolar (δ) em %, em relação a temperatura.

5.4 – Amostra 4

A amostra 4 é o filme fino de HfO_2 , com $10nm$ de espessura. A difração de raios-X, realizada pelo laboratório de caracterização da Escola Politécnica, mostra que o filme possui orientação preferencial (figura 26).

Figura 26 – Difração de raios X no filme de espessura de $10nm$.

A amostra 4 foi também irradiada no reator nuclear (IEA-R1) do Centro do Reator de Pesquisas (CRPq-IPEN) por um período de 120 horas. Assim que retornou ao laboratório, as medidas de correlação angular gama-gama perturbada foram realizadas a temperatura ambiente, em diferentes temperaturas de tratamento de térmico.

As temperaturas de tratamento térmico correspondem a $400^{\circ}C$, $500^{\circ}C$, $600^{\circ}C$ e $700^{\circ}C$. A amostra permaneceu no forno de resistência por um período de 2 horas em cada tratamento térmico.

Na tabela 6 pode se observar os dados extraídos a partir de análises dos espectros CAP para a amostra 4 (figura 27).

Tabela 6 - Na amostra 4 são encontrados três sítios, os dois últimos com interação combinada (elétrica e magnética) e o primeiro sítio, que é regular da fase monoclínica do HfO_2 .

	<i>Temp. (K)</i>	<i>Fração (%)</i>	$\nu_Q(MHz)$	$\nu_m(MHz)$	η	δ (%)
Sítio 1	400	49,7(19,5)	712(23)	-	0,47(4)	13(2)
	500	41,8(5,3)	724(2)	-	0,40(1)	4(1)
	600	36,3(4,2)	719(2)	-	0,41(1)	3(1)
	700	42,2(3,4)	715(1)	-	0,42(1)	4(1)
	800	47,7(3,9)	710(1)	-	0,43(1)	4(1)
Sítio 2	400	17,7(5,7)	1062(13)	-	0,87(2)	4(1)
	500	3,8(1,6)	1067(12)	-	0,67(2)	2(1)
	600	4,8(1,4)	1076(8)	-	0,64(2)	1(1)
	700	6,9(1,1)	1070(9)	-	0,84(2)	3(1)
	800	3,4(0,8)	1091(11)	-	0,92(2)	1(1)
Sítio 3	400	32,6(5,7)	540(12)	55(2)	0,98(4)	6(1)
	500	54,4(1,6)	416(14)	45(2)	1,00(5)	21(4)
	600	58,9(1,4)	418(12)	43(2)	1,00(6)	25(3)
	700	50,9(1,1)	386(8)	28(1)	1,00(4)	27(2)
	800	48,8(0,8)	402(8)	29(2)	0,98(4)	26(2)

A figura 28 mostra os dados de CAP para que se possa observar melhor a relação da temperatura com os parâmetros quadrupolares. Nesta tabela são observados os parâmetros hiperfinos dos três sítios, onde ν_q é a frequência quadrupolar elétrica, ν_m é a frequência dipolar magnética, η é o parâmetro de assimetria, δ é a distribuição da interação quadrupolar (dada em %), causada por defeitos estruturais e f é a fração de população da sonda num determinado sítio na amostra de HfO_2 à temperatura de 295K e em diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Figura 27 – Espectros CAP do ^{181}Ta correspondente à amostra 4 (filme de 10nm), medidos em temperatura ambiente, em diferentes temperaturas de tratamento térmico. Mostra a relação $-R(t)$ versus tempo (ns).

Figura 28 – Dados de CAP da amostra 4, onde são observados os parâmetros hiperfinos dos dois sítios somente com ajuste de frequência elétrica. Onde frequência quadrupolar elétrica (ν_q) é dada em MHz, frequência dipolar magnética (ν_m) é dada em MHz, parâmetro de assimetria (η) e a distribuição da interação quadrupolar (δ) em % em relação a temperatura.

5.5 – Amostra 5

A amostra 5 é o filme fino de HfO_2 , impurificado com 4% de ferro e com espessura de 409nm. A amostra teve sua espessura medida pela técnica “*Rutherford Backscattering*” (RBS), foi realizado no Centro de Física Nuclear da Universidade de Lisboa em Portugal e sua difração realizada pelo grupo do Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN), também em Portugal.

Figura 29 – Difração de raios X do filme de háfnio metálico impurificado com ferro. Os picos principais (35, 51 e 84) correspondem ao átomo de Hf.

A difração de raios X (figura 29) mostra o filme de háfnio metálico impurificado com ferro e mostra os picos principais dos átomos de háfnio correspondendo, numa escala de 2θ , aos ângulos 35° , 51° e 84° . Os picos correspondentes aos ângulos 37° , 48° , 61° e 70° , correspondem a estrutura $Hf_{0,43}Zr_{0,57}$.

Figura 30 – Espectro gerado pela técnica de RBS para o filme fino de 409nm de háfnio metálico depositado em substrato de silício. Os dados foram analisados com *IBA DataFurnace NDF v9.2g*, indicando a presença de átomos de ferro na superfície, no começo e no final da camada de silício ao longo do filme de háfnio.

A análise por RBS (figura 30) mostra que o filme de háfnio metálico, assim que crescido, atingiu uma espessura de 409nm , também mostra que a impureza de ferro encontra-se distribuído ao longo do filme fino de háfnio metálico, inclusive em regiões de superfície e distribuído em regiões de interface com o substrato de silício. Na tabela 7 estão os dados obtidos dos ajustes dos espectros de CAP (figura 31) e estes dados podem ser observados em forma de gráficos na figura 32.

Tabela 7 - Na amostra 5 são encontrados três sítios, os dois últimos com interação combinada (elétrica e magnética) e o primeiro sítio, que é regular da fase monoclínica do HfO_2 .

	<i>Temp. (K)</i>	<i>Fração (%)</i>	<i>ν_Q(MHz)</i>	<i>ν_m(MHz)</i>	<i>η</i>	<i>δ (%)</i>
<i>Sítio 1</i>	400	24,5(3,9)	751(4)	-	0,39(2)	5(1)
	500	23,1(2,6)	740(3)	-	0,40(1)	3(1)
	600	49,9(6,0)	741(9)	-	0,41(1)	5(1)
	700	23,1(2,3)	732(3)	-	0,45(1)	5(1)
	800	28,1(2,9)	729(2)	-	0,45(1)	3(1)
	900	17,2(1,4)	716(2)	-	0,45(1)	1(1)
<i>Sítio 2</i>	400	40,7(3,9)	139(9)	-	0,26(17)	56(8)
	500	39,5(2,6)	118(15)	-	0,26(3)	74(16)
	600	36,3(6,0)	102(13)	-	0,59(27)	42(12)
	700	25,7(2,3)	104(2)	-	0,30(3)	7(3)
	800	44,4(2,9)	91(10)	-	0,37(21)	66(16)
	900	27,5(1,4)	92(2)	-	0,26(6)	20(8)
<i>Sítio 3</i>	400	34,8(4,9)	479(9)	53(2)	1,00(4)	9(2)
	500	37,4(4,4)	462(8)	51(1)	1,00(3)	8(2)
	600	13,8(5,5)	450(9)	54(1)	0,62(6)	0(13)
	700	51,3(4,0)	481(11)	54(1)	0,60(4)	19(2)
	800	27,5(5,2)	463(9)	55(1)	1,00(3)	6(1)
	900	55,3(3,7)	496(7)	53(1)	0,81(3)	15(1)

Figura 31 – Espectros CAP do ^{181}Ta correspondente à amostra 5 (filme de 409nm), medidos em temperatura ambiente, em diferentes temperaturas de tratamento térmico. Mostra a relação $-R(t)$ versus tempo (ns).

Figura 32 – Dados de CAP da amostra 5 (impurificada com ferro), onde são observados os parâmetros hiperfinos dos dois sítios somente com ajuste de frequência elétrica. Onde frequência quadrupolar elétrica (ν_q) é dada em MHz, frequência dipolar magnética (ν_m) é dada em MHz, parâmetro de assimetria (η) em %, distribuição da interação quadrupolar (δ) em % em relação à temperatura.

6 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo é apresentada uma discussão generalizada a respeito dos resultados obtidos pelas amostras de maneira individual, considerando os dados da literatura em uma comparação de resultados.

6.1 – Amostra 1 e Amostra 2

Com relação à amostra 1, observa-se a existência de dois sítios principais, quando os espectros CAP são tratados somente com frequências quadrupolares elétricas. A fração mais elevada, a temperaturas altas, corresponde ao sítio da estrutura monoclinica do óxido de háfnio e outro sítio com uma fração menor, também a temperaturas altas, corresponde a possíveis defeitos e distorções da rede cristalina, assim como sugerido em [27]. Os dados extraídos para o primeiro sítio mostram que a frequência quadrupolar elétrica permanece praticamente constante com o aumento da temperatura ($\sim 794\text{MHz}$) e parâmetro de assimetria que varia de 0,33 a 0,35. Estes valores se aproximam também do valor encontrado por cálculos teóricos (816MHz e parâmetro de assimetria de 0,4) e experimentais (789MHz e parâmetro de assimetria de 0,35) mostrados por Casali et.al. [13], correspondendo à sonda de tântalo com estado de carga +1 (que corresponde à ausência de um elétron do átomo sonda, onde esta retirada do elétron foi provocada pelos autores no cálculo teórico), em sítios substitucionais na estrutura monoclinica. Pode ser observado pelos gráficos (figura 14 e 15) que conforme ocorre o aumento da temperatura de tratamento térmico há um aumento da fração da fase monoclinica do dióxido de háfnio.

Já, a mesma amostra, só que desta vez com ajustes utilizando interação combinada, pode-se observar três sítios, o primeiro representando a fase monoclinica do óxido de háfnio com frequência aproximada de 740MHz ; o segundo sítio que pode representar defeitos na estrutura como vacâncias de oxigênio, com frequência quadrupolar elétrica de aproximadamente 1400MHz , que se aproxima com o valor encontrado na literatura (1300MHz), por Forker et.al. em [27], mas com a diferença que os ajustes foram realizados como interação combinada, com frequência magnética que diminui muito pouco com o aumento da temperatura de tratamento térmico ($38 - 33\text{MHz}$) e também um terceiro sítio que pode representar efeitos de superfície de grãos com frequência quadrupolar elétrica que varia entre $530 - 930\text{MHz}$ e frequência magnética que diminui com o aumento da temperatura (de tratamento térmico) de 347 a 131MHz , porém este terceiro sítio pode representar uma região com um excesso de vacâncias (representado como $\text{HfO}_{2-\delta}$), como mostra Govindaraj et.al., em [70]. Com esses ajustes, não houve melhora significativa nas estatísticas entre os ajustes realizados com e sem interação hiperfina combinada, levando a crer que os primeiros ajustes

(sem interação hiperfina combinada) representam melhor a caracterização da amostra, uma vez que há um maior número de artigos na literatura que mostram resultados similares.

A amostra 2, quando submetida a tratamento térmico em atmosfera de ar, possui um sítio que corresponde à fase monoclínica do dióxido de háfnio, com frequências quadrupolares elétricas bem características ($\sim 740\text{MHz}$) que encontra-se um pouco distante da literatura, por exemplo, do valor encontrado por Forker et.al. (793MHz), em [27]. Porém Govindaraj et.al., em [70], ajustou os dados utilizando três sítios, onde um dos sítios é representado por um caroço de háfnio⁹ envolto por dióxido de háfnio e uma região com vacâncias de oxigênio, porém o processo de fabricação das nanopartículas foi diferente, então é possível que na amostra 2 não seja encontrada um sítio com caroço de háfnio apenas, entretanto a sonda de tântalo pode estar associada ao material $\text{HfO}_{2-\delta}$, que pode ser uma região onde existe uma maior concentração de vacâncias .

⁹ Govindaraj et al., em [70], fazem a oxidação do filme de háfnio metálico, fazendo com que a oxidação ocorra na superfície, criando uma região mais externa o dióxido de háfnio e na região interna permaneça um caroço de háfnio metálico.

6.2 – Amostra 3

Na amostra que contém 5% de cobalto, foi realizado tratamento térmico a várias temperaturas e se observa a dependência térmica com a cristalização da fase monoclinica do dióxido de háfnio (sítio 1), porém os aglomerados formados por causa do cobalto tendem a permanecer (sítio 3) com o aumento da temperatura [34]. Os defeitos estruturais tendem a diminuir conforme é aumentada a temperatura de tratamento térmico realizado em ar (sítio 2). A frequência magnética que aparece como interação combinada no sítio 3 parece permanecer constante conforme se aumenta a temperatura, podendo estar mesmo associado aos átomos de cobalto que possuem momento magnético, porém pela literatura [11, 34] esta frequência magnética não permanece constante.

6.3 – Amostra 4

A análise do filme fino com espessura de $10nm$ se deu a partir dos dados extraídos dos espectros de CAP (figura 27) e pela análise da figura 28 que mostra claramente a relação da temperatura com os parâmetros quadrupolares se pode observar a existência de três sítios. O primeiro sítio representa à fase monoclinica do dióxido de háfnio e corresponde com os dados obtidos pela literatura [28], porém o que se observa é que ocorre uma leve diminuição desta fase com o aumento da temperatura. O sítio 2 corresponde aos defeitos estruturais comuns no dióxido de háfnio, também com frequência bem característica como proposto por Cavalcante et.al., em [28], este porém decresce com o aumento da temperatura. O sítio 3 possui interação combinada e é observado que sua frequência magnética decai com o aumento da temperatura, mas a fração deste sítio varia muito pouco.

6.4 – Amostra 5

A partir dos dados da tabela 9 e da figura 31, observa-se a existência de 3 sítios, sendo que o primeiro é o correspondente à fase monoclinica do dióxido de háfnio com valores próximos dos relatados na literatura [28, 37]. É visível que a fração deste sítio tende a aumentar com o aumento da temperatura, ou seja, a fase monoclinica do dióxido de háfnio tende a cristalizar. O sítio 2 tende a diminuir conforme aumento da temperatura de tratamento térmico, assim como o valor de sua frequência. O sítio 3 possui interação combinada e sua fração parece tender a aumentar conforme é aumentada a temperatura de tratamento térmico, a frequência magnética observada tende a permanecer na média de 52MHz. Essa frequência magnética pode ser causada pela impureza de ferro que constitui um total de 4% dos átomos totais da amostra que parecem estar substitucionais, gerando também defeitos estruturais e uma diminuição nos parâmetros de rede (o parâmetro de assimetria diminui com o aumento da temperatura), afinal o ferro também possui raio iônico menor do que o átomo de háfnio, assim como observado em [41].

7 - CONCLUSÃO

A amostra 1 de óxido de háfnio puro mostra a influência da temperatura de tratamento térmico com o gradiente de campo elétrico (GCE). Nos primeiros ajustes feitos (sem usar interação combinada ou ajuste com frequência magnética) os dados obtidos mostram que a estrutura vai aumentando a fração da fase monoclinica, conforme se aumenta a temperatura de tratamento térmico em atmosfera de ar, implicando que os átomos de oxigênio vão se ligando na rede nos lugares onde poderiam existir vacâncias de oxigênio e com isso diminuindo as distorções estruturais que possivelmente seriam a causa do segundo sítio encontrado. Mas quando os dados foram reajustados, desta vez inserindo interação combinada, observa-se que além do sítio majoritário (que corresponde à fase monoclinica) ir aumentando em porcentagem, também nota-se, no segundo sítio, uma frequência magnética que também depende da temperatura, que pode ser causada pela superfície do grão e/ou também pelo contorno de grão, porém quando comparada as estatísticas dos dados, entre os ajustes sem e com interação combinada, a diferença se mostra irrelevante, ou seja, não houve melhora significativa nos ajustes entre os dados obtidos com interação elétrica somente e com dados obtidos com interação combinada. Forker et.al., em [27], mostram que o óxido de háfnio pode ser ajustado somente com frequências elétricas e ainda traz hipóteses e discussões que mostram que o óxido de háfnio puro não possui características magnéticas, porém alguns autores, como Coey et.al., em [33], mostram a presença de magnetismo em óxido de háfnio, mas estes resultados são contestados. Tendo em vista que não há diferença significativa na estatística dos dados e como análise por SQUID não pode ser realizada, a amostra 1 é tratada puramente com interações quadrupolares elétricas, servindo como base de comparação para as outras amostras aqui apresentadas.

Com a intenção de observar possível mudança de fase no dióxido de háfnio (aparecimento da fase tetragonal) à temperatura ambiente, nanopartículas foram produzidas. Nas amostras 1 e 2, não foram observadas mudança de fase afinal o tamanho de grão, que seria um dos fatores que poderiam provocar tal mudança, não ficou abaixo do tamanho crítico observado por Forker et.al. em [27]. Com relação aos ajustes dos dados de CAP, mas desta vez na amostra 2, foi possível observar um sítio com frequência quadrupolar característica da fase monoclinica do HfO_2 e dois outros sítios com frequência elétrica somente que podem

representar uma região de interface entre grãos e regiões onde existem muitos defeitos estruturais, tais como vacâncias de oxigênio e/ou de háfnio e distorções na rede cristalina [9,17-18,27].

A amostra feita com impureza de cobalto, o difratograma mostrou a possível formação de aglomerados (“*clusters*”) de óxido de cobalto, enquanto a sonda CAP mostrou uma possível interação com estes aglomerados e a formação de interação hiperfina combinada (elétrica e magnética). Através dos dados experimentais e da literatura [11, 34 e 38] o que se observa é que o cobalto tende a permanecer em regiões de superfície, pode induzir o aparecimento de vacâncias de oxigênio e pode ser o responsável pelo magnetismo observado, porém é observado por Ran et.al. em [11] que a diferença no aparecimento do magnetismo, entre uma matriz sem e outra com adição de cobalto, é muita pequena. Ainda, Inglot et.al. em [69] mostra que o óxido de cobalto, por si só, apresenta característica antiferromagnética somente a baixas temperaturas, ou seja, temperaturas abaixo da temperatura ambiente. Portanto é ainda possível que este magnetismo seja causado pelo estado de carga da impureza de tântalo na amostra, como relatado por Taylor et.al. em [43] e tendo em vista que as medidas foram realizadas a temperatura ambiente, é possível que o óxido de cobalto não seja o responsável direto pelo magnetismo observado. Como exames por SQUID não puderam ser realizados, só se pode especular a respeito da formação de magnetismo no material. Nos demais sítios encontrados nesta amostra, um deles corresponde à fase monoclinica do dióxido de háfnio bem característico e correspondendo à literatura [27] e o outro sendo devido a defeitos estruturais, assim como as vacâncias de oxigênio e/ou até distorções na rede cristalina.

O filme fino com espessura de 10nm , feito apenas de dióxido de háfnio puro, mostrou também 3 sítios. Um sítio corresponde à fase monoclinica do óxido de háfnio, outro sítio correspondendo a defeitos na estrutura cristalina em comum acordo com dados literários [28,37,43], porém um terceiro sítio foi encontrado com interação hiperfina combinada, a provável fonte do magnetismo deste filme pode vir dos núcleos de prova em regiões de contornos de grãos ou da superfície do filme, pois como mostra Taylor et.al. em [43] é possível que o estado de carga da ponta de prova seja o principal responsável pelo aparecimento de magnetismo. A especulação a respeito do magnetismo observado pela sonda de CAP deveria estar aliada a exames por SQUID, que não puderam ser realizados.

O filme de háfnio metálico com impureza de ferro foi colocado sobre tratamento térmico com a intenção de que o filme se transformasse em dióxido de háfnio; e isso foi realizado com sucesso. As análises por RBS demonstram que a espessura atingiu 409nm e que os átomos de ferro se difundiram por toda extensão do filme. Pela técnica de correlação angular gama-gama perturbada, as análises indicaram três sítios ao invés de dois sítios como no artigo de Cavalcante et.al. em [42]. Pelas análises um sítio corresponde à bem conhecida fase monoclinica do dióxido de háfnio e outro sítio correspondendo a defeitos estruturais, porém o segundo sítio pode indicar a presença de uma fase cúbica do dióxido de háfnio, que foi formada quando o filme foi exposto ao tratamento térmico em ar, induzida pela presença da impureza de ferro. Essa fase cúbica também é observada por Štefanić et.al. em [41] em temperaturas de tratamento térmico inferiores à temperatura de 800°C . Se realizadas observações com relação aos dados das outras amostras com ajustes magnéticos (amostra 2, amostra 3 e amostra 4) é possível observar que a frequência magnética, nestes sítios onde há ocorrência de interação combinada, atinge um valor médio de 50MHz e diminui conforme há aumento da temperatura, porém quando observado o terceiro sítio desta amostra o valor, da frequência magnética, fica em uma média de 52MHz e se mantém constante com o aumento da temperatura. Neste último caso existe a possibilidade de que os átomos de ferro contribuam para a formação do magnetismo, em contra partida, como análise por SQUID não pode ser realizada e no artigo de Cavalcante et.al. [42] os ajustes dos dados foram realizados apenas com frequências elétricas, sem fazer uso de interação combinada, a suspeita a respeito do magnetismo no material pode ser falível, uma vez que a quantidade de átomos de ferro na amostra é muito pequena.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] REZENDE, S. M.; Materiais e dispositivos eletrônicos. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2. ed., 2004.
- [2] SALMERON, R. A.; Introdução à eletricidade e ao magnetismo. São Paulo: Editora Independente, 4. ed., 1953.
- [3] ALONSO, R. E.; ERRICO, L. A.; PELTZER Y BLANCÁ, E. L.; LÓPEZ-GARCÍA, A.; SVANE, A.; CHRISTENSEN, N. E.; *Ab initio* study of structural and electronic properties and hyperfine interactions at the Ta nucleus in Ta-doped monoclinic HfO_2 . ***Phys. Rev. B* 78**, 165206, 2008.
- [4] FLÜCHTER, C. R.; WEIER, D.; DREINER, S.; SCHÜRMANN, M.; BERGERS, U.; CARAZOLLE, M. F.; PANCOTTI, A.; SIERVO, A.; LANDERS, R.; KLEIMAN, G. G.; WESTPHAL, C.; Structure analysis of the system Hafnium/Silicon(100) by means of X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray photoelectron diffraction (XPD). ***Mater. Sci. in Semicond. Processing* 9**, p. 1049, 2006.
- [5] FELDMAN, L. C.; GUSEV, E. P.; GARFUNKEL, E.; ***Fundamental aspects of ultrathin dielectrics on Si-based devices***. Dordrecht: Kluwer, p. 1-24, 1998.
- [6] XU, Z.; HOUSSA, M.; CARTER, R.; NAILI, M.; DE GENDT, S.; HEYNS, M.; Constant voltage stress induced degradation in HfO_2/SiO_2 gate dielectric stacks. ***Journal Of Applied Physics* 12**, v. 91, 2002.
- [7] VASCONCELOS, Y.; Revolução à vista (microeletrônica). ***Revista Pesquisa (FAPESP), Edição 134***, Abril de 2007.
- [8] SCOPEL, W. L.; SILVA, A. J. R.; ORELLANA, W.; FAZZIO, A.; Comparative study of defect energetic in HfO_2 and SiO_2 . ***Applied Physics Letters* 9**, v. 84, id. 1492, 2004.
-

-
- [9] GUARÍN, M. E. B.; *Magnetoelétrica*. 2009. Monografia (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais.
- [10] PETERSEN, K. E.; Silicon as a mechanical material. *Proceedings of the IEEE* **5**, v. 70, 1982.
- [11] RAN, J.; YAN, Z.; Observation of ferromagnetism in highly oxygen-deficient HfO_2 films. *Journal of Semiconductors* **30**, n. 10, 102002, 2009.
- [12] HADACEK, N.; NOSOV, A.; RANNO, L.; STROBEL, P.; GALÉRA, R. M.; Magnetic properties of HfO_2 thin films. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 486206, 2007.
- [13] CASALI, R. A.; CARAVACA, M. A.; Theoretical study of hyperfine interactions at the Ta site in hafnia polymorphs, *Solid State Communications* **134**, p. 413-418, 2005.
- [14] FOSTER, A. S.; GEJO, F. L.; SHLUGER, A. L.; NIEMINEN, R. M.; Vacancy and interstitial defects in hafnia, *Phys. Rev. B* **65**, 174117, 2002.
- [15] FOSTER, A. S.; SHLUGER, A. L.; NIEMINEN, R. M.; Mechanism of interstitial oxygen diffusion in hafnia, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 225901, 2002.
- [16] KANG, J.; LEE, E.-C.; CHANG, K. J.; First-principles study of the structural phase transformations of hafnia under pressure, *Phys. Rev. B* **68**, 054106, 2003.
- [17] NAVROTSKY, A.; USHAKOV, S. V.; Materials fundamentals of gate dielectrics. Edited by A. A. Demkov and A. Navrosky; Springer, Dordrecht, c. 3, p. 57, 2005.
- [18] LOWTHER, J. E.; DEWHURST, J. K.; LEGER, J. M.; HAINES, J.; Relative stability of ZrO_2 and HfO_2 structural phases. *Physical Review B* **60**, 14485, 1999.
- [19] ZHAO, X.; VANDERBILT, D.; First-principles study of structural, vibrational and lattice dielectric properties of hafnium oxide. *Physical Review B* **65**, 233106, 2002.
-

-
- [20] CAVALCANTE, F. H. M.; *Estudo de interações hiperfinas em óxidos $R\text{CoO}_3$ ($R=\text{Gd}$ e Tb) e filmes finos de HfO_2 por meio da técnica de espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada*. 2009. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [21] SALOMON, M.; BOSTROM, L.; LINDQVIST, T.; PEREZ, M.; ZWANZIGER, M.; Perturbed angular correlations in a Hf single crystal. *Physics Letters* **9**(2), p. 113-117, 1964.
- [22] YESHURUN, Y.; ARAD, B.; The electric quadrupole interaction in ZrO_2 and HfO_2 . *J. Phys. C: Solid State Phys.*, v. 7, 1974.
- [23] KOIČKI, S.; MANASIJEVIĆ, M.; CEKIĆ, B.; Temperature dependence of electric quadrupole interaction of ^{181}Ta in HfO_2 . *Hyperfine Interactions* **14**, n. 2, p.105-110, 1983.
- [24] BARFUß, H.; BÖHNLEIN, G.; HOHENSTEIN, H.; KREISCHE, W.; NIEDRIG, H.; APPEL, H.; HEIDINGER, R.; RAUDIES, J.; THEN, G.; THIES, W. G.; Temperature dependence of the electric field gradient in CdSe and HfO_2 . *Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter* **47**, n. 2, p. 99-102, 1982.
- [25] AYALA, A.; ALONSO, R.; LÓPEZ-GARCÍA, A.; Temperature dependence of the hyperfine electric-field-gradient tensor at ^{181}Ta in HfO_2 . *Physical Review B* **50**, n. 6, 3547, 1994.
- [26] DARRIBA, G. N.; RODRÍGUEZ, A. M.; SAITOVITCH, H.; SILVA, P. R. J.; PASQUEVICH, A. F.; Electric field gradients at ^{181}Ta sites in HfO_x . *Physica B* **389**, p. 185-188, 2007.
- [27] FORKER, M.; PRESA, P.; HOFFBAUER, W.; SCHLABACH, S.; BRUNS, M.; SZABÓ, D. V.; Structure, Phase Transformations and Defects of HfO_2 and ZrO_2 Nanoparticles studies by ^{181}Ta and ^{111}Cd perturbed angular correlations, ^1H magic-angle
-

spinning NMR, XPS and X-Ray and electron diffraction. *Physical Review B* **77**, 054108, 2008.

[28] 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 HfO_2 films using perturbed angular correlation (PAC) technique. *Hyperfine Interactions* **198**, n. 1-3, p. 41-45, 2010.

[29] PASQUEVICH, A. F.; CAVALCANTE, F. H. M.; SOARES, J. C.; Perturbed angular correlations study of a nanostructured HfO_2 film. *Hyperfine Interactions* **179**, n. 1-3, p. 67-72, 2008.

[30] CALLEGARI, A.; CARTIER, E.; GRIBELYUK, M.; OKORN-SCHMIDT, H. F.; ZABEL, T.; Physical and electrical characterization of Hafnium oxide and Hafnium silicate sputtered films. *Journal of Applied Physics* **90**, n.12, p. 6466-6475, 2001.

[31] ADELMANN, C.; SRIRAMKUMAR, V.; ELSHOCHT, S. V.; LEHNEN, P.; CONARD, R.; DE GENDT, S.; Dielectric properties of Dysprosium and Scandium-doped Hafnium dioxide thin films. *Applied Physics Letters* **91**, 162902, 2007.

[32] VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C. B.; COEY, J. M. D.; Thin films: Unexpected magnetism in a dielectric oxide. *Nature* **430**, 630, 2004.

[33] COEY, J. M. D.; VENKATESAN, M.; STAMENOV, P.; FITZGERALD, C. B.; DORNELES, L. S.; Magnetism in Hafnium dioxide. *Phys. Rev. B* **72**, 024450, 2005.

[34] RAO, M. S. R.; KUNDALIYA, D. C.; OGALE, S. B.; FU, L. F.; WELZ, S. J.; BROWNING, N. D.; ZAITSEV, V.; VARUGHESE, B.; CARDOSO, C. A.; CURTIN, A.; DHAR, S.; SHINDE, S. R.; VENKATESAN, T.; LOFLAND, S. E.; SCHWARZ, S. A.; Search for ferromagnetism in undoped and Cobalt-doped $HfO_{2-\delta}$. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 142505, 2006.

-
- [35] ABRAHAM, D. W.; FRANK, M. M.; GUHA, S.; Absence of magnetism in Hafnium oxide films. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 252502, 2005.
- [36] PEMMARAJU, C. D.; SANVITO, S.; Ferromagnetism driven by intrinsic point defect in HfO_2 . *Phys. Rev. Lett.* **94**, 217205, 2005.
- [37] DEY, C. C.; DEY, S.; BEDI, S. C.; DAS, S. K.; LORENZ, M.; GRUNDMANN, M.; VOGT, J.; BUTZ, T.; Hafnium oxide thin films studied by time differential perturbed angular correlations. *Journal of Applied Physics* **109**, 113918, 2011.
- [38] SOO, Y. L.; WENG, S. C.; SUN, W. H.; CHANG, S. L.; LEE, W. C.; CHANG, Y. S.; KWO, J.; HONG, M.; ABLETT, J. M.; KAO, C. C.; LIU, D. G.; LEE, J. F.; Local environment surrounding Co in MBE-grown Co -doped HfO_2 thin films probed by EXAFS. *Physical Review B* **76**, 132404, 2007.
- [39] HARRIS, H.; CHOI, K.; MEHTA, N.; CHANDOLU, A.; BISWAS, N.; KIPSHIDZE, G.; NIKISHIN, S.; GANGOPADHYAY, S.; TEMKIN, H.; HfO_2 gate dielectric with 0,5nm equivalent oxide thickness. *Applied Physics Letters* **81**, n. 6, 2002.
- [40] RENAULT, O.; SAMOUR, D.; ROUCHON, D.; HOLLINGER, Ph.; PAPON, A. M.; BLIN, D.; MARTHON, S.; Interface properties of ultra-thin HfO_2 films grown by atomic layer deposition on SiO_2/Si . *Thin Solid Films* **428**, p. 190-194, 2003.
- [41] ŠTEFANIĆ, G.; GRŽETA, B.; NOMURA, K.; TROJKO, R.; MUSIĆ, S.; The influence of thermal treatment on phase development in $ZrO_2 - Fe_2O_3$ and $HfO_2 - Fe_2O_3$ systems. *Journal of Alloys and Compounds* **327**, p. 151-160, 2001.
- [42] CAVALCANTE, F. H. M.; GOMES, M. R.; CARBONARI, A. W.; PEREIRA, L. F. D.; ROSSETTO, D. A.; COSTA, M. S.; ALVES, E.; BARRADAS, N. P.; FRANCO, N.; REDONDO, L. M.; LOPES, A. M. L.; SOARES, J. C.; Characterization of nanostructured HfO_2 films using RBS and PAC. *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B*, 2011.
-

-
- [43] TAYLOR, M. A.; ALONSO, R. E.; ERRICO, L. A.; LÓPEZ-GARCÍA, A.; PRESA, P.; SVANE, A.; CHRISTENSEN, N. E.; Coexistence of different charge states in Ta-doped monoclinic HfO_2 : Theoretical and experimental approaches. *Physical Review B* **82**, n. 16, 165203, 2010.
- [44] DUNWORTH, J.; The Application of the Method of Coincidence Counting to Experiments in Nuclear Physics. *Rev. Sci. Instr.* **11**, n.16, 1940.
- [45] HAMILTON, D.; On Directional Correlations of Successive Quanta. *Phys. Rev.* **58**, p.122-131, 1940.
- [46] GOERTZEL, G.; Angular Correlation of Gamma-Rays. *Phys. Rev.* **70**, p.897-909, 1946.
- [47] FRAUENFELDER, H.; Influence of the Atomic Shell on Nuclear Angular Correlations. *Phys. Rev.* **82**, p.549-550, 1951.
- [48] ABRAHAM, A.; POUND, R. V.; Influence of Electric and Magnetic Fields on Angular Correlations. *Phys. Rev.* **92**, p.943-961, 1953.
- [49] SCHATZ, G.; WEIDINGER, A.; GARDNER, J. A.; *Nuclear Condensed Matter Physics – Nuclear Methods and Applications*, John Wiley & Sons, 1995.
- [50] KARLSSON, E.; MATHIAS, E.; SIEGBAHN, K.; *Perturbed Angular Correlations*. Amsterdam, North-Holland, 1964.
- [51] RINNEBERG, H. H.; Application of Perturbed Angular Correlation of Chemistry and Related Areas of Solid State Physics. *Atomic Energy Review* **17**, p.2, 1979.
- [52] HAAS, H.; SHIRLEY, D. A.; Nuclear Quadrupole Interaction Studies by Perturbed Angular Correlations. *The Journal of Chemical Physics* **58**, n.8, p.3339-3355, 1973.
-

-
- [53] SAITOVITCH, H.; SILVA, P. R. J.; Interações Hiperfinas em Catalisadores Metálicos. *Quim. Nova* 28, n.3, p.529-534, 2005.
- [54] SOUZA, N. E.; *Hidrogenação Eletroquímica em Fases de Laves*. 2006. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Maringá, Paraná.
- [55] CORDEIRO, M. R.; *Investigação de Interações Hiperfinas em silício Puro e silício NTD pela Técnica de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada*. 2007. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [56] JUNQUEIRA, A. C.; *Estudo de Interações Hiperfinas em Óxidos Perovskitas do tipo $\text{La}(\text{MT})\text{O}_3$ ($\text{MT} = \text{Metais de Transição Fe, Cr, Mn e Co}$)*. 2004. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [57] MERCURIO, M. E.; *Investigação de Interações Hiperfinas em ZnO e $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}$ pela Técnica de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada*. 2009. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [58] DICKSON, D. P. E.; BERRY, F. J.; *Mössbauer Spectroscopy*. Cambridge University Press, New York, 1986.
- [59] STAVOLA, M. K.; Identification of Defects in Semiconductors. *Semiconductors and Semi-Metals 51B*, c. 6, p. 297-405, Academic Press, 1999.
- [60] CULLITY, B. D.; *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Pub. Co., 1956.
- [61] KITTEL, C.; *Introdução à Física do Estado Sólido*. Guanabara Dois, 1978.
- [62] HUNTER, B. A.; HOWARD, C. J.; *A Computer Program for Rietveld Analysis of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Patterns*. New Illawarr Road, Australian Nuclear Science and Technology Organization, p. 27, 2000.
-

-
- [63] LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B.; *General Structure Analysis System (GSAS)*. Los Alamos National Laboratory, University of California, 2004.
- [64] FANCIO, E.; *Aplicação do Método de Rietveld para Análise Quantitativa de Fases dos Polimorfos da Zircônia por Difração de Raios X*. 1999. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [65] LUDWING, R.; *Scanning Electron Microscope: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Berlin, Springer-Verlag, 1998.
- [66] DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B.; Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: Exemplos Brasileiros. *Pesquisas em Geociências* 30, p. 3-15, 2003.
- [67] BAILAR, J.C.; EMELÉUS, H.J.; NYHOLM, R.; TROTMAN-DICKENSON, A.F.; *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Pergamon Press Ltd., p. 424-427, 1973, U.S.A.
- [68] OLIVIERA, I. S.; GUIMARÃES, A. P.; Interações Hiperfinas. *Revista Brasileira do Ensino de Física* 22, n. 3, p. 353-359, 2000.
- [69] INGLOT, Z.; WEGNER, D.; LIEB, K. P.; Hyperfine Interaction of ^{111}Cd in Antiferromagnetic Cobalt Oxide, *Hyperfine Interactions* 50, p. 785-790, 1989.
- [70] GOVINDARAJ, R.; SUNDAR, C. S.; KESAVAMOORTHY, R.; Atomic scale study of oxidation of hafnium: Formation of hafnium core and oxide shell, *Journal Of Applied Physics* 100, 084318, 2006.
-