UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Investigação do óxido semicondutor CeO_2 dopado
com Fe e La pela espectroscopia de correlação
angular gama-gama perturbada

Caio de Oliveira Salutte

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

Orientador: Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari

SÃO PAULO
2013

Comissão Avaliadora

Dr. Artur Wilson Carbonari (Orientador)

Dr. Jose Mestnik Filho (IPEN)

Dr. Emiliano Luis Muñoz (UNLP)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente ao Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari pela oportunidade oferecida, pelos conselhos, direcionamento durante todo o mestrado, sempre se mostrando disponível para sanar uma dúvida, ajudar durante algum procedimento ou mesmo para conversar sobre o projeto.

Agradeço ao meu Pai (Waldir) e Mãe (Elizabeth) pelo suporte emocional, financeiro e educacional. Sem vocês eu sequer teria chegado ao mundo e é por vocês que eu continuo a buscar o melhor a cada dia.

A Carol, por ser minha amiga e companheira para todos os momentos. Sua paciência, compreensão e amor são fundamentais pra mim. Você me motiva a continuar buscando caminhos cada vez melhores. Obrigado por me aturar.

Aos companheiros do grupo de pesquisas: Andréia, Brianna, Cleidi, Fábio, Gabriel, Juliana, Luciano, Messias, Sarah, Thiago e Uiran. Aprendi muito com cada um de vocês, seja direta ou indiretamente. A conclusão desse trabalho foi possível graças ao apoio e trabalho de vocês, me ensinando, ajudando e servindo de inspiração para a redação.

Agradeço ao André Lapolli (Pesquisador), Cláudio (Técnico em Eletrônica), José Mestnik (Pesquisador) e Renato Semmler (Pesquisador) e Ricardo (Proteção Radiológica). Semelhantemente colegas citados no parágrafo anterior, cada um de vocês foi fundamental durante alguma etapa da realização desse trabalho. Seja com alguma discussão científica, conselho ou ideia.

Um fortíssimo agradecimento é dedicado aos meus amigos e amigas de outros institutos ou mesmo da vida, quais permitiram que a vida fosse vivida de uma maneira mais leve: Agnaldo Jr., Amanda Pieroni, André Gomes, Andreia Kontogiorgos, Artur Murakawa, Cah Hansen, Daniel Beleza, Danilo Maia, Danilo Morato, Diego Marques, Diogo Van Der Meer, Felipe Gracio, Jéssica Rocha, Lucas Leoni, Manu Santos, Marco Antonio, Marisa Fernandes, Natalia Moraes, Rodrigo Carvalho, Tamires Kanaiana, Thaís Konishi, Tiago Silva, Vinicius Serpi e William Goes.

Para finalizar, os últimos agradecimentos, mas não menos importantes vão para a **FAPESP** pelo suporte financeiro para a realização do trabalho e para o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Comissão Nacional de Energia Nuclear (IPEN/CNEN-SP), pela infraestrutura, materiais e profissionais disponibilizados aos estudantes.

Investigação do óxido semicondutor CeO_2 dopado com Fe e La pela espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada.

CAIO DE OLIVEIRA SALUTTE

RESUMO

Amostras de dióxido de cério dopadas com La e Fe foram confeccionadas e caracterizadas por uma técnica nuclear baseada em interações hiperfinas conhecida como Correlação Angular Gama-Gama Perturbada (CAP). Como o composto em questão não é radioativo, foram utilizados núcleos radioativos como ponta de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$, que decaem através de uma cascata gama-gama 171-245 keV, com nível intermediário possui uma meia-vida de 84ns, spin 5/2- e um momento de quadrupolo elétrico $Q = 0,83$.

Inicialmente uma metodologia para a produção das amostras precisou ser elaborada. As amostras de dióxido de cério e seus dopantes foram produzidas através do processo Sol-Gel, passando por uma calcinação e sinterização até a finalização da amostra. Sendo caracterizada por diversos tipos de técnicas (Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura) culminando no estudo através da técnica CAP, para uma compreensão das interações quadrupolares elétricas das amostras e também a possibilidade da existência de comportamento magnético (assunto intensamente investigado dado o interesse na área da spintrônica).

Os resultados encontrados foram analisados frente aos conhecimentos encontrados na literatura e as discussões foram feitas em função da variação do elemento dopante, tipos de tratamentos térmicos usados na sinterização e as diferentes temperaturas de medidas. Permitindo uma discussão e interpretação física dos resultados encontrados.

Investigation of semiconductor oxide CeO_2 doped with Fe and La by means of Perturbed Angular Gamma-Gamma Correlation Technique

CAIO DE OLIVEIRA SALUTTE

ABSTRACT

Samples of cerium dioxide doped with La and Fe were fabricated and characterized by a technique based on nuclear hyperfine interactions known as Perturbed Angular Gamma-Gamma Correlation (PAC). As the used compound is not radioactive and the PAC technique requires a radioactive decaying through a cascade gamma-gamma, a radioactive probe nuclei were used ($^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ - 171-245 keV), with intermediate has a half-life of 84ns, spin 5/2- and a moment of electric quadrupole $Q = 0,83$.

Initially a methodology for the production of the samples had to be prepared. The cerium dioxide and its dopants were produced by the Sol-Gel process, undergoing a calcining and sintering. The sample are characterized by various types of techniques (X-ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy) succeeding study through hyperfine Interactions, with the PAC technique, to an understanding of the electric quadrupole inteirações samples and also the possibility of the existence of magnetic behavior (subject intensively investigated given the interest in the field of spintronics).

The results were analyzed taking the knowledge found in the literature and discussions were made on the basis of the variation of the doping element, thermal treatments used in the sintering temperatures and the different measures. Allowing a discussion and physical interpretation of results.

SUMÁRIO

1	Introdução.....	1
2	Os Materiais Semicondutores.....	2
2.1	Uma Contextualização	2
2.2	Um Parecer Histórico	4
2.3	Materiais de Estudo.....	5
2.3.1	Cério	5
2.3.2	Ferro	6
2.3.3	Lantânio	8
2.4	Defeitos nos Semicondutores	10
2.5	Tipos de Defeitos	10
2.5.1	Pontuais.....	10
2.5.2	Lineares.....	11
2.5.3	Planares	12
2.5.4	Volumétricos	12
2.6	Dopagem.....	13
2.7	Técnicas de Investigação de Semicondutores	13
2.7.1	Técnicas Não Nucleares.....	13
2.7.2	Técnicas Nucleares	14
3	As Interações Hiperfinas.....	15
3.1	Interações Hiperfinas num Átomo Livre	15
3.2	Interações Hiperfinas Magnéticas	15
3.2.1	Campo de Contato.....	16
3.2.2	Dipolar	17
3.2.3	Orbital	17
3.3	Interações Elétricas.....	18
4	Correlação Angular Gama-Gama Perturbada.....	22
4.1	Introdução	22
4.2	Correlação Angular Não Perturbada	23
4.3	Correlação Perturbada	24
4.4	Interações Magnéticas e Elétricas	25
4.4.1	Interação Magnética	25

4.4.2	Interação Elétrica.....	26
4.5	Pontas de Prova.....	27
5	Procedimentos Experimentais	30
5.1	Confecção de Amostras	30
5.1.1	Procedimento Sol-Gel.....	30
5.1.2	Inserção das Pontas de Prova.....	33
5.1.3	Calcinação	33
5.1.4	Sinterização	33
5.2	Técnicas de Caracterização	34
5.2.1	Difração de Raios-X.....	34
5.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	35
5.3	As Medições com CAP.....	36
5.3.1	Temperatura Ambiente	36
5.3.2	Altas Temperaturas	37
5.3.3	Baixas Temperaturas.....	38
5.4	O Espectrômetro	40
5.4.1	Ramo Lento	41
5.4.2	Ramo Rápido.....	42
5.4.3	Coincidência	43
5.5	Tratamento Computacional dos Dados Obtidos.....	45
6	Resultados.....	47
6.1	Raios-X	47
6.2	Microscopia Eletrônica	51
6.3	Resultados da Espectroscopia CAP e Discussões	54
6.3.1	CeO ₂	54
6.3.2	CeO ₂ + 5% de Ferro	62
6.3.3	CeO ₂ + 10% de Ferro	67
6.3.4	CeO ₂ + 5% de Lantânio	76
6.3.5	CeO ₂ + 10% de Lantânio	79
6.3.6	Gráficos dos Dados Obtidos.....	81
7	Conclusões	86
8	Referências Bibliográficas	88

1 Introdução

No desenvolvimento de novos materiais para a indústria de processadores, grupos de pesquisa vêm utilizando diversas técnicas para a caracterização de amostras de materiais isolantes e semicondutores.

Algumas destas técnicas de caracterização são baseadas em interações hiperfinas, que são interações de um núcleo atômico com a região eletrônica próxima a ele.

Entre as diversas técnicas de interações hiperfinas disponíveis, a Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada (CAP) demonstra ser uma técnica capaz de obter bons resultados sobre as investigações das propriedades eletrônicas dos materiais, dada sua capacidade de análise microscópica, verificando as regiões próximas de contorno de grão e a ocorrência de magnetismo nas amostras.

A técnica de Correlação Angular $\gamma - \gamma$ Perturbada vem sendo utilizada com sucesso através dos últimos anos para a caracterização de compostos semicondutores, óxidos e ligas metálicas e para que isso possa ocorrer, a técnica depende de que núcleos radioativos decaiam através de uma cascata $\gamma - \gamma$. No entanto, nem todo composto que pode ser estudado através dessa técnica possui características radioativas, sendo assim é necessária a inserção de um material que funcione como uma ponta de prova nas amostras.

O composto base desse estudo (CeO_2) vem despertando um certo interesse de estudo na comunidade científica, dado que ele é considerado como um dos possíveis substitutos do HfO_2 na produção de transistores utilizados para a manufatura de processadores de alto desempenho.

As amostras produzidas foram inicialmente feitas sem a presença de qualquer elemento dopante e após a obtenção de uma metodologia de preparação foram dopadas com diferentes materiais e concentrações.

Os processos de caracterização da amostra se iniciaram com a técnica de difração de raios-X, seguindo para a microscopia eletrônica de varredura e depois das medidas CAP.

Através da variação do elemento dopante, diferentes gradientes de campo elétrico foram medidos. Investigando os possíveis defeitos e formações de outras fases. Permitindo também os estudos sobre a influência da variação do GCE com a temperatura, permitindo a correlação destes resultados com o comportamento das propriedades características de cada composto, tentando entender os mecanismos microscópicos que dão origem a estes fenômenos.

2 Os Materiais Semicondutores

2.1 Uma Contextualização

Desde 1874, que é quando consideramos que os primeiros materiais semicondutores tiveram seus estudos iniciados, muito provavelmente os pesquisadores envolvidos não saberiam prever que as suas descobertas e as seguintes contribuições que acarretaram a partir dela, seriam tão importantes quanto são hoje.

A utilização dos materiais semicondutores está em basicamente todo equipamento que foi inventado ou aprimorado nos últimos 30 anos. Eles estão no nosso bolso agora, em dezenas de componentes que permitem que o celular funcione, estão no processador do computador, no tablet, no farol de LEDs e em outros infinitos exemplos que eu poderia citar sem fazer qualquer esforço ou uma pesquisa prévia.

Os semicondutores não possuem apenas alto valor comercial, há também uma intensa importância na sua utilização em pesquisas científicas. Como por exemplo, os lasers feitos com LEDs de Arseneto de Gálio (As-Ga) que tem sido usado em pesquisas médicas para regeneração de nervos.

Aqui também seria possível citar uma quantidade bem grande de semicondutores utilizados na pesquisa científica mesmo sem nem precisar se aprofundar nos estudos para perceber como são grandes as suas contribuições para o avanço da tecnologia.

Para que os materiais semicondutores produzidos possam ter as especificações necessárias para as suas aplicações em pesquisa e tecnologia de alta qualidade, o controle e estudo das diferenças entre os procedimentos de fabricação das amostras, concentrações dos elementos, quantidade de impurezas inseridas e as formações e tipos dos defeitos cristalinos, é altamente necessário que esses processos estejam muito bem estudados, para que os padrões de qualidade e pureza estejam sempre presentes de acordo com as necessidades requeridas para aquela função.

Sob o panorama atual da ciência em torno dos materiais semicondutores, a pesquisa e desenvolvimento das tecnologias capazes de fabricar esse tipo de material atuam basicamente em duas diferentes frentes de serviço.

A primeira é a mais comum de todas, que é aquela que visa a miniaturização dos óxidos semicondutores, reduzindo o tamanho dos componentes buscando nunca perder as propriedades do material ou agrupando mais componentes

numa mesma unidade de área. Semelhante ao que acontece com os processadores, que possuem dimensões bem parecidas a alguns anos, mas que devido ao acréscimo significativo na quantidade de transistores por unidade de área, teve uma otimização no processamento até por volta do ano de 2007 que dependia basicamente apenas da adição de mais e mais componentes para a obtenção da melhora da velocidade e desempenho.

A segunda área é aquela que estuda o desenvolvimento de materiais semicondutores, buscando desenvolver características, elétricas, magnéticas, resistivas e ópticas únicas que possam baratear os processos até então já largamente conhecidos na indústria ou chegar a criação de um novo tipo de material.

Acontece que a primeira área possui limitações físicas quanto a diminuição dos componentes. Com o avanço das tecnologias o material até então utilizado para a fabricação de processadores (SiO_2) foi sendo miniaturizado até que o surgimento das correntes de fuga devido a se chegar muito proximamente dos limites estruturais do material, impossibilitavam que a relação entre quantidade de transistores por unidade de área continuasse a aumentar, dependendo então da segunda área de pesquisa para o desenvolvimento de um novo tipo de material.

Em 2007, com a utilização do óxido de háfnio, foi possível diminuir a corrente de fuga em dezenas e até centenas de vezes [1], permitindo o aumento da relação entre a quantidade de transistores por unidade de área e até reduzindo a dissipação de calor do material.

Após essa breve contextualização sobre a tecnologia atual, fica evidente que o estudo dos materiais semicondutores é de suma importância e ainda deverá continuar por um bom tempo, visto que a descoberta de novos materiais fundamental para o desenvolvimento de novos dispositivos, bem como uma melhora no desempenho dos atuais.

2.2 Um Parecer Histórico

Durante o século XX, a Física evoluiu de uma maneira monstruosamente rápida. Isso refletiu diretamente na invenção de novos equipamentos que para serem atualizados dependiam de pesquisas ocorrendo o tempo todo. Com os resultados das pesquisas, novas aparelhagens puderam ser desenvolvidas, fornecendo novas medidas, permitindo que experimentos mais complexos e que antes podiam ser elaborados apenas em pensamento pudessem ser realizados.

Essa constante evolução também afetou a área responsável pela Física do Estado Sólido, aquela que é responsável pelo estudo sistemático de cristais, periodicidade dos defeitos e as devidas modelagens matemáticas para melhor compreensão dos fenômenos que estão envolvidos nesse tipo de estudo.

As primeiras observações das propriedades de materiais semicondutores datam do ano de 1874, feitas pelo pesquisador Karl Ferdinand Braun (Nobel de 1909), permitindo que após 60 anos de pesquisas em semicondutores feitas por diversos cientistas (1874 - 1935) pudesse culminar com os primeiros semicondutores disponíveis no mercado para quem se interessasse em comprá-los.

Após um período de desenvolvimento lento, com o início da Segunda Guerra Mundial o interesse no desenvolvimento de radares fez com que pesquisas com o germânio e silício fossem largamente incentivadas, visto que já em 1894 o cientista Jagandish Chandra Bose havia conseguido detectar ondas de rádio utilizando de diodos [2].

Entendendo melhor o comportamento dos materiais semicondutores, essa área da ciência passou a se desenvolver a passos largos, passando pela fabricação do primeiro transistor em 1947 [3] e o funcionamento dos primeiros circuitos integrados (C.I.) em 1958 [4].

De posse dos circuitos integrados e transistores, podemos considerar que foi iniciada uma nova área chamada eletrônica digital. Agora os componentes consumiam bem menos energia elétrica, dissipavam menos calor, funcionavam por mais tempo sem quebrar e tinham as suas dimensões físicas diminuídas drasticamente mesmo em situações onde até se havia ganhado em desempenho.

Dessa maneira, o interesse no estudo e aplicação dos materiais semicondutores cresceu e cresce até hoje, realizando quantias intermináveis de estudos para melhor compreensão dos efeitos e de como obter materiais cada vez melhores para as mais variadas situações tanto no âmbito científico e bem como no tecnológico.

2.3 Materiais de Estudo

2.3.1 Cério

Geralmente encontrado nos minerais bastnasita e monazita, o Cério é um lantanídeo de aparência branco-prateada [6] (Figura 1), que oxida facilmente na presença de oxigênio, mudando rapidamente para uma coloração cinza-chumbo. É utilizado, por exemplo, em ligas pirofóricas para isqueiros [7], sua configuração eletrônica é $[\text{Xe}] 4f 5d 6s^2$ e que devido ao seu baixo potencial de ionização quase todas as suas interações são iônicas.

Figura 1 - Cério em Vácuo

Já seu óxido é utilizado como catalisador por indústria dopagem s de petróleo e em fornos auto-limpantes, usado na fabricação de vidros, usado para polimento de vidros [8], fora o uso metalúrgico, medicinal e nuclear [7].

A estrutura do óxido de cério é cúbica de face centrada (Figura 2), do tipo fluorita [9] e possui propriedades bem interessantes, como por exemplo, a possibilidade de liberar e absorver átomos de oxigênio de maneira reversível, graças a sua configuração eletrônica [10].

Figura 2 - Estrutura Cristalina do Óxido de Cério

Mesmo sendo bem estudado, o óxido de cério ainda pode ser útil em áreas ainda pouco exploradas e pode ser considerado como um dos prováveis substitutos do óxido de háfnio na linhagem de produção de uma futura próxima geração de processadores, quando a busca pela miniaturização esbarrar nos problemas causados por conta de correntes de fuga, fazendo com que os processadores atuais não possam ser mais ter suas dimensões físicas diminuídas.

2.3.2 Ferro

É encontrado na natureza no formato do minério de ferro, que após tratamento térmico em fornos de altas temperaturas, passa pela fase de ferro-gusa e se obtém o elemento químico em questão.

O Ferro é um dos elementos mais abundantes da Terra, sendo encontrado desde a crosta terrestre e o núcleo do nosso planeta.

Sua aparência é metálica brilhante, variando entre alguns tons de cinza e pode ser observada na Figura 3 a seguir.

Figura 3 - Ferro Metálico

Possui milhares de aplicações, devido as suas características estruturais e valor comercial. Sendo utilizado em carros, estruturas prediais, ferrovias e etc.

A estrutura cristalina do Ferro pode mudar se a temperatura for elevada, bem como as suas características magnéticas. Isso é mostrado na tabela a seguir.

Tabela 1 - Variação da Estrutura Cristalina do Ferro e Seu Magnetismo em Função da Temperatura

Temperatura	Estrutura	Magnetismo
Ambiente até 1061K	Cúbica de Corpo Centrado	Ferromagnético
1061K - 1183K	Cúbica de Corpo Centrado	Paramagnético
1183K – 1673K	Cúbica de Face Centrada	Não Magnético
1673K – 1812K	Cúbica de Corpo Centrado	Não Magnético

Figura 4 – Estrutura Cúbica de Corpo Centrado

O Ferro é um elemento químico que vem sendo utilizado a milhares de anos, no entanto novas utilizações para tal podem ser encontradas, desde a utilização na fabricação de remédios, até a participação na dopagem na produção de materiais semicondutores.

2.3.3 Lantânio

Encontrado pela primeira vez através da decomposição parcial de uma amostra de nitrato de cério em um laboratório. A nova terra rara foi chamada de “lantana”, nome derivado do latim e que quer dizer “escondido”.

Na natureza é encontrado nos minerais: monazita e bastnazita (assim como o Cério) e também na cerita e na alanita.

É um material de aparência branco-metálica (Figura 5), dúctil e mole o suficiente para ser cortado com algum instrumento de corte nada específico.

Figura 5 - Lantânio Metálico

Apresenta uma estrutura cristalina do tipo Hexagonal (Figura 6) e é a mais reativa das terras-raras, reagindo diretamente com carbono, boro, selênio, nitrogênio e outros.

Como visto na foto anterior, seu armazenamento em vácuo é necessário devido a facilidade de oxidação ao entrar em contato com o ar.

Figura 6 - Estrutura Hexagonal do Lantânio

É utilizado em isqueiros, na produção de luz, na confecção de vidros especiais capazes de absorver radiação infravermelha e muitos outros. Assim como boa parte das terras-raras, seu estudo pode levar ao desenvolvimento de novas aplicações na área de estudos da física nuclear.

2.4 Defeitos nos Semicondutores

Apesar da forte conotação que existe a palavra “defeito” para o mundo macroscópico, ela é extremamente comum quando pensamos no mundo microscópico.

Sabemos de antemão que não existe material perfeito e essas imperfeições nos materiais semicondutores podem ser as responsáveis por diferentes consequências, podendo talvez habilitar ou excluir o uso de um determinado composto dada sua concentração de efeitos ou até seu comportamento frente as variações de temperatura que a sua utilização tende a exigir.

Frente a isso o meio acadêmico tem um crescente interesse em compreender como os defeitos se comportam no material de estudo, bem como estudar maneiras de se diminuir as incidências dos defeitos e estabelecer quais as futuras aplicações que o material pode ser utilizado.

2.5 Tipos de Defeitos

Os defeitos em semicondutores podem ocorrer de diversas maneiras, mas podem ser basicamente classificados nos seguintes tipos:

2.5.1 Pontuais

Os defeitos pontuais são caracterizados por não possuírem uma periodicidade observável e muitas vezes encontram-se isolados uns dos outros. Esses defeitos podem se apresentar no formado de lacunas, interstícios, posicionamento de um átomo de maior tamanho, posicionamento de átomo de menor tamanho [36].

A Figura 7 mostra uma representação de como seria uma rede cristalina ideal (aquela sem a presença de defeitos), para que depois sejam mais facilmente compreendidos os defeitos pontuais.

Figura 7 - Rede Cristalina Ideal (Sem Defeitos)

Já a Figura 8 é uma representação dos defeitos pontuais encontrados numa rede cristalina e as respectivas indicações que mostram os tipos de defeitos pontuais.

Figura 8 - Rede Cristalina Com Defeitos Pontuais

2.5.2 Lineares

Os defeitos lineares são caracterizados quando uma linha inteira sofre algum tipo de mudança em relação a rede cristalina.

Essa mudança pode variar desde um simples deslocamento, a substituição de todos os átomos daquela linha ou até mesmo o desaparecimento de uma linha inteira.

A Figura 9 e Figura 10 que estão dispostas a seguir exemplificam alguns dos casos.

Figura 9 - Deslocamento de uma Linha Inteira

Figura 10 - Descontinuidade na Linha no Meio da Rede

2.5.3 Planares

É quando todo um plano é alterado. Semelhante as possibilidades que podem ocorrer nos defeitos em linha, mas agora aplicados nas três dimensões.

2.5.4 Volumétricos

Causado muitas vezes por um acúmulo de impureza ou da geração de poros e trincas.

Acorre em mais de um plano do material, por isso são chamados de volumétricos.

2.6 Dopagem

A inserção de alguns tipos de impurezas pode afetar consideravelmente as características de um semicondutor. No entanto, se bem controladas, a inserção dessas impurezas, pode garantir que as alterações possam de alguma maneira fazer com que características elétricas e ópticas de um semicondutor possam se tornar mais interessantes para determinadas aplicações.

Exemplos como a inserção de átomos de dopagem de Silício com Fósforo, gerando um material de tipo N ou até a dopagem também do Silício só que agora com Boro, fazendo com que a condutividade elétrica seja até 10^3 maior se comparada com o Silício Puro em temperatura ambiente.

Sendo assim, o processo de dopagem é de suma importância quando relacionado com o assunto dos materiais semicondutores e suas aplicações, tendo que se ter muito cuidado com a maneira com que eles serão inseridos na amostra, sendo cautelosos para que a inserção do dopante não favoreça o aparecimento de defeitos considerados indesejáveis.

É por isso que a escolha dos materiais dopantes não é feita de forma aleatória, mas sempre buscando elementos que tenham propriedades em comum. Afinal de contas, para que o dopante possa ser estudado, ele deve conseguir se agrupar em sítios da rede cristalina e ser eletricamente ativo, caso contrário tendem a ser considerados apenas mais um tipo de defeito.

2.7 Técnicas de Investigação de Semicondutores

2.7.1 Técnicas Não Nucleares

As técnicas não nucleares para a investigação de materiais semicondutores são geralmente métodos constituídos por técnicas elétricas e/ou ópticas.

Em geral são técnicas capazes de detectar defeitos, como por exemplo, as medidas de efeito Hall, mas que em contrapartida são ineficazes e não conseguem obter dados das identidades químicas das vacâncias e outros defeitos intrínsecos microscópicos.

Outras técnicas são boas para essa identificação química, mas que acabam por não ser sensíveis para concentrações de defeitos a partir de 10^{16} cm^{-3} .

Dadas a essas pequenas limitações na utilização dessas técnicas para uma análise microscópica mais complexa, surgiu-se a ideia da utilização de diferentes isótopos radioativos no desenvolvimento de novas técnicas.

2.7.2 Técnicas Nucleares

Com a utilização de núcleos radioativos, a capacidade de detecção de baixas concentrações de impurezas foi possível, permitindo uma melhora considerável no estudo de defeitos em semicondutores, tanto com relação a identificação das naturezas químicas, quanto a sensibilidade da técnica.

Entre as diversas técnicas, a Correlação Angular Gama-Gama Perturbada (que foi utilizada por décadas para determinação de momentos magnéticos e de quadrupolo elétrico) mede a interação hiperfina local, sendo capaz de verificar a natureza dos defeitos.

Para uma melhor compreensão da técnica Correlação Angular Gama-Gama Perturbada, o capítulo seguinte será dedicado a uma melhor explicação sobre os seus regimentos teóricos e capacidades investigativas.

3 As Interações Hiperfinas

3.1 Interações Hiperfinas num Átomo Livre

As interações hiperfinas são podem ser melhor compreendidas no estudo que leva em consideração um átomo livre, onde as interações entre as componentes do orbital e de spin do elétron produzirão o que podemos chamar de “estrutura fina” e que dá origem aos multipletos $J = L + S$.

O posterior desdobramento causado pelo momento angular do átomo (J), com o momento angular do núcleo (I), são descritos como o momento angular total ($F = J + I$) é então o que podemos chamar de estrutura hiperfina.

Esse desdobramento chamado de momento angular total (F) pode ser motivado devido a interações de dois tipos:

- Magnética
- Elétrica

3.2 Interações Hiperfinas Magnéticas

As interações hiperfinas magnéticas podem ser expressas como produto entre o vetor momento de dipolo magnético nuclear ($\vec{\mu} = \mu_N g_N \vec{I}$) e um campo hiperfino magnético (B_{hf}) que é produzido por densidade de spins eletrônicos ao redor do núcleo.

Onde μ_N é o magneton nuclear, g_N o fator giromagnético e $\vec{I}$ é o momento angular do núcleo.

Na Hamiltoniana de interação hiperfina magnética [37] dada por $H_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{hf}$, a contribuição do campo hiperfino magnético (B_{hf}) pode ter três tipos de contribuições diferentes:

- Campo de Contato
- Dipolar
- Orbital

3.2.1 Campo de Contato

Essa interação ocorre entre o momento de dipolo magnético do núcleo e os spins dos elétrons s e $p_{1/2}$.

Este campo está relacionado com densidade de elétrons na origem possuir um valor que seja diferente de zero. Esse valor é finito e pode ser definido através de $|\psi_x(0)|^2$, sendo que os spins dos elétrons das camadas s e $p_{1/2}$ contribuem para a formação desse campo, já que são os únicos elétrons prováveis de serem encontrados na região nuclear.

O campo de contato então é formado através de duas contribuições. Essas contribuições são a polarização dos elétrons da banda de valência ou condução (4s, 3d e 4p) e a que ocorre oriunda da polarização dos elétrons do caroço (1s, 2s, 3s).

A contração dos elétrons da banda de valência ou condução pode ser entendida como a densidade de magnetização $\vec{M}$ que é encontrada próxima do núcleo atômico.

O momento de dipolo magnético por unidade de volume ($\vec{M}$) pode ser expresso por:

$$\vec{M} = \vec{\mu}_s |\psi_x(0)|^2 \quad (1)$$

Através da densidade de fluxo dentro de uma esfera homogênea $\vec{M}$ ($\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} M$) podemos descrever a contribuição da polarização de banda através da seguinte equação:

$$\vec{B}_{hf}^x = -\frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \mu_B \vec{s} |\psi_x(0)|^2 \quad (2)$$

A polarização do caroço ocorre devido as camadas d ou f incompletas e também aos elétrons de condução. Eles interagem, fazendo com que os elétrons se aproximem do núcleo, causando uma polarização fraca na camada s , aumentando então a densidade de spins eletrônicos do núcleo.

3.2.2 Dipolar

A contribuição dipolar é resultado da interação entre o momento dipolar magnético do núcleo e o momento dipolar magnético do spin.

Esta parcela é oriunda dos elétrons desemparelhados e sua dedução é realizada através do potencial vetor $\vec{A}$ produzido pelo momento de dipolo magnético associado com o spin intrínseco do elétron. Onde $\vec{r}$ é a distância do núcleo

$$\vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \vec{\mu}_s \times \frac{\vec{r}}{r^3} \quad (3)$$

Essa contribuição então pode ser entendida então como sendo gerada pelo momento magnético intrínseco dos elétrons. Aparecendo para uma distribuição de spins com simetria cúbica [38].

3.2.3 Orbital

A última contribuição a ser tratada aqui, mas tão importante quanto as anteriores.

Pode ser descrita como o campo produzido por um elétron de massa m se movendo num raio $\vec{r}$ e com uma velocidade v (lei de Biot-Savart).

$$B_{hf}^{orb} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \frac{-e\vec{r} \times \vec{v}}{r^3} \quad (4)$$

Chegando em:

$$B_{hf}^{orb} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \frac{\vec{I}}{r^3} \quad (5)$$

Onde o momento angular orbital da camada é dado por $\vec{I}$, o raio dos elétrons é dados por $\vec{r}$ e μ_B é o magneton de Bohr.

Podemos dizer que essa contribuição ocorre por conta dos movimentos dos estados estacionários da função de onda de um elétron (orbitais), realizados pelos elétrons que estão alocados nas camadas abertas, produzindo uma corrente que gera um campo magnético nesse núcleo.

3.3 Interações Elétricas

A perturbação causada pela interação do gradiente de campo elétrico (GCE) com o momento de quadrupolo elétrico (Q) núcleo de prova produz precessões sobre o eixo principal do GCE.

Sendo assim (utilizando um sistema de coordenadas) o GCE pode ser caracterizado em três diferentes componentes (V_{xx} , V_{yy} e V_{zz}).

Suas componentes V_{xx} , V_{yy} e V_{zz} devem atender a condição de que sua soma deve ser igual a zero. Sendo assim, o gradiente de campo elétrico (GDE) pode ser definido com apenas dois parâmetros:

- V_{zz} - Que é diretamente relacionado com a intensidade do GCE por ser sua maior componente
- η - É o parâmetro de assimetria, capaz de descrever desvios do GCE da sua simetria axial

Como o parâmetro de assimetria é dado por $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$, quando o núcleo é axialmente simétrico, as componentes V_{xx} e V_{yy} produzirão um valor nulo.

Portanto, podemos considerar que este parâmetro é diretamente relacionado com a distribuição de cargas ao redor da ponta de prova e a sua simetria.

As interações hiperfinas elétricas devem ser consideradas como sendo um efeito totalmente eletrostático. Caso o núcleo pudesse ser reduzido a um único ponto, o efeito não existiria, no entanto como o núcleo não é pontual, ele acaba deslocando energia para núcleos que possuem simetria esférica. Esta energia terá a sua magnitude correlacionada com a sobreposição das cargas elétricas do núcleo não pontual de estudo.

Pode ocorrer o desdobramento dos níveis de energia quando núcleos que possuam spins maiores ou iguais a 1 ($I \geq 1$) estejam sob influencia de algum tipo de campo elétrico inhomogêneo, fazendo com que a energia eletrostática torne-se totalmente dependente da orientação do spin I em relação ao eixo de simetria do campo.

Dado que a energia eletrostática da distribuição das cargas num potencial elétrico é:

$$E_{el} = \int \rho(r)\phi(r)dr \quad (6)$$

Onde $\rho(r)$ é a distribuição de cargas e $\phi(r)$ é o potencial elétrico.

Considerando que a integral da distribuição de cargas é igual a carga nuclear total (Ze), podemos expandir o potencial elétrico através de uma série de Taylor.

O primeiro termo corresponde a energia de Coulomb de um núcleo pontual e contribui para o potencial da rede cristalina, podendo ser descrito por:

$$E_0 = \phi_0 \int \rho(r)dr = \phi_0 Ze \quad (7)$$

O segundo termo mostra a interação de dipolo elétrico do campo elétrico e o momento de dipolo elétrico nuclear, que devido a possuir uma paridade ímpar tem um valor esperado nulo.

O terceiro termo é o seguinte:

$$E_2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^3 \left(\frac{\delta^2 \phi}{\delta x_\alpha \delta x_\beta} \right) \int \rho(r) x_\alpha x_\beta dr \quad (8)$$

Como o conteúdo apresentado em parêntesis acima é um gradiente de campo elétrico representado por um tensor 3 x 3, ele pode ser diagonalizado considerando que $\alpha = \beta$. Sendo assim:

$$E_2 = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta}^3 \phi_{\alpha\alpha} \int \rho(r) x_\alpha^2 dr \quad (9)$$

Dividindo a equação anterior utilizando $r^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2$, ela será dividida em dois termos.

O primeiro termo é considerado o relativo ao monopolo elétrico, podendo ser reescrito da maneira a seguir:

$$E^{(2,0)} = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle \quad (10)$$

Já o termo a seguir é o que corresponde ao termo de quadrupolo elétrico, onde $V_{\alpha\alpha}$ é a maior componente do gradiente de campo elétrico e que geralmente chamamos de V_{zz} .

$$E^{(2,2)} = \frac{e}{6} \sum_{\alpha=1}^3 V_{\alpha\alpha} Q_{\alpha\alpha} \quad (11)$$

O termo acima pode ser representado através das suas componentes do sistema de coordenadas principais, já que ele pode ser definido apenas utilizando-se do valor de V_{zz} (se partirmos do pressuposto que $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$) e do parâmetro de assimetria η determinado por $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$.

Assim, a Hamiltoniana da interação hiperfina elétrica pode ser determinada apenas em função dos parâmetros V_{zz} e η , como pode ser visto a seguir:

$$\hat{H}_{el} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right] \quad (12)$$

Com uma distribuição de cargas axialmente simétricas, o gradiente de campo elétrico deverá ter um parâmetro de assimetria igual a zero.

Os autovalores que determinam a energia, neste caso serão:

$$E_m = \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} eQV_{zz} \quad (13)$$

Calculando a diferença energética entre os dois níveis por $\Delta E_m = E_m - E_{m'}$:

$$\Delta E_m = \hbar\omega = \frac{3eQV_{zz}}{4I(2I-1)} |m^2 - m'^2| \quad (14)$$

A frequência quadrupolar dependente do spin ω_Q é definida por:

$$\omega_Q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar} \quad (15)$$

Semelhante ao que ocorre na Interação Hiperfina Magnética, essa interação provocará o desdobramento dos níveis de energia do núcleo e para cada diferença de energia, teremos uma frequência de precessão.

Para a menor energia de transição a frequência ω_0 temos:

$$I(\text{inteiro}) \rightarrow \omega_0 = 3\omega_Q$$

$$I(\text{semi} - \text{inteiro}) \rightarrow \omega_0 = 6\omega_Q$$

Todas as outras prováveis frequências são múltiplos inteiros de $3\omega_Q$ ou $6\omega_Q$. Podendo então definir a frequência quadrupolar ν_Q , nesse caso como:

$$\nu_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (16)$$

Sendo assim, através da obtenção dos valores experimentais de ν_Q , é possível obter os valores do gradiente de campo elétrico (GCE) e do parâmetro de assimetria (η).

4 Correlação Angular Gama-Gama Perturbada

4.1 Introdução

A correlação angular das radiações emitidas por um núcleo instável podem existir graças a interações que ocorrem entre o estado intermediário do decaimento em cascata e dos campos extra nucleares.

A Correlação Angular Gama-Gama Perturbada é um efeito de grande importância no estudo da Física do Estado Sólido e sua importância se deve principalmente por permitir que possamos obter informações de propriedades dos materiais em níveis nucleares. Como por exemplo, a obtenção de dados sobre as configurações eletrônicas ou a estrutura cristalina de algum determinado sólido.

A Correlação Angular ocorre devido às conservações de momento nuclear e paridade nuclear e foi inicialmente prevista no ano de 1940, pelo Físico Nuclear John Dunworth, em um trabalho onde discutia diferentes técnicas de coincidências, mencionando uma possibilidade de existirem correlações entre os raios gama sucessivamente emitidos por um mesmo núcleo radioativo [11].

Ainda no mesmo ano, Hamilton descreve essa correlação em função de $W(\theta)$, mostrando a probabilidade de o segundo raio gama ser emitido com um ângulo θ em relação ao primeiro raio gama [12], fornecendo a primeira descrição teórica sobre o fenômeno.

Aquele que é considerado o primeiro experimento de Correlação Angular Perturbada é realizado em 1951 [13], eclodindo em um grande interesse científico na década seguinte, melhor fundamentado por um artigo publicado em 1953 [14], que descrevia mais detalhadamente a teoria por trás desse tipo de correlação, motivando os pesquisadores pela possibilidade de estudar fenômenos como por exemplo, o magnetismo em sólidos, formações de fase, defeitos e principalmente a confecção de compostos semicondutores.

4.2 Correlação Angular Não Perturbada

Como dito no t3pico anterior, a Correla33o Angular ocorre devido 3s conserva33es de momento nuclear e paridade nuclear.

Sabendo que a probabilidade de emiss33o de um f33ton por um n33cleo radioativo depende do 3ngulo entre o spin nuclear e a dire33o de emiss33o, podemos dizer que a dire33o de orienta33o relativa, depende da orienta33o do spin do n33cleo emissor.

Como n33cleos radioativos est33o dispostos de maneira aleat33ria nas mostras, a distribui33o dos spins 3 isotr33pica, indicando que existe uma probabilidade de emiss33o de um f33ton que 3 igual para todas as dire33es.

Sendo assim, as medi33es n33o podem ser feitas, pois para que as medidas de correla33o angular possam ser realizadas, a radia33o precisa ser emitida por um conjunto de n33cleos radioativos que estejam dispostos de maneira anisotr33pica (orientados em uma dire33o preferencial).

3 poss33vel obter o padr33o anisotr33pico nas amostras atrav33s da aplica33o de campos magn33ticos intensos durante as medi33es e utilizando-se de temperaturas que sejam razoavelmente pr33ximas do zero absoluto.

A maneira descrita acima para a obten33o dos padr33es anisotr33picos, apesar de se ser funcional, 3 extremamente limitada, resultando em gastos absurdos para a manuten33o das temperaturas pr33ximas do zero absoluto e impedindo que o comportamento das amostras em temperaturas de opera33o mais altas possam ser realizadas. Sendo assim, para obter a quebra do padr33o isotr33pico, n33cleos da ponta de prova radioativos que deca33am atrav33s de uma cascata gama-gama, s33o inseridos na rede cristalina da amostra, obtendo ent33o spins que por causa desse tipo de emiss33o, ficam paralelamente alinhados.

Com os detectores previamente calibrados para medida das energias decorrentes da cascata gama-gama, os spins se alinhar33o ao longo de eixo de quantiza33o z^* , que liga o n33cleo emissor da radia33o gama ao detector A, fazendo com que uma parcela de n33cleos sejam selecionados por conta da detec33o da radia33o γ_1 por conta dessa detec33o.

Para calcular-se a fun33o de correla33o angular, pegamos a probabilidade de ocorr33ncia da coincid33ncia em fun33o de um 3ngulo θ para pares de radia33es oriundas da cascata gama-gama.

$$W(\theta) = \sum_k A_{kk} P_k(\cos\theta) \quad (17)$$

Onde A_{kk} são os coeficientes da correlação angular e $P_k(\cos\theta)$ é o polinômio de Legendre de ordem k , desde k seja um número par que seja compreendido na relação a seguir, permitindo que com apenas dois coeficientes, a função possa ser normalizada.

$$0 < k < \min(2I, 2l_1, 2l_2) \quad (18)$$

4.3 Correlação Perturbada

Quando o núcleo radioativo (ponta de prova) está inserido na rede cristalina do material de estudo, os momentos nucleares do núcleo (I) interagem com os campos eletromagnéticos gerados pelos elétrons próximos a ele.

Escolhendo uma ponta de prova que possua uma meia-vida do estágio intermediário que seja longa o suficiente (ordem de nano segundos) a interação dos momentos nucleares e campos eletromagnéticos provocará um realinhamento do spin do nível intermediário.

Com a alteração da direção do spin, a população de m (subestados magnéticos), provocando mudanças na direção de emissão do raio γ_2 . A mudança na direção do spin também será responsável por modular a função correlação angular, passando a ser perturbada pela interação hiperfina e sendo expressa por:

$$W(\theta, t) = G_{kk}(t)A_{kk}P_k(\cos\theta) \quad (19)$$

Onde $G_{kk}(t)$ é função de perturbação, que depende do tipo da interação (pode ser elétrica ou magnética) e da simetria dos campos locais e $A_{kk}P_k(\cos\theta)$ é a parte da função que descreve a função correlação angular, como descrita no tópico anterior.

Esses campos elétricos e magnéticos que possivelmente surgirão da amostra podem ser medidos e isso ocorre somente porque o estado intermediário da ponta de prova inserido na rede cristalina do material de estudo possui um momento de quadrupolo elétrico Q , um momento de dipolo magnético μ e a interação resultante desses momentos nucleares resulta na separação dos subníveis m , que são referentes ao spin do nível intermediário.

4.4 Interações Magnéticas e Elétricas

4.4.1 Interação Magnética

A ocorrência de um momento de dipolo magnético no núcleo radioativo da ponta de prova permite que detecções de campos magnéticos possam ser realizadas. Esse campo magnético é capaz de interagir com esse momento de dipolo magnético, causando uma precessão do spin nuclear em torno da direção do campo magnético, com uma frequência ω_L .

Se o núcleo radioativo da ponta de prova possuir um tempo de meia vida do estado intermediário longa ($> 10^{-9}$ s) essa interação magnética provocará uma mudança na direção do spin do estado intermediário e como consequência disso alterará também a direção de emissão da radiação γ_2 .

Fazendo com que as interações hiperfinas provoquem transições entre os subníveis m, por uma diferença energética ΔE

Onde a diferença energética ΔE é expressa por:

$$\Delta E = \hbar \cdot \omega \quad (20)$$

Onde ω é a frequência de transição dos spins alinhados e altera a função de perturbação $G_{kk}(t)$.

$$G_{kk}(t) = \frac{1}{2k+1} \sum_{N=-k}^k \cos(N\omega_L t) \quad (21)$$

4.4.2 Interação Elétrica

Acontece quando o momento de quadrupolo elétrico Q dos núcleos radioativos da ponta de prova interagem com a presença de um gradiente de campo elétrico, produzindo um movimento de precessão sobre o eixo principal do GCE.

Consegue ser descrita apenas por dois parâmetros: o parâmetro de simetria e a componente V_{zz} do GCE, que apesar de possuir outras duas componentes (V_{xx} e V_{yy}), como V_{zz} é a sua maior componente, ela que será utilizada.

A interação elétrica pode ser descrita do seu fator de perturbação, que é dado por:

$$G_{kk}(t) = \sum_n S_{kn} \cos(\omega_n t) \quad (22)$$

As amplitudes S_{kn} de cada frequência (ω_n) depende do spin I , são normalizadas e tem seus valores tabelados em função do parâmetro de assimetria.

Caso o spin seja igual a $I = \frac{5}{2}$, $\eta = 0$ e $k = 2$ o fator de perturbação será dado por:

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

Onde $\omega_1 = \omega_0$, $\omega_2 = 2\omega_0$ e $\omega_3 = 3\omega_0$. Portanto:

$$G_{22}(t) = S_{20} + S_{21} \cos(\omega_0 t) + S_{22} \cos(2\omega_0 t) + S_{23} \cos(3\omega_0 t) \quad (24)$$

E os coeficientes S_{2n} dependem principalmente do spin do estado intermediário I [39]

Quando o valor de $\eta \neq 0$, uma mudança na proporção das frequências ocorrerá no caso que $\eta = 1$ (valor máximo), $\omega_1 = \omega_2 = \frac{\omega_3}{2}$.

Na figura a seguir, representamos o desdobramento dos níveis de energia em função do parâmetro η para o estado $I = 5/2$. [44].

Figura 11 - Desdobramento dos níveis de energia em função do η para o estado $I=5/2$

4.5 Pontas de Prova

A técnica de medida de Correlação Angular gama-gama Perturbada (CAP), necessita que núcleos radioativos decaiam radioativamente através de uma cascata gama, para efetuar a seleção de spins orientados, permitindo que todo aparato eletrônico realizar as medições e elaborar os espectros [15]. No entanto o dióxido de cério (CeO_2) utilizado nesse trabalho são elaborados com elementos que se encontram em sua forma estável.

Dessa maneira seria impossível efetuar medidas através dessa técnica. Mas se pontas de prova forem inseridos na amostra, capazes de adentrar as estruturas cristalinas do material, as medições poderão ser realizadas através da técnica CAP.

Podemos notar como seria essa inserção através das imagens a seguir, onde na Figura 12 temos a estrutura cristalina do material e na Figura 13 temos uma substituição do átomo da rede por um da ponta de prova.

Figura 12 - Cúbica de Face Centrada (Semelhante à Encontrada no Cério)

Figura 13 - Mesma Estrutura, Mas Com a Inserção da Ponta de Prova

Pudemos notar que um átomo de elemento diferente, substituiu o cério em sua estrutura cristalina. Nesse caso a ponta de prova está colocada em uma posição arbitrária e somente para demonstração, não representando obrigatoriamente onde os átomos da ponta de prova se ligarão.

O núcleo escolhido foi o de ^{111}Cd (O ^{111}Cd vem do decaimento do ^{111}In . Figura 14) [16], que é obtido através da neutralização de uma solução de cloreto de índio, que é obtida após a separação química dos átomos radioativos de In de uma matriz de ^{109}Ag [17] irradiada em um acelerador ciclotron. A solução de índio é sempre de concentração bem baixa, contendo apenas traços de ^{111}In .

A escolha da ponta de prova pode ser feita levando em consideração uma série de fatores. Em prol da ponta de prova de ^{111}Cd temos que seu tempo de meia-vida é adequado para a técnica de medida que leva algumas horas para a aferição das medições. Consideramos também que a ponta de prova contribui para a não geração de resíduos radioativos, já que em cerca de um mês poderá ser considerada como estável (essa conta é feita esperando se passar 10 vezes o tempo de meia-vida). As características eletrônicas permitem a substituição da ponta de prova pelo átomo original da estrutura cristalina e a vida média do estado intermediário se encontra na faixa dos 10ns e 1000ns (a

precessão do spin é observada nesse intervalo, que é a faixa mais usualmente utilizada), entre outras que comprovam a eficiência dessa ponta de prova para esse tipo de experimento.

Seu decaimento se dá através da captura eletrônica, populando o nível equivalente a 416 keV, decaindo através de uma cascata gama-gama 171-245 keV ao seu estado fundamental [18]. Seu nível intermediário possui uma meia-vida de 84ns, spin $5/2^-$ e um momento de quadrupolo elétrico $Q= 0,83$ [19]. Na Figura 144 temos um esquema simplificado desse decaimento.

Figura 14 - Decaimento Simplificado do $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$

5 Procedimentos Experimentais

5.1 Confeccção de Amostras

5.1.1 Procedimento Sol-Gel

A técnica chamada de Sol-Gel, apesar de ser capaz de produzir amostras de óxidos que também podem ser utilizados em diversas aplicações em tecnologia de ponta, não é uma técnica recente. Esse tipo de técnica passou estudada por volta de 1800, passando por um forte desinteresse inicial por parte da comunidade científica, pois não parecia ser capaz de produzir conhecimentos relevantes e úteis. No entanto cientistas passaram a ver utilidade por volta da segunda guerra mundial (1939-1945), para a fabricação das pastilhas com padrões de homogeneidade e sem espaços vazios em sua composição para serem utilizadas em aplicações nucleares [20].

Apesar de ser complexo, o método Sol-Gel pode ser descrita de maneira simples, como sendo uma técnica onde diferentes materiais são sintetizados através de uma solução líquida, através de transformações químicas se tornando um gel, com a formação de uma rede através de reações de policondensação de um precursor molar numa solução líquida [21].

A formação do gel se dá através da mudança de uma fase coloidal onde partículas estão suspensas num meio líquido (qual chamamos de Sol), para uma fase sólida, rígida e caracterizada por partículas coloidais ou rede poliméricas (qual chamamos de Gel)[22-23].

O procedimento para a preparação de amostras se inicia na aferição da massa do elemento principal (Ce), cério metálico, com pureza 99,99%. Uma massa equivalente aproximadamente 200mg é capaz de fornecer material suficiente para a pesquisa.

Como o cério metálico se oxida de maneira rápida ao contato com o ar, o material metálico é retirado da solução de óleo mineral onde está armazenado, tem sua massa rapidamente aferida em uma balança digital (Mettler AT21) e logo em seguida são inseridos numa solução bem diluída de ácido nítrico e água deionizada, para que parte da oxidação seja removida.

Mesmo que um dos objetivos do trabalho seja a obtenção do óxido dos metais acima citados, esse material previamente oxidado acaba precipitando durante a preparação, podendo representar um problema na homogeneidade da amostra e até impedindo que os núcleos radioativos adentrem a sua estrutura cristalina.

Feito isso, O material metálico é dissolvido numa solução de ácido nítrico (HNO_3). Aquecendo a solução em uma chapa quente com agitação magnética a 353K, fazendo com que o ácido presente na solução evaporasse lentamente.

Nessa solução, os núcleos radioativos da ponta de prova são inseridos numa proporção capaz de gerar cerca de 2000 contagens por minuto a aproximadamente 20 centímetros de distância,

Uma porção de ácido cítrico é separada na proporção de duas vezes mais massa do que o elemento metálico principal, sendo diluída em água e adicionada a solução formada pelo metal dissolvido. Esse ácido tem a capacidade de formar quelatos com íons metálicos, assim como alguns outros ácidos hidroxicarboxílicos.

Gotas de etileno glicol são adicionadas na proporção de 1 gota para aproximadamente 15mg do material metálico principal. Com a inserção desse material e mantendo a chapa aquecida ocorrerá a polimerização, formando uma matriz orgânica assim que a quantidade excedente de água evapore lentamente.

Caso algum dopante seja adicionado na amostra, ele deverá ser dissolvido no ácido mais apropriado, ser aquecido em chapa aquecedora até a evaporação do ácido e misturado com a solução aquosa do componente metálico principal.

No caso dos dopantes utilizados nesse trabalho:

- Ferro e Lantânio: Dissolvidos numa solução de ácido nítrico e água deionizada

Com processo descrito acima, uma solução bem homogênea contendo o cério, o elemento dopante e os núcleos da ponta de prova é obtida, mas somente após o processo de sinterização (com a queima do material orgânico) que o óxido de cério é formado.

O esquema mostrado na Figura 15, sintetiza como é o processo de produção das amostras, já incluindo a Calcinação, que será explicada num tópico a seguir.

Figura 15 - Esquema do Processo Sol-Gel

As razões para a escolha dessa técnica são várias, desde a sua relativa simplicidade se comparada a outras técnicas, aliada aos elevados valores de pureza e homogeneidade que conseguem ser obtidos nas amostras. Além do mais, a reprodutibilidade é muito boa, devido ao controle preciso que pode ser realizado em cada uma das fases de sua preparação, desde a separação do material, até a formação do gel. Seus custos operacionais também merecem ser citados como vantagem, já que são relativamente baixos se comparados a outros procedimentos e os materiais e instrumentos utilizados são geralmente encontrados na maioria dos laboratórios das instituições de pesquisa.

5.1.2 Inserção das Pontas de Prova

Como dito no tópico anterior, a inserção dos núcleos radioativos da ponta de prova é feita durante a fase Sol e a necessidade da colocação deles é justificada no capítulo anterior.

Outros tipos de inserções da ponta de prova podem ser realizados, mas para esse trabalho as demais técnicas não foram necessárias, dado a facilidade e boa difusão da inserção na forma líquida durante a preparação da amostra.

5.1.3 Calcinação

Após a formação do gel, o béquer contendo o material é colocado em um forno do tipo mufla, passando por uma calcinação em ar por um tempo de 10 horas em temperaturas de 653K à 823K, permitindo que quaisquer traços de elementos orgânicos ali presentes sejam eliminados da amostra, garantindo a pureza.

Depois da calcinação, o material é tirado do forno e triturado com uma espátula, obtendo um pó bem fino.

5.1.4 Sinterização

Mesmo após a calcinação, traços dos precursores orgânicos ainda poderiam estar presentes na amostra.

Para garantir que eles fossem removidos totalmente, um procedimento de sinterização era realizado para que esses componentes fossem evaporados, deixando apenas o óxido.

Depois disso, um novo processo de sinterização era feito alterando as variáveis de temperatura, tempo e tipo de atmosfera ou a ausência dela (vácuo), permitindo o crescimento dos cristais.

5.2 Técnicas de Caracterização

5.2.1 Difração de Raios-X

O processo da difração de raios-X acontece através de uma interação de um elétron de alta energia, que é gerado através de emissão termiônica no catodo, que colide contra um alvo metálico (anodo) [24].

A radiação resultando da colisão é então direcionada à amostra. Como o material de estudo possui grandezas interatômicas da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda da radiação incidente, a amostra torna-se uma rede de difração tridimensional, onde ocorre interferência construtiva das ondas espalhadas e deve obedecer a condição de Bragg [25]:

$$2d \cdot \sin(\theta) = m \cdot \lambda \quad (25)$$

Onde θ é o ângulo de incidência, d a distância interplanar e λ o comprimento de onda, assim como mostra a Figura 16 a seguir:

Figura 16 - A Difração de Raios-X

Para a obtenção do difratograma, a amostra varia a sua orientação em relação ao feixe (para gerar um feixe de raios-X é necessária alta tensão, que geralmente implica em aparelhos de um tamanho e peso considerável, portanto

é mais fácil variar a amostra de posição do que variar a posição do feixe) e a detecção é feita em função do ângulo de espalhamento.

O difratograma é único para cada tipo de cristal, portanto torna-se possível caracteriza-lo com boa precisão através dessa técnica, justificando a sua aplicação neste trabalho.

As medidas foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (Poli-USP), num difratômetro com alvo feito de cobre e com $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$ e $\lambda_{K\alpha 2} = 1,54439 \text{ \AA}$.

Para a análise dos dados foi utilizado um programa que ajusta os difratogramas através do método de Rietveld [26], a partir da estrutura cristalográfica.

5.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é capaz de gerar boas informações sobre as superfícies das amostras, podendo obter ampliações superiores a 200.000 vezes. As imagens são formadas através da radiação gerada num feixe de elétrons, produzidos através de um filamento de tungstênio submetido a alta tensão que colide contra a superfície da amostra e retira informações que são captadas por sensores que fazem a transformação computacional para que possamos ver como é a superfície da amostra em questão.

Um microscópio desses é um equipamento de altíssima precisão, precisando de uma série de sistemas corretivos para alinhamento de feixe, correção desde falhas na variação da tensão de entrada, até correções para astigmatismo, aberração cromática e aberração esférica. [27].

O próprio software do microscópio é capaz de fornecer informações sobre os tamanhos das partículas e é de extrema importância para a verificação da homogeneidade da amostra.

Podemos ver como é a montagem de um equipamento na Figura 17 a seguir:

Figura 17 - Microscópio Eletrônico de Varredura

5.3 As Medições com CAP

5.3.1 Temperatura Ambiente

Para medidas em temperatura ambiente, a amostra é geralmente acondicionada em uma cápsula do tipo eppendorf, sendo suspensa com o auxílio de uma haste móvel.

Em alguns casos a amostra também pode estar acondicionada em um tubo de quartzo.

Ambos os invólucros citados acima não alteraram os resultados obtidos, já que eles não conseguem bloquear a radiação gama.

5.3.2 Altas Temperaturas

Para possibilitar que medidas fossem realizadas variando desde a temperatura ambiente até 1023K, foi usado um forno de grafite, que foi confeccionado anos atrás aqui mesmo no IPEN. Ele pode ser observado na Figura 18 a seguir.

Figura 18 - Forno de Grafite

O sistema opera em vácuo e também conta com sistema de refrigeração através da circulação constante de água. Fora a parte eletrônica capaz de regular a temperatura do forno, nosso sistema dispõe de dispositivos de segurança que evitam que o espectrômetro seja danificado caso aconteça algum superaquecimento, corte de energia ou outros problemas.

Todo o esquema descrito no parágrafo anterior pode ser visto na Figura 19 a seguir:

Figura 19 - Forno Para Altas Temperaturas, Sistema Eletrônico, Bomba de Vácuo e Sistema de Refrigeração

Para as medidas feitas utilizando esse sistema para elevação da temperatura, um programa computacional desenvolvido também no IPEN, era responsável por alterar automaticamente a temperatura e o salvamento dos dados obtidos, permitindo que o tempo de utilização do equipamento fosse otimizada.

5.3.3 Baixas Temperaturas

Para as medidas em baixa temperatura, uma garrafa de vidro era colocada num encaixe metálico e preenchida com nitrogênio líquido. Sendo colocada dentro da garrafa com a ajuda de uma haste de madeira e que após seu posicionamento adequado, era fixada na tampa da garrafa.

A garrafa de vidro utilizada pode ser observada na Figura 20 a seguir:

Figura 20 - Garrafa de Vidro Para Medições a Baixas Temperaturas

5.4 O Espectrômetro

As amostras são medidas num espectrômetro de 4 detectores cintiladores de BaF_2 dispostos num mesmo plano e colocados 90° em relação um ao outro.

A Figura 211 mostra o posicionamento dos detectores:

Figura 21 - Detectores Cintiladores de BaF_2

As medidas CAP são obtidas através dos espectros de coincidências entre radiações γ_1 e γ_2 , onde o sinal emitido pelos detectores possuem dados suficientes para a determinação do instante que ocorreu a emissão da radiação do tipo gama, bem como a sua energia, permitindo que os raios gama γ_1 e γ_2 possam ser processados pela instrumentação eletrônica (pode ser observada na Figura 22) dada a sua seleção através da convenção de que o γ_1 é considerado como “start” e o γ_2 é considerado “stop”.

Figura 22 - Configuração Eletrônica do Espectrômetro

Cada detector é capaz de produzir dois sinais para uma mesma cascata, no dinodo é fornecido um pulso positivo proporcional a energia medida do raio gama e no anodo emitidos sinais que contém as informações que dizem respeito ao tempo de chegada dos fótons a aquele detector.

Os pulsos selecionados da mesma cascata gama-gama, são relacionados e analisados em dois ramos diferentes do sistema eletrônico: Ramo da Energia (Lento) e Ramo do Tempo (Rápido).

5.4.1 Ramo Lento

O sinal relativo a energia do raio gama medido passa primeiro por um pré-amplificador (PRE), depois por um amplificador de espectroscopia (AMP), para dois analisadores monocal (TSCA) selecionando as energias de região de interesse.

Um esquema pode ser expresso da maneira exibida na Figura 23:

Figura 23 - Esquema do Ramo Lento

5.4.2 Ramo Rápido

O sinal que sai do anodo é amplificado, processado no discriminador de fração constante (CFD) que gera um pulso relacionado com o tempo necessário para detecção do raio gama.

Como o ramo rápido consegue analisar muito mais rapidamente o dado de tempo, do que o ramo lento consegue analisar os dados energéticos, o sinal oriundo do ramo rápido sofre um atraso proposital, compensando essa diferença de tempo, permitindo que a coincidência seja feita.

A seguir temos um esquema (Figura 24) que representa o que dissemos acima:

Figura 24 - Esquema do Ramo Rápido

5.4.3 Coincidência

É realizada com os sinais que chegam do dinodo e anodo, designando que o γ_1 seja o start e γ_2 o stop.

Esse sinal é enviado a um conversor de tempo em amplitude (TAC), emitindo um pulso proporcional a diferença de tempo entre as chegadas de Start e Stop. O sinal então é enviado para um roteador, que envia para uma das 12 entradas multiplexadas (MCA), de acordo com o par de detectores que originaram o sinal.

Para que esse sinal possa ser armazenado, é feita uma conversão do pulso analógico para digital (ADC).

Portanto, um esquema resumido do espectrômetro pode ser expresso através da Figura 25:

Figura 25 - Esquema Geral do Equipamento

5.5 Tratamento Computacional dos Dados Obtidos

Os dados obtidos pelos quatro detectores do espectrômetro, geram 12 espectros de coincidências $W(\theta, t)$ que são alocados em um equipamento multicanal e gravados em um disco rígido de um computador [28], para que posteriormente ao termino das medições, uma análise computacional complexa possa ser realizada.

A interação elétrica pode ser descrita através de seu fator de perturbação G_{kk} :

$$G_{kk}(t) = \sum_n S_{kn} \cos(\omega_n t) \quad (26)$$

Os valores das amplitudes S_{kn} , relativas as frequências ω_n , são dependentes dos spin I e seus valores são dados em função de η .

Considerando o spin $I = 5/2$, $\eta = 0$ e $k = 2$, o fator de perturbação é dado pela equação 12.

Cada conjunto de medidas é analisado por um programa computacional que foi desenvolvido por programadores do IPEN, chamado TDPAC, que é capaz de gerar a curva $A_{22}G_{22}(t)$ através da combinação dos dados obtidos nos detectores.

Para o espectrômetro de quatro detectores, a curva $A_{22}G_{22}(t)$ pode ser expressa através da equação a seguir:

$$A_{22}G_{22}(t) = 2 \frac{C(180^\circ, t) - C(90^\circ, t)}{C(180^\circ, t) + 2C(90^\circ, t)} \quad (27)$$

$$\text{Onde } C(90^\circ, t) = \sqrt[4]{\prod_{i=1}^4 W_i(90^\circ, t)}$$

$$\text{e } C(180^\circ, t) = \sqrt[8]{\prod_{i=1}^8 W_i(180^\circ, t)}$$

A função $W_i(\theta, t)$ (chamada também de função coincidência) é correspondente aos espectros de coincidências nas possíveis combinações de detectores nos ângulos $\theta = 90^\circ, 180^\circ$ e tirados a diferença $W_A(t)$: $W_i(\theta, t) = W_i(\theta, t) - W_A(t)$ que são os espectros obtidos das coincidências obtidas acidentalmente.

A obtenção das curvas $A_{22}G_{22}(t)$ são obtidas através do programa PACFIT que faz cálculos baseados em algoritmos de regressão não linear.

A equação utilizada para o ajuste da função para extração dos parâmetros hiperfinos é definida da seguinte maneira:

$$A_{22}G_{22}(t) = A_{22} \sum_i f_i G_{22}^i(t) \quad (28)$$

Onde:

$$G_{22}(t) = S_{20} + \sum_{n=1}^3 S_{2n} \cos(\omega_n t) \exp\left(-\frac{\omega_n^2 \tau_R^2}{2}\right) \exp\left(-\frac{\omega_n^2 \delta^2 t^2}{2}\right) \quad (29)$$

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

Depois de obtida a curva $A_{22}G_{22}(t)$ é possível obter as frequências de transição do desdobramento em energia do nível intermediário [5], oriundos da cascata gama da ponta de prova radioativa, por conta do gradiente de campo elétrico que é originado pela presença de vizinhança eletrônica [29-31].

A partir dos valores das frequências de transição é determinado o parâmetro de assimetria η .

Podem então relacionar esses valores a diversas condições de temperatura de medição, característica dos dopantes, temperatura e tempo de sinterização e qualquer outra variável entre uma e outra amostra.

6 Resultados

6.1 Raios-X

A caracterização das amostras foi realizada no difratômetro de raios-X modelo MPD 1880 do Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

A análise da difração de Raios-X, serve para a identificação das fases cristalinas presentes na amostra.

Os dados obtidos são analisados em um computador, através de um software que se utiliza do método Rietveld para a análise desses difratogramas.

O difratograma a seguir foi obtido de uma amostra de CeO_2 , preparada através do método Sol-Gel e prensada em forma de pastilha durante seu tratamento térmico:

Figura 26 - Difratograma de Raios-X – CeO_2 / Sol-Gel / Pastilha

Como sabemos, os raios-x possuem comprimentos de onda semelhantes às distâncias interatômicas [32], sendo assim, sua difração é capaz de fornecer importantes informações sobre a amostra estudada.

Podemos observar (nos traços em azul) as indicações dos picos de difração que são característicos da estrutura cúbica do tipo fluorita [9], que é a mesma encontrada no óxido de cério.

Dando os primeiros indicativos que a obtenção do óxido tinha sido realizada com sucesso e que a estrutura desejada havia sido obtida.

Através da análise do difratograma acima, também podemos dizer que dado o curto alargamento dos seus picos, muito provavelmente as partículas formadas são bem pequenas [34].

Amostras de CeO_2 dopadas com 5% de Fe e 5% de La também foram analisadas por difração de Raios-X, obtendo o difratogramas a seguir:

Figura 27 - Difratograma de Raios-X – CeO_2 + 5% Fe/ Sol-Gel / Pastilha

Figura 28 - Difratoograma de Raios-X – CeO₂ + 5% La/ Sol-Gel / Pastilha

Os parâmetros de rede das amostras obtidas e sua comparação com a literatura podem ser vistos nas tabelas a seguir:

Tabela 2 - Resultados de Difração de Raios-X para CeO₂

Material	Parâmetro de Rede
CeO ₂ - Literatura	5,409 Å
CeO ₂ – Experimental	5,4098 Å

Tabela 3 - Resultados de Difração de Raios-X para CeO₂ + 5%Fe

Material	Parâmetro de Rede
CeO ₂ - Literatura	5,409 Å
CeO ₂ + 5%Fe – Experimental	5.3981 Å

Tabela 4 - Resultados de Difração de Raios-X para CeO₂ + 5%La

Material	Parâmetro de Rede
CeO ₂ - Literatura	5,409 Å
CeO ₂ + 5%La - Experimental	5.4102 Å

A partir das tabelas acima, foi possível notar que os valores obtidos para os parâmetros de rede experimentais são bem próximos dos valores encontrados na literatura. Sendo assim, podemos concluir que o processo de confecção das amostras de dióxido de cério foi capaz de produzir um material com uma estrutura semelhante a encontrada nos estudos prévios.

É importante salientar, que a inserção de materiais dopantes na proporção de 5% em número de átomos, parece gerar uma mudança razoavelmente pequena se comparado com o difratograma do material puro, indicando a inexistência de mudanças de fase ou outras alterações mais abruptas a respeito da estrutura das amostras investigadas.

A pequena diminuição do valor do parâmetro de rede do material quando dopado com Ferro, pode ser uma indicação de que o íon do material dopante está substituindo o Cério na rede cristalina. Isso tudo dado o fato de que o átomo de ferro é menor do que o átomo de cério.

A lógica apresentada no parágrafo anterior se mostra aplicável também ao aumento no valor do parâmetro de rede encontrado para o lantânio, que tem seu átomo maior do que o átomo de cério e que provavelmente o está substituindo em sua rede cristalina.

Um dimensionamento preciso sobre o tamanho das partículas formadas, pôde ser verificado através da microscopia eletrônica de varredura, que é capaz de fazer grandes ampliações da superfície do material de estudo, verificando o tamanho das partículas formadas e também a distribuição e homogeneidade da amostra.

6.2 Microscopia Eletrônica

Com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura, foi possível obter imagens em alta resolução da superfície da amostra [35], mostrando inclusive partículas bem pequenas.

As imagens a seguir foram obtidas no mesmo laboratório, através de um Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo LEO 440:

Figura 29 - CeO₂ ampliado em 100.000 no MEV

Figura 30 - CeO₂ ampliado em 200.000 no MEV

O software que é o responsável por permitir a operação do microscópio eletrônico de varredura permite uma análise do tamanho do grão, levando-se em consideração o nível de ampliação.

Podemos ver isso nas imagens seguintes:

Figura 31 - Dimensões de algumas partículas de CeO₂ em 100.000x

Figura 32 - Dimensões de algumas partículas de CeO₂ em 200.000x

Como visto nas figuras 29, 30, 31 e 32, as partículas obtidas estão apresentando homogeneidade em toda a amostra.

O tamanho das partículas medidas automaticamente através do software e seu tamanho médio podem ser encontrados nas tabelas a seguir:

Tabela 5 - Tamanho das Partículas Medidas

Tamanho da Partícula Medida
300.4 nm
275.5 nm
142.9 nm
150.4 nm
278.4 nm
209.1 nm
173.7 nm
148.0 nm
158.7 nm

Tabela 6 - Tamanho Médio das Partículas

Tamanho médio das partículas
204.12 nm

Após o desenvolvimento da metodologia, gerar amostras no padrão foi possível, iniciando então a caracterização através da técnica CAP.

6.3 Resultados da Espectroscopia CAP e Discussões

6.3.1 CeO_2

Após a difração de raios-x e a microscopia de varredura, as medidas do tipo CAP foram realizadas para as amostras.

Depois de algumas horas de medida CAP para uma amostra de CeO_2 sem quaisquer dopante, com calcinação a 653K e sinterização por 773K em atmosfera de nitrogênio, obtivemos o espectro abaixo.

Espectro CAP 1 - CeO_2 – 773K / 8 horas / Nitrogênio

Nota-se que o espectro obtido diverge dos dados observados na literatura [5] e acredita-se que isso ocorra por conta de diferenças no processo de sinterização, resultando em partículas não tão pequenas quanto o pretendido.

O fato das partículas não serem tão pequenas quanto o pretendido, pode acabar resultando em porosidades, comprometendo a qualidade da amostra.

É provável também que a ponta de prova radioativa tenha ficado em sua maioria na superfície da rede cristalina e impedindo boas medidas CAP, pois o que estaríamos medindo são somente os decaimentos dos núcleos que estão soltos na amostra.

Ainda buscando uma metodologia, uma nova amostra foi feita, seguindo novos parâmetros, mantendo os procedimentos que envolviam processamento químico, mas alterando o tratamento térmico.

Agora, usaríamos uma temperatura e tempo de sinterização igual ao da amostra anterior (773K por 8 horas), no entanto amostra selada em vácuo, semelhante ao que fez Messias Costa [40].

A amostra obtida por esse procedimento foi medida por 12 horas, gerando o espectro a seguir.

Espectro CAP 2 - CeO_2 - 773K / 8 horas / vácuo

O espectro obtido, agora se parece mais com o encontrado na literatura, no entanto as baixas amplitudes dos picos nos motivaram a continuar na busca por uma metodologia capaz de gerar amostras como as encontradas em no trabalho de Wang [5].

Partindo do mesmo pó obtido anteriormente, um tratamento térmico a 973K por 10 horas em nitrogênio foi feito, para que possíveis materiais orgânicos pudessem ser eliminados. Feito isso, uma pastilha foi feita e um tratamento térmico de 1473K por 12 horas em atmosfera de nitrogênio foi realizado, já que no trabalho de Wang [5] temperaturas mais altas de sinterização foram utilizadas.

No entanto o espectro obtido foi o seguinte:

Espectro CAP 3 - CeO_2 – 1473K / 12 horas / nitrogênio

Agora os dados ficaram aparentemente piores do que os obtidos anteriormente através da metodologia utilizada por Messias Costa [40]

Semelhantemente ao que já foi feito em nosso grupo de pesquisas, tentamos obter uma amostra partindo do óxido, sem a utilização do método Sol-Gel. Essa nova amostra obtida através da oxidação natural do cério foi submetida a um tratamento térmico de 773K por 8 horas e em vácuo para a difusão da ponta de prova na amostra, sendo medida posteriormente e obtendo o seguinte espectro:

Espectro CAP 4 - CeO_2 Oxidado Naturalmente – 773K / 8 horas / vácuo

Fica claro no espectro acima, que a obtenção de amostras através da oxidação natural do cério não foi eficiente, onde os átomos da ponta de prova ficaram em sua quase totalidade na superfície da amostra, não difundindo mesmo após longo tratamento térmico.

Voltando as amostras obtidas através de tratamento químico, uma nova amostra foi sinterizada em vácuo por 1273K por um tempo de 10 horas obteve-se o seguinte espectro:

Espectro CAP 5 - CeO_2 – 1273K / 10 horas / vácuo

Agora, pode-se observar que a amostra obtida ainda não condiz com a literatura [5], mas que agora aparente ter bem mais átomos da ponta de prova inseridos na estrutura cristalina do cério.

Uma nova amostra foi feita então, aumentando ainda mais a temperatura de sinterização e o seu tempo de permanência, indo para 1573K por 24 horas, obtendo o seguinte espectro:

Espectro CAP 6 - CeO_2 – 1573K / 24 horas / vácuo

Dessa vez, a exposição a uma temperatura maior por um tempo mais elevado, resultou na formação de um primeiro pico bem semelhante ao encontrado no trabalho de Wang, no entanto, o restante do espectro apresenta uma divergência bem grande, possivelmente causada por um amorfismo dada a exposição prolongada numa alta temperatura.

Para verificar se o possível amorfismo tinha sido causado por conta do tempo de exposição, mantivemos os procedimentos químicos e a temperatura, alterando o tempo para 10 horas e fazendo o tratamento térmico diretamente no ar, sem inserção de atmosferas inertes, obtendo o espectro a seguir:

Espectro CAP 7 - CeO_2 – 1573K / 10 horas / AR

Para verificação da influência da variação da temperatura, a amostra foi colocada inicialmente em um reservatório repleto de nitrogênio líquido para a medição a 77K e posteriormente em um forno de grafite para medições em altas temperaturas. Obtendo os espectros a seguir.

Espectro CAP 8 - CeO_2 – 1573K / 10 horas / AR

Espectro CAP 9 – 1573K / 10 horas / AR (Medido a 293K)

Espectro CAP 10 – 1573K / 10 horas / AR (Medido a 473K)

Nota-se que para as medidas feitas até 473K a oscilação é bem definida, o que provavelmente mostra que para esses limites de temperatura, os núcleos da ponta de prova estão bem distribuídos em toda a amostra.

Um amortecimento nessa oscilação passa a ocorrer a partir de 573K se tornando desprezível acima de 1073K, segundo Wang [5].

O espectro abaixo foi obtido com a amostra aquecida a 773K e aparentemente comprovando o comportamento encontrado por Wang, como dito no parágrafo anterior.

Espectro CAP 11 – 1573K / 10 horas / AR (Medido a 773K)

Dessa maneira podemos considerar que a metodologia para o desenvolvimento de amostras de CeO_2 estava de acordo com o encontrado na literatura, partindo então para as amostras feitas com dopantes.

Os dados CAP das medições referentes aos espectros 8, 9, 10 e 11 apresentados acima podem ser encontrados na tabela a seguir:

**Tabela 7 - Parâmetros Hiperfinos dos Espectros 8, 9, 10 e 11
 CeO_2 Puro – 1573K / 10 horas / AR**

	Sítio 1				Sítio 2			
Temperatura	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%
77K	126,9	-	0,4	59,2%	52,9	-	0,04	40,8%
293K	135,4	-	0,8	77,1%	54,8	-	0,07	22,9%
473K	-	-	-	-	52,6	-	0,01	100%
773K	10,1	-	0,4	67,8%	52,5	-	0,04	32,2%

6.3.2 CeO_2 + 5% de Ferro

Espectro CAP 12 - CeO_2 + 5% Fe – 1573K / 10 horas / AR

No espectro acima, a baixa amplitude dos picos e sua forte amortização, pode estar relacionada com uma possível oxidação do ferro, impedindo que os átomos de índio pudessem se ligar na estrutura cristalina.

Com a mesma amostra, foi feito outro tipo de tratamento térmico, colocando-a em vácuo, a 753K por 48 horas.

O espectro obtido com essas condições foi:

Espectro CAP 13 - CeO_2 + 5% Fe – 753K / 48 horas / Vácuo

Nota-se que o as oscilações agora são bem mais definidas, mas a forte amortização pode estar ligada ao fato dos átomos de índio estar funcionando como defeitos e não como pontas de prova.

Mesmo assim medidas a 473K e 773K foram realizadas com a mesma amostra, obtendo os espectros a seguir:

Espectro CAP 14 - CeO_2 + 5% Fe – 753K / 48 horas / Vácuo (Medido a 473K)

Espectro CAP 15 - CeO_2 + 5% Fe - 753K / 48 horas / Vácuo (Medido a 773K)

A medida feita a 473K se parece muito com as medidas feitas a temperatura ambiente, no entanto a de 773K aparentemente sofreu uma mudança de fase, já que o padrão encontrado é completamente diferente da medida a temperatura ambiente.

Uma nova amostra foi feita, utilizando-se de um novo tipo de tratamento térmico.

Espectro CAP 16 - CeO_2 + 5% Fe – 1073K / 10 horas / Vácuo

Para este tratamento térmico, o espectro obtido mostra um total posicionamento dos átomos de índio, fora da rede cristalina, ficando na superfície.

Mantendo as variáveis de temperatura e tempo constantes, resolvemos desenvolver uma nova amostra e realizar o tratamento térmico em ar, verificando a influência que esta variável teria sobre o posicionamento e alocação dos átomos de índio na rede cristalina, obtendo o espectro CAP a seguir:

Espectro CAP 17 - CeO_2 + 5% Fe – 1073K / 10 horas / AR

Ainda que em pouca quantidade perto do pretendido, os átomos da ponta de prova, parecem se ligar na estrutura cristalina do material, demonstrando que para a preparação deste tipo de amostra, a atmosfera facilita a ligação, diferentemente do que imaginávamos após a análise dos dados experimentais obtidos através da medição da primeira amostra dopada com ferro.

Uma nova amostra então foi feita, mantendo as variáveis de tempo e atmosfera e aumentando a temperatura de sinterização, verificando se essa elevação poderia ser responsável por permitir uma melhor alocação das pontas de prova no material de estudo, já que as amostras que foram sinterizadas a 1073K permitiram que os dados obtidos fossem melhores do que aqueles que foram obtidos com temperaturas de sinterização de 753K

Após algumas horas de medidas, o espectro a seguir foi obtido.

Espectro CAP 18 - CeO_2 + 5% Fe – 1473K / 10 horas / AR

Mais uma vez as pontas de prova, não conseguiram se alocar na rede cristalina do CeO_2 . Para melhor compreensão do que está ocorrendo na formação da amostra, processos de sinterização precisam ser feitos em temperaturas a 1073K, que é onde se obteve os melhores resultados.

Os dados CAP das medições que produziram resultados de alguma maneira significantes, podem ser encontrados nas tabelas a seguir:

Tabela 8 - Parâmetros Hiperfinos do Espectro 12
 $\text{CeO}_2 + 5\%\text{Fe} - 1573\text{K} / 10 \text{ horas} / \text{AR}$

	Sítio 1				Sítio 2			
Temperatura	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%
293K	11,2	31,3	0,02	9,9%	279,4	5,2	0,4	90,1%

A frequência elétrica de 11,2 MHz da tabela acima é similar a frequência encontrada na formação do Fe_2O_3 [41] associada ao posicionamento dos átomos radioativos posicionados substituindo aos átomos de Ferro na formação de um óxido que não era pretendido.

A formação das frequências magnéticas foi atribuída a aglomeração de átomos de ferro não presentes na estrutura do CeO_2 como um elemento dopante.

Tabela 9 - Parâmetros Hiperfinos dos Espectros 13, 14 e 15
 $\text{CeO}_2 + 5\%\text{Fe} - 753\text{K} / 48 \text{ horas} / \text{Vácuo}$

	Sítio 1				Sítio 2			
Temperatura	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%
293K	14,2	30,2	0,01	13,2%	275,6	6,3	0,2	86,8%
473K	13,1	25,8	0,05	27,5%	342,8	7,2	0,2	72,5%
773K	28,7	-	0,4	41,1%	134,3	-	0,2	58,9%

Mais uma vez, frequências próximas aos valores de 18MHz foram encontradas, evidenciando mais uma vez a formação de Fe_2O_3 .

Tabela 10 - Parâmetros Hiperfinos do Espectro 17
CeO₂ + 5%Fe – 1073K / 10 horas / AR

	Sítio 1				Sítio 2			
Temperatura	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%
293K	204,4	-	0,45	85,8%	152,2	-	0,02	14,2%

Nota-se a presença de uma frequência em todas as tabelas anteriores referentes as amostras dopadas com Ferro com cerca de 200MHz, sendo essa muito provavelmente a frequência obtida através da substituição dos átomos de ferro na rede cristalina do cério. Dessa vez uma frequência por volta de 170MHz foi encontrada, sendo que esse valor geralmente é atribuído a substituição dos átomos de ¹¹¹Cd na posição de átomos de ferro na formação do óxido de Fe₃O₄ [43]

6.3.3 CeO₂ + 10% de Ferro

Para verificar quais valores do campo hiperfino poderiam mudar por conta de uma variação na quantidade de dopante, amostras com 10% de ferro foram produzidas.

Depois de diversas medições em amostras que não produziram basicamente nada dada a distribuição isotrópica qual os átomos da ponta de prova se encontravam, quatro amostras foram preparadas utilizando do mesmo gel (obtido através do procedimento Sol-Gel descrito anteriormente), mantendo o mesmo tempo de calcinação e variando os tempos de sinterização.

O Espectro CAP a seguir e a tabela com os parâmetros hiperfinos, são de uma amostra sinterizada num tempo de 10 horas, sem o controle de atmosfera e a 1573K:

Espectro CAP 19 - CeO_2 + 10% Fe – 1573K / 10 horas/ AR

**Tabela 11 - Parâmetros Hiperfinos do Espectro 19
 CeO_2 + 10%Fe – 1573K / 10 horas/ AR**

Temp	Sítio 1				Sítio 2				Sítio 3			
	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%
293K	185,6	-	0,04	31,7%	157,9	-	0,4	32,9%	247,3	-	0,1	35,4%

As frequências obtidas são semelhantes as que ocorrem na formação do Fe_3O_4 (170MHz) e da frequência que aparenta ser recorrente nas amostras dopadas com ferro e que tem cerca de 240MHz e supostamente indicaria a inserção dos átomos de ferro como dopantes na rede cristalina do cério.

O espectro a seguir foi gerado a partir de uma amostra sinterizada a 1573K por 10 horas, mas mantendo a amostra em vácuo:

Espectro CAP 20 - CeO₂ + 10% Fe - 1573K / 10 horas / Vácuo

**Tabela 12 - Parâmetros Hiperfinos do Espectro 20
CeO₂ + 10%Fe - 1573K / 10 horas / Vácuo**

Temp	Sítio 1				Sítio 2				Sítio 3			
	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	Fração	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%
293K	187,7	-	0,02	4,8%	155,7	-	0,01	4,5%	274,9	-	0,38	90,7%

A discussão dos valores das frequências obtidas após a análise do espectro é bem semelhante a feita após as medidas encontradas na tabela anterior.

O Espectro obtido a seguir, foi obtido de uma amostra sinterizada a 1073K, mantendo o tempo de 10 horas e deixando sem controle de atmosfera.

Espectro CAP 21 - CeO_2 + 10% Fe – 1073K / 10 horas / AR

Tabela 13 - Parâmetros Hiperfinos do Espectro 21
 CeO_2 + 10%Fe – 1073K / 10 horas / AR

Temp	Sítio 1				Sítio 2				Sítio 3			
	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%
293K	175,9	-	0,02	5,5%	148,5	-	0,02	24,9%	187,4	-	0,37	69,9%

A obtenção de frequências em todos os sítios semelhantes as encontradas em [43], indicaria que para o tratamento utilizado para essa amostra a formação de Fe_3O_4 estaria ocorrendo.

A última amostra dessa sequência foi sinterizada a vácuo, 1073K por 10 horas.

Espectro CAP 22 - CeO_2 + 10% Fe – 1073K / 10 horas/ Vácuo

Tabela 14 - Parâmetros Hiperfinos do Espectro 22
CeO₂ + 10%Fe – 1073K / 10 horas / AR

Temp	Sítio 1				Sítio 2				Sítio 3			
	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%
293K	205,3	-	0,01	13,7%	146,9	-	0,02	18,6%	181,1	-	0,16	67,7%

Como podemos ver a última das amostras apresentadas anteriormente, possui os picos muito mais definidos do que as anteriores.

Sendo que podemos considerar como descartado, os métodos utilizados para produzir as amostras dos Espectros 20 e 21.

A fim de verificar a influencia que a variação de temperatura teria sobre esse composto, uma nova amostra foi preparada e sinterizada da maneira que produziu os melhores resultados até então.

Produzindo os Espectros a seguir:

Espectro CAP 23 - CeO₂ + 10% Fe – 1073K / 10 horas/ Vácuo

Espectro CAP 24 - CeO_2 + 10% Fe - 1073K / 10 horas/ Vácuo

Espectro CAP 25 - CeO_2 + 10% Fe - 1073K / 10 horas/ Vácuo

Espectro CAP 26 - CeO_2 + 10% Fe – 1073K / 10 horas/ Vácuo

Antes de realizar uma medição a 1023K, uma medida a 313K foi feita, obtendo o espectro a seguir:

Espectro CAP 27 - CeO_2 + 10% Fe - 1073K / 10 horas/ Vácuo

Após essa medida, obtivemos o Espectro a 1023K:

Espectro CAP 28 - CeO_2 + 10% Fe – 1073K / 10 horas/ Vácuo

Repetindo o passo anterior, fizemos novamente uma medida a 313K:

Espectro CAP 29 - CeO_2 + 10% Fe – 1073K / 10 horas/ Vácuo

Os parâmetros hiperfinos obtidos nos espectros: 23, 24, 25, 26 e 28 podem ser vistos na tabela abaixo:

Tabela 15 - Parâmetros dos Espectros 23, 24, 25, 26 e 28
CeO₂ + 10%Fe – 1073K / 10 horas/ Vácuo

Temp	Sítio 1				Sítio 2				Sítio 3			
	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%
293K	111,6	-	0,16	41,4%	147,1	-	0,03	42,4%	13,4	-	0,12	16,2%
473K	192,6	-	0,17	33,5%	136,9	-	0,16	61,5%	13,2	-	0,27	5%
673K	179,5	-	0,01	7,3%	159,2	-	0,12	79,5%	46,1	-	0,35	13,2%
873K	196,9	-	0,2	38,7%	166,5	-	0,11	28,2%	23,9	-	0,4	33,1%
1023K	139,6	-	0,2	51,5%	150,6	-	0,03	4,4%	25,3	-	0,5	44,1%

Os parâmetros encontrados para a amostra medida após a medição a 873K:

Tabela 16 - Parâmetros Hiperfinos do Espectro 27
CeO₂ + 10%Fe – 1073K / 10 horas/ Vácuo

Temp	Sítio 1				Sítio 2				Sítio 3			
	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%
293K	187,8	-	0,03	4,8%	149,5	-	0,10	21,5%	222,5	-	0,9	73,7%

Os parâmetros hiperfinos referentes a amostra medida após a medição de 1023K são:

Tabela 17 - Parâmetros Hiperfinos do Espectro 29
CeO₂ + 10%Fe – 1073K / 10 horas/ Vácuo

Temp	Sítio 1				Sítio 2				Sítio 3			
	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%
293K	149,1	-	0,19	70,6%	143,1	-	0,03	21,9%	14,7	-	0,07	14,7%

6.3.4 CeO_2 + 5% de Lantânio

Tentando verificar se uma sinterização numa temperatura razoavelmente baixa seria plausível, confeccionamos uma amostra de CeO_2 dopado com 5% de Lantânio e a submetemos ao vácuo, por 10 horas, a 773K.

Obtendo o espectro CAP a seguir:

Espectro CAP 30 - CeO_2 + 5% La – 773K / 10 horas / Vácuo

Através do espectro obtido, podemos perceber que os átomos da ponta de prova, não conseguiram adentrar na rede cristalina do material.

Voltamos então a pensar em temperaturas de sinterização mais altas, elaborando uma nova amostra que foi sinterizada a uma temperatura de 1573K e mantendo a atmosfera (vácuo) e o tempo (10 horas) iguais.

Espectro CAP 31 - CeO_2 + 5% La – 1573K / 10 horas / Vácuo

Partindo do procedimento semelhante ao que permitiu que boas amostras de CeO_2 puro fossem sintetizadas, fizemos um tratamento térmico a 973K, por 12 horas em nitrogênio para a remoção de possíveis traços de materiais orgânicos que pudessem estar atrapalhando as ligações dos núcleos da ponta de prova a rede cristalina do Cério, partindo depois para um segundo tratamento térmico, mantendo as variáveis temperatura, tempo e atmosfera, respectivamente em 1573K, 10 horas e ar.

Essa amostra foi medida, obtendo o espectro CAP a seguir:

Espectro CAP 32 - CeO_2 + 5% La – 973K / 12 horas / Nitrogênio e depois 1573K / 10 horas / AR

Os resultados obtidos demonstram que agora núcleos utilizados como ponta de prova conseguiram se ligar eletronicamente na rede cristalina do cério, no entanto, devido à baixa fração, fizemos uma nova amostra, através de apenas um processo de sinterização e mantendo em 1573K, 10 horas e em Ar.

Espectro CAP 33 - CeO_2 + 5% La – 1573K / 10 horas / Ar

A amplitude indica que uma pequena fração se posicionou no local correto e ficou bem semelhante ao espectro retirado anteriormente. No entanto, esse último obteve linhas mais finas, com uma precisão maior. Para melhor compreensão do que está ocorrendo na formação amostra, processos de sinterização precisam ser feitos em temperaturas próximas a 1573K e em AR, que é onde se obteve os melhores resultados.

Os dados CAP das medições que produziram resultados de alguma maneira significantes podem ser encontrados nas tabelas a seguir:

Tabela 18 – Parâmetros Hiperfinos do Espectro 32
CeO₂ + 5%La - 973K / 12 horas / Nitrogênio e depois 1573K / 10 horas / AR

Temp	Sítio 1				Sítio 2				Sítio 3			
	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%
293K	58,9	-	0,07	11,0%	227,4	-	0,17	59,5%	94,8	-	0,3	29,5%

É possível observar que das três frequências encontradas, a do primeiro sítio é muito semelhante a encontrada na formação do CeO₂ sem a presença de dopantes, quando os átomos de ¹¹¹Cd substituem perfeitamente os átomos de cério na rede cristalina, a segunda é muito semelhante a encontrada no trabalho [42] evidenciando a formação de um tipo de óxido de lantânio (La₂O₃) e a terceira, muito provavelmente da inserção dos átomos de lantânio como dopantes.

Tabela 19 - Parâmetros Hiperfinos do Espectro 33
CeO₂ + 5%La - - 1573K / 10 horas / AR

Temp	Sítio 1				Sítio 2				Sítio 3			
	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%
293K	60.2	-	0,23	49,2%	235,4	-	0,04	16,8%	110,1	-	0,07	34,0%

Nota-se que a discussão elaborada na tabela anterior, coincide muito bem com os dados obtidos para essa nova amostra.

6.3.5 CeO₂ + 10% de Lantânio

Semelhante ao que foi feito com as amostras dopadas com Ferro, amostras dopadas agora com 10% de Lantânio foram feitas para tentar verificar quais valores do campo hiperfino poderiam mudar por conta de uma variação na quantidade do elemento dopante.

As amostras dopadas com 10% de Lantânio, foram produzidas em semelhança as amostras que foram medidas com 5%.

Portanto, o Espectro abaixo é de uma amostra sinterizada inicialmente a 973K, por 12 horas, em atmosfera de nitrogênio e novamente sinterizada agora a 1573K, por 10 horas e em ar.

Espectro CAP 34 - CeO₂ + 10% La – 973K / 12 horas / Nitrogênio e depois 1573K / 10 horas / AR

Assim como a dopada com 5%, essa amostra apresentou baixa ligação dos átomos da ponta de prova na rede cristalina. Esse fato é evidenciado pela baixa amplitude dos picos e forte amortização do espectro.

Uma nova amostra sinterizada a 1573K, por 10 horas e em Ar (semelhantemente ao procedimento adotado para a amostra dopada com 5%). Após a medida o espectro a seguir foi obtido:

Espectro CAP 35 - CeO₂ + 10% La – 1573K / 10 horas / AR

Observando o Espectro CAP anterior é perceptível que a difusão do material radioativo foi pior do que na amostra produzida da mesma maneira, mas com apenas 5% de material dopante.

**Tabela 20 - Parâmetros Hiperfinos do Espectro 34
CeO₂ + 10%La - 973K / 12 horas / Nitrogênio e depois 1573K / 10 horas / AR**

Temp	Sítio 1				Sítio 2				Sítio 3			
	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%
293K	78,6	-	0,3	28,7%	219,3	-	0,05	21,1%	135,1	-	0,3	50,2%

**Tabela 21 - Parâmetros Hiperfinos do Espectro 35
CeO₂ + 10%La - 1573K / 10 horas / AR**

Temp	Sítio 1				Sítio 2				Sítio 3			
	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%	Nyq (MHz)	Nym (MHz)	Delta	%
293K	82,3	-	0,3	50,1%	216,0	-	0,06	44,3%	147,5	-	0,04	5,6%

As discussões para as amostras dopadas com 10% de Lantânio são bem semelhantes as de 5%.

6.3.6 Gráficos dos Dados Obtidos

6.3.6.1 CeO_2

Gráfico 1 - Frequência em função da Temperatura para CeO_2

Gráfico 2 - Frequência em função da Temperatura para CeO_2

6.3.6.2 CeO_2 + 5% Ferro

Gráfico 3 - Frequência em função da Temperatura para CeO_2 + 5%Fe

Gráfico 4 - Fração em função da Temperatura para CeO_2 + 5%Fe

6.3.6.3 CeO_2 + 10% Ferro

Gráfico 5 - Frequência em função da Temperatura para CeO_2 + 10% Fe

Gráfico 6 - Fração em função da Temperatura para CeO_2 + 10%Fe

6.3.6.4 CeO₂ + 5% Lantânio

Gráfico 7 - Frequência encontrada em cada sítio para 5% La

Gráfico 8 - Fração encontrada em cada sítio com 5% La

6.3.6.5 CeO_2 + 10% Lantânio

Gráfico 9 - Frequência encontrada em cada sítio para 10% La

Gráfico 10 - Fração encontrada em cada sítio com 10% La

7 Conclusões

Nesse trabalho, medidas do tipo CAP foram feitas em diferentes temperaturas e nenhuma frequência magnética foi medida nas amostras de cério puro, contando apenas com interação de quadrupolo elétrico que pode ser observada em todas as amostras e variações das suas temperaturas de medida.

A não observação de frequências magnéticas neste trabalho coincide com os dados experimentais de Liu [29], já que as partículas obtidas através dos processos citados possuem por volta de 200nm e nos experimentos da referência citada nesse parágrafo foi possível observar magnetismo apenas em amostras com 20nm de tamanho. Com a metodologia atual, partículas com essa dimensão não conseguiram ser obtidas, impossibilitando a verificação da observação do magnetismo.

Os dados obtidos para as amostras de CeO_2 puro também coincidem com o trabalho de Wang [5], apresentando uma frequência elétrica por volta de 52MHz.

Após muitas tentativas, uma metodologia para a fabricação de amostras de CeO_2 puro foi encontrada, no entanto ao que parece cada amostra produzida possui um comportamento diferente, mesmo quando feitas com as mesmos materiais, proporções, submetidas aos mesmos processos de calcinação e sinterização. Esse fato também pôde ser percebido na preparação das amostras com os elementos dopantes.

A escolha da ponta de prova $^{111}\text{In} \rightarrow ^{111}\text{Cd}$ se mostrou adequada, visto que sempre havia substituição, mesmo em situações em que a fração representada pela substituição de um átomo de cério na rede era baixa.

Nas amostras dopadas com ferro, o melhor ajuste foi feito com a utilização de uma frequência magnética, no entanto é bem provável que tal frequência seja oriunda da formação de um tipo de Óxido de Ferro (Fe_2O_3) evidenciada pela obtenção de frequências elétricas com valores próximos a 18MHz, característicos do composto antes citado [41]. Houve também o aparecimento de uma frequência por volta dos 170MHz que parece ser oriunda da substituição dos átomos de ^{111}Cd com os de Ferro através da formação de Fe_3O_4 .

O comportamento observado nas amostras dopadas com Lantânio foi muito semelhante das amostras dopadas com Ferro, inclusive permitindo a observação de uma frequência elétrica de cerca de 250MHz, descrita na literatura [42] como característica da formação de La_2O_3 .

Para um melhor estudo sobre o comportamento dos átomos de prova e formações cristalográficas das amostras preparadas nesse trabalho, seria interessante a produção de medidas através de outras técnicas nucleares, bem como a obtenção de amostras por outras técnicas de preparação e a inserção de núcleos de prova diferentes e de diferentes maneiras.

Esse tipo de ações acima citadas seriam capazes de produzir dados e verificar se essas diferentes técnicas de preparação do óxido, variação no núcleo de prova e o seu tipo de inserção na amostra, é capaz de produzir amostras com um comportamento menos desordenado, bem como se existe algum tipo de preferência na ligação do núcleo de prova na rede cristalina do óxido em estudo.

8 Referências Bibliográficas

- [1] Revista Pesquisa FAPESP – Versão Impressa 137 – Abril 2007 – Acessada em 02/04 no endereço <http://revistapesquisa.fapesp.br/2007/04/01/revolucao-a-vista/> (acesso em 10/04/2012)
- [2] http://web.mit.edu/varun_ag/www/bose.html (acesso em 20/04/2013)
- [3] <http://www.aps.org/publications/apsnews/200011/history.cfm> (acesso em 20/04/2013)
- [4] <http://www.ti.com/corp/docs/kilbyctr/jackbuilt.shtml> (acesso em 20/04/2013)
- [5] Wang, R., Gardner, J.A., Evenson, W.E., Sommers, J.A.: Phys. Rev. B 47, 638–651 (1993)
- [6] Cerium: the Essentials – Site localizado em <http://www.webelements.com/cerium/> - (acesso em 09/08/2012)
- [7] Cerium: Uses – Site localizado em <http://www.webelements.com/cerium/uses.html> - (acesso em 09/08/2012)
- [8] MARTINS, T. S. - Cerium: catalytic properties, technological and environmental applications – Quím. Nova vol.30 no.8 São Paulo 2007
- [9] KEMMERLE, E.A. HEGER, G. The Structures of C-Ce₂O₃+d, Ce₇O₁₂, and Ce₁₁O₂₀. Journal of Solid State Chemistry. 147, 485-500, 1999
- [10] F.J.P. - Chemical Structures of Coprecipitated Fe-Ce Mixed Oxides. - Journal of Catalysis 239, 340-346, 2006
- [11] J. Dunworth, “The Application of the Method of Coincidence Counting to Experiments in Nuclear Physics”, Rev. Sci. Instr v.11, n.16 (1940)
- [12] D. Hamilton, “On Directional Correlation of Successive Quanta”, Phys. Rev., v.58, p.122-131 (1940)
- [13] H. Frauenfelder, “Influence of the Atomic Shell on Nuclear Angular Correlation in Cd¹¹¹“, Phys. Rev., v.82, p. 550 (1951)
- [14] A. Abragam e R. V. Pound, “Influence of Electric and Magnetic Fields on Angular Correlations”, Phys. Rev., v.92, n.4, p.944-953 (1953)
- [15] CORDEIRO, M. R. - Study of defects in Silicon by means of Perturbed Angular gamma-gamma Correlation Spectroscopy. In: International Nuclear Atlantic Conference 2005, 2005, Santos, Brasil. INAC 2005. Rio de Janeiro: ABEN, 2005. v. 1. p. 1-5

- [16] E. N. S. Muccillo - Physical properties of cerium oxide prepared by solution technique and the electrical conductivity dependence on the oxygen partial pressure of sintered ceramics – IPEN – São Paulo
- [17] SILVA, A. S. ; AMARAL, A. A. ; LAPOLLI, A. L. ; SAXENA, R. N. ; CARBONARI, A. W. . Measurements in DNA molecules using Perturbed Angular Correlation Spectroscopy. In: International Nuclear Atlantic Conference, 2011, Belo Horizonte. X ENAN, 2011
- [18] SILVA, A. S. – Investigação de interações hiperfinas em DNA e anticorpos de diferentes linhagens de camundongos frente à infecção por T. cruzi pela espectroscopia de correlação angular gama-gama perturbada. - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – São Paulo 2012
- [19] SCHATZ, G. WEIDINGER, A. - Nuclear condensed matter physics: nuclear, methods and applications. ed. J. Wiley & Sons, 1992
- [20] MEDEIROS, A. – “Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Cr_2O_3 Através do Método Sol-Gel Proteico” - Universidade Federal do Ceará – 2007
- [21] Sol-Gel Methods - http://www.uio.no/studier/emner/matnat/kjemi/KJM5100/h06/undervisningsmateriale/10KJM5100_2006_sol_gel_d.pdf - Acesso em 09/08/2012
- [22] R. Jone, "Fundamental principles of sol-gel technology". The institute of metal, London (1989)
- [23] J. Reed, "Principles of ceramics processing". John Wiley & Sons, 2.Ed, New York (1995).
- [24] H. Peiser, H. Rooksby, A. Wilson, "X-ray diffraction by polycrystalline materials" - Institute of Physics, London (1955)
- [25] B. Cullity, "Elements of X-ray diffraction". Addison-Wesley Pub. Co. (1956)
- [26] Rietveld, H.M. – et al. J.Appl. Crystallogr., v.28, p. 366-367, 1995.
- [27] R. Ludwig, "Scanning Electron Microscopy: Physics of image formation and microanalysis". Springer-Verlag, Berlin (1998)
- [28] DOMIENIKAN, C. - Uma Interface Eletrônica para a Aquisição de 12 Espectros de Coincidências Gama-Gama Atrasadas - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – São Paulo 2000
- [29] Liu, Y., Lockman, Z., Aziz, A., et al.: J. Phys.: Condens. Matter 20, 165201 (2008)

- [30] JUNQUEIRA, A. C.. Investigação do Gradiente de Campo Elétrico nas Ligas Nb₃M (M = Al, In, Si, Ge, Sn) e T₃Al (T = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) pela Técnica de Correlação Angular y-y Perturbada - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – São Paulo, 1999
- [31] RAMOS, J. M. ; CARBONARI, A. W. ; Costa, M. S. ; SAXENA, R. N. . Electric quadrupole interactions in nano-structured SnO₂ as measured with PAC spectroscopy. *Hyperfine Interactions*, v. 197, p. 239-243, 2010.
- [32] Bragg WH (1925). "The Investigation of thin Films by Means of X-rays". *Nature* 115
- [33] KEMMERLE, E.A. HEGER, G. The Structures of C-Ce₂O₃+d, Ce₇O₁₂, and Ce₁₁O₂₀. *Journal of Solid State Chemistry*. 147, 485-500, 1999
- [34] CHUNG, K. C. Introdução à física nuclear. Rio de Janeiro: EdUERJ, 2001.
- [35] Hans-Jürgen Kestenbach - Resolução Lamelar num Novo Microscópio Eletrônico de Varredura; *Polímeros* vol.7 no.1 São Carlos Jan./Mar. 1997
- [36] <http://www13.fisica.ufmg.br/~pssg/Semicondutores/Aula09.pdf> (acesso em 20/04/2013)
- [37] GUIMARÃES, A. P.; OLIVEIRA, I. S. Magnetism and Magnetic Resonance in Solids. John Wiley & Sons, Inc;
- [38] TORUMBA, D.; Density Functional Theory Studies in Nuclear Condensed Matter Physics: Hyperfine Interactions at Lanthanide Impurities in Fe and the Temperature Dependence of Electric-Field Gradients in Metals. 2006. Tese – Instituut voor Kern-en Stralingsfysica Departement Natuurkunde en Sterrenkunde Faculteit Wetenschappen;
- [39] WICHERT, T.; Perturbed Angular Correlation Studies of defects: Identification of defects in semiconductors. Michael Stavola, K. (Eds). *Semiconductors and Semimetals*, v. 51B, cap. 6, p. 297 – 405, 1999;
- [40] COSTA, M. S. – "Study of hyperfine interactions in pure and Co-doped CeO₂ nanoparticles by PAC spectroscopy using ¹¹¹Cd" – São Paulo - 2011
- [41] Asai, K.; Ambe, F. – "Time-differential perturbed-angular-correlation study of hyperfine interactions at ¹¹¹Cd($\leftrightarrow$ ¹¹¹In) in α -Fe₂O₃" – Saitama – Japão - 1989
- [42] LUPASCU, D. – "Relaxation of electronic defects in pure and doped La₂O₃ observed by perturbed angular correlations" – Göttingen – Alemanha - 1995

[43] INGLOT, Z. – “Defects in Fe_{1-x}O and the Fe_{1-x}O to Fe_3O_4 phase transition studied by the perturbed angular correlation method” – Göttingen – Alemanha – 1990

[44] MERCÚRIO, M. E. – “Investigação de interações hiperfinas em ZnO e $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$ pela técnica de correlação angular γ - γ perturbada” – IPEN – São Paulo – Brasil - 2009