

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Caracterização de $Zn_{0,96}Mn_{0,04}O$ por Espectroscopia de Absorção de Raios X

Breno Marcel Gomes de Oliveira

Prof. Dr Alexandre Mesquita

Rio Claro (SP)

2021

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

BRENO MARCEL GOMES DE OLIVEIRA

CARACTERIZAÇÃO DE $Zn_{0,96}Mn_{0,04}O$ 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, para obtenção
do grau de Licenciado em Física.

Rio Claro - SP
2021

O48c

Oliveira, Breno Marcel Gomes de

Caracterização de $Zn_{0,96}Mn_{0,04}O$ por Espectroscopia de Absorção de Raios X

/ Breno Marcel Gomes de Oliveira. -- Rio Claro, 2021

37 p. : il., tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Licenciatura - Física) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Alexandre Mesquita

1. Ciência dos materiais. 2. Espectroscopia de absorção de raios X.
3. Semicondutores magnéticos diluídos. 4. XANES. 5. EXAFS. 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.

BRENO MARCEL GOMES DE OLIVEIRA

CARACTERIZAÇÃO DE $Zn_{0,96}Mn_{0,04}O$ POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X

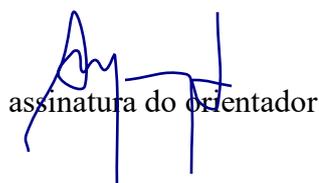
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Licenciado em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Alexandre Mesquita (orientador)
Prof. Dr. Luiz Antonio Barreiro
Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Rio Claro, 24 de fevereiro de 2021.


Assinatura do aluno


assinatura do orientador

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que foram fundamentais em minha graduação, desde sempre. Primeiro aos meus pais, Juvenal e Márcia, que sempre apoiaram e incentivaram meus estudos, sem eles nada disso seria possível. Em segundo lugar aos amigos, que tornam a graduação e a vida mais leve. E por fim aos professores, desde a educação básica aos professores do departamento de física, em especial ao professor orientador Alexandre Mesquita, pelos ensinamentos e a disposição de contornar adversidades impostas pelo distanciamento social.

Esta pesquisa utilizou recursos do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), uma instalação nacional aberta do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) operada pelo Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Agradecemos a equipe da Linha de Luz XAFS2 pela assistência durante os experimentos.

RESUMO

Os materiais semicondutores magnéticos diluídos (SMD) são alvos de extensivos estudos, tanto pelas suas propriedades como pelas aplicações tecnológicas em dispositivos eletrônicos, que cada vez mais demandam uma alta capacidade de processamento atrelada a dispositivos cada vez menores. Estes materiais possuem propriedades semicondutoras e magnéticas, devido a dopagem com íons que possuem momento magnético não nulo. Nesta monografia foram caracterizados semicondutores magnéticos diluídos de óxido de zinco, dopados com manganês, sintetizados através do método convencional de reação de estado sólido. Além disso as amostras foram tratadas termicamente em forno elétrico convencional, nas temperaturas de 900 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C numa atmosfera controlada de argônio e hidrogênio, que tem como intuito gerar defeitos no material. Amostras desse material foram caracterizadas com a técnica de espectroscopia de absorção de raios X. Essa técnica permitiu a caracterização da estrutura local ao redor dos átomos de Zn e Mn, sendo possível a determinação de distâncias interatômicas e números de coordenação, podendo avaliar o efeito da dopagem. Foi possível determinar que átomos de Mn incorporados no material possuem estado de oxidação 2+ e contém vacâncias de oxigênio, o que era esperado dada a maneira em que foi sintetizado.

Palavras-chave: Espectroscopia de absorção de raios x, materiais semicondutores magnéticos diluídos, óxido de zinco

ABSTRACT

The diluted magnetic semiconductors (DMS) are objective of extensive scientific studies, both for their properties and for their technological applications in electronic devices, which have an increasing demand for high processing capacity coupled with progressively smaller devices. These materials have semiconducting and magnetic properties due to the doping of semiconductor matrices with ions that possess a non-null magnetic moment. In this study we characterized manganese-doped zinc oxide diluted magnetic semiconductors, synthesized through the conventional method of solid-state reaction. The samples were heat-treated on a regular electric oven, at temperatures of 900 °C, 1000 °C, 1100 °C and 1200 °C in a controlled atmosphere of argon and hydrogen, which has the purpose of inducing structural defects into the material. This technique allowed the characterization of the local structure around the atoms of Zn and Mn, with the measurements of their interatomic distances and coordination numbers. It was possible to determine that the Mn atoms incorporated in the material have a 2+ oxidation state and contain oxygen vacancies, what was expected given the way the material was synthesized.

Keywords: x-ray absorption spectroscopy, diluted magnetic semiconductor materials, zinc oxide

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1 Materiais Ferromagnéticos	12
2.2 Materiais Semicondutores.....	14
2.3 Materiais Semicondutores Magnéticos Diluídos.....	16
2.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X.....	16
2.41 Região de XANES.....	20
2.42 Região de EXAFS.....	20
2.43 Fator de Qualidade.....	22
3 METODOLOGIA	23
3.1 Preparação das Amostras.....	23
3.2 Análise.....	23
3.3 Caracterização.....	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
4.1 Borda K do Zn.....	25
4.11 EXAFS.....	25
4.12 XANES.....	30
4.2 Borda K do Mn.....	31
4.21 EXAFS.....	31
4.22 XANES.....	31
5 CONCLUSÕES	34
6 REFERÊNCIAS	35

1 INTRODUÇÃO

Em 1965 o cofundador da Intel, Gordon Earle Moore publicou um artigo na revista *Electronics* [1] onde previa um futuro brilhante para indústria da computação. Segundo o autor, ao acompanhar a evolução dos circuitos integrados até a data, ele previu que o número de transistores em um circuito integrado continuaria a crescer de maneira exponencial. Tal observação ficou conhecida como Lei de Moore [2]. Com o passar dos anos, a lei que era uma medida do que acontecia na indústria se tornou algo que impulsiona a indústria, levando muitos recursos em pesquisa e desenvolvimento para que tal lei fosse atingida. Porém na última década, os transistores que compõem os processadores de computadores se miniaturizaram de tal maneira, que criou desafios para a área na dissipação de calor, além de surgir um limite físico para essa miniaturização, pois se torna muito difícil construir tais dispositivos menores que 10 nm [3].

Na eletrônica convencional, a informação é a carga elétrica dos elétrons, que é armazenada, processada e transmitida através de corrente elétrica. Buscando alternativas para o desenvolvimento, surge a spintrônica, um acrônimo para eletrônica do spin, onde a informação é o spin do elétron, que é armazenado, processado e transmitido através de corrente elétrica polarizada [4]. Na corrente elétrica utilizada na eletrônica convencional, todos os elétrons se movem na mesma direção, ou seja, existe um fluxo de elétrons, e esses elétrons possuem o mesmo número de spin up e spin down (sem fluxo de spin). Já na corrente de spin, ocorre o inverso: os elétrons não se movimentam (sem fluxo de cargas), e os spin se movem, ocorrendo um fluxo de spin. Para a spintrônica buscamos a corrente polarizada em spin, onde existe o fluxo de elétrons, mas o número de spin up e down é diferente, existindo então fluxo de cargas e fluxo de spin juntos. Para produzir essa diferença entre spins é necessário um filtro de spin [4], como um ímã, para polarizar a corrente.

Essa tecnologia promoveu uma grande evolução na física da matéria condensada, onde diversos fenômenos e efeitos foram encontradas durante o estudo, como Spin torque, Spin Hall, Spin Waves. Atualmente, a Spintrônica possui aplicação em sensores [5], spin-LED [6], memórias [7]. Os circuitos e dispositivos usados atualmente nestes dispositivos são feitos em sua maioria com materiais semicondutores, em que o desempenho dele está associado ao controle dos elétrons, devido a sua carga que pode polarizar tais dispositivos.

O desafio atual é encontrar materiais semicondutores que possam ser utilizados na área, pois os utilizados atualmente como silício e germânio, são semimetais, logo não possuem propriedades magnéticas relevantes. Para contornar esse problema, surge o interesse em acrescentar nestes semicondutores, materiais com características magnéticas, dopando esse material com um elemento que possua momento magnético permanente. Desta maneira existe a possibilidade do material apresentar ferrimagnetismo acima da temperatura ambiente, além da possibilidade de manipular o spin, que seriam pré-requisitos para que o material consiga ser utilizado na spintrônica. Com isso, surge os semicondutores magnéticos diluídos (SMD) que são semicondutores dopados com metais de transição (como o manganês) que possuem momento magnético intrínseco permanente. Um dos materiais amplamente utilizados é o óxido de zinco (ZnO), que após trabalho teórico publicado [8] onde segundo os autores, óxido de zinco dopado com manganês apresenta temperatura de Curie acima da temperatura ambiente e possui um gap largo, de 3,34 eV [8]. Além da dopagem com metais de transição, diversos trabalhos reportaram importante contribuição de vacâncias de zinco e oxigênio na estrutura [9,10], para que o material apresente características ferromagnéticas. Por estas razões, o óxido de zinco se torna um material muito interessante, visto que é abundante na natureza e não tóxico.

O caminho utilizado para síntese de um SMD é um fator que altera drasticamente as propriedades do material, de modo que composições idênticas apresentam estruturas diferentes, apenas com a alteração do processo de obtenção. Entre as técnicas de síntese utilizadas para a obtenção de SMDs, é possível citar método Pechini [11], sol-Gel [12] e reação do estado sólido [13], que foi o método utilizado para sintetizar as amostras caracterizadas neste trabalho. Para realizar a caracterização das amostras com intuito de obter informações estruturais, diversas técnicas de espectroscopia podem ser empregadas. Espectroscopia pode ser definida como análise de interação entre radiação eletromagnética e matéria [14], com essa radiação podendo ser raios X, ultravioleta, micro-ondas, infravermelho, entre outras. Dentre as técnicas de espectroscopia empregadas para caracterização destacam-se infravermelho, Raman e absorção de raios X.

A maneira em que o átomo absorve ou emite radiação pode conceder informações importantes sobre ele. Desta forma, para analisar as propriedades estruturais desse semicondutor, utilizamos a técnica de espectroscopia de absorção de raios X (XAS). Essa técnica consiste em utilizar um acelerador de partículas para

produzir raios X, que quando provenientes desta técnica são denominados de luz síncrotron. Quando esta radiação incidir em determinada amostra, ela é absorvida até coincidir com a energia de ligação da camada eletrônica, de maneira que ocorre um aumento no coeficiente de absorção, criando então uma borda de absorção (*edge*). Esta região é chamada de EXAFS. Após a absorção de energia pelo átomo, ele libera um elétron, de modo que este elétron emitido vai interagir com os elementos de sua vizinhança. Esta segunda região é denominada de XANES.

Para selecionar a energia do feixe dos raios X utiliza-se um monocromador, onde a seleção é feita variando o ângulo de incidência do feixe. Existem duas formas de configuração, chamadas de transmissão e fluorescência. Para transmissão, que é a forma mais comum, é utilizado a relação entre feixe incidente e feixe transmitido na amostra, utilizando detectores antes e depois da amostra. Nesse modo, é necessária que a amostra estudada seja suficientemente fina, proporcionando boa relação entre sinal e ruído na medida de intensidade do feixe transmitido. Já o método de fluorescência é utilizado para amostras de espessura maior ou em átomos em baixas concentrações na amostra.

O objetivo deste trabalho é realizar um estudo da técnica de espectroscopia de absorção de raios X, utilizando como método para obter informações do óxido de zinco, dopado com o metal de transição manganês, produzido pelo método de reação do estado sólido, passando por diferentes tratamentos térmicos, de modo a ser possível correlacionar método de síntese com as propriedades estruturais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Propriedades Magnéticas nos Materiais

Os comportamentos magnéticos dos materiais têm origem nas interações em nível atômico dos elementos que o constituem e suas estruturas cristalinas. Seu momento magnético tem duas componentes principais: do Momento de dipolo magnético orbital e do Momento magnético gerado pelo spin dos elétrons. Momento magnético pode ser descrito como acoplamento de todos os momentos angulares do elétron, de spin e orbital [15]. Esse acoplamento possui dois resultados possíveis: os momentos podem estar orientados de maneira a que se anulem, de modo que o átomo não apresenta um momento magnético líquido (soma dos momentos orbital e spin de todos os seus elétrons). Estes materiais são chamados de diamagnéticos. Outro resultado possível é o cancelamento parcial dos elétrons, de maneira que o átomo apresenta alguma forma de interação magnética, podendo ser paramagnético, ferromagnético, antiferromagnético e ferrimagnético.

Em materiais diamagnéticos os momentos se alinham de maneira que se anulam mutuamente, de modo que esse material não possui campo próprio. Quando inserido a um campo externo, os momentos tendem a se alinhar de maneira contrária ao campo. Materiais paramagnéticos possuem seu próprio campo magnético, entretanto possuem susceptibilidade magnética parecida com a do diamagnético. Em razão disso, na presença de campos externos não são capazes de produzir campos magnéticos fortes. Os ferromagnéticos possuem campo magnético forte e elétrons desemparelhados, tendo uma susceptibilidade magnética que pode chegar a ser milhares de vezes maiores que os paramagnéticos, fruto de elétrons desemparelhados em camadas mais externas, sendo capaz de produzir campo magnético na presença de campos externos e retirando o mesmo, ainda mantém parte da magnetização. Na presença de campo externo seus domínios magnéticos tendem a se alinhar, produzindo um campo cada vez mais forte, até atingir um ponto denominado de magnetização de saturação (M_s) [15] onde todos os domínios magnéticos são alinhados, atingindo a magnetização máxima. Este alinhamento de domínios é afetado pela temperatura, pois em altas temperaturas, os domínios assumem posições aleatórias, o que reduz a magnetização. Se a temperatura subir o suficiente, o material se transforma em paramagnético, pois todo alinhamento é desfeito. Essa temperatura é chamada de temperatura de Curie (T_c) [15]. Os

ferrimagnéticos possuem dois tipos de íons ferromagnéticos que se alinham de maneira antiparalela. Como estes íons são distintos, diferem no diamagnético por terem momento magnético líquido não nulo, mas são mais fracos que ferromagnéticos. Os materiais antiferromagnéticos possuem íons alinhados de forma antiparalela, de modo que todos os momentos magnéticos se anulam, não se magnetizam na presença de campo magnético. A Figura 1 ilustra os íons nestes materiais

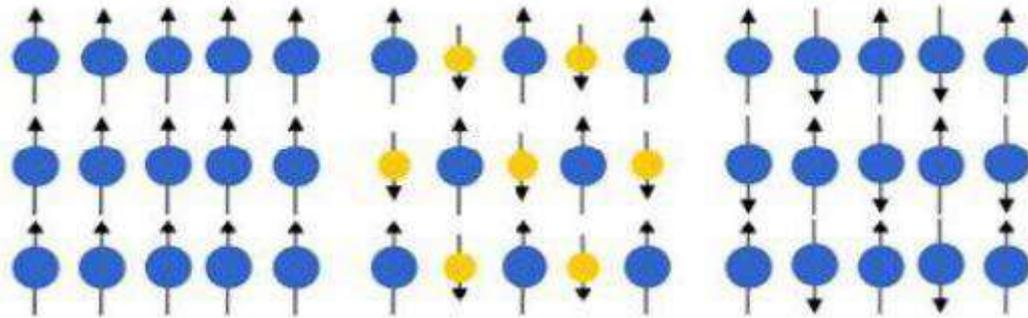


Figura 1- Em sequência: alinhamento de íons em materiais ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos [12]

A curva de histerese mostra facilidade em que determinado material pode ser magnetizado ou desmagnetizado. Uma curva de histerese com área interna pequena são características de materiais magnéticos moles. Estes materiais possuem facilidade em ser magnetizados e desmagnetizados. Já uma curva com grande área é característica de materiais magnéticos duros, onde uma maior quantidade de energia precisa ser dissipada para magnetizar ou desmagnetizar este material. A Figura 2 mostra as curvas de histerese [16]

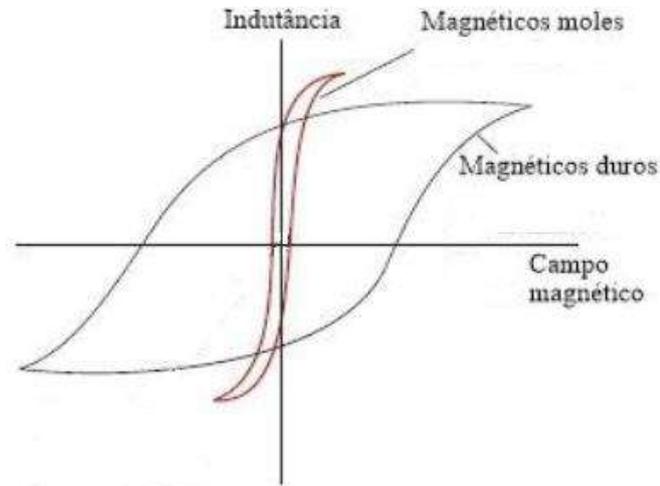


Figura 2 – Curva de Histerese para materiais magnéticos moles e duros. Adaptado de [16]

2.2 Materiais Semicondutores

Materiais semicondutores revolucionaram a tecnologia, estando presentes atualmente na maior parte dos objetos, desde eletrodomésticos a aparelhos portáteis como o celular. O material mais utilizado nas últimas décadas para construção de circuitos integrados é o Silício (Si). É possível diferenciar um condutor, isolante e semicondutor pela sua faixa de energia, conhecida como banda proibida que separa as bandas de valência e condução. Em semicondutores, a largura dessa banda vai até a ordem de 3 eV [17]. A Figura 3 ilustra este gap energético.

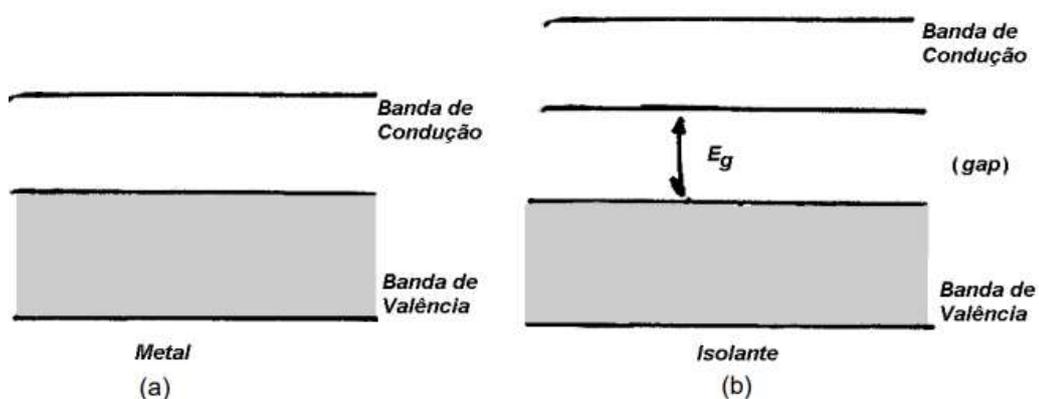


Figura 3 - Gap de energia para metal e isolante. Adaptado de [14]

Os semicondutores se tornaram interessantes para a indústria devido a capacidade de controlar os níveis de energia no interior do gap, de modo preciso, dopando o material em pequenas proporções. [17]

Os semicondutores encontrados na natureza são chamados de intrínsecos, que seriam materiais puros, sem impurezas inseridas de modo proposital. Esses materiais não são muito utilizados, pois sua condutividade varia de maneira exponencial com a temperatura, que dificulta o trabalho com eles. Já os semicondutores extrínsecos, possuem dopantes em pequenas proporções em sua composição, de modo que mesmo em temperaturas acima da temperatura ambiente, conseguem manter a condutividade, se tornando uma ótima ferramenta na indústria. Existem dois tipos de semicondutores extrínsecos, que são p e n.

Um exemplo de semicondutor extrínseco tipo p seria o silício dopado com boro. Silício possui quatro elétrons em sua camada mais externa, ou seja, precisa de quatro ligações químicas para obter estabilidade, ao inserir um dopante com três elétrons em sua última camada (boro), haverá um buraco, proveniente do quarto elétron do silício. Esse buraco é preenchido por elétrons vizinhos que possuem energia para se mover, gerando a condutividade.

Já um semicondutor extrínseco tipo n, também poderia ser feito com silício, mas desta vez utilizando como dopante o fosforo, que possui cinco elétrons em sua camada mais externa. Dessa forma, um dos elétrons fica livre para percorrer a estrutura. Esse dopante insere níveis energéticos abaixo da banda de condução. Como o elétron em 'excesso' não está fortemente ligado a nenhum átomo, uma pequena absorção de energia pode promovê-lo para banda de condução [17].

Outra característica importante dos semicondutores é a transição eletrônica do material, que distingue semicondutores de gap direto e indireto. Em um semicondutor de gap direto, os elétrons promovidos a banda de condução podem se recombinar com buracos na camada de valência, que produz luz no processo. Este processo é denominado de recombinação radiativa [17], que é possível de ser controlado pelo processo de dopagem, já que a recombinação depende dos níveis de energia. Este processo é utilizado em LEDs. Já em semicondutores de gap indireto, os elétrons recombinados geram calor, que é dissipado pelo material, num processo chamado de recombinação não radiativa. A diferença entre processos de recombinação acontece pelas estruturas de energia nos semicondutores de gap indireto e direto. Usando como exemplo o átomo de germânio, onde o máximo da banda de valência não coincide

com o mínimo da banda de condução, para o mesmo vetor de onda. Para ocorrer transição, é preciso que o elétron interaja com outra partícula, como fônons da rede cristalina. Já para o Caso do arseneto de gálio, o máximo da banda de valência coincide com o mínimo da banda de condução para o mesmo vetor de onda, desta forma os elétrons só precisam absorver ou liberar energia para transitar entre bandas.

2.3 Semicondutores Magnéticos Diluídos

A spintrônica necessita de materiais que possuam propriedades ferromagnéticas e semicondutoras, de maneira que seja possível manipular o spin e a carga, simultaneamente. O problema é que esses materiais não são encontrados na natureza, surgindo então a necessidade de dopar materiais semicondutores com íons ferromagnéticos, como os metais de transição, de modo que se tornem ferromagnéticas. Estes materiais são conhecidos como semicondutores magnéticos diluídos (SMD).

Podemos citar como exemplo de SMD estudados: arseneto de gálio, óxido de titânio e óxido de zinco, que é o caracterizado neste trabalho. Óxido de zinco (ZnO) ganhou destaque na área como um material promissor após um artigo [8], onde um estudo teórico previu sua capacidade de quando dopado ser ferromagnético e conservar propriedades em temperaturas elevadas. Desde então, trabalhos experimentais foram conduzidos com óxido de zinco, dopados com metais de transição e terras raras. Possui gap largo, de 3,34 eV e pode ser sintetizado de diversas maneiras, como filmes finos [18], sol-gel [19] e reação do estado sólido [13], o que é uma vantagem já que métodos de síntese diferentes provocam resultados finais distintos. Desta forma, a busca por um SMD adequado passa por escolher o método de sintetizá-lo.

2.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X

Espectroscopia de absorção de raio X, chamada de XAS, que é um acrônimo para *X-Ray Absorption Spectroscopy*. Dentro dessa técnica, existe a XANES, sigla para *X-Ray Absorption Near Edge Structure*, onde é possível obter informações da oxidação do átomo absorvedor, disposição dos átomos ao redor e estados desocupados do átomo absorvedor. Além disso, pelo EXAFS, um acrônimo para

Extended X-Ray Absorption Fine Structure onde é possível obter informações sobre distâncias inter atômicas e desordem do sistema. A técnica de XAS avançou muito nos últimos anos, devido ao avanço de softwares que possibilitam o processamento de dados obtidos experimentalmente.

Para realizar a espectroscopia de absorção de raio X, é necessário incidir na amostra raios X e estudar como funciona a absorção nela. Este processo de absorção envolve transições eletrônicas, que para ocorrer necessitam que o elétron tenha energia suficiente para transacionar. Quando este átomo absorvedor possui camadas eletrônicas não ocupadas, ocorre uma transição interna. Para valores maiores de energia, o elétron se desprende do átomo. A Figura 5 exemplifica este processo

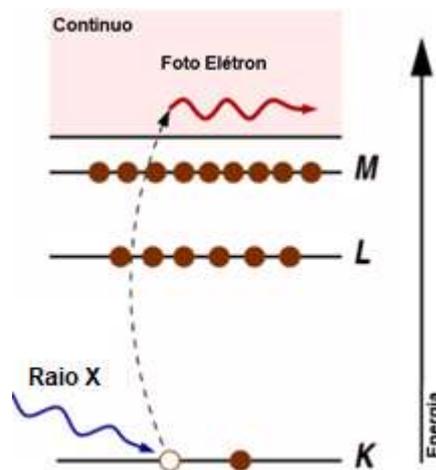


Figura 5 – Transição do elétron do átomo absorvedor na borda K para o contínuo. Adaptado de [14]

Para que ocorra essa transição, é preciso de uma energia quantizada, que está numa faixa muito alta, acima de 1000 eV. Devido a faixa de energia elevada, este processo não pode ocorrer com luz visível e ultravioleta.

A radiação eletromagnética usada para a técnica de XAS é proveniente de um acelerador de partículas, que produz a chamada luz síncrotron. O processo, que pode ser descrito pela lei de Lorentz, funciona com um feixe de elétrons, que é acelerado por uma diferença de potencial, que entra em trajetória circular sendo guiado por eletroímãs [20], que funcionando de maneira sincronizada, provocam voltas cada vez mais rápidas desse feixe, que emite raio X pela tangente, que seria a luz síncrotron [20], que é direcionada as amostras, com intenção de estudar a natureza em uma escala atômica e molecular. A Figura 6 exemplifica uma linha de luz.

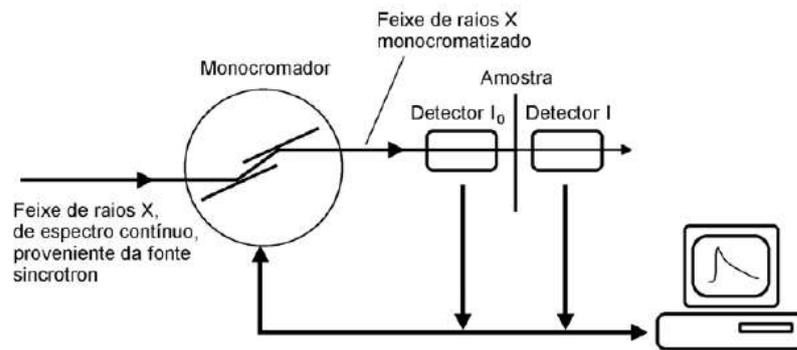


Figura 6 – Esquema simplificado da linha de luz, no modo de transmissão [14]

Utiliza-se um monocromador baseado na difração em cristais perfeitos para selecionar a energia do feixe de raios X, variando o ângulo de incidência do feixe sobre o cristal. Um conjunto de fendas controla o perfil do feixe que vem da fonte sobre o cristal do monocromador e um segundo conjunto de fendas funciona como “fendas de guarda” [18] que evita o feixe espelhado alcance a amostra.

Existem dois métodos de configuração para obter o espectro de absorção, chamados de transmissão e fluorescência. Pela configuração de transmissão (Figura 7) é monitorado feixe incidente e feixe transmitido pela amostra, utilizando detectores antes e depois da amostra. Neste modo, é necessário que a amostra seja fina o bastante para que haja uma boa relação entre sinal e ruído nas medidas de intensidade do feixe transmitido. Para os casos em que a amostra de maior espessura ou em que o elemento químico estudado está em pequena concentração na amostra, é utilizado o método de fluorescência.

Atualmente desativado, o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron possui uma fonte de luz constituída por um anel de armazenamento de elétrons de 29,7m de diâmetro com uma energia de operação de 1,37 GeV [14]. Esse feixe antes de atingir o monocromador, é ‘filtrado’ por um conjunto de fendas que tem como função impedir a passagem do feixe espelhado. Todo o sistema opera num vácuo na ordem de 10^{-8} Pa, que é isolado da pressão atmosférica na bancada experimental por uma janela feita de Kapton, um material que funciona como um isolante térmico e elétrico que separa as bancadas.

Quando o feixe de fótons de raio X atravessa o material, a intensidade diminui conforme características do material irradiado. A relação é dada pela lei de Beer-Lambert [14]

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

onde I é a intensidade de raios x emitida, I_0 é a intensidade de raios x incidente, μ pode ser definido como um coeficiente de absorção do material (intrínseco) e t a espessura dele. Podemos definir μ como

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

onde ρ é a densidade da amostra, Z é o número atômico, A o número de massa e E a intensidade de radiação que chega no material. Trabalhando com a equação 1 é possível isolar e escrever em função da energia o coeficiente de absorção como

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

vale ressaltar que a lei de Beer-Lambert pode descrever a intensidade de luz transmitida para qualquer material em qualquer comprimento de onda, podendo ser por exemplo, luz visível sendo transmitida no vidro. Com estes dados, é possível construir um gráfico relacionando o coeficiente de absorção, com a energia que incide na amostra, como na Figura 7.

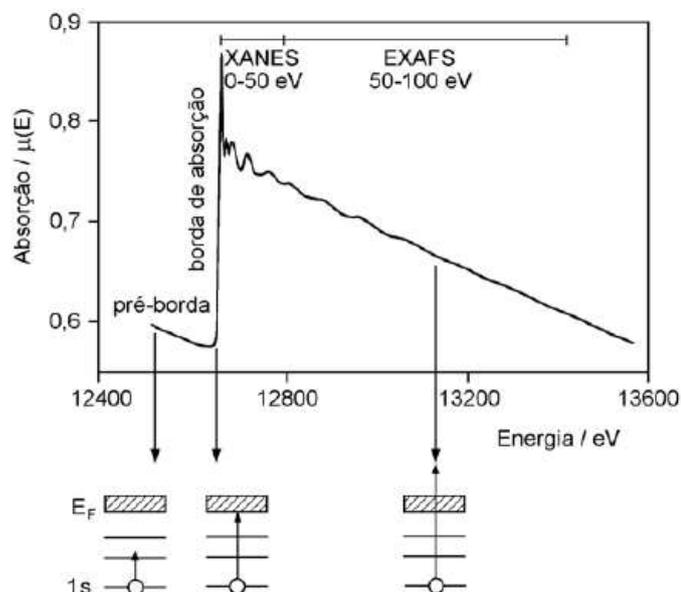


Figura 7 – Espectro de absorção de raios X da borda K do selênio e diagrama que representa as transições em cada etapa. Adaptado de [14]

Após a borda de absorção, é possível observar a queda no coeficiente de absorção, que é acompanhada de algumas oscilações. Essas oscilações são fruto da interferência da função de onda do fotoelétron que interage com os átomos vizinhos do átomo absorvedor. No caso de átomos no estado gasoso, estas oscilações não acontecem ou acontecem com baixa amplitude, pois não existem átomos vizinhos suficientemente próximos para interagir.

2.41 Região de XANES

XANES é um acrônimo para *X-ray absorption near edge structure*, que pode ser traduzido como absorção de raios X perto da estrutura da borda. Esta região se situa pós a região de pré-borda (ou pre-edge). A análise teórica desta região do espectro se trata da solução da equação de Schrodinger dependente do tempo para intervalos de baixa energia, onde a interação entre elétron e átomo é muito forte. Nesta parte do espectro, é possível determinar o estado de oxidação do átomo absorvedor, utilizando a posição da borda, que é diretamente proporcional a oxidação. Isso acontece porque um elétron ligado na borda K do manganês está ligado ao núcleo, entretanto existe uma compensação de cargas, pois além do potencial colombiano do núcleo existe um potencial colombiano na eletrosfera, onde ocorre um equilíbrio, com o elétron possuindo uma energia específica nesta borda. Quando um elétron é ejetado desse sistema, o núcleo fica com uma carga positiva a mais, de modo que esse potencial elétrico se sobrepõe ao negativo, perdendo o equilíbrio e tendo um potencial atrativo maior, de modo que o elétron agora precisa de mais energia. Dessa forma, mudando o estado de oxidação ganhando ou perdendo elétrons, a posição da borda se altera [21].

2.42 Região de EXAFS

EXAFS é um acrônimo para *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*, que pode ser traduzido como Estrutura fina pela absorção de raios X estendidos. Esta região se situa pós a região de XANES, ocorre após o átomo absorver raios X e liberar o fotoelétron, vai até 1000 eV depois da região de borda. Nesta região acontecem espalhamentos simples e espalhamento múltiplo. Para altas energias, o espalhamento do elétron é fraco. A função EXAFS pode ser escrita como:

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

onde χ está escrito em função de energia, podendo ser reescrito em função do vetor de onda (equação 3), utilizando dualidade onda partícula

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

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i S_0^2 f_i(k) e^{-2k^2 \sigma_i^2} e^{\frac{-2R_i}{\lambda_i(k)}}}{k R_i^2} \text{sen}(2kR_i + \Phi_i(k)), \quad (6)$$

onde N_i é o número de átomos, S_i^2 a amplitude do sinal EXAFS, $f_i(k)$ amplitude de espalhamento efetivo, R_i a distância do átomo vizinho que é dada por $R_i = R_0 + \Delta R$, $\lambda_i(k)$ o caminho livre médio do fotoelétron, $\Phi_i(k)$ o fator de fase do elétron e σ^2 é um fator de desordem térmica e estrutural, que atua como uma espécie de desvio médio quadrático da posição esperada do átomo, de maneira que quando aumentamos a temperatura no tratamento térmico, aumentamos esse fator. Pode ser escrito como

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

Na expressão 3, é possível distinguir os parâmetros em dois grupos, sendo os de ordem estrutural: N, R, σ , que podem ser ajustados em software, e os de ordem atômica: $\lambda, f_i(k), \Phi$

Para realizar a normalização do espectro, a região de pré borda deve ser subtraída, além de um E_0 ser escolhido, sendo o ponto de inflexão da curva. Dado que a equação 3 pode ser definida como um somatório de funções seno de diferentes frequências (série), utilizamos a transformada de Fourier (TR) para transformá-la em uma função contínua, deste modo ocorrendo uma mudança de espaço na função, que antes era dependente do vetor de onda, passa a depender da distância entre vizinhos (R) e pode ser definida como:

$$TR(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k \text{ mín}}^{k \text{ máx}} w(k) k^n \chi(k) e^{i2kR} dk, \quad (8)$$

onde $w(k)$ representa o intervalo k a ser transformado. A transformada resulta numa função complexa, onde a parte real é determinada pelo número de vizinhos e distorções e a parte imaginária utilizada para o estudo da distância entre átomo absorvedor e espalhador [14]. A TR é importante para determinar a distribuição em

função do raio do átomo absorvedor. Utilizando a transformada inversa de Fourier é possível filtrar para as regiões de maior interesse, trocando a dependência de Raio num intervalo específico para a dependência de vetor de onda, gerando novamente a função $\chi(k)$, apenas para a região filtrada. Os valores da função EXAFS e da transformada de Fourier são multiplicados por um fator k , normalmente elevado a 3 afim de ressaltar regiões de maior intensidade do espalhamento dos elementos em volta do átomo absorvedor.

2.43 Fator de Qualidade

O fator de qualidade é um parâmetro adimensional que evidencia a qualidade dos dados obtidos. Deve ser calculado após todas as etapas de ajuste (fitting) pois envolve nos cálculos o número de parâmetros ajustados. Pode ser calculado por

$$QF = \frac{\Delta x^2}{\nu}, \quad (9)$$

Δx^2 sendo um somatório da diferença dos pontos experimentais e teóricos divididos pelo erro experimental, calculado por

$$\Delta x^2 = \sum_i \frac{X_i (expe) - X_i (theo)}{e_i^2} \quad (10)$$

e ν a diferença entre parâmetros independentes e parâmetros ajustados [22], dado por

$$\nu = N_{ind} - N_{fit} \quad (11)$$

3.0 METODOLOGIA

3.1 Preparação das amostras

As amostras analisadas foram sintetizadas [13] 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 a relação estequiométrica: $Zn_{0,96}Mn_{0,04}O$. Num primeiro momento, as amostras foram sintetizadas em temperatura de 1400 °C, numa atmosfera inerte. Após a síntese, foram tratadas termicamente em forno elétrico convencional, em atmosferas controladas com uma mistura de gases de argônio e hidrogênio, com 5% de H_2 em temperaturas de 900 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C. Este tratamento térmico funciona numa atmosfera redutora que favorece o aparecimento de vacâncias de oxigênio em pequena proporção no óxido de zinco, que podem facilitar a obtenção de propriedades ferromagnéticas.

3.2 Análise

As medidas dessas amostras foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na linha dedicada a técnica de absorção de raios X (XAFS2) atua na faixa de 3,5 a 17 keV [23], que atualmente se encontra desativada, em virtude do Sirius, o novo laboratório de Luz. As medidas foram feitas na Borda K do zinco e do manganês, nas energias 9659 e 6539 eV, nos modos de transmissão (Zn) [24], onde é utilizando a relação entre feixe incidente e feixe transmitido na amostra, com leituras de detectores antes e depois da amostra e o modo de fluorescência (Mn) [24] utilizado para amostras de espessura maior ou em átomos em baixas concentrações na amostra. A quantidade de material colocado é calculada pelo software *Absorbix* [25], que pertence ao *MAX (Multiplatform Applications for XAFS)*.

3.3 Caracterização

As amostras foram caracterizadas por softwares do pacote *MAX (Multiplatform Applications for XAFS)* produzidos pelo Institut de Chimie et des *Matériaux Paris-Est*,

CNRS [25]. Os softwares são gratuitos e podem ser encontrados no site do instituto. Inicialmente os dados coletados foram carregados no software *Cherooke*, onde foi possível ler os dados, determinar a região de pré-borda e E_0 , calcular a função EXAFS e transformada inversa de Fourier, aplicar filtros em regiões específicas do espectro e corrigir glitches que ocorrem devido a imperfeições do monocromador. Para comparar modelos teóricos do átomo, foi utilizado o software *Crystalfrev* para gerar modelos teóricos do óxido de zinco, num cluster de 6 Å, que são calculados pelo software *FEEF9* [26]. Os dados da estrutura do óxido de zinco foram retirados da base de estruturas cristalinas, especificamente da *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*. Desta maneira, foi possível gerar o ambiente químico ao redor do átomo absorvedor. Utilizando o software *RoundMidnight*, foi possível carregar espectros teóricos e experimentais, de maneira que é possível separar a contribuição individual de cada pico pela transformada inversa de Fourier. Além disso, no mesmo programa, foi possível realizar ajustes (fitting) dos dados. Os parâmetros ajustados foram N , σ^2 , R , E_0 . Estes ajustes são feitos utilizando valores calculados pelo *FEEF9* como parâmetro, variando num intervalo com passos de 0,01. Após todos os ajustes foi calculado o fator de qualidade (QF), que é igual para todas as camadas.

4.0 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Afim de contextualizar o material estudado, a Figura 8 foi gerada pelo software FEEF9 com dados da base *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) [27]. Foram utilizados dados da estrutura do ZnO de grupo espacial P63mc, de simetria hexagonal e o átomo absorvedor de manganês substituindo o átomo de zinco. Nessa Figura é ilustrado um cluster de 6 Å a partir do átomo absorvedor. Esses dados estruturais do cluster foram utilizados nos cálculos de espectros teóricos que foram usados nos ajustes dos espectros EXAFS ou espectros teóricos na região de XANES.

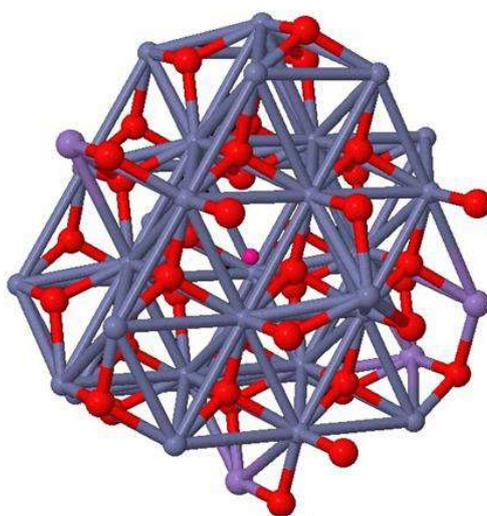


Figura 8 – Átomo absorvedor de manganês, para um cluster de 6 Å, átomos de zinco em azul e oxigênio em vermelho.

4.1 Borda K Do Zn

4.1.1 EXAFS

Utilizando os espectros EXAFS obtidos na borda K do zinco para diferentes tratamentos térmicos, foi possível caracterizar sua estrutura local comparando com modelos teóricos calculados pelo FEEF9. A Figura 9 mostra os espectros experimentais obtidos a partir das transformas inversas de Fourier, junto do espectro ajustado nos parâmetros N, σ^2, R, E_0 , nas temperaturas de 900 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C

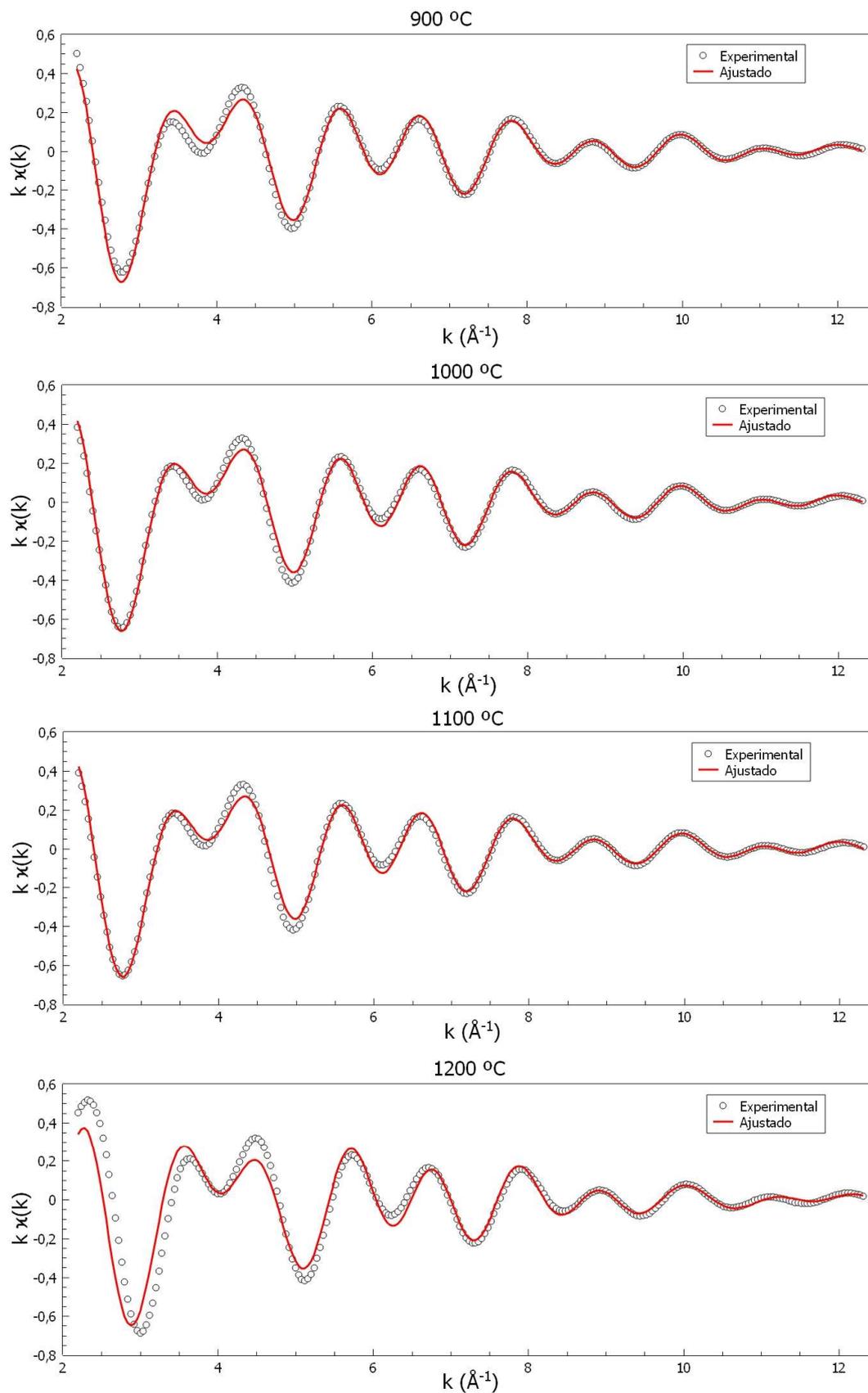


Figura 9 - Espectros experimental e ajustado obtidos a partir da transformada inversa de Fourier para amostra calcinada à 900 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C

Pode se observar um bom acordo dos dados experimentais e teóricos, onde os espectros experimentais são muito parecidos para diferentes tratamentos térmicos, tendo como exceção para o tratamento térmico de 1200 °C, que é evidenciado pela Tabela 1, tanto pelos dados de 1200 °C como pelo fator de qualidade. Nesta tabela estão separados por temperatura, nas 4 camadas onde foi realizado o ajuste, referentes aos 2 primeiros picos da transformada de Fourier.

Tabela 1 – Valores de N, σ , R, ΔE_0 e QF obtidos com os ajustes em função do tratamento térmico

T	camada	N	$\sigma^2 \cdot 10^{-2} (\text{Å}^2)$	R (Å)	ΔE_0 (eV)	QF
900 °C	Zn-O _I	3,1 ± 0,3	0,2 ± 0,1	1,973 ± 0,008	2,3 ± 0,9	4,24
	Zn-Zn _I	9,1 ± 0,5	0,44 ± 0,04	3,233 ± 0,003		
	Zn-Zn _{II}	6,0 ± 0,4	0,44 ± 0,04	3,365 ± 0,006		
	Zn-O _{II}	5,2 ± 0,9	0,2 ± 0,1	3,83 ± 0,02		
1000 °C	Zn-O _I	3,8 ± 0,3	0,3 ± 0,1	1,971 ± 0,007	1,8 ± 0,5	4,01
	Zn-Zn _I	7,98 ± 0,6	0,74 ± 0,06	3,21 ± 0,004		
	Zn-Zn _{II}	8,1 ± 0,7	0,74 ± 0,06	3,34 ± 0,01		
	Zn-O _{II}	6,29 ± 0,87	0,3 ± 0,1	3,82 ± 0,01		
1100 °C	Zn-O _I	4,0 ± 0,3	0,32 ± 0,09	1,971 ± 0,005	1,8 ± 0,7	4,68
	Zn-Zn _I	8,2 ± 0,7	1,0 ± 0,1	3,231 ± 0,007		
	Zn-Zn _{II}	8,9 ± 0,8	1,0 ± 0,1	3,306 ± 0,005		
	Zn-O _{II}	5,8 ± 0,9	0,32 ± 0,09	3,80 ± 0,01		
1200 °C	Zn-O _I	3,8 ± 0,3	0,3 ± 0,1	1,972 ± 0,006	6,3 ± 0,2	2,23
	Zn-Zn _I	9,2 ± 0,6	0,48 ± 0,05	3,225 ± 0,003		
	Zn-Zn _{II}	5,9 ± 0,4	0,48 ± 0,05	3,358 ± 0,004		
	Zn-O _{II}	4,0 ± 0,9	0,3 ± 0,1	3,838 ± 0,028		

Como pode ser observado na Tabela 1 não há alterações dentro da incerteza em relação a distância entre vizinhos e para a maioria do número de vizinhos em função da temperatura de tratamento térmico. Apenas na segunda camada de O é observada uma diminuição do número de vizinhos em função da temperatura de tratamento térmico, que estaria relacionada com um aumento no número de vacâncias de O. Outro ponto a se destacar é que não seria relativo aos primeiros átomos de O vizinhos de Zn.

A Figura 10 exibe o módulo e parte real dos espectros experimentais e ajustados obtidos na transformada de Fourier para as temperaturas de 900 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C. Como pode ser observado nessa Figura, o ajuste dos espectros EXAFS confirmar mais uma vez a boa concordância entre dados experimentais e teóricos na região dos dois primeiros picos da transformada de Fourier. O primeiro pico é referente a processo de difusão simples do elétron entre o átomo absorvedor (Zn) e a primeira camada constituída por átomos de O (ver tabela 1). O segundo pico é referente a processos de difusão simples do tipo Zn-Zn e Zn-O (ver tabela 1) e processos de difusão múltipla, como Zn-O-O, Zn-O-Zn, Zn-Zn-O, ZnO-Zn-O, etc.

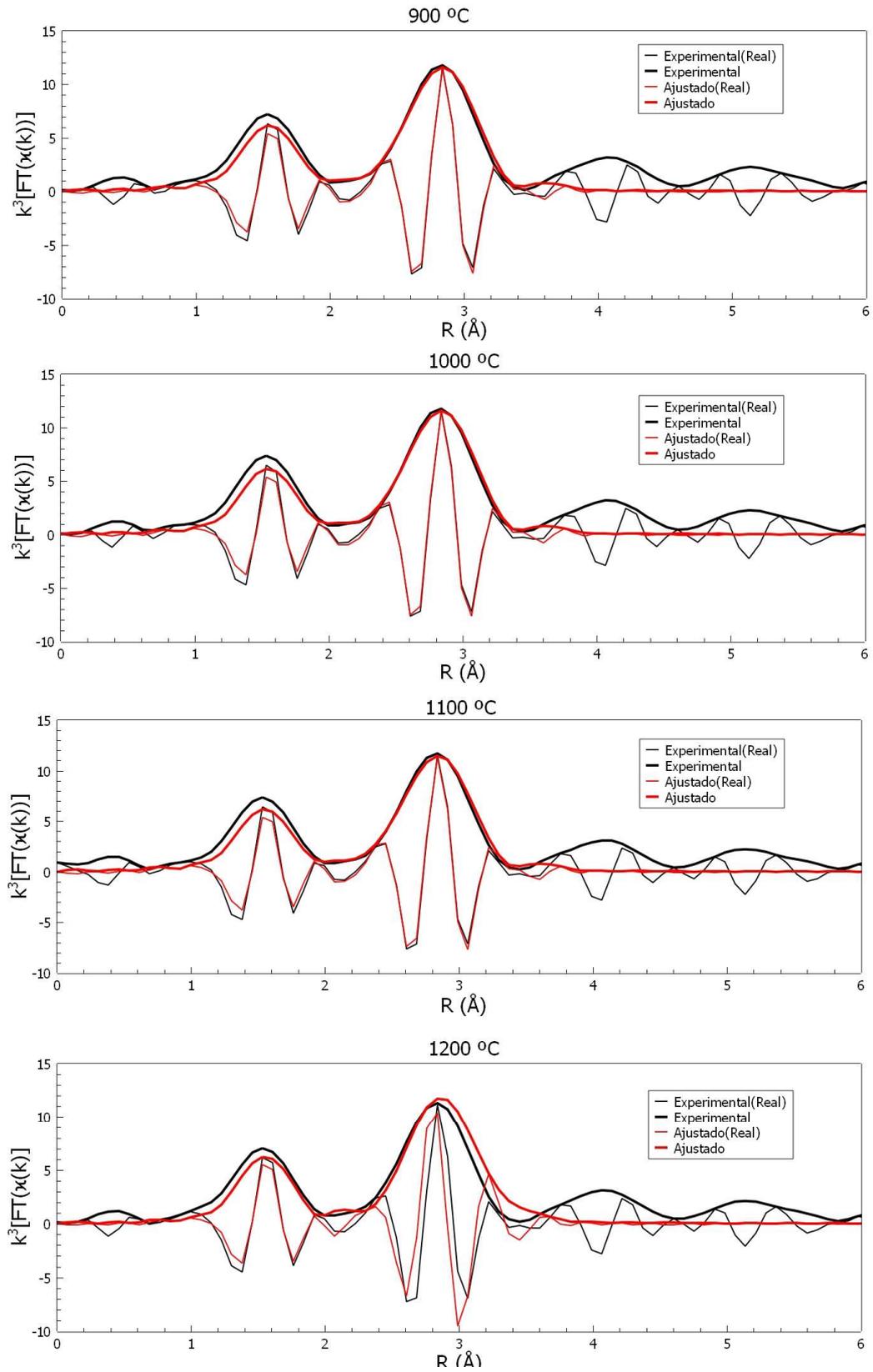


Figura 10 - Módulo e parte real das Transformadas de Fourier experimental e ajustado, para amostra calcinada à 900 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C

É possível perceber que a transformada não sofre grandes alterações conforme a temperatura aumenta.

4.12 XANES

Na Figura 11 são exibidos os espectros XANES na borda K do Zn para as amostras em função da temperatura de tratamento térmico. A borda de absorção desses espectros é caracterizada principalmente por transições do tipo 1s para 2p nos átomos de Zn. Como pode ser observado na Figura 11, não há alterações nos espectros experimentais apresentados.

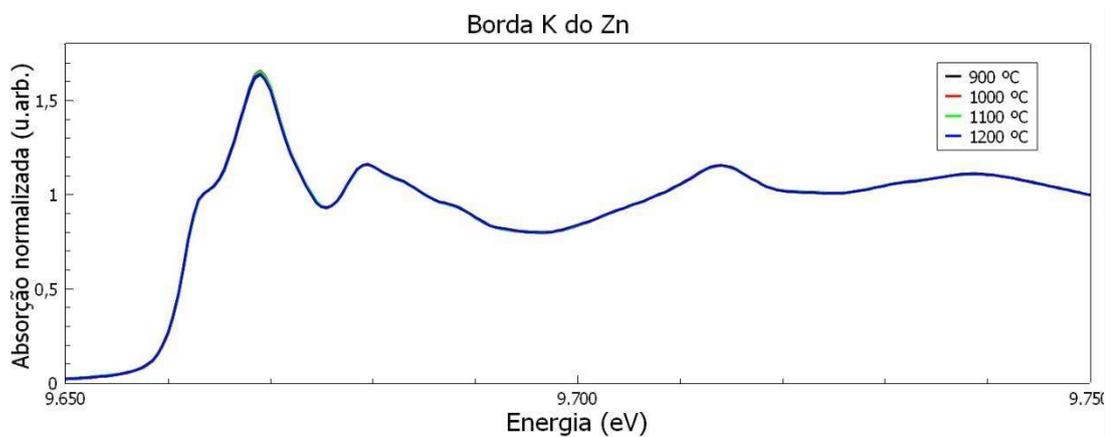


Figura 11 – Espectros na borda K do Zinco, para amostras calcinadas à 900 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C.

Na Figura 12 o espectro experimental de 900 °C foi confrontado com espectros teóricos calculados pelo FEEF9 para a borda K do Zn, simulando vacâncias de oxigênio e zinco, afim de compreender melhor o efeito do tratamento térmico nas amostras

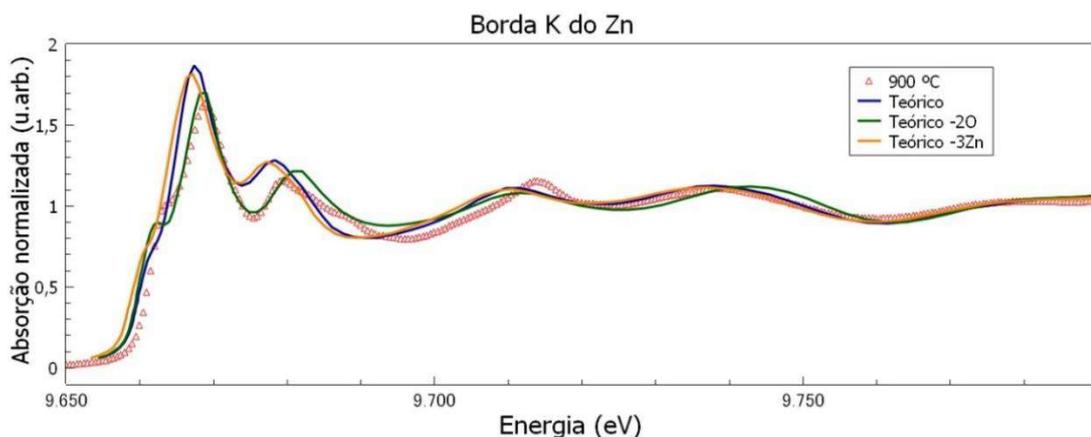


Figura 12 – Espectro experimental de 900 °C e Teórico do modelo original, com 2 vacâncias de oxigênio e 3 vacâncias de zinco.

Pela Figura 12 é possível perceber que as transições estão bem simuladas no cálculo e que as vacâncias levam um aumento da intensidade da linha branca. Entretanto, este comportamento não é observado nos espectros experimentais, indicando a princípio que não haveria vacâncias nos primeiros vizinhos de O em relação ao átomo de Zn absorvedor, em acordo com os dados obtidos com os ajustes dos espectros EXAFS.

4.2 Borda K DO Mn

4.21 EXAFS

Na borda K do manganês, não foi possível realizar a análise da dados para a região de EXAFS, devido ao ruído na região de alto k, pela baixa presença de manganês (4 por cento na amostra). Importante ressaltar que mesmo sem uma análise dos dados, é possível perceber pela transformada de Fourier que o ambiente químico ao redor do átomo de zinco e manganês são muito parecidos, num cluster de 6Å . Isso acontece porque o átomo de manganês entra na estrutura no lugar do átomo de zinco, ou seja, possuem a mesma vizinhança.

4.22 XANES

Na Figura 13 estão os espectros experimentais na borda K do manganês para os tratamentos térmicos de 900 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C. A borda desses espectros tem como característica transições eletrônicas do tipo 1s para 2p de átomos de Mn.

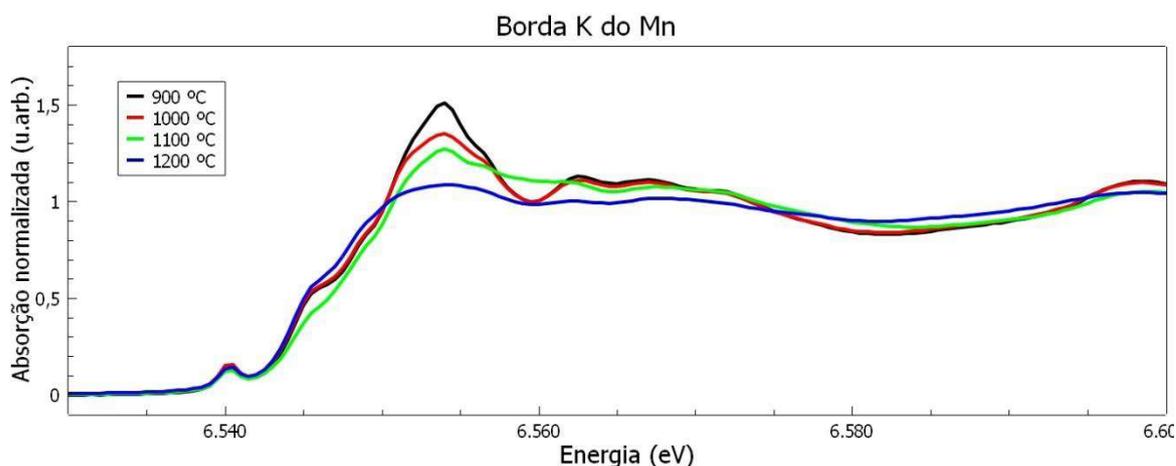


Figura 13 - Espectro experimental XANES para amostras calcinadas à 900 °C, 1000 °C, 1100 °C e 1200 °C

Neste gráfico, podemos ver que na borda K do manganês o tratamento térmico leva a uma grande diminuição na linha branca, quanto maior a temperatura de tratamento, menor é a absorção normalizada. Foi possível detectar na região de pré-borda uma transição interna do elétron próxima de 6540 eV, saindo da borda K do manganês e preenchendo estados 3d não ocupados deste átomo hibridizados com estados 2p de O.

Na Figura 13 o espectro teórico de 900 °C foi confrontado com os espectros de manganês metálico, Mn_2O_3 , MnO e MnO_2 , a fim de determinar qual estado de oxidação do material.

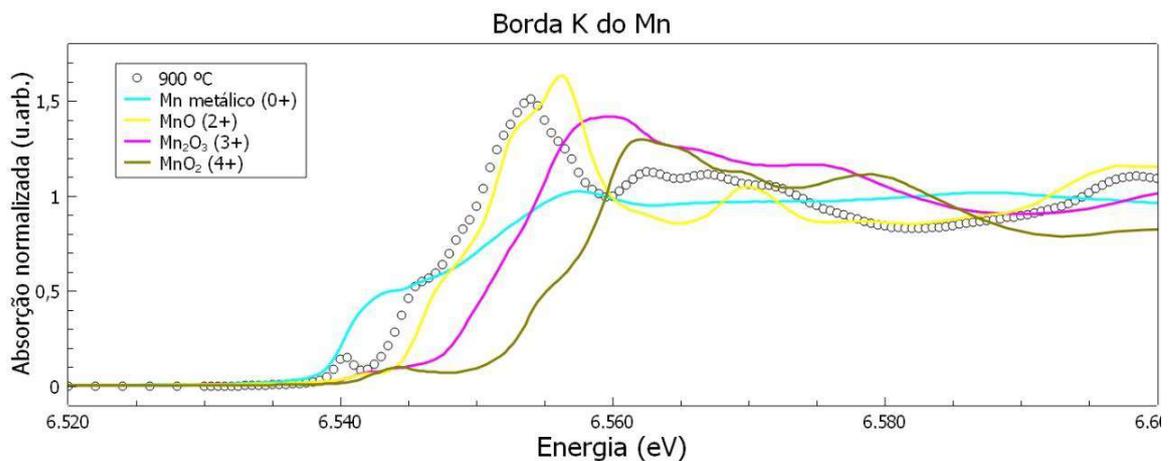


Figura 13 - Espectro Experimental XANES para amostra calcinada a 900 °C junto de espectro do Manganês metálico, Mn_2O_3 , MnO e MnO_2

A posição de borda da amostra experimental se assemelha muito com a posição da borda da amostra de MnO , que possui majoritariamente estado de oxidação 2+.

Na Figura 14 o espectro experimental da amostra experimental calcinada de 900 °C foi confrontada com espectros teóricos calculados pelo FEEF9 simulando vacâncias de oxigênio.

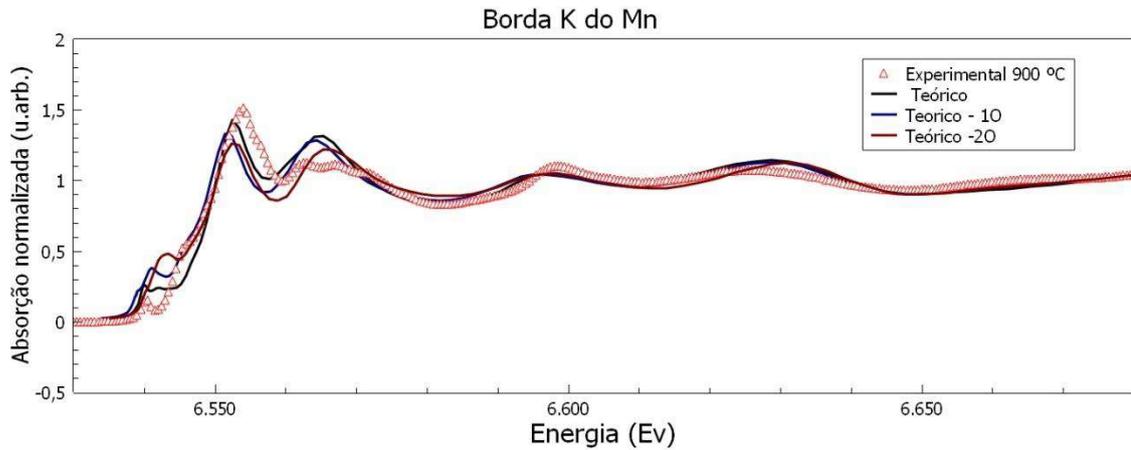


Figura 14 – Espectro experimental da amostra calcinada à 900 °C, Teórico do modelo original, com 1 e 2 vacâncias de oxigênio.

Como pode ser observado na Figura 14, os espectros teóricos apresentam razoável concordância com o espectro experimental. Observa-se também que a linha branca para os espectros teóricos apresenta uma diminuição com o aumento de vacâncias de O. esse fato está de acordo com a Figura 12, onde são mostrados os espectros experimentais em função da temperatura de tratamento térmico e é observada uma diminuição da linha branca. Assim, é possível inferir que o tratamento térmico causa vacâncias de O e essas vacâncias estariam mais próximas aos átomos de Mn.

5 CONCLUSÕES

Essa monografia teve como objetivo fazer um estudo da técnica espectroscopia de absorção de raios X e com ela analisar um material semiconductor magnético diluído de composição $Zn_{0,96}Mn_{0,04}O$ a fim verificar propriedades estruturais do composto e obter informações sobre sua redondeza química do material, relacionando com a síntese pelo método da reação do estado sólido, avaliando os efeitos de diferentes temperaturas de calcinação em sua composição. O método estudado se mostrou adequado para a síntese de um semiconductor magnético diluído, provocando defeitos estruturais intencionais em sua composição.

Para as análises EXAFS na borda K do Zn, foi possível perceber um bom acordo entre dados teóricos e experimentais, que pode ser confirmado por um baixo fator de qualidade. Já para as análises de XANES, o tratamento térmico não resulta em alterações da linha branca, demonstrando que para o átomo absorvedor de zinco não existem vacâncias nesse cluster. Os modelos teóricos mostram que as vacâncias levariam a um aumento de intensidade da linha branca.

Já para a borda K do Mn, a baixa presença de manganês na amostra provoca um alto grau de ruído que impossibilitou o estudo na região de EXAFS. Para XANES no mesmo átomo absorvedor, o tratamento térmico leva a uma diminuição da linha branca. Foi possível perceber uma transição interna do elétron na região de pré borda, onde o elétron preenche estados 3d não ocupados hibridizados com estado 2p de O. Pelos modelos teóricos é possível perceber que vacâncias levam a uma diminuição da linha branca e átomos de Mn incorporados no material estudado possuem majoritariamente estado de oxidação 2+.

6 REFERÊNCIAS

- [1] MOORE, G.E. Cramming More Components Onto Integrate Circuits. **Proceedings of the IEEE**, v. 86, n. 1, p. 82–85, 1998.
- [2] **Mais de 50 anos da Lei de Moore.** Intel. Disponível em: <<https://www.intel.com.br/content/www/br/pt/silicon-innovations/moores-law-technology.html>>. Acesso em: 28 Dez. 2020.
- [3] COURTLAND, Rachel. Transistors could stop shrinking in 2021. **IEEE Spectrum**, v. 53, n. 9, p. 9–11, 2016
- [4] WOLF, S. A. Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the future. **Science**, v. 294, n. 5546, p. 1488–1495, 2001.
- [5] CHENG, X.L.; ZHAO, H.; HUO, L.H.; et al. ZnO nanoparticulate thin film: preparation, characterization and gas-sensing property. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 102, n. 2, p. 248–252, 2004.
- [6] NISHIZAWA, Nozomi; NISHIBAYASHI, Kazuhiro; MUNEKATA, Hiro. Pure circular polarization electroluminescence at room temperature with spin-polarized light-emitting diodes. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 114, n. 8, p. 1783–1788, 2017.
- [7] JIAN-GANG ZHU. Magnetoresistive Random Access Memory: The Path to Competitiveness and Scalability. **Proceedings of the IEEE**, v. 96, n. 11, p. 1786–1798, 2008
- [8] DIETL, T. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. **Science**, v. 287, n. 5455, p. 1019–1022, 2000.
- [9] DE GODOY, M.P.F.; MESQUITA, A.; AVANSI, W.; et al. Evidence of defect-mediated magnetic coupling on hydrogenated Co-doped ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 555, p. 315–319, 2013

- [10] LIU, En-Zuo; HE, Yan; JIANG, J. Z. Ferromagnetism induced by defect complex in Co-doped ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 13, p. 132506, 2008.
- [11] MANG, A.; REIMANN, K.; RÜBENACKE, St. 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.
- [12] KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L.; GRANDE, C. Nanoparticles of ZnO Doped With Mn : Structural and Morphological Characteristics, **Materials Research**, v. 1, n. 3, p. 1–6, 2017.
- [13] LAGE, V.M. Almeida; DA SILVA, R.T.; MESQUITA, A.; *et al.* Influence of reducing heat treatment on the structural and magnetic properties of MnO:ZnO ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 863, p. 158320, 2021.
- [14] RIBEIRO, Emerson Schwingel; FRANCISCO, Maria Suzana P.; GUSHIKEM, Yoshitaka; *et al.* Princípios básicos de XAS e XPS. **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1–23, 2018.
- [15] LIMA, R. N. Faria, L. F. C. P. **Introdução ao Magnetismo dos Materiais**. [s.l.]: Editora Livraria da Física, 2005.
- [16] ASKELAND, R. D, PRADEEP P. F, WENDELIN J. W. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. 6ª Ed. Cengage Learning. 2010.
- [17] JACOBUS W. S. **Semicondutores: Fundamentos, Técnicas e Aplicações**. Editora Unicamp. 2008.
- [18] UEDA, Kenji; TABATA, Hitoshi; KAWAI, Tomoji. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 7, p. 988–990, 2001.

[19] ELILARASSI, R.; CHANDRASEKARAN, G. Structural, optical and magnetic properties of nanoparticles of ZnO:Ni—DMS prepared by sol–gel method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 123, n. 2–3, p. 450–455, 2010.

[20] **O que é Luz Síncrotron? – LNLS**. Disponível em: <<https://www.lnls.cnpem.br/o-lnls/o-que-e-luz-sincrotron/>>. Acesso em: 31 Dec. 2020.

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

[22] MICHALOWICZ A. MOSCOVICI J. MULLER-BOUVET D. E PROVOST, K. “MAX (Aplicações multiplataforma para XAFS) Novos recursos”. **Journal of Physics: Série Conferência 430** (2013)

[23] **Linhas de Luz – LNLS**. Disponível em: <<https://www.lnls.cnpem.br/uvx/linhas-de-luz/>>. Acesso em: 30 Jan. 2021.

[24] **O que é Luz Síncrotron? – LNLS**. Disponível em: <<https://www.lnls.cnpem.br/o-lnls/o-que-e-luz-sincrotron/>>. Acesso em: 31 Dec. 2020.

[25] A. Michalowicz, J. Moscovici, D. Muller-Bouvet, K. Provost, MAX: multiplatform Applications for XAFS, J Phys. Conf 190 (2009) 012034

[26] J.J. Rehr, J.J. Kas, F.D. Vila, M.P Prange, K. Jorissen, Parameter-free calculations of x-ray spectra with FEEF9, **Phys. Chem. Chem. Phys.** 12 (2010) 5503-5513

[27] ABRAHAMS, S. C.; BERNSTEIN, J. L. Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 25, n. 7, p. 1233–1236, 1969.