

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Caracterização de materiais semicondutores magnéticos diluídos de composição TiO_2
dopados com Co e Sb por espectroscopia de absorção de raios X

Caio Henrique da Silva Nascimento

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro (SP)

2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

CAIO HENRIQUE DA SILVA NASCIMENTO

CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS
DILUÍDOS DE COMPOSIÇÃO TiO_2 DOPADOS COM Co E Sb POR
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
parte dos requisitos para obtenção do grau de
Licenciado em Física.

Rio Claro - SP

2022

N244c	Nascimento, Caio Henrique da Silva Caracterização de materiais semicondutores magnéticos diluídos de composição TiO_2 dopados com Co e Sb por espectroscopia de absorção de raios X / Caio Henrique da Silva Nascimento. -- Rio Claro, 2022 30 f. : il., tabs. Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura - Física) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro Orientador: Alexandre Mesquita 1. Semicondutores magnéticos diluídos. 2. Espectroscopia de absorção de raios X. 3. Dióxido de titânio. 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.

CAIO HENRIQUE DA SILVA NASCIMENTO

CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS
DILUÍDOS DE COMPOSIÇÃO TiO_2 DOPADOS COM Co E Sb POR
ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Geociências e
Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro,
da Universidade Estadual Paulista Júlio
de Mesquita Filho, como parte dos
requisitos para obtenção do grau de
Licenciado em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

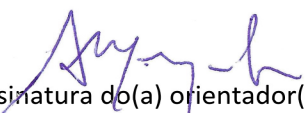
Prof. Dr Fábio Simões de Vicente

Prof. Dr Lucas Fugikawa Santos

Rio Claro, 10 de Fevereiro de 2022.

Caio Nascimento

Assinatura do(a) aluno(a)


assinatura do(a) orientador(a)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente à minha família que eu amo, em especial aos meus pais Amélia e Rinaldo, aos meus avós Josefina e Francisco e aos meus tios Ana Rita, Russo e Amauri, este que mesmo não estando mais entre nós eu sei que ele me protege lá de cima. Te amo tio.

Queria agradecer também meus amigos que fiz na Universidade, pois eles me ajudaram a segurar a barra de estar longe da família e encarar aquelas horas sem dormir tentando entender as matérias, em especial à minha irmã que a Unesp me deu, Isabela, arrasadora de corações e futura geóloga.

Queria agradecer a Universidade, pois graças a ela eu pude ter as melhores experiências da minha vida e evoluir como pessoa, e graças a ela eu conheci a mulher mais maravilhosa desse mundo, o amor da minha vida e a pessoa com quem eu quero passar o resto da minha vida. Você me dá ânimo, coragem e forças para que eu me levante e busque uma vida melhor, por isso eu digo obrigado por tudo Fernanda, te amo meu amor.

Agradeço aos meus professores, em especial ao meu orientador Profº Dr. Alexandre Mesquita, que abriu as portas para que eu pudesse ver a Física Experimental com outros olhos, ao Profº Dr Lucas Fugikawa Santos por ter me dado a oportunidade de trabalhar com ele no Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica, INEO, e aos professores de Licenciatura, o Profº Dr. Eugênio Maria de França Ramos e a Profº Dr. Maria Antônia Ramos de Azevedo, que me mostraram a real importância da educação e como eles me um aluno melhor me fazendo estudar para ser um professor melhor.

Não menos importante, agradeço ao CNPq que me disponibilizou um auxílio pelo trabalho que realizei com o INEO.

RESUMO

Com o avanço da spintrônica, a busca de novos materiais para a criação de dispositivos eletrônicos foi crescendo e assim foi necessário a produção de um material que por si só, se utiliza dessa tecnologia. Os semicondutores magnéticos diluídos (SMD) foram a resposta para essa necessidade. Os SMD possuem propriedades ferromagnéticas (vindos de íons de algum metal de transição) e semicondutoras, sendo perfeitas para novos dispositivos eletrônicos. O SMD estudado nesse trabalho é de composição dióxido de titânio (TiO_2) com dopagem de cobalto (Co), para características magnéticas e antimônio (Sb), para desordem na estrutura. As amostras foram dopadas com 3% de Co e com diferentes concentrações de Sb (4%, 8%, 12% e 16%). Os dados foram obtidos através da espectroscopia de absorção de raios X e depois tratados utilizando o pacote MAX e o FEFF. Com os dados obtidos, foi possível mostrar a distância entre os átomos vizinhos, o número de átomos vizinho, a estrutura do material e com isso observar como a dopagem pode afeta esses resultados.

Palavras-chaves: Dióxido de titânio, semicondutores magnéticos diluídos, espectroscopia de absorção de raios X

ABSTRACT

With the advance of spintronics, the search for new materials to create electronic devices was growing, and so it was necessary to produce a material that by itself, uses this technology. Diluted magnetic semiconductors (SMDs) were the answer to this need. SMDs have ferromagnetic (coming from ions of some transition metal) and semiconducting properties, being perfect for new electronic devices. The SMD studied in this work is of titanium dioxide (TiO_2) composition with cobalt (Co) doping, for magnetic characteristics, and antimony (Sb), for structure disorder. The samples were doped with 3% Co and with different concentrations of Sb (4%, 8%, 12% and 16%). The data were obtained using X-ray absorption spectroscopy and then treated using the MAX package and FEFF. With the data obtained, it was possible to show the distance between neighboring atoms, the number of neighboring atoms, the structure of the material and with this, observe how doping can affect these results.

Keywords: Titanium dioxide, diluted magnetic semiconductors, Xray absorption spectroscopy

Sumário

1 Introdução.....	7
2 Revisão bibliográfica.....	10
2.1 Semicondutores.....	10
2.1.1 Semicondutores magnéticos diluídos.....	11
2.2 Dióxido de Titânio – TiO_2	12
2.3 Espectroscopia de absorção de raios x.....	13
2.3.1 XANES.....	15
2.3.2 EXAFS.....	16
3 Metodologia.....	18
3.1 Amostras de TiO_2	18
3.2 Análise das amostras.....	19
3.3 Fator de qualidade.....	19
4 Resultados e discussões.....	21
4.1 EXAFS.....	21
4.2 XANES.....	25
5 Conclusão.....	28
Referências.....	29

1 INTRODUÇÃO

Todo o conhecimento acumulado por décadas fez com que hoje em dia conseguíssemos usar uma internet sem fio, nos comunicar com outras pessoas em diversos lugares do mundo quase que de forma instantânea e com isso trocar informações. A tecnologia já virou parte da nossa sociedade de uma maneira que seria quase impossível retirá-la. Mesmo assim, as buscas para evoluí-la nunca pararam. Sempre estamos tentando dar mais um passo para um avanço tecnológico e científico, seja na realização de pesquisas em novas áreas, estudos de novos materiais ou na construção de dispositivos eletrônicos. Um desses estudos se baseia em manipular o spin do elétron para transporte de informação em dispositivos, chamada de spintrônica.

O spin (que pode ser “up” ou “down”, vindo da resolução da equação de Schrodinger) concede ao elétron uma característica magnética, vindo do momento angular intrínseco do elétron e com isso um momento de dipolo magnético associado. Com isso em mente, é possível utilizar um campo magnético para interagir com esse spin e assim obter diferentes propriedades ao material e ao dispositivo eletrônico.

A primeira observação para o uso do spin foi nos estudos do efeito de magnetoresistência gigante (GMR), feitos simultaneamente e independentes por Peter Grunberg e Albert Fert em 1988. O efeito consiste na baixa resistência em filmes finos com camadas ferromagnéticas e não-ferromagnéticas quando aplicado campo magnético e assim alinhando o momento magnético das camadas ferromagnéticas (WOLF et al., 2001). A figura 1 mostra um esquema do chamado válvula de spin, um dispositivo feito e baseado na GMR.

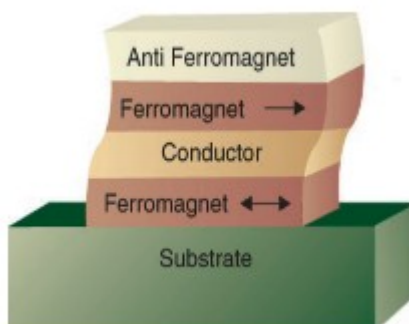


Figura 1 - Válvula de spin.
Fonte: WOLF et al. (2001)

A GMR abriu portas para novos estudos na área como a magnetorresistência túnel (TMR), spin hall, spin torque e criação de novos dispositivos eletrônicos como novas cabeças de leitura em discos rígidos, memórias e sensores. Esses dispositivos utilizam semicondutores em sua estrutura, por ser um tipo de material que possui um controle maior no transporte de elétrons.

Ainda assim, era preciso algum material que pudesse demonstrar efeitos ferromagnéticos à temperatura ambiente para dispositivos que usam spintrônica. Foi assim que surgiu os semicondutores magnéticos diluídos (SMD), que são semicondutores dopados com materiais ferromagnéticos (metais de transição) e assim possuem momento magnético permanente. Um material semiconductor utilizado para a criação de SMDs é o dióxido de titânio (TiO_2), que dopado com cobalto (Co) é possível observar características ferromagnéticas em temperatura ambiente é um gap de em torno de 3,0 eV (PEARTON, 2004; DE SOUZA *et al*, 2013; OGALÉ, 2010).

Para a realização do material existem várias técnicas. No material apresentado nesse trabalho foi utilizado método Pechini. Para obter informações estruturais do material, foi empregado a técnica de espectroscopia, que basicamente consiste interação entre as ondas eletromagnéticas e algum material, e com essa interação obter informações desse material. A forma de medição pode ser através da absorção, reflexão ou transmissão de luz. Nesse trabalho em específico, foi utilizado a espectroscopia de absorção de raios X.

A espectroscopia de absorção de raios X, abreviado como XAS, é uma técnica que utiliza raio X incidindo em uma amostra e com isso proporcionando energia para essa amostra, até que essa energia seja suficiente para produzir um

elétron livre. Com esse elétron livre é possível saber de qual átomo ele vem, baseado na curva de absorção, conhecido como XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) e como é a estrutura em volta desse átomo, conhecido como EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*).

Por fim, o objetivo desse trabalho é adquirir informações sobre o dióxido de titânio, dopado com cobalto e antimônio em diferentes concentrações, utilizando a técnica de espectroscopia de absorção de raios X e analisando o espectro XANES e EXAFS.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SEMICONDUTORES

Na criação de qualquer dispositivo, por exemplo, é necessário entender as propriedades dos materiais utilizados para a fabricação, como ponto de fusão e dureza. Para dispositivos elétricos, a condutividade é uma propriedade importante para ser estudada. Condutividade de um material se refere à facilidade de se haver um transporte de cargas ou, em outras palavras, corrente elétrica e assim conseguimos classificar em três grupos: condutores, semicondutores e isolantes. (CALLISTER, 2002)

Para materiais condutores, a condutividade está na ordem de $10^7(\Omega\text{m}^{-1})$. Para semicondutores, na ordem entre 10^{-6} e $10^4(\Omega\text{m}^{-1})$. E para isolantes, entre 10^{-10} e $10^{-20}(\Omega\text{m}^{-1})$.(CALLISTER, 2002)

O que faz um material ter uma condutividade alta ou baixa é o quanto de energia é necessária para um elétron na banda de valência ir para a banda de condução. A banda de valência fica preenchida com elétrons e a banda de condução vazia. Assim que um elétron recebe energia suficiente, ele consegue saltar entre as bandas e conduzir corrente elétrica. Essa energia é chamada de energia de gap (E_g). (CALLISTER, 2002)

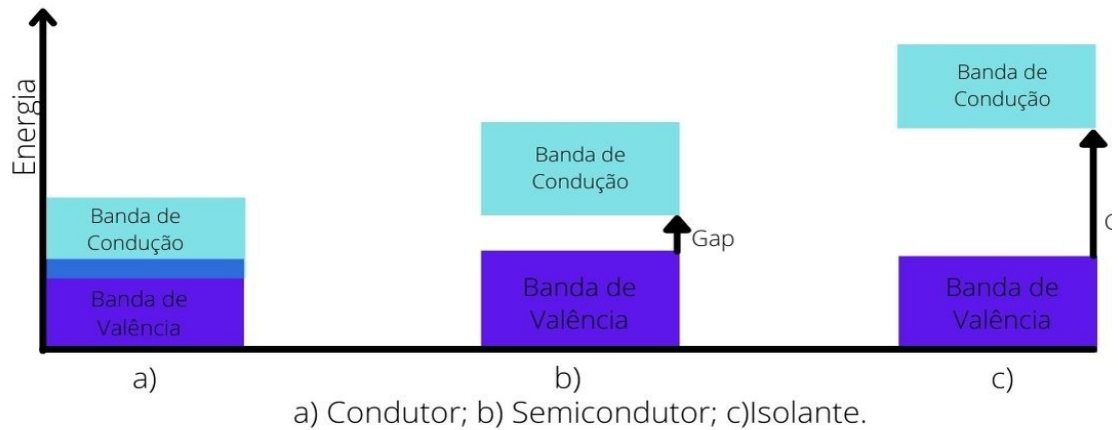


Figura 2 - Ilustração sobre as bandas de valência e condução.

Os semicondutores possuem a energia de gap em torno de 0,7 e 3,0 eV. (CALLISTER, 2002; COSTA, 2006; OGALE, 2010). Quando o material apresenta propriedades semicondutoras na sua forma pura, como o silício (Si), ele é chamado de intrínseco. Já quando o material precisa de impurezas para demonstrar essas propriedades (semicondutores dopados com algum outro material, como fósforo (P) ou antimônio (Sb)), ele é chamado de extrínseco. Este último é o mais utilizado para a produção de dispositivos eletrônicos, já que com a dopagem é possível alterar algumas características do material, como a diminuição ou aumento da energia de gap. (CALLISTER, 2002; KITTEL, 2006)

Os semicondutores extrínsecos possuem dois tipos: *n* e *p*. O tipo *n* se baseia em utilizar a dopagem para criar elétrons livres utilizando, por exemplo, o elemento P. Já os semicondutores do tipo *p* se baseia em utilizar a dopagem para criar deficiências de elétrons usando, por exemplo, o elemento boro (B). (CALLISTER, 2002)

2.1.1 Semicondutores magnéticos diluídos

Com um aumento nas pesquisas sobre spintrônica, os estudos sobre novos dispositivos que conseguisse utilizar essa tecnologia foi se aperfeiçoando. Um semiconductor magnético diluído (SMD) é um material que possui, ao mesmo tempo, propriedades semicondutoras e ferromagnéticas. Como explicado no tópico anterior, semicondutores extrínsecos utilizam uma dopagem para apresentar propriedades semicondutoras. No caso de um SMD, a dopagem é feita com algum material que apresenta características ferromagnéticas, como o cobalto (Co)

2.2 DIÓXIDO DE TITÂNIO – TiO_2

O TiO_2 é um material polimorfo, possuindo as fases: Rutilo (tetragonal), que é formado em altas temperaturas (em torno de $1000\text{ }^\circ\text{C}$); Anatásio (tetragonal), que é formado em baixas temperaturas (em torno de $450\text{ }^\circ\text{C}$); e bruquita (ortorrômbico), que não é muito utilizado por ser instável (COSTA, 2006). O material em si apresenta uma energia de gap em torno de $3,0\text{ eV}$ (COSTA, 2006; OGALE, 2010).

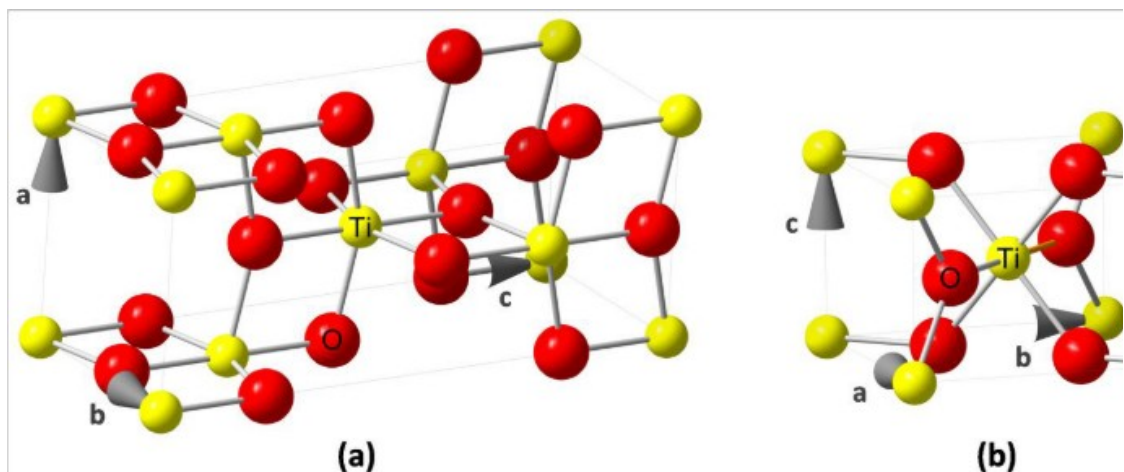


Figura 3 - Ilustração das estruturas cristalinas das fases: (a) Anatásio e (b) Rutilo.
Fonte: DE SOUZA *et al* (2013)

O TiO_2 é um semiconductor extrínseco e portanto precisa acontecer uma dopagem no material. Pesquisas mostram que a adição de Co em certas

concentrações no TiO_2 na fase anatásio é possível observar propriedades ferromagnéticas em temperatura ambiente, se tornando um ótimo material para a construção de SMD (PEARTON, 2004; DE SOUZA *et al*, 2013).

Para uma melhor abordagem, a tabela 1 mostra a estrutura do TiO_2 na sua fase anatásio.

Tabela 1: Propriedades do TiO_2 na fase Anatásio.

Propriedades	Anatásio
Estrutura Cristalina	Tetragonal
Átomos por Cella Unitária (Z)	4
Grupo Espacial	I4 ₁ /amd
Parâmetros de Rede (nm)	a=0.3785 C= 0.9514
Volume de Cella Unitária (nm ³)	0.1363
Densidade (kg . m ⁻³)P	3894
Band Gap Calculado Indiretamente	
eV	3.23-3.59
nm	345.4-383.9
Band Gap Experimental	
eV	~3.2
nm	~387
Índice de Refração	2.54, 2.49
Solubilidade em HF	Solúvel
Solubilidade em Água	Insolúvel
Dureza (Mohs)	183

Fonte: HANAOR e SORREL (2011). Menção para: SOUZA (2013)

2.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X

Do inglês *X-Ray Absorption Spectroscopy* (XAS), a Espectroscopia de Absorção de Raios X é uma técnica de pesquisa que se utiliza dos raios X para detalhar a absorção desses raios na amostra e com isso entender sua estrutura. Ao realizar o XAS, irá se deparar com duas formações: XANES, sigla para *X-ray Absorption Near Edge Structure*, onde é possível obter informações como o estado de oxidação e a maneira em que os átomos estão dispostos ao redor do átomo

absorvedor; e o EXAFS, sigla para *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*, onde é possível obter informações como número de vizinhos, a distância entre eles e o átomo absorvedor e a desordem do sistema (NEWVILLE, 2004).

O XAS se baseia na excitação de elétrons incidindo fótons de raio X na amostra em questão e assim ocorrendo uma transição de fase e resultando na criação de elétrons livres. A figura 4 demonstra essa transição.

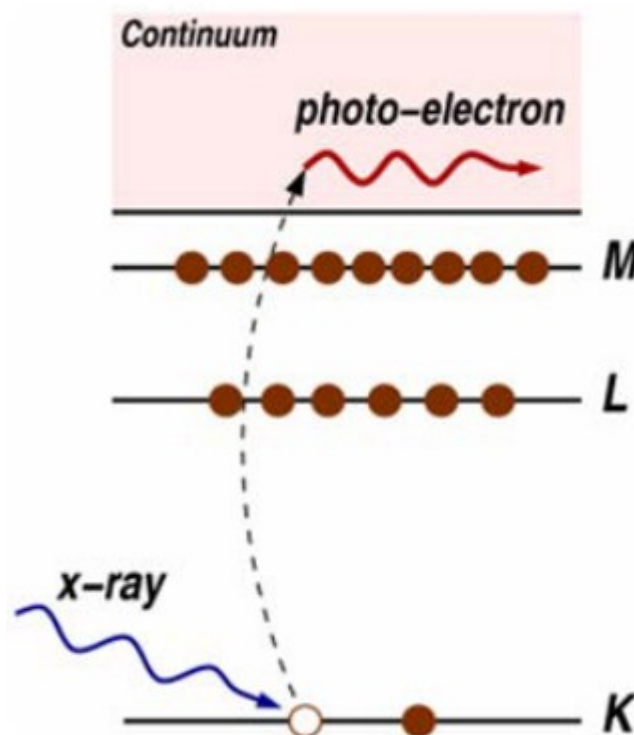


Figura 4 - Espectroscopia de absorção de raios X -
Representação
Fonte: NEWVILLE (2004)

As características do material geram uma diminuição de intensidade dos fótons assim que eles atravessam a amostra. Essa relação está na lei de Beer:

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

onde I_0 é a intensidade incidente, I é a intensidade emitida, t é a espessura da amostra e μ é o coeficiente de absorção do mesmo. μ pode ser definido por:

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

onde ρ é a densidade da amostra, Z é o número atômico, A é a massa atômica e E é a energia dos fótons de raios X.

Trabalhando na equação 1 e isolando o coeficiente de absorção, temos:

$$\mu(E) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (3)$$

Essa série de equações estão disponíveis em (NEWVILLE, 2004).

A equação 3 é usado para descrever os dados do XAS e com esses dados construir um gráfico correlacionando o coeficiente de absorção com a energia. A figura 5 exemplifica esse gráfico.

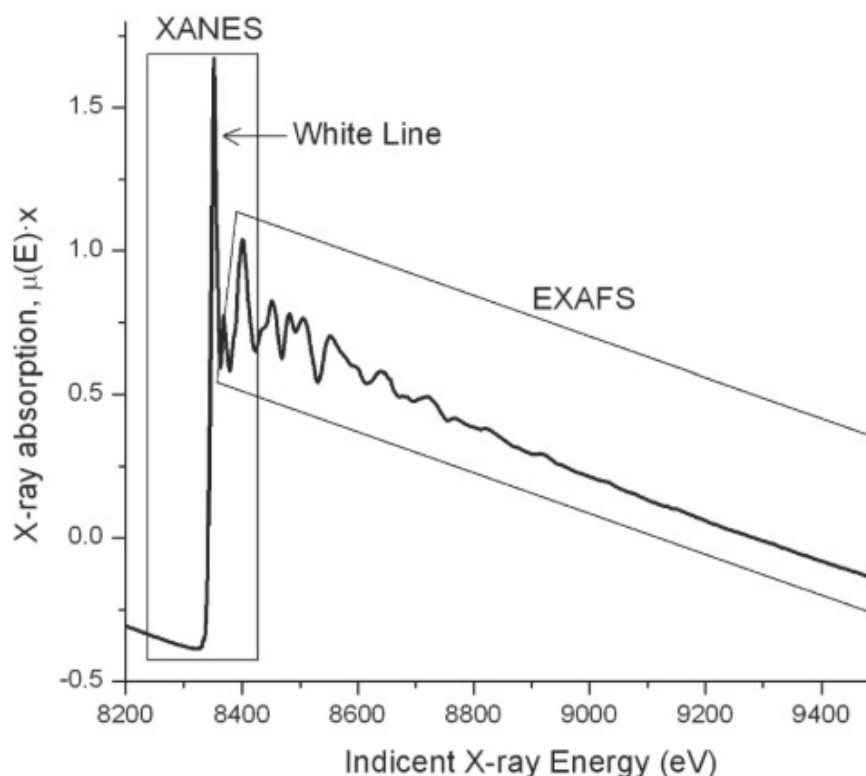


Figura 5 - Espectro de absorção de raios X
 Fonte: KELLY, HESTERBERG, RAVEL (2015)

2.3.1 XANES

A região de XANES se encontra na borda de absorção do espectro XAS e seu formato está ligado com a geometria e o estado de oxidação do átomo absorvedor. A borda de absorção de alguns elementos podem apresentar formações isoladas como pequenos ou grandes picos ou formações de “ombros” na borda. Isso é chamado de linha branca ou “white” line. *O espectro de XANES se baseia na solução da equação de Schrodinger para baixas energias, onde a interação do elétron com o átomo é muito forte (RIBEIRO, 2003).*

2.3.2 EXAFS

A região de EXAFS está situada depois da região de XANES, sendo o seu formato baseado nas interações do átomo absorvedor com os átomos vizinhos e ele se forma de 50 até 1000 eV (RIBEIRO, 2003). O EXAFS pode ser escrito, em função da energia, como:

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

Onde μ é o coeficiente de absorção, μ_0 é a função atenuada da absorção e $\Delta\mu_0$ é a medida de absorção até o limite. Para uma melhor compreensão, é comum usar o número de onda k , escrita na equação 5, para reescrever a equação de EXAFS, escrita na equação 6 (NEWVILLE, 2004).

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

$$\chi(k) = \sum_i \left(\frac{N_i S_0^2 f_i(k) e^{-2k^2 \sigma_i^2} e^{\frac{-2R_i}{\lambda_i(k)}}}{k R_i^2} \sin(2kR_i + \phi_i(k)) \right) \quad (6)$$

Onde N_i é o número de átomos, R_i é a distância entre os vizinhos, $f_i(k)$ é a amplitude de espalhamento efetivo, $\lambda_i(k)$ é o caminho livre médio do fotoelétron, $\phi_i(k)$ é o fator fase do elétron, S_0^2 é a amplitude do sinal EXAFS e σ^2 é um fator de desordem do material (estrutural e térmica), chamado de Debye-Waller.

Podemos utilizar a Transformada de Fourier, mudando a dependencia da função do k para a distância entre os vizinhos. Isso faz com que possamos analisar dados mais específicos em uma determinada área do espectro. Podemos também utilizar a inversa da transformada de Fourier e produzir um espectro EXAFS desse dados selecionados.

3 METODOLOGIA

3.1 AMOSTRAS DE TiO_2

As amostras foram feitas pela equipe do Profº Dr. Hugo Bonette de Carvalho, utilizando o método de Pechini e dopados com Co, para características ferromagnéticas e Sb, para criar a desordem na estrutura. O objetivo do trabalho não é constatar efeitos ferromagnéticos no material e sim constatar a substituição do Ti com Co em sua estrutura. A fase cristalina do TiO_2 é a anatásio e a proporção exata é $\text{Ti}_{0.97-y}\text{Co}_{0.03}\text{Sb}_y\text{O}_2$, sendo a proporção de Sb sendo 0.04, 0.08, 0.12 e 0.16. Para fins ilustrativos, a figura 6 apresenta um cluster do material estudado, tendo o Co como átomo absorvedor.

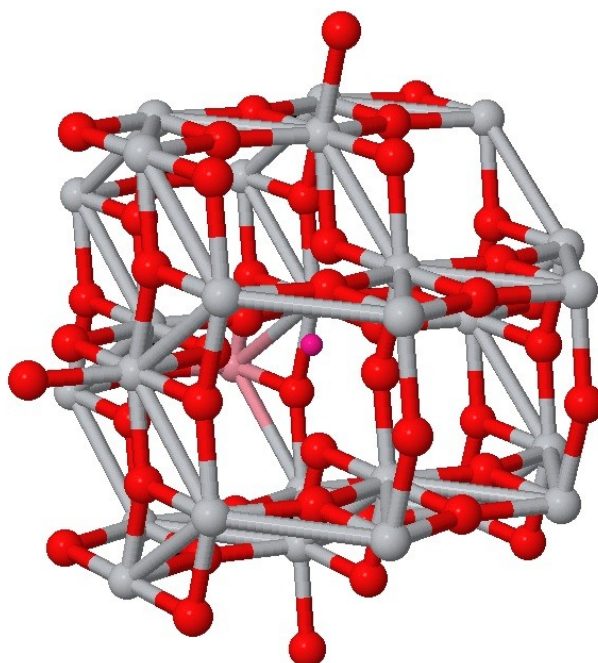


Figura 6 - Cluster de 6Å de uma estrutura contendo o Co como átomo absorvedor, O em vermelho e Ti em cinza. Ilustração feita pelo software FEEF9

3.2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS

Os dados foram feitos utilizando a técnica de XAS e medidos no XAFS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), localizado em Campinas-SP.

Foi utilizado os programas:

- CHEROKEE, para a extração dos dados experimentais (os espectros EXAFS e XANES);
- CRYSTALFFREV, para a criação de um modelo estrutural utilizando os alguns dados base *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD)(HORN,1972);
- FEFF, para o cálculo teórico utilizando o modelo criado pelo CRYSTALFFREV;
- ROUNDMIDNIGHT, para realizar os ajustes de N , σ^2 , R e E_0 .

Os programas CHEROKEE, CRYSTALFFREV e ROUNDMIDNIGHT são do pacote de análises do EXAFS e XANES chamado MAX: Multiplatform Applications for XAFS (MICHALOWICZ, 2009).

3.3 FATOR DE QUALIDADE

O fator de qualidade determina o grau de concordância que os seus dados possuem através do calculo de:

$$QF = \frac{\Delta x^2}{v} \quad (7)$$

sendo Δx^2 a somatória da diferença entre os pontos experimentais e teóricos e sendo dividido pelo erro experimental. O calculo fica assim:

$$\Delta \chi^2 = \sum_i \left[\frac{(x_i(\text{exp}) - x_i(\text{theo}))^2}{\varepsilon_i^2} \right] \quad (8)$$

E ν é a diferença entre os parâmetros independentes e ajustados (MICHALOWICZ, 1999).

$$\nu = N_{ind} - N_{param} \quad (9)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

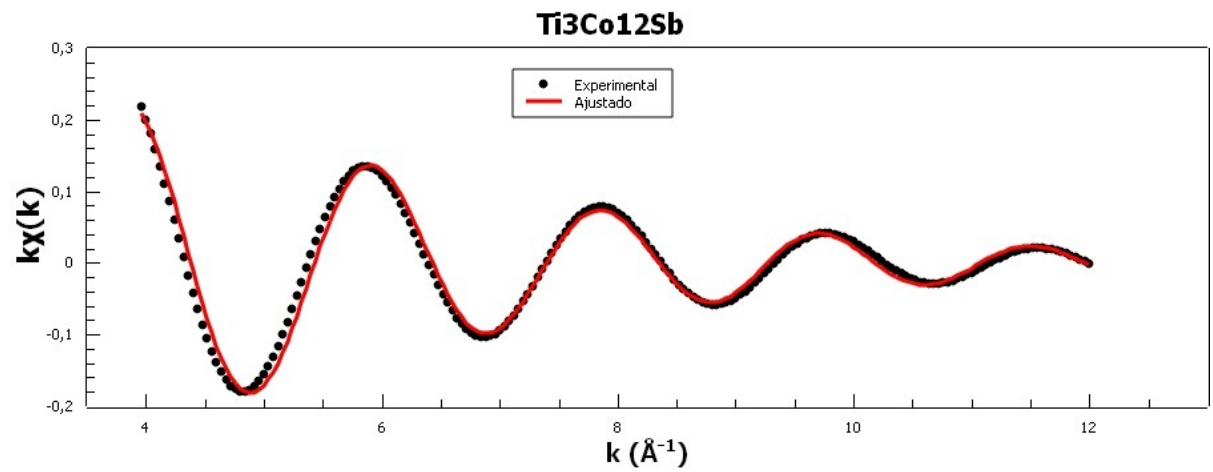
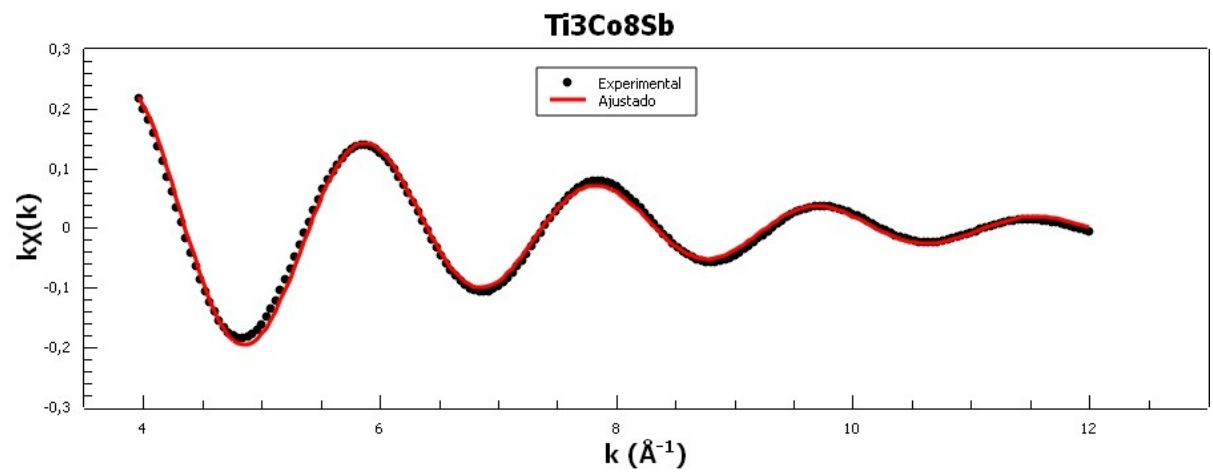
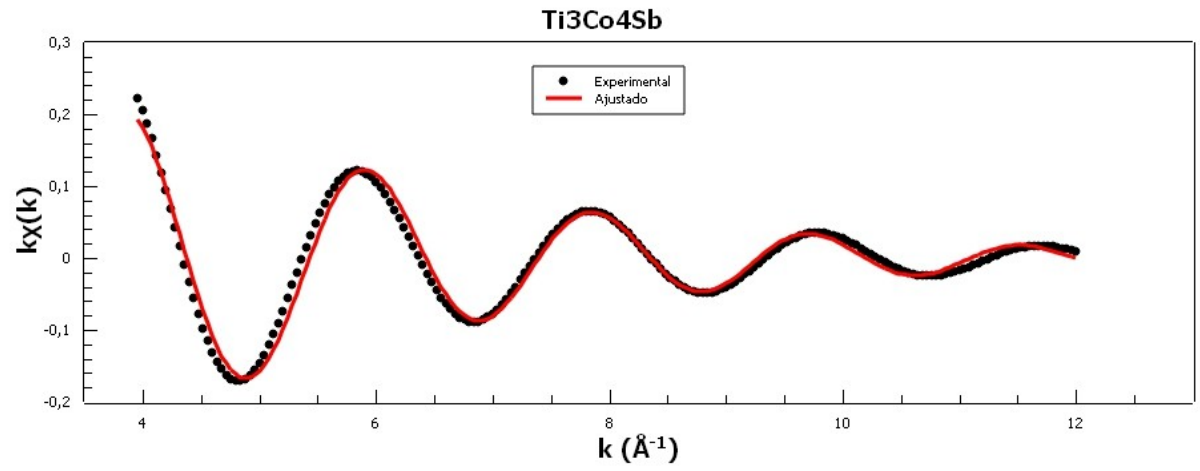
Aqui serão apresentados os resultados obtidos na análise na estrutura do TiO_2 na região do EXAFS e do XANES. Nomeamos cada amostra com um código para controle, sendo a estrutura como $\text{Ti}_3\text{Co}_x\text{Sb}$, e sendo x as concentrações em porcentagem de Sb.

4.1 EXAFS

Nessa etapa, comparamos o espectro EXAFS da borda K do Co para diferentes concentrações de Sb com os modelos teóricos calculados pelo FEFF e assim conseguir caracterizar sua estrutura local. Os Gráficos a seguir mostram os espectros experimentais e ajustados obtidos através das transformadas inversas de Fourier, seguidos dos resultados obtidos na tabela 3. Os parâmetros manipulados para os espectros ajustados foram N , σ^2 , R e E_0 . *A tabela 2 mostra os valores iniciais usados para o calculo dos parâmetros.*

Tabela 2 - Dados iniciais usados para o ajuste dos parâmetros N , R , σ^2 e E_0 .

	N	R	σ^2	E_0
Co-O _I	4	1,9240±0,0001	0,0112±0,0001	-0,3±0,1
Co-O _{II}	2	1,9746±0,0001		



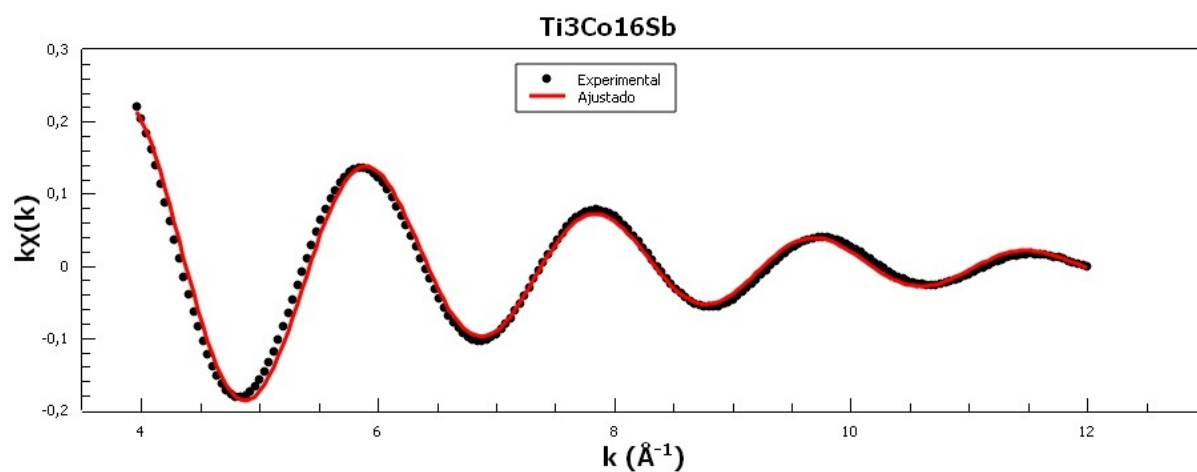


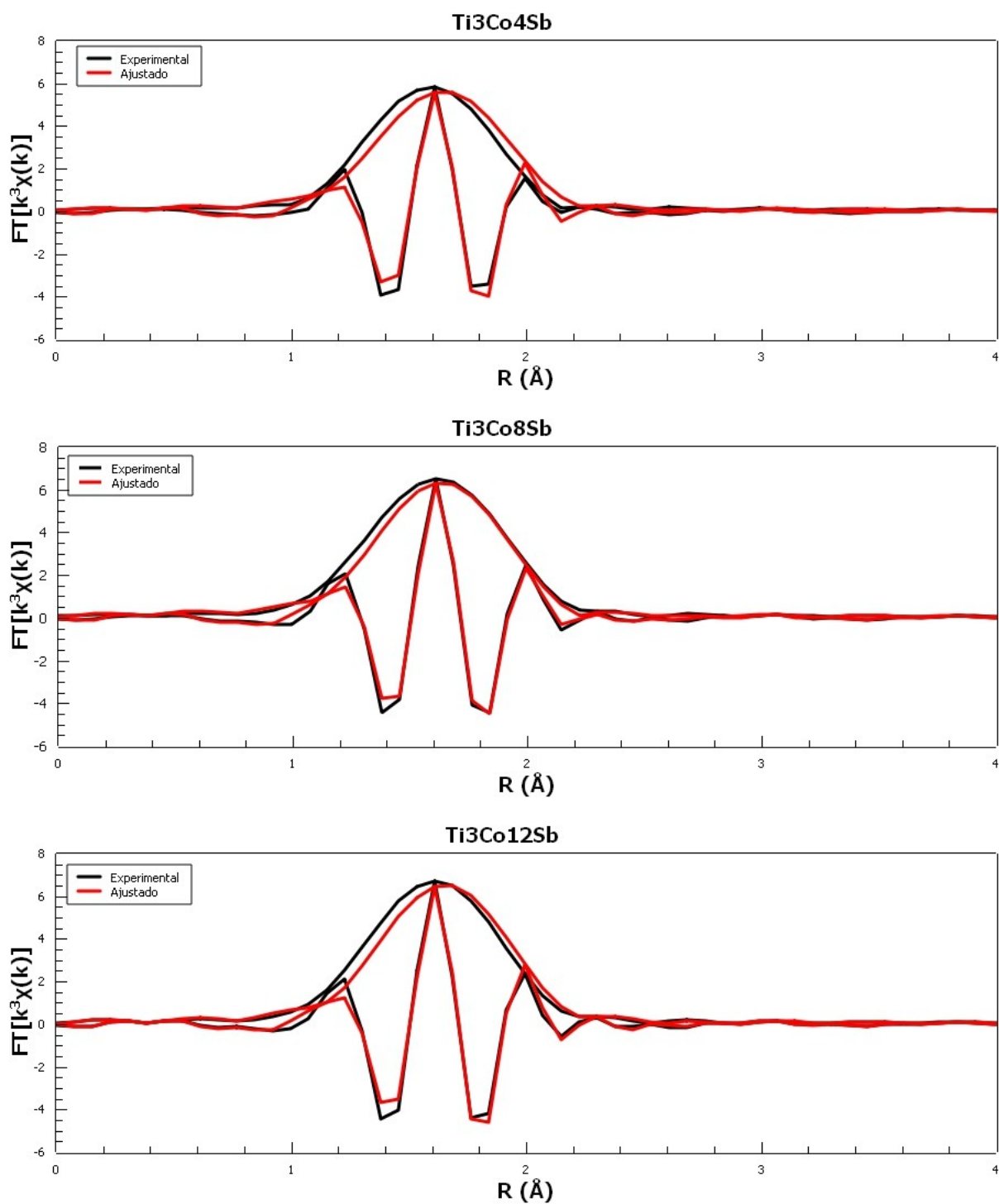
Gráfico 1 - Espectros experimentais e ajustados da borda K do Co com as concentrações de 0.04, 0.08, 0.12 e 0.16 de Sb, respectivamente.

Tabela 3 - Valores de E_0 , R , σ^2 , N e QF obtidos através dos ajustes dos gráficos acima.

Amostra	Camada	ΔE_0 (eV)	R (Å)	σ^2 (Å ²)	N	QF
Ti3Co4Sb	Co-O _I	0,0±0,3	2,028±0,005	0,003±0,001	3,8±0,5	6,18
	Co-O _{II}		2,11±0,01		1,8±0,4	
Ti3Co8Sb	Co-O _I	0,0±0,3	2,031±0,007	0,002±0,001	4,8±0,5	3,28
	Co-O _{II}		2,093±0,001		2,1±0,3	
Ti3Co12Sb	Co-O _I	0,0±0,2	2,044±0,001	0,004±0,001	3,9±1,0	3,68
	Co-O _{II}		2,063±0,003		2,1±1,0	
Ti3Co16Sb	Co-O _I	0,0±0,2	2,041±0,001	0,004±0,001	4,1±0,6	2,72
	Co-O _{II}		2,078±0,002		2,2±0,6	

Observando o Gráfico 1, vemos que os gráficos experimentais e ajustados estão com seus dados bem próximos. Isso é possível observar também pelo valor baixo de QF que está registrado na Tabela 3. Outra informação que podemos destacar é a distância entre os átomos que aumenta de acordo com a quantidade de Sb.

No Gráfico 2, é mostrado o módulo e a parte real dos espectros (ajustados e experimentais) obtidos na transformada de Fourier para diferentes concentrações de Sb.



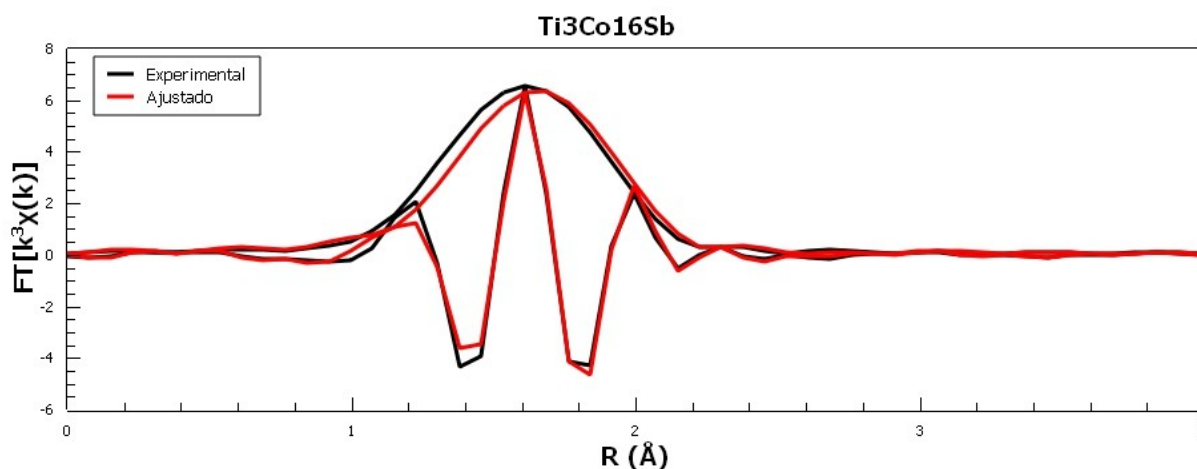


Gráfico 2: Módulo e a parte real dos espectros (ajustados e experimentais) obtidos na transformada de Fourier

O gráfico 2 mostra a interação do átomo de Co com os átomos de O vizinhos. Também é possível ver a concordância entre os dados experimentais e ajustados.

4.2 XANES

Nessa etapa, comparamos os espectros XANES da camada K do Co das amostras com diferentes concentrações de Sb. Após isso, comparamos os dados experimentais com os espectros calculados pelo programa FEFF, simulando vacâncias de Ti e O.

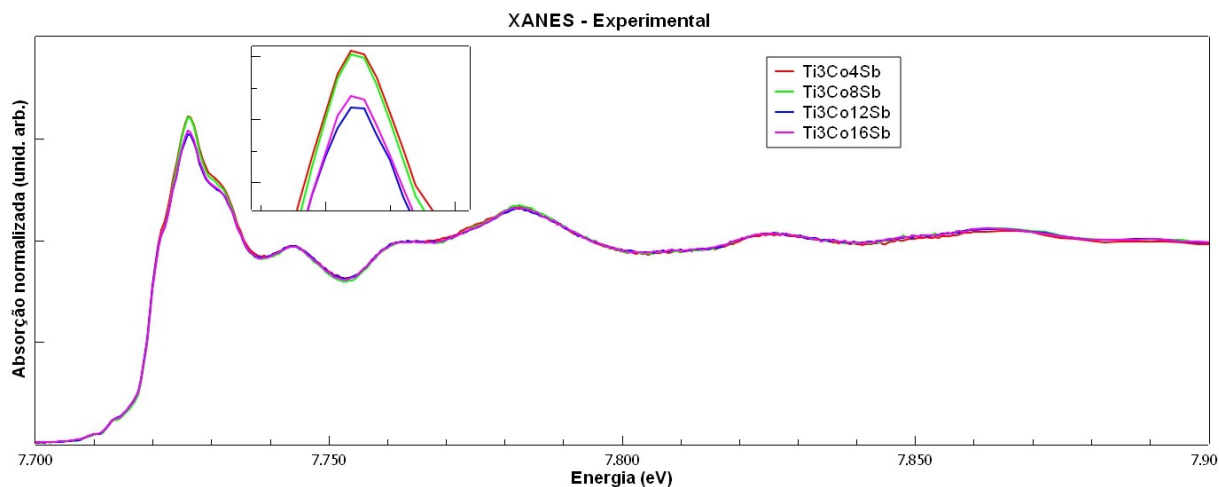


Gráfico 3 - Espectro XANES dos dados experimentais com diferentes concentrações de Sb

No gráfico 3 mostra a comparação dos dados experimentais no espectro XANES. Podemos ver que os dados se correlacionam bem e que as amostras de concentração 0,04 e 0,08 de Sb possuem uma intensidade um pouco maior.

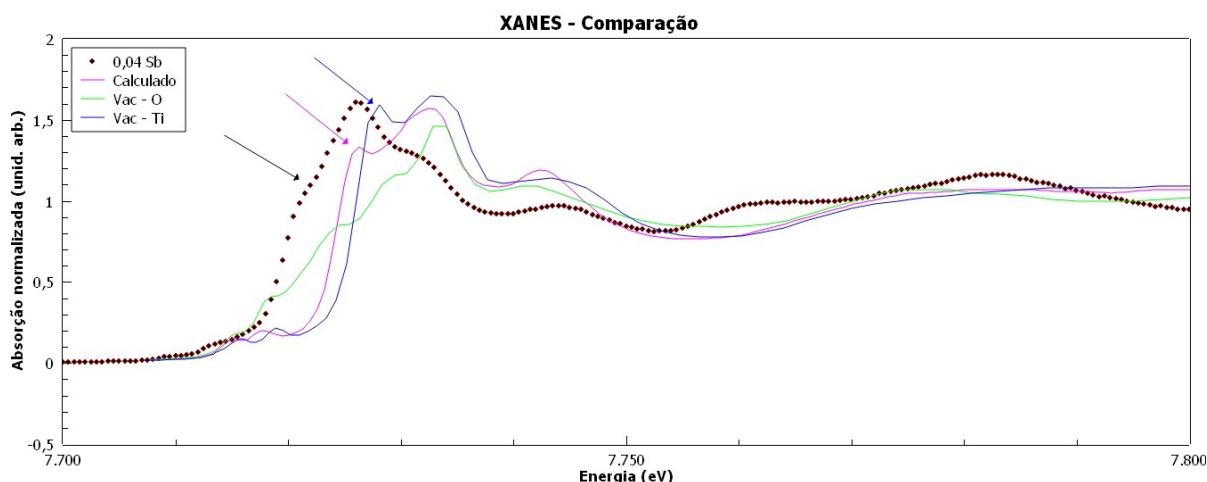


Gráfico 4 - Comparação dos espectros XANES: Experimental, Calculado, Vacâncias de Ti e O

Já no gráfico 4 mostra as comparações dos espectros XANES. Como mostrado pelo gráfico 3, os espectros experimentais quase não possuem alterações, então para essa comparação foi pego apenas um conjunto de dados, que foi a amostra de 0,04 de Sb.

Podemos ver que os cálculos teóricos e de vacância de Ti puderam mostrar, com mais intensidade, a linha branca (realçadas pelas setas existentes no gráfico)

que existe nos dados experimentais. Já o espectro com vacância de O possui comportamentos que não foram observados no espectro experimental.

5 CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho foi realizar uma análise sobre o material semicondutor magnético diluído de composição $\text{Ti}_{0.97-y}\text{Co}_{0.03}\text{Sb}_y\text{O}_2$ utilizando a técnica de espectroscopia de absorção de raios X, conhecido com XAS, afim de recolher dados sobre sua estrutura e como os elementos Co e Sb se ajustam em diferentes concentrações.

O espectro EXAFS experimental e o teórico calculado da camada K do Co possuem uma boa concordância de dados, confirmado pelo baixo valor do fator de qualidade apresentado na tabela 3. O espectro XANES experimental possui dados concordantes entre as amostras, ocorrendo um aumento de intensidade em baixas concentrações de Sb. A região do XANES tende a causar dificuldades em simular um espectro teórico, por isso a comparação com os dados teórico ajustado e experimentais possam parecer destoantes. Porém, o espectro calculado e com vacância em Ti contém comportamentos semelhantes aos do espectro experimental, com diferenças na energia de absorção e intensidade.

Podemos concluir também que a técnica XAS se mostrou capaz de estudar o material em questão, trazendo informações essenciais sobre as características apresentadas.

REFERÊNCIAS

AWSCHALOM, David D; FLATTÉ, Michael E; SAMARTH, Nitin. SPINTRONICS. **Scientific American**, v. 286, n. 6, p. 66–73, 7 fev. 2002.

CALLISTER JR., William D. **Ciência e engenharia de materiais uma introdução**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2020.

COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 255–259, 2006. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132006000400007>.

DE SOUZA, Talita E.; MESQUITA, Alexandre; DE ZEVALLOS, Angela O.; BÉRON, Fanny; PIROTA, Kleber R.; NEVES, Person P.; DORIGUETTO, Antonio C.; DE CARVALHO, Hugo B. Structural and magnetic properties of dilute magnetic oxide based on nanostructured Co-doped anatase TiO₂ (Ti_{1-x}Co_xO_{2-δ}). **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 25, p. 13252–13260, 2013. <https://doi.org/10.1021/jp4017129>.

DE SOUZA, Talita Evelyn. Desenvolvimento e Caracterização Estrutural de Óxidos Magnéticos Diluídos a partir da Matriz TiO₂. 2013 (TCC).

HANAOR, Dorian A.H.; SORRELL, Charles C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 4, p. 855–874, 2011. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>.

HORN, M.; SCHWERDTFEGGER, C. F.; MEAGHER, E. P. Refinement of the structure of anatase at several temperatures. **Zeitschrift fur Kristallographie - New Crystal Structures**, v. 136, n. 3–4, p. 273–281, 1972. <https://doi.org/10.1524/zkri.1972.136.3-4.273>.

KELLY, S. D.; HESTERBERG, D.; RAVEL, B. Analysis of soils and minerals using x-ray absorption spectroscopy. **Methods of Soil Analysis, Part 5: Mineralogical Methods**, v. 5, n. 5, p. 387–463, 2015. <https://doi.org/10.2136/sssabookser5.5.c14>.

KITTEL, Charles. **Introdução à física do estado sólido**. 8. ed.-. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

MICHALOWICZ, A.; PROVOST, K.; LARUELLE, S.; MIMOUNI, A.; VLAIC, G. F-test in EXAFS fitting of structural models. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 6, n. 3, p. 233–235, 1999. <https://doi.org/10.1107/S0909049599000734>.

NEVVILLE, Matthew. Fundamentals of XAFS. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 78, n. 1, p. 33–74, 1 jan. 2014. DOI 10.2138/rmg.2014.78.2.

OGALE, Satishchandra B. **Dilute doping, defects, and ferromagnetism in metal oxide systems**. [S. l.: s. n.], 2010. v. 22, . <https://doi.org/10.1002/adma.200903891>.

PEARTON, S. J.; HEO, W. H.; IVILL, M.; NORTON, D. P.; STEINER, T. Dilute magnetic semiconducting oxides. **Semiconductor Science and Technology**, v. 19, n. 10, 2004. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/19/10/R01>.

RIBEIRO, Emerson Schwingel; FRANCISCO, Maria Suzana P.; GUSHIKEM, Yoshitaka; GONÇALVES, José Eduardo. Princípios básicos de XAS e XPS. **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1–23, 17 set. 2018. DOI 10.20396/chemkeys.v0i2.9610.

WOLF, S. A.; AWSCHALOM, D. D.; BUHRMAN, R. A.; DAUGHTON, J. M.; VON MOLNÁR, S.; ROUKES, M. L.; CHTCHELKANOVA, A. Y.; TREGER, D. M. Spintronics: A spin-based electronics vision for the future. **Science**, v. 294, n. 5546, p. 1488–1495, 2001. <https://doi.org/10.1126/science.1065389>.