

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

MARCO A. B. MONTEVECHI FILHO

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE FENÔMENOS DE DIFRAÇÃO EM  
EXPERIMENTOS DE FOTOEMIÇÃO ELETRÔNICA ATRAVÉS DA  
COMPARAÇÃO ENTRE SIMULAÇÕES DE ESPECTROSCOPIA E  
DIFRAÇÃO DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)**

LORENA

2020

MARCO A. B. MONTEVECHI FILHO

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DE FENÔMENOS DE DIFRAÇÃO EM  
EXPERIMENTOS DE FOTOEMIÇÃO ELETRÔNICA ATRAVÉS DA  
COMPARAÇÃO ENTRE SIMULAÇÕES DE ESPECTROSCOPIA E  
DIFRAÇÃO DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS X (XPS)**

Monografia do trabalho de conclusão

De curso de Engenharia Física da

Universidade de São Paulo,

Escola de Engenharia de Lorena.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Schio de Noronha Muniz.

LORENA

2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado  
da Escola de Engenharia de Lorena,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Montevechi Filho, Marco Antonio Barra

Análise da influência de fenômenos de difração em experimentos de fotoemissão eletrônica através da comparação entre simulações de espectroscopia e difração de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) / Marco Antonio Barra Montevechi Filho; orientador Pedro Schio de Noronha Muniz. - Lorena, 2021.  
48 p.

Monografia apresentada como requisito parcial para a conclusão de Graduação do Curso de Engenharia Física - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo. 2021

1. Fotoemissão. 2. Difração de elétrons fotoemitidos. 3. Xps. 4. Xpd. 5. Srtio3. I. Título. II. Muniz, Pedro Schio de Noronha, orient.

## AGRADECIMENTOS

Qualquer tentativa completa de agradecimento necessariamente se perderia em uma recursão infinita de causas das quais esse trabalho é o efeito. Algumas dessas causas são seres humanos, outras são instituições, outras são fenômenos, etc. Portanto, já reconhecendo minha falha em agradecer devidamente a todos os responsáveis, espero que minhas faltas sejam mais atribuídas à falta de memória do que de gratidão.

Uma gratidão justa deveria ser infinita.

Especialmente aos meus pais, Roselaine Borges e Marco Montevechi, é mais claro o quanto um agradecimento justo é impossível. Não tenho ideia do que seja criar um filho, mas, à medida que consigo me comparar com outros produtos de paternidade e maternidade, fica aparente que esses dois investiram esforços na minha criação que nem todas as pessoas tem o privilégio de ter. Esforços educadores à parte, o pai, vivendo a vida de maneira intensa (aviador, atirador, caçador de cobras, paraquedista, etc.) meio que me mostrou o que existe além da “espinha dorsal” da vida: todo um sistema nervoso a ser explorado. A mãe, mais caseira e disciplinadora, me deu a substância necessária para manter essa espinha dorsal.

Um agradecimento ao meu pai necessariamente se estende ao meu avô, seu Zezinho, inigualável e inesquecível, por ser a pessoa mais indecifrável desse planeta, por encher os nossos dias de todo imprevisível que se possa imaginar e por sempre apoiar a felicidade dos netos.

Minha irmã, Juliana, me emprestou, acho que as vezes sem saber, uma visão mais lúcida de mundo quando a minha era meio torta. A perspicácia dela sobre relações humanas me faz suspeitar da existência de ao menos uma pessoa telepata no mundo, e seu humor quando com fome me faz suspeitar de limites de concentração de adrenalina por mL de sangue ainda insuspeitos à medicina e à biologia.

Meu namorado, Lucas, manteve minha sanidade mental em épocas difíceis. Lembro de dias estranhos em que a companhia dele tornava as coisas toleráveis. Lembro de noites preenchidas com conversas sem sentido sobre a natureza do universo e quaisquer outras abobrinhas pretensiosas. Lembro que a torta de maçã dele é sobrenaturalmente boa. Paro de escrever porque fico com fome e saudade.

O Vinícius Welby, colega e veterano de curso, teve sabe-se lá como a paciência de morar comigo por um ano que, aliás, foi um dos meus melhores anos em Lorena. Não faltaram conselhos espirituais e morais trocados, ajudas em matérias difíceis e algumas caronas para aulas. Tudo na conta do pinguim espiritual que compartilhamos.

O lendário Nicholas Funari é outra das companhias inigualáveis que fui encontrar em Lorena. Inteligente a ponto de assustar, foi uma das pessoas com

as quais a amizade tornou a socialização em uma cidade estranha mais possível. Qualquer reflexão compartilhada com ele se torna dez vezes mais interessante.

Cainan Akira, dedicado e inegavelmente explosivo, me ajudou a superar desafios que talvez estivessem acima da minha capacidade sem a sua parceria. O companheirismo e o exemplo durante os trabalhos que encaramos juntos certamente me mudaram como pessoa.

Abdul Alhazred me ofereceu, através do Al Azif, ensinamentos que me permitiram uma compreensão de mundo incomparável com aquela que eu tinha antes de sua leitura e prática.

O professor Antonio Jefferson, através da minha iniciação científica, foi um dos primeiros a me mostrar o dia-a-dia do método científico e a vivência laboratorial, em especial no ramo da física do estado sólido. Foi com essa experiência que me convenci de que é algo muito próximo dessa vivência que quero manter na minha vida.

Pedro Schio de Noronha Muniz, orientador deste trabalho e meu coordenador de estágio, teve paciência incansável na explicação de conceitos, na exploração de minúcias do trabalho e em incontáveis detalhes que me passaram despercebidos, me ensinando muito mais do que eu esperava aprender com isso. Sua paciência não ficou apenas na elaboração do trabalho, mas também em dicas sobre o panorama atual da ciência e caminhos a serem seguidos nesse panorama.

Finalmente, a qualquer pessoa que ainda manifesta apoio à ciência neste país, espero que tenha sua devida contribuição reconhecida.

A essas pessoas e a muitas outras causas, por esses e por muitos outros motivos, sou grato.

*“Belief, like fear or love, is a force to be understood as we understand the theory of relativity and principals of uncertainty. Phenomena that determine the course of our lives.”*

-David Mitchell.

## RESUMO

Espectroscopia de elétrons fotoemitidos por raios X (XPS, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*) e difração de fotoelétrons emitidos por raios X (XPD, do inglês *X-ray photoelectron diffraction*) são duas formas, amplamente utilizadas na ciência, de se estudar os sinais de elétrons fotoemitidos por materiais, em geral com o objetivo de caracterização. Os princípios físicos dos quais esses estudos se originam são conhecidos ao ponto de existirem *softwares* que simulam os resultados obtidos por cada um deles, sendo SESSA e EDAC dois destes *softwares*. O presente trabalho compara resultados obtidos através de simulações de cada um desses programas para compostos de SrTiO<sub>3</sub> no objetivo de verificar se os fenômenos de difração e espalhamento múltiplo de fotoelétrons – que são levados em consideração pelos modelos de simulação do EDAC, mas não o são pelos modelos do SESSA – podem interferir nos resultados de experimentos de XPS e, se sim, quais conclusões podem ser tiradas de cada experimento e da divergência de resultados entre eles. Os resultados obtidos indicam divergência de conclusões entre os modelos, de forma que uma tirada de conclusões de cada experimento depende de um estudo cuidadoso, caso-a-caso, das configurações experimentais e amostrais.

Palavras-chave: fotoemissão, difração de elétrons fotoemitidos, XPS, XPD, SrTiO<sub>3</sub>, SESSA, EDAC.

## Lista de Figuras

- Figura 1** – Simulação de intensidade detectada por energia para um composto de SrTiO<sub>3</sub> sobre substrato de Si, com emissor AlKalpha..... 13
- Figura 2** – Gráfico de intensidade por ângulos azimutal e polar para um composto de SrTiO<sub>3</sub>, para energia cinética fixa em 1352 eV ..... 13
- Figura 3** – Diferentes estimativas de seções de choque para diferentes orbitais eletrônicos em função dos números atômicos ..... 15
- Figura 4** – Diagrama esquemático de fotoemissão de um elétron ..... 16
- Figura 5** - Comparação entre resultados experimentais e estimativas teóricas para livre caminho médio de elétrons em diferentes sólidos, em função das energias dos elétrons .....17
- Figura 6** – Diagrama esquemático para o fenômeno de difração. As diferenças entre os caminhos percorridos por cada feixe de onda geram contribuições diferentes da amplitude no anteparo ..... 19
- Figura 7** – Ilustração de difração de elétrons emitidos por fótons incidindo sobre sistema cristalino ordenado .....20
- Figura 8** – Comparação entre a) resultados de simulações de XPS em função do ângulo entre analisador e uma amostra de SrTiO<sub>3</sub> e b) resultados experimentais para o mesmo experimento ..... 22
- Figura 9** – Janela para seleção de bancos de dados de referências do software SESSA ..... 23
- Figura 10** – Tela de configuração da amostra para simulação de XPS do SESSA ..... 24
- Figura 11** – Ângulos de Euler  $\Phi$  e  $\Theta$  conforme adotados pelo SESSA..... 25
- Figura 12** – Um exemplo de código utilizado na simulação de XPD para um monocristal de cobre fcc. .... 26
- Figura 13** – Diagrama esquemático dos subgrupos de simulação. O “substrato X” pode se referir aos substratos de silício e platina ..... 28
- Figura 14** – Diagrama esquemático gerado pelo software SESSA para: a) amostra de camadas alternadas de SrO e TiO<sub>2</sub> e b) Amostra de um único bloco de SrTiO<sub>3</sub>. Ambas as amostras sobre substrato de platina..... 29
- Figura 15** – Cluster atômico simulado no software EDAC..... 31
- Figura 16** – Resultados de XPS simulados para um bloco de SrTiO<sub>3</sub> sobre substrato de platina. a) representa um bloco de 11 Å e b), um bloco de 101 Å... 32
- Figura 17** – Gráficos de XPS simulado para blocos de SrTiO<sub>3</sub> sobre substrato de Si para a) espessura amostral de 11 Å e b) espessura amostral de 101 Å..... 33
- Figura 18** - a) Gráfico de intensidades normalizadas dos picos de maior interesse para elétrons fotoemitidos pelos elementos de uma amostra de

SrTiO<sub>3</sub> 101 Å sobre substrato de silício. b) gráfico das mesmas intensidades de a), porém divididas pelas seções de choque de fotoemissão dos orbitais de onde foram fotoemitidos os elétrons. c) frações estequiométricas dos elementos calculadas através da equação 4 e das informações do gráfico b) .....35

**Figura 19** - Gráficos para frações estequiométricas calculadas através da equação 4 para duas amostras de SrTiO<sub>3</sub> sobre substrato de silício. a) diz respeito à amostra terminada em SrO enquanto b) diz respeito à amostra terminada em TiO<sub>2</sub> ..... 37

**Figura 20** - Gráficos de XPD simulados para amostra de SrTiO<sub>3</sub>. a), b) e c) representam, respectivamente, as figuras de difração obtidas considerando as energias dos elétrons saídos dos átomos Sr (orbital 3d), Ti (orbital 2p) e O (orbital 1s) para um cluster terminado em SrO. d), e) e f) representam os mesmos gráficos de difração na mesma ordem (Sr, Ti e O), para a terminação em TiO<sub>2</sub>..37

**Figura 21** – Somas de todos os XPDs ponto-a-ponto divididos pelas seções de choque do orbital emissor. a) diz respeito à terminação em SrO, enquanto b) diz respeito à terminação em TiO<sub>2</sub> .....38

**Figura 22** – Divisão ponto-a-ponto das figuras de XPD dos elementos pela soma ponto-a-ponto dessas mesmas figuras. a), b) e c) dizem respeito respectivamente aos elementos de Sr, Ti e O para amostra terminada em SrO e d), e) e f) dizem respeito aos mesmos elementos para amostra terminada em TiO<sub>2</sub>..... 40

**Figura 23** – Frações estequiométricas em função do ângulo polar para ângulos azimutais fixos em a) 0°, b) 15°, c) 30° e d) 45° para a amostra terminada em SrO, obtidas através das simulações de XPD..... 41

**Figura 24** – Frações estequiométricas em função do ângulo polar para ângulos azimutais fixos em a) 0°, b) 15°, c) 30° e d) 45° para a amostra terminada em TiO<sub>2</sub>, obtidas através das simulações de XPD. .... 41

**Figura 25** – Fração estequiométrica do oxigênio em função do ângulo azimutal. As subdivisões a) e b) apresentam os dados para uma amostra terminada em SrO com ângulos azimutais fixos em 0° e 15° e 30° e 45°, respectivamente. C) e d) dizem respeito a uma amostra terminada em TiO<sub>2</sub> e os mesmos ângulos azimutais, na mesma ordem ..... 42

**Figura 26** – Frações estequiométricas em função do ângulo polar integradas numericamente para todos os ângulos azimutais. a) e b) dizem respeito à terminação em SrO e c) e d) à terminação em TiO<sub>2</sub> .....43

**Figura 27** – Localização de pontos de simetria e alta intensidade para XPD de uma amostra cúbica, com respectivos índices de Miller.....45

## Lista de Tabelas

- Tabela 1** – Parâmetros de input para o SESSA por composto ..... 27
- Tabela 2** – Intensidades (em taxa de contagem) normalizadas para os picos mais intensos de cada elemento presente em amostras em geometria de bloco e de diferentes espessuras para a) amostras sobre substrato de platina e b) amostras sobre substrato de silício ..... 32
- Tabela 3** – Comparação entre intensidades de diferentes picos para amostras de diferentes espessuras. a) representa as comparações para amostra sobre substrato de Pt, enquanto b) representa amostra sobre substrato de Si. A coluna "1/50" apresenta a divisão das intensidades dos picos da amostra de 11 Å pelas intensidades dos picos da amostra de 50 Å, e similarmente para a coluna "50/101" ..... 32
- Tabela 4** – a) e b) – Intensidades normalizadas dos maiores picos de contagem de elétrons fotoemitidos para cada elemento presente na amostra. Três espessuras de amostra são observadas: 11 Å, 50 Å e 70 Å. As informações entre parênteses apresentam o orbital originário de cada pico (pode mudar conforme a amostra). a) diz respeito a uma amostra terminada em SrO e crescida sobre Pt enquanto b) diz respeito a uma amostra terminada em TiO<sub>2</sub> e crescida sobre Si ..... 33
- Tabela 5** – Frações estequiométricas independentes de ângulo para integrais numéricas dos XPDs simulados e resultados do número de emissores de cada elemento dividido pelo número total de emissores da amostra ..... 41

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	12
1.1	Contextualização .....	12
1.2	Objetivos .....	14
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1	Fotoemissão – fenômeno e técnica .....	14
2.2	Difração de elétrons – fenômeno e técnica .....	16
2.3	SESSA .....	20
2.4	EDAC.....	23
3.	METODOLOGIA.....	25
3.1	Computador, sistema operacional e <i>softwares</i> .....	25
3.2	Seleção do composto .....	25
3.3	Simulações de XPS no SESSA .....	25
3.4	Simulações de XPD no EDAC.....	28
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	29
4.1	Resultados do SESSA .....	30
4.2	Resultados do EDAC .....	35
4.3	Discussões .....	42
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	44
5.1	Conclusões.....	45
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	46
	BIBLIOGRAFIA.....	47

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Contextualização

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês *X-ray photoelectron spectroscopy*) é uma técnica de espectroscopia amplamente utilizada na caracterização de materiais, com sua importância evidenciada pelos mais de 10000 artigos científicos anuais relacionados ao tema [1]. Seu uso está fundamentado no fenômeno de emissão fotoelétrica e possibilita, através da análise das energias cinéticas de elétrons ejetados por fótons de energias conhecidas, a determinação da estequiometria do material estudado, incluindo a proporção entre isótopos de diferentes níveis de oxidação [2] e a determinação de suas energias de ligação [3], consequentemente fornecendo um melhor entendimento sobre as ligações químicas ali presentes.

Essa técnica pode ser combinada com o estudo da difração de elétrons fotoemitidos por raios X (XPD, do inglês *X-ray photoelectron diffraction*) para a aquisição de informações sobre a estrutura do composto analisado [4,5]. Nesse caso, a seleção de uma energia específica permite o estudo cristalográfico da estrutura local ao redor de um elemento específico ou mesmo de um elemento com um determinado grau de oxidação desejado [6].

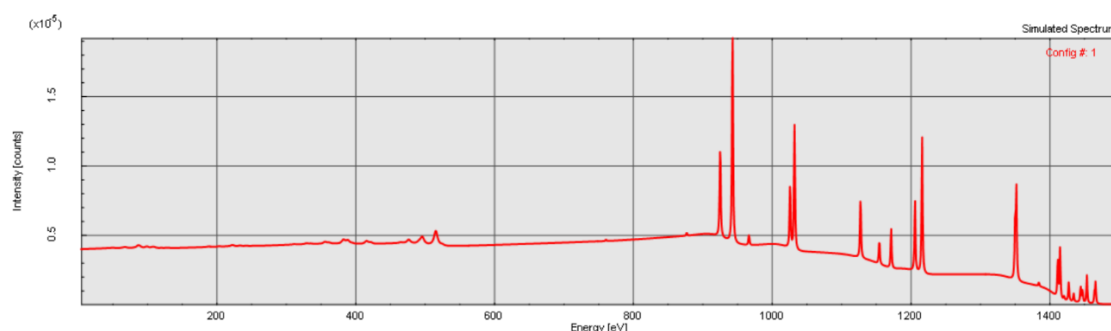
Pelo fato de XPS e XPD já serem fenômenos razoavelmente bem conhecidos e modelados pela física, existem programas de simulação criados com o objetivo de fornecer previsões de resultados experimentais em função das condições iniciais e programáticas de experimentos típicos. Evidentemente, esses algoritmos desempenham um importante papel nos estudos que contam com os fenômenos de fotoemissão e difração eletrônica, permitindo uma quantificação minuciosa das diferenças entre os resultados esperados e os resultados obtidos nos experimentos.

Dois exemplos de programas para simulação de XPS e XPD, respectivamente, são o SESSA (Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis) e o EDAC (Electron Diffraction in Atomic Clusters). Ambos os códigos são capazes de estimar intensidades de picos energéticos para elétrons fotoemitidos, porém com algumas diferenças: o SESSA considera a realização de um experimento de XPS para um ângulo específico entre analisador e amostra e para um range de energias a ser analisado [7]. Além disso, sua modelagem do experimento não permite a diferenciação entre compostos estequiometricamente idênticos, mas cristalograficamente distintos, ou seja: o SESSA não considera efeitos de espalhamento múltiplo e interferências entre os elétrons.

Já o EDAC, utilizado na simulação de resultados de XPD, permite diversas configurações experimentais, dentre elas, uma energia fixa a ser considerada pelo analisador e ângulos polares e azimutais variáveis, ou o contrário: um ângulo fixo entre analisador e amostra, mas um range de energias variáveis a serem consideradas pelo analisador. Além disso, o código permite a diferenciação entre compostos estequiometricamente idênticos, mas cristalograficamente distintos através da determinação de posições específicas dos átomos presentes na simulação [8].

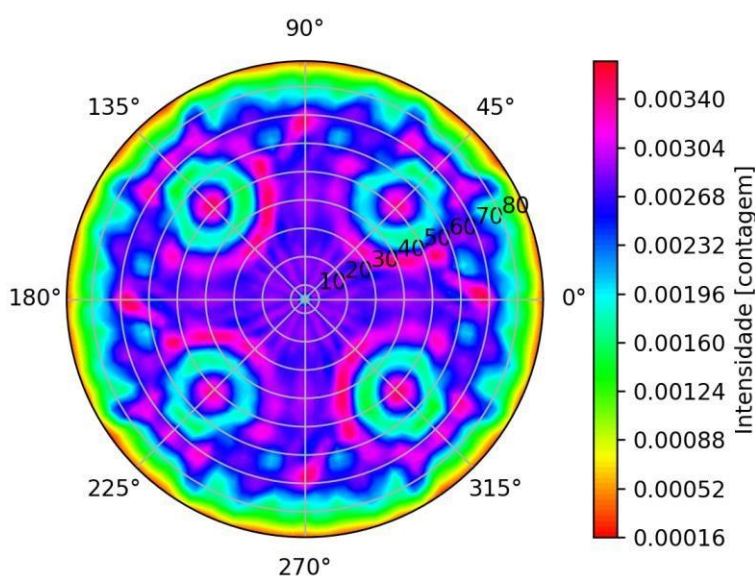
As figuras 1 e 2 mostram, para que fique clara a diferença entre os diferentes programas, dois exemplos de gráficos gerados, respectivamente, pelo SESSA e pelo EDAC.

Figura 1 - Simulação de intensidade detectada por energia para um composto de SrTiO<sub>3</sub> sobre substrato de Si, com emissor ALKalpha.



Fonte: feito pelo autor com auxílio do software SESSA.

Figura 2 – Gráfico de intensidade por ângulos azimutal e polar para um composto de SrTiO<sub>3</sub> terminado em TiO<sub>2</sub>, considerando emissores de Sr, para energia cinética fixa em 1352 eV.



Fonte: feito pelo autor com auxílio do código EDAC.

## **1.2 Objetivos**

Tendo em vista a possível influência dos fenômenos de difração nas técnicas de XPS, na física e na ciência dos materiais, o fato de que nem sempre essa influência é levada em conta na interpretação dos resultados obtidos por estudos de XPS, e o uso frequente dos códigos SESSA e EDAC em estudos dessas áreas [8-14], o objetivo deste trabalho é comparar os resultados obtidos pelas simulações dos dois diferentes códigos para um mesmo composto, observando a quais conclusões quantitativas e qualitativas sobre composição e estrutura se pode chegar através de cada um dos resultados, em especial procurando descobrir se há conclusões comuns ou conflitantes entre as simulações.

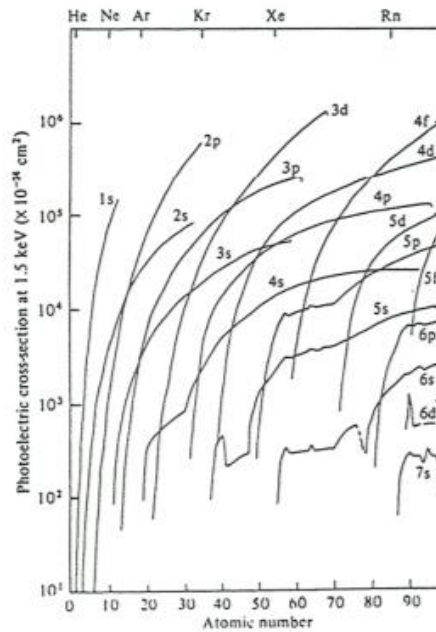
Em especial, busca-se entender qual o grau de influência de diferentes terminações para um mesmo tipo de composto sobre os resultados dos experimentos e como essa influência é expressa pelos dois diferentes códigos.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Fotoemissão – fenômeno e técnica**

Quando um fóton suficientemente energético incide sobre um material, um dos diversos fenômenos físicos que pode ocorrer é a ejeção de um elétron, conhecida como fotoemissão. Atrelado a esse fenômeno há o conceito de seção de choque, que pode ser definida como: “uma grandeza proporcional à razão entre o número de eventos observados por fluxo de partículas incidentes, por unidade de tempo e por número de espalhador” [15,16]. Ou seja, o número de elétrons fotoemitidos por um fluxo de fótons será proporcional à seção de choque do fenômeno, que pode ser calculada, dentre outras formas, via regra de ouro de Fermi [17]. Devido à importância e ao uso extensivo do conceito de seções de choque para fotoemissão, alguns bancos de dados foram construídos com base em extensa bibliografia e podem ser encontrados online [18]. A figura 3 mostra um exemplo de gráfico de seções de choque estimadas (em  $\text{cm}^2$ ) em função de números atômicos e para diferentes orbitais eletrônicos.

Figura 3 – Diferentes estimativas de seções de choque para diferentes orbitais eletrônicas em função dos números atômicos.



Fonte: retirado de <<https://th.fhi-berlin.mpg.de/th/meetings/MarieCuriePsik2008/talks/Andersen-60min-SantFeliu2008.pdf>>. Acesso em 12/12/2021.

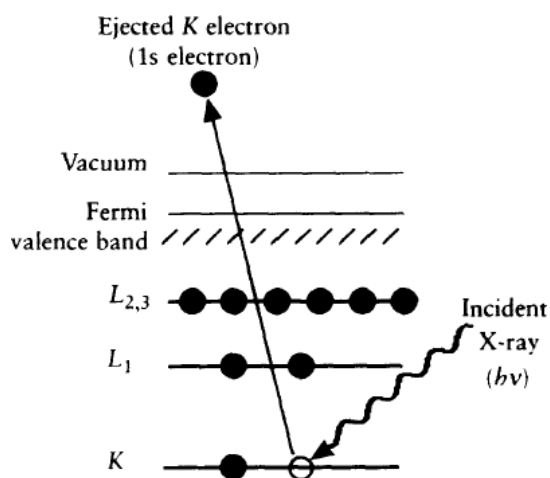
Particularmente, suponhamos que o fóton incidente tenha energia  $h\nu$  e que o espectrômetro responsável por detectar as energias cinéticas dos elétrons fotoemitidos tenha uma função trabalho  $W$ . Então, o elétron fotoemitido terá, necessariamente, energia cinética  $E_c$  tal que:

$$E_b = h\nu - E_c - W \quad (1)$$

onde  $E_b$  é a energia de ligação do elétron ao material [19,20].

A energia de ligação  $E_b$  pode ser considerada como identificadora dos níveis energéticos originários dos elétrons por estar particularmente ligada ao seu elemento, camada e orbital de origem. O diagrama esquemático da figura 4 ilustra a fotoemissão, causada por um fóton de raio X de energia  $h\nu$ , de um elétron do orbital 1s da camada K de um elemento.

Figura 4 - Diagrama esquemático de fotoemissão de um elétron.



Fonte: retirado de [19]

Nos experimentos de fotoemissão, os fótons incidentes são comumente de raios X pois o range de energias da radiação X coincide em grande parte com o range de energias de ligação entre os elétrons e os átomos da tabela periódica [21].

Como a fotoemissão resulta em um buraco no orbital previamente ocupado pelo elétron fotoemitido, o átomo voltará ao seu estado energético inicial através de algum fenômeno secundário, normalmente o decaimento de um elétron de níveis superiores. Este decaimento por sua vez pode gerar a emissão de um elétron conhecido como elétron Auger, cuja energia dependerá da camada de origem, ou mesmo a emissão de um fóton [19].

Cabe notar, por fim, que os elétrons fotoemitidos possuem um livre-caminho médio inelástico (ou imfp, do inglês *inelastic mean free path*) que determina a distância média que eles poderão percorrer antes de sofrerem colisões inelásticas dentro do material, modificando assim sua energia cinética. Existem algumas fórmulas propostas para o cálculo do imfp de um elétron em

um determinado composto. Uma fórmula frequentemente utilizada é a TPP-2M (Método 2 de Tanuma, Powell e Penn), proposta em [22]:

$$\lambda = \frac{E_c}{E_p^2[\beta \ln(\gamma E_c) - (C/E_c) + (D/E_c^2)]} \quad (2a)$$

$$\beta = -0.10 + 0.944 \left( E_p^2 + E_g^2 \right)^{-1/2} + 0.069\rho^{0.1} \quad (2b)$$

$$\gamma = 0.191\rho^{-1/2} \quad (2c)$$

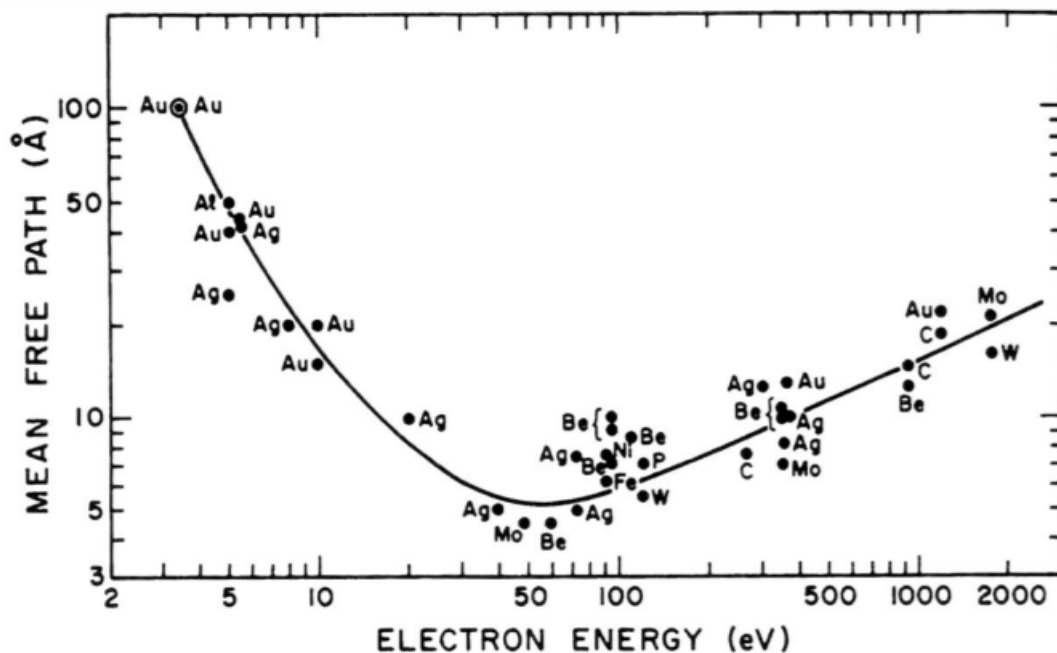
$$C = 1.97 - 0.91U \quad (2d)$$

$$D = 53.4 - 20.8U \quad (2e)$$

$$U = N_v\rho/M = E_p^2/829.4 \quad (2f)$$

onde  $\lambda$  (em Å) é o imfp do elétron de energia  $E_c$  (em eV) que se movimenta em um composto de energia de plasmon  $E_p$  (em eV) e densidade  $\rho$  (em  $g\ cm^{-1}$ ).  $M$  é o peso molecular ou atômico do composto,  $E_g$  é a sua energia de *bandgap* e  $N_v$  é o número de elétrons de valência por molécula. A figura 5 apresenta comparações entre resultados experimentais e estimativas teóricas para os livres caminhos médios de elétrons em diferentes sólidos, em função das energias dos elétrons.

Figura 5 – Comparação entre resultados experimentais e estimativas teóricas para livre caminho médio de elétrons em diferentes sólidos, em função das energias dos elétrons.



Fonte: retirado de <[https://www.researchgate.net/figure/2-Mean-free-path-of-electrons-in-solids-as-a-function-of-their-energy\\_fig3\\_36449318](https://www.researchgate.net/figure/2-Mean-free-path-of-electrons-in-solids-as-a-function-of-their-energy_fig3_36449318)>. Acesso em 12/12/2021.

Como consequência do fato de que o imfp dos elétrons fotoemitidos por raios X costuma ser de ordens de grandeza entre alguns angstroms e alguns

nanômetros [22], uma característica interessante emerge: a fotoemissão se torna um fenômeno e, conseqüentemente, uma técnica sensível à superfície do material.

Assim, XPS é conhecida como uma técnica *sensível à superfície*, sendo comumente utilizada na caracterização de filmes finos e no estudo de diferenças entre propriedades de superfície e de bulk.

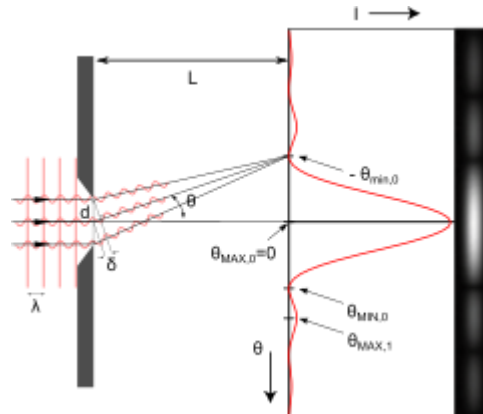
XPS como técnica consiste, portanto, em bombardear a amostra com radiação de energia conhecida e analisar a faixa de energias cinéticas dos elétrons captados pelo analisador, obtendo um gráfico similar ao da figura 1. Para amostras com componentes completamente desconhecidos, é comum que primeiro se analise um range de energias mais amplo, estreitando-o conforme se adquire informações sobre a amostra [23].

## **2.2 Difração de elétrons – fenômeno e técnica**

A natureza ondulatória do elétron é conhecida e implementada na tecnologia já há algum tempo. A microscopia eletrônica, por exemplo, depende fundamentalmente do fato de que o comprimento de onda eletrônico pode ser facilmente reduzido a ordens de grandeza bem menores que as da luz. A

difração de elétrons surge, então, como consequência natural desse comportamento ondulatório [24].

Figura 6 - Diagrama esquemático para o fenômeno de difração. As diferenças entre os caminhos percorridos por cada feixe de onda geram contribuições diferentes da amplitude no anteparo.



Fonte: retirado de <https://en.wikipedia.org/wiki/Diffraction>. Acesso em 01/12/2021.

A figura 6 demonstra como o comportamento ondulatório resulta em difração: caso a diferença entre os caminhos percorridos por diferentes feixes de onda seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda  $\lambda$  da onda, então necessariamente o anteparo receberá uma amplitude de onda resultante de interferência perfeitamente construtiva entre as duas frentes. Caso, ao contrário, a diferença entre os caminhos percorridos não seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda, a interferência será destrutiva ou imperfeitamente construtiva. Como a diferença entre os caminhos percorridos varia continuamente com o ângulo  $\theta$ , a figura de difração resultante no anteparo varia continuamente entre máximos e mínimos.

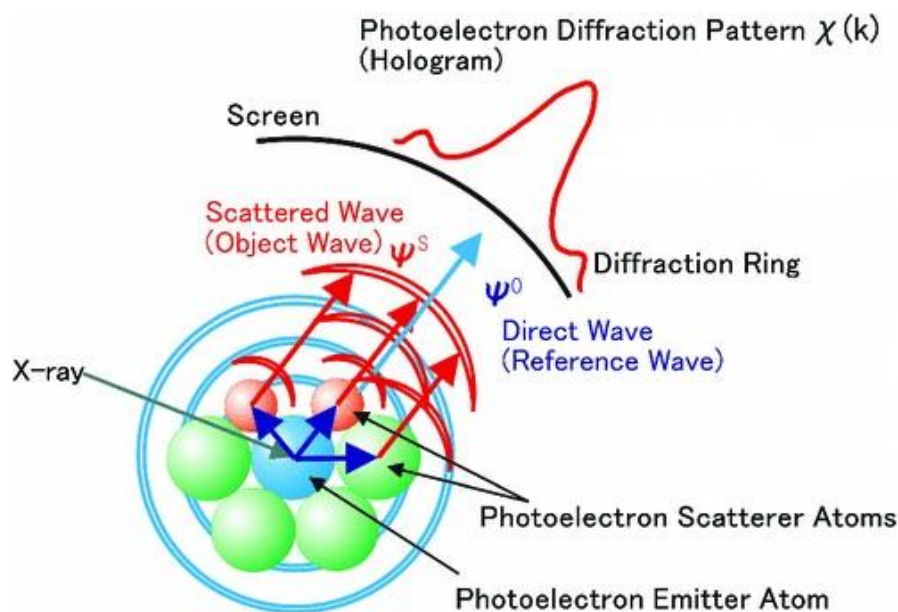
Cabe ainda dizer: para que a figura de difração ocorra da maneira descrita, o tamanho da fenda deve ser de ordem de grandeza semelhante ao tamanho do comprimento de onda [25, 26].

Pela equação 3, que representa o comprimento de onda de um elétron acelerado, para energias cinéticas de alguns milhares de eV (comumente encontradas em elétrons foto-emitidos), o comprimento de onda fica na ordem de grandeza de alguns nanômetros ou mesmo angstroms, coincidindo com as ordens de grandeza de espaçamentos interatômicos. Ou seja: elétrons fotoemitidos normalmente se encontram em um sistema propício para ocorrência de difração. Na equação,  $h$  representa a constante de Planck,  $m_e$  é a massa de

repouso do elétron,  $E_c$  é a energia cinética do elétron e  $c$  é a velocidade da luz [24, 25].

$$\lambda = \frac{h}{(2m_e E_c)^{1/2}} \quad (3)$$

Figura 7 - Ilustração de difração de elétrons emitidos por fótons incidindo sobre sistema cristalino ordenado.



Fonte: retirado de Daimon H. (2018) 3D Atomic Structure Analysis Around Local Active Atoms by Two-Dimensional Photoelectron Diffraction and Holography. In: Sébilleau D., Hatada K., Ebert H. (eds) Multiple Scattering Theory for Spectroscopies. Springer Proceedings in Physics, vol 204. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-73811-6\\_18](https://doi.org/10.1007/978-3-319-73811-6_18).

A figura 7 ilustra de maneira mais clara como a incidência de fótons e o espalhamento dos elétrons fotoemitidos por um sistema cristalino geram figuras de difração.

Assim como a difração de raios X, a difração de elétrons pode acontecer tanto em meios cristalinos quanto policristalinos. A difração em meios policristalinos não está no escopo deste trabalho.

Diferentemente da técnica de difração de raios X, na difração de elétrons fotoemitidos (como o próprio nome diz) os elétrons difratados não foram incididos sobre a amostra, mas são consequência da fotoemissão dos átomos do material. Em outras palavras, um experimento típico de difração de elétrons fotoemitidos

(XPD, do inglês *X-ray Photoelectron Diffraction*) pode ser resumido nos seguintes processos, ordenadamente:

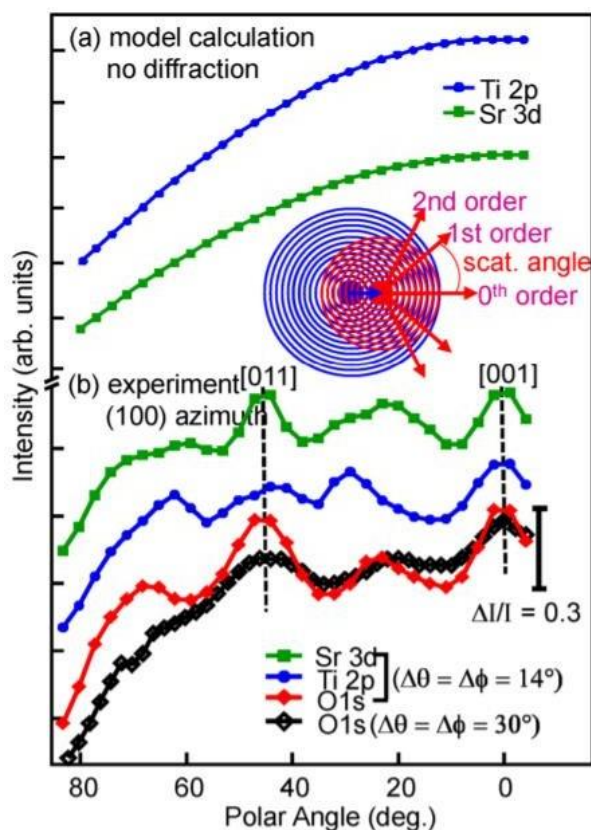
1. Radiação incide sobre o material;
2. Radiação interage com elétrons dos átomos do material, emitindo fotoelétrons;
3. Por possuírem comprimento de onda de amplitude comparável às distâncias interatômicas do material, fotoelétrons difratam;
4. Fotoelétrons atingem analisador com amplitude determinada pelas interferências construtivas ou destrutivas sofridas pelo elétron.

Em XPD, o analisador normalmente é configurado para receber apenas um intervalo curto de energias, sobre o qual os sinais serão integrados a fim de detectar apenas os elétrons fotoemitidos por um único orbital de um único elemento [27]. A análise das intensidades recebidas em função dos ângulos azimutal e polar fornecerá um gráfico similar ao da figura 2.

Como a difração de elétrons pode ocorrer devido ao espalhamento de elétrons fotoemitidos em qualquer material, a sua interferência em experimentos de XPS pode ser utilizada como meio de obtenção de informações mais minuciosas. Chambers *et al.* (2020) discutem algumas dessas diferenças e apresentam um gráfico comparando simulações de XPS para diferentes ângulos entre o analisador e a superfície normal de uma amostra de  $\text{SrTiO}_3$  e resultados experimentais para esses mesmos experimentos simulados. Esse gráfico consta na figura 8. Nela, pode-se perceber que os resultados experimentais apresentam

oscilações em função do ângulo não observadas nas simulações de XPS, que não levam em conta os efeitos de difração.

Figura 8 – Comparação entre a) resultados de simulações de XPS em função do ângulo entre analisador e uma amostra de  $\text{SrTiO}_3$  e b) resultados experimentais para o mesmo experimento.



Fonte: retirado de [28].

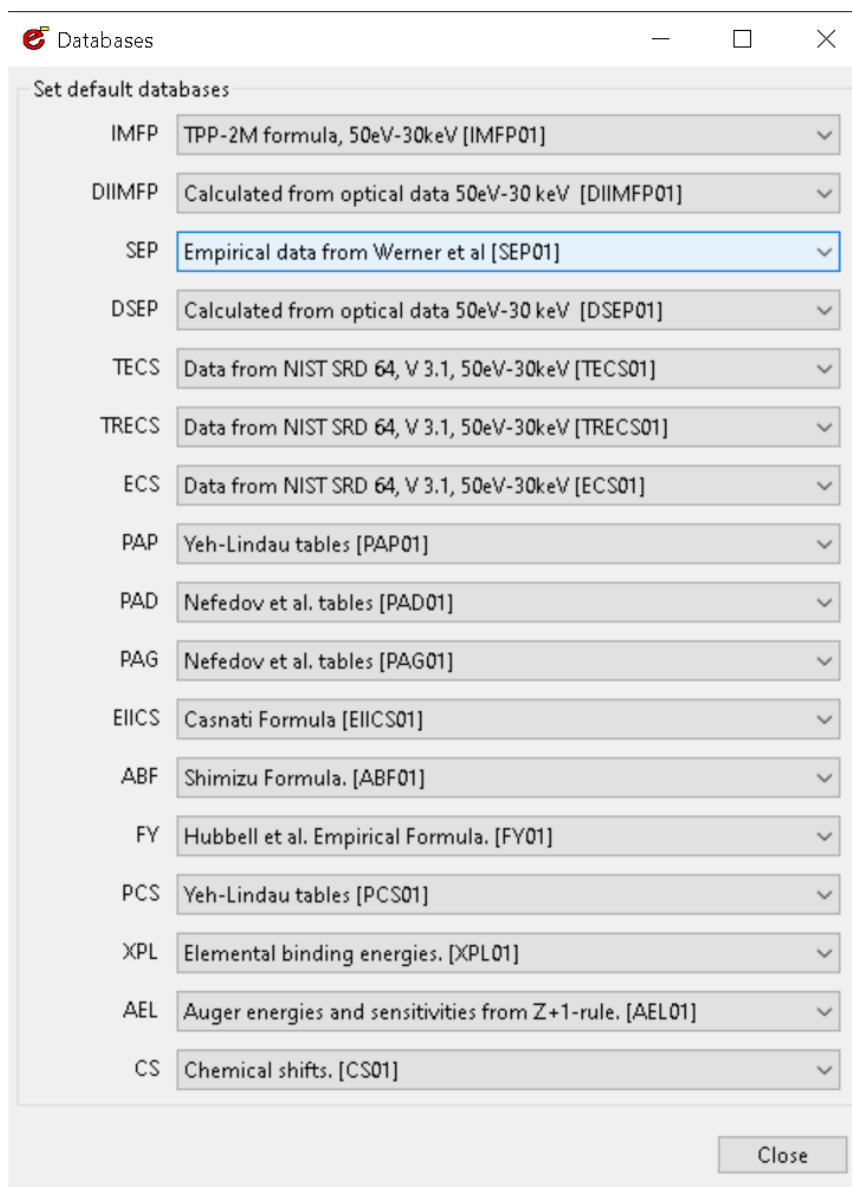
## 2.3 SESSA

*Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis*, ou SESSA, é um software desenvolvido pelo instituto de física da universidade Técnica de Viena e pela divisão científica de microanálise e superfícies do *National Institute of Standards and Technology* [27]. O programa unifica vários bancos de dados de parâmetros físicos relevantes para experimentos de raios X, inclusive XPS, em uma interface gráfica e uma interface de linhas de comando (CLI, do inglês *command line interface*) disponíveis ao usuário. Através das interfaces, o usuário pode adquirir informações sobre impf, seções de choque de fotoemissão, energias de ligação, etc.

Uma funcionalidade interessante do programa é a rastreabilidade das informações: através da interface, o usuário pode identificar de qual banco de dados elas estão sendo retiradas e até mesmo quais autores são responsáveis

pela publicação dessas informações. A figura 9 é um exemplo de uma das janelas da interface gráfica, de onde se pode verificar os bancos de dados disponíveis.

Figura 9 – Janela para seleção de bancos de dados de referências do software SESSA.



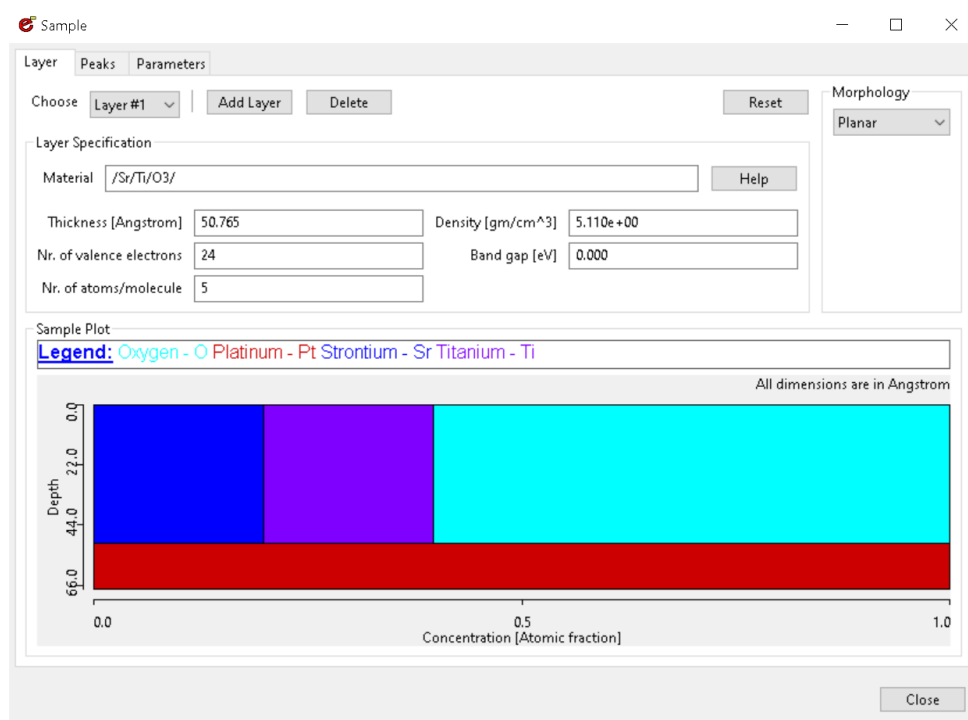
Fonte: retirado do software SESSA.

Com base nesse banco de dados, o programa pode, dentre outras funcionalidades, realizar simulações de experimentos de XPS para configurações experimentais definidas pelo usuário. Indiretamente, a seleção de um ou outro banco de dados para determinado parâmetro físico acaba determinando os modelos físicos utilizados na simulação.

A figura 10 ilustra uma das telas para configuração do experimento simulado pelo SESSA onde se pode alterar diversos parâmetros da amostra, incluindo densidade, composição química, configuração geométrica,

composição do substrato, etc. O software também permite a seleção da energia da fonte de fótons (o valor padrão é de 1486.6 eV, correspondente à radiação do  $AlK\alpha$ ), os ângulos de Euler  $\varphi$  e  $\theta$  (a convenção de ângulos será exposta adiante) de incidência do feixe na amostra, os ângulos de Euler  $\varphi$  e  $\theta$  entre analisador e eixo normal à amostra e demais parâmetros interessantes ao experimento de XPS. É importante notar que, para o SESSA, a configuração cristalográfica da amostra não aparece em nenhum momento como input do usuário.

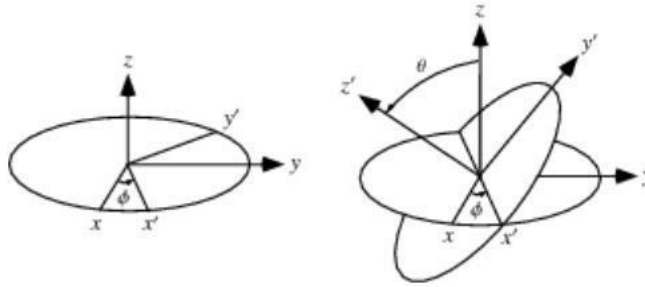
Figura 10 – Tela de configuração da amostra para simulação de XPS do SESSA.



Fonte: retirado do software SESSA.

A figura 11 ilustra a convenção de ângulos adotada pelo software: em relação a três eixos fixos x, y e z que servem como referenciais absolutos, o ângulo  $\theta$  representa o ângulo entre a projeção da reta em questão no plano xz e o eixo z e o ângulo  $\varphi$  representa o ângulo entre a projeção da reta no plano xy e o eixo x.

Figura 11 – Ângulos de Euler  $\Phi$  e  $\Theta$  conforme adotados pelo SESSA.



Fonte: retirado de [31].

O resultado final da simulação será um gráfico similar à figura 1 e pode também ser exportado na forma de um arquivo de texto contendo as intensidades de cada um dos picos de energia.

A qualidade das simulações, quando comparadas com resultados experimentais, é suficiente para que o uso do programa seja feito de maneira extensiva na comunidade científica [8-10, 29].

## 2.4 EDAC

Difração de elétrons em aglomerados atômicos (ou EDAC, do inglês *Electron Diffraction in Atomic Clusters*) é um código em C++ para vários propósitos que se utiliza do modelo de espalhamento múltiplo para várias funcionalidades, em geral simulações de sistemas físicos [8].

O formalismo do espalhamento múltiplo tem sido usado de maneira ampla no entendimento do espalhamento de elétrons [38], e o uso extensivo do código EDAC na comunidade científica [11-14,32,33] pode ser visto como evidência de sua implementação bem-sucedida dos modelos de espalhamento existentes.

Particularmente para este trabalho, a funcionalidade de maior interesse é a simulação de experimentos de XPD em aglomerados atômicos. Para isso, o código conta com um modelo que considera a amostra como um número finito de átomos, que podem ser considerados ora espalhadores, ora emissores de fotoelétrons. Assim, é possível, por exemplo, simular uma amostra que possua 10 átomos de Cu mas em que apenas 5 desses átomos sejam emissores e todos sejam espalhadores. O código não conta com um banco de dados e, por isso, diversos parâmetros devem ser tratados como inputs do usuário.

O código também não conta com uma interface gráfica. Por isso, para tornar mais claro como ele foi utilizado neste trabalho, a figura 12 traz um exemplo de um código básico de simulação para um sistema monocristalino simples de cobre. A linha 3, por exemplo, adiciona átomos de cobre em um rede periódica ao redor do ponto de referência (0,0,0), com parâmetro de rede igual a 3.614 Angstroms.

Cabe dizer que todas as redes adicionadas ao código são, a princípio, infinitas, e tem sua quantidade de átomos limitadas a partir do comando “cluster Rmax”, que define um raio máximo a partir do ponto de referência tal que qualquer átomo a uma distância maior que esse raio do ponto de referência será ignorado.

As linhas 7, 9 e 10 definem, respectivamente, as faixas de energia, de ângulo polar e de ângulo azimutal através das quais a análise simulada será realizada na amostra. Como o experimento foi simulado considerando ângulos variáveis e uma energia analisada fixa, a faixa de energias se torna uma única energia centrada na energia cinética do elétron fotoemitido, no caso o elétron do orbital 2p.

Para informações mais minuciosas sobre o uso do código, os autores deste trabalho recomendam o manual online disponibilizado pelo desenvolvedor do código [34].

O resultado gerado pelo código será um arquivo de texto indicando as intensidades detectadas pelo analisador, por ângulo azimutal e por ângulo polar. Um tratamento dos dados seguido de plotagem em projeção azimutal resultará em um tipo de gráfico similar ao da figura 2.

Figura 12 – Um exemplo de código utilizado na simulação de XPD para um monocristal de cobre fcc.

```
1 cluster reference-point 1(A) 0 0 0
2 cluster Rmax 1(A) 9
3 add cluster surface Cu 1(A) 0 0 0 3.614 fcc111
4 emitters all 29 29
5 beamline Aebi 54.7 0
6 polarization LPx
7 emission energy E(eV) 320.8 320.8 1
8 emission angle normal
9 emission angle phi 0 360 180
10 emission angle theta 0 78 40
11 emission angle window 2
12 lmax 6
13 initial state 2p3/2
14 iteration recursion
15 V0 E(eV) 13.5
16 imfp TPP-2M 8.96 11 17.933 0
17 temperature-T 300
18 Debye-temperature Cu 343
19 orders 10 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
20 muffin-tin
21 scan pd copper_results.ms
22
23 end
```

Fonte: autoria própria.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1 Computador, sistema operacional e softwares

O computador utilizado nas simulações foi um *notebook* com processador Intel i5-6300U e 8192MB de RAM. O sistema operacional foi o Windows 10 64 bits.

O software SESSA foi obtido através do site do *National Institute of Standards and Technology* [35] e a versão utilizada do código EDAC foi gentilmente cedida por um dos desenvolvedores, Javier García de Abajo [36], e compilado através do compilador GNU GCC.

### 3.2 Seleção do composto

O composto selecionado para comparação das simulações foi o SrTiO<sub>3</sub> pelos seguintes motivos:

- Sua estrutura cristalográfica de perovskita tem ampla aplicação como substrato para crescimento de estruturas similares, em especial filmes finos e supercondutores *high-T<sub>c</sub>* [37, 38];
- Sua estrutura cristalográfica pode ser encarada como camadas alternadas de TiO<sub>2</sub> e SrO [38], de forma que diferentes terminações geram diferentes padrões de difração, possibilitando um estudo mais completo.

Selecionado o composto, os seus parâmetros de interesse para as simulações foram buscados na bibliografia (cada parâmetro será discutido nos tópicos adiante), dentre eles: temperaturas de Debye para cada tipo de átomo do composto, parâmetro de rede, organização cristalográfica, densidade, elétrons de valência por célula cristalina, etc.

### 3.3 Simulações de XPS no SESSA

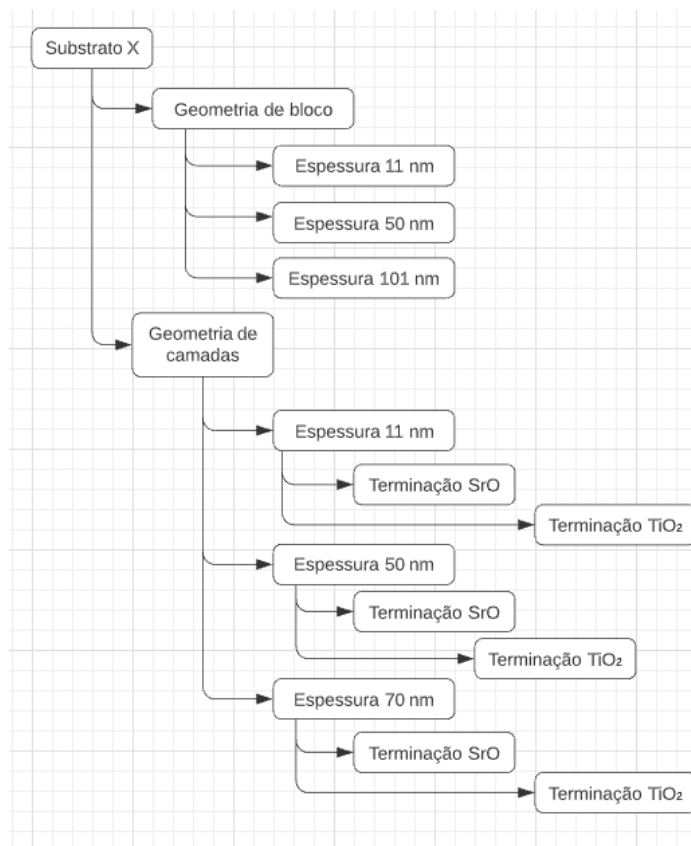
Para o correto entendimento da escolha dos parâmetros iniciais de simulação, é oportuno lembrar que o SESSA leva em conta a sensibilidade da técnica de XPS à superfície e que a escolha do substrato e da configuração geométrica da amostra influenciam os resultados finais em certa medida.

As diversas simulações feitas pelo software podem ser divididas em grupos de parâmetros amostrais variáveis, explicados adiante. A figura 13

mostra um diagrama esquemático com os grupos e subgrupos de simulação onde o “substrato X” pode ser um substrato de platina ou de silício.

Os dois primeiros grupos – os de substrato de Pt e Si – representam simulações para amostras sobre esses substratos. Cada um deles é subdividido em dois subgrupos: aqueles nos quais a amostra foi simulada como um único bloco de  $\text{SrTiO}_3$  e aqueles nos quais a amostra foi simulada como camadas intercaladas de SrO e  $\text{TiO}_2$ , cada uma delas com espessura de 1.952 Angstroms (metade da espessura do parâmetro de rede do  $\text{SrTiO}_3$  [37]). Para os grupos de geometria de camadas, há ainda a subdivisão pela terminação em camadas de SrO ou  $\text{TiO}_2$ . Finalmente, os grupos de blocos foram divididos em espessuras totais da amostra de 11, 50 e 101 Å enquanto que os de camadas foram divididos em espessuras de 11, 50 e 70 Å (a simulação em camadas para espessuras maiores de amostra consumiam toda a memória RAM do computador, impossibilitando o cálculo).

Figura 13 – Diagrama esquemático dos subgrupos de simulação. O “substrato X” pode se refere aos substratos de silício e platina.



Fonte: autoria própria com auxílio de LucidChart©.

Como o *software* exige como input alguns parâmetros específicos do material a ser simulado, as simulações em geometria de bloco ( $\text{SrTiO}_3$ ) e em geometria de camadas (SrO e  $\text{TiO}_2$ ) contaram com inputs diferentes. A tabela 1 fornece os parâmetros utilizados para cada uma das geometrias.

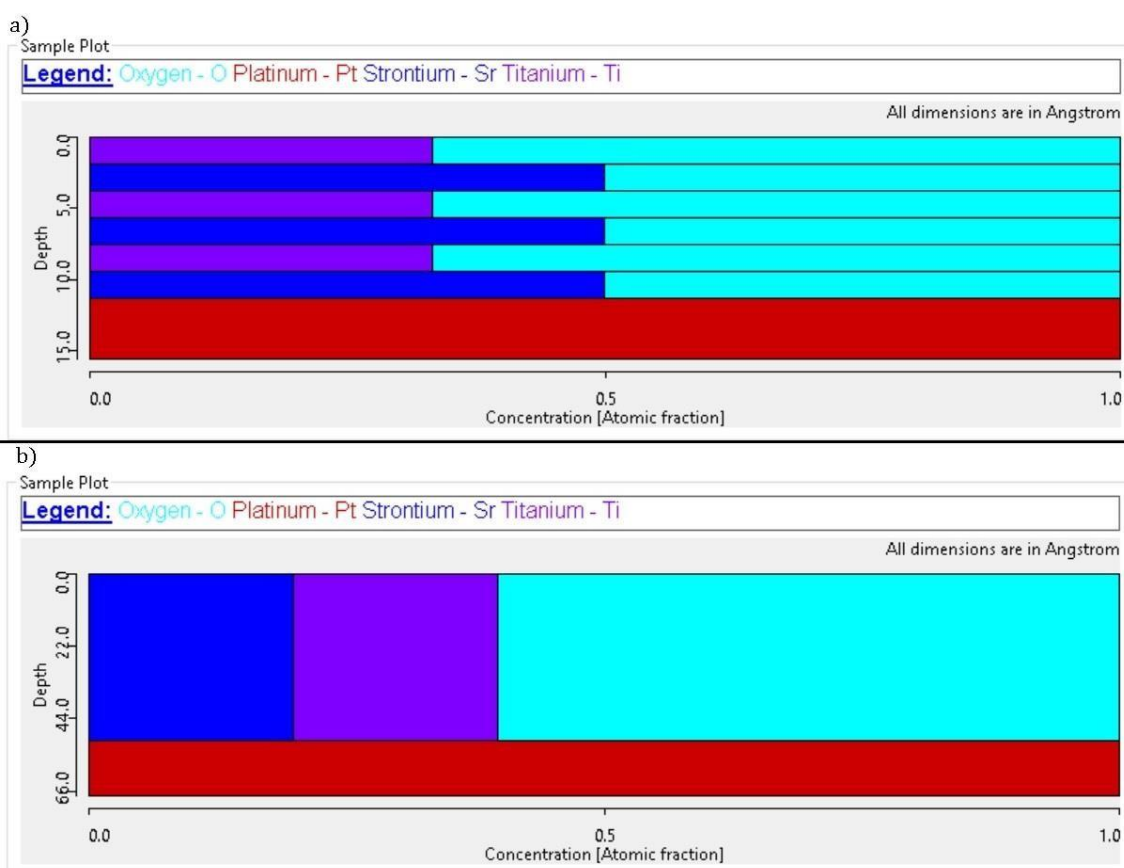
Tabela 1 – Parâmetros de input para o SESSA por composto.

Composto	Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	Band Gap [eV]	N° elétrons de valência	N° átomos por molécula
SrTiO <sub>3</sub>	5.11	3.25	24	5
SrO	5.779	3.25	8	2
TiO <sub>2</sub>	4.454	3.25	16	3

Fonte: autoria própria.

Para um entendimento mais intuitivo das configurações simuladas, a figura 14a) apresenta a interface gráfica do SESSA depois de configurada a geometria da amostra simulada na geometria de camadas, enquanto que a 14b) apresenta a mesma interface para a geometria de bloco. A divisão vertical de cores representa compostos diferentes, enquanto que a divisão horizontal representa as proporções estequiométricas de cada elemento do composto.

Figura 14 – Diagrama esquemático gerado pelo software SESSA para: a) amostra de camadas alternadas de SrO e TiO<sub>2</sub> e b) Amostra de um único bloco de SrTiO<sub>3</sub>. Ambas as amostras sobre substrato de platina.



Fonte: retirado da interface do software SESSA.

Resta ainda descrever os parâmetros não-amostrais do experimento: o *range* de energias detectadas pelo analisador ficou fixo para todas as simulações em um intervalo de 5 a 2000 eV e a energia dos fótons incididos sobre a amostra foi, também para todas as simulações, de 1486.6 eV, correspondente à energia de emissão do  $\text{AlK}_\alpha$ . Os ângulos  $\varphi$  e  $\theta$  em relação ao referencial ficaram fixos em 0 e 90 graus para o analisador e 54 e 90 graus para a fonte de fótons, respectivamente. O ângulo  $\theta$  da normal da superfície da amostra em relação ao referencial também ficou fixo em 90 graus.

Já o ângulo  $\varphi$  da normal da superfície da amostra em relação ao referencial variou entre os valores 0, 15, 30, 45, 60, 70, 80, 85 e 89, de forma que foram realizadas nove simulações para cada amostra, com o ângulo de incidência dos fótons ficando progressivamente mais rasante em cada uma delas.

Em resumo: ao todo foram realizadas 162 simulações com todas as seguintes possíveis combinações de parâmetros variando: tipo de substrato, geometria da amostra, terminação da amostra (para amostras de geometria tipo camada), espessura total da amostra e ângulo  $\varphi$  entre amostra e referencial.

Por fim, foi desenvolvido um script na linguagem Python de programação para aquisição, tratamento e plotagem dos resultados.

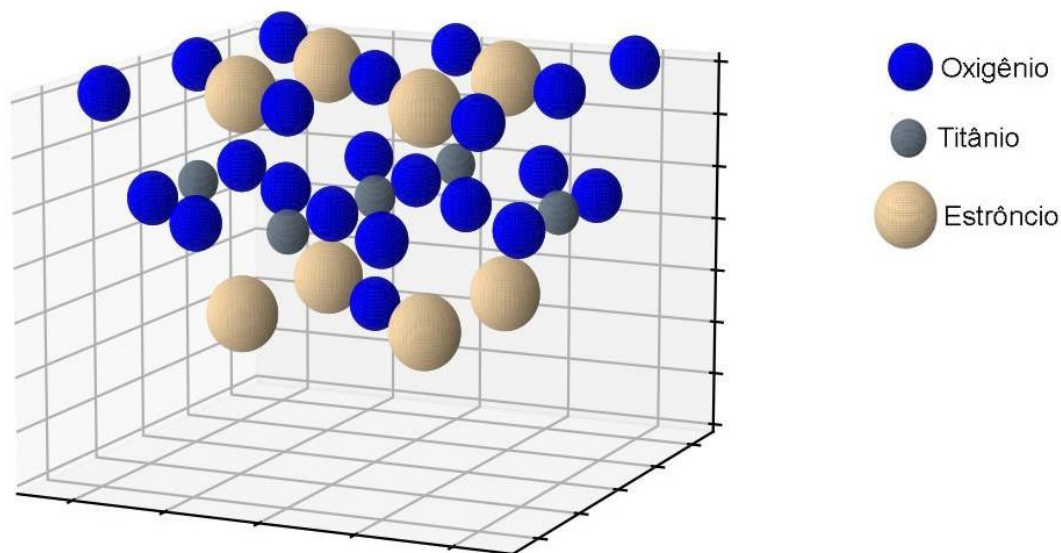
### 3.4 Simulações de XPD no EDAC

O EDAC exige um tempo computacional de cálculo proporcional ao quadrado do número de átomos simulados na amostra, de modo que a simulação dos substratos da amostra ou de amostras de espessuras similares àquelas simuladas pelo SESSA exigiria um tempo de cálculo inviável para este trabalho.

A posição dos átomos na simulação é definida, no código, a partir de pontos nos eixos X, Y e Z do espaço cartesiano comum. Com base na estrutura cristalográfica e composição do  $\text{SrTiO}_3$  [37, 38], foi definido um ponto de referência central (0,0,0). Em seguida, foram colocados pontos de uma rede cristalográfica cúbica simples de átomos de oxigênio com parâmetro de rede  $a$  igual a 3.905 Å sobre os pontos (0,0,-1.9525), (0,-1.9525,0) e (-1.9525,0,0). Já para o estrôncio e o titânio, foram colocadas redes cúbicas simples de parâmetros de rede também idênticos ( $a = 3.905$  Å), respectivamente sobre os pontos (-1.9525,-1.9525,0) e (0,0,-1.9525). O número de átomos foi então limitado através do raio máximo definido como 5.8575 Å. Por fim, em consideração aos efeitos de relaxação dos átomos de superfície, as posições dos átomos das três camadas mais superiores foram ajustadas com base em valores encontrados na bibliografia [39].

A figura 15 ilustra esquematicamente a disposição dos átomos no cluster. Através dela, pode-se perceber que o cluster ilustrado possui terminação em SrO. Para que os resultados pudessem ser comparados, foi feito também um cluster terminado em TiO<sub>2</sub>, colocando uma camada a mais de TiO<sub>2</sub> acima da última camada de estrôncio.

Figura 15 – Cluster atômico simulado no software EDAC.



Fonte: autoria própria.

O código foi simulado considerando uma temperatura ambiente de 300 K e temperaturas de Debye de 80 K, 420 K e 147 K para o oxigênio, titânio e estrôncio respectivamente. A luz incidente foi considerada polarizada paralelamente ao plano de incidência (tipo p), os ângulos polar e azimutal foram varridos, respectivamente, de 5 a 89 e de 0 a 360 graus. O livre caminho médio dos elétrons fotoemitidos foi calculado pelo software através da fórmula TPP-2M, considerando a densidade do composto igual a 5.11  $g/cm^3$ , 24 elétrons de valência para cada célula unitária, frequência de plasmon igual a 23.54  $eV$  e energia de *bandgap* igual a 3.25  $eV$ .

Foram feitas três simulações por cluster: uma com o analisador considerando a energia dos elétrons fotoemitidos do orbital 3d do estrôncio (1352  $eV$ ), uma considerando a energia dos elétrons do orbital 1s do oxigênio (943  $eV$ ) e por fim uma considerando os elétrons emitidos pelo orbital 2p do titânio (1028  $eV$ ).

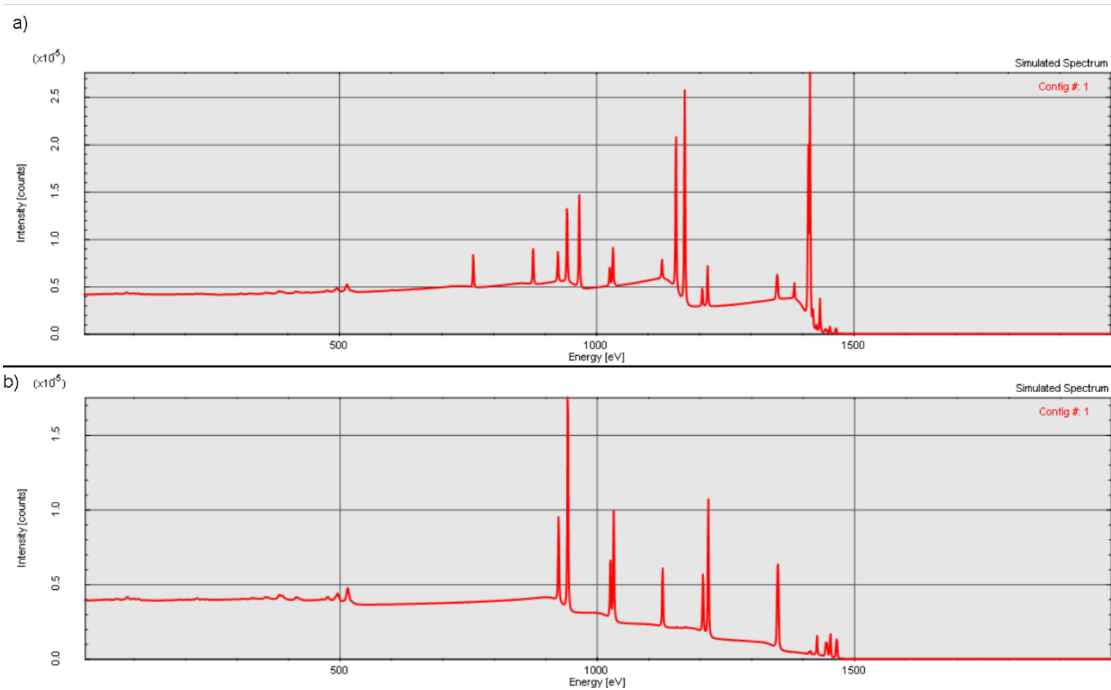
Os resultados também foram tratados em plotados através de scripts na linguagem python.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 4.1 Resultados do SESSA

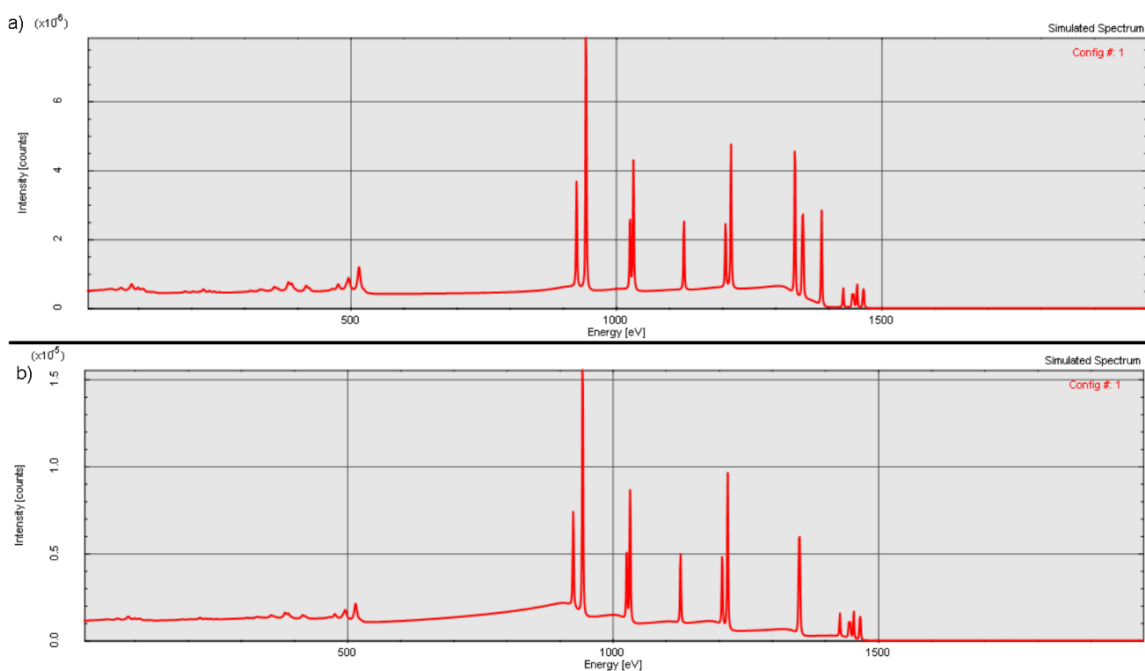
Os gráficos das figuras 16 a) e b) ilustram os resultados de XPS simulados para um bloco homogêneo de SrTiO<sub>3</sub> sobre substrato de platina, respectivamente de espessuras 11 e 101 Å, ambos para ângulo  $\varphi=0$ . Os gráficos das figuras 17 a) e b) ilustram os mesmos resultados para blocos homogêneos de mesmas espessuras, porém sobre substratos de silício.

Figura 16 - Resultados de XPS simulados para um bloco de SrTiO<sub>3</sub> sobre substrato de platina. a) representa um bloco de 11 Å e b), um bloco de 101 Å.



Fonte: autoria própria.

Figura 17 – Gráficos de XPS simulado para blocos de SrTiO<sub>3</sub> sobre substrato de Si para a) espessura amostral de 11 Å e b) espessura amostral de 101 Å.



Fonte: autoria própria.

A tabela 2 exibe as taxas de contagem dos picos mais intensos de cada elemento para as amostras em geometria de bloco, de 11, 50 e 101 Å sobre substratos de Si e de Pt.

Como os valores absolutos de intensidade gerados pelo software não necessariamente representam valores tipicamente obtidos em experimentos, e como as análises feitas neste trabalho dependem apenas das proporções entre as intensidades obtidas, todas as intensidades geradas pelo SESSA apresentadas neste trabalho, com exceção das dos gráficos 16 e 17, foram multiplicadas pelo inverso da intensidade do pico mais intenso do elemento Sr na amostra em forma de bloco de 101 Å sobre substrato de platina. Esse pico específico foi escolhido apenas para que os valores apresentados fossem mais facilmente visualizados, ou seja: não há significado físico relevante por trás dessa normalização.

Tabela 2 – Intensidades (em taxa de contagem) normalizadas para os picos mais intensos de cada elemento presente em amostras em geometria de bloco e de diferentes espessuras para a) amostras sobre substrato de platina e b) amostras sobre substrato de silício.

a) Elemento Emissor	Intensidade do pico [contagem] para 11 Å	Intensidade do pico [contagem] para 50 Å	Intensidade do pico [contagem] para 101 Å
Sr	0.46	0.87	1.0
Ti	0.47	0.87	0.87
O	0.89	1.53	1.64
Pt	2.65	0.36	0.02
b) Elemento Emissor	Intensidade do pico [contagem] para 11 Å	Intensidade do pico [contagem] para 50 Å	Intensidade do pico [contagem] para 101 Å
Sr	0.45	0.91	0.97
Ti	0.44	0.83	0.90
O	0.84	1.51	1.62
Si	0.52	0.05	0.003

Fonte: autoria própria.

A tabela 3 exibe comparações entre as intensidades de alguns picos de interesse para amostras de diferentes espessuras. A coluna intitulada “11/50” exibe os resultados da divisão das intensidades dos picos da amostra de 11 Å pelas intensidades dos picos da amostra de 50 Å. Similarmente para a coluna “50/101”.

Tabela 3 – Comparação entre intensidades de diferentes picos para amostras de diferentes espessuras. a) representa as comparações para amostra sobre substrato de Pt, enquanto b) representa amostra sobre substrato de Si. A coluna “11/50” apresenta a divisão das intensidades dos picos da amostra de 11 Å pelas intensidades dos picos da amostra de 50 Å, e similarmente para a coluna “50/101”.

a) Picos	11/50	50/101
Sr (3p1/2)	0.50	0.94
Ti (2p3/2)	0.55	0.99
O (1s)	0.58	0.93
Pt (4f7/2)	7.11	16.24
b) Picos	11/50	50/101
Sr (3p1/2)	0.48	0.96
Ti (2p3/2)	0.53	0.92
O (1s)	0.55	0.92
Si (2s)	10.22	19.39

Fonte: autoria própria.

As tabelas 4a) e 4b) apresentam, respectivamente para uma amostra crescida sobre substrato de platina e terminada em SrO e para uma amostra

crescida em substrato de silício e terminada em TiO<sub>2</sub>, as intensidades dos picos de contagem de elétrons fotoemitidos para os picos mais intensos de cada um dos elementos presentes e também para três espessuras de cada amostra.

*Tabelas 4 a) e b) – Intensidades normalizadas dos maiores picos de contagem de elétrons fotoemitidos para cada elemento presente na amostra. Três espessuras de amostra são observadas: 11 Å, 50 Å e 70 Å. As informações entre parênteses apresentam o orbital originário de cada pico (pode mudar conforme a amostra). a) diz respeito a uma amostra terminada em SrO e crescida sobre Pt enquanto b) diz respeito a uma amostra terminada em TiO<sub>2</sub> e crescida sobre Si.*

a) Elemento Emissor	Intensidade do pico [contagem] para 11 Å	Intensidade do pico [contagem] para 50 Å	Intensidade do pico [contagem] para 70 Å
Sr	0.50	1.01	1.05
Ti	0.45	0.80	0.89
O	0.85	1.53	1.62
Pt	2.71	0.36	0.14
b) Elemento Emissor	Intensidade do pico [contagem] para 11 Å	Intensidade do pico [contagem] para 50 Å	Intensidade do pico [contagem] para 70 Å
Sr	0.45	0.93	0.96
Ti	0.49	0.94	0.99
O	0.86	1.56	1.68
Si	0.52	0.07	0.02

*Fonte: autoria própria.*

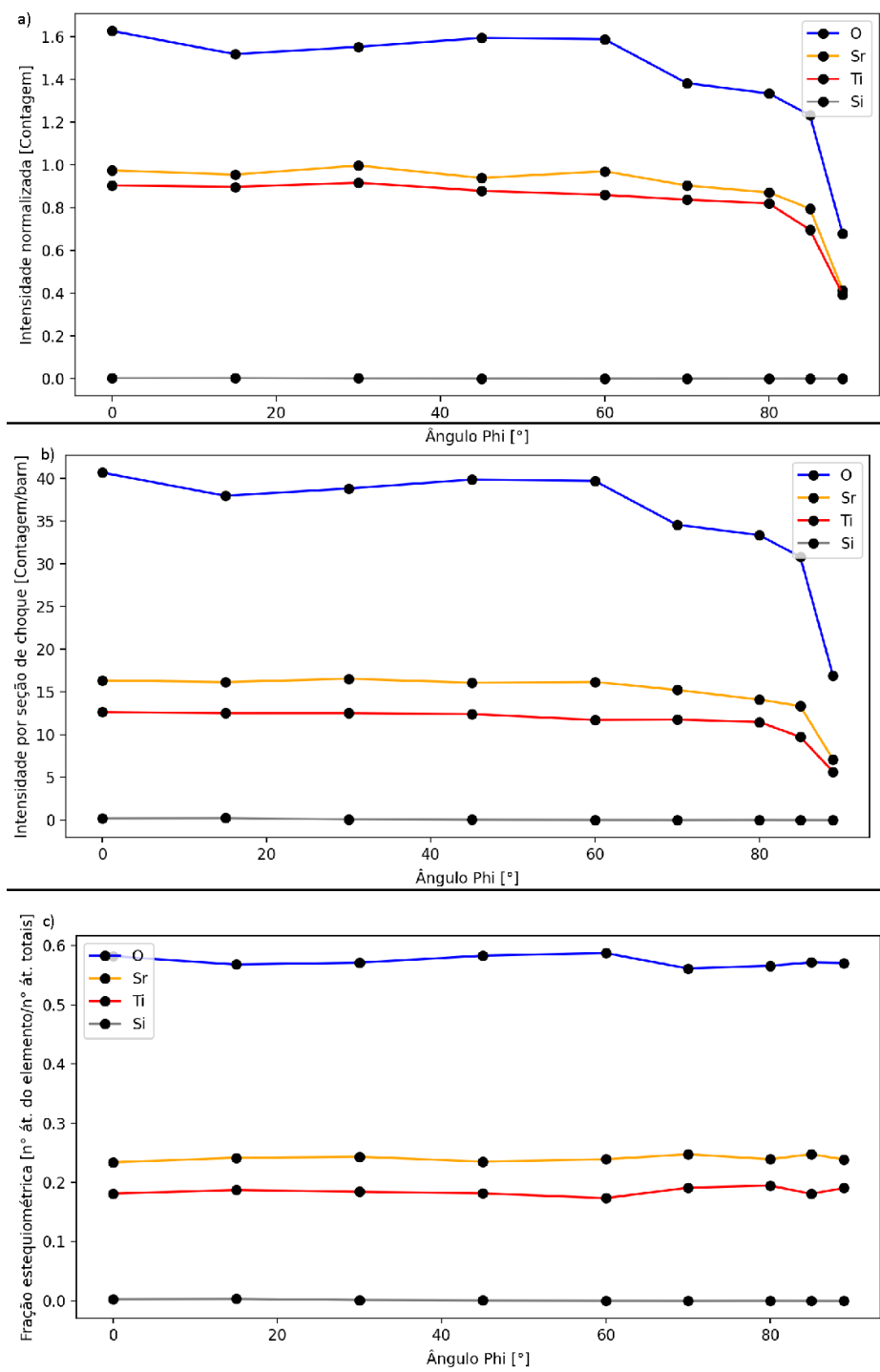
O gráfico a) da figura 18 exhibe, em função do ângulo  $\varphi$  de orientação da amostra em relação ao referencial, as intensidades normalizadas de alguns picos de interesse para a amostra em geometria de bloco de 101 Å, crescida sobre substrato de silício. O gráfico b) da mesma figura exhibe os mesmos resultados para a mesma amostra, porém com cada intensidade dividida pela seção de choque do orbital cujos elétrons fotoemitidos geraram o pico e, por fim, o gráfico c) exhibe as frações estequiométricas dos elementos, calculadas com os valores do gráfico b) através da equação 4. As seções de choque e a equação 4 foram retiradas da literatura [18, 40].

$$X_i = \frac{I_i \sigma_i}{\sum_i I_i \sigma_i} \quad (4)$$

Na equação 4,  $X_i$  representa a fração estequiométrica,  $I_i$  representa a intensidade do pico medido e  $\sigma_i$  representa a seção de choque de fotoemissão do orbital dos elétrons de energia medida no pico, todos para o elemento  $i$ .

*Figura 18 – a) Gráfico de intensidades normalizadas dos picos de maior interesse para elétrons fotoemitidos pelos elementos de uma amostra de SrTiO<sub>3</sub> 101 Å sobre substrato de silício. b) gráfico das mesmas intensidades de a),*

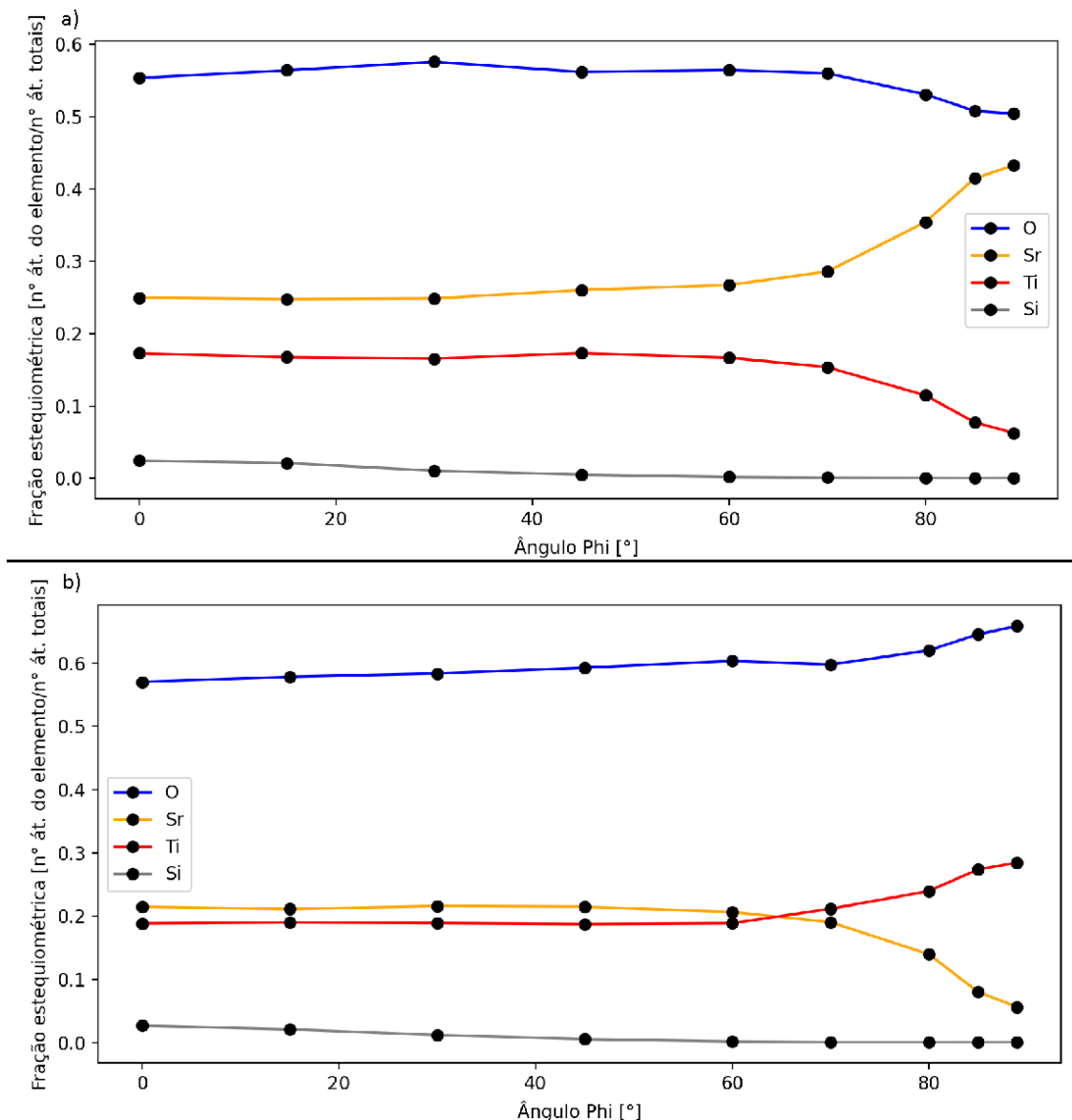
porém divididas pelas seções de choque de fotoemissão dos orbitais de onde foram fotoemitidos os elétrons. c) Frações estequiométricas dos elementos calculadas através da equação 4 e das informações do gráfico b).



Fonte: autoria própria.

Os gráficos da figura 19 tratam de duas amostras de SrTiO<sub>3</sub> simuladas seguindo a geometria de camadas ao invés de um único bloco, e mostram para ambas as amostras – terminada em SrO em a) e em TiO<sub>2</sub> em b) – as frações estequiométricas calculadas através da equação 4 e do mesmo procedimento evidenciado pelos gráficos da figura 18.

Figura 19 – Gráficos para frações estequiométricas calculadas através da equação 4 para duas amostras de SrTiO<sub>3</sub> sobre substrato de silício. a) diz respeito à amostra terminada em SrO enquanto b) diz respeito à amostra terminada em TiO<sub>2</sub>.



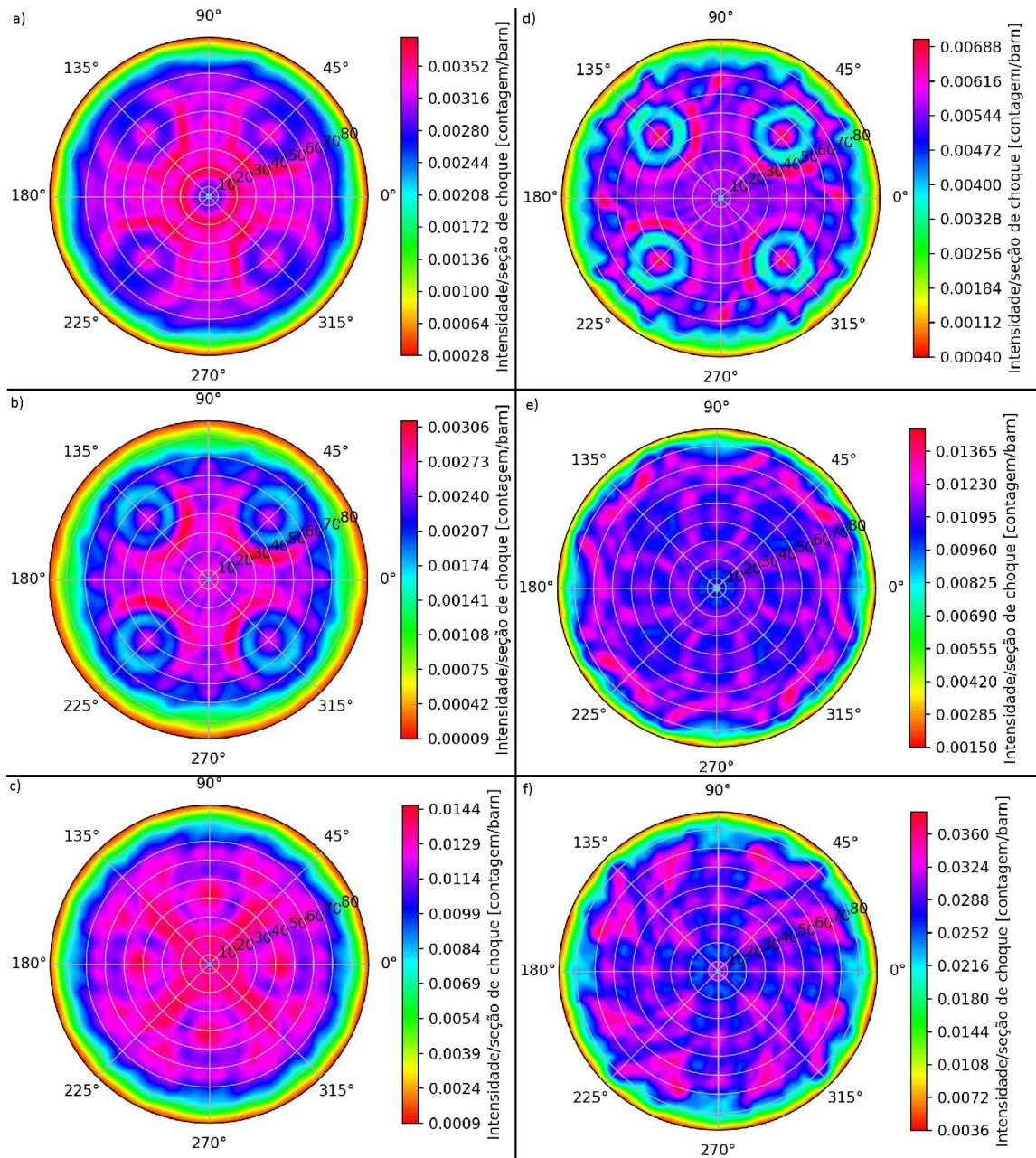
Fonte: autoria própria.

## 4.2 Resultados do EDAC

Os gráficos da figura 20 representam os resultados de XPD simulados para os clusters de átomos para ambas as terminações. As intensidades de contagem foram divididas pelas respectivas seções de choque de fotoemissão de cada orbital de onde se originaram os elétrons e, por isso, essas figuras de difração serão referidas como figuras de difração normalizadas pela seção de choque, ou apenas figuras de difração normalizadas.

Figura 20 – Gráficos de XPD simulados para amostra de SrTiO<sub>3</sub>. a), b) e c) representam, respectivamente, as figuras de difração obtidas considerando as energias dos elétrons saídas dos átomos Sr (orbital 3d), Ti (orbital 2p) e O

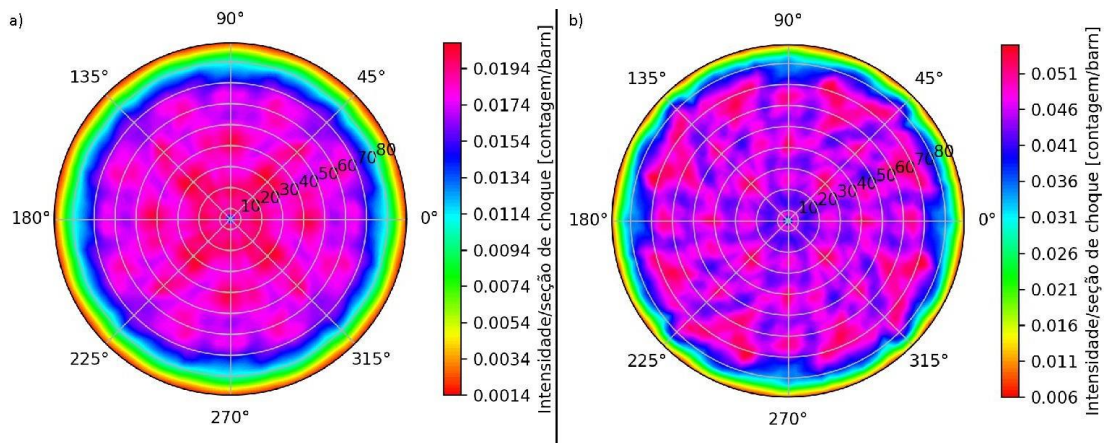
(orbital 1s) para um cluster terminado em SrO. d), e) e f) representam os mesmos gráficos de difração na mesma ordem (Sr, Ti e O), para a terminação em TiO<sub>2</sub>.



Fonte: autoria própria.

A figura 21 apresenta as somas de intensidades de contagem ponto-a-ponto de todas as figuras de difração normalizadas para cada uma das terminações da amostra.

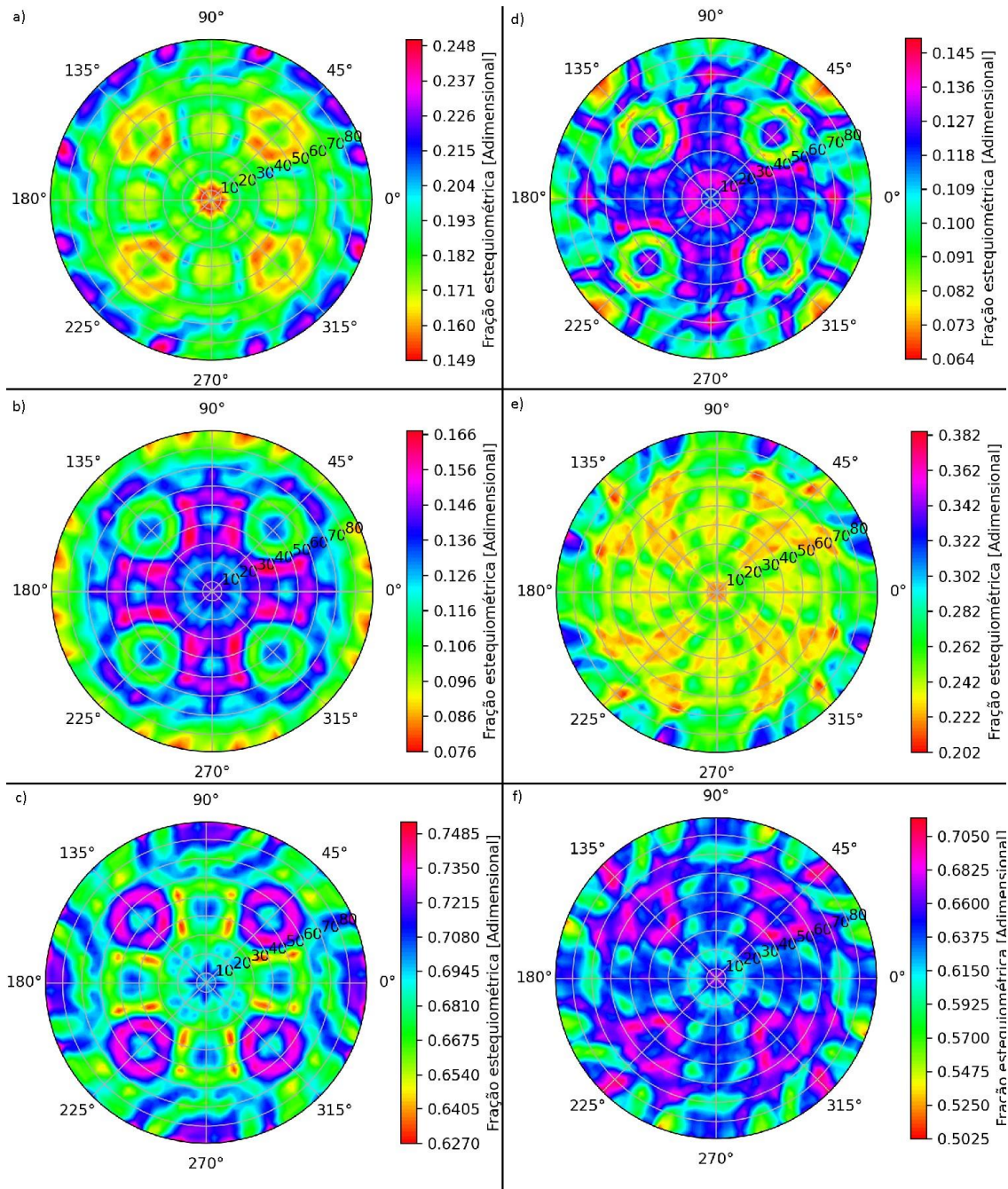
Figura 21 – Somas de todos os XPDs ponto-a-ponto divididos pelas seções de choque do orbital emissor. a) diz respeito à terminação em SrO, enquanto b) diz respeito à terminação em TiO<sub>2</sub>.



Fonte: autoria própria.

Finalmente, a figura 22 apresenta a divisão ponto-a-ponto das figuras de difração normalizadas de cada um dos elementos emissores pela soma de todas as figuras de difração, isso para cada uma das terminações. Ou seja: a figura 22 apresenta a aplicação da equação 4 ponto-a-ponto nos gráficos de XPD para cálculo da fração estequiométrica em função dos ângulos azimutal e polar.

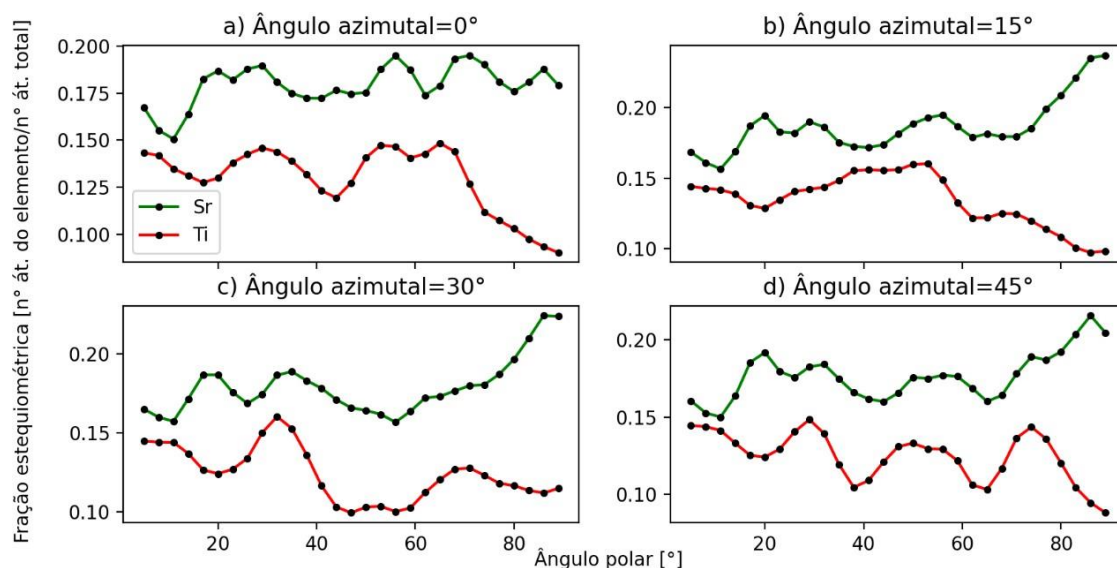
Figura 22 – Divisão ponto-a-ponto das figuras de XPD dos elementos pela soma ponto-a-ponto dessas mesmas figuras. a), b) e c) dizem respeito respectivamente aos elementos de Sr, Ti e O para amostra terminada em SrO e d), e) e f) dizem respeito aos mesmos elementos para amostra terminada em TiO<sub>2</sub>.



Fonte: autoria própria.

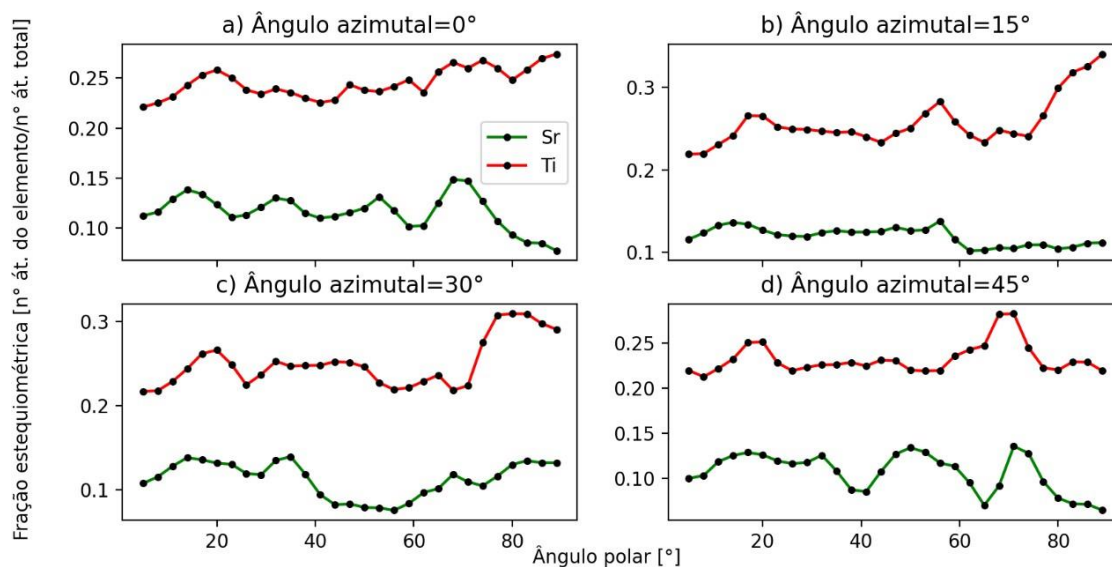
Através desses gráficos, fixando o ângulo azimutal e variando o ângulo polar, pode-se obter gráficos semelhantes aos da figura 19 obtidos pelo SESSA, ou seja: gráficos de fração estequiométrica em função do ângulo polar. As figuras 23 e 24 apresentam esses gráficos para os elementos Sr e Ti, respectivamente das amostras terminadas em SrO e TiO<sub>2</sub>, ambos para ângulos azimutais fixos em 0°, 15°, 30° e 45°.

Figura 23 – Frações estequiométricas em função do ângulo polar para ângulos azimutais fixos em a) 0°, b) 15°, c) 30° e d) 45° para a amostra terminada em SrO, obtidas através das simulações de XPD.



Fonte: autoria própria.

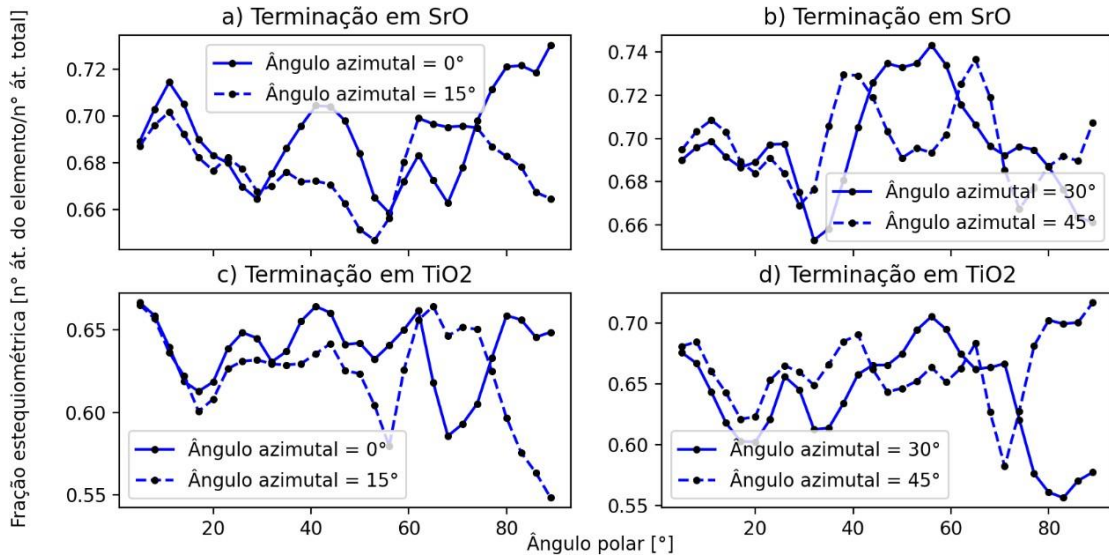
Figura 24 - Frações estequiométricas em função do ângulo polar para ângulos azimutais fixos em a) 0°, b) 15°, c) 30° e d) 45° para a amostra terminada em TiO<sub>2</sub>, obtidas através das simulações de XPD.



Fonte: autoria própria.

A figura 25 também apresenta gráficos de variação de fração estequiométrica em função do ângulo polar, porém para o oxigênio, que foi separado para melhor visualização, e para os ângulos azimutais fixos em 0°, 15°, 30° e 45°. As divisões a) e b) dizem respeito à terminação em SrO e as subdivisões c) e d) dizem respeito à terminação em TiO<sub>2</sub>.

Figura 25 – Fração estequiométrica do oxigênio em função do ângulo azimutal. As subdivisões a) e b) apresentam os dados para uma amostra terminada em SrO com ângulos azimutais fixos em 0° e 15° e 30° e 45°, respectivamente. C) e d) dizem respeito a uma amostra terminada em TiO<sub>2</sub> e os mesmos ângulos azimutais, na mesma ordem.



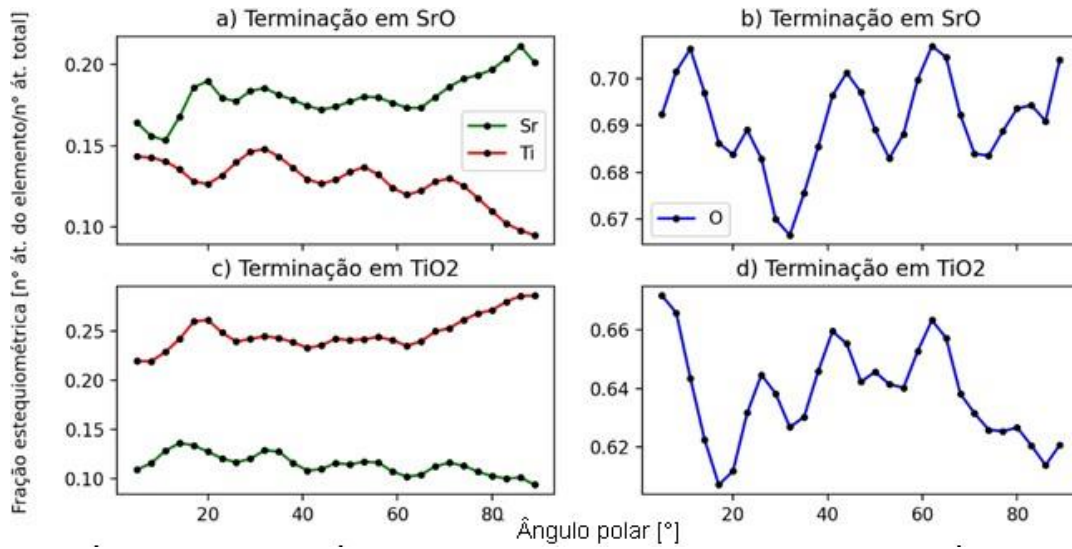
Fonte: autoria própria.

Alternativamente, pode-se também obter um gráfico de mesmo significado dos gráficos das figuras 23 e 24, porém integrado numericamente em todos os ângulos azimutais de maneira que o gráfico final será independente do ângulo azimutal. Em outras palavras, a fração estequiométrica em função do ângulo polar para cada elemento em cada ângulo polar  $\theta$  será calculada com base na equação 5

$$F(\theta)_T^j = \sum_{\varphi} [I^j(\varphi, \theta)/\sigma^j] / \sum_j \sum_{\varphi} [I^j(\varphi, \theta)/\sigma^j] \quad (5)$$

onde  $F(\theta)_T^j$  é a fração estequiométrica do elemento  $j$  em função de  $\theta$  e  $I^j(\varphi, \theta)$  é a taxa de contagem dos elétrons emitidos pelo elemento  $j$  em função dos ângulos  $\varphi$  e  $\theta$ . A figura 26 apresenta gráficos obtidos segundo esse método para as amostras de ambas as terminações. As frações do oxigênio foram separadas para melhor visualização.

Figura 26 – Frações estequiométricas em função do ângulo polar integradas numericamente para todos os ângulos azimutais. a) e b) dizem respeito à terminação em SrO e c) e d) à terminação em TiO<sub>2</sub>.



Fonte: autoria própria.

Finalmente, a tabela 5 apresenta as frações estequiométricas independentes de ângulo para cada elemento das amostras simuladas. As frações foram calculadas utilizando a equação 4 para a dupla integral numérica dos dois ângulos de cada um dos gráficos obtidos, ou seja: a intensidade sobre seção de choque para cada elemento emissor foi considerada como sendo a integral numérica do gráfico obtido para o elemento dividida pela sua seção de choque de fotoemissão.

Como a fração estequiométrica de cada elemento é proporcional ao seu número de átomos emissores, a tabela também apresenta a fração de emissores de cada elemento específico pelo número total de emissores da amostra.

A equação 6 expressa a integral numérica total dos gráficos onde  $F_T^j$  é a fração estequiométrica do elemento  $j$  integrada em todo o gráfico,  $I^j(\varphi, \theta)$  é a taxa de contagem dos elétrons emitidos pelo elemento  $j$  em função dos ângulos  $\varphi$  e  $\theta$  e  $\sigma^j$  é a seção de choque de fotoemissão do elemento  $j$ .

$$F_T^j = \sum_{\varphi, \theta} [I^j(\varphi, \theta) / \sigma^j] / \sum_j \sum_{\varphi, \theta} [I^j(\varphi, \theta) / \sigma^j] \quad (6)$$

Tabela 5 – Frações estequiométricas independentes de ângulo para integrais numéricas dos XPDs simulados e resultados do número de emissores de cada elemento dividido pelo número total de emissores da amostra.

Elemento	Frac. Estequiométrica para terminação em SrO	Frac. Estequiométrica para terminação em TiO <sub>2</sub>	Fração de emissores para terminação em SrO	Fração de emissores para terminação em TiO <sub>2</sub>
Sr	0.178	0.115	0.228	0.157
Ti	0.131	0.245	0.142	0.236
O	0.690	0.639	0.628	0.605

*Fonte: autoria própria.*

Pode-se perceber que as frações estequiométricas do Sr, do Ti e do O apresentam respectivamente erros relativos de 21%, 7% e 9% em relação à fração de emissores do elemento simulado para terminação em SrO e erros relativos de 26%, 3% e 5% para terminação em TiO<sub>2</sub>.

### 4.3 Discussões

Sobre as simulações de XPS, pode-se observar primeiramente que determinados comportamentos evidenciados pelos gráficos e tabelas seguem o esperado de um fenômeno sensível à superfície: à medida que a espessura das amostras aumenta, por exemplo, os picos de silício e platina diminuem, tornando-se quase irrisórios em comparação com os picos dos outros elementos. As tabelas 2 e 4 também deixam isso evidente: nelas, os picos dos substratos chegam a se apresentar entre duas ou três ordens de grandeza menores que os picos dos outros elementos.

É interessante notar que, para os gráficos simulados 16 e 17, a presença dos picos dos substratos não interfere no formato ou posicionamento dos picos dos outros elementos, prejudicando pouco a análise das energias da amostra mesmo quando presente.

Da combinação dessas duas conclusões, pode-se perceber que a presença do substrato pouco interfere em uma análise comparativa entre SESSA e EDAC.

Ainda sobre o SESSA, outra característica típica de uma técnica sensível à superfície mostrada claramente pelos gráficos é o fato de que, comparando uma amostra simulada como um único bloco de composto homogeneamente distribuído com uma amostra simulada como uma estrutura de camadas alternadas, as frações estequiométricas se comportam de maneira diferente: para o primeiro caso, embora as intensidades totais dos picos diminuam significativamente conforme o ângulo de incidência do feixe se torna mais rasante, as relações entre elas se mantêm aproximadamente constantes, de forma que as frações estequiométricas não variam consideravelmente (vide gráficos 18 e 19). Já para o segundo caso, pode-se perceber claramente que,



obtidos pelo SESSA não o consideram, pode-se dizer que a comparação entre eles gera conclusões semelhantes às de Chalmers *et al.*

Um outro comportamento que pode ser percebido através dos resultados do EDAC e que é o contrário do previsto pelo SESSA é a comparação entre as curvas apresentadas nas figuras 24 b) e 25 c): nelas, percebe-se que o aumento das frações estequiométricas do elemento Ti em função do ângulo polar *não* é acompanhado pelo aumento das frações estequiométricas do O. Ou seja: os elétrons fotoemitidos do Ti são espalhados pela amostra de maneira diferente dos elétrons fotoemitidos do O, o que faz sentido já que eles ocupam sítios cristalográficos diferentes e possuem vizinhos espalhadores diferentes.

As figuras 23 e 24 também evidenciam que, enquanto para as amostras terminadas em SrO as frações estequiométricas do Sr e do Ti começam próximas (respectivamente 16% e 14% para o ângulo azimutal de 30°) e gradualmente se afastam com o aumento do ângulo polar (terminando em 22% e 11% para o mesmo ângulo), o afastamento nas terminações de TiO<sub>2</sub> não é tão pronunciado: para o ângulo azimutal fixo em 30°, as frações estequiométricas do Sr e do Ti começam respectivamente em 10% e 21% e terminam em 13% e 28%.

Uma possível explicação é o fato de que os átomos de Sr possuem propriedades como raio atômico e número de elétrons completamente diferentes das propriedades do titânio, de forma que uma substituição de terminação pode mudar o padrão de espalhamento de elétrons fotoemitidos.

Por fim, pode-se perceber através da figura 26 que, apesar de a fração estequiométrica do oxigênio não acompanhar necessariamente um crescimento ou decréscimo na fração estequiométrica do Ti, decréscimos na estequiometria do O são acompanhados de crescimentos conjuntos da estequiometria do Sr e do Ti, e vice-versa. Ou seja: depois de integradas nos ângulos azimutais, a soma das frações estequiométricas em função do ângulo polar tende a se manter constante e próxima de 100%. Cabe ressaltar que esse comportamento *não* se mantém para frações estequiométricas não integradas em ângulos azimutais, o que faz sentido: como o espalhamento ocorre de maneiras diferentes para fotoelétrons de energias diferentes, as intensidades de contagem detectadas em cada par de ângulos não necessariamente serão equivalentes à proporção estequiométrica dos elementos emissores.

Por fim, da tabela 5 pode-se concluir que a fração do número de emissores de um elemento pelo número total de emissores é relevante para o cálculo estequiométrico, mas essa conclusão não pode ser quantificada pois as terminações também influenciam essas relações: por exemplo, embora a razão entre a fração estequiométrica calculada e a fração de emissores do Sr fique sempre abaixo de 1, ela aumenta para terminações em SrO e diminui para terminações em TiO<sub>2</sub>, com o contrário acontecendo para o Ti.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

## 5.1 Conclusões

Os resultados de XPS obtidos através do SESSA variaram para modelos de amostra de composição homogênea ou epitaxial. As estequiometrias calculadas em função do ângulo polar através da divisão das intensidades dos picos de fotoemissão mais intensos de cada elemento pelas suas respectivas seções de choque mantiveram-se aproximadamente constantes e próximas da realidade, para uma amostra homogênea. Particularmente, as frações estequiométricas do Sr mantiveram-se ligeiramente acima dos 20% esperados (em torno de 25%), enquanto que as do Ti mantiveram-se ligeiramente abaixo (em torno de 18%). Já para amostras em camadas, as estequiometrias variaram significativamente em função do ângulo polar e da terminação das amostras. Essa variação é explicada pela sensibilidade da técnica à superfície, que é especialmente afetada por ângulos mais rasantes de análise.

Já os resultados de XPD simulados através do EDAC variaram apenas para amostras terminadas em SrO ou TiO<sub>2</sub>. As estequiometrias calculadas variaram em função dos ângulos polar e azimutal, gerando um padrão oscilatório que pode ser explicado através do modelo de espalhamento múltiplo dos elétrons fotoemitidos.

As estequiometrias em função do ângulo polar para ângulos azimutais fixos mantêm o padrão oscilatório originado da difração, e mesmo as estequiometrias independentes de ângulos azimutais, calculadas através da integral numérica em todos esses ângulos, tem seu padrão oscilatório em função do ângulo polar atenuado, mas não anulado. Apesar dessas oscilações, a informação sobre as terminações da amostra ainda é evidente: frações estequiométricas do Sr se mantêm dominantes sobre as do Ti para terminações em SrO, e o contrário ocorre para terminações em TiO<sub>2</sub>.

As estequiometrias independentes de ângulo, calculadas através da integral numérica dupla dos ângulos azimutal e polar dos gráficos de XPD e apresentadas na tabela 5, apresentaram erros relativos de 21%, 7% e 9% respectivamente para o Sr, o Ti e o O em relação à fração de emissores do elemento simulado para terminação em SrO e erros relativos de 26%, 3% e 5% para terminação em TiO<sub>2</sub>. Esses erros podem estar associados ao tamanho reduzido da amostra simulada.

Dada a natureza conjunta dos princípios físicos por trás das técnicas de fotoemissão por raios X e de difração de elétrons fotoemitidos, pode-se inferir que as oscilações observadas nos gráficos de XPD influenciarão os resultados de experimentos de XPS, e que os cálculos de estequiometria das amostras analisadas nesses experimentos nem sempre fornecerão resultados reais, a depender das configurações do experimento e em especial para amostras epitaxiais ou com gradientes de composição e estrutura em função da profundidade.

Conclui-se, portanto, que a influência dos fenômenos de difração em experimentos de fotoemissão pode modificar as análises resultantes, e que a formulação de conclusões com base em resultados experimentais será tanto mais acertada quanto mais conhecimento o pesquisador tiver sobre os fenômenos físicos subjacentes às técnicas, sobre as configurações programáticas dos experimentos realizados e sobre a composição e estrutura das amostras analisadas.

Em geral, quando vistos sob a perspectiva do método científico, as análises de sinais de XPS e XPD para caracterização podem ser encaradas como ferramentas de investigação da matéria e as suas respectivas simulações podem ser vistas como instrumentos de formulação de hipóteses com base em parâmetros iniciais determinados pelo usuário, desde que vistas como hipóteses cuja construção depende e limita-se fundamentalmente pelos modelos nas quais ela se fundamenta, neste caso: o modelo de fotoemissão e o de espalhamento múltiplo de elétrons fotoemitidos.

Ou seja: tanto as técnicas quanto suas simulações são ferramentas de auxílio ao método científico, mas cujo uso não substitui - pelo contrário, apenas ressalta - o papel do pesquisador na investigação do problema estudado e na formulação de hipóteses.

## **5.2 Sugestões para trabalhos futuros**

Esse trabalho analisou os resultados para simulações de um mesmo composto em diferentes configurações e sob diferentes modelos, com o objetivo de verificar qual a qualidade e intensidade dos desvios nas conclusões tiradas sob cada modelo. Verificadas essas divergências, é inevitável sugerir que o estudo caso-a-caso dos problemas atacados fornecerá detalhes mais precisos do que a simples aplicação de uma fórmula ou análise genérica como, por exemplo, aquela mostrada na equação 4.

Contudo, esse problema permite a formulação de questões sobre a generalidade com a qual se pode tratar os resultados desse tipo de experimento. Por exemplo: seria possível desenvolver um panorama mais geral de interpretação desses dados tal que, dados os resultados de um experimento de XPS para uma determinada amostra, se pudesse determinar tanto as proporções estequiométricas dos elementos ali presentes quanto a estrutura cristalográfica da amostra? E, se sim ou se não, quais as condições para que isso aconteça? E quanto de acurácia nos resultados é perdido conforme essas condições são relaxadas?

É possível pensar na tentativa de formulação de respostas para essas perguntas na forma de trabalhos posteriores nesse sentido.

## BIBLIOGRAFIA

[1] GRECZYNSKI, Grzegorz; HULTMAN, Lars. Compromising Science by Ignorant Instrument Calibration—Need to Revisit Half a Century of Published XPS Data. **Angewandte Chemie**, [S.L.], v. 132, n. 13, p. 5034-5038, 2 mar. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201916000>.

[2] YAMASHITA, Toru; HAYES, Peter. Analysis of XPS spectra of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions in oxide materials. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 254, n. 8, p. 2441-2449, fev. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.063>.

[3] SILVERSMIT, Geert; DEPLA, Diederik; POELMAN, Hilde; MARIN, Guy B.; GRYSE, Roger de. Determination of the V2p XPS binding energies for different vanadium oxidation states (V<sup>5+</sup> to V<sup>0+</sup>). **Journal Of Electron Spectroscopy And Related Phenomena**, [S.L.], v. 135, n. 2-3, p. 167-175, abr. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2004.03.004>.

[4] FERRAH, D.; PENUELAS, J.; BOTTELA, C.; GRENET, G.; OUERGHI, A.. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and diffraction (XPD) study of a few layers of graphene on 6H-SiC(0001). **Surface Science**, [S.L.], v. 615, p. 47-56, set. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2013.04.006>.

[5] KAZZI, M. E.; MERCKLING, C.; DELHAYE, G.; ARZEL, L.; GRENET, G.; BERGIGNAT, E.; HOLLINGER, G.. Photoemission (XPS and XPD) study of epitaxial LaAlO<sub>3</sub> film grown on SrTiO<sub>3</sub>(001). **Materials Science In Semiconductor Processing**, [S.L.], v. 9, n. 6, p. 954-958, dez. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2006.10.044>.

[6] WESTPHAL, C.. The study of the local atomic structure by means of X-ray photoelectron diffraction. **Surface Science Reports**, [S.L.], v. 50, n. 1-3, p. 1-106, maio 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0167-5729\(03\)00022-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0167-5729(03)00022-0).

[7] WERNER, W s M; SMEKAL, W; POWELL, C J. Simulation of electron spectra for surface analysis (SESSA) version 2.1 user's guide. [S.L.], v. 1, n. 1, p. 1-135, 21 dez. 2017. National Institute of Standards and Technology. <http://dx.doi.org/10.6028/nist.nsrds.100-2017>.

[8] **Multiple scattering of electrons in solids and molecules: A cluster-model approach**, F. J. García de Abajo, M. A. Van Hove, and C. S. Fadley, *Physical Review B* **63**, 075404 (2001)

[9] OLIVIERI, Giorgia; PARRY, Krista M.; POWELL, Cedric J.; TOBIAS, Douglas J.; BROWN, Matthew A.. Quantitative interpretation of molecular dynamics simulations for X-ray photoelectron spectroscopy of aqueous solutions. **The Journal Of Chemical Physics**, [S.L.], v. 144, n. 15, p. 154704, 21 abr. 2016. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4947027>.

[10] WERNER, Wolfgang S.M.; SMEKAL, Werner; HISCH, Thomas; HIMMELSBACH, Julia; POWELL, Cedric J.. Simulation of Electron Spectra for Surface Analysis (SESSA) for quantitative interpretation of (hard) X-ray photoelectron spectra (HAXPES). **Journal Of Electron Spectroscopy And Related Phenomena**, [S.L.], v. 190, p. 137-143, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2013.06.007>.

[11] KUZNETSOV, M.V.; OGORODNIKOV, I.I.; VOROKH, A.s.; RASINKIN, A.s.; TITOV, A.N.. Characterization of 1T-TiSe<sub>2</sub> surface by means of STM and XPD experiments and model calculations. **Surface Science**, [S.L.], v. 606, n. 23-24, p. 1760-1770, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2012.06.008>.

[12] Cousland, G. P., Smith, A. E., Riley, J. D., & Stampfl, A. P. J. (2009). Low energy photoelectron diffraction at high angular resolution as a surface structure probe. Paper presentation to the 33rd Annual Condensed Matter and Materials Meeting, Wagga 2009, Charles Sturt University, Wagga Wagga, NSW, 4-6 February, 2009. Retrieved from: <https://physics.org.au/wp-content/uploads/cmm/2009/p10.pdf>

[13] HALPEGAMAGE, Sandamali *et al.* An Ordered Mixed Oxide Monolayer Formed by Iron Segregation on Rutile-TiO<sub>2</sub>(011): Structural Determination by X-ray Photoelectron Diffraction. **The Journal Of Physical Chemistry**. [S.L.], p. 26414-26424. nov. 2016.

[14] COUSLAND, G. P. *et al.* Low energy photoelectron diffraction analysis at high angular resolution of Cu and Mn/Cu surfaces. **Journal Of Applied Physics**, [S.L.], n. 106, p. 1-7, nov. 2019.

[15] C. J. Joachain, Quantum Collision Theory, North Holland, Amsterdam, 3rd ed, 1983.

[16] [22] B. H. Bransden e C. J. Joachain, Physics of Atoms and Molecules, Longman, Londres, (1983).

[17] BRUMBOIU, Iulia Emilia; ERIKSSON, Olle; NORMAN, Patrick. Atomic photoionization cross sections beyond the electric dipole approximation. **The Journal Of Chemical Physics**, [S.L.], v. 150, n. 4, p. 044306, 28 jan. 2019. AIP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5083649>.

[18] ELETTRA - SINCROTRONE TRIESTE S.C.P.A.. **VUO - Virtual Unified Office**. Disponível em: <https://vuo.elettra.eu/pls/vuo/guest.startup>. Acesso em: 01 dez. 2021.

[19] WATTS, John F.; WOLSTENHOLME, John. **An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES**. Chichester: Wiley, 2003. 212 p.

[20] CRUZ, Daniela Zanchet Nelson. **ESTUDO DO COMPOSTO CuGeO<sub>3</sub> POR TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS DE FOTOEMIÇÃO E FOTOABSORÇÃO DE RAIOS X**. 1996. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Unicamp, Campinas, 1996.

- [21] THOMPSON, Albert *et al.* **X-Ray Data Booklet**. 3. ed. Berkeley: University Of California, 2009.
- [22] TANUMA, S.; POWELL, C. J.; PENN, D. R.. Calculation of electron inelastic mean free paths (IMFPs) VII. Reliability of the TPP-2M IMFP predictive equation. **Surface And Interface Analysis**, [S.L.], v. 35, n. 3, p. 268-275, 2003. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.1526>.
- [23] MOULDER, John F. *et al.* **Handbook of X-ray Electron Spectroscopy**. Minnesota: Perkin-Elmer, 1992.
- [24] ASADABAD, Mohsen Asadi; ESKANDARI, Mohammad Jafari. Electron Diffraction. **Modern Electron Microscopy In Physical And Life Sciences**, [S.L.], p. 3-26, 18 fev. 2016. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/61781>.
- [25] MASLOVA, Katherine; PÉREZ, Carlos. Construction of an Optical Bank for Diffraction of Light in Single and Multiple Slits for Easy Access and use of the software Tracker as a Study Tool. **Revista del Departamento de Física - Anep**, [S.L.], v. 1, n. 2, p. 51-61, dez. 2019.
- [26] EISBERG, Robert; RESNICK, Robert. **Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles**. 2. ed. [S.L.]: Wiley, 1985.
- [27] KUZNETSOV, M V; OGORODNIKOV, I I; VOROKH, A s. X-Ray photoelectron diffraction and photoelectron holography as methods for investigating the local atomic structure of the surface of solids. **Iopscience**, [S.L.], v. 1, n. 83, p. 13-37, abr. 2013.
- [28] CHAMBERS, Scott A.; WANG, Le; BAER, Donald R.. Introductory guide to the application of XPS to epitaxial films and heterostructures. **Jvst A**, [S.L.], v. 6, n. 38, p. 0612011-0612019, dez. 2020.
- [29] OLIVIERI, Giorgia *et al.* Specific Anion Effects on Na<sup>+</sup> adsorption at the aqueous solution-air interface: MD Simulations, SESSA Calculations and Photoelectron Spectroscopy Experiments. **The Journal Of Physical Chemistry**, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 1-31, out. 2017.
- [30] PROCEEDINGS OF THE AMERICAN PHILOSOPHICAL SOCIETY, 4., 1938, New York. **The Multiple Scattering of Electrons**. American Philosophical Society, 1938. 78 v.
- [31] WOLFRAM RESEARCH INC.. **Euler Angles**. Disponível em: <https://mathworld.wolfram.com/EulerAngles.html>. Acesso em: 02 dez. 2021.
- [32] Razinkin, A.S., Ogorodnikov, I.I., Titov, A.N. *et al.* Structural defects on a 1T-TiSe<sub>2</sub> surface: Experiment and model calculation of photoelectron diffraction. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 76, 1048-1050 (2012). <https://doi.org/10.3103/S1062873812070301>
- [33] KRAMER, Alan *et al.* Comparison of surface structures of corundum Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0 0 0 1) and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0 0 0 1) ultrathin films by x-ray photoelectron

diffraction. **Journal Of Physics: Condensed Matter**, [s. l], v. 8, n. 30, p. 1-22, jan. 2018.

[34] ABAJO, Javier Garcia de. **ELECTRON DIFFRACTION IN ATOMIC CLUSTERS (EDAC)**. Disponível em: <http://garciadeabajos-group.icfo.es/widgets/edac/manual/edac.html>. Acesso em: 02 dez. 2021.

[35] NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **NIST Standard Reference Database 100**. Disponível em: <https://www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-100>. Acesso em: 02 dez. 2021.

[36] ABAJO, Francisco Javier Garcia de. **GARCÍA DE ABAJO, FRANCISCO JAVIER**. Disponível em: <https://www.icrea.cat/Web/ScientificStaff/francisco-javier-garcia-de-abajo-563F>. Acesso em: 02 dez. 2021.

[37] PANCOTTI, A.; ZAGONEL, Luiz Fernando; VANACORE, Giovanni Maria. Multiple scattering x-ray photoelectron diffraction study of the SrTiO<sub>3</sub>(100) surface. **Journal Of Applied Physics**, [S.L.], v. 1, n. 106, p. 1-8, set. 2019.

[38] KAWASAKI, Masashi *et al.* Atomic Control of the SrTiO<sub>3</sub> Crystal Surface. **Science**, [S.L.], v. 266, p. 1540-1542, dez. 1994.

[39] HIKITA, Tokihisa; HANADA, Takashi; KUDO, Masahiro. Structure and electronic state of the TiO<sub>2</sub> and SrO terminated SrTiO<sub>3</sub>(100) surfaces. **Surface Science**, [S.L.], v. 1, n. 287, p. 377-381, nov. 1992.

[40] FARLENKOV, Andrei S. *et al.* Oxygen isotope exchange in proton-conducting oxides based on lanthanum scandates. **International Journal Of Hydrogen Energy**, [S.L.], n. 44, p. 26577-26588, ago. 2019.