

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Caracterização estrutural de amostra de $Zn_{1-x}Mn_xO$ utilizando espectroscopia de absorção de raios X

Renan Moraes Leite de Andrade

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro (SP)

2021

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

Renan Moraes Leite de Andrade

Caracterização estrutural de amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ utilizando
espectroscopia de absorção de raios X

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual
Paulista Júlio de Mesquita Filho, como requisito
parcial para obtenção do grau de Bacharel em
Física.

Rio Claro - SP

2021

A553c Andrade, Renan Moraes Leite
Caracterização de amostra de $Zn_{1-x}Mn_xO$ utilizando
espectroscopia de absorção de raios X / Renan Moraes Leite
Andrade. -- Rio Claro, 2021
34 p. : il., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de
Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Alexandre Mesquita

1. Espectroscopia de raio X. 2. Estrutura fixa de absorção de
raio X estendido. 3. Semicondutores dopados. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do
Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Renan Moraes Leite de Andrade

Caracterização estrutural de amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ utilizando
espectroscopia de absorção de raios X

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual
Paulista Júlio de Mesquita Filho, como requisito
parcial para obtenção do grau de Bacharel em
Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Alexandre Mesquita (orientador)

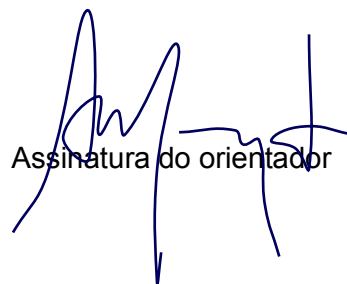
Prof. Dr. Edson Denis Leonel

Prof. Dr. Fabio Simões de Vicente

Rio Claro, 24 de fevereiro de 2021.



Assinatura do aluno



Assinatura do orientador

Agradecimentos

Inicialmente, meu agradecimento principal será destinado à minha esposa Caroline Florindo, não houve em minha vida alguém que me apoiou como ela no decorrer do curso de Física e em todos os momentos que foram necessários.

Agradeço também aos meus amigos professores que me ajudaram com palavras de incentivo.

Ao meu Professor e orientador Alexandre Mesquita, que me guiou durante pouco mais de dois anos sem faltar com todo o auxílio, explicação e paciência que eu lhe pedia, além, é claro, de toda a adaptação do ensino e trabalho por conta da pandemia atual.

Aos docentes e técnicos do Departamento de Física da Unesp de Rio Claro por suporte no decorrer da graduação.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelo suporte das medidas de espectroscopia de absorção de raios X.

Resumo

É de grande interesse da humanidade o aprimoramento da transferência de energia e informações, por isso pesquisadores em todo o globo dedicam seu tempo e conhecimento em estudos que possibilitem a otimização de tais fenômenos. Uma maneira de transportar energia e informação é por meios das propriedades binárias dos spins dos elétrons, a tal área de estudo dá-se o nome de spintrônica. Semicondutores magnéticos diluídos são compostos que tem alta possibilidade de atuarem como componentes capazes de sofrer manipulação controlada de suas propriedades magnéticas e, dentre todos os compostos com essas características encontram-se o óxido de zinco que pode ser dopado com metais de transição ou terras raras. Este trabalho tem como objetivo caracterizar exatamente tal composto, dopando-o com manganês em diferentes concentrações ($Zn_{1-x}Mn_xO$). Para as medidas experimentais foi utilizada a técnica de espectroscopia de absorção de raios X e a partir de softwares foram confrontados os dados teóricos com os dados experimentais. Foi percebido com os resultados que, ao analisar as incertezas, não ocorrem alterações nas mesmas quando os parâmetros estudados são a distância entre vizinhos (R) e o número de vizinhos (N) em função da concentração de manganês, tal fato dá-se pela proximidade dos valores dos raios iônicos do zinco para coordenação 4 (0,6 Å) e do manganês para a mesma coordenação (0,66 Å). Foi possível ver também que o valor de N para as últimas camadas de oxigênio para todas as concentrações, dentro da incerteza, tem valores próximos a 6,0, no entanto, teoricamente, o valor deveria ser 12, por conta disso percebem-se indícios de vacâncias nas estruturas causadas pela síntese do composto. Por fim, de tal pesquisa foi percebido que o composto corrobora fortemente com os resultados teóricos, sendo isso um indício de que pode ser um possível candidato para o uso da spintrônica.

Palavras-chave: Espectroscopia por absorção de raios X, Semicondutores magnéticos diluídos, Óxido de zinco, Spintrônica.

Abstract

It is of great interest to humanity to improve the transfer of energy and information; this is why researchers across the globe dedicate their time and knowledge to studies that enable the optimization of such phenomena. One way of transporting energy and information is by means of the binary properties of the electron spins, this area of study is called spintronics. Diluted magnetic semiconductors are compounds that have a high possibility of acting as components capable of undergoing controlled manipulation of their magnetic properties and, among all compounds with these characteristics are zinc oxides that can be doped with transition metals or rare earths. This work aims to characterize exactly that compound, doping it with manganese in different concentrations ($Zn_{1-x}Mn_xO$). For the experimental measurements, the X-ray absorption spectroscopy (XAS) technique was used and, using softwares, the theoretical data were compared with the experimental data. It was noticed with the results that, when analyzing the uncertainties, there are no changes in them when the parameters studied are the distance between neighbors (R) and the number of neighbors (N) as a function of manganese concentration, this is due to the proximity of the ionic values of zinc for coordination 4 (0.6 Å) and manganese for the same coordination (0.66 Å). It was also possible to see that the value of N for the last layers of all concentrations, within the uncertainty, has values close to 6.0, however, theoretically, the value should be 12, this shows that there are signs of vacancies in the structures caused by the synthesis of the compound. Finally, from such research it was noticed that the compound strongly corroborates the theoretical results, which is an indication that it may be a possible candidate for the use of spintronics.

Keywords: X ray absorption spectroscopy, Diluted magnetic semiconductors, Zinc oxide, Spintronics.

Sumário

1.	Introdução	7
2.	Revisão Bibliográfica	9
2.1	Semicondutores	9
2.2	Propriedades Magnéticas dos Materiais	10
2.3	A Spintrônica e Semicondutores Magnéticos Diluídos	12
2.4	Óxido de Zinco.....	13
2.5	Espectroscopia por Absorção de Raios X (XAS)	14
2.5.1	Região de XANES	16
2.5.2	Região de EXAFS	17
3.	Metodologia.....	20
3.1	Metodologia Utilizada na Preparação das Amostras	20
3.2	Análises das Amostras	20
3.3	Caracterização das Amostras	21
3.4	Fator de Qualidade (QF)	21
4.	Resultados e Discussões	23
4.1.	EXAFS da Borda K do Zinco	23
5.	Conclusão.....	31
6.	Referências Bibliográficas.....	32

1. Introdução

Ao que cabe à existência humana, a ciência e a tecnologia sempre foram meios necessários para o aprimoramento e desenvolvimento de soluções para as exigências sociais de cada época.

Na realidade atual, o transporte de dados e a otimização energética são grandes impulsionadores para o desenvolvimento tecnológico, desde os primeiros transistores até pequenos microprocessadores, particularmente nestes a forma de funcionamento se dá a partir do fluxo de cargas elétricas de um material semicondutor utilizando a aplicação de um campo elétrico. Estes tipos de dispositivos semicondutores eletrônicos, com o passar do tempo, sofreram rápida evolução no que diz respeito à diminuição de suas dimensões para construção de microchips à nanochips, tal melhoramento na miniaturização gerou possibilidades de exploração para uma nova classe de dispositivos envolvendo além da carga elétrica, a propriedade de spin do elétron, ou seja, propriedades eletrônicas de materiais que são dependentes do spin, sendo esta uma nova área do conhecimento de dispositivos denominada spintrônica, propriedade diretamente relacionada ao magnetismo (WOLF, *et al.*, 2001).

Para tal, um dos compostos de grande interesse são os materiais semicondutores, visto que suas características de condução podem ser facilmente alteradas com a adição de outros elementos em sua estrutura (UEDA, *et al.*, 2001).

Dentre os semicondutores de grande interesse em pesquisas está o óxido de zinco (ZnO), este, por sua vez, é um material promissor quando o interesse é obter semicondutores magnéticos diluídos (*SMD's*), pois tal material tem um comportamento ferromagnético acima da temperatura ambiente e, além disso, possibilidades de manipulações do spin, quando dopado com metais de transição e terras raras. Em consequência, o ZnO tornou-se um importante composto para o estudo da spintrônica, pois, ao adicionar materiais dopantes, como por exemplo, o manganês (Mn) podem surgir defeitos em sua estrutura capazes de aprisionar elétrons e, por consequência do momento magnético dos spins, assim alterar o momento magnético líquido do sistema. Por conta deste acúmulo de elétrons nessas regiões as propriedades magnéticas do material podem ser estudadas e alteradas (ALMEIDA. *et al.*, 2016 - ALMEIDA. *et al.*, 2021).

Assim, com intuito de colaborar com o desenvolvimento de componentes eletrônicos menores e mais robustos, este trabalho tem como objetivo analisar amostras de ZnO dopados com Mn em diferentes concentrações, onde serão realizadas comparações de simulações teóricas com os dados obtidos através da utilização espectroscopia por absorção de raios X para a borda K do zinco, pois a partir de tal técnica é possível encontrar e analisar vacâncias na estrutura do óxido de zinco. Para tal técnica será analisado o espectro *EXAFS*, neste é possível analisar oscilações no espectro que fornecem informações sobre a estrutura atômica do material, como o número de coordenação e as distâncias interatômicas que circundam o átomo absorvedor de modo a estimar a desordem local da estrutura (NEWVILLE, 2014).

2. Revisão Bibliográfica

Nesta seção serão analisadas as informações teóricas e experimentais, pertinentes ao trabalho, gerados por diversas bibliografias.

2.1 Semicondutores

Para que o entendimento sobre semicondutores seja claro é interessante, inicialmente, que seja definida a diferença entre condutores, semicondutores e isolantes elétricos. Condutores elétricos são materiais capazes de ter, em seu interior, movimento ordenado de elétrons livres, somente elétrons que tem energia maior que a energia de Fermi (E_f) são capazes de se libertarem e conseguem se movimentar no interior do condutor, Figura 1, gerando assim a corrente elétrica (CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2012).

A evolução tecnológica eletrônica é, em grande parte, consequência de estudos e desenvolvimento de materiais semicondutores. A maior qualidade dos materiais semicondutores é a possibilidade de controlar sua condutividade elétrica a partir da dopagem dos mesmos. Quando se trata de isolantes e semicondutores, a diferença está relacionada à largura da banda proibida, conforme Figura 1, semicondutores e isolantes têm uma separação entre a banda de valência e a banda de condução gerada por uma faixa de energia chamada de banda proibida ou *band gap* (E_g), o que diferencia isolantes de semicondutores está na largura de E_g (CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2012).

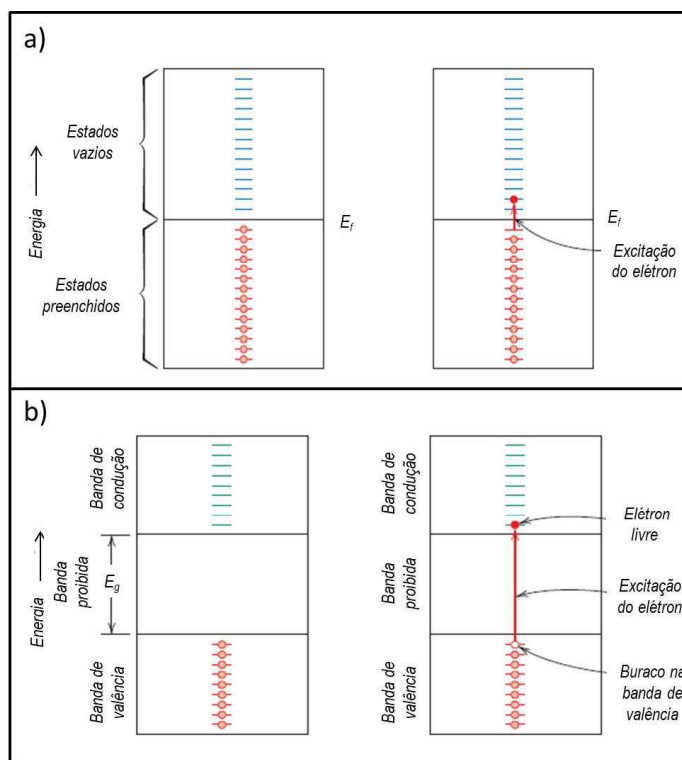


Figura 1 - Em (a) vemos os estados de ocupação eletrônica para um material condutor antes e depois de uma excitação eletrônica. Em (b) tem-se os estados de ocupação eletrônica para materiais isolantes e semicondutores antes e depois de uma excitação eletrônica. **Fonte:** CALLISTER JR; RETHWISCH, 2012. Adaptado

Assim, ao adicionar pequenas quantidades de impurezas, conhecidas como materiais dopantes, na estrutura do semicondutor surge a possibilidade de controlar, de forma precisa, os níveis energéticos no interior da banda proibida. Consequentemente, esses compostos são de extrema importância dentro da indústria eletrônica (JACOBUS, 2008).

2.2 Propriedades Magnéticas dos Materiais

De acordo com Callister Jr. e Rethwisch (2012), magnetismo é um fenômeno no qual materiais exercem forças atrativas ou repulsivas ou influencias em outros materiais. Tais fenômenos são conhecidos há milhares de anos, no entanto, o estudo profundo de seus fenômenos é dotado de alta complexidade e, somente recentemente, os cientistas aprimoraram suas pesquisas sobre o assunto.

Por conta da interação a nível atômico dos elementos e estruturas cristalinas dos materiais é que surgem várias formas de comportamentos magnéticos. Os átomos são dotados de momento magnético e este é consequência de duas fontes, o momento orbital ao redor do núcleo; como o elétron é uma carga em movimento, o mesmo pode ser considerado um pequeno circuito de corrente que gera um campo magnético pequeno e que possui um momento magnético. Pode-se considerar também que cada elétron esteja girando em torno de um eixo e a outra fonte do momento magnético surge daí e está direcionado ao longo do eixo de rotação, esse seria o momento angular magnético gerado pelo spin dos elétrons e seus sentidos podem ser para cima ou antiparalelo, para baixo, como visto na Figura 2. Sendo o momento magnético de um átomo a soma vetorial de todos os momentos angulares dos elétrons e, quando tal soma gera uma orientação de tal forma que ocorra um cancelamento mútuo, o átomo não apresenta momento magnético líquido, para materiais com essas características dá-se o nome de materiais diamagnéticos. Por outro lado, quando ocorre um cancelamento parcial dos momentos dos elétrons de modo a ocorrer alguma interação magnética do átomo e, conseqüentemente, do material surgem propriedades do material que são paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2012).

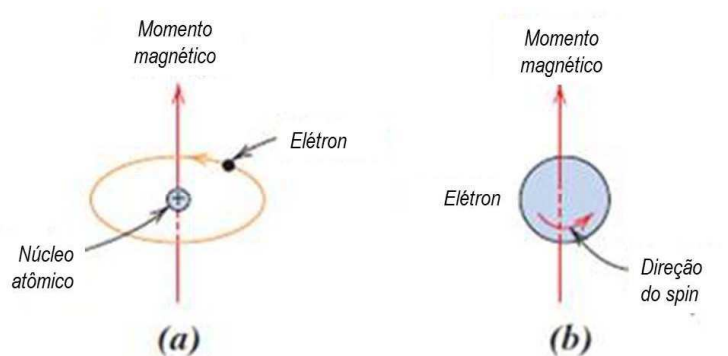


Figura 2 - Momento magnético orbital (a) e momento magnético de spin (b). **Fonte:** CALLISTER JR; RETHWISCH, 2012. Adaptado

Dentre tais propriedades o ferromagnetismo tem maior importância no escopo deste trabalho. Alguns materiais, mesmo não estando sujeitos a campos magnéticos externos, são dotados de um momento magnético espontâneo (KITTEL, 2006). Tal característica ocorre em metais de transição e algumas terras raras.

Os momentos magnéticos espontâneo dos materiais ferromagnéticos são consequência dos momentos magnéticos dos spins dos elétrons que não são cancelados e, observa-se, também influência do momento orbital, mas esta é pequena quando comparada a influência dos spins. Outro fenômeno recorrente em um material ferromagnético é o alinhamento mútuo dos momentos magnéticos de spins resultantes de átomos adjacentes (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2012).

2.3 A Spintrônica e Semicondutores Magnéticos Diluídos

A spintrônica tem como objeto de estudo o spin do elétron como responsável em armazenar e transportar informação. A forma que se utiliza para realizar tais efeitos, atualmente, é a partir do movimento ordenado dos elétrons em condutores, no entanto, nesta situação têm-se spins com direções aleatórias. A partir da característica binária dos spins (*up* e *down*) aspira-se a manipulação, armazenamento e transferência de informações (WOLF *et al.* 2001).

Assim, para que haja efetiva atuação da spintrônica é necessária a produção de materiais em que coexistam propriedades semicondutoras e ferromagnéticas para que, simultaneamente, seja possível manipular o spin e a carga dos elétrons, por conta disso cientistas têm produzido Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD's) (SILVA R. 2008).

Os SMD's tem uma parte de seus cátions de semicondutores convencionais substituídos por íons de metal de transição. É possível que tais íons, em sua estrutura eletrônica, possuam orbitais *d* semipreenchido e os spins dos elétrons desemparelhados nestes orbitais, na matriz semicondutora, podem sofrer uma interação entre si que gera um comportamento ferromagnético à temperatura ambiente. Em suma, a substituição do cátion pode gerar pólarons, vacâncias na estrutura do composto que serviriam como aprisionadoras de elétrons. Por conta do acúmulo de elétrons aprisionados nestes espaços surgem as influências magnéticas geradas pelos

spins dos mesmos (ALMEIDA, *et al.*, 2016). Por conta disto o grande interesse na utilização desses materiais na spintrônica. (OHNO 1998).

Pesquisas anteriores demonstraram características ferromagnéticas em arseneto de gálio (*GaAs*) dopado com 5% de *Mn*. No entanto tal característica se dava com uma temperatura de curie (T_{curie} , temperatura na qual o sistema deixa de ser ferromagnético e passa a ser paramagnético) baixa ($T_{curie} = 100\text{ K}$) (OHNO 1996).

A partir das pesquisas de Dietl *et al.* (Dietl *et al.* 2001), o óxido de zinco ganhou proeminência como um SMD, dele foi possível observar, em estudos teóricos, que ao dopar o óxido de zinco com metais de transição o mesmo manter-se-ia com características ferromagnéticas com T_{curie} acima da temperatura ambiente. Em consequência, diversas pesquisas experimentais geraram resultados de SMD's de óxidos de zinco dopados com metais de transição (UEDA *et al.* 2001).

2.4 Óxido de Zinco

O óxido de zinco (*ZnO*) é um material semicondutor inorgânico com aplicações que vão desde produção de eletrônicos, células solares, uso na indústria médica e outras. Tem um *band gap* entre 3,2 eV e 3,4 eV e pode ser produzido facilmente a partir de várias técnicas (AHN *et al.*, 2006). Além disso, pode ser obtido em larga escala a partir da utilização de várias bases e por meio de vários métodos de deposição (SAMBRANO *et al.* 2010).

Somado as propriedades eletrônicas do óxido de zinco, há uma grande importância e interesse nos estudos das características mecânicas do material (SAMBRANO *et al.* 2010).

Apresenta uma estrutura cristalina hexagonal, chamada wurtzita, sendo a mais estável a temperatura e pressão ambiente. Sua estrutura hexagonal (célula unitária) está constituída de uma forma que o átomo de zinco está no centro de um tetraedro, distorcido, coordenado ligado a quatro átomos de oxigênio, como se pode ver na Figura 3. (SAMBRANO *et al.* 2010).

A partir de pesquisas, foi percebido que ao dopar o *ZnO* utilizando metais de transição era possível, variando a concentração da impureza, alterar os defeitos estruturais do material cristalino e, assim, alterar suas propriedades elétricas e

magnéticas, um dos metais de transição de estudo foi o manganês (UEDA *et al.*, 2001) que será a impureza utilizada no óxido de zinco para as análises deste trabalho.

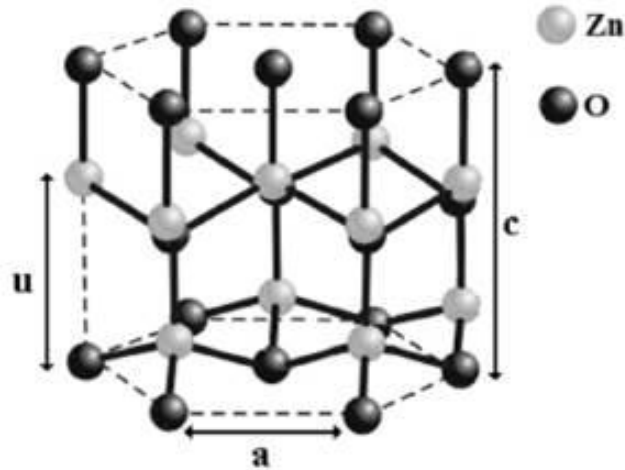


Figura 3 - Célula unitária da wurtzita. **Fonte:** SAMBRANO et al. 2010 Adaptado

2.5 Espectroscopia por Absorção de Raios X (XAS)

O método de XAS, sigla para *X-Ray Absorption Spectroscopy*, tem como objetivo gerar, no átomo absorvedor, uma excitação dos elétrons dos níveis mais próximos do núcleo (camandas *K* e *L*) a partir da absorção de raios X. Através do efeito fotoelétrico ocorre a absorção do fóton, gerado através da luz síncroton, que incide no átomo absorvedor e gera elétrons altamente energéticos, onde os mesmos são essenciais para a obtenção de espectros pouco ruidosos.

Quando um material é atravessado por um feixe de fótons de raios X, ocorre a diminuição da intensidade do raio que tem intensidade I_0 . Tal diminuição se dá de acordo com as características de absorção do material que é irradiado. Tendo um material irradiado de comprimento dt a diminuição da intensidade é $dI = -\mu(E)Idt$. Se integrarmos a equação sobre a espessura total, teremos a lei de Beer-Lambert,

$$I = I_0 e^{-\mu(E)t} \quad (1)$$

Sendo I a intensidade do feixe transmitido, representado na Figura 4 (Newville, 2014).

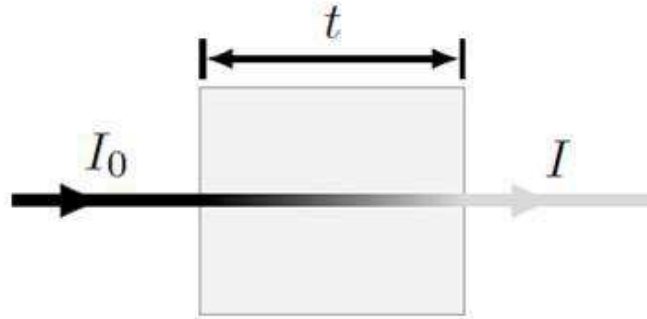


Figura 4 – Feixe monocromático de raio X de intensidade I_0 passa pela amostra de espessura t e I é o feixe transmitido. **Fonte:** (Newville, 2014) Adaptado.

Na prática, o XAS mede o coeficiente de absorção dos raios X, denotado como $\mu(E)$.

Para calcularmos μ usamos da seguinte relação,

$$\mu = \frac{\rho Z^4}{AE^3} \quad (2)$$

Sendo ρ a densidade da amostra, Z o número atômico, A o número de massa atômica e E a energia da radiação que incide no material. Da equação 1 é possível escrever o coeficiente de absorção em função da energia,

$$\mu(E)t = \ln \frac{I}{I_0} \quad (3)$$

Quando o átomo absorvedor possuir estados localizados não ocupados ou parcialmente desocupados é possível que o este sofra transições eletrônicas por conta da energia incidente não ser superior a energia de ligação, a esta faixa de absorção dá-se o nome de região de pré-borda. Quando a energia incidente é suficientemente alta

para retirar os elétrons dos níveis mais internos a absorção não mais decresce com o aumento de energia, mas aumenta radicalmente. Para tal aumento denomina-se borda de absorção.

Posterior ao momento em que o elétron se desprende do átomo absorvedor, região da borda de absorção, começa a ocorrer oscilações no coeficiente de absorção $\mu(E)$, como visto na Figura 4. A explicação de tais oscilações diz que são resultados da interferência entre a função de onda do fotoelétron e o retro espalhamento dessa função de onda pelos átomos vizinhos ao átomo absorvedor (RIBEIRO *et al.*, 2018).

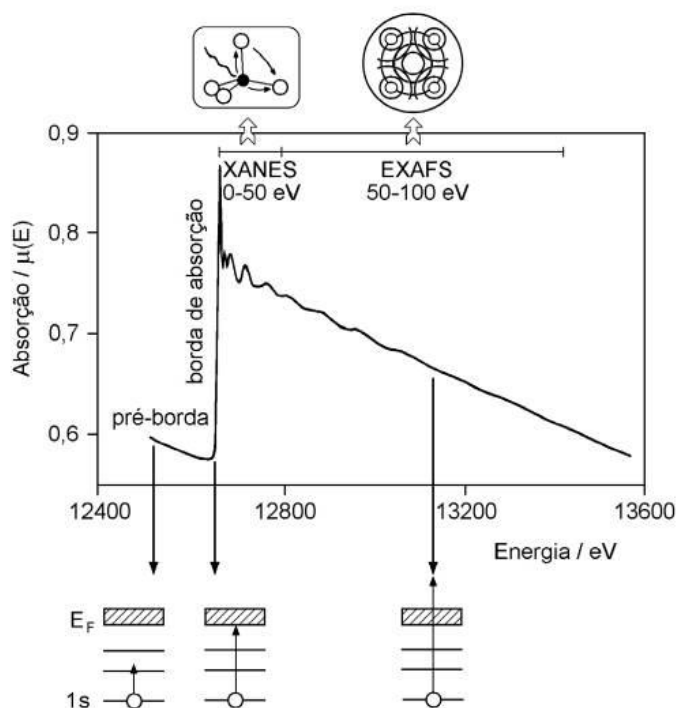


Figura 5 - Espectro de absorção de raios-X da borda K do selênio e diagrama que representa as transições em cada etapa. **Fonte:** (RIBEIRO *et al.*, 2018) Adaptado.

2.5.1 Região de XANES

A sigla *XANES* se refere a *X-ray absorption near edge structure* sendo que a faixa de energia é compreendida até 50 eV acima da borda de absorção (RIBEIRO *et al.*, 2018).

Na região próxima a borda, o fotoelétron tem baixa energia cinética dando a ele um longo caminho livre médio, tal efeito torna a região de *XANES* sensível à interações de absorvimento e espalhamento de longas distância, isso faz com que as simulações de *XANES* se tornam complicadas. No entanto, a sensibilidade para múltiplos espalhamentos pode ser uma vantagem quando o objetivo é adquirir informações sobre a estrutura tridimensional do espectro de *XANES*. Existem três utilizações para o Espectro de *XANES*: determinar o estado de oxidação, deduzir a estrutura tridimensional e também uma prova da estrutura eletrônica (Newville, 2014).

2.5.2 Região de *EXAFS*

A região do espectro *EXAFS*, sigla para *extended X-ray absorption fine structure*, quando analisada no espectro de absorção de energia, compreende a faixa de 50 eV a 1000 eV. Nessa região observam-se oscilações mais suaves. Para a análise do *EXAFS* é considerado o envolvimento de dois átomos, o absorvedor e o espalhador, em linhas simples, após o elétron ser retirado da camada mais próxima do núcleo do átomo absorvedor, ele sofrerá uma interação com um átomo vizinho (espalhador) e retornará ao átomo absorvedor, a esse fenômeno dá-se o nome de difusão simples. No entanto, em alguns momentos, ocorre a interação do elétron que saiu do átomo absorvedor com mais de um átomo da estrutura, para tal interação denomina-se difusão múltipla, esta interação não é interessante para o estudo da estrutura molecular, mas deve ser considerada. A região do espectro de *EXAFS*, no regime de difusão simples, denota informações puramente geométricas, a extração de suas informações é mais simples que do espectro de *XANES* (RIBEIRO *et al.*, 2018).

A função *EXAFS* é definida como:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0 E_0} \quad (4)$$

Acima, a função *EXAFS* χ está escrita em função da energia. Há também a possibilidade de escrevê-la em função do vetor de onda k . A partir da dualidade onda partícula, temos:

$$k = \sqrt{\frac{2m(E-E_0)}{\hbar^2}} \quad (5)$$

Assim,

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i S_0^2 f_i(k) e^{-2k^2 \sigma_i^2} e^{\frac{-2R_i}{\lambda(k)}}}{k R_i^2} \text{sen}[2k R_i + \delta_i(k)] \quad (6)$$

Da função *EXAFS* em função do vetor de onda k , N_i é número de átomos vizinhos, S_0^2 é a amplitude do sinal *EXAFS*, $f_i(k)$ a amplitude de espalhamento efetivo, R_i é dado por $R_i = R_0 + \Delta R$ e é a distância do átomo vizinho, $\lambda(k)$ é o caminho livre médio do fotoelétron, δ_i o fator de fase do elétron e σ^2 é chamado de fator de Debye-Waller e é caracterizado como fator de desordem térmica e estrutural, atua com um ajuste do desvio médio quadrático da posição esperada do átomo espalhador, tal fator sofre um aumento quando há um aumento da temperatura e é definido por:

$$\sigma^2 = \sigma_{\text{desordem térmica}}^2 + \sigma_{\text{desordem estrutural}}^2 \quad (7)$$

Da expressão de $\chi(k)$ é possível distinguir parâmetros estruturais, representados por N_i , R_i e σ_i , para tais parâmetros os ajustes podem ser feitos a partir da utilização de softwares. Têm-se também parâmetros atômicos, λ , $f_i(k)$ e δ .

Para que seja possível normalizar o espectro é necessário que a região da pré-borda seja subtraída do espectro, além disso, é necessário escolher um valor de E_0 como ponto de inflexão da curva.

É observado que a função *EXAFS* acima está nos espaços do vetor de onda k e que, também, é um somatório de funções seno de diferentes frequências. Sendo assim, com o intuito de gerar uma função contínua e de alterar a dependência da função para a distância entre os átomos vizinhos (R), é aplicada a transformada de Fourier (TR),

$$TR(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} w(k) k^n \chi(k) e^{i2kR} dk \quad (8)$$

Na transformada de Fourier $w(k)$ é o intervalo de k que sofrerá a transformação. É possível distinguir duas funções a partir da transformada de Fourier, uma diz respeito à distância entre o átomo absorvedor e o átomo espalhador, onde temos a análise da parte imaginária. Além disso, é possível estudar os números de vizinhos e distorções utilizando os dados da parte real. Para que se possam analisar regiões de maior interesse faz-se uso da transformada de Fourier inversa, retornando a dependência função *EXAFS* para o vetor de onda, mas somente para a região filtrada (NEWVILLE, 2014). Na intenção de amplificar as regiões de maior espalhamento em volta do átomo absorvedor os valores da função *EXAFS* e da transformada de Fourier são multiplicados por um fator K^3 . Nas análises deste trabalho será utilizado somente o espectro *EXAFS* das amostras.

3. Metodologia

Nesta seção serão discutidos os métodos aplicados para a estruturação e desenvolvimento das amostras e análises deste trabalho.

3.1 Metodologia Utilizada na Preparação das Amostras

As amostras analisadas foram sintetizadas (ALMEIDA *et al.*, 2021) em colaboração pelo professor Dr. Hugo Bonette de Carvalho, da Universidade Federal de Alfenas (Unifal-MG). Estas amostras foram preparadas pelo método convencional de reação de estado sólido, considerando a razão atômica (x) entre o número de átomos de Mn (N_{Mn}) e o número total de cátions das amostras ($N_{Mn} + N_{Zn}$), $x = N_{Mn} / (N_{Mn} + N_{Zn})$. Foram utilizadas ZnO de procedência Alfa Aesar 99,999% de pureza e MnO de procedência Alfa Aesar 99,99% de pureza. Todas as amostras foram preparadas seguindo as relações estequiométricas mostradas na Tabela 1. As amostras foram sintetizadas em temperatura de 1400 °C, numa atmosfera inerte.

Tabela 1. Estequiometria utilizada na produção das amostras, porcentagens de manganês e forma que é denotado no trabalho.

Estequiometria	Porcentagem de Mn	Denotado no trabalho
$Zn_{0,98}Mn_{0,02}O$	2%	ZnMnO (2%)
$Zn_{0,96}Mn_{0,04}O$	4%	ZnMnO (4%)
$Zn_{0,94}Mn_{0,06}O$	6%	ZnMnO (6%)
$Zn_{0,92}Mn_{0,08}O$	8%	ZnMnO (8%)
$Zn_{0,90}Mn_{0,10}O$	10%	ZnMnO (10%)

3.2 Análises das Amostras

Todos os resultados experimentais das amostras foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A técnica de absorção de raios X, a qual foi aplicada nas amostras, foram efetuadas na linha XAFS2, que atua na faixa de 3,5 keV a 17 keV

(LINHAS DE LUZ – LNLS. Acessado em 10/02/2021), atualmente esta linha encontra-se desativada devido a mudança para o novo laboratório Sirius. As medidas foram feitas na borda K do zinco, utilizando as energias de 9659 eV, no modo de transmissão.

3.3 Caracterização das Amostras

As caracterizações das amostras foram feitas, inicialmente, utilizando-se o software *Cherokee*, nele, é possível ler os dados obtidos, determinar a região de pré borda e E_0 . Em seguida, calculou-se a função EXAFS e a transformada inversa de Fourier, aplicou-se os filtros nas regiões de maior importância do espectro e os *glitches* ocorridos por conta das imperfeições do monocromador foram corrigidos. Tal programa foi obtido pelo pacote MAX (*Multiplatform Applications for XAFS*) produzido pelo *Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, CNRS* (MICHALOWICZ *et al.*, 2009).

Para se comparar modelos teóricos dos átomos de zinco foi utilizado o software *Crystallfrev*. Assim, foi possível gerar modelos teóricos do óxido de zinco, estes, por sua vez, são calculados pelo software *FEFF9* (REHR *et al.*, 2010).

Para comparar os dados dos espectros teóricos com os experimentais, foi utilizado o software *Roundmidnight* (MICHALOWICZ *et al.*, 2009), nele, a partir da transformada inversa de Fourier, é possível realizar a separação da contribuição de cada átomo. No mesmo programa é possível ajustar os parâmetros N , σ^2 , R e E_0 . Ao final, para explicitar a condição dos ajustes foi calculado o fator de qualidade (QF).

3.4 Fator de Qualidade (QF)

Para que fosse possível adequar a disparidade entre resultado experimental e resultado teórico foi utilizado o fator de qualidade que é regido pela seguinte relação,

$$QF = \frac{\Delta x^2}{v} \quad (8)$$

Sendo $\Delta\chi^2 = \sum_i \frac{[X_i(exp.) - X_i(teor.)]^2}{\varepsilon_i^2}$, a razão do somatório da variação dos pontos experimentais com os pontos teóricos pelo erro experimental. $\nu = N_{ind.} - N_{param.}$ é chamado de graus de liberdade do ajuste (*fit*), sendo que $N_{ind.}$ é o número de pontos independentes e $N_{param.}$ é o número de parâmetros ajustados (*fitados*).

Somente levando em consideração o menor valor obtido, posteriormente a todas as etapas de ajuste (*fitting*) da amostra, o fator de qualidade (*QF*) será considerado. Cabe aqui salientar que um valor aceitável do fator de qualidade deve ser abaixo de 5,0 e quanto menor este valor mais apurados são os resultados.

4. Resultados e Discussões

Nesta seção serão apresentados os resultados e as discussões da região do espectro *EXAFS* da borda *K* do zinco das estruturas de óxido de zinco dopado com manganês, de acordo com a Tabela 1.

4.1. EXAFS da Borda K do Zinco

A partir modelo teórico que foi produzido pelo software *FEFF9*, foram realizadas as comparações dos espectros *EXAFS* que foram obtidos, experimentalmente, para a borda *K* do zinco. Abaixo, são observados os espectros obtidos experimentalmente, utilizando a transformada inversa de Fourier, comparados com o espectro ajustado nos parâmetros N , σ^2 , R e E_0 nas amostras *ZnMnO* (2%), *ZnMnO* (4%), *ZnMnO* (6%), *ZnMnO* (8%) e *ZnMnO* (10%) de manganês na estrutura do óxido de zinco.

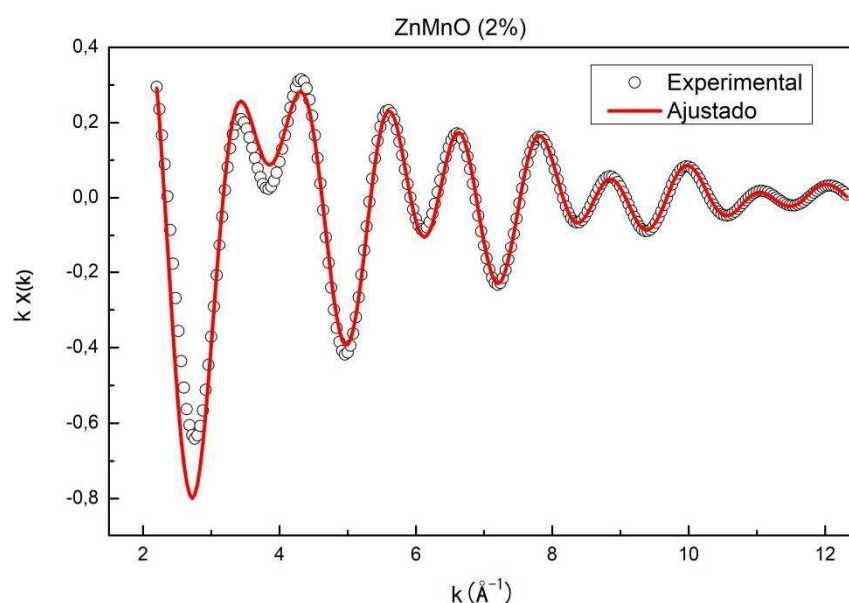


Figura 6 – Espectro experimental e espectro ajustado obtidos a partir da transformada inversa de Fourier para a amostra *ZnMnO* (2%)

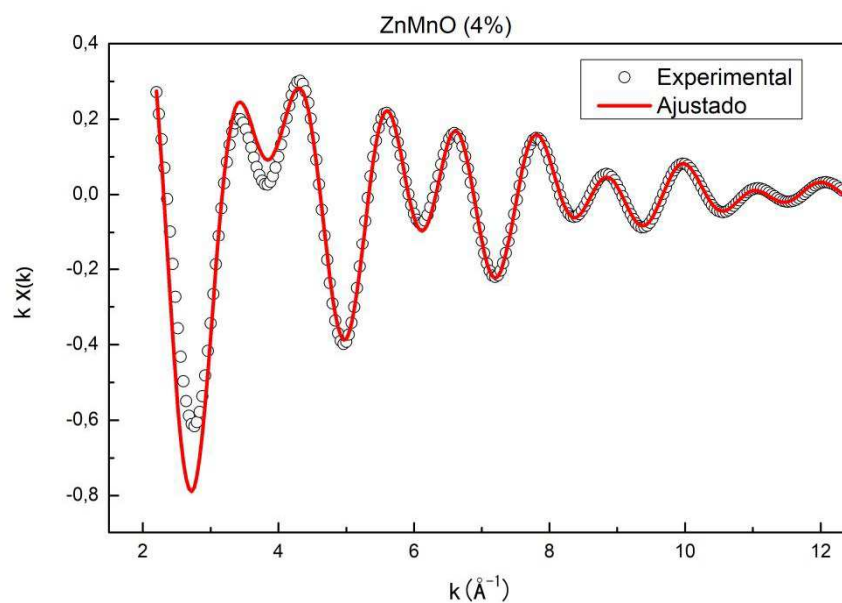


Figura 7 - Espectro experimental e espectro ajustado obtidos a partir da transformada inversa de Fourier para a amostra *ZnMnO* (4%)

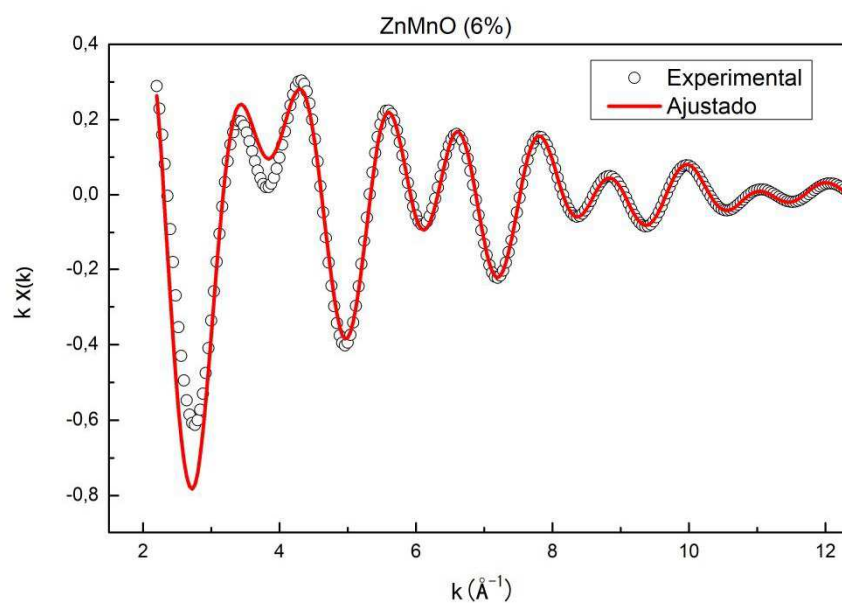


Figura 8 - Espectro experimental e espectro ajustado obtidos a partir da transformada inversa de Fourier para a amostra *ZnMnO* (6%)

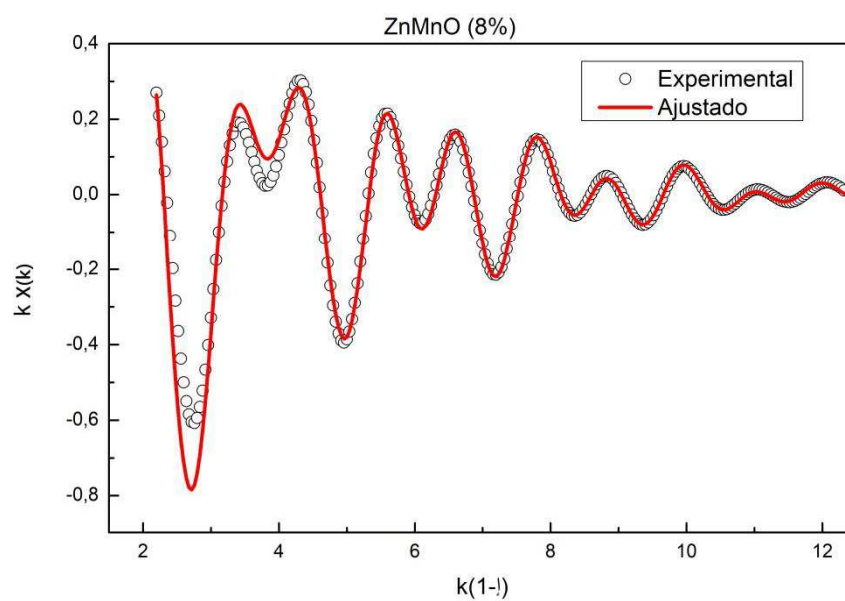


Figura 9 - Espectro experimental e espectro ajustado obtidos a partir da transformada inversa de Fourier para a amostra *ZnMnO* (8%)

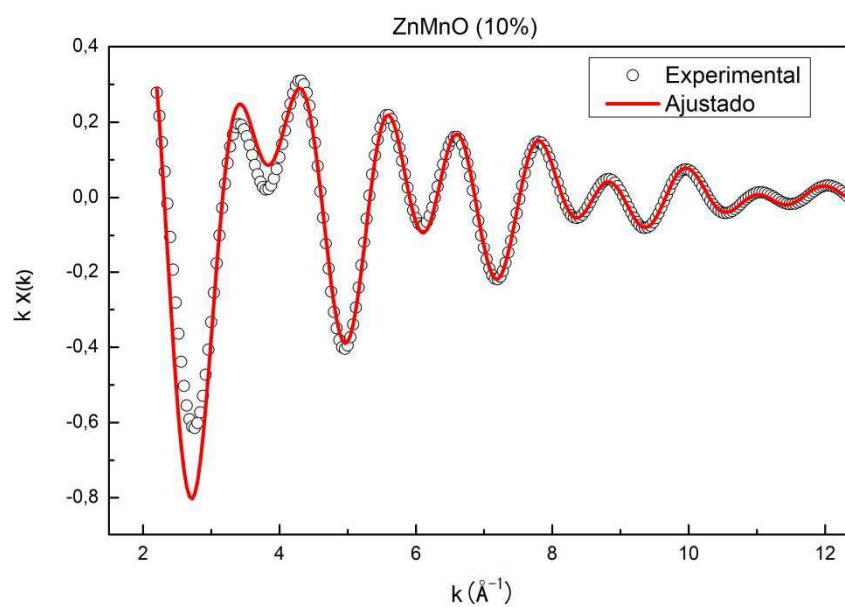


Figura 10 - Espectro experimental e espectro ajustado obtidos a partir da transformada inversa de Fourier para a amostra *ZnMnO* (10%)

Analisando os gráficos acima é possível observar que há uma ótima concordância entre os resultados experimentais e os ajustados tal coerência também pode ser confirmada utilizando o fator de qualidade calculado, na Tabela 2. Na mesma, foi feita a separação pela concentração de manganês na amostra, nas quatro camadas que os ajustes foram realizados, relativos aos 2 primeiros picos da transformada de Fourier.

É possível observar também, nas Figuras 11, 12, 13, 14 e 15 denotam o módulo da parte real das transformadas de Fourier com os resultados reais e ajustados para as amostras $ZnMnO$ (2%), $ZnMnO$ (4%), $ZnMnO$ (6%), $ZnMnO$ (8%) e $ZnMnO$ (10%). Como pode ser visto nas figuras, elucida-se mais uma vez a coerência entre os dados experimentais e teóricos dos dois primeiros picos da transformada de Fourier. O primeiro pico diz respeito ao processo de difusão simples do elétron do átomo absorvedor (Zn) e a primeira camada dotada de átomos de oxigênio como é possível ver na Tabela 2. Já o segundo pico expressa processos de difusão simples do tipo $Zn - Zn$ e $Zn - O$ (ver Tabela 2) e também processos de difusão múltipla como $Zn - O - O$, $Zn - O - Zn$, $Zn - Zn - O$, $Zn - O - Zn - O$ e etc.

Ao verificar a Tabela 2 entende-se que, ao analisar as incertezas, não ocorrem alterações nas mesmas quando os parâmetros estudados são a distância entre vizinhos (R) e o número de vizinhos (N) em função da concentração de manganês, tal resultado pode ser explicado pelos valores próximos do raio iônico do zinco para coordenação 4, com o valor de $0,6 \text{ \AA}$, e o raio iônico do manganês para coordenação 4, que é $0,66 \text{ \AA}$. Vê-se também que o valor do número de vizinhos para a última camada para todas as concentrações, dentro da incerteza, é próximo de 6,0. No entanto, resultados teóricos mostram que deveria ser 12,0, essa diferença ocorre por conta de vacâncias (defeitos) estruturais geradas no processo de síntese do composto, vale ressaltar que a alteração da concentração de manganês não influencia na alteração do valor do número de vizinhos para a última camada.

Tabela 2 – Resultados de N , σ^2 , R , E_0 e QF obtidos com os ajustes em função da dopagem com Mn

Amostra	camada	N	$\sigma^2 \cdot 10^{-2} (\text{\AA}^2)$	$R (\text{\AA})$	$\Delta E_0 (\text{eV})$	QF
<i>ZnMnO</i> (2%)	Zn-O _I	$4,0 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,1$	$1,971 \pm 0,007$	$1,4 \pm 0,7$	0,24
	Zn-Zn _I	$6,4 \pm 0,4$	$0,49 \pm 0,04$	$3,204 \pm 0,002$		
	Zn-Zn _{II}	$6,5 \pm 0,7$	$0,49 \pm 0,04$	$3,312 \pm 0,002$		
	Zn-O _{II}	$6,5 \pm 1,0$	$0,3 \pm 0,1$	$3,779 \pm 0,009$		
<i>ZnMnO</i> (4%)	Zn-O _I	$3,6 \pm 0,4$	$0,3 \pm 0,1$	$1,975 \pm 0,008$	$2,7 \pm 0,8$	0,25
	Zn-Zn _I	$6,4 \pm 0,3$	$0,48 \pm 0,03$	$3,207 \pm 0,002$		
	Zn-Zn _{II}	$6,1 \pm 0,5$	$0,48 \pm 0,03$	$3,319 \pm 0,002$		
	Zn-O _{II}	$5,8 \pm 0,9$	$0,3 \pm 0,1$	$3,79 \pm 0,01$		
<i>ZnMnO</i> (6%)	Zn-O _I	$3,6 \pm 0,4$	$0,3 \pm 0,1$	$1,975 \pm 0,008$	$2,5 \pm 0,7$	0,25
	Zn-Zn _I	$6,5 \pm 0,4$	$0,48 \pm 0,03$	$3,204 \pm 0,002$		
	Zn-Zn _{II}	$6,0 \pm 0,4$	$0,48 \pm 0,03$	$3,312 \pm 0,002$		
	Zn-O _{II}	$6,0 \pm 1,0$	$0,3 \pm 0,1$	$3,779 \pm 0,009$		
<i>ZnMnO</i> (8%)	Zn-O _I	$3,5 \pm 0,4$	$0,3 \pm 0,1$	$1,976 \pm 0,008$	$2,6 \pm 0,8$	0,25
	Zn-Zn _I	$6,5 \pm 0,3$	$0,47 \pm 0,03$	$3,213 \pm 0,002$		
	Zn-Zn _{II}	$5,9 \pm 0,3$	$0,47 \pm 0,03$	$3,327 \pm 0,002$		
	Zn-O _{II}	$5,7 \pm 0,9$	$0,3 \pm 0,1$	$3,79 \pm 0,01$		
<i>ZnMnO</i> (10%)	Zn-O _I	$3,6 \pm 0,4$	$0,3 \pm 0,1$	$1,977 \pm 0,008$	$2,7 \pm 0,8$	0,25
	Zn-Zn _I	$6,4 \pm 0,3$	$0,49 \pm 0,03$	$3,204 \pm 0,002$		
	Zn-Zn _{II}	$6,3 \pm 0,3$	$0,49 \pm 0,03$	$3,312 \pm 0,002$		
	Zn-O _{II}	$6,1 \pm 0,9$	$0,3 \pm 0,1$	$3,779 \pm 0,009$		

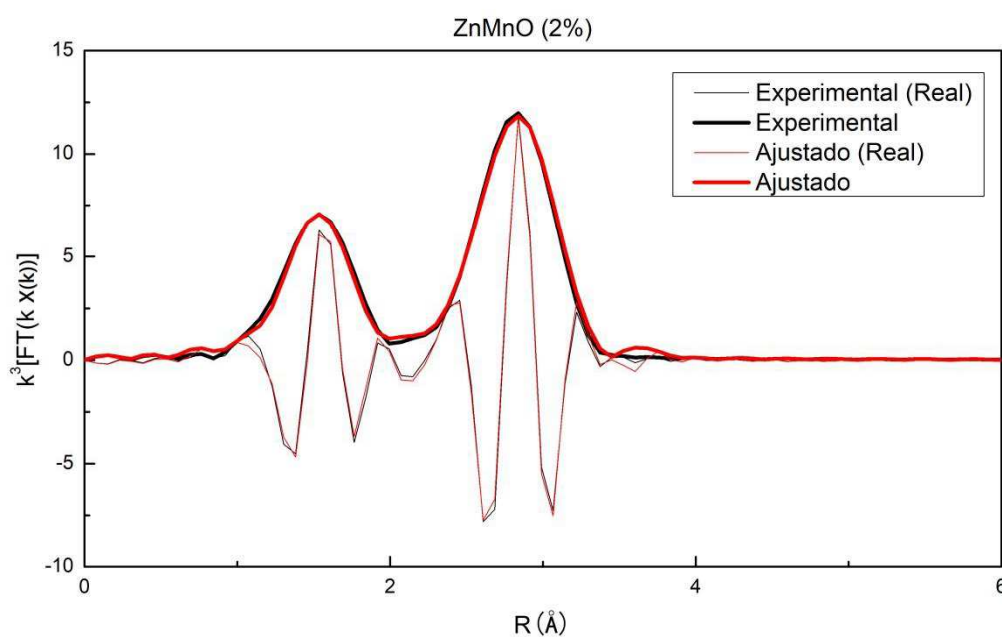


Figura 11 – Módulo da parte real das transformadas de Fourier com os resultados reais e ajustados, para a amostra *ZnMnO* (2%).

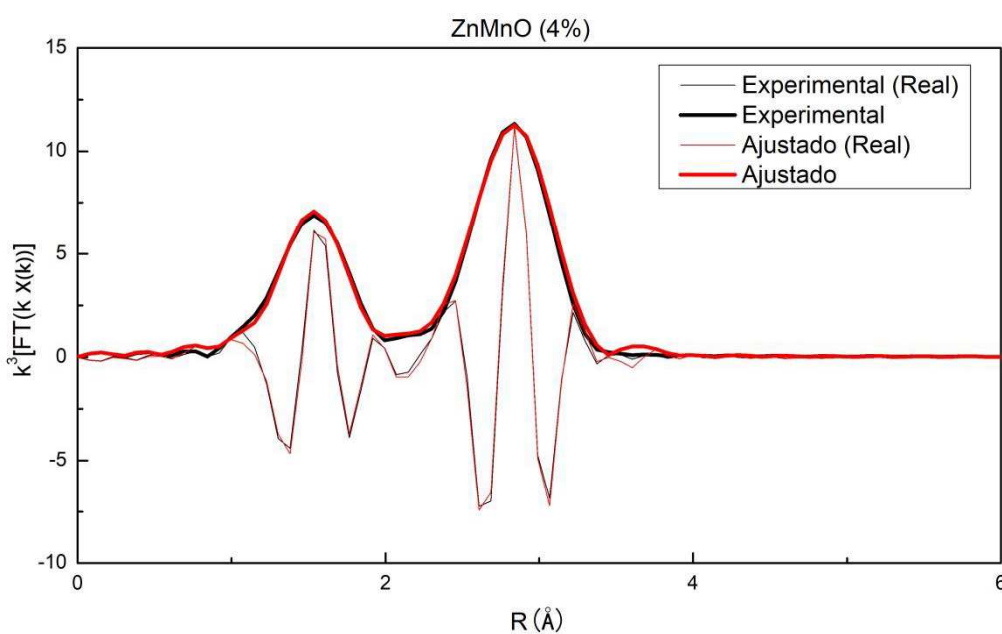


Figura 12 - Módulo da parte real das transformadas de Fourier com os resultados reais e ajustados, para a amostra *ZnMnO* (4%).

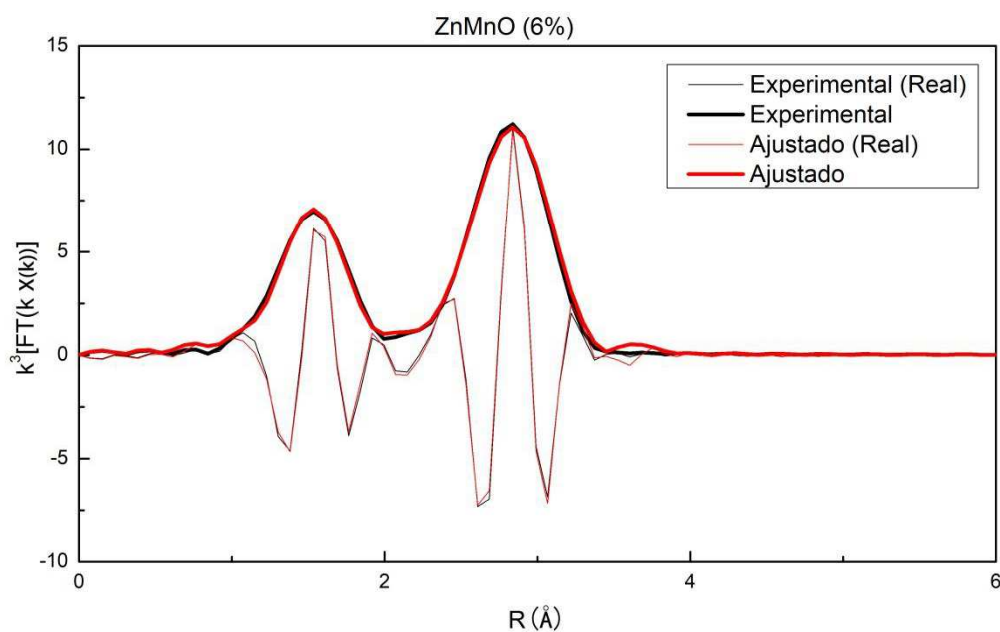


Figura 13 - Módulo da parte real das transformadas de Fourier com os resultados reais e ajustados, para a amostra *ZnMnO* (6%).

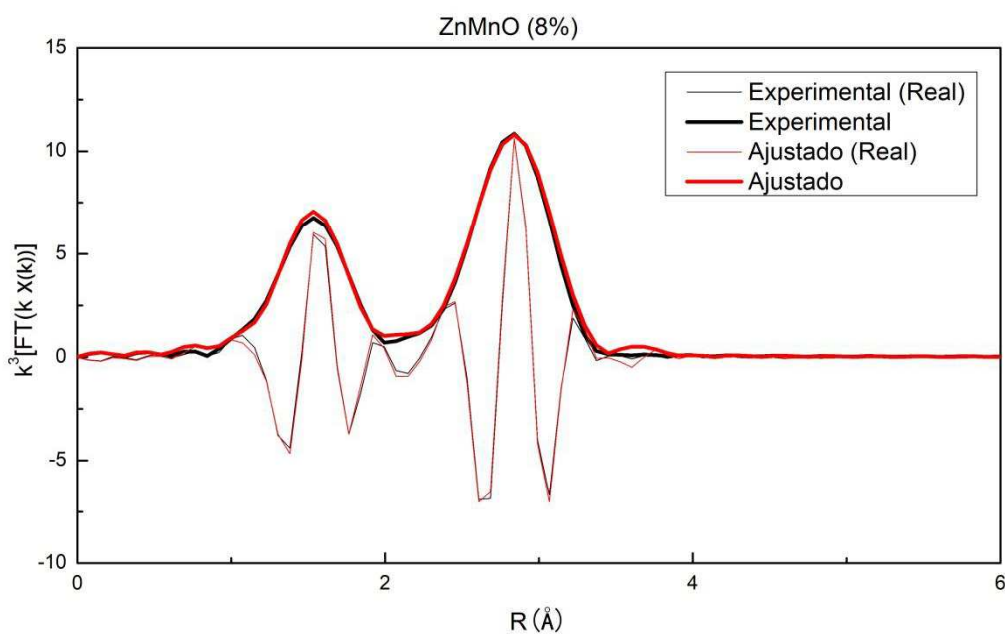


Figura 14 - Módulo da parte real das transformadas de Fourier com os resultados reais e ajustados, para a amostra *ZnMnO* (8%).

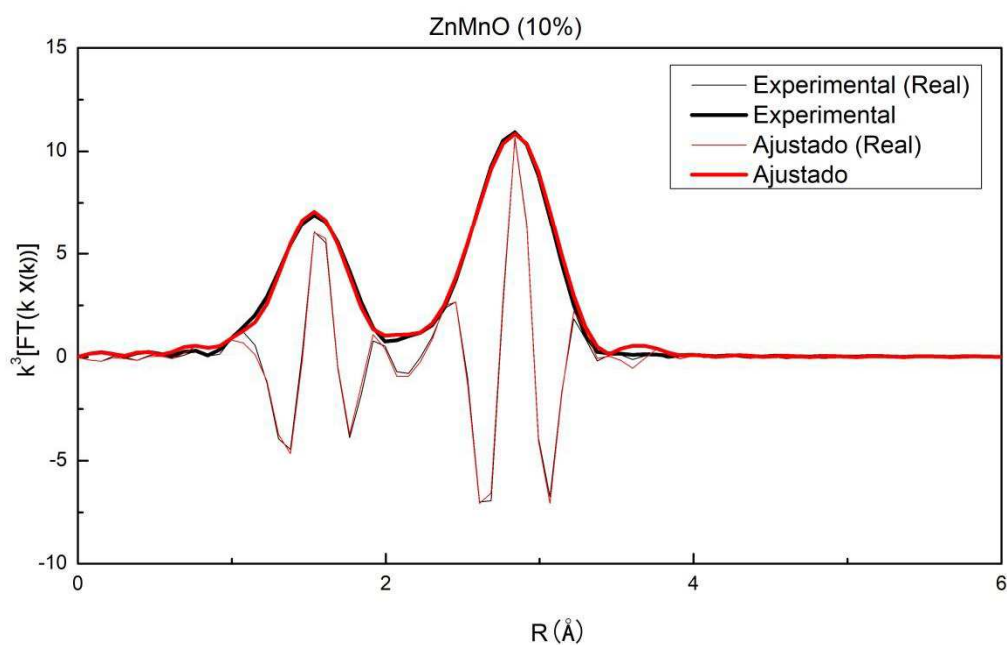


Figura 15 - Módulo da parte real das transformadas de Fourier com os resultados reais e ajustados, para a amostra *ZnMnO* (10%).

Não há alterações significativas nas transformadas de Fourier conforme a concentração de manganês é variada.

5. Conclusão

Vale lembrar aqui que o intuito deste trabalho é analisar amostras do composto óxido de zinco (ZnO) dopadas com manganês (Mn) em diferentes concentrações, pois tal composto tem características semicondutoras que podem ser alteradas com a adição de materiais específicos, como metais de transição e terras raras. No entanto, além da influencia em suas características de condução, a dopagem pode gerar alterações em suas características magnéticas e isto faz com que esse composto seja um importante candidato à utilização do mecanismo da spintrônica.

Para que fosse possível analisar essas características no óxido de zinco em função da concentração de manganês foi feito o uso de softwares que simulavam resultados teóricos (*FEFF9*) para o composto e outros que comparavam os resultados obtidos experimentalmente com os resultados teóricos (*Cherokee* e *Roundmidnight*). A obtenção dos dados experimentais foi feita a partir da técnica de espectroscopia por absorção de raios X e dotados de todos os conceitos teóricos e analíticos foi possível realizar a caracterização das amostras.

Foi aferido que, dentro das incertezas, os resultados experimentais são fortemente condizentes com os resultados teóricos. Ao analisar a coerência dos gráficos, tanto da transformada inversa de Fourier para o espectro *EXAFS* quanto da transformada de Fourier, a coerência dos dados da Tabela 2, onde podemos observar as proximidades dos raios iônicos do zinco e manganês para coordenação 4 e, além disso, um bom valor do fator de qualidade, abaixo de 5, mostrou que o composto é um objeto de grande interesse no estudo da produção de equipamentos capazes de transportar energia e dados a partir dos spins dos elétrons.

Posteriormente estudos do espectro de *XANES* da borda *K* do zinco, análises da borda *K* do manganês e de suas propriedades magnéticas, revelariam mais informações importantes para o desenvolvimento tecnológico e aprimoramento do composto.

6. Referências Bibliográficas

AHN, G.Y.; PARK, S.I.; KIM, S.J.; KIM, C.S.; Ferromagnetic properties of Fe-substituted ZnO-based magnetic semiconductor. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* n°304, p498-500, 2006.

ALMEIDA, V. M.; MESQUITA, A.; ZEVALLOS. A. O.; MAMANI, N. C.; NEVES, P. P.; GRATENS, X.; CHITTA, V. A.; FERRAZ, W. B.; DORIGUETTO, A. C.; SABIONI, A. C. S.; CARVALHO, H. B.: Room ferromagnetism promoted by defects at zinc sites in Mn-doped ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 665, 406-414, 2016

ALMEIDA LAGE, V. M.; DA SILVA, R. T.; MESQUITA, A.; DE GODOY, M. P. F. GRATENS X.; CHITTA V. A.; DE CARVALHO H. B. Effects of Reducing Heat Treatment on the Structural and the Magnetic Properties of MnO:ZnO Ceramics. 2021

CALLISTER JUNIOR, William D.; RETHWISCH, David G.. *Fundamentals of Materials Science and Engineering an Integrated Approach: an integrated approach*. 4. ed. Danvers: John Wiley & Sons, Inc., 2012.

DIETL, T.; OHNO, H.; MATSUKURA, F. Hole-mediated ferromagnetism in tetrahedrally coordinated semiconductors. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 63, n. 19, 2001.

FARIA, R. N, LIMA, L. F. C. P. *Introdução ao Magnetismo dos Materiais*. Editora Livraria da Física. 2005.

JACOBUS W. S. *Semicondutores: Fundamentos, Técnicas e Aplicações*. Editora Unicamp. 2008.

KITTEL, C. *Física do Estado Sólido*. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

LINHAS DE LUZ – LNLS. Disponível em: <<https://www.lnls.cnpm.br/uvx/linhas-de-luz/>>. Acesso em 10/02/2021.

MANG, A.; REIMANN, K.; RÜBENACKE, S. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. *Solid State Communications*, v. 94, n. 4, p. 251–254, 1995.

MICHALOWICZ, A.; MOSCOVICI, D.; MULLER-BOVET, D.; PROVOST, K. MAX: multiplatform applications for XAFS, *J. Phys. Conf.*, 190 012034, 2009

NEWVILLE, M. Fundamentals of XAFS. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 78, n. 1, p. 33–74, 2014

OHNO, H. et al. (Ga,Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. *Applied Physics Letters*, v. 69, n. 3, p. 363–365, 1996.

OHNO, H. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. *Science*, v 281, p951–956, 1998.

REHR, J. J.; KAS, J. J.; VILA, F. D.; PRANGE, M. P.; JORISSEN, K., Parameter-free calculations of x-ray spectra with FEFF9, *Phys. Chem.*, 5503-5513, 12, 2010

RIBEIRO, E. S., FRANCISCO, M. S. P., GUSHIKEM, Y., GONÇALVES, J. E., Princípios básicos de XAS e XPS. *Revista Chemkeys*, (2), 1–23. (2018).

SILVA, RICARDO SOUSA. Síntese e estudo das propriedades ópticas e magnéticas de pontos quânticos de $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$ crescidos em matrizes vítreas. Brasília-DF, 2008. 135p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade de Brasília.

UEDA, K.; TABATA, H.; KAWAI, T. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. *Applied Physics Letters*, v. 79, n. 7, p. 988–990, 2001.

WOLF, S A.; AWSCHALOM, D D.;BUHRMAN, R A.; DAUGHTON, J M.; VON, M. S.;
ROUKES, M.L.; CHTCHELKANOVA, A.Y.; TREGER, D.M.Spintronics: A spin-based
electronics vision for the future, Science, v. 294, p1488-1495, 2001.