



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA

INSTITUTO DE FÍSICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ERICK ROHAN SANTOS OLIVEIRA MAGALHÃES

**EXTENSÃO DA TÉCNICA PEELS A ESPECTROS XPS
COMPLEXOS (MULTILINHAS E MULTIELEMENTOS) UTILIZANDO A
TRANSFORMADA DE FOURIER**

Salvador

2025

ERICK ROHAN SANTOS OLIVEIRA MAGALHÃES

**EXTENSÃO DA TÉCNICA PEELS A ESPECTROS XPS
COMPLEXOS (MULTILINHAS E MULTIELEMENTOS) UTILIZANDO A
TRANSFORMADA DE FOURIER**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física (PPGFIS-UFBA), linha de pesquisa: Física de Sólidos e Materiais, como requisito para obtenção do grau de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Doutor Eliel Gomes da Silva Neto

Coorientador: Prof. Doutor Denis Gilbert Francis David

Salvador

2025

ERICK ROHAN SANTOS OLIVEIRA MAGALHÃES

**EXTENSÃO DA TÉCNICA PEELS A ESPECTROS XPS
COMPLEXOS (MULTILINHAS E MULTIELEMENTOS) UTILIZANDO A
TRANSFORMADA DE FOURIER**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física (PPGFIS), como requisito para obtenção do grau de Doutor em Física, Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia.

Salvador, 25 de abril de 2025.

Banca examinadora:

Eliel Gomes da Silva Neto – Orientador _____
Doutor em Física pela Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil.

José Fernando Diniz Chubaci – Examinador externo _____
Doutor em Física pela Universidade de São Paulo, Brasil.

Emilson Ribeiro Viana Júnior - Examinador externo _____
Doutor em Física pela Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil.

Marcus Vinícius Santos da Silva - Examinador interno _____
Doutor em Física pela Universidade Federal da Bahia, Brasil.

Roberto Rivelino de Melo Moreno - Examinador interno _____
Doutor em Física pela Universidade de São Paulo, Brasil.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi possível devido à infraestrutura e apoio financeiro do Instituto de Física da UFBA, do Programa de Pós-graduação em Física da UFBA, das instituições de fomento, CAPES e CNPq.

Agradeço a toda atenção e apoio dos professores do PPGFIS, Frederico Vasconcellos Prudente, Antônio Ferreira da Silva, Iuri Muniz Pepe, Jailton Souza de Almeida (em memória), e aos professores diretamente ligados a este trabalho de pesquisa:

Eliel Gomes da Silva Neto, segundo orientador deste trabalho, que devido a problemas de prazo assumiu a orientação e me deu suporte importantíssimo para finalização da tese, sua visão trouxe contribuições positivas na forma de abordar o trabalho.

Marcus Vinícius Santos da Silva, que na posição de administrador dos laboratórios de materiais e fotoacústica me deu todo suporte e orientação no manuseio dos equipamentos, principalmente na execução das atividades da disciplina energia solar.

Victor Mancir da Silva Santana, que foi meu coorientador até a reta final deste trabalho e me proporcionou muito aprendizado e reflexões sobre os fenômenos físicos que envolvem essa pesquisa e sobre a estrutura do algoritmo.

Meu especial e grande agradecimento ao professor Denis Gilbert Francis David, primeiro orientador deste trabalho e atual coorientador, idealizador e desenvolvedor deste algoritmo que é peça fundamental desta pesquisa, administrador do grupo GEDES, que me orientou com paciência, me deu suporte para apresentarmos este trabalho de pesquisa em Paris, e quem eu considero grande amigo.

Agradeço à minha família pelo apoio afetivo e psicológico, aqueles que eu amo muito: meus pais Valmeire e José Carlos, minhas avós Valmira e Maria Bela e mais trinta e tantos parentes maravilhosos, minha sogra dona Ilda, minha cunhada Graciele

e meus sobrinhos Marcos e Guilherme e mais vinte e tantos co-parentes maravilhosos, minha companheira Morgana, que me apoiou intensamente, com muito carinho e financeiramente para finalização deste trabalho. Meus amigos mais próximos Tiago, Carol, William, Lorena, Sérgio, Biute, Larissa, Arnaldo, Ruy, Clara, João, Jorge, Tayse, Diego, Vagner, Yuri, Tércio, Michel, Eduardo César, Gabriel Barros, Dani, Chico, Tati, Celso, Mari, Fernanda, Léo e Tetê, parceiros do dia-a-dia dessa jornada.

Não posso deixar de agradecer aos criadores de plataformas como SciHub, obrigado Alexandra Elbakyan, que permitiu o acesso a muitos artigos importantes para construção desse trabalho.

MAGALHÃES, Erick Rohan Santos Oliveira. Extensão da técnica PEELS a espectros XPS complexos (multilinhas e multielementos) utilizando a transformada de Fourier. Orientador: Eliel Gomes da Silva Neto. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2024.

RESUMO

A função dielétrica dos sólidos é uma importante informação obtida na caracterização das propriedades ópticas de metais e dielétricos, auxiliando na compreensão do comportamento da estrutura eletrônica desses materiais. Contudo, uma forma genérica para obter a função dielétrica para uma grande quantidade de sistemas ainda é um desafio. Desde 2009 o Prof. Dr. Denis G. F. David, coordenador do grupo GEDES-UFBA (Grupo de Estudos e Desenvolvimento em Energia Solar), utiliza um método pioneiro, o algoritmo XPS-PEELS, que consegue extrair a função dielétrica a partir de espectros obtidos por XPS de diversos materiais de interesse, mais especificamente, da função de perda de energia contida nesses espectros, $ELF(E, q)$, que se relaciona com a parte imaginária do inverso da função dielétrica $Im[-1/\epsilon(E, q)]$, e que com o uso das relações de Kramers-Krönig permite recuperar as partes real (ϵ_1) e imaginária (ϵ_2) da função dielétrica. Em trabalhos anteriores este algoritmo obteve sucesso para materiais como o alumínio e para a linha do oxigênio O 1s em alguns óxidos. No entanto, para outras linhas espectrais mais complexas é um desafio em aberto, como linhas que apresentam dubletos, presentes em diversos materiais semicondutores. O objetivo principal da tese é validar o algoritmo XPS-PEELS na obtenção de propriedades ópticas de materiais semicondutores com espectros complexos, tendo como resultado suas funções dielétricas. Esta pesquisa permite verificar a performance deste algoritmo ao analisar os espectros dubletos dos seguintes materiais multielementos: ZnO , TiO_2 , $CuInSe_2$ (CIS), InN , $InSe$ e comparar os resultados com outras técnicas consolidadas.

Palavras-chave: espectroscopia de fotoelétrons, semicondutores, propriedades ópticas, algoritmo XPS PEELS, função de perda de energia, função dielétrica.

MAGALHÃES, Erick Rohan Santos Oliveira. Extension of PEELS technique to complex XPS spectra (multiline and multielement) using the Fourier transform. Advisor: Eliel Gomes da Silva Neto. Thesis (PhD in Physics) – Institute of Physics, Federal University of Bahia, Salvador, 2024.

ABSTRACT

The dielectric function of solids is an important piece of information obtained in the characterization of the optical properties of metals and dielectrics, helping to understand the behavior of the electronic structure of these materials. However, a generic way to obtain the dielectric function for a large number of systems remains a challenge. Since 2009, Prof. Dr. Denis G. F. David, coordinator of the GEDES-UFBA group (Solar Energy Studies and Development Group, SESDG-UFBA), has been using a pioneering method, the XPS-PEELS algorithm, which can extract the dielectric function from XPS spectra of various materials of interest, more specifically, the energy loss function contained in these spectra, $ELF(E, q)$, which is related to the imaginary part of the inverse of the dielectric function $Im[-1/\epsilon(E, q)]$, and which, with the use of the Kramers-Krönig relations, allows the recovery of the real (ϵ_1) and imaginary (ϵ_2) parts of the dielectric function. In previous works, this algorithm was successful for materials such as aluminum and for the oxygen line O 1s in some oxides. However, for other more complex spectral lines it is an open challenge, such as doublets lines, present in several semiconductor materials. The main objective of the thesis is to validate the XPS-PEELS algorithm in obtaining optical properties of semiconductor materials with complex spectra, resulting in their dielectric functions. This research allows verifying the performance of this algorithm when analyzing the doublet spectra of the following multielement materials: ZnO , TiO_2 , $CuInSe_2$ (CIS), InN , $InSe$ and comparing the results with other consolidated techniques.

Keywords: photoelectron spectroscopy, semiconductors, optical properties, XPS PEELS algorithm, energy loss function, dielectric function.

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Crescimento das receitas e aplicações dos semicondutores ao longo das últimas décadas.	17
Figura 1.2 - parte real (ϵ_1) e imaginária (ϵ_2) da função dielétrica do silício (Boeij et al., 2001).	217
Figura 1.3 - Composição química de um material sólido obtido por XPS (Chieza de Carvalho, 2005).	23
Figura 2.1 – Modelo de Drude, a) movimento uniforme e espalhamento em todas as direções, b) impulso provocado por força externa.	29
Figura 2.2 - Formação de dipolo, deslocamento da nuvem eletrônica em azul com relação a sua origem durante a passagem de campo elétrico.	32
Figura 2.3 - Dependência de ϵ_1 e ϵ_2 com a frequência (Wooten, 1972).	41
Figura 2.4 – Função dielétrica, partes real ϵ_1 e imaginária ϵ_2 , em a) está o resultado para o argônio sólido, com gap de 1,0 Ry (~13,6 eV) e em b) o resultado para o KCl com gap de 0,6 Ry (~8,16 eV), (Rezvani & Friauf, 1993), modificadas. ...	37
Figura 2.5 - Função dielétrica do alumínio, em a) e b) estão as partes real e imaginária respectivamente, resultado em <i>DFT</i> (Pogodaeva et al., 2021). Em c) as partes real (linha azul) e imaginária (linha vermelha) PEELS (Santana, 2017).	39
Figura 2.6 - Função dielétrica do silício, parte imaginária (DFT) (Shkrebtii et al., 2010).	40
Figura 2.7 – Processo de análise de uma amostra em um elipsômetro.	42
Figura 2.8 – Processo de análise de amostra em um TEM.	44

Figura 2.9 – Processo de análise de uma amostra por XPS.	42
Figura 2.10 – Representação esquemática de uma seleção de quasipartículas.	54
Figura 2.11 - Espectro Pico Auger MNN presente em uma amostra de tungstênio.....	52
Figura 2.12 - Espectro de perda de energia do alumínio para elétrons incidentes com energia de 20 keV. $\Delta E = 15$ eV (Marton et al, 1962)	57
Figura 2.13 - Livre caminho médio do elétron para diversos materiais sólidos. A linha cheia é uma média de todos os valores experimentais. A linha tracejada (d) é o livre caminho médio para um gap de largura de ~ 10 eV (isolantes) (Ibach, 1977) (Penn, 1986). A linha traço-ponto são cálculos de acordo com a referência (J.C. Tracy, 1973).	59
Figura 2.14 - Espectro de XPS contendo diversos elementos sobre a superfície da alumina (Ribeiro et al, 2003).	594
Figura 3.1 - Esquema de um aparelho XPS (De Siervo, 1998).	63
Figura 3.2 - Esquema de um tubo de raio-X. As áreas a_e e a_0 são conhecidas como ponto focal e foco óptico respectivamente (Nardelli, 2012)	69
Figura 3.3 - Esquema do espectrômetro: em roxo está a fonte de raios-X, em verde está a amostra, em vermelho as lentes retardadoras para ajuste de energia, em azul está o analisador CHA, em branco-cinza o detector de fotoelétrons e em amarelo o computador para controle do sistema e processamento dos dados	71
Figura 3.4 - espectro de foto-emissão de acordo com as situações apresentadas para densidade de estados do 1°, 2°, 3° e 4° caso como a, b, c e d respectivamente (Wertheim, 1978; editado)	77
Figura 3.5 - Espalhamento inelástico: conservação do momento total (Reimer, 1998).	77

Figura 3.6 – Espectro de perda do subnível 2s do magnésio, é possível ver na ampliação diversas excitações formando picos com intensidades decrescentes até a sexta ordem (Steiner, 1978; editado por Santana, 2017).....	85
Figura 3.7 – Fluxograma do processo de ajuste e subtração do pico elástico dos espectros até a função dielétrica.	85
Figura 4.1 – Nanorods de ZnO (David et al., 2012).	89
Figura 4.2 - Espectro de ZnO obtido por XPS.	90
Figura 4.3 – Linha Zn 3s do espectro de ZnO, em a) está o singlete Zn 3s e a região de perda de energia correspondente, em b) o ajuste do pico através do algoritmo PEELS, em c) a parte imaginária inversa de ϵ recuperada da ELF e o sinal do plásmon e em d) as partes real e imaginária de ϵ e as somas de Bethe.	92
Figura 4.4 - Linha Zn 3p do espectro de ZnO, em a) está o dubleto Zn 3p e a região de perda de energia, em b) o ajuste do pico através do algoritmo PEELS, em c) a parte imaginária inversa de ϵ recuperada da ELF e o sinal do plásmon e em d) as partes real e imaginária de ϵ e as somas de Bethe.	93
Figura 4.5 - Linha Zn 3d do espectro de ZnO, em a) está o singlete Zn 3d e a região de perda de energia, em b) o ajuste do pico através do algoritmo PEELS, em c) a parte imaginária inversa de ϵ recuperada da ELF e o sinal do plásmon e em d) as partes real e imaginária de ϵ e as somas de Bethe.....	98
Figura 4.6 - Linha O 1s do espectro de ZnO, em a) está o pico O 1s e a região de perda de energia correspondente, em b) o ajuste do pico através do algoritmo PEELS, em c) a parte imaginária inversa de ϵ recuperada da ELF e o sinal do plásmon e em d) as partes real e imaginária de ϵ e as somas de Bethe.....	99
Figura 4.7 - Parte Imaginária da função dielétrica do ZnO para cada um dos subníveis analisados.....	102

Figura 4.8 - Parte imaginária da função dielétrica do ZnO, comparação dos resultados PEELS com o resultado teórico em DFT e experimental EELS.....98

Figura 4.9 - Parte Imaginária da função dielétrica do ZnO, região ampliada da energia de gap, com menor gap em 2,0 eV e o maior em 3,3 eV. Em a) estão os resultados para PEELS, comparando-os com resultados de elipsometria em b) para diferentes espessuras de ZnO (Agocs et al., 2014) e c) para diferentes proporções de dopagem com Si e Si+SiO₂ (Bohórquez et al., 2022) (ambas as figuras das referências foram modificadas).....993

Figura 4.10 – Espectro XPS do TiO_{2-x}N_x (David et al., 2012)..... 101

Figura 4.11 - Linha Ti 2p do espectro de TiO₂, em a) está o dubleto Ti 2p e a região de perda de energia correspondente, em b) o ajuste do pico através do algoritmo PEELS, em c) a parte imaginária inversa de ϵ recuperada da ELF e o sinal do plásmon e em d) as partes real e imaginária de ϵ e as somas de Bethe. 103

Figura 4.12 - Linha O 1s do espectro de TiO₂, em a) está o pico O 1s e a região de perda de energia correspondente, em b) o ajuste do pico através do algoritmo PEELS, em c) a parte imaginária inversa de ϵ recuperada da ELF e o sinal do plásmon e em d) as partes real e imaginária de ϵ e as somas de Bethe..... 104

Figura 4.13 – Parte imaginária das funções dielétricas do TiO₂ a partir das linhas Ti 2p e O 1s utilizando a PEELS, comparada com resultados teóricos em DFT (Cai & Liu, 2020; Arai et al. 2002) e em EELS (Liberti et al., 2016), figuras modificadas... 107

Figura 4.14 - Parte Imaginária da função dielétrica do TiO₂, em a) temos a região de baixa energia ampliada da PEELS, com gap em 2,5 eV, comparada com os resultados de elipsometria do TiO₂: em b) com gap de 3,5 eV ocorrendo para diferentes estruturas cristalinas e índices de refração ordinários e extraordinários ('o', 'e') (Jellison et al., 2003) (figura modificada) e em c) com o gap em 2,0 eV após a

dopagem do TiO₂-N (Bouzourâa et al., 2022), comparando com diferentes modelos, Urbach e Tauc-Lorentz..... 108

Figura 4.15 – As imagens das amostras foram feitas através de MEV DSM 960 Zeiss (CETENE), cada uma das amostras apresenta diferentes densidades de corrente, sendo a) 2 A/m², b) 3 A/m² e c) 6 A/m². 111

Figura 4.16 – Imagem obtida por MEV (JEOL JEM 2800) para o CIS depositado sobre FTO, amostra-02 recozida a 300 °C (Ribeiro et al., 2021). 112

Figura 4.17 - Linha In 3d do espectro de CIS da amostra-02, em a) está o duplete In 3d e a região de perda de energia correspondente, em b) o ajuste do pico através do algoritmo PEELS, em c) a parte imaginária inversa de épsilon recuperada da ELF e o sinal do plásmon e em d) as partes real e imaginária de épsilon e as somas de Bethe. 114

Figura 4.18 - Linha In 3d do espectro de CIS da amostra-02, em a) está o duplete In 3d e a região de perda de energia correspondente, em b) o ajuste do pico através do algoritmo PEELS, em c) a parte imaginária inversa de épsilon recuperada da ELF e o sinal do plásmon e em d) as partes real e imaginária de épsilon e as somas de Bethe. 114

Figura 4.19 – Comparação entre as partes imaginárias das amostras-01 e amostra-02, com o método GW (H. Zhao & C. Persson, 2011). 117

Figura 4.20 – Região de baixa energia, a) análise PEELS e DFT-GW expandida, mostrando o gap de cada uma das análises destacadas na legenda e comparando com resultados de elipsometria: b) (Sapkota et al., 2020), c) (Begou et al., 2011) e d) (Sapkota et al., 2018), figuras modificadas. 118

Figura 4.21 - Linha In 3d do espectro de InN, em a) está o duplete In 3d e a região de perda de energia correspondente, em b) o ajuste do pico através do algoritmo PEELS, em c) a parte imaginária inversa de épsilon recuperada da ELF e o

sinal do plásmon e em d) as partes real e imaginária de ϵ e as somas de Bethe.	121
Figura 4.22 - Parte imaginária da função dielétrica, comparação do resultado PEELS com cálculos em DFT para fase wurtzita e blenda de zinco.	124
Figura 4.23 – Comparação do resultado PEELS linha azul, com resultados de elipsometria (Losurdo et al., 2006) linha preta contínua e (Sakalauskas, 2012) linha preta tracejada.	124
Figura 4.24 – Morfologia da amostra de seleneto de índio obtida por MEV após cozimento a 500°C (Ribeiro, 2018).	126
Figura 4.25 - Linha In 3d do espectro de InSe, em a) está o dubleto In 3d e a região de perda de energia correspondente, em b) o ajuste do pico através do algoritmo PEELS, em c) a parte imaginária inversa de ϵ recuperada da ELF e o sinal do plásmon e em d) as partes real e imaginária de ϵ e as somas de Bethe.	127
Figura 4.26 – Comparação do resultado PEELS com cálculo em DFT e o resultado de (Politano et al., 2017) que utiliza a técnica EELS.	130
Figura 4.27 – Parte imaginária da função dielétrica, comparação dos principais picos: a) PEELS, figuras modificadas dos trabalhos de b) elipsometria (Choi et al., 2010) e c) cálculos em DFT (Sarkisov et al., 2015).	130

Sumário

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1 A FUNÇÃO DIELÉTRICA.....	27
2.1.1 O modelo de Drude	28
2.1.2 O modelo de Sommerfeld.....	30
2.1.3 Modelos de dispersão: função dielétrica	31
2.1.4 A função dielétrica de metais, semicondutores e isolantes	36
2.2 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA OBTER A FUNÇÃO DIELÉTRICA.....	41
2.2.1 Elipsometria	41
2.2.2 EELS	43
2.2.3 PEELS.....	45
2.3 QUASIPARTÍCULAS	48
2.4 INTERAÇÕES DO FOTOELÉTRON COM A MATÉRIA.....	49
2.5 PLÁSMONS DE VOLUME E SUPERFÍCIE	51
2.6 RELAÇÃO ENTRE FUNÇÃO DE PERDA E FUNÇÃO DIELÉTRICA	53
2.7 ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS POR RAIOS-X (XPS)	55
3. MATERIAIS E MÉTODOS	62
3.1 O APARELHO XPS	62

3.2	PERFIS DE EMISSÃO DE RAIOS-X E RESOLUÇÃO ESPECTRAL DO ANALISADOR	67
3.2.1	<i>Alargamento da fonte de raios-X</i>	67
3.2.2	<i>Alargamento devido ao espectrômetro</i>	68
3.3	LINHA ESPECTRAL DE FOTOEMIÇÃO EM XPS (ZLP)	69
3.3.1	<i>Caso dos metais: perfil de Doniach Sunjic</i>	70
3.3.2	<i>Hopfield-Wertheim-Citrin</i>	71
3.3.3	<i>Caso dos semicondutores</i>	73
3.4	FUNÇÃO DE PERDA DE ENERGIA NA TÉCNICA PEELS	73
3.5	A PEELS E O MÉTODO DA TRANSFORMADA DE FOURIER.....	77
3.6	O ALGORITMO XPS-PEELS	84
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	87
4.1	ANÁLISE DOS ESPECTROS	87
4.1.1	<i>Função dielétrica para o ZnO</i>	88
4.3.2	<i>Função dielétrica para TiO₂</i>	101
4.3.3	<i>Função dielétrica para CuInSe₂ (CIS)</i>	110
4.3.4	<i>Função dielétrica para InN</i>	119
4.3.5	<i>Função dielétrica para InSe</i>	125
5.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	132
6.	REFERÊNCIAS	135

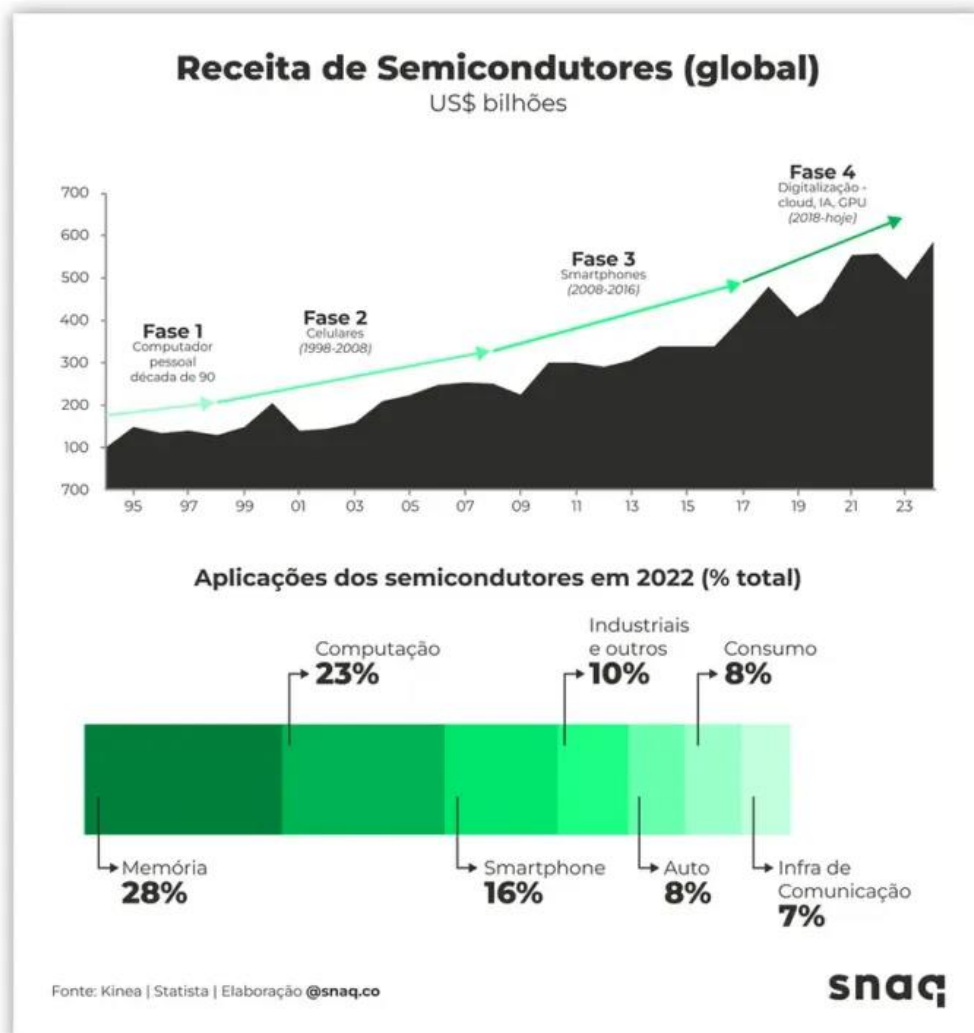
1. INTRODUÇÃO

O Brasil necessita de um forte desenvolvimento tecnológico nas mais diversas áreas. O país tem uma expressiva oferta de recursos naturais, e precisa aumentar e aprimorar sua capacidade de agregar valor à matéria-prima (Soares Felipe, 2007). Dessa forma, o país poderá oferecer produtos de maior tecnologia ao mercado nacional e internacional, o que irá impactar fortemente no seu produto interno bruto e poderá melhorar a distribuição de riqueza per capita.

Uma área da Física que tem recebido bastante atenção da comunidade científica, do mercado e da indústria é a Física da Matéria Condensada ou Física do Estado Sólido (Rezende, Lerner & Hipólito et al., 1990; Fazzio et al. 2019). Este ramo da Física estuda a composição química e o comportamento de materiais, em sua maioria sólidos, que apresentam estrutura cristalina ou amorfa, com o objetivo de determinar propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e químicas. As motivações para o aumento no desenvolvimento dessa área são diversas, dentre elas estão as demandas por conhecimento sobre materiais de importância tecnológica, usados na fabricação de produtos eletrônicos, produção de energia elétrica e combustíveis, como semicondutores e catalisadores (ver Figura 1.1), e também pelos avanços nas técnicas de ultra alto-vácuo, que aumentaram a possibilidade de analisar materiais atômica e molecularmente limpos, em que suas superfícies se mantêm livres de contaminação ou oxidação por um período suficiente para realização de medidas de caracterização (ver em aplicações de ultra alto-vácuo, Diels & Jaeckel, 2013).

Este trabalho analisa alguns materiais semicondutores, que serão apresentados mais adiante, através da caracterização da sua estrutura eletrônica. Entende-se que átomos e moléculas se agrupam formando cristais com diferentes propriedades elétricas e ópticas. Com relação às suas propriedades elétricas estes materiais serão classificados como condutores ou dielétricos (os dielétricos abrangem semicondutores e isolantes). Com relação a esses materiais, o estudo da resposta da matéria a um campo eletromagnético, descrito no eletromagnetismo clássico de Maxwell, expõe um parâmetro físico importante, que é a constante dielétrica. A

Figura 1.1 - Crescimento das receitas e aplicações dos semicondutores ao longo das últimas décadas.



Fonte: StartSe, 2024.

constante dielétrica informa como o material interage com um campo elétrico, e a partir da análise da polarização eletrônica de um dielétrico e a indução de dipolos neste material, é possível definir uma função dielétrica, dependente da frequência do campo elétrico (modelo de Lorentz, 1909), e mais tarde, do momento transferido entre as partículas (modelo de Lindhard-Mermin, 1954).

Através da função dielétrica será possível então obter informações diversas, desde a permissividade elétrica, que indicará a capacidade do material se polarizar

frente a influência de um campo elétrico, até a dispersão de uma onda eletromagnética sobre o material, onde os efeitos serão vistos a partir do comportamento da curva da parte real da função dielétrica. Já a absorção de energia é vista através da parte imaginária da função dielétrica, que mostra como o comportamento do material está associado a energia do campo elétrico que interage com ele. É possível utilizar a função dielétrica para entender efeitos de reflectância, transmitância e absorção óptica, ou seja, entender como o material interage com a luz (Fox, 2010). Diante dessas informações e definidas as qualidades do material, é possível destiná-lo a diversas aplicações, como chips, processadores, catalisadores, células fotovoltaicas etc. (Yu & Cardona, 2010).

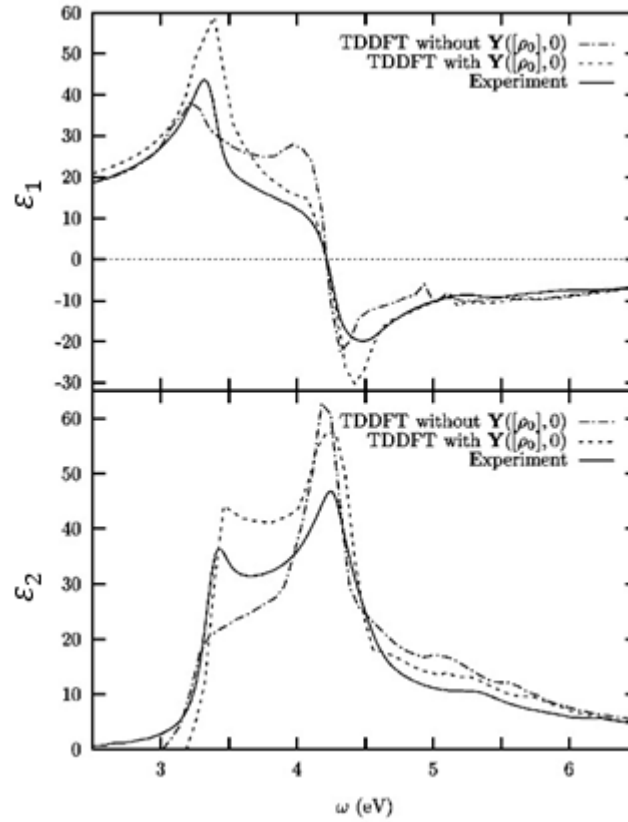
Ainda com respeito à função dielétrica, os materiais dielétricos, quando submetidos a um campo elétrico, se polarizam de maneira proporcional ao campo elétrico estabelecido, sendo essa polarização mais intensa quanto mais intenso for o campo elétrico que interage com o material. De maneira simplificada, em um material linear e isotrópico, essa polarização pode ser escrita como $\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}$. χ_e é a susceptibilidade elétrica, diretamente proporcional à polarização, onde quanto maior a susceptibilidade de um material, maior a resposta deste material ao campo elétrico e maior se torna a sua polarização. Partindo do vetor deslocamento elétrico $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi_e \vec{E}$, que é um campo que está associado principalmente às cargas livres para se movimentarem no material, obtemos a relação $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi_e)$, que define a permissividade elétrica e a constante elétrica do material. $\vec{D}$ e $\vec{E}$ representam as interações que ocorrem devido à presença de cargas, mas enquanto $\vec{D}$ está relacionado à densidade de cargas livres, $\vec{E}$ está relacionado à força elétrica e à diferença de potencial. No sistema internacional a unidade do vetor deslocamento elétrico é o $[C/m^2]$, enquanto a unidade do vetor campo elétrico é $[V/m]$. A permissividade elétrica no vácuo ϵ_0 é a razão $\vec{D}/\vec{E}$, tendo o valor constante de $8,854... \times 10^{-12}$ F/m. A constante dielétrica é a permissividade relativa, razão entre a permissividade no material e no vácuo $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$. Assim como a susceptibilidade elétrica, a permissividade está relacionada à estrutura atômica do material e sua

distribuição de cargas ao resistir a um campo elétrico aplicado. Quanto maior a permissividade elétrica, menor será a resistência à distribuição ou rearranjo das cargas no material.

A permissividade elétrica é uma constante em meios lineares, mas em meios não-lineares e anisotrópicos ou não-homogêneos, a permissividade pode assumir dependências espaciais dentro do material ou dependência temporal. Neste caso, a polarização será uma convolução entre a susceptibilidade e o campo elétrico. Uma convolução assume formas matemáticas mais fáceis quando realizada a mudança do domínio temporal para o domínio das frequências, utilizando, por exemplo, a transformada de Fourier, onde o vetor deslocamento elétrico assume o aspecto $\vec{D}(\omega) = \varepsilon(\omega)\vec{E}(\omega)$. A permissividade torna-se uma função em relação à frequência do campo elétrico, uma função dielétrica. O campo elétrico pode ter origem não apenas de uma carga induzida, mas de correntes alternadas e ondas eletromagnéticas. Esses campos ao interagirem com a matéria podem produzir diferenças de fase e a função dielétrica terá componentes reais (polarização e dispersão de energia no material) e imaginárias (perda de energia para o meio externo).

Na Figura (1.2) é apresentada a função dielétrica do silício, componente bastante conhecido das células fotovoltaicas convencionais. Esta função dielétrica foi calculada através de um modelo numérico de TD-DFT (*Time-Dependent Density Functional Theory*, em inglês) (Boeij et al, 2001), esse modelo permite acoplar propriedades dinâmicas ao sistema de muitos corpos e adiciona à susceptibilidade um tensor de densidade $Y([\rho_0], \omega)$, que permite explicitar um funcional de densidade de polarização. Na mesma figura o resultado é comparado com uma solução experimental. Dessa forma, na Figura (1.2) estão apresentadas as duas curvas que compõe a função dielétrica, que são as partes real (ε_1) e imaginária (ε_2), que apresentam curvas distintas com informações sobre como reage o material ao campo elétrico externo. Como vemos, a informação a respeito do comportamento do material

Figura 1.2 - Parte real (ϵ_1) e imaginária (ϵ_2) da função dielétrica do Silício (Boeij et al., 2001).



está ao longo de toda faixa de energia que o modelo consegue abranger (de 0 a 6,5 eV, eixo horizontal). A região central (entre 3 e 5 eV), corresponde à largura de amortecimento Γ do modelo de Lorentz para função dielétrica (descrito na seção 2.1.3) (Menegotto, 2011). Nessa região ocorre a frequência de ressonância, a qual modifica a estrutura ou arranjo eletrônico do material, ou seja, é a faixa de energia onde as transições eletrônicas são observadas. No lado direito (na região de 5 a 6,5 eV), o material reage como se fosse o vácuo, a alta frequência se torna invisível ao meio, nesta região o valor da amplitude da parte real (ϵ_1) teoricamente deve subir até se aproximar de 1 (um) o que corresponderia à ϵ_0 (permissividade no vácuo), e a curva da parte imaginária (ϵ_2) deve se aproximar de zero. No lado esquerdo, na região de baixas frequências (de 0 a 3 eV), a parte imaginária está em zero, nenhuma energia é cedida ao material, não há estados para serem excitados nessa região pelo campo

elétrico incidente, e isso se deve a uma informação importante que é possível extrair da curva nessa região, que é a energia de *gap* do semiconductor (E_g), banda proibida que separa a banda de valência da banda de condução, e traduz a quantidade específica de energia que os elétrons precisam absorver para passarem da banda de valência para banda de condução. Retornando à região central, de 3 a 5 eV, onde a parte real cai bruscamente e depois assume valores negativos, nessa região este comportamento é chamado de dispersão anômala, nessa região a parte imaginária teoricamente atinge seu ponto máximo, que corresponderia à razão entre $\omega_p^2/\omega_0\Gamma$ (a frequência de plasma do material sobre a frequência de ressonância vezes o termo de amortecimento), no modelo de Lorentz isto se apresentaria como um pico de ressonância simples, mas como vemos na Figura (1.2), uma função dielétrica experimental ou mesmo de modelos teóricos baseados em funcionais de densidade apresenta mais de uma frequência de ressonância, ou seja, mais de um pico. Nessa faixa de energia, para o silício, é onde ocorre a absorção e a condutividade torna-se possível, já na parte real a dispersão está associada ao índice de refração do material e à refletividade.

A evolução dos modelos teóricos computacionais como a teoria do funcional de densidade (DFT - *Density Functional Theory*, em inglês) e as técnicas derivadas, possibilitam calcular as funções dielétricas em bom acordo ao compará-las com resultados experimentais, como podemos notar na Figura (1.2), ajudando a entender as condições que provocam as respostas observadas. No âmbito experimental, existem algumas técnicas de espectroscopia que permitem obter a função dielétrica dos materiais, como a espectroscopia óptica tal como as espectrometrias de reflexão, transmissão e absorção ou ainda a elipsometria, que interage com as amostras através de fótons com energias até a faixa do ultravioleta. Há também espectroscopia de perda de energia por elétrons (EELS - *Electron Energy Loss Spectroscopy*, em inglês), que incide elétrons sobre as amostras e que pode trabalhar como uma espectroscopia eletrônica de transmissão ou reflexão. Em especial iremos destacar a técnica de espectroscopia de perda de energia de fotoelétrons (PEELS - *Photoelectron Energy Loss Spectroscopy*, em inglês), foco do nosso estudo. Esta

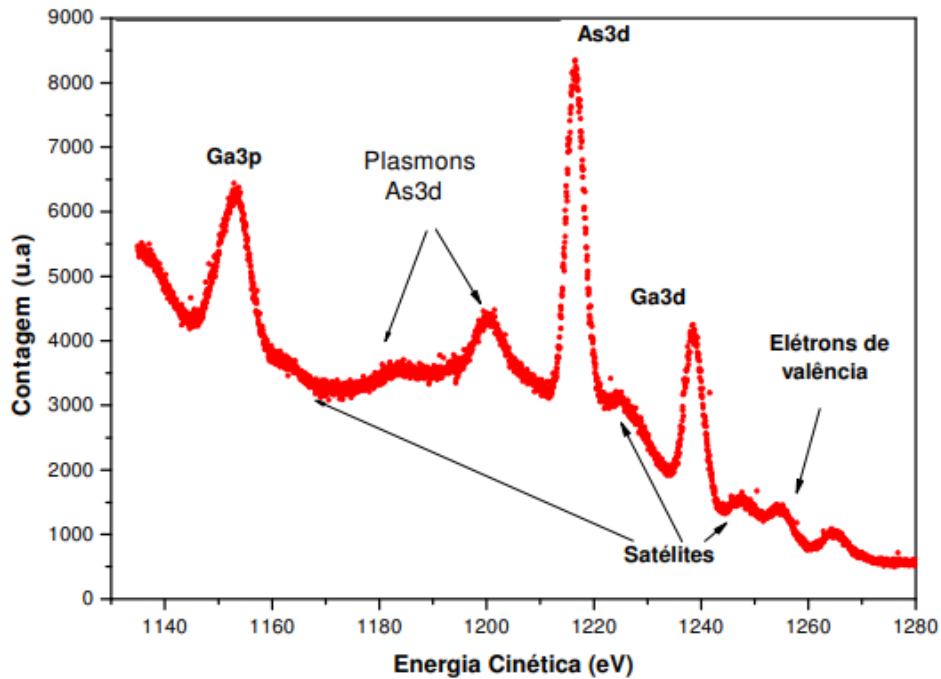
técnica analisa espectros obtidos por espectroscopia de fotoelétrons por raio-X (XPS - *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, em inglês) e a partir destes se desenvolve a PEELS, que após um tratamento numérico dos dados é possível chegar à função dielétrica dos materiais. Tanto a elipsometria, quanto a EELS e a PEELS serão discutidas com mais detalhes no capítulo seguinte.

A XPS é uma técnica de espectroscopia que nos permite definir a composição química de materiais, as proporções dessa composição e ligações químicas, ver Figura (1.3). O trabalho aqui apresentado expande a capacidade da XPS para investigar as propriedades elétricas dos materiais. Ao incidir fótons de raios-x sobre um material é possível capturar as partículas excitadas que escapam deste material, chamadas de fotoelétrons, e assim obter diversas informações, como dito, sua composição química e a proporção dessa composição (Mendes, 2011). A extensão do uso dessa tecnologia consiste na análise dos espectros de fotoemissão dos materiais, obtenção da função que descreve a região de perda de energia do espectro e cálculo para extração da função dielétrica a partir da função de perda de energia. A função dielétrica nesta técnica pode fornecer informações numa largura muito maior de frequências (energia), por volta de 50 eV, em comparação por exemplo, com a função apresentada na Figura (1.2) para o Silício (com resultados até 6,5 eV). Na técnica XPS os fótons de raios-X têm poder de penetração nos materiais de 1 a 10 μm , porém os fotoelétrons conseguem viajar de 1 a 20 nm sem sofrer colisões, o que permite obter informações de parte considerável da rede cristalina, ou seja, informações da superfície e do *bulk* (volume) dos materiais (considerando que as distâncias interatômicas são da ordem de angstroms).

A técnica PEELS é uma técnica de caracterização, derivada da XPS, que tem sido desenvolvida por Denis G. F. David e colaboradores e tem sido aplicada na análise de diversos materiais, (Godet et al., 2009), (David et al., 2012), (Godet et al., 2018), (David et al 2019), (David et al, 2020), (David et al, 2022). Em seus trabalhos a técnica

obteve a função dielétrica analisando principalmente picos singletos dos espectros XPS, como o do oxigênio 1s, presente em semicondutores óxidos.

Figura 1.3 - Composição química de um material sólido obtido por XPS (Chieza de Carvalho, 2005).



A PEELS se baseia em um algoritmo que obtém a função dielétrica da amostra a partir do seu espectro de perda de energia. Esta região do espectro descreve uma função de perda de energia associada que se relaciona com a parte imaginária do inverso da permissividade $Im[-1/\epsilon(\omega, q)]$, descrito na teoria clássica do eletromagnetismo. Então, de maneira introdutória, pode-se explicar a PEELS como a análise do sinal/espectro adquirido por um aparelho de XPS, este espectro descreve uma função relacionada com as energias cinéticas dos fotoelétrons detectados (após colisões elásticas e inelásticas), os quais escaparam do material após serem excitados por fótons de raios-X. E, por operações numéricas sobre esta função destacada do espectro do material, chega-se à função dielétrica. Consequentemente, obtendo-se a função dielétrica, será possível extrair informações a respeito das propriedades

eletrônicas, fenômenos de transporte e ópticas, que ajudará na aplicação desses materiais em dispositivos diversos (Piprek, 2003).

Na técnica PEELS, o algoritmo chamado de XPS-PEELS, efetua a separação do pico elástico da região de perda de energia. Este pico elástico está associado aos fotoelétrons que escapam do material sem perda de energia, ou seja, sem interagir significativamente com o meio, na Figura (1.3) esses picos correspondem aos orbitais Ga 3p, As 3d e Ga 3d. Já a região de perda de energia está relacionada aos processos de interações dos fotoelétrons que escapam do material após perder parte de sua energia para o meio, estes podem sofrer espalhamentos simples ou múltiplos, como exemplo, a região de perda de energia do pico As 3d apresenta picos associados aos plásmons na Figura (1.3). O algoritmo XPS-PEELS já foi validado na obtenção de funções dielétricas de espectros que possuem picos elásticos simples (singletos), como espectros de oxigênio (O 1s) em óxidos. Posteriormente, (Santana et al. 2018) obtiveram sucesso para o caso do alumínio. Contudo estruturas mais complexas apresentam um grande desafio. Linhas espectrais 2p e 3d, em semicondutores com mais de um elemento químico, apresentam dubletos com características diversas, tais como distância entre os picos, altura e largura distintas, que dificultam a subtração do pico elástico e a recuperação da informação da região de perda de energia, e consequentemente, obtenção da função dielétrica.

Este trabalho contribui, portanto, com o processo de desenvolvimento da Física do Estado Sólido citado no início dessa introdução, através da caracterização de materiais semicondutores utilizando a técnica PEELS e seu algoritmo. Vamos expandir a técnica para picos elásticos mais complexos, como picos dubletos, a partir de materiais com mais de um elemento químico (óxidos e não-óxidos) e com isso ampliar o emprego de métodos de obtenção das propriedades eletrônicas adicionando a PEELS como mais uma opção nesse contexto.

Após obter a função dielétrica desses materiais podemos confrontar com as informações sobre a estrutura eletrônica descritas por outras técnicas. A técnica PEELS é promissora, pois apresenta vantagens quanto ao tempo gasto no tratamento

das amostras, pois a espectroscopia de XPS possibilita analisar grãos, pó, superfícies lisas e rugosas e sem restrição sobre a espessura das amostras, ao contrário de técnicas como a EELS, por exemplo. Busca-se também possibilitar a análise de materiais a partir de qualquer linha de fotoemissão do seu espectro, desde que sua resolução seja adequada. Com isso, nosso objetivo é obter a função dielétrica experimental de amostras de materiais semicondutores, algumas produzidas nos laboratórios do Instituto de Física da UFBA, outras de colaboradores, validando e aprimorando a capacidade da PEELS para analisar quaisquer tipos amostras.

Os espectros dos materiais semicondutores analisados neste trabalho serão de óxidos e materiais à base de índio, que apresentam picos dubletos. Esses materiais foram fabricados e estudados aqui justamente por suas aplicações na produção de células fotovoltaicas, como o CuInSe_2 e o InSe , dispositivos optoeletrônicos como o InN ou ainda catalizadores como o ZnO e o TiO_2 . Posteriormente, as funções dielétricas obtidas com base nos espectros analisados serão comparadas com resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura, o que permitirá validar a técnica a partir de espectros que apresentam perfis de maior complexidade. Isso possibilitará de maneira gradual, que a utilização desse tipo de caracterização ganhe espaço, contribuindo no desenvolvimento deste algoritmo e tornando-o mais robusto.

Este trabalho está estruturado da seguinte forma: a) no capítulo 2 a revisão bibliográfica se aprofundará sobre a função dielétrica, suas equações, a leitura dos gráficos e informações fornecidas por esta função. Técnicas de espectroscopia experimental, vantagens e desvantagens com relação à PEELS. Elementos da estrutura eletrônica que definem as perdas de energia, como plásmons, e os processos de espalhamento eletrônico; b) no capítulo 3 a metodologia falará sobre o aparelho XPS e os processos para tratamento do sinal, o método da transformada de Fourier, o algoritmo XPS-PEELS e as equações para obter a função dielétrica; c) no capítulo 4 os resultados e discussões, as funções dielétricas dos materiais estudados e a comparação com dados da literatura; d) no capítulo 5 as perspectivas a partir dos resultados obtidos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão abordados conceitos como a função dielétrica, seu desenvolvimento matemático e as respostas que se obtém através de suas curvas. Vamos falar sobre as técnicas de caracterização de materiais, que são utilizadas para obter a função dielétrica e com isso expor a importância da técnica PEELS. Vamos falar sobre a estrutura eletrônica dos átomos, os processos de excitação e as leituras que conseguimos fazer desses processos através da compreensão da dinâmica dos fenômenos que ocorrem nessa estrutura, como plásmons de volume e superfície. Os processos de espalhamento eletrônico e descrever o processo para produção de fotoelétrons através do aparelho XPS.

2.1 A Função Dielétrica

Devido à força coulombiana espera-se que a interação entre vários elétrons induza uma resposta coletiva destes ao sofrerem uma perturbação. Para isso os elétrons estariam imersos e fracamente ligados a um potencial coulombiano efetivo gerado pelos núcleos atômicos ou *Jellium* (Ladányi et al., 1992). Em um metal, em primeira aproximação, os elétrons podem ser considerados como partículas livres, levando em conta as abordagens para um gás ideal de elétrons. Essa aproximação negligencia o efeito da interação entre elétrons, considerando apenas colisões elásticas com os íons do cristal. Contudo, em muitos sistemas sólidos, inclusive metálicos, essa aproximação falha. Nesse contexto, há uma necessidade de uma descrição mais precisa, onde uma função de resposta dielétrica, por exemplo, descreva como um sólido responde a um campo elétrico externo, levando em consideração as interações eletrônicas. Em outras palavras, ao se obter a função dielétrica, $\epsilon(\omega)$, esta vai justamente fornecer informações sobre as interações entre os elétrons, e a partir daí melhorar a compreensão dos processos de absorção e dispersão de energia eletromagnética. Dessa forma, um modelo de partícula livre não satisfaz uma abordagem que englobe principalmente interações coletivas, o que exige então outras abordagens para abranger estas interações sobretudo do ponto de vista quântico. Como exemplo, quando consideramos a interação coulombiana (repulsão

entre os elétrons devido às suas cargas), entramos em um modelo mais complexo, como o modelo de gás de Fermi interagente. Nesse caso, as interações entre as partículas são tratadas por meio de métodos mais sofisticados, como a teoria do funcional de densidade (DFT) ou o modelo de RPA (*Random Phase Approximation*, em inglês), que incorpora os efeitos da força coulombiana no comportamento coletivo dos elétrons (como plásmons ou excitações coletivas) (Pines & Nozières, 1999; Kittel, 2004).

No entanto, antes de nos aprofundarmos na descrição da função dielétrica e seu papel na caracterização dos materiais aqui estudados, devemos inicialmente entender os modelos que trazem aproximações importantes sobre as propriedades eletrônicas dos sólidos. O modelo do gás de elétrons, por exemplo, traz interpretações importantes para entender o comportamento eletrônico observado em metais e semicondutores. Nesse cenário, ao longo dessa sessão visitaremos o modelo de Drude e o modelo de Sommerfeld, que são modelos clássicos, porém trarão ao leitor o entendimento necessário para compreender os mecanismos físicos relevantes. Posteriormente descreveremos a relação de dispersão para os elétrons em meios materiais, e por fim apresentaremos aspectos da função dielétrica em diferentes meios.

2.1.1 O modelo de Drude

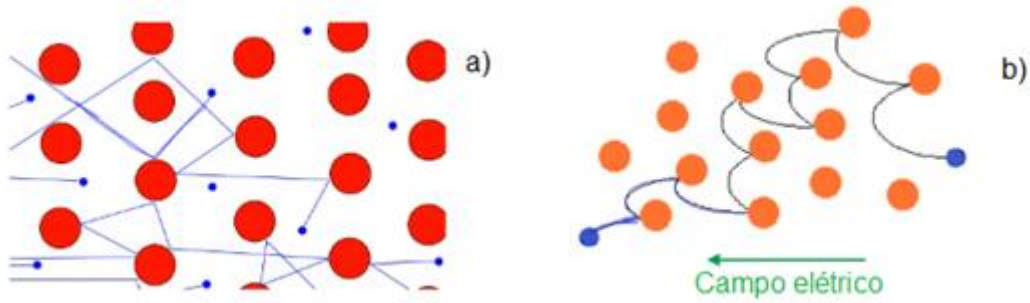
Uma questão que podemos citar como exemplo sobre o modelo Drude (Ashcroft & Mermin, 1976) com respeito ao efeito de correlação surge na sua descrição da equação de movimento para os elétrons, dada a equação:

$$\vec{p}(t + dt) = \frac{dt}{\tau} \vec{p}_{col} + \left(1 - \frac{dt}{\tau}\right) [\vec{p}(t) + \vec{F}dt], \quad Eq. (2.1)$$

o movimento do elétron na rede se mantém como um movimento uniforme, a menos que haja uma colisão com os átomos (dentro das probabilidades de colisões em um tempo médio τ) (ver Figura 2.1), o que provoca perda de energia e um novo momento após a colisão, $\vec{p}_{col}$, e/ou seu momento é interferido por um impulso provocado por

uma força externa $\vec{F}$. Temos então uma aproximação que descarta qualquer interferência gerada pela própria rede eletrônica devido as forças entre partículas que sabemos que existem.

Figura 2.1 – Modelo de Drude, a) movimento uniforme e espalhamento em todas as direções, b) impulso provocado por força externa.



Fonte: Rafael Garcia, 2007 – Drude Model; Havard-edu.

O modelo de Drude é uma teoria clássica desenvolvida para explicar as propriedades elétricas e térmicas de metais, tratando os elétrons de condução como um gás livre de partículas carregadas que colidem com íons fixos da estrutura cristalina. Através deste modelo é possível chegar à frequência de plasma, que é a frequência natural de oscilação coletiva dos elétrons livres de um material em resposta a uma perturbação eletromagnética. É uma quantidade central na óptica e espectroscopia de elétrons, onde:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}} \quad Eq. (2.2)$$

Sendo n o número de elétrons, e a carga elementar, m a massa efetiva e ϵ_0 a permissividade elétrica no vácuo. Assim, para frequências de uma onda eletromagnética menores que ω_p , o material reflete fortemente (caráter metálico). E para frequências maiores que ω_p , o material se torna transparente. Essa transição explica, por exemplo, por que muitos metais são opacos à luz visível, mas transparentes ao ultravioleta extremo.

2.1.2 O modelo de Sommerfeld

O modelo de Sommerfeld (Ashcroft & Mermin, 1976; Cohen & Louie, 2016) aplica uma abordagem quântica ao modelo de Drude conforme a estatística de Fermi-Dirac. Descrevendo o gás de elétrons no estado fundamental, $T = 0\text{ K}$, temos um gás de N partículas em um cubo de volume V . Assim, sua Hamiltoniana possuirá apenas a energia cinética:

$$H = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m}, \quad \text{Eq. (2.3)}$$

Cujas autofunções são ondas planas $\psi_k(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ com autovalores $\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$. O fator $\frac{1}{\sqrt{V}}$ garante que a probabilidade de encontrarmos o elétron em todo o domínio do cubo seja igual a 1, onde $1 = \int_{\text{cubo}} dV |\psi_k|^2$. Resta agora decidir sobre as condições de contorno. Fisicamente espera-se que os resultados a partir deste modelo não sejam dependentes dessas decisões já que no limite macroscópico $V \rightarrow \infty$. Nosso cubo terá lateral L de modo que $L = V^{\frac{1}{3}}$.

Para as condições de contorno a escolha mais fisicamente possível seria $\psi_k = 0$ nas extremidades, porém isso implicaria em ondas planas estacionárias inconvenientes na descrição de determinados fenômenos, por conta disso usaremos as condições de contorno periódicas de Born – von Karman:

$$\begin{aligned} \psi(x + L, y, z) &= \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y + L, z) &= \psi(x, y, z), \quad \text{Eq. (2.4)} \\ \psi(x, y, z + L) &= \psi(x, y, z) \end{aligned}$$

Com isso Sommerfeld inseriu o vínculo estatístico sobre o gás de elétrons, descrito pelo princípio de exclusão de Pauli. Assim, cada estado acessível do gás de elétrons pode comportar apenas dois elétrons (devido à degenerescência de spin). O

cálculo da energia do estado fundamental do gás de elétrons se realiza somando todos os estados do gás de elétrons que são representados pelo vetor momento k . O número total de partículas no estado fundamental é escrito como:

$$N = \int g(E)f(E)dE, \quad Eq. (2.5)$$

Onde $f(E)$ é a probabilidade de encontrar o elétron e $g(E)$ é a chamada densidade de estados (*density of states - DOS*) que no caso do gás de elétrons livres é dada por:

$$g(E) = \frac{m}{\hbar^2 \pi^2} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}, \quad Eq. (2.6)$$

Nos casos de sólidos reais, em que existe interações eletrônicas e efeitos da rede cristalina, a densidade de estados não terá a forma simples da Eq. (2.6), na maior parte dos casos, precisa ser calculada por métodos computacionais de estrutura eletrônica. Com base no modelo de Sommerfeld, a distribuição da população de elétrons em cada estado acessível de energia do sistema não será igual, ou seja, existe uma densidade de estados em energia para o sistema. Mais tarde, veremos que a distribuição dos estados em energia irá afetar a forma do pico de fotoemissão de elétrons.

2.1.3 Modelos de dispersão: função dielétrica

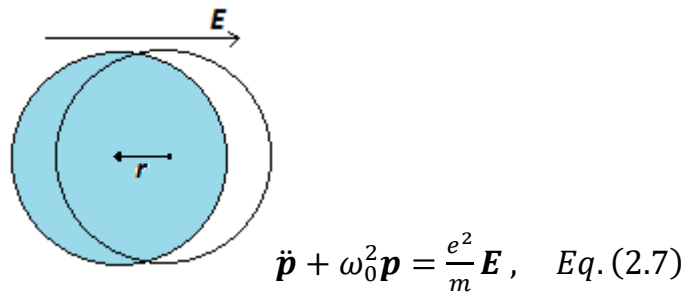
“Verificamos que a energia de um quantum de oscilação coletiva é tão alta (sendo maior que a energia de um elétron no topo da distribuição de Fermi) que estes não serão excitados em metais a temperaturas comuns e, portanto, pode não ser esperado que esta desempenhe um papel importante em nossa descrição de um metal sob condições normais. Discutimos a excitação dessas oscilações então por uma partícula de carga externa e acelerada”.

(Pines, 1953).

Nesta consideração acima se percebe que as investigações com respeito ao comportamento das excitações coletivas advêm de partículas externas ao meio material, com considerável energia e capacidade de interação com as cargas deste meio, provocando uma resposta.

Quando temos um meio contínuo é conveniente descrever sua densidade de cargas como cargas livres ou cargas ligadas. No caso de cargas ligadas, o afastamento de sua posição de equilíbrio pode criar um campo elétrico de dipolos (Figura 2.2). Para entender como um campo de polarização responde a um campo elétrico externo podemos começar analisando um único dipolo (Zangwill, 2012):

Figura 2.2 - Formação de dipolo, deslocamento da nuvem eletrônica em azul com relação a sua origem durante a passagem de campo elétrico.



Um campo elétrico externo irá induzir um dipolo e a relação satisfaz a equação de um oscilador harmônico. Na figura a região azul representaria a nuvem eletrônica se deslocando com a passagem do campo elétrico, mas conforme a nuvem se desloca ela sentirá uma força exercida pelo núcleo que funcionará como uma força restauradora. Ao trabalharmos essa situação no espaço de Fourier, o momento de dipolo é proporcional ao campo elétrico:

$$\tilde{\mathbf{p}}(\omega) = \alpha(\omega) \tilde{\mathbf{E}}(\omega), \quad Eq. (2.8)$$

onde $\alpha(\omega)$ é chamada de polarizabilidade atômica dada por:

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} , \quad Eq. (2.9)$$

Essa polarizabilidade possui interpretações físicas bem interessantes, como por exemplo a contabilização de diversos modos normais de vibração, mas que não serão tratadas aqui (Atkins & Friedman, 2004). Seguindo o Modelo de Lorentz para um meio isotrópico e homogêneo, agora estendemos a interpretação que fizemos para um átomo e aplicamos em um meio contínuo. E nesta interpretação particular, com respeito à polarizabilidade, vamos trabalhar no espectro visível, e nessa faixa a contribuição será dos modos de vibração eletrônica, assim, o nosso m será a massa do elétron. Então dado um meio, agora temos N dipolos, não interagentes, por volume e a polarização será:

$$\ddot{\mathbf{P}} + \omega_0^2 \mathbf{P} = \frac{Ne^2}{m} \mathbf{E} , \quad Eq. (2.10)$$

Agora devemos ficar atentos para as considerações à frequência ω_0 , se não entrarmos em detalhes microscópicos da frequência ω_0 , pois em um meio denso as interações modificam a frequência de vibração, esta modelagem fica restrita apenas em interpretar a resposta linear do material, e ω_0 pode servir mais adiante como um parâmetro de ajuste para uma análise microscópica. A simplificação aqui se refere apenas a um meio que foge do seu equilíbrio devido a perturbação de campo elétrico externo e à presença de uma força restauradora, neste caso, se a luz visível interage com o material a resposta dominante é a resposta eletrônica. Seguindo, aplicamos a Transformada de Fourier na Eq. (2.10) e obtemos:

$$\tilde{\mathbf{P}}(\mathbf{r}, \omega) = \varepsilon_0 \tilde{\chi}(\omega) \tilde{\mathbf{E}}(\mathbf{r}, \omega) , \quad Eq. (2.11)$$

E a susceptibilidade elétrica em função da frequência será:

$$\tilde{\chi}(\omega) = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0(\omega_0^2 - \omega^2)} , \quad Eq. (2.12)$$

Daqui pode-se analisar a dispersão considerando a resposta do material por meio das frequências ω e ω_0 na equação. O ω_0 corresponde a frequência normal de vibração enquanto ω é a frequência que incide sobre o material. Se $\omega \ll \omega_0$ a resposta é estacionária, e ω é assumido como igual a zero, se $\omega \gg \omega_0$ o material não consegue acompanhar, a susceptibilidade tende a zero, o grau de liberdade é transparente, desligado em relação à passagem da frequência externa. Em particular estamos interessados na permissividade elétrica ou constante dielétrica, que aqui, estando em função da frequência pode ser chamada de função dielétrica:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_0(1 + \tilde{\chi}(\omega)), \quad Eq.(2.13)$$

Essa função dielétrica possui uma parte real e imaginária. Por agora, vamos dar seguimento à absorção, novamente tomando as equações sobre um único elemento para depois considerarmos N elementos em um volume. Para um elétron ligado ao núcleo assim como uma massa ligada a uma mola, observamos os efeitos de amortecimento:

$$\frac{md^2\mathbf{r}}{dt^2} + m\gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + m\omega_0^2\mathbf{r} = -e\mathbf{E}_{local}, \quad Eq.(2.14)$$

onde $\mathbf{E}_{local}$ é o campo elétrico local agindo sobre o elétron direcionando-o. $\frac{m\gamma d\mathbf{r}}{dt}$ representa o amortecimento e é responsável pela perda de energia. Esse mecanismo de perda de energia surge como os mecanismos de espalhamento em um sólido e $m\omega_0^2\mathbf{r}$ é a força restauradora na lei de Hooke (Wooten, 1972). Se o campo local varia no tempo com $e^{-i\omega t}$ a solução para o deslocamento da Eq. (2.14) é:

$$\hat{\mathbf{r}} = -\frac{e\mathbf{E}_{local}}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega}, \quad Eq.(2.15)$$

O deslocamento ganha uma notação complexa, e repetimos as considerações para o dipolo:

$$\hat{\mathbf{p}} = \frac{e^2 \mathbf{E}_{local}}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} = \hat{\alpha} \mathbf{E}_{local}, \quad Eq. (2.16)$$

E para chegarmos à polarização macroscópica $\mathbf{P} = N \langle \mathbf{p} \rangle = \chi_c \mathbf{E}$, onde o campo elétrico $\mathbf{E}$ é o campo macroscópico. Assim nossa função dielétrica complexa toma a forma:

$$\hat{\epsilon}(\omega) = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega}, \quad Eq. (2.17)$$

e

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}, \quad Eq. (2.18)$$

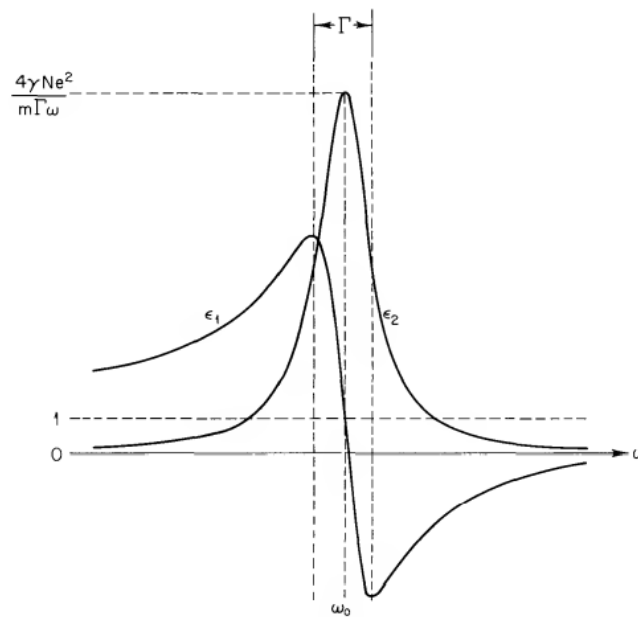
$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}, \quad Eq. (2.19)$$

Onde ϵ_1 e ϵ_2 correspondem à parte real e imaginária da função dielétrica respectivamente.

A análise das curvas na Figura (2.3) nos traz informações muito importantes. No eixo vertical temos a amplitude da relação $\frac{\epsilon}{\epsilon_0}$, Γ é a largura de amortecimento/absorção, onde na curva ϵ_1 temos o comportamento da dispersão e na curva ϵ_2 temos a perda de energia com pico no ponto em que $\omega = \omega_0$. Na curva ϵ_1 , para frequências muito baixas vemos pouca dispersão, resposta estática, vale lembrar da interpretação para $\omega = 0$. Na medida em que a frequência do campo elétrico aumenta, sua energia começa a ser absorvida de forma eficiente pelo material, o que resulta em um pico de absorção de energia (ϵ_2). A ressonância também provoca uma alteração brusca no índice de refração, que pode resultar em fenômenos como dispersão anômala (como é chamado o comportamento de ϵ_1 na região da largura Γ),

onde o índice de refração diminui com o aumento da frequência. Adiante, conforme a frequência aumenta, o material se torna transparente e ϵ_1 tende à permissividade no vácuo ϵ_0 .

Figura 2.3 - Dependência de ϵ_1 e ϵ_2 com a frequência (Wooten, 1972).



2.1.4 A função dielétrica de metais, semicondutores e isolantes

A função dielétrica descreve como um material responde ao campo elétrico. Como vimos, ela está relacionada à permissividade elétrica do material, a qual determina a forma como as cargas elétricas se distribuem no interior do material em resposta a um campo elétrico externo. Dependendo da natureza eletrônica e da estrutura do material, a função dielétrica pode variar significativamente entre metais, semicondutores e isolantes, resultando em diferentes comportamentos elétricos e ópticos.

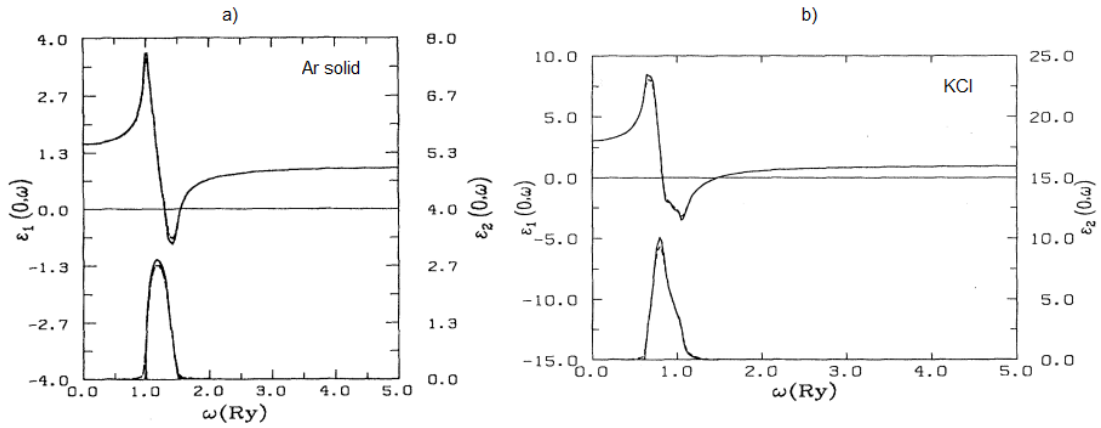
Nos isolantes, o *bandgap* é largo o suficiente para evitar que os elétrons sejam excitados para a banda de condução em condições normais. Como resultado, a função dielétrica é dominada pela polarização atômica e eletrônica em resposta ao campo elétrico. A resposta dielétrica em isolantes é geralmente estática em baixas

frequências e diminui em altas frequências, à medida que os elétrons ligados nos átomos não conseguem seguir rapidamente a variação do campo. Com base nesse comportamento estático, a função dielétrica para isolantes pode ser pensada como (Vos & Grande, 2017):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_s \left(1 + \frac{\omega_r^2}{\omega_r^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right), \quad \text{Eq. (2.20)}$$

onde ε_s é a permissividade estática e ω_r é a frequência de ressonância associada aos íons ou elétrons ligados. Na Figura (2.4) observamos a função dielétrica para o argônio sólido, que é um isolante de *bandgap* largo e o KCl (cloreto de potássio), obtidas por (Rezvani & Friauf, 1993), que utilizam uma expressão aproximada útil, que exige o conhecimento de apenas funções de onda de um único elétron, chamada de aproximação de fase aleatória (RPA, em inglês) para a função dielétrica longitudinal $\varepsilon(q, \omega)$.

Figura 2.4 – Função dielétrica, partes real ε_1 e imaginária ε_2 , em a) está o resultado para o argônio sólido, com *bandgap* de 1,0 Ry (~13,6 eV) e em b) o resultado para o KCl com *bandgap* de 0,6 Ry (~8,16 eV), (Rezvani & Friauf, 1993), modificadas.



Em metais, os elétrons de condução são livres para se mover em resposta a um campo elétrico. Esse movimento livre dos elétrons resulta em uma elevada condutividade elétrica e, conseqüentemente, em uma resposta dielétrica única. A

função dielétrica de um metal pode ser descrita pela equação de Drude-Lorentz (Yu & Cardona 2010), onde é possível escrever a Eq. (2.17) de forma mais simples:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad Eq. (2.21)$$

Nos metais, a parte real da função dielétrica ε_1 pode ser negativa na região de baixas frequências ou abaixo da frequência de plasma, esta resposta é vista através de um comportamento refletivo e opaco para a luz em determinadas faixas espectrais. Isso é a base para fenômenos como plásmons de superfície e a reflexão metálica. Na Figura (2.5) são apresentadas funções dielétricas do metal alumínio obtidas de forma teórica e experimental, dos trabalhos de (Pogodaeva et al., 2021) e (Santana, 2017), nelas é possível observar o comportamento negativo da parte real da função dielétrica até 5 eV.

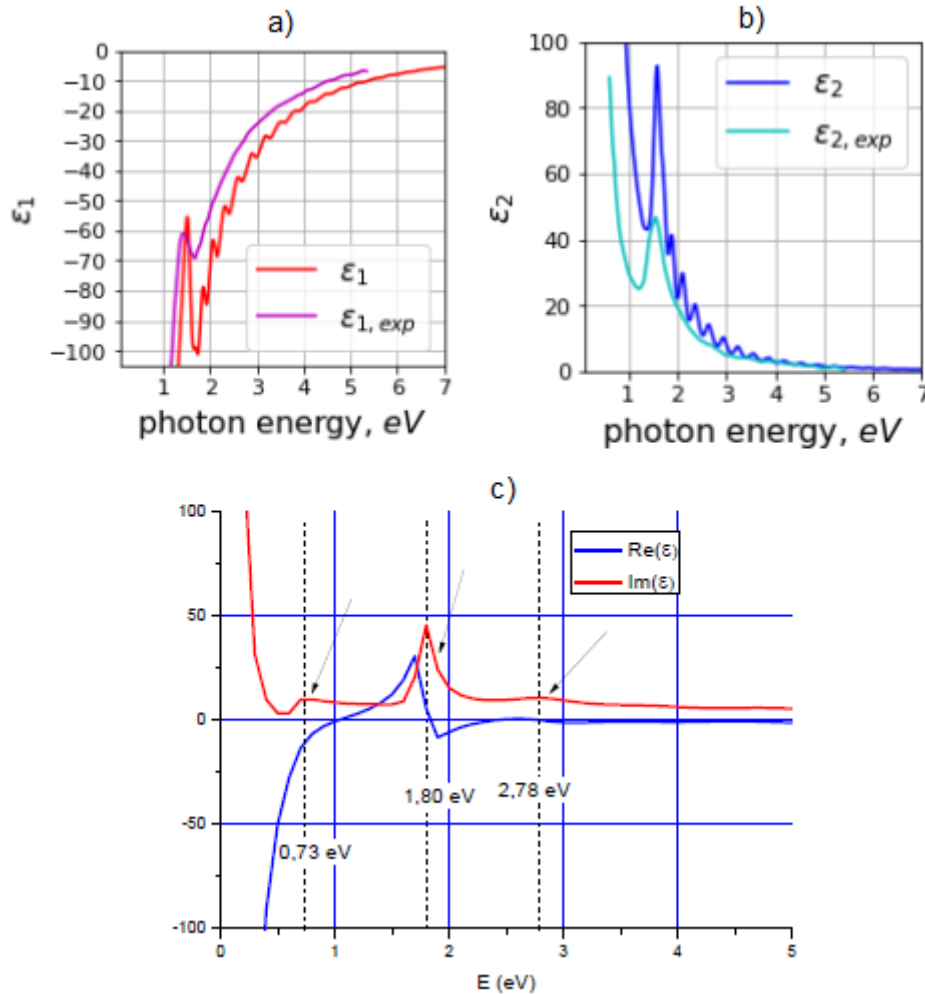
Os semicondutores ocupam uma posição intermediária entre os metais e os isolantes. A função dielétrica de semicondutores é mais complexa devido à presença de uma banda proibida (*bandgap* ou *gap*) entre a banda de valência e a banda de condução. Em semicondutores intrínsecos (material puro), em temperaturas baixas, há poucos portadores de carga na banda de condução, resultando em uma condutividade relativamente baixa. No entanto, ao dopar o material ou aumentar a temperatura, mais elétrons podem ser excitados para a banda de condução, aumentando a condutividade elétrica e alterando a função dielétrica (Fox, 2010).

Para semicondutores, a função dielétrica pode ser aproximada por um modelo de oscilador harmônico para representar as transições entre as bandas de valência e condução:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 + \frac{f_0 \omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right), \quad Eq. (2.22)$$

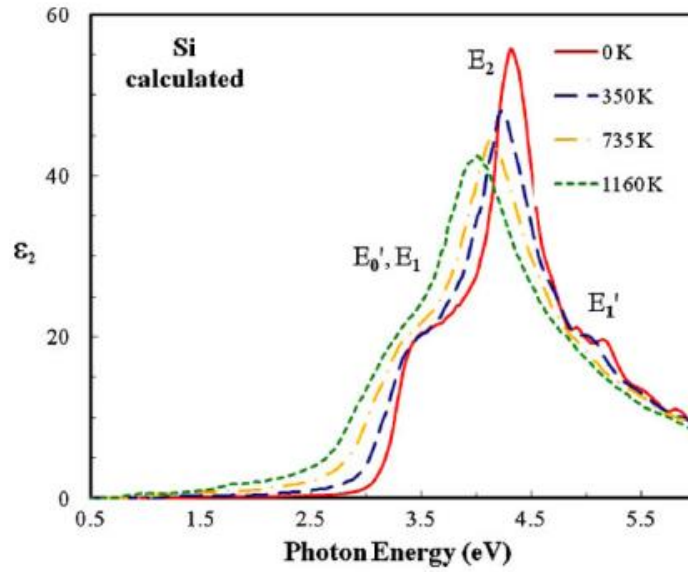
onde ε_∞ é a permissividade para alta frequência, f_0 é a força do oscilador, ω_0 é a frequência de ressonância, e γ é o fator de amortecimento. Na Figura (2.6) é

Figura 2.5 - Função dielétrica do alumínio, em a) e b) estão as partes real e imaginária respectivamente, resultado por DFT (Pogodaeva et al., 2021). Em c) as partes real (linha azul) e imaginária (linha vermelha) PEELS (Santana, 2017).



apresentada uma função dielétrica para o silício para diferentes temperaturas utilizando cálculos teóricos (Shkrebtii et al., 2010). O silício é um semiconductor amplamente estudado, com um *bandgap* de aproximadamente 1,1 eV, na Figura (2.6) as curvas apresentam valores de *bandgap* entre 0,4 e 1,5 eV. A função dielétrica do silício exibe picos pronunciados nas frequências correspondentes às transições entre a banda de valência e a banda de condução.

Figura 2.6 - Função dielétrica do silício, parte imaginária (DFT) (Shkrebtii et al., 2010).



A função dielétrica que modela o comportamento de um material como visto nas Figuras (2.4, 2.5 e 2.6) deste capítulo apresenta vários picos, ou seja, várias frequências de ressonância. Para se aproximar dessa realidade a função dielétrica pode ser descrita por uma equação que leva em consideração o efeito de múltiplos osciladores de Lorentz. A equação para uma função dielétrica $\varepsilon(\omega)$ para um sistema com várias frequências de ressonância (como em materiais dielétricos) pode ser escrita como (Kittel, 2005; Dressel & Grüner, 2002; Fox, 2010):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^N \frac{f_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}, \quad Eq. (2.23)$$

onde f_j é a força de oscilador associada à j -ésima ressonância, ω_{0j} é a frequência de ressonância para o j -ésimo oscilador. γ_j é o termo de amortecimento, que representa a taxa de dissipação de energia para o j -ésimo oscilador. ω é a frequência da onda eletromagnética incidente.

2.2 Técnicas experimentais para obter a função dielétrica

Existem várias técnicas espectroscópicas que permitem obter a função dielétrica de materiais como a Espectroscopia de Absorção Óptica, de Reflectância UV-VIS-NIR (Hecht, 2017; Pavia *et al.*, 2014), de Infravermelho por Transformada de Fourier FTIR (Griffiths & Haseth, 2007), de Ultravioleta UV e VUV (Skoog, Holler & Crouch, 2017) Elipsometria, EELS entre outras. Devido a algumas especificidades, elas abrangem diferentes faixas espectrais e possuem limitações com respeito ao tipo de amostra. Serão discutidas aqui três técnicas: Elipsometria, para baixas energias e *bandgap*, EELS, para altas energias e PEELS, foco deste trabalho. Sendo apresentado seu aparato e suas características, e discutindo suas vantagens e desvantagens em uma breve comparação.

2.2.1 Elipsometria

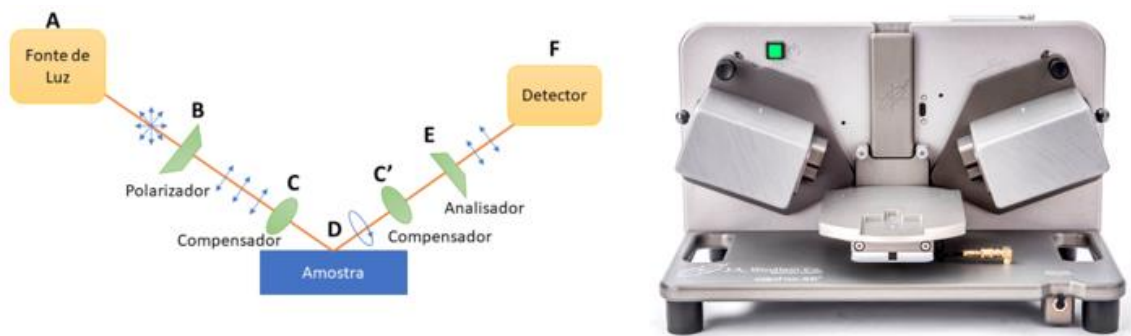
A técnica de elipsometria é uma técnica óptica utilizada para caracterizar superfícies e interfaces de materiais, especialmente filmes finos (Hilfiker, 2011). Ela é baseada na medição do estado de polarização da luz antes e depois de ser refletida ou transmitida por uma amostra. A técnica é sensível a variações nas propriedades ópticas morfológicas, como o índice de refração e a espessura dos filmes, o que a torna amplamente usada em diversas áreas da ciência dos materiais, física, química e engenharia. A elipsometria mede mudanças na polarização da luz ao interagir com a superfície de um material. Normalmente, dependendo das propriedades ópticas e estruturais da amostra, a luz polarizada ao incidir na superfície da amostra sofre alterações em sua amplitude e fase (Tompkins & Irene, 2005).

A elipsometria é uma técnica que utiliza um aparelho chamado elipsômetro (ver Figura 2.7), este aparelho utiliza como fonte de luz um laser ou uma lâmpada de arco, que pode ser filtrada para gerar um feixe de luz em uma faixa específica de comprimento de onda. A luz incide em um polarizador, criando uma onda eletromagnética com um estado de polarização bem definido. Um analisador, que é basicamente um polarizador, que mede o estado de polarização da luz refletida ou

transmitida pela amostra. E um detector, que captura a luz analisada e gera um sinal que é processado para determinar as componentes da luz polarizada e a diferença de fase dessas componentes.

A técnica é extremamente precisa na medição de espessuras de filmes finos, podendo detectar camadas com espessura de poucos angstroms. Por usar radiação não ionizante e de baixa potência, não altera ou danifica a amostra, o que é vantajoso

Figura 2.7 – Processo de análise de uma amostra em um elipsômetro.



Fonte: directindustry.

para estudos em que a integridade do material é importante. Também pode ser usada para caracterizar uma ampla gama de materiais, incluindo semicondutores, metais, polímeros e biomateriais. Na elipsometria é possível medir os parâmetros de polarização Ψ e Δ , que são relacionados pela equação:

$$\rho = \tan \Psi e^{i\Delta} = r_p/r_s, \quad Eq. (2.24)$$

onde ρ é o quociente entre os coeficientes de reflexão para polarizações paralela (r_p) e perpendicular (r_s). Ψ representa a amplitude relativa entre as polarizações p e s, e Δ é a diferença de fase entre as componentes p e s. A relação entre a função dielétrica (ϵ) e os coeficientes de reflexão depende da energia da luz incidente e das propriedades ópticas do material, como o índice de refração n e o coeficiente de

extinção k . Para um sistema simples, em que temos um material sobre um substrato, a função dielétrica complexa é dada por:

$$\varepsilon = (n + ik)^2, \quad Eq. (2.25)$$

mas que pode ser escrito como:

$$\varepsilon = \sin^2 \phi_0 + \sin \phi_0 \cdot \tan^2 \phi_0 \left[\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right], \quad Eq. (2.26)$$

onde ϕ_0 é o ângulo de incidência do feixe polarizado com uma reta perpendicular à superfície da amostra, ε é uma função em termos da frequência (energia), em experimentos reais é necessário conectar ρ com os ângulos polarizadores do instrumento usando, por exemplo, matrizes de Jones (Collett, 2005).

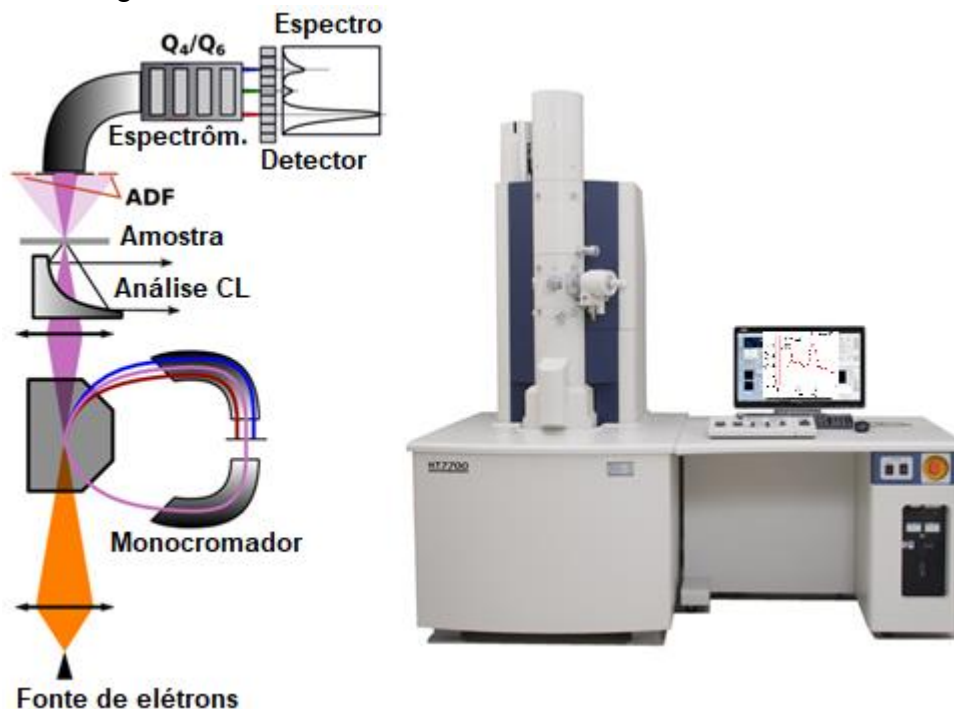
As desvantagens dessa técnica consideram alguns detalhes como a impossibilidade no uso de lentes devido a efeitos de despolarização, limitando a técnica a amostras de escala macroscópica em um setup usual. Outro problema é a interpretação dos dados, processo que pode ser complexo e costuma requerer modelos teóricos para extrair informações mais detalhadas da amostra em análise. A técnica é menos eficaz para materiais que não refletem bem a luz, materiais rugosos ou amostras compostas por materiais com propriedades ópticas muito semelhantes, o que pode dificultar a obtenção de medições precisas.

2.2.2 EELS

A Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons (EELS, em inglês) é uma técnica utilizada para obter informações sobre a composição química, estrutura eletrônica e propriedades ópticas de materiais. A EELS é baseada na interação de um feixe de elétrons de alta energia com a amostra. Durante essa interação, os elétrons podem perder parte de sua energia ao interagir com os elétrons da amostra, fenômeno que é analisado para fornecer informações detalhadas sobre o material (Egerton, 2011).

A técnica EELS está comumente associada ao uso de aparelhos como o Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM, em inglês, ver Figura 2.8), que permite a análise local com resolução espacial na escala nanométrica. No TEM, um feixe de elétrons de alta energia atravessa a amostra, que deve ser fina o suficiente para permitir essa transmissão, nessas condições a técnica passa a se chamar Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons Transmitidos (TEELS, em inglês). Quando utilizados elétrons de menor energia cinética para observar a sua reflexão, a técnica passa a se chamar Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons Refletidos (REELS, em inglês) (French & King, 2013). Para garantir que as análises EELS sejam precisas, é necessário um ambiente com o mínimo de ruído externo ou vibrações, sendo utilizado em laboratórios com analisador de ultra-alta resolução, especializadas para registrar imagens e dados espectroscópicos.

Figura 2.8 – Processo de análise de amostra em um TEM.



Fonte: nanoscience.

A EELS mede a energia perdida por um feixe de elétrons quando estes interagem com o material. A relação básica da EELS com a função dielétrica está nas perdas de energia associadas a espalhamentos múltiplos, transições eletrônicas e

excitações de plásmons, muito similar ao que veremos na PEELS. A probabilidade diferencial de perda de energia, ou seção diferencial de choque, é dada por:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \propto \frac{1}{E} \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} \right], \text{ Eq. (2.27)}$$

onde o primeiro termo à esquerda é a seção diferencial de choque para perda de energia, E é a energia perdida pelo elétron incidente, $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ é a função dielétrica dependente do vetor de onda $\mathbf{q}$ e da frequência ω . Em EELS, as perdas de energia estão relacionadas a parte imaginária desta função.

Para um elétron incidente com momento k_0 , o vetor de onda transferido $\mathbf{q}$ e a energia $\hbar\omega$ estão relacionados pela conservação de momento e energia. A interação é dominada pela excitação de plásmons e transições interbandas, cujas energias podem ser medidas diretamente a partir do espectro de perdas.

Junto ao aparelho TEM, a EELS permite a análise de regiões extremamente pequenas, essencial para estudos de materiais nanoestruturados de forma local, como no caso de amostras não homogêneas ou compostos (Kulkarni, 2014). A EELS também é eficaz na análise de elementos leves, como carbono, nitrogênio e oxigênio, que são menos sensíveis para detectar em técnicas baseadas em raios X. Sua desvantagem está no tratamento e manipulação das amostras, pois estas devem ser extremamente finas (geralmente abaixo de 100 nm) para que o feixe de elétrons possa atravessá-la, o que pode ser desafiador na preparação. Por ser sensível a ruídos de fundo e à vibração ambiental, exige condições experimentais controladas e equipamentos de alta precisão. Além disso, devido ao uso de elétrons de alta energia, há o risco de danos à estrutura da amostra durante a análise, especialmente em materiais orgânicos e em estruturas frágeis.

2.2.3 PEELS

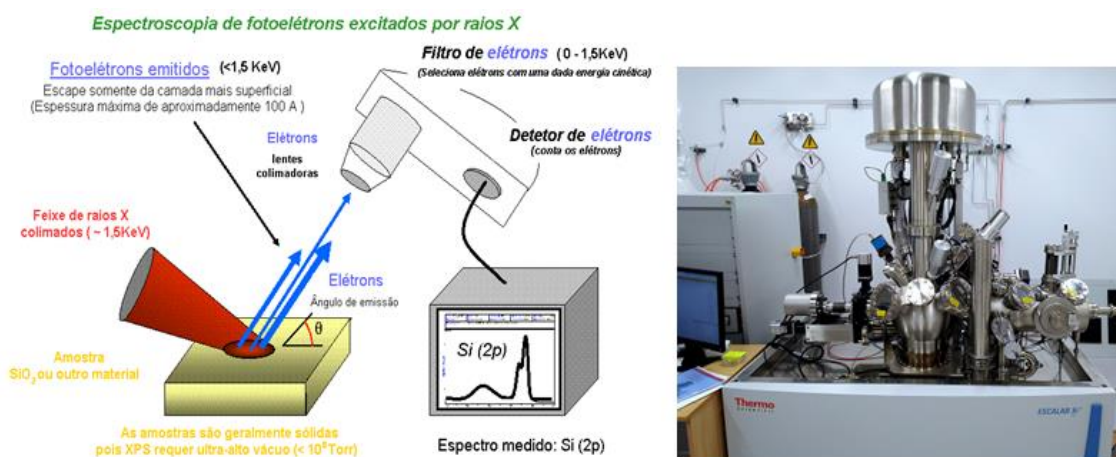
A Espectroscopia de Perda de Energia de Fotoelétrons (PEELS, em inglês) é a técnica que está sendo aprimorada aqui neste trabalho, utilizada na análise de

materiais. Ela mede as perdas de energia sofridas por elétrons fotoemitidos quando interagem com a estrutura eletrônica de um material. A técnica permite a análise da estrutura de bandas, excitações eletrônicas e plásmons em sólidos, por meio da função dielétrica estudada neste trabalho.

Quando um material é irradiado com fótons de alta energia (geralmente raios-X ou UV, utilizando um aparelho XPS, Figura 2.9), elétrons são emitidos do material devido ao efeito fotoelétrico. Esses elétrons podem perder energia ao interagir com a estrutura eletrônica do material, por meio de excitações de elétrons, excitações de plásmons (oscilações coletivas de densidade eletrônica) ou transições de banda. A PEELS mede essas perdas de energia, através do espectro de perda, fornecendo informações sobre a estrutura eletrônica e as interações que ocorrem no material.

A técnica PEELS se relaciona com a função dielétrica através da deconvolução do espectro de perda: O espectro de perda de energia é processado para remover os efeitos do pico elástico (espectro sem perda) usando técnicas, por exemplo, como o método de Fourier. Após o processamento, é possível determinar uma função de perda de energia:

Figura 2.9 – Processo de análise de uma amostra por XPS.



Fonte: www.cfi.lu.lv

$$ELF(E) \propto \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(E, \mathbf{q})} \right], \text{ Eq. (2.28)}$$

onde E é a energia perdida pelos fotoelétrons. A partir desta função é possível utilizar o formalismo de Kramers-Krönig para obter a função dielétrica completa, com suas partes real e imaginária.

Tabela 2.1 – Características das técnicas de espectroscopia.

Técnica	<i>PEELS</i>	<i>EELS</i>	<i>Elipsometria</i>
Tipo de amostras analisadas.	Sólidos, filmes finos, grãos, pó, líquidos viscosos.	Filmes finos (REELS) e extremamente finos (TEELS)	Filmes finos
Faixa de energia incidente.	Raios-X: Al $K\alpha$ 1486,6 eV Mg $K\alpha$ 1253,6 eV	REELS: elétrons com E_c de 1 keV a 10 keV. TEELS: elétrons com E_c de 10 keV a 300 keV	Infravermelho médio (0,05 eV); UV (6,5 eV)
Profundidade das camadas analisadas.	Até 15 nm	Até 20 nm	Até unidades de micrômetros.
Largura em energia dos resultados.	0 – 50 eV	0 – 50 eV	0 – 12 eV
Complexidade de preparação da amostra	Baixa: Aplica-se a diversos tipos de amostras. Pode ocorrer danos a amostras orgânicas. Preparação em vácuo. Limpeza por decapagem iônica etc. Substratos podem gerar sinais adicionais.	Alta: Deve ser ultrafina para diminuir o espalhamento e permitir a transmissão. Pode ocorrer danos por radiação. Preparação em vácuo. Limpeza por fresamento iônico. Orientação cristalina pode ser importante. Substratos devem gerar perdas adicionais.	Baixa: Não há restrições específicas de espessura. Polimento e limpeza da amostra são suficientes. Contaminação superficial pode afetar resultados.
Custo do equipamento e manutenção	(E) US\$ 500.000 - US\$ 1.500.000; (M) US\$ 30.000 - US\$ 100.000/ano.	(E) US\$ 500.000 - US\$ 2.500.000; (M) US\$ 50.000 - US\$ 150.000/ano.	(E) US\$ 50.000 - US\$ 200.000; (M) US\$ 10.000 - US\$ 20.000/ano.

Fonte: (Williams & Carter, 2009), (Reimer, 2013), [thermofisher](#); [kratos](#).

A técnica PEELS possui vantagens associadas à versatilidade do aparelho XPS, que permite a análise de uma gama de amostras de materiais sólidos, filmes finos, pó e grãos, em diferentes temperaturas, além de processos de

descontaminação in situ. Como mostrado, existem outras técnicas para obtenção da função dielétrica dos materiais com suas vantagens e desvantagens, mas aqui deixa-se claro o porquê o desenvolvimento da técnica PEELS pode ser promissor.

Na Tabela (2.1) estão as técnicas experimentais, que dentre outras, são bastante utilizadas na caracterização óptica de semicondutores. Dessa forma, são descritas vantagens e desvantagens de cada uma delas de acordo com as informações que deseja obter do material estudado.

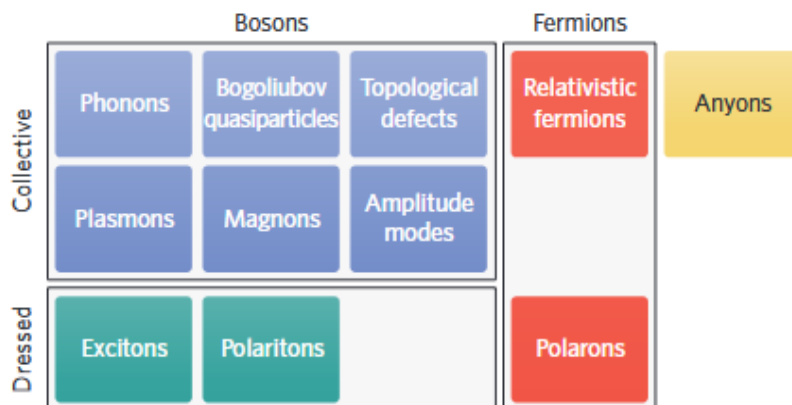
2.3 Quasipartículas

A quantização é um processo que descreve uma variação ou um intervalo com valores discretos, estes valores correspondem à energia, neste caso, pacotes de energia chamados de fótons. Em um sólido há um grande número de átomos com um variado número de elétrons associados a eles. Quando este sistema responde a uma excitação externa, afetando em particular os elétrons da banda de valência e de condução, o sistema oscila formando entes que atuam através das forças de interação. Esses entes que são descritos por funções distintas ao de uma partícula independente são chamados de quase-partículas ou quasipartículas, ver Figura (2.10). Dessa forma, não é mais possível considerar os níveis de energia dos elétrons separados, mas do conjunto. Assim não se pode mais considerar simples transições eletrônicas de um único elétron $\langle \varphi_i | V | \varphi_j \rangle$, onde φ_i descreve um único elétron no estado i e φ_j esse mesmo elétron no estado j , mas sim $\langle \Phi_{inicial} | V | \Phi_{final} \rangle$, onde $\Phi_{inicial}$ descreve o sistema no estado fundamental e Φ_{final} o sistema num estado excitado.

Quando os fotoelétrons interagem com a matéria, eles podem excitar diversas entidades no material. Além dos plásmons, já citado no texto, alguns exemplos de quasipartículas incluem fônons (vibracionais), mágnons (magnéticos), e poláriton (radiação-excitações da matéria). Segundo (Mahan, 2000) em seu trabalho sobre

quasipartículas, ao serem excitadas, essas quasipartículas influenciam a dinâmica dos elétrons no material, afetando propriedades como a condução elétrica e térmica.

Figura 2.10 - Representação esquemática de uma seleção de quasipartículas.



Fonte: (Nature Physics, 2016).

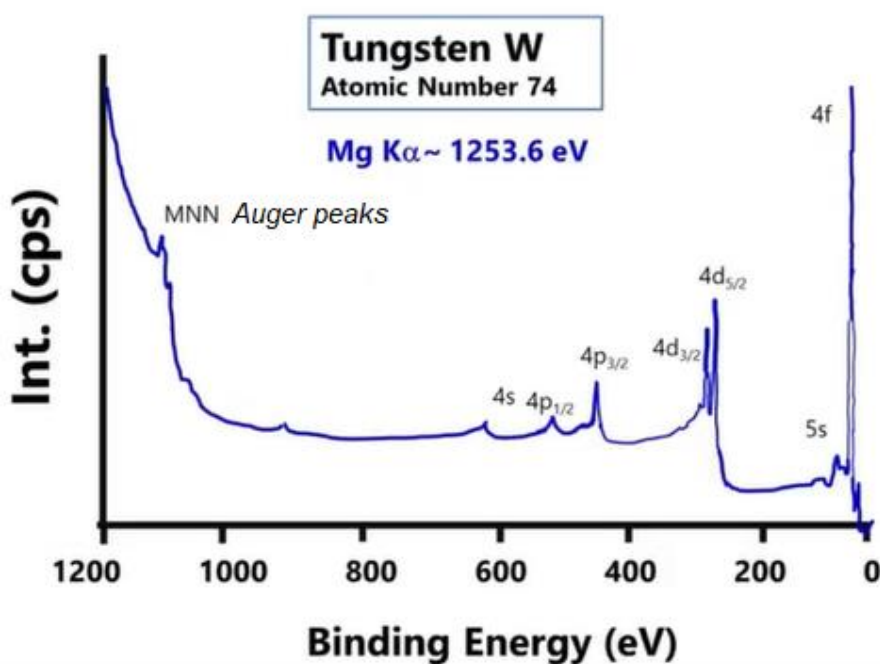
2.4 Interações do fotoelétron com a matéria

Os fotoelétrons são elétrons ejetados de um material quando este é irradiado por fótons de alta energia (como raios-X ou ultravioleta). O efeito fotoelétrico, descoberto por H. Hertz em 1887 e demonstrado por Albert Einstein em 1905, é a base para várias técnicas espectroscópicas, chamadas de Espectroscopia de Fotoemissão (*PES*, em inglês). Quando um fotoelétron é ejetado, ele pode interagir com os átomos vizinhos e outras excitações da matéria, perdendo energia por diversos mecanismos antes de escapar pela superfície do material. A interação dos fotoelétrons com a matéria pode resultar em uma série de fenômenos, como a excitação de partículas e quasipartículas, a exemplo da emissão de elétrons Auger e a geração de plásmons respectivamente. Essas interações podem ser analisadas por técnicas espectroscópicas que investigam como a energia dos fotoelétrons varia ao atravessar o material.

Quando o fotoelétron é ejetado de um átomo, ele deixa uma lacuna em um dos orbitais atômicos internos. Existe um mecanismo em que uma lacuna interna é preenchida por um elétron de uma camada mais externa, liberando energia. Essa

energia pode ser transferida para outro elétron do átomo, que é ejetado, este elétron é chamado de elétron Auger. A emissão de elétrons Auger é um processo não radiativo e depende fortemente da estrutura eletrônica do átomo. Estudos como (Campbell, 2003; McGuire, 2013) mostram que o espectro Auger pode fornecer informações detalhadas sobre a composição química e a estrutura eletrônica de superfícies e interfaces. A análise dos elétrons Auger é amplamente utilizada em técnicas de caracterização de superfícies, como a Espectroscopia de Elétrons Auger (AES, em inglês) e podem ser observados em espectros de XPS, podendo influenciar nos picos de fotoemissão adjacentes e no background do espectro, os quais seriam aspectos importantes a serem considerados caso elétrons Auger fossem observados no espectro dos materiais estudados nesse trabalho. Na Figura (2.11) é mostrado um pico Auger entre as camadas M e N presente em um espectro XPS.

Figura 2.11 - Pico Auger MNN presente numa amostra de tungstênio.



Fonte: xpstatabase.

Quando um fotoelétron atravessa o material, ele pode também interagir com elétrons livres e excitar plásmons. Os plásmons estão associados a respostas observadas durante a determinação das propriedades ópticas e eletrônicas dos

materiais. A excitação de plásmons está associada, por exemplo, à resposta eletrônica de materiais nanoestruturados, como filmes finos e nanopartículas (Haug & Koch, 2004; Novotny & van Hulst, 2011; Brongersma et al., 2015). Uma observação interessante está relacionada ao comportamento do material a partir da frequência de plasma, onde abaixo de ω_p o material tem caráter reflexivo (comportamento metálico) e acima de ω_p a transmitância aumenta (comportamento dielétrico).

Esses fenômenos são fundamentais para a compreensão das propriedades eletrônicas e ópticas dos materiais e são estudados utilizando uma variedade de técnicas espectroscópicas, essencial para o desenvolvimento de novas tecnologias. Devido a importância dos plásmons na função de perda de energia dos fotoelétrons iremos aprofundar um pouco mais nesse processo de excitação.

2.5 Plásmons de Volume e Superfície

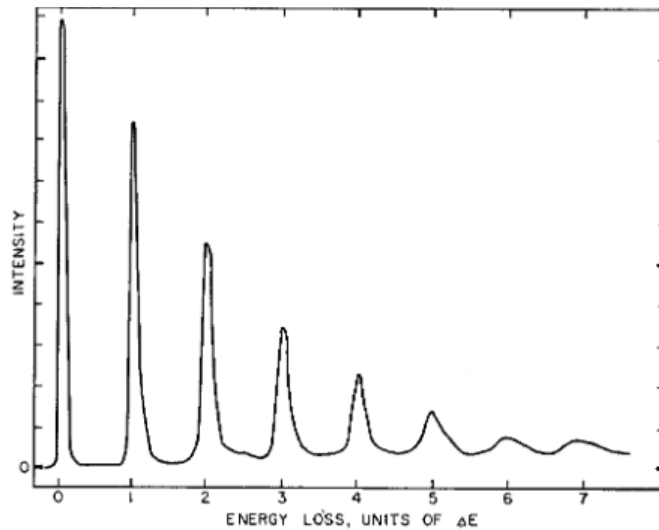
(Mott-Smith & Langmuir, 1926) iniciou os estudos sobre excitações coletivas do ponto de vista clássico de um plasma. (Bohm & Pines, 1951) trouxeram a abordagem teórica do ponto de vista quântico. E experimentos mostraram a existência de modos coletivos de excitação de elétrons de valência em metal através dos estudos de perda de energia característicos, ver (Di Bartolo, 1981), (Reather, 1980) e (Fink, 1985). A Figura (2.12) mostra a quantização da energia de plásmons através do espectro de perda de energia para um filme fino de alumínio, ou seja, cada um dos picos representa a quantidade de energia perdida pelo fotoelétron ao interagir com a estrutura eletrônica do alumínio.

O plásmon de volume é uma oscilação coletiva dos elétrons de condução e de valência (pouco ligados) em um material tridimensional, como um metal ou semicondutor. Ele ocorre no interior do material, ou seja, no *bulk* do material. A frequência dessa oscilação é determinada pela densidade de elétrons no material e pode ser expressa pela fórmula:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}}, \quad \text{Eq. (2.29)}$$

onde ω_p é a frequência do plásmon de volume (ou frequência de plasma), n_e é a densidade dos elétrons livres, e é a carga do elétron, ϵ_0 é a permissividade do vácuo e m_e é a massa do elétron. Essa frequência caracteriza-se por ser alta, geralmente na faixa do ultravioleta duro. A excitação desses plásmons pode ocorrer, por exemplo, através da incidência de radiação de alta energia.

Figura 2.12 - Espectro de perda de energia do alumínio para elétrons incidentes com energia de 20 keV. $\Delta E = 15$ eV (Marton et al, 1962).



O plásmon de superfície, por outro lado, ocorre na interface entre um material condutor (como um metal ou semiconductor) e um dielétrico (como o ar ou outro isolante). Ao contrário dos plásmons de volume, os plásmons de superfície são confinados na superfície do material, decaindo exponencialmente em função da energia tanto no condutor quanto no meio dielétrico adjacente, de forma que não é mais possível garantir a homogeneidade espacial. A frequência do plásmon de superfície também depende das propriedades ópticas dos materiais envolvidos (o metal e o dielétrico), e é dada por:

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_d}}}, \text{ Eq. (2.30)}$$

onde ω_{sp} é a frequência do plásmon de superfície, ε_m é a constante dielétrica do metal e ε_d é a constante dielétrica do dielétrico. Os plásmons de superfície têm frequências típicas na faixa do infravermelho próximo até o visível, o que permite que sejam fortemente acoplados com luz visível e sejam utilizados em aplicações de optoeletrônica e nanofotônica, como sensores de superfície sensíveis como (*Surface Plasmon Resonance* – SPR, em inglês) (Schasfoort, 2017).

Como o fotoelétron tem energias muito altas, da ordem de 1keV, este fotoelétron pode excitar diversos modos de plásmons no material como apresentado na Figura (1.12). Devido a isso, no processo de ajuste e cálculo do espectro de perda de energia, modela-se essas quasipartículas de forma a eliminar a contribuição dos plásmons de superfície do espectro PEELS, isso permite obter a função dielétrica adequadamente com informações a respeito das interações que ocorrem no *bulk*.

2.6 Relação entre função de perda e função dielétrica

As diversas interações já citadas com o fotoelétron fazem ele perder parte de sua energia, a informação dessa perda de energia é expressa pela função de perda de energia (*Energy Loss Function* – ELF, em inglês). Este mecanismo de transferência de energia pode ser modelizado, ver (Egerton, 2011), de forma a considerar o meio material como sendo infinito e homogêneo, sem movimento relativo entre a rede eletrônica e a carga em deslocamento, portanto, sem força magnética sobre o fotoelétron, e assim a transferência de energia no interior do sólido ocorre apenas por interações eletrostáticas. Esta consideração permite definir a função de perda de energia através da seção diferencial de choque (citada anteriormente na seção 2.2):

$$ELF = \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \text{ Eq. (2.31)}$$

essa seção diferencial de choque descreverá uma taxa de probabilidade de uma interação ocorrer, neste caso levando em consideração o ângulo sólido Ω e a energia E que pode ser transferida durante a interação. Esta probabilidade de colisão é diretamente proporcional a parte imaginária inversa da função dielétrica, ver (Pines, 1956), de modo que a função de perda de energia pode ser escrita como:

$$ELF(E, q) \approx \left(\frac{1}{\pi^2 a_0 m_0 v^2 n} \right) \text{Im} \left(- \frac{1}{\varepsilon(E, q)} \right) \left(\frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \right), \quad Eq. (2.32)$$

onde a_0 é o raio de Bohr, m_0 e v são a massa do elétron e a velocidade do fotoelétron respectivamente, n é a densidade de elétrons, θ e θ_E são os ângulos de emissão do fotoelétron relacionados com a energia transferida nas interações. Esta equação é a relação fundamental, que possibilita recuperar a função dielétrica do material. A parte imaginária do inverso da função dielétrica é proporcional à taxa de probabilidade de ocorrência de todos os processos de perda de energia relacionados ao fotoelétron até que o mesmo escape do material.

Utilizando as relações de Kramers-Krönig e aplicando sobre a função de perda de energia obtida experimentalmente é possível extrair a função dielétrica do material estudado, que sendo uma função complexa, obtém-se tanto a parte real como a imaginária. Esta função dielétrica descreve de forma macroscópica as propriedades do material, enquanto a seção diferencial de choque permite uma análise microscópica das interações das partículas. Estas condições de como os fenômenos podem ser descritos está representado pela seguinte tabela:

Tabela 2.2 – relação entre a função de perda de energia e a função dielétrica a partir da análise do modelo.

Função de Perda de Energia		
Análise	microscópica	macroscópica
experimental	$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \propto < f V i > ^2$	$\text{Im} \left[- \frac{1}{\varepsilon(E, q)} \right]$
teórica	TD-DFT, GW, Lindhard	Kramers-Krönig: $\varepsilon(E, q)$

2.7 Espectroscopia de fotoelétrons por raio-X (XPS)

A interação dos raios-X com materiais sólidos é de grande importância para os estudos desses materiais e pode ser realizado analisando a absorção, dispersão e a difração dos raios-X pelos átomos constituintes do material. Quando os raios-X incidem em um material, uma fração da radiação é absorvida. A absorção dos raios-X pelos átomos de um material depende da energia dos raios-X e do número atômico do elemento absorvedor. A absorção ocorre quando a energia dos raios-X é suficiente para remover elétrons das camadas internas dos átomos (fotoelétron), ou para excitar esses elétrons a estados de maior energia.

Consequentemente, esse processo resulta na criação de uma vacância (lacuna) na camada interna do átomo. Para preencher essa vacância, um elétron de uma camada mais externa pode se mover para a camada interna, liberando a diferença de energia na forma de um fóton de raio-X. A energia desse fóton é característica do elemento, permitindo a identificação da composição química do material. Em espectroscopia este mecanismo está presente em técnicas como Fluorescência de raios-X (XRF, em inglês) e espectroscopia de absorção de raios-X (XAS, em inglês). O artigo de (Henke, Gullikson & Davis, 1993) é um trabalho totalmente dedicado a discutir fotoabsorção, espalhamento, transmissão e reflexão de raio-X em materiais com elementos de número atômico de 1 a 92.

Em certos casos, os raios-X podem não apenas excitar os elétrons, mas também transferir energia suficiente para criar quasipartículas no material. Ao estudar a mudança na energia dos raios-X espalhados, é possível investigar as interações eletrônicas e as dinâmicas internas do material. Quando os elétrons excitados por raios-X são ejetados do material, a energia cinética desses elétrons ejetados é medida e correlacionada à energia de ligação dos elétrons nos átomos. Isso fornece informações sobre a composição química, estados de oxidação e ambiente químico dos átomos no material, esta técnica está presente na XPS (Mendes, 2011).

O estudo de materiais sólidos tem como uma de suas ferramentas a análise dos elétrons de suas amostras, uma vez que os elétrons escapam do material e precisam ser detectados é necessário garantir que não haja interferências ou obstáculos que dificultem essa detecção. Depositar a amostra em um bom ambiente de vácuo é importantíssimo, condições de ultra-vácuo no estudo de superfícies sólidas melhoram a análise, devido a evitar que as partículas que saem da amostra colidam até a chegada no detector. Além de evitar adsorções e sujeiras na superfície das amostras. É possível levar em consideração, por exemplo, que o livre caminho médio dos elétrons em uma escala de energia de 10 a 2000 eV é da ordem de 10^{-7} metros para uma atmosfera sem um bom vácuo (Janda, 2007; Kang et al., 2019; Hosseini & Karli, 2023).

No interior de materiais sólidos, o livre caminho médio se torna ainda menor, então o sinal analisado através dos elétrons ejetados das amostras irá corresponder a uma fina camada de sua superfície, mas que também contém informações do *bulk* (Hüfner, 2003). Assim, a análise de materiais focada em fotoelétrons tem diversas vantagens como a facilidade na determinação de sua energia e no controle de sua direção através de campos elétricos, facilidade na detecção e na contagem, análise da energia, ângulo de espalhamento e consequentemente seu momentum, além disso os elétrons são absorvidos facilmente após a detecção em comparação a íons e átomos.

O livre caminho médio dos elétrons é basicamente determinado pelas interações elétron-elétron e interações elétron-fônon, no entanto, para os valores de energias que são trabalhadas no estudo de materiais sólidos, como a espectroscopia por raio-X, as interações elétron-fônon podem ser desprezadas, considerando apenas as interações elétron-elétron para determinar o livre caminho médio. λ é o livre caminho médio do elétron e ele é inversamente proporcional a parte imaginária do inverso da função dielétrica (Egerton, 2011):

$$\lambda^{-1} = \frac{me^2}{2\pi\hbar E} \int_{q_{min}}^{q_{max}} \int_0^{\omega_{max}} \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon(q, \omega)} \right] \theta(E - E_{min} - \hbar\omega) d\omega \frac{dq}{q} \quad \text{Eq. (233)}$$

sendo E a energia do elétron (energia cinética), q o momentum transferido, $\hbar\omega$ a energia envolvida na transição, E_{min} a energia de Fermi ou a fronteira para banda de condução, chamada de E_c no caso de um isolante. A função auxiliar θ (função de Dirac) e o limite superior ω_{max} são responsáveis pela conservação de energia.

Considerando que a função dielétrica é específica para cada material, logo, a partir da relação descrita, pode-se considerar também que o livre caminho médio é característico de cada material. No entanto, observando a Figura (2.13) é possível ver que o livre caminho médio em função da energia, para diferentes materiais, apresenta uma curva de distribuição padrão, enquanto a função dielétrica se difere caso a caso. Uma resposta para isso é que os elétrons no sólido podem ser descritos por um gás de elétrons livres como já discutido. Nesse sistema devemos considerar os plásmons e sua interação com os elétrons, que produz uma forte resposta na região de altas energias. Nesse caso, o inverso do livre caminho médio λ^{-1} é então descrito pela distância média elétron-elétron r_s , que é aproximadamente igual em todos os materiais, sendo então reescrito na forma da Eq. (2.44) como:

$$\lambda^{-1} = \sqrt{3} \frac{a_0 R}{E} r_s^{-\frac{3}{2}} \ln \left[\left(\frac{4}{9\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{E}{R} r_s^2 \right] \quad Eq. (2.34)$$

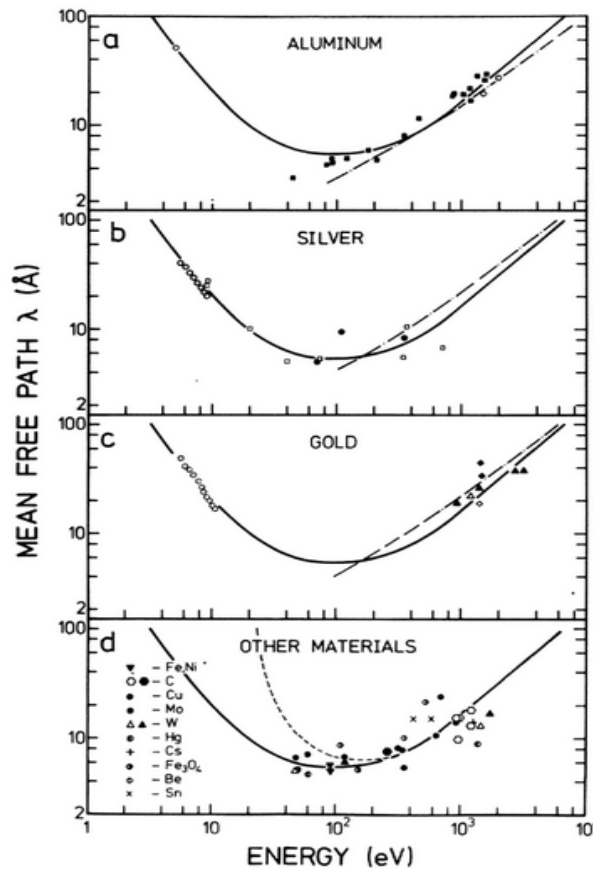
com $a_0 = 0,53 \text{ \AA}$ o raio de Bohr, $R = 13,6 \text{ eV}$ é a constante de Rydberg e r_s é a distância média entre os elétrons em unidades do raio de Bohr.

Finalmente, para excitação de superfícies em espectroscopia de perda de energia, a informação do *bulk* não está relacionada ao livre caminho médio de modo geral, mas é determinada pela energia do elétron, ângulo de reflexão e a resolução angular do espectrômetro. Em um aparelho XPS são gerados fótons que incidem sobre uma amostra e liberam, via efeito fotoelétrico, elétrons desta amostra, que escapam para o vácuo para serem detectados. A lei fotoelétrica de Einstein seria capaz de explicar o fenômeno da seguinte forma:

$$E_c = h\nu - E_b - \phi \quad \text{Eq. (2.35)}$$

onde $h\nu$ é a energia do fóton de raio-X, E_b é a energia de ligação do elétron com relação ao nível de Fermi e ϕ a função trabalho do espectrômetro que realiza uma correção durante o processo de formação do fotoelétron até sua medição (Harrison & Hazell, 1992).

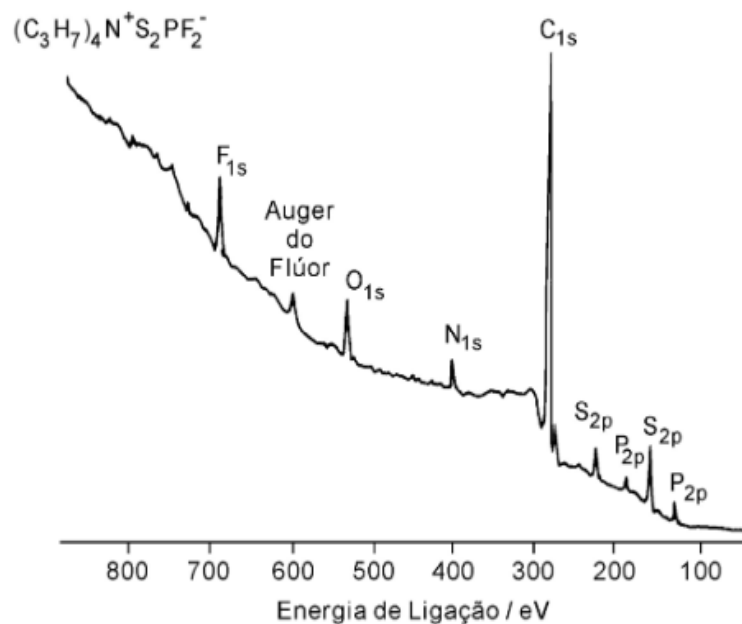
Figura 2.13 - Livre caminho médio do elétron para diversos materiais sólidos. A linha cheia é uma média de todos os valores experimentais. A linha tracejada (d) é o livre caminho médio para um gap de largura de ~ 10 eV (isolantes) (Ibach, 1977) (Penn, 1986). A linha traço-ponto são cálculos de acordo com a referência (J.C. Tracy, 1973).



Conhecendo os valores de energia com os quais o aparelho trabalha há a possibilidade da análise da fotoionização a nível de caroço e assim contribuir com uma análise química do material, sendo este tipo de espectroscopia uma boa ferramenta para este estudo. Em XPS é possível medir a intensidade dos fotoelétrons em número

de elétrons $N(E)$, e relacionar esta intensidade com sua energia cinética E_c . No entanto, os gráficos com os espectros das amostras são plotados com $N(E)$ em função da energia de ligação E_b , ver Figura (2.14), pois assim é possível acessar diretamente a informação sobre os níveis de energia atômicos ou os estados em que os elétrons foram excitados, observando os orbitais eletrônicos e a posição dos picos (Hofmann, 2015).

Figura 2.14 - Espectro de XPS contendo diversos elementos sobre a superfície da alumina (Ribeiro et al, 2003).



O pico de cada fotoelétron será caracterizado de acordo com o nível quântico de energia do qual se origina (Ribeiro et al, 2003). Para isso é importante saber o momento angular total $J = L + S$ de um elétron, que é a soma do momento angular orbital (L) e o momento angular de spin (S). O nível para $L \geq 1$ conta com dois subníveis com uma separação de energia devido ao acoplamento spin-órbita, onde $S = \pm \frac{1}{2}$. Para exemplificar vamos pensar no caso do alumínio, onde o fóton terá interação com o elétron do nível $2p$. Essa interação terá dois picos de fotoemissão, $2p_{\frac{3}{2}}$ com $J = 1 + \frac{1}{2}$ e $2p_{\frac{1}{2}}$ com $J = 1 - \frac{1}{2}$. A intensidade integrada dos picos é

determinada pela multiplicidade dos níveis, sendo esta $2J + 1$, logo para $2p_{3/2}$ ($J = \frac{3}{2}$) e para $2p_{1/2}$ ($J = \frac{1}{2}$) e consequentemente teremos um dubleto de intensidade relativa 4 : 2. Na Figura (2.14) é possível retirar algumas informações sobre a distribuição dos picos. Podemos notar que a energia de ligação do nível 1s aumenta conforme aumenta o número atômico dos elementos, podemos ver também que o nível 2p apresenta os dois picos spin-órbita citados (ver os elementos enxofre e fósforo), além disso é possível ver que foi detectado um elétron Auger (descrito na seção 2.4).

É possível ver na Figura (2.14) que os picos dos fotoelétrons são superpostos por um fundo que chamamos de *background*. Este *background* pode ser entendido como resultado dos fotoelétrons produzidos ainda na fonte de raio-X depois de passarem por espalhamentos inelásticos até serem emitidos à superfície, embora a natureza fundamental de alguns componentes dos sinais de fundo em XPS ainda não seja compreendida (Engelhard et al., 2020). A formação de buracos na rede eletrônica após a fotoexcitação também é possível de ser percebida no espectro, os buracos afetam a distribuição dos elétrons, provoca deslocamentos que podem mostrar-se como separação de picos e a formação de picos satélites. Com isso, algumas observações podem ser destacadas na análise do perfil de fotoemissão:

- Quanto menor a densidade de elétrons, maior a intensidade do pico. Obviamente, se o fotoelétron possui uma menor probabilidade de interação, sua energia cinética será conservada.

- A presença ou não, de satélites pode indicar oxidação: Cu^+ não tem satélite, Cu^{2+} tem satélite.

- Os picos apresentam desvios em direção a maiores energias de ligação: No caso do $S 2p_{3/2}^{6+}$ ($E_b = 168 \text{ eV}$) e $S 2p_{3/2}^{2-}$ ($E_b = 161 \text{ eV}$), o pico apresentará um deslocamento no sentido da maior energia de ligação, isso permite, por exemplo, distinguir entre ligações iônicas e covalentes.

- O tempo de vida dos buracos são responsáveis pela largura do pico. Partindo do princípio da incerteza, ΔE (*largura*) = $\hbar/\tau$ (*tempo de vida*). Onde é observado que quanto maior o número atômico do material, menor o tempo de vida do buraco, e maior a largura do pico de fotoemissão (Siervo, 1998).

Dessa forma, descrever as características de um material (composição, ligações etc.) passa pela análise do seu perfil de fotoemissão, que consiste em entender a posição de seus picos, largura e intensidade.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

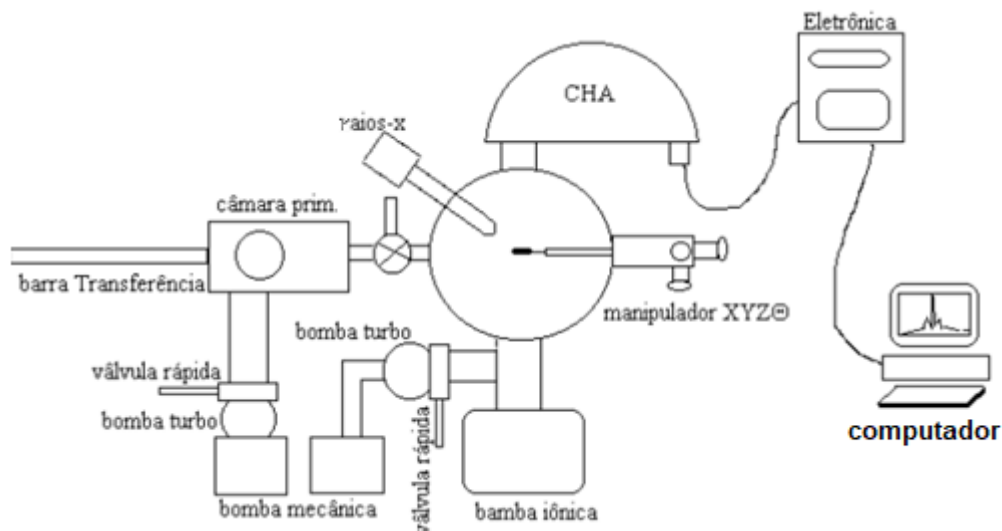
Neste capítulo vamos descrever o aparato experimental da XPS e as ferramentas matemáticas e numéricas necessárias para obtenção e caracterização dos espectros de perda de energia e a função dielétrica das amostras analisadas através do algoritmo XPS-PEELS. Estas amostras de materiais multielementos, sendo dois óxidos e três semicondutores a base de índio, apresentam picos multilinhas (dubletos) que são um desafio no processo de aprimoramento da técnica PEELS, e que através dos métodos aqui utilizados busca-se validá-la.

3.1 O aparelho XPS

As medidas das amostras discutidas neste trabalho utilizaram infraestruturas diversas: A amostra de ZnO foi medida no XPS SPECS Phoibos 100 1D-DLD em parceria com pesquisadores do Instituto de Química da UFBA Pascal Bargiela (obtenção do espectro) e de universidades da Suécia e Noruega: Hatim Alnoor, Omer Nur, Magnus Willander (produção de amostras), Gustavo Baldissera e Clas Persson (modelização teórica). A amostra de TiO₂ utilizou o Kratos Axis Ultra DLD do Instituto de Química da UFBA, situado no Laboratório de Análises de Superfícies (LAS), as amostras de InN e InSe foram medidas com o Escalab VG MKII, que se encontra no Instituto de Física Nuclear da UFBA e as amostras 01 e 02 de CIS utilizaram o Escalab MKII e o Kratos respectivamente.

Para entender como funciona um aparelho de XPS, devemos entender os elementos que formam esse equipamento. Na Figura (3.1) é apresentado um esquema de um equipamento de XPS. Os elementos essenciais são: uma câmara de ultra alto-vácuo, uma fonte de raios-X, um manipulador de amostras, um canhão para disparo de íons, um espectrômetro e o detector de elétrons, além de um computador para aquisição e interpretação dos dados. A seguir iremos descrever alguns destes componentes. Existem também elementos opcionais, e o estilo de como esse conjunto de dispositivos integram o aparelho dependerá do modelo.

Figura 3.1 - Esquema de um aparelho XPS (De Siervo, 1998).

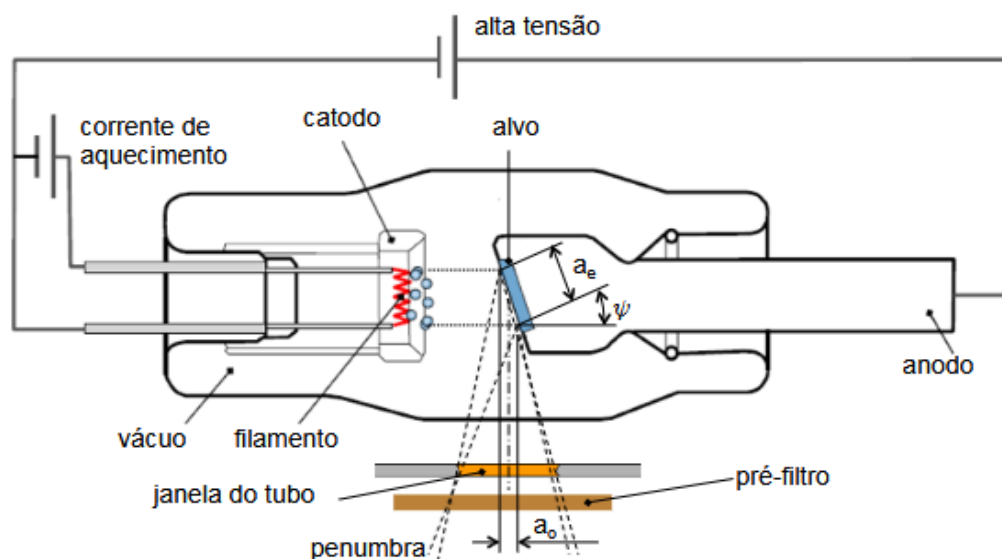


Dentre os componentes essenciais, o sistema de ultra-vácuo tem um papel crucial, ele evita que os elétrons encontrem obstáculos nos quais possam ser espalhados antes de alcançar o detector. Estas câmaras atingem pressões de 10^{-5} a 10^{-7} Pa, permitindo a propagação dos fotoelétrons até o espectrômetro.

Em geral, o XPS é composto por duas câmaras de vácuo separadas por uma válvula, a primeira câmara funciona como uma interface entre o ambiente externo e a câmara principal. A câmara principal é onde ocorre diversos processos, desde a limpeza ou condicionamento da amostra, até a medida em si.

A fonte de raios-X conta com eletrodos, onde os raios-X são produzidos pelo bombardeamento de um ânodo por elétrons de alta energia emitidos por um cátodo (ver Figura 3.2). O cátodo é uma fonte de elétrons, sendo as fontes termiônicas as mais comuns em XPS. Estas fontes apresentam um filamento de tungstênio ou cristal de hexaboreto de lantânio (LaB_6). Quando uma corrente é aplicada ao filamento, ele é aquecido até que os elétrons tenham energia suficiente para serem ejetados da superfície do cátodo. Já o ânodo funciona como um alvo metálico, onde ocorrerá a emissão de raios-X e a dissipação de energia, sendo feito de um material de boa condutividade térmica e alto ponto de fusão. Os ânodos mais utilizados são de Al e

Figura 3.2 – Esquema de um tubo de raio-X. As áreas a_e e a_0 são conhecidas como ponto focal e foco óptico respectivamente (Nardelli, 2012).



Mg, que possuem energia de fóton de 1486,6 eV e 1253,6 eV respectivamente e largura natural da linha de 0,9 e 0,7 eV. Alguns equipamentos são equipados com dois ânodos, geralmente Al e Mg, permitindo a seleção do ânodo mais adequado para a análise específica (Stivie & Donley, 2020). Os feixes de raio-X podem ainda passar por um filtro monocromador, que controlará o comprimento de onda do raio-X antes de incidir sobre a amostra.

O canhão de íons ajuda a limpar a superfície das amostras, com disparos de gases inertes como Ar^+ e impede que haja uma atmosfera em torno da amostra com gases contaminantes que podem ser adsorvidos pela superfície. O aparelho conta também com um mecanismo para neutralizar eletricamente a amostra caso necessário, através de um feixe de elétrons, isso é um acessório tão importante quanto a decapagem iônica, porque uma amostra carregada pode apresentar problemas na resolução do espectro.

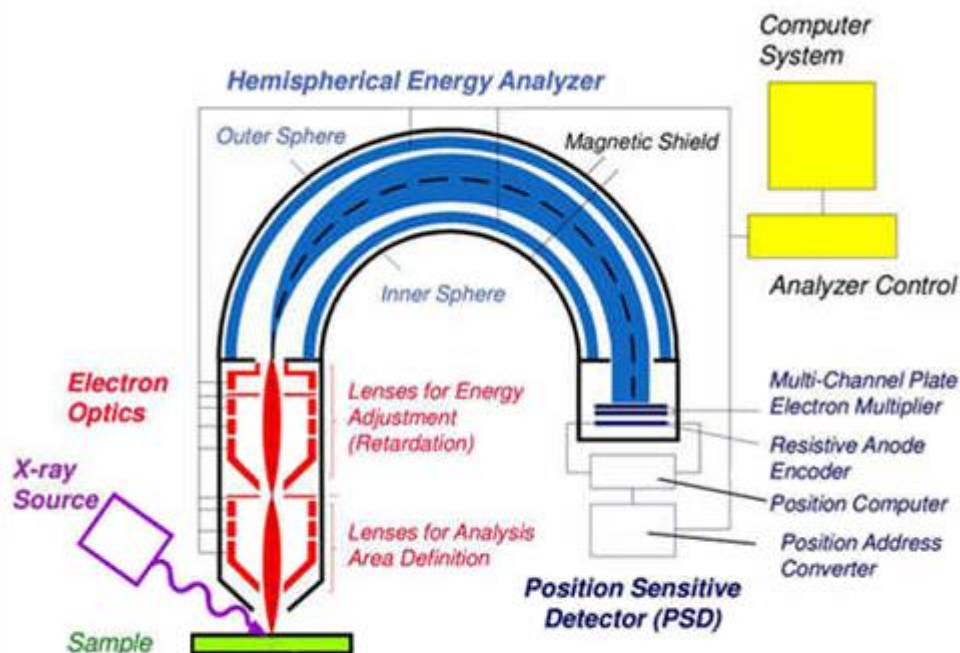
O sistema de análise dos elétrons é formado por três componentes: o sistema de lentes, o analisador de energia e o detector. Na XPS as informações obtidas são derivadas da energia cinética dos fotoelétrons. Para obter informações precisas é

necessário separar os fotoelétrons emitidos pela amostra de acordo com a sua energia mantendo uma alta transmissão de elétrons. Quanto maior a resolução energética, melhor se torna a separação de picos e, quanto maior a transmissão, maior a sensibilidade da análise, o que torna os picos mais pronunciados. A análise de partículas carregadas na física experimental pode ser feita de várias maneiras diferentes, mas para a análise de XPS o método de dispersão em um campo defletor é o mais importante. Nesse método as partículas incidentes são dispersadas por um campo defletor, geralmente eletrostático, de acordo com a sua energia e são filtradas por uma fenda resultando na passagem de elétrons pertencentes uma banda estreita de energia (Heide, 2012).

Equipamentos de XPS podem ter um de dois tipos de analisadores de energia: o analisador de espelho cilíndrico (AEC) e o Analisador Hemisférico Concêntrico (ou CHA *Concentric Hemispheric Analyser*, em inglês). Aqui vamos falar apenas do analisador hemisférico.

O termo CHA refere-se ao analisador de elétrons, onde estes serão separados de acordo com sua energia cinética. O analisador e o detector de elétrons estão no CHA. O detector *channeltron* faz a contagem dos elétrons, este detector é de tecnologia sofisticada e restrita aos seus fabricantes. O analisador também pode ser chamado de Setor Hemisférico ou Analisador de Setor Esférico e é construído a partir de um par de eletrodos hemisféricos concêntricos (duas semiesferas, uma externa com raio R_2 e uma interna com raio R_1) com um espaçamento entre si que permite a passagem de elétrons. Esse analisador costuma apresentar uma lente ou série de lentes eletrostáticas entre a amostra e o analisador (ver Figura 3.3). Dado que a energia cinética dos fotoelétrons emitidos pela amostra costuma ser grande demais para produzir uma resolução suficientemente alta, um potencial retardador é aplicado antes da entrada do analisador para diminuir a energia dos fotoelétrons que entram na cavidade hemisférica. Esse retardamento é provocado ou pelas lentes eletrostáticas, ou pelo uso de grades paralelas entre a lente e o analisador. Para efetuar a seleção da energia dos elétrons um potencial elétrico é aplicado entre os

Figura 3.3 – Esquema do espectrômetro: em roxo está a fonte de raios-X, em verde está a amostra, em vermelho as lentes retardadoras para ajuste de energia, em azul está o analisador CHA, em branco-cinza o detector de fotoelétrons e em amarelo o computador para controle do sistema e processamento dos dados.



Fonte: cet-science.

dois hemisférios, com o hemisfério exterior (R_2) sendo mais negativo que o interior (R_1). Com isso o campo elétrico aplicado provoca a curvatura da trajetória dos fotoelétrons e o raio dessa curvatura depende da energia com a qual os fotoelétrons entraram no analisador e da magnitude do potencial elétrico aplicado de modo que um fotoelétron adentrando o analisador tangencialmente só atingirá o detector se sua energia cinética for dada por:

$$PE = e\Delta V \left(\frac{R_1 R_2}{R_2^2 - R_1^2} \right)$$

Onde PE é a energia de passagem (*pass-energy*, em inglês), e é a carga do elétron e ΔV é a diferença de potencial entre os hemisférios. Se um fotoelétron adentrar o analisador com uma energia superior a PE a sua trajetória terá um raio maior do que o raio médio entre os dois hemisférios e se a energia for inferior a esse

valor a trajetória terá um raio menor, fazendo com que não atinja o detector. Logo, somente os elétrons que possuírem energias contidas em uma faixa estreita (*pass energy*) conseguirão trafegar por todo o caminho do analisador até alcançarem o detector.

3.2 Perfis de emissão de raios-X e resolução espectral do analisador

É importante ressaltar que em XPS as formas de linhas dos picos possuem alargamentos homogêneos e inomogêneos, fazendo com que os ajustes desses picos sejam resultados de soma, produtos e convoluções de Gaussianas e Lorentzianas (Major et al, 2022).

Para o ajuste do pico sem perda de energia (*Zero Loss Peak – ZLP*, em inglês) é preciso considerar as contribuições e alargamento da fonte de raios-X, o perfil de fotoemissão e o alargamento do espectrômetro (analisador e detector).

3.2.1 Alargamento da fonte de raios-X

As linhas de emissão da fonte de raios-X devem ser analisadas nas mesmas condições as quais os dados foram adquiridos. Através de uma soma de funções Lorentzianas, por exemplo, podemos descrever a distribuição de energia da fonte de raios-X Mg K α da seguinte forma:

$$XRS(E) = \sum_i \frac{A_i}{1 + \left(\frac{2E - 2E_i}{\Gamma_i} \right)^2} \quad Eq. (3.1)$$

De acordo com o trabalho de (Santana, 2017), esta distribuição possui parâmetros como a posição do pico E_i , amplitude A_i e largura à meia-altura Γ_i , que foram obtidos pelo ajuste dos satélites presentes no espectro do Al 2p como sendo uma soma de picos de uma convolução: $I(E) * DS(E) * G(E)$, onde estes termos correspondem a Lorentzianas $I(E)$, um perfil de Doniach-Sunjic $DS(E)$, ($\alpha_{DS} = 0.12$ para o Al, ver seção 3.3.1) e o alargamento gaussiano do espectrômetro $G(E)$. Dessa forma, os resultados como posição do pico, altura e largura à meia altura se

apresentaram consistentes com resultados anteriores (Beatham, 1976; Klauber, 1993; Krause, 1975).

3.2.2 Alargamento devido ao espectrômetro

Para o processo de detecção, a resolução espectral do analisador precisa ser conhecida devido a seus efeitos sobre a largura da linha de emissão e do espectro de perda. Um exemplo deste controle foi realizado sobre a amostra do Alumínio no trabalho de (Santana, 2017) no aparelho SPECS Escalab da UFBA. Porém, é preciso observar que os dados obtidos de cada aparelho XPS sofrerá influência de seu analisador.

Para definição desse parâmetro foi realizada uma análise do espectro XPS próximo ao nível de Fermi e assim identificar a transição entre estados ocupados e vazios. Se a resolução espectral do analisador for descrita por uma função Gaussiana $G(E)$, a resolução do espectrômetro é determinada pelo ajuste da “função erro” do espectro XPS próximo ao nível de Fermi. A função erro é dada por:

$$Erf(x) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^x \exp[-t^2] dt \quad Eq. (3.2)$$

Essa função erro é o resultado da convolução da Gaussiana experimental $G(E)$ com a função degrau $H(E)$ representando os estados ocupados da banda de valência, assim, da convolução temos:

$$G(E) \otimes H(E) = \int_0^E H(u') G(u - u') du' \quad Eq. (3.3)$$

de modo que: $G(E) = \frac{d}{dE} [G(E) \otimes h(E)] \quad Eq. (3.4),$

sendo, $G(E) = \exp \left[- \left(\frac{E - E_c}{2\sigma} \right)^2 \right] \quad Eq. (3.5)$

Este ajuste pode ser feito para cada energia de passagem E_{pass} (energia eletrostática de frenagem dos fotoelétrons no analisador), para cada E_{pass} o ajuste proporciona a largura da Gaussiana à meia altura ΔE (FWHM, em inglês), onde:

$$\frac{\Delta E}{2} = 2\sigma\sqrt{\ln 2} \quad Eq. (3.6)$$

relação a qual nos permite determinar o desvio padrão σ .

3.3 Linha espectral de fotoemissão em XPS (ZLP)

O sinal ou espectro de XPS é composto de duas partes, a região elástica (ZLP) e a região inelástica (ELF). Diversos processos podem influenciar no alargamento desses picos, esses processos são tratados no Apêndice B. Ao considerá-los, pode-se descrever de maneira simples, a composição deste espectro. O ZLP é o sinal usual do XPS, ele está associado a elétrons de caroço dos átomos e irão caracterizar os elementos químicos da amostra. A ELF será composta pelas linhas ou picos de perda de energia. Essa assinatura espectral não é característica do elemento químico específico, e está associado à estrutura eletrônica de baixa energia. Por conseguinte, depende do arranjo atômico do material. Ou seja, dois sólidos que tem a mesma estequiometria, mas estruturas cristalinas distintas, vão ter assinaturas distintas nessa parte do espectro. Com isso podemos afirmar que a ELF está associada à função dielétrica do material. A ELF também carrega informações de espalhamentos múltiplos do fotoelétron, onde esse fotoelétron transfere momento e energia para o material. Dependendo do material, pode existir uma sobreposição significativa entre o ZLP e ELF, quando isso acontece há contribuições na região do pico elástico que advém dos fenômenos de perda de energia, como transições inter e intrabandas.

Com isso, é necessário modelar o ZLP para que seja possível subtraí-lo do espectro, e assim, obter a ELF corretamente. Dentre os modelos que nos permitirá desenhar a linha espectral de foto-emissão está o modelo de Hopfield-Wertheim-Citrin

(HWC) (Wertheim, 1978) que se aplica bem aos metais e que pode ser estendido aos semicondutores.

3.3.1 Caso dos metais: perfil de Doniach Sunjic

Considera-se aqui o seguinte processo sobre o fenômeno da fotoemissão: um átomo é excitado formando um fotoelétron deixando um buraco no nível de energia onde foi excitado, em particular em níveis de energia próximos ao núcleo, este fotoelétron interage com os demais elétrons do material, e essa assinatura é percebida na resposta espectral. De acordo com Fermi, a probabilidade de transição $P(E)$ por excitação de energia E é proporcional a:

$$P(E) \propto \frac{V_0^2}{E^2} \quad Eq. (3.7)$$

onde V_0 é o potencial súbito aplicado sobre um gás de elétrons. O espectro de excitações pode ser determinado pela convolução do espectro de excitações discretas f_i da energia E :

$$f_i(E) = \left(1 - \frac{V_0^2}{E_i^2}\right) \delta(E) + \frac{V_0^2}{E_i^2} \delta(E - E_i) \quad Eq. (3.8)$$

onde i corresponde aos i -ésimos estados de energia E_i , sendo o primeiro termo do lado direito da equação o caso em que a excitação não ocorre (eventos fora da região de fotoionização), e o segundo termo do lado direito são excitações dentro da zona de ionização. O cálculo da probabilidade de todas as N excitações possíveis do espectro $f(E)$ é dada pelo produto:

$$f(E) = \prod_i^N f_i(E) \quad Eq. (3.9)$$

Esta convolução será reduzida a um produto infinito através da transformada de Fourier no domínio do tempo, que não será demonstrado aqui. O resultado do desenvolvimento desta transformada resultará em:

$$F(t) = \exp \left\{ \int_0^{E_c} \frac{N_0^2 V_0^2}{E'} [\exp(-iE't) - 1] dE' \right\} \quad Eq. (3.10)$$

Esta transformada permite não apenas converter o produtório em um somatório contínuo de estados i , mas também substituir este somatório pela integração, onde a energia passa a ser E' . O produto $N_0^2 V_0^2$ surge após a adição da densidade de estados de pares elétrons-buracos $g_{e-h}(E)$, que é dada por $N_0^2 E$, sendo N_0 a densidade de estados próxima ao nível de Fermi. Para reobter o espectro de foto-emissão de $f(E)$ será aplicada a transformada de Fourier inversa sobre $F(t)$:

$$f(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ \exp \left\{ \int_0^{E_c} \frac{N_0^2 V_0^2}{E'} [\exp(iE't) - 1] dE' \right\} \right\} \exp(iEt) dt \quad Eq. (3.11)$$

Nas condições em que $N_0^2 V_0^2$ (densidade de estados) é constante, vamos substituí-lo pela letra A , no intervalo de $0 \leq E' \leq E_c$, onde E_c é a energia de corte. O perfil de fotoemissão será:

$$f(E) = \frac{1}{E^{1-A}} \quad Eq. (3.12)$$

Este método perturbativo foi desenvolvido por (Hopfield, 1969), em que A se relaciona com os deslocamentos de fase do espalhamento por ondas parciais. Neste caso, o A corresponderia ao parâmetro de assimetria α utilizado por Doniach-Sunjic para descrever a assimetria do pico elástico (Doniach, 1978). Esse fenômeno será levado em consideração no algoritmo XPS-PEELS.

3.3.2 Hopfield-Wertheim-Citrin

O modelo perturbativo de Hopfield-Wertheim-Citrin (Hopfield, 1969; Citrin & Wertheim, 1972; Wertheim, 1978), se estende para um tratamento geral, quando aplicam uma dependência de A com a energia, de modo que $A \rightarrow A(E)$:

$$A(E) = \sum_l \frac{V_0^2 N_l(E)}{E[2(2l+1)]} \quad Eq. (3.13)$$

$N_l(E)$ é a densidade de pares elétron-buraco de cada componente parcial dos estados com momento linear l , escrita como:

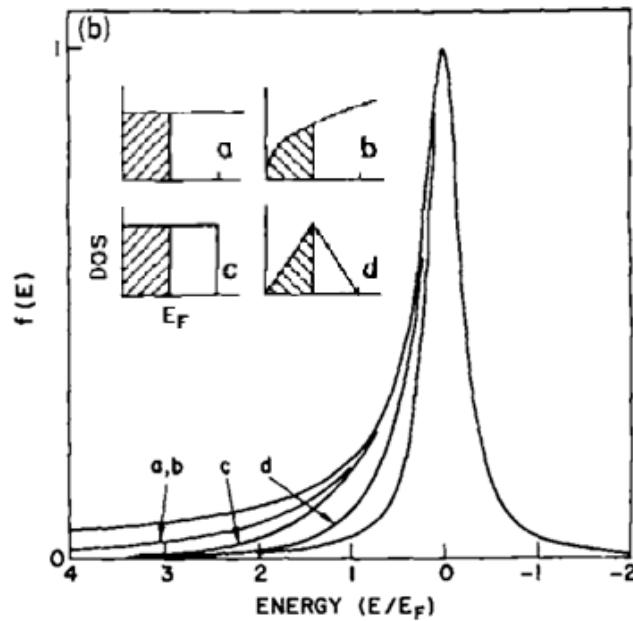
$$\sum_l N_l(E) = g_{e-h}(E) \quad \text{Eq. (3.14)}$$

Então a forma geral de $A(E)$ é escrita como segue:

$$A(E) = \frac{1}{E} \int_0^{E_c} f_{FD}(E_i) n(E_i) [1 - f_{FD}(E_i + E)] n(E_i + E) dE_i \quad \text{Eq. (3.15)}$$

ou seja, a resposta espectral $A(E)$ traz a contribuição das perturbações que ocorrem próximas ao nível de Fermi [$f_{FD}(E)$] devido a formação dos pares elétron-buraco e a DOS da região [$n(E)$]. Assim, temos quatro situações apresentadas por Wertheim e Citrin: 1°) a distribuição constante $n_A(E) = 1$, caso de Doniach-Sunjic; 2°) a distribuição com $n_B(E) = \sqrt{\frac{E}{E_F}}$; 3°) distribuição constante, porém nula após $2E_F$ e 4°) distribuição triangular, com seu máximo em E_F e nula após $2E_F$. Na Figura (3.4) é

Figura 3.4 - espectro de foto-emissão de acordo com as situações apresentadas para densidade de estados do 1°, 2°, 3° e 4° caso como a, b, c e d respectivamente (Wertheim, 1978; editado).



possível ver o comportamento das quatro situações expressas na assimetria do pico do espectro.

No algoritmo é possível escolher que tipo de distribuição da DOS será adotada para o cálculo do perfil de 'Wertheim Citrin', com o cálculo de $A(E)$ sendo computado para análise posterior a distribuição utilizada.

3.3.3 Caso dos semicondutores

No caso dos semicondutores um perfil de Lorentz $ZLP(E) = \left\{ 1 + \left[\frac{(E - E_0)}{\gamma} \right]^2 \right\}^{-1}$, pode ser suficiente para modelar o ZLP, onde E_0 é a posição do pico e γ é a largura a meia altura. Outra possibilidade, supondo a simetria do ZLP, é usar a parte esquerda do ZLP para construir a parte direita que se superpõe ao espectro de perda, por simetria: $ZLP(E_0 + E) = ZLP(E_0 - E)$. Ainda assim, o modelo HWC pode ser estendido aos semicondutores, a depender da estrutura do semicondutor, que pode haver granulações metálicas em sua rede, como no caso do índio, a assimetria é percebida, pois a assimetria do pico de fotoemissão está associada ao fato de que a emissão de um fotoelétron altera os estados dos elétrons no material e os efeitos de correlação (elétron-elétron, elétron-plásmon) são percebidos no pico elástico com uma cauda alongada no lado do pico para maiores energias. Temos a partir daí a sobreposição das regiões elásticas e inelásticas.

Com isso, o coeficiente responsável pela assimetria de HWC no algoritmo pode ser utilizado com valores mais baixos comparado aos metais, já que em semicondutores não há as mesmas atividades plasmônicas e densidade de estados que nos metais, ou seja, os efeitos de correlação são mais dispersos (Mahan, 2000).

3.4 Função de Perda de Energia na técnica PEELS

O foco nessa seção é analisar o espectro de perda de energia, e para isso precisamos entender a função de perda de energia (ELF). Na passagem do fotoelétron pelo material ocorrem diversas interações inelásticas, que são descritas pela função

de perda de energia. Tanto os elétrons de regiões mais internas ao átomo (*inner-shell*) quanto os de regiões externas (*outer-shell*) podem provocar espalhamento inelástico, porém diante das investigações que se sucedem, percebe-se que é nas regiões externas que este tipo de espalhamento predomina, é nesta região que a contribuição para seção choque é mais efetiva (Egerton, 2011). A função de perda pode ser escrita através da seção diferencial de choque e definida para o meio como:

$$ELF = \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \quad Eq. (3.16)$$

Assim, a função de perda de energia é escrita em termos de uma probabilidade de ocorrência de colisões a qual, diante desses termos, é mostrado sua dependência da parte imaginária do inverso da função dielétrica. Sendo a energia $E = \hbar\omega$, a $ELF(E, \vec{q})$ pode ser escrita em função de $\omega, \vec{q}$:

$$ELF(\omega, \vec{q}) \approx \frac{1}{\pi^2 a_0 m_0 v^2 n} Im \left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega, \vec{q})} \right) \left(\frac{1}{\theta^2 + \theta_\omega^2} \right) \quad Eq. (3.17)$$

onde n é a densidade de elétrons no material e v é a velocidade de deslocamento do elétron rápido (fotoelétron), a_0 o raio de Bohr, m_0 a massa do elétron, θ e θ_ω os ângulos de espalhamento e perda de energia. A função de perda de energia em termos da frequência, expressa como a energia de uma partícula é distribuída ao longo de diferentes frequências, já em termos da energia expressa diretamente a quantidade de energia que uma partícula perde ao passar por um meio.

Como discutimos na seção 2.6, a ELF é crucial para cumprir o objetivo de obter a função dielétrica no XPS-PEELS. Esta ELF traz consigo as constantes físicas dos elementos que compõe o processo de perda e a geometria para análise clássica da conservação de energia a respeito do espalhamento. Perceba que das Eq. (2.27) e (2.28) podemos escrever a relação direta que a seção de choque possui com a função dielétrica:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \propto Im \left(-\frac{1}{\varepsilon(E, q)} \right) \quad Eq. (3.18)$$

Esta parte imaginária é o núcleo da função de perda de energia, lembrando que da análise do movimento oscilatório e da equação de movimento (seção 2.1.1), a função dielétrica complexa pode ser escrita como:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + \frac{i\Gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}, \quad Eq. (3.19)$$

as partes real e imaginária da função, em termos da frequência de plasma ω_p , o fator de Lorentz γ relacionado à velocidade dos elétrons, e o fator de amortecimento da oscilação Γ , desta forma, para um elétron se deslocando sob um campo elétrico a parte imaginária da função dielétrica pode ser demonstrada como:

$$Im\left[-\frac{1}{\varepsilon(\omega)}\right] = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} = \frac{\omega\Gamma\omega_p^2}{(\omega^2 - \omega_p^2)^2 + (\omega\Gamma)^2}, \quad Eq. (3.20)$$

e em termos da energia podemos reescrevê-la como:

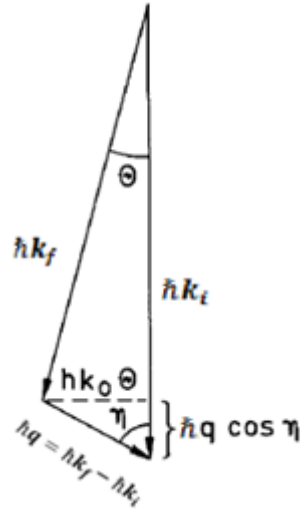
$$Im\left[-\frac{1}{\varepsilon(E)}\right] = \frac{E_p^2(E\hbar/\tau)}{(E^2 - E_p^2)^2 + (E\hbar/\tau)^2} = \frac{E(\Delta E_p)E_p^2}{(E^2 - E_p^2)^2 + (E\Delta E_p)^2}, \quad Eq. (3.21)$$

onde E_p é a energia de plásmom, $\tau = 1/\Gamma$ é o tempo de relaxação, a função de perda tem o ponto de largura a meia altura em $\Delta E_p = \hbar\Gamma = \hbar/\tau$ e alcança seu valor máximo em $\omega_p\tau$ para uma perda de energia dada por:

$$E_{max} = \sqrt{(E_p)^2 - (\Delta E_p/2)^2}, \quad Eq. (3.22)$$

Com relação à conservação de energia e conservação do momento linear, o espalhamento inelástico se dá através de interações que ocorrem entre o fotoelétron e o meio, resultando numa perda de energia $E = E_f - E_i$ e transferência de momento $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ de acordo com a Figura (3.5) abaixo.

Figura 3.5 - Espalhamento inelástico: conservação do momento total (Reimer, 1998).



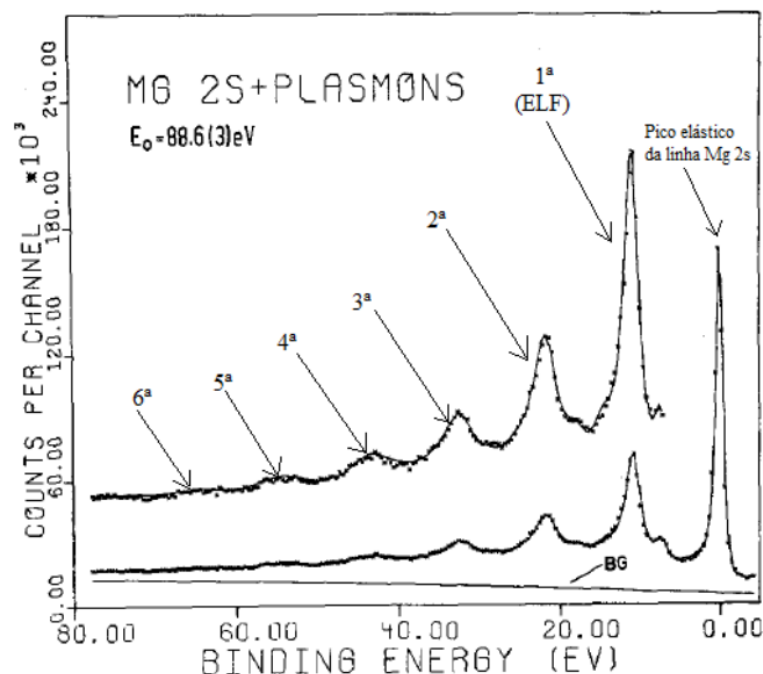
Como estamos excitando com raios-X, a transferência de momento do fóton para o elétron é relevante. Vamos pensar num fóton de energia mais baixa como exemplo, em transições óticas no visível. Nesse caso o momento k de um fóton cuja energia é $E = 2,0 \text{ eV}$ resulta em:

$$k = \frac{E}{\hbar c} = 1,01 \times 10^7 \text{ m}^{-1}, \text{ Eq. (3.23)}$$

Este valor é bem menor quando comparado ao momento de um elétron na rede cristalina (Kittel, 2004; Chen et al, 2020), cujos valores são da ordem de $\approx 10^{10} \text{ m}^{-1}$. Por isso, é desprezível a transferência de momento por um fóton para um elétron de um cristal, e então podemos usar $q \approx 0$.

Voltando ao caso dos raios-X, aqui utilizados, a energia do fóton de uma fonte típica de XPS como $Mg K\alpha$ é $1253,6 \text{ eV}$, este fóton tem um momento de $1,76 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$, o que é 10 vezes maior que o tamanho típico da zona de Brillouin, citada acima, mostrando o porquê da função dielétrica na PEELS ser escrita $\varepsilon(E, \mathbf{q})$, em termos da energia e do momento.

Figura 3.6 - Espectro de perda do subnível 2s do magnésio, é possível ver na ampliação diversas excitações formando picos com intensidades decrescentes até a sexta ordem (Steiner, 1978; editado por Santana, 2017).



Essa discussão sobre conservação de energia e momento também nos auxilia a mapear excitações múltiplas que podem aparecer na ELF. Isso pode acontecer no caso de interações com plásmons, como apresentado na Figura (3.6). Onde observamos vários “harmônicos” no sinal Mg 2s ($E_b = 88,6 \text{ eV}$) que estão igualmente espaçados representando a interação com 1 até 6 excitações de plásmons do material.

3.5 A PEELS e o Método da Transformada de Fourier

Aqui é apresentada a técnica utilizada para obtenção da função dielétrica dos materiais estudados. Como dito ao longo da construção deste trabalho, a função dielétrica é um parâmetro que fornece informações sobre as propriedades eletrônicas dos materiais. O aparelho de XPS permite obter o espectro de perda de energia e a técnica PEELS permite alcançar a função dielétrica através do algoritmo desenvolvido

pelo grupo do Professor Dr. Denis G. F. David, ver (Godet et al., 2020). Este processo tem o seguinte roteiro: a) obtenção do espectro de perda de energia da amostra adquirido através do espectro de XPS; b) aquisição da função de perda de energia por meio do algoritmo; c) Definição das partes real e imaginária da função dielétrica, obtidas através das relações de Kramers-Krönig.

Assim, é necessário deixar clara a arquitetura do algoritmo, que leva em conta a literatura discutida até aqui, que considera o comportamento coletivo dos elétrons como principal fator no processo de perda de energia. Este processo inclui métodos diversos, que contribuíram no raciocínio e construção do algoritmo para os ajustes necessários capaz de separar os picos elásticos que compõem o espectro de suas respectivas regiões de perda de energia, como os modelos definidos nos trabalhos de (Lindhard, 1954; Mermin, 1970; Wertheim 1978; Werner, 2005; Egerton 2011).

No passado, dois métodos foram trabalhados para realizar a deconvolução e determinar a função dielétrica a partir da função de perda de energia: o método da Sigmoide e o da Transformada de Fourier (TF). Dentre estes métodos o da transformada de Fourier é o mais importante, ele consiste em um trabalho profundo do Professor Dr. Denis G. F. David, utilizado para remover o pico elástico com boa relação sinal-ruído. O algoritmo que carrega o método da transformada de Fourier foi inicialmente validado no trabalho de doutoramento de Victor Mancir da S. Santana na análise do metal alumínio. De modo geral, os métodos deram andamento a diversos trabalhos (David, 2012; Godet et al, 2018; Santana et al, 2018; David et al, 2019; David et al 2020; David et al, 2022; Godet et al, 2020). Agora busca-se ampliar esse leque de pesquisa e verificar a capacidade do algoritmo na análise de materiais semicondutores diversos, com sinais de perda de energia complexos, provenientes de picos dubletos, com forte sobreposição entre o pico elástico e a região de perda de energia, provenientes de materiais com estrutura cristalina compostas por mais de um elemento químico.

Para poder remover o pico elástico é necessário trabalhar os parâmetros que definem o perfil de fotoemissão de maneira a criar uma curva semelhante que se

ajuste ao pico elástico experimental, levando em conta sua eventual assimetria. Após a remoção do pico elástico temos os componentes que contribuirão para a ELF, sendo capaz de reproduzir a região que foi ocultada pelo ZLP.

Assim, inicialmente o roteiro para extração do pico elástico por uma função sigmoide era o seguinte:

- a) Condição da excitação ser ou não monocromática, a informação da condição não-monocromática permite a eliminação dos picos satélites causados pela fonte de raios-X.
- b) Remoção do pico elástico.
- c) Deconvolução de perdas múltiplas baseada no modelo de distribuição de Poisson (Werner, 2001) entregando a função de perda (ELF) não normalizada.
- d) Obtenção da parte imaginária da função dielétrica usando o valor do índice de refração ótico para $E \rightarrow 0$ a fim de normalizar a ELF.
- e) Relação de Kramers-Krönig para obter a parte real da função dielétrica.
- f) Correção da função dielétrica avaliando a contribuição do plásmen de superfície.
- g) Cálculo do livre caminho médio (*Inelastic Mean Free Path – IMFP*, em inglês).

A função sigmoide se mostra útil para remoção do pico ZLP por reduzir a relação sinal-ruído e preservar a ELF (David, 2012). O cálculo consiste na multiplicação do espectro experimental por uma função sigmoide de modo que:

$$\sigma(E) = 0 \text{ para } E \leq E_{gap} \quad Eq. (3.24 a)$$

$$\sigma(E) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{E - E_{gap}}{\Delta E_{SIG}} \right)^2 \right] \text{ para } E \geq E_{gap} \quad Eq. (3.24 b)$$

sendo ΔE_{SIG} a largura da sigmoide. A determinação da largura da sigmoide é importante e pode ser direcionada na maioria das vezes através da equação Eq. (3.24 a), neste caso, o lado de mais baixa energia do pico elástico é subtraído do lado de mais alta energia. No entanto o método da sigmoide se aplica com sucesso

nos materiais com *bandgap* elevado (maior do que a largura do ZLP). O sinal resultante é então relacionado com os casos de espalhamento na interação elétron-elétron de baixas energias (região da valência e perda intrínseca). O passo seguinte é a deconvolução do sinal de perda utilizando (Werner, 2001).

O método da transformada de Fourier permite transformar todos os aspectos de distribuição de energia em produtos de convolução. De início o espectro experimental conta com quatro contribuições: 1) o perfil da linha de fotoemissão 2) a probabilidade de sucessivas excitações, 3) o alargamento da linha devido o analisador e 4) o perfil da fonte de raios-X que inclui os satélites.

O uso da transformada de Fourier não é inédito (Beatham, 1976; Cox, 1985; Egerton et al., 1985; Egerton, 2011; David, 2012; Santana, 2018) e serve tanto para otimizar picos elásticos quanto deconvoluir plásmons múltiplos, e justamente pelo seu uso validado com relação à espectroscopia, que é útil para determinar a função de perda de energia.

Através do algoritmo, a TF integra três parâmetros do processo de foto-geração: a fonte de raios-X [$XR(E)$], a função do espectrômetro [$G(E)$] e o espectro de perda [$J(E)$]. Assim, o espectro experimental terá a seguinte convolução:

$$EXP(E) = XR(E) \otimes J(E) \otimes G(E) \quad Eq. (3.25)$$

Onde $J(E)$ é a soma do pico $ZLP(E)$ e todos os plásmons de volume de ordem n (BP_n), de forma que:

$$J(E) = ZLP(E) + BP1(E) + BP2(E) + BP3(E) + \dots + BPn(E) \quad Eq. (3.26)$$

Aqui as considerações a respeito dos plásmons intrínsecos e extrínsecos serão calculados separadamente e independentes entre si. Mas seguindo a proposta de (Steiner et al, 1978) para intensidade dos plásmons intrínsecos e extrínsecos de ordem n , temos:

$$I_n = \frac{b^n}{n!} I_0 + a I_{n-1} \quad Eq. (3.27)$$

Onde I_0 é a intensidade para o pico elástico e $b_n = b^n/n!$ e $a = I_{n-1}/I_0$ são as taxas de criação dos plásmons intrínseco e extrínsecos respectivamente, que para cada elemento químico é possível determinar valores para a e b (Hufner, 2013). Para o metal alumínio por exemplo, $b = 0,11$ e $a = 0,66$, o que permite considerar b com valor desprezível e, portanto, um plásmon predominantemente extrínseco, de modo que:

$$\text{Para ordem inteiro positiva } I_1 = (a + b)I_0 \quad Eq. (3.28)$$

$$\text{e para } n > 1, I_n \approx a \cdot I_{n-1} \quad Eq. (3.29)$$

Desprezando os plásmons intrínsecos após a primeira ordem temos:

$$J(E) = ZLP(E) \otimes \{1 + (a + b)ELF(E) + (a + b).ELF \otimes a.ELF(E) + \dots\} \quad Eq. (3.30)$$

Onde esses eventos são produtos de convolução. Adiante, incluindo a perda de plásmon de superfície *SELF* com um parâmetro de intensidade *SEP*, temos uma nova *ZLP(E)*, na forma:

$$ZLP(E) \otimes [(1 - SEP) + SEP \cdot SELF(E)] \quad Eq. (3.31)$$

E como dito, a TF torna-se uma soma do produto de funções:

$$\frac{a}{a+b} F[J(E)] = F[ZLP(E)] * \left\{ \frac{a}{a+b} + aF[ELF(E)] + a^2 F[ELF(E)]^2 + \dots \right\} \quad Eq. (3.32)$$

e após a expansão geométrica temos:

$$a \frac{F[J(E)]}{F[ZLP(E)]} + b = \frac{a+b}{1-a \cdot F[ELF(E)]} \quad Eq. (3.33)$$

E assim temos a transformada do espectro de perda:

$$F[J(E)] = F[ZLP(E)] + a.F[ELF(E)] * F[J(E)] + b.F[ELF(E)] * F[ZLP(E)], \quad Eq. (3.34)$$

então temos do lado direito da equação a contribuição do pico elástico, o coeficiente a e a soma de todas as perdas extrínsecas e o coeficiente b e a soma de todas as perdas intrínsecas. Por fim, nossa função de perda de energia:

$$F[ELF(E)] = \frac{F[J(E)] - F[ZLP(E)]}{a.F[J(E)] + b.F[ZLP(E)]} \quad Eq. (3.35)$$

Os coeficientes a e b podem ser ajustados para que a ELF possa tender para zero nos limites do espectro. Perceba que um bom resultado desse método depende da qualidade do ajuste que será feito na transformada do ZLP(E).

Após compararmos o ZLP ajustado com o ZLP experimental podemos subtraí-lo e assim recuperar o sinal de perda oculto pelo ZLP. Após esse processo de recuperação de sinal a função de perda de energia é normalizada pelas relações de Kramers-Krönig:

$$1 - \frac{1}{n^2} = \int_0^{+\infty} Im\left(-\frac{1}{\varepsilon(E')}\right) dE' = K \int \frac{J(E)}{f(E)} dE \quad Eq. (3.36)$$

de certa forma os cálculos até aqui enfatizam os plásmons de volume (*bulk plasmon, em inglês*), para avaliarmos os plásmons de superfície podemos usar a relação para ELF à teoria de Drude:

$$Im\left(-\frac{1}{\varepsilon(E)}\right) = \frac{E \Gamma E_p^2}{(E^2 - E_p^2)^2 + E^2 \Gamma^2} \quad Eq. (3.37)$$

e assim também é possível subtrair estes plásmons da ELF(E) para análise de volume. No entanto para avaliar as contribuições na superfície é possível seguir outros parâmetros teóricos que nos permita comparações posteriores dos resultados. A função dielétrica teórica de Lindhard $\varepsilon_L(q, \omega + i\Gamma)$ permite calcular uma ELF

considerando fenômenos importantes dos processos de perda, partindo da seção de choque σ_{loss} que carrega termos da superfície e volume temos:

$$\sigma_{loss}(\omega) = \int_{q_{min}(\omega)}^{q_{max}(\omega)} \frac{1}{q} \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon_L(q, \omega + i\Gamma)} \right] + \frac{\alpha_{sk_F}}{q^2} \text{Im} \left[\frac{1}{\varepsilon_L(q, \omega)} - \frac{4}{1 + \varepsilon_L(q, \omega + i\Gamma)} \right] dq, \quad Eq. (3.38)$$

Onde o primeiro termo da integral é a perda de energia para plásmons de volume e o segundo para plásmons de superfície de modo que sua solução permite avaliar a influência dos plásmons de superfície nos resultados.

O pico de perda zero possui suas componentes no cálculo da transformada. Para calculá-lo é considerado o seguinte:

$$F[ZLP] = F[XR(E)] \cdot F[WC(E)] \cdot F[G(E)] \quad Eq. (3.39)$$

É possível modelar o termo referente à fonte de raios-X $F[XR(E)]$. Seu cálculo carrega condições importantes para o ajuste da curva do pico, como a posição em relação ao valor da energia E :

$$XR(E) = \frac{A}{1 + \left(\frac{E}{\gamma}\right)^2} \rightarrow F[XR(E)] = \gamma e^{-\gamma E t} \quad Eq. (3.40)$$

onde A é a amplitude da linha, E a sua posição e γ o alargamento. O termo $F[WC(E)]$ é o pico elástico segundo a teoria de Wertheim-Citrin, este termo traz a importância da função espectral $A(E)$, discutida na seção (3.3.2) que define características específicas do pico:

$$WC(E) \rightarrow F[WC(E)] = \exp \left[\int_0^{E_c} \frac{(e^{-iEt} - 1)A(E)}{e} dE \right] e^{-\Gamma |t|} \quad Eq. (3.41)$$

onde Γ é o inverso do tempo de vida dos pares elétron-buraco. Por último, $F[G(E)]$ é o termo referente ao alargamento do monocromador, de modo tal:

$$G(E) = e^{-\left(\frac{E}{2\sigma}\right)^2} \rightarrow F[G(E)] = \sqrt{2} \sigma e^{-(\sigma t)^2} \quad Eq. (3.42)$$

onde σ é o desvio padrão da função no cálculo para largura da Gaussiana.

Para finalizar a descrição do algoritmo, é necessário definir condições para os limites do espectro. A borda inicial e final do espectro possui uma quebra para zero, o que provoca alto ruído após a transformada de Fourier. Para isso uma função erro, chamada de Base, foi implementada para que a base do espectro tenha um comportamento para o infinito:

$$Base(E) = Spec(E_i) + G(E) \cdot [Spec(E_f) - Spec(E_i)] \quad Eq. (3.43)$$

Onde temos componentes das partes inicial e final do espectro, definimos então uma Gaussiana:

$$g(E) = \exp \left\{ - \left[\frac{E - E_1}{\Delta E_1} \right]^2 \right\} \quad Eq. (3.44)$$

De modo que:

$$G(E) = \frac{1}{\Delta E_1} \int_0^E g(E_1) dE_1 \quad Eq. (3.45)$$

Onde E_1 define o máximo da gaussiana entre o pico elástico e a parte final do espectro e ΔE_1 é a largura dessa gaussiana. O ruído então será eliminado através da decomposição do espectro $J(E)$ em duas componentes: $J_1(E)$, que carrega as grandezas físicas e $J_2(E)$, que será uma base comportada de uma função erro:

$$J_2(E) = J(E_{min}) + Erf(E) * [J(E_{max}) - J(E_{min})] \quad Eq. (3.46)$$

Esta componente se estende de $-\infty$ a $+\infty$, já a componente $J_1(E)$ se estende a zero de maneira suave nos limites do espectro.

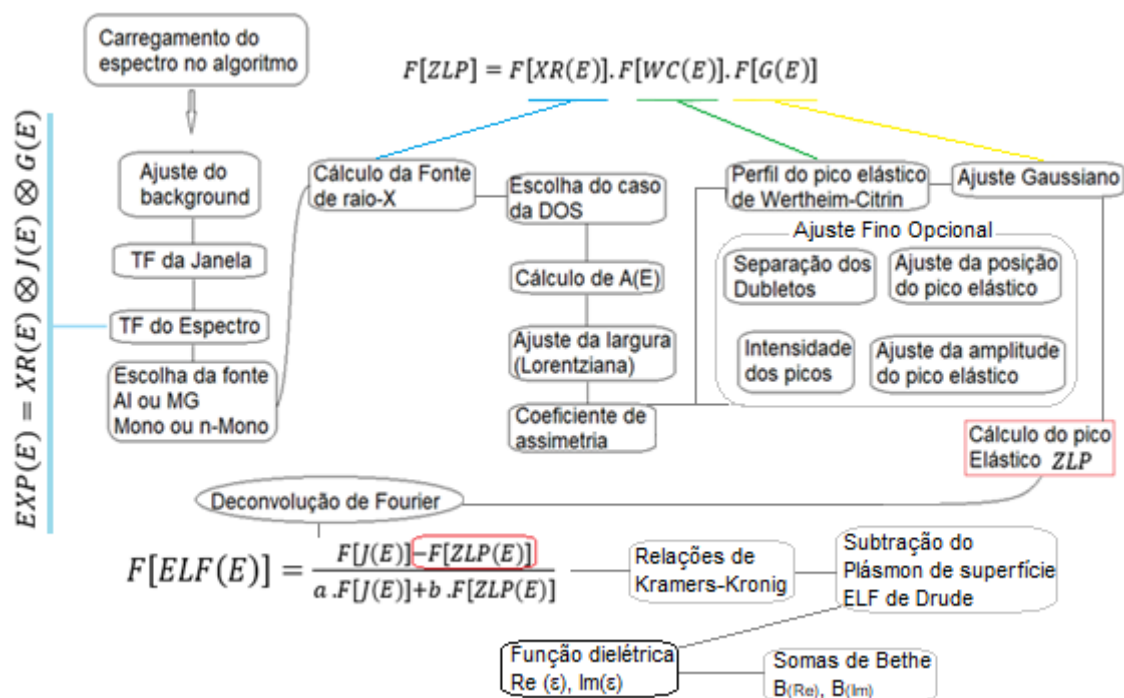
3.6 O algoritmo XPS-PEELS

Este algoritmo é utilizado para obtenção da função dielétrica de materiais metálicos, óxidos e semicondutores. O programa permite através da manipulação de

parâmetros baseados na teoria de fotoemissão e espectroscopia, a reprodução do espectro de XPS do material estudado e posterior ajuste do pico elástico para sua subtração e recuperação do espectro de perda de energia. Este mecanismo permite a obtenção da função dielétrica do material, suas partes real e imaginária, através de processos matemáticos como a transformada de Fourier e as equações de Kramers-Krönig, além dos cálculos das somas de Bethe, que utiliza os resultados da função dielétrica para estimativa dos elétrons na banda de valência que participam das interações, agindo como mais um verificador da qualidade dos resultados.

No fluxograma da Figura (3.7) é possível compreender melhor a estrutura do algoritmo XPS-PEELS, as equações e transformadas de Fourier que são calculadas desde a entrada dos dados do espectro, até a subtração do pico elástico e deconvolução para recuperação da função de perda de energia. Junto ao fluxograma estão as equações discutidas no subcapítulo anterior que estruturam o ajuste do perfil de fotoemissão.

Figura 3.7 – Fluxograma do processo de ajuste e subtração do pico elástico dos espectros até a função dielétrica.



As somas de Bethe, que aparecem no fluxograma da Figura (3.7) junto à função dielétrica apresentam uma estimativa para o número de elétrons na banda de valência que participam do processo de perda de energia:

$$N_e = \frac{e\varepsilon_0}{\pi\hbar^2} \frac{m_e}{N_a} \int_0^\infty \text{Im}[\varepsilon(E)] E dE \quad \text{Eq. (4.1)}$$

$$N_e = \frac{e\varepsilon_0}{\pi\hbar^2} \frac{m_e}{N_a} \int_0^\infty \text{Re} \left[-\frac{1}{\varepsilon(E)} \right] E dE \quad \text{Eq. (4.2)}$$

onde N_a é a densidade atômica. Para obter o valor de N_a é utilizado a densidade do material e sua massa molar. O resultado das somas deve corresponder a valores menores ou iguais do número de elétrons dos orbitais mais externos. Perceba que este cálculo é feito a partir dos resultados obtidos para parte real e imaginária da função dielétrica, dessa forma este parâmetro pode ser utilizado para verificar a qualidade da função dielétrica utilizada no cálculo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos através do algoritmo XPS-PEELS para diversos materiais em filmes finos. São apresentados inicialmente dois óxidos para que os resultados obtidos com os picos singletos do Oxigênio sejam comparados com os resultados utilizando os picos dubletos presente no espectro desses óxidos. Depois analisa-se materiais sem a presença de oxigênio, obtendo resultados diretamente para dubletos do elemento Índio. Com esta técnica se obtém a função dielétrica das amostras analisadas, fornecendo informações optoeletrônicas desses materiais. Aqui serão apresentados os espectros analisados, os ajustes ao *ZLP*, os plásmons, os espectros de perda de energia, a função dielétrica e a soma dos elétrons na banda de valência.

4.1 Análise dos Espectros

Os espectros XPS analisados com o código XPS-PEELS nessa tese são dos materiais ZnO, TiO₂, CIS (*CuInSe₂*), InN e InSe. Para cada material são apresentadas tabelas com informações sobre o material, seu espectro e parâmetros do algoritmo: 1) na primeira tabela estão os parâmetros utilizados para calcular as somas de Bethe; 2) na segunda tabela estão informações da linha espectral analisada e da função dielétrica, como energia de ligação e energia de gap respectivamente e 3) a terceira tabela apresentará os parâmetros para o ajuste dos picos elásticos analisados através do algoritmo, como:

- a) A fonte de raios-X utilizada, *Al K α* ou *Mg K α* , e se é monocromática ou não-monocromática.
- b) O comportamento da DOS, como discutido na seção 3.3.2.
- c) Largura do pico elástico, do tipo Lorentziana.
- d) O coeficiente de assimetria, que é o valor condicionado à função espectral *A(E)* que define a resposta em energia ao processo de fotoemissão no modelo HWC, similar ao visto na Figura (3.4).

- e) A separação entre os dubletos, que permite ajustar a distância entre os picos dubletos.
- f) O alargamento gaussiano, que está relacionado ao alargamento do sinal devido ao espectrômetro $G(E)$.
- g) O ajuste da posição do pico, que vai contribuir em pequenas correções na posição do pico modelizado e sobrepor-lo ao pico experimental.
- h) A amplitude, que permite ajustar o tamanho o pico elástico (ZLP) modelizado.
- i) Passa-baixo, que reduzirá o ruído, ou melhor, as frequências que provocam valores negativos na função de perda de energia $\text{Im}(-1/\epsilon)$.
- j) Os filtros, que permitirão atenuar as oscilações devido a Transformada de Fourier, sendo a opção [4] (Hanning) a mais suave.
- k) Os parâmetros de Hüfner condicionados à intensidade do plásmon de volume e de superfície, são parâmetros que fazem parte das equações para deconvolução do sinal, seus valores estão descritos no artigo (Hüfner, 2003).

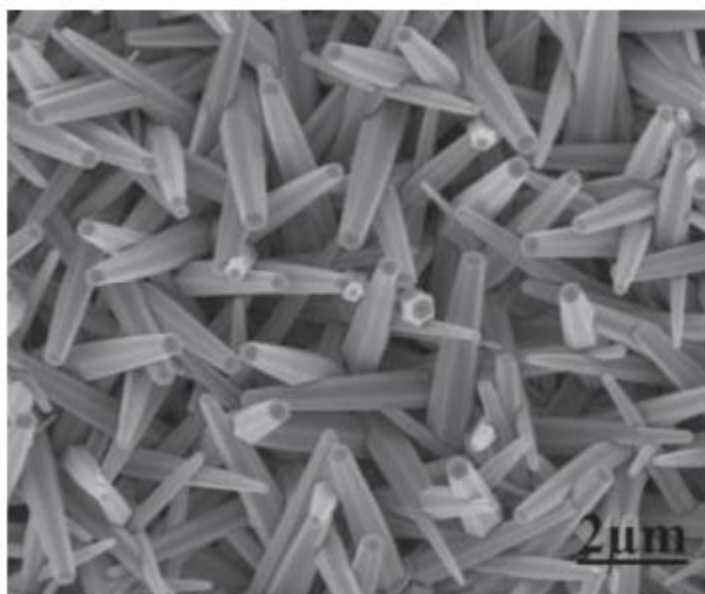
Por fim, para validar o uso do algoritmo nesses sistemas realizaremos comparações com artigos da literatura. Confrontando os nossos resultados das funções dielétricas obtidas com o algoritmo XPS-PEELS, com os resultados de funções dielétricas experimentais e teóricas encontradas na literatura especializada.

4.1.1 Função dielétrica para o ZnO

O óxido de zinco (ZnO) é um material bastante utilizado na indústria em vista de suas características físico-químicas. Ele pode ser empregado como catalisador, em células solares, sensores, e até mesmo na produção de cosméticos, como bloqueador de radiação ultravioleta (Bender et al., 2002; Moustaghfir, 2004). Sua principal estrutura cristalina é a wurtzita (hexagonal), que se apresenta termodinamicamente estável em condições ambientes. O ZnO apresenta energia de gap em torno de 3,44 eV para baixas temperaturas e 3,37 eV em temperatura ambiente (Mang, Reimann & Rübenacke, 1995; Jafarova & Orudzhev, 2021).

Preparação da amostra: a amostra de ZnO estudada neste trabalho apresenta estrutura cristalina de bastões emaranhados chamados de *nanorods* (NRs), ver Figura (4.1). Os NRs de ZnO foram sintetizados pelo método químico aquoso de baixa temperatura em um substrato de silício tipo n (David et al., 2019). Basicamente, uma solução de síntese de 0,075M foi preparada dissolvendo hexametenotetramina (HMTA) e nitrato de zinco hexa-hidratado em água desionizada (DI) e depois agitada durante 5 horas à temperatura ambiente. Em seguida, substratos de silício tipo n pré-revestidos com nanopartículas (NPs) de ZnO em solução de camada (que são preparadas com acetato de zinco e hidróxido de potássio (KOH) com proporção molar de 1:5) foram submersos horizontalmente dentro das soluções de síntese e mantidos ao forno pré-aquecido a 90°C por 5 horas. Para mais detalhes sobre o processo de fabricação ver (David et al, 2019). As amostras foram cuidadosamente enxaguadas

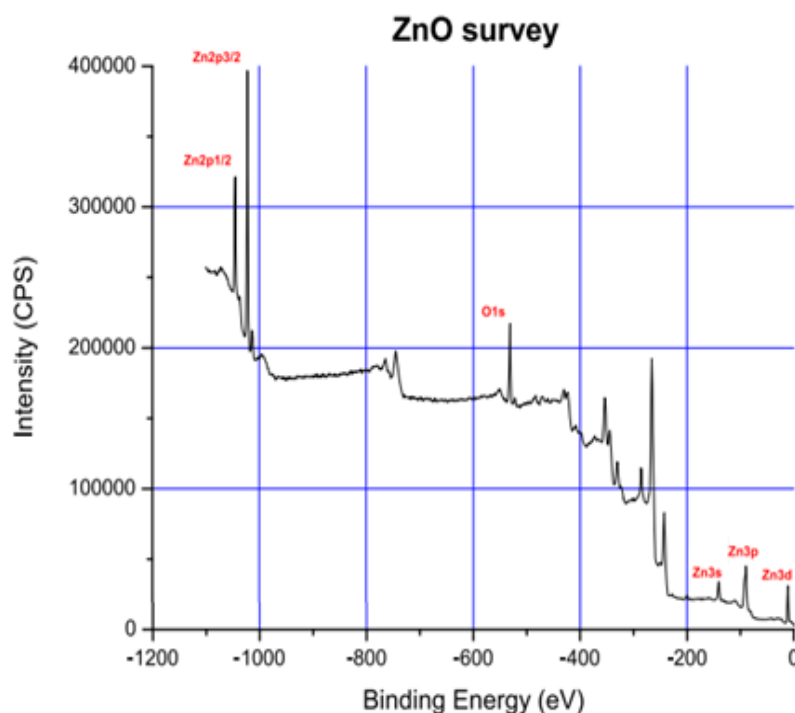
Figura 4.1 – Nanorods de ZnO (David et al., 2019).



com água DI para remover quaisquer resíduos e, finalmente, secos com sopro de nitrogênio. A morfologia dos NRs de ZnO sintetizados foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (*Field-Emission Scanning Electron Microscopy*, FE-SEM, em inglês) no microscópio (Gemini LEO 1150).

Especificações das medidas de XPS na amostra de ZnO: para essa amostra a fonte utilizada no aparelho XPS (SPECS Phoibos 100 1D-DLD) foi Mg K α de 1253,6 eV não-monocromática, à potência de 130 Watts. Os dados do espectro foram registrados com energia de passagem (*Pass Energy*, em inglês) de 30 eV e para banda de valência foi utilizada uma energia de passagem de 16 eV. Na Figura (4.2) é apresentado o espectro de XPS do ZnO, que permite identificar a composição química do material e as respectivas linhas de fotoemissão citadas. Os principais picos elásticos utilizados para o cálculo da função dielétrica também estão identificados na Figura (4.2). O duplete Zn 3p apresenta o espectro de perda mais favorável à análise da PEELS visto que o duplete Zn 3d tem a menor energia de ligação, o singlete Zn 3s

Figura 4.2 - Espectro de ZnO obtido por XPS (David et al., 2019).



possui um espectro de perda de baixa intensidade e o singlete O 1s está relacionada a diversas ligações químicas no material. No entanto, para realizar as análises da PEELS é necessário realizar uma medida de melhor resolução, próximo a cada um dos picos elásticos, tal medida foi realizada para os picos mais externos do zinco (3s,

3p e 3d) e o do oxigênio (1s). Os espectros serão apresentados na análise de cada pico.

Nas Figuras (4.3) a (4.6) estão apresentadas as principais informações obtidas através do algoritmo XPS-PEELS. Em particular, as Figuras (4.3) a (4.6) se referem aos subníveis atômicos do ZnO. No entanto, figuras como essas serão a principal forma utilizada ao longo dos subcapítulos subsequentes para apresentar de maneira condensada os resultados do algoritmo para cada um dos materiais estudados.

Nessas figuras são apresentados 4 gráficos referentes às linhas espectrais analisadas em cada um dos materiais. Na Figura (4.3), por exemplo, referente à linha Zn 3s apresentada logo mais abaixo, a Figura (4.3 a) exibe o espectro experimental do Zn 3s, onde observa-se o pico elástico e a região de perda de energia. Na Figura (4.3 b) está o espectro recalculado (em verde) através da convolução dos sinais da fonte de raios-X, do perfil de fotoemissão e do sinal do espectrômetro, esse processo é mostrado no fluxograma da Figura (3.6) do capítulo anterior, nessa figura é apresentado também o melhor ajuste obtido para o pico elástico (em vermelho). Na Figura (4.3 c), após os cálculos para subtração do pico elástico, estão os plásmons (em verde, presente na região de perda dos espectros 4.3 a e 4.3 b, que são as excitações mais relevantes nessa região), e a função de perda de energia representada pela parte imaginária do inverso de épsilon $Im(-1/\epsilon)$ (em vermelho). E na Figura (4.3 d) estão as partes real e imaginária da função dielétrica (em azul e vermelho respectivamente) e as somas de Bethe que estimam a quantidade de elétrons na banda de valência (linhas tracejadas em roxo e marrom respectivamente). As Figuras (4.4) a (4.6) apresentam a mesma estrutura. A função dielétrica, presente na parte d dessas figuras, é a parte mais relevante para discussão dos resultados e fonte as figuras e discussões subsequentes.

Figura 4.3 – Linha Zn 3s do espectro de ZnO, em a) está o singlete Zn 3s e a região de perda de energia correspondente, em b) o ajuste do pico através do algoritmo PEELS, em c) a parte imaginária inversa de épsilon (ϵ) recuperada da ELF e o sinal do plásmon e em d) as partes real e imaginária de ϵ e as somas de Bethe.

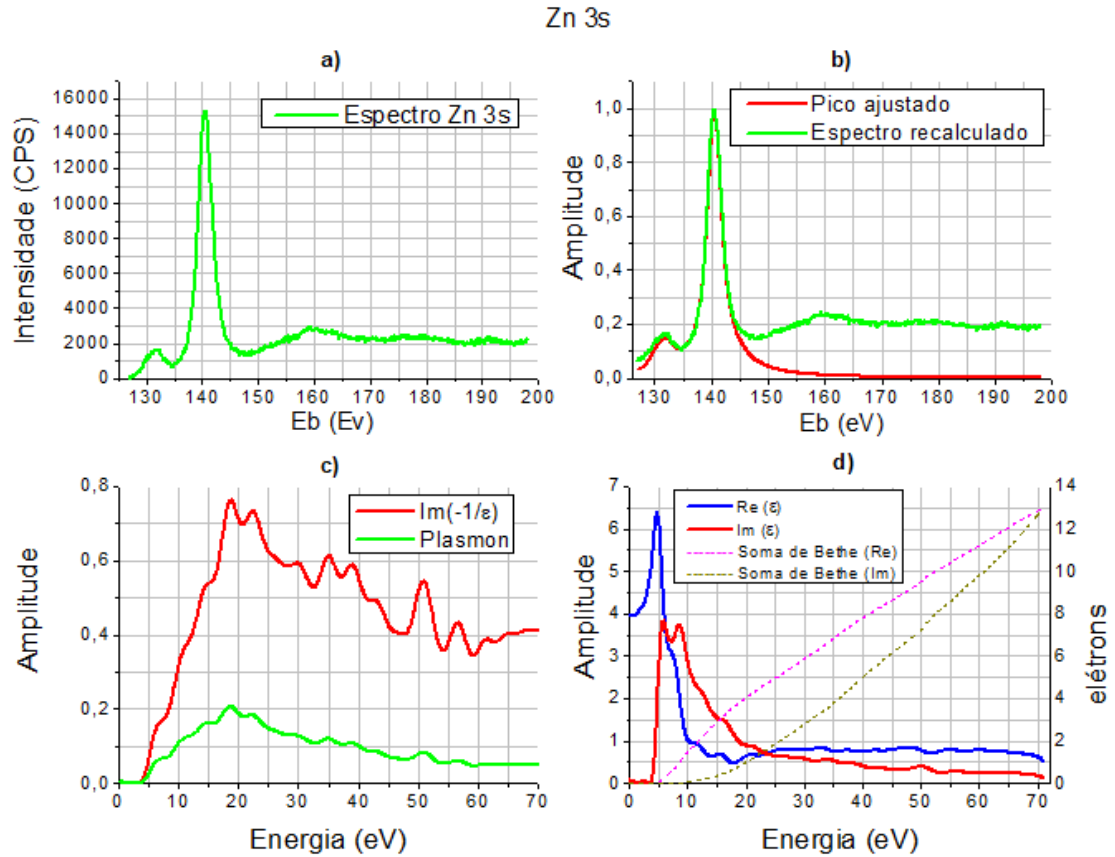


Figura 4.4 - Linha Zn 3p do espectro de ZnO, em a) está o dubleto Zn 3p e a região de perda de energia, em b) o ajuste do pico através do algoritmo PEELS, em c) a parte imaginária inversa de épsilon (ϵ) recuperada da ELF e o sinal do plásmon e em d) as partes real e imaginária de ϵ e as somas de Bethe.

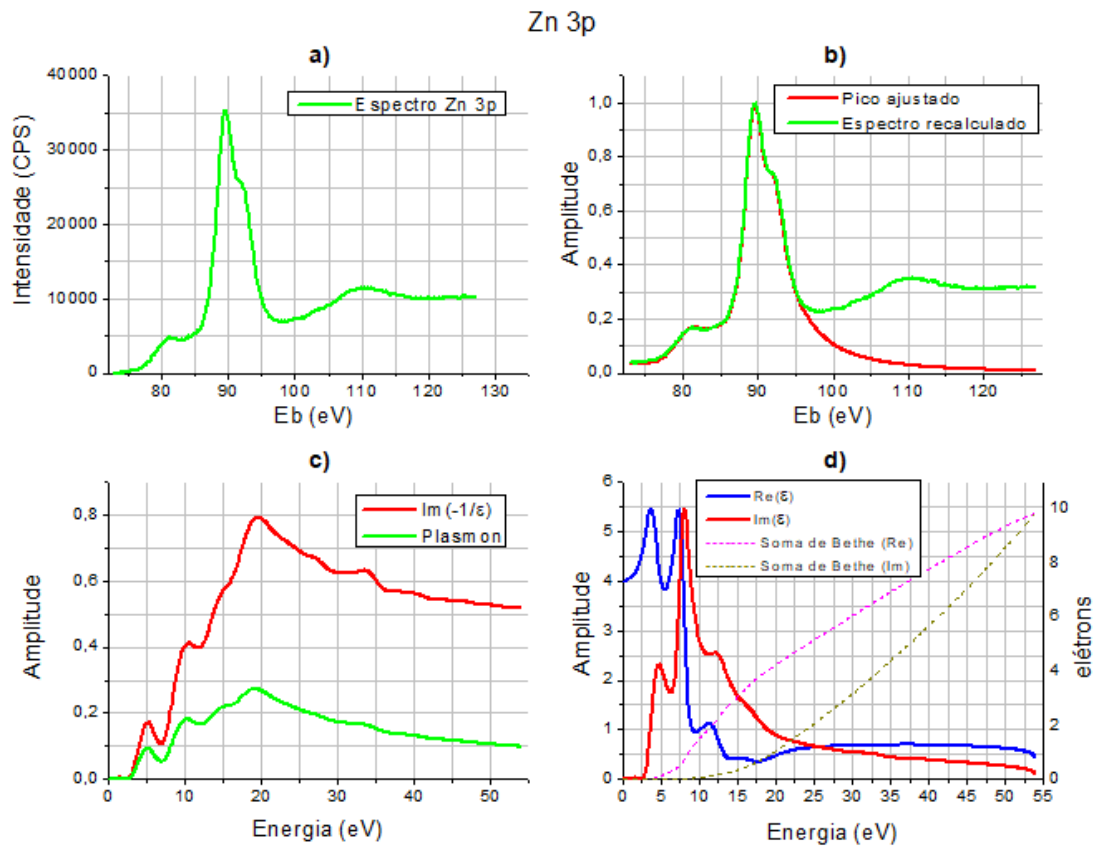


Figura 4.5 - Linha Zn 3d do espectro de ZnO, em a) está o singleto Zn 3d e a região de perda de energia, em b) o ajuste do pico através do algoritmo PEELS, em c) a parte imaginária inversa de épsilon (ϵ) recuperada da ELF e o sinal do plásmon e em d) as partes real e imaginária de ϵ e as somas de Bethe.

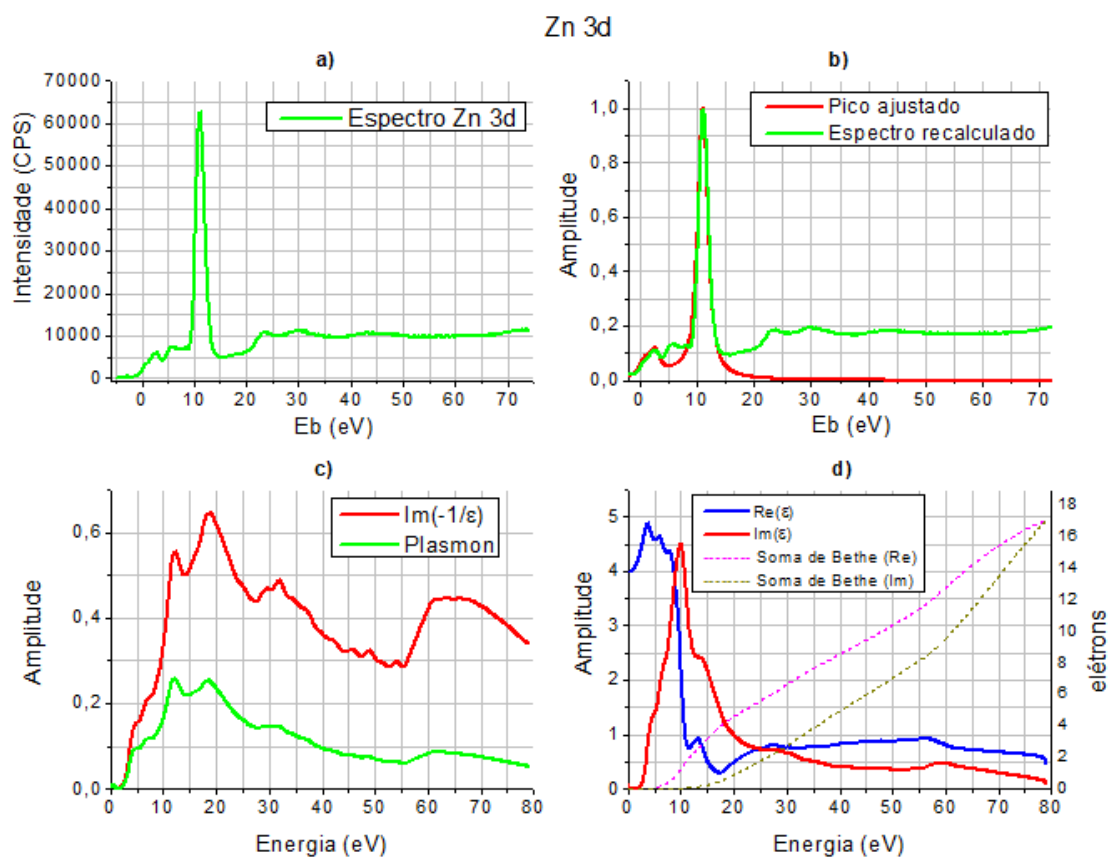
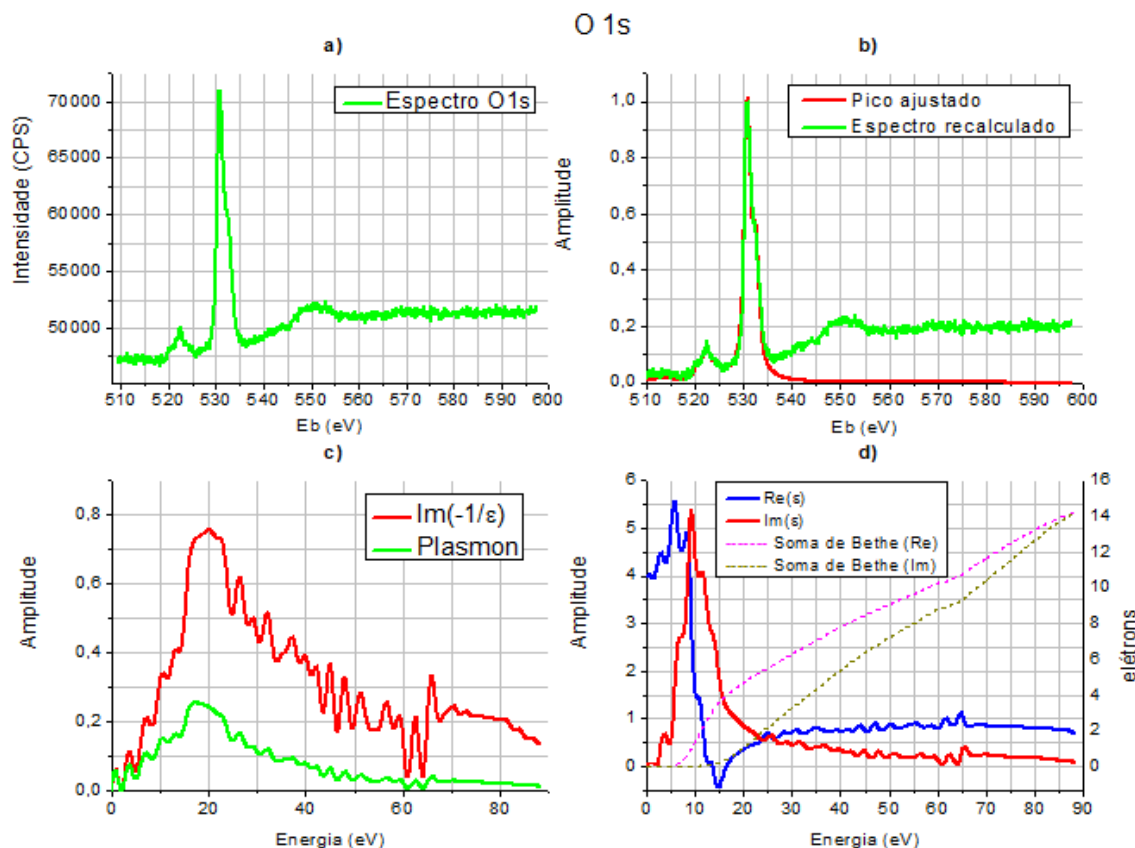


Figura 4.6 - Linha O 1s do espectro de ZnO, em a) está o pico O 1s e a região de perda de energia correspondente, em b) o ajuste do pico através do algoritmo PEELS, em c) a parte imaginária inversa de épsilon (ϵ) recuperada da ELF e o sinal do plásmon e em d) as partes real e imaginária de ϵ e as somas de Bethe.



Na Tabela (4.1) estão apresentados parâmetros para o cálculo das somas de Bethe. Nesta tabela estão apresentados os valores da massa molar do ZnO, densidade, densidade atômica e o número de elétron nos orbitais mais externos. Para o ZnO são esperados 18 elétrons na camada de valência, no entanto elétrons dos níveis $4s^2$ e $2s^2$ podem estar mais ligados.

Na Tabela (4.2) estão apresentados valores importantes extraídos das figuras anteriores, como a energia de ligação (E_b), a posição do pico do plásmon de primeira ordem (E_p), a posição do pico de maior amplitude da parte imaginária da função dielétrica (E_{max}) e o *bandgap* do material (E_g). Com esta tabela é possível comparar a concordância dos resultados para o dubleto (Zn 3p) e os singletos (Zn 3s e 3d) e o (O 1s), que apesar de ser um singlete tem características de dubleto devido à presença

de um segundo pico de menor amplitude, observado pelo deslocamento na posição do deste pico, resultante de um sinal vindo de outro tipo de ligação química.

Tabela 4.1 – Parâmetros para as somas de Bethe e estimativa do número de elétrons na camada de valência.

Massa molar – Densidade - N° de elétrons	
M_{Zn}	65,38 g/mol
M_O	16,00 g/mol
M_{ZnO}	81,38 g/mol
ρ_{ZnO}	5,6 g/cm ³
N_a	4,14.10 ²⁸ 1/m ³
[Zn]	[Ar].3d ¹⁰ .4s ²
[O]	[He].2s ² .2p ⁴

Tabela 4.2 – Energia de ligação da linha, posição do pico do plásmon, posição do pico da função dielétrica, energia de gap.

<i>Linha</i>	<i>E_b (eV)</i>	<i>E_p (eV)</i>	<i>E_{max} (eV)</i>	<i>E_g (eV)</i>
<i>Zn3s</i>	140,5	18,6	8,6	3,3
<i>Zn3p</i>	89,5	19	8,1	2,5
<i>Zn3d</i>	11,2	18,4	9,9	2,1
<i>O1s</i>	530,7	17,7	9,1	2,3

Na Tabela (4.3) estão indicados os valores dos parâmetros utilizados para buscar o melhor ajuste por meio do algoritmo. A descrição de cada um desses parâmetros está no Apêndice B deste trabalho. A principal função dessa tabela é mostrar e comparar se alguns parâmetros como as larguras e a separação dos dubletos são compatíveis com as observações das Figuras (4.3 a 4.6) e tornar acessível valores que possam auxiliar na reprodução dos ajustes.

As Figuras (4.7, 4.8 e 4.9) descrevem a parte imaginária da função dielétrica.

Tabela 4.3 – Parâmetros de entrada do algoritmo XPS-PEELS para ajuste do pico elástico.

Parâmetro	Valor – Zn 3s	Valor – Zn 3p	Valor – Zn 3d	Valor – O 1s
Fonte	Magnésio – não monocromático	Magnésio – não monocromático	Magnésio – não monocromático	Magnésio – não monocromático
Caso da DOS	N(E) constante com gap em E_f	N(E) constante com gap em E_f	N(E) constante com gap em E_f	N(E) constante com gap em E_f
Largura (eV) (Lorentziana)	1,085	0,86	0,61	0,37
Coeficiente de assimetria (eV)	0,1	0,25	0,013	0,04
Separação entre dubletos (eV)	0,0	2,85	0,0	1,75*
Intensidade do primeiro pico com relação ao segundo	1,0	0,671	1,0	0,69
Alargamento gaussiano (eV)	0,798	0,85	0,7	0,577
Ajuste da posição do pico (eV)	-0,016	0,01	-0,016	-0,06
Ajuste da amplitude do pico	9,9	13,6	7,04	8,8
Eliminação de ruído (Passa-baixo)	0,05	0,05	0,05	0,05
Nº do filtro modelador do espectro [1], [2], [3], [4], [5].	[4]	[4]	[4]	[4]
Parâmetros [A] e [B] de Hüfner	[0.66] e [0.11]	[0.66] e [0.11]	[0.66] e [0.11]	[0.66] e [0.11]

*Oxigênio 1s não é um dubleto. Dois picos singletos distintos de O 1s alteram a forma do pico elástico.

Na Figura (4.7) são comparadas as funções dielétricas obtidas com as linhas do zinco e do oxigênio. Na Figura (4.8), os resultados são comparados com cálculos teóricos de DFT através do método GW (*Green's Function Approach*, em inglês) com interação coulombiana W (Vasconcelos, 2019; Shishkin, Marsman, & Kresse, 2007) e experimentais EELS (Huang et al., 2011). Na Figura (4.9), a região de baixa energia (até 5 eV) é comparada com dados de elipsometria (Agocs et al., 2014) e (Bohórquez et al., 2022).

Figura 4.7 - Parte Imaginária da função dielétrica do ZnO para cada um dos subníveis analisados.

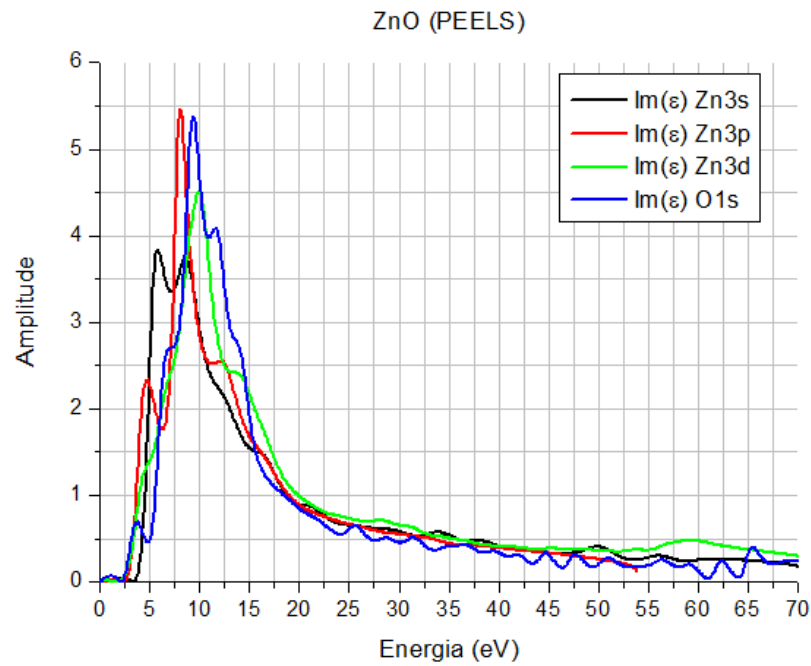


Figura 4.8 - Parte imaginária da função dielétrica do ZnO, comparação dos resultados PEELS com o resultado teórico em DFT e experimental EELS.

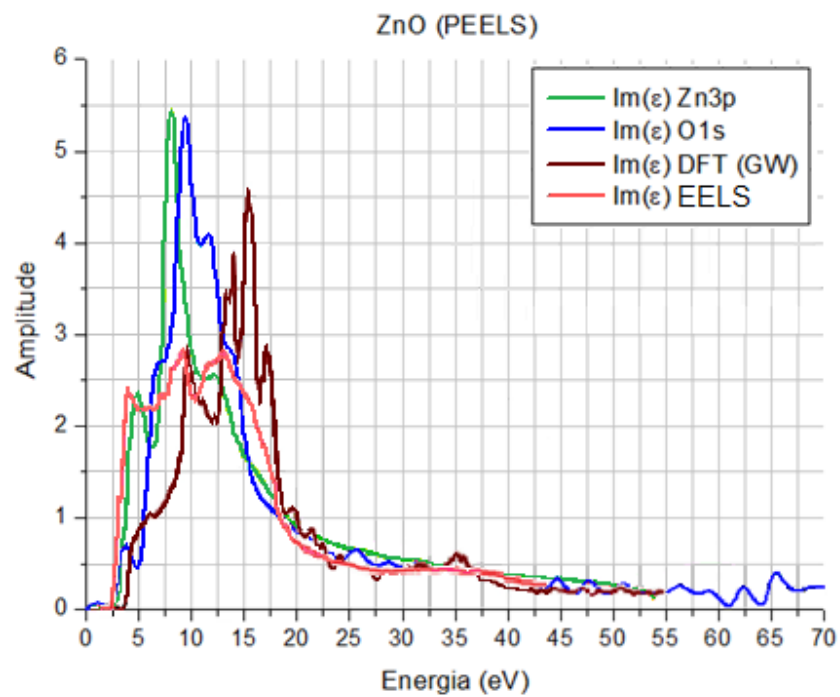
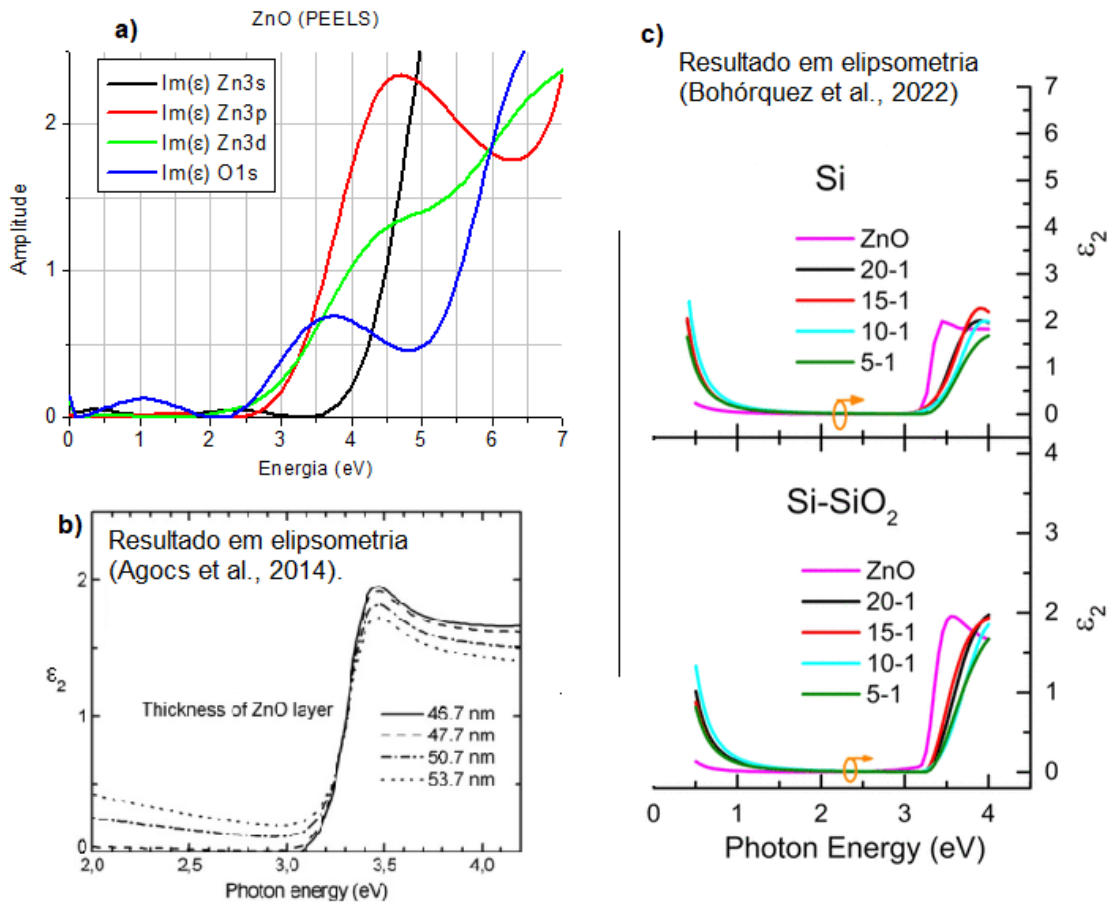


Figura 4.9 - Parte Imaginária da função dielétrica do ZnO, região ampliada da energia de gap, com menor gap em 2,0 eV e o maior em 3,3 eV. Em a) estão os resultados para PEELS, comparando-os com resultados de elipsometria em b) para diferentes espessuras de ZnO (Agocs et al., 2014) e c) para diferentes proporções de dopagem com Si e Si+SiO₂ (Bohórquez et al., 2022) (ambas as figuras das referências foram modificadas).



Discussão dos resultados: a função dielétrica a partir das linhas do zinco e oxigênio apresentam-se similares, com pequenas diferenças em suas amplitudes e larguras. Pequenos desvios de posição nos picos de maior amplitude da função dielétrica podem ser notados, variando de 8,1 a 9,9 eV. As linhas Zn 3p e O 1s apresentam mesma amplitude, *bandgap* e picos de excitação em regiões similares de energia, que coincidem com resultados para EELS, apesar deste ter amplitude menor

(ver Figura 4.8). Como dito anteriormente, Zn 3p é o pico com espectro de perda mais favorável à análise.

Na região do *bandgap*, os resultados apresentam gap entre 2,5 e 3,4 eV (ver tabela 4.2), coerente com resultados de elipsometria com boa resolução para baixas energias (Jellison & Boatner, 1998; Agocs et al., 2014 e Bohórquez et al., 2022) (ver Figura 4.9), condição também observada antes na Figura (4.8) nos resultados teóricos em DFT - método GW e experimentais em EELS (ver Figura 4.8). Os resultados também apresentam excitações em posições semelhantes entre as linhas, em torno dos valores de 3,8 eV (exceto para o Zn 3s), 9,3 e 13 eV, que segundo (Huang et al., 2011) estão relacionados com a ressonância eletrônica de superfície ou ondas eletromagnéticas coletivas de superfície (SEPs), entretanto, essa é uma contribuição que se tenta subtrair por meio de uma ELF teórica de Drude. As funções dielétricas experimentais (PEELS e EELS) apresentam amplitudes distintas do resultado teórico, mas as energias em que ocorre excitação são similares.

Quanto à função dielétrica obtida a partir do oxigênio e do zinco, o resultado para o oxigênio O 1s vem de um espectro que se apresenta como um dubleto, isto pode estar relacionado a um segundo pico do oxigênio que pode ter vindo de óxidos do substrato de silício (Thøgersen et al., 2013), já que a característica da distribuição dos cristais de NRs podem permitir um sinal vindo do substrato. Os dois picos O 1s coletados por XPS apresentam as posições 530,85 eV, típica do ZnO, e 532,64 eV, que para os óxidos de silício observados na plataforma La Surface (lasurface.com), a posição mais próxima encontrada é a da sílica (SiO₂), onde o oxigênio apresenta pico na posição 532 eV, além da ligação Si-O-Si, na posição 532,3 eV. Para a soma de Bethe o ZnO possui 18 elétrons em sua banda de valência, no entanto, 3d do zinco e 2s do oxigênio podem estar mais ligados, assim, até o mínimo de 6 elétrons devem participar de forma mais efetiva dos plásmons.

De acordo com as figuras e tabelas apresentadas, os resultados para função dielétrica do ZnO apresentam boa concordância entre o dubleto e os singletos do

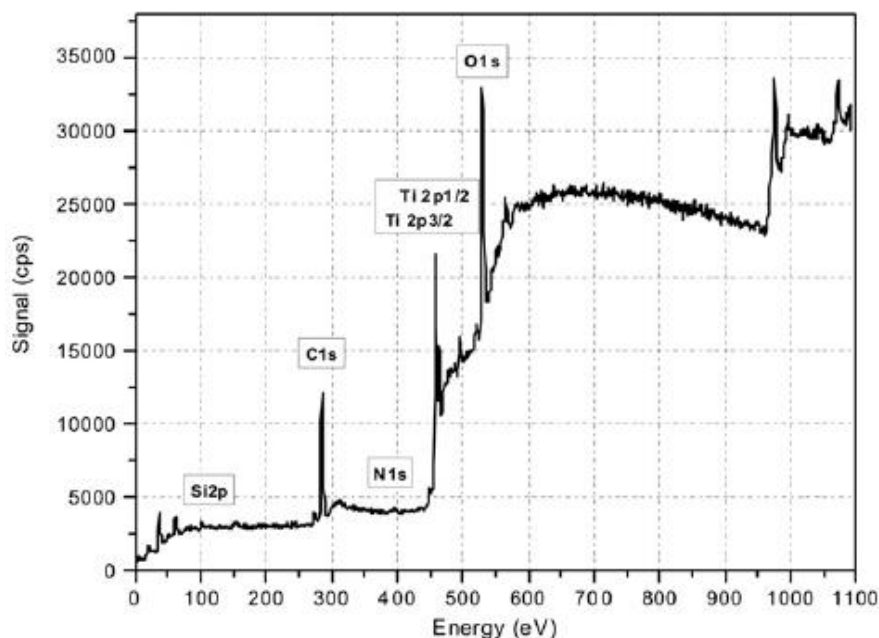
material como também com os resultados teóricos e experimentais da literatura comparados.

4.3.2 Função dielétrica para TiO_2

O dióxido de titânio é um semicondutor com *bandgap* largo, cerca de 3,2 eV (Dette et al., 2014), que pode ser reduzido para trabalhar na faixa do visível (faixa a qual possui maior irradiância na superfície terrestre) quando dopado com outros elementos, apresenta atividade fotocatalítica e propriedades autolimpantes, podendo ser utilizado para neutralizar poluentes (Mahlambi, 2015). Este semicondutor apresenta várias estruturas cristalinas sendo as mais comuns a anatase ($\alpha\text{-TiO}_2$) e a rutilo (r-TiO_2).

Preparação da amostra: a amostra de TiO_2 utilizada nesta abordagem foi fabricada com o intuito de observar suas características a partir da dopagem com nitrogênio ($\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$), visto que essa dopagem diminui a largura do seu *bandgap* e permite que este absorva da região do visível (David et al 2012). A amostra de $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$, com $x = 0,01$, foi depositada por pulverização catódica reativa com magnetron

Figura 4.10 – Espectro XPS do $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ (David et al., 2012).

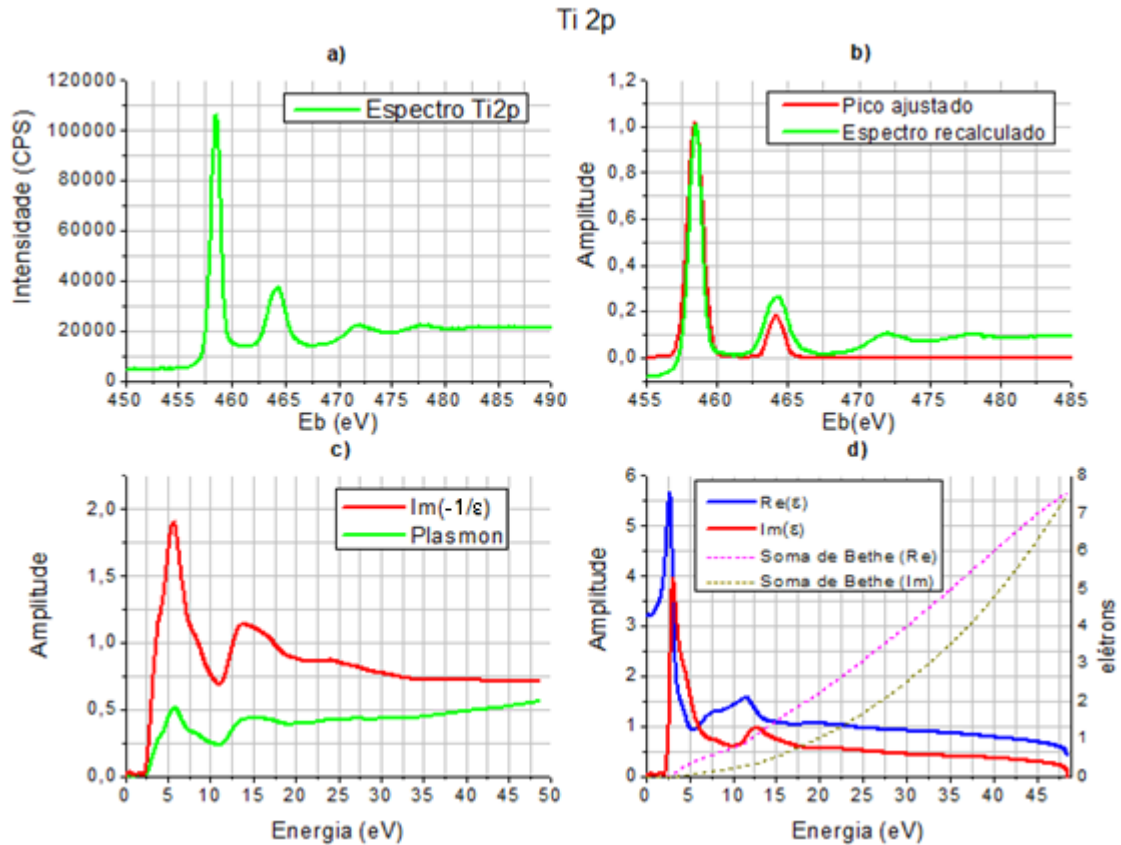


DC sobre substrato de vidro condutor de $\text{SnO}_2\text{:F}$ (dióxido de estanho dopado com flúor ou FTO – *Fluorine-doped Tin Oxide*, em inglês), a espessura é de $0,85 \pm 0,05 \mu\text{m}$ e a amostra não foi submetida a nenhum tratamento térmico posterior, potencialmente possuindo a estrutura cristalina anatase, mais estável à temperatura ambiente. Na caracterização com fotoacústica apresentou energia de gap em 2,31 e 2,67 que é próximo da faixa do UV-visível. Para mais informações sobre a preparação da amostra ver (David et al, 2012).

Especificações das medidas de XPS na amostra de TiO_2 : o aparelho XPS utilizado para obter o espectro de TiO_2 foi o Kratos Axis Ultra DLD, que utilizou como referência para os ajustes a linha C 1s em 285 eV do carbono. O feixe de raio-X aplicado foi o Al $K\alpha$ de 1486,6 eV monocromático. A resolução do espectro se deu com energia de passagem de 40 eV. Na Figura (4.10) acima é apresentado o espectro XPS do TiO_2 onde é notada a presença de nitrogênio e de silício, que pode ser resultado da lâmina de vidro majoritariamente composta de dióxido de silício, todavia essa lâmina é coberta por substrato de FTO, mas podem ocorrer ranhuras na superfície da lâmina durante o processo de manipulação que permitam a fotoemissão a partir do silício presente no vidro.

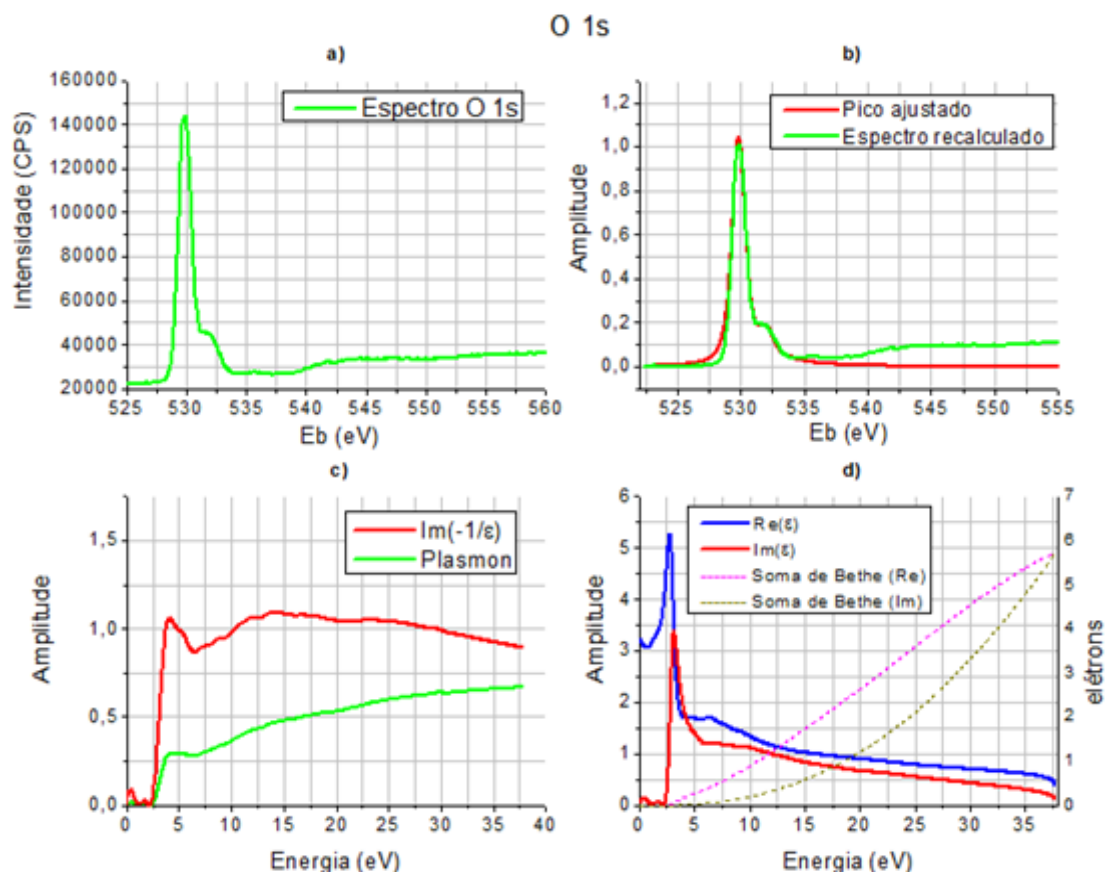
Nas Figuras (4.11) e (4.12) estão os resultados da PEELS para as linhas Ti 2p (dubleto $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$) e O 1s. Na Figura (4.11 a) é apresentado o espectro XPS da linha Ti 2p, onde mostra os dois picos do dubleto com amplitudes diferentes, seguido da região de perda de energia. Na Figura (4.11 b) está o ajuste (em vermelho) ao pico elástico do Ti 2p, uma característica desse dubleto é que seus picos apresentam larguras distintas um do outro. Para contornar isso um fator multiplicador sobre a largura do segundo pico foi adicionado, mas a largura é inversamente proporcional à altura. Essa dificuldade do ajuste em conjunto fez com que o ajuste do pico de maior amplitude se tornasse prioridade. Na Figura (4.11 c) Estão os plásmons e a função de perda de energia. Na Figura (4.11 d) Estão a função dielétrica a partir do Ti 2p e as somas de Bethe.

Figura 4.11 - Linha Ti 2p do espectro de TiO_2 , em a) está o dubleto Ti 2p e a região de perda de energia correspondente, em b) o ajuste do pico através do algoritmo PEELS, em c) a parte imaginária inversa de épsilon (ϵ) recuperada da ELF e o sinal do plásmon e em d) as partes real e imaginária de ϵ e as somas de Bethe.



Na Figura (4.12 a) é apresentado o espectro XPS da linha O 1s, que apesar de ser um singlete é possível notar a presença de um segundo pico de amplitude menor quase que totalmente sobreposto ao pico maior, essa condição será discutida mais adiante. Na Figura (4.12 b) está o ajuste ao pico elástico (em vermelho). Na Figura (4.12 c) estão os plásmons e a função de perda de energia, que por apresentar picos de baixa amplitude na região de perda, produz uma ELF com poucos detalhes ou picos pouco pronunciados a respeito da região. Na Figura (4.11 d) Estão a função dielétrica a partir da linha O 1s e as somas de Bethe.

Figura 4.12 - Linha O 1s do espectro de TiO₂, em a) está o pico O 1s e a região de perda de energia correspondente, em b) o ajuste do pico através do algoritmo PEELS, em c) a parte imaginária inversa de épsilon (ϵ) recuperada da ELF e o sinal do plásmon e em d) as partes real e imaginária de ϵ e as somas de Bethe.



Na Tabela 4.4 estão apresentados os parâmetros para o cálculo das somas de Bethe, de acordo com os orbitais mais externos, estima-se que 16 elétrons possam compor da camada de valência. Na Tabela 4.5. estão pontos importantes extraídos das Figuras (4.11 e 4.12), nesta tabela é possível ver a concordância entre o dubleto e singleto na posição dos picos de maior amplitude da função dielétrica e da energia de gap.

Tabela 4.4 - Parâmetros para as somas de Bethe e estimativa do número de elétrons na camada de valência.

Massa molar – Densidade – N° de elétrons	
M_{Ti}	47,867 g/mol
M_O	16,00 g/mol
M_{TiO_2}	79,867 g/mol
ρ_{TiO_2}	4,23 g/cm ³
N_a	$3,19 \cdot 10^{28}$ 1/m ³
[Ti]	[Ar].3d ² .4s ²
[O]	[He].2s ² .2p ⁴

Tabela 4.5 - Energia de ligação da linha, posição do pico do plásmon, posição do pico da função dielétrica, energia de gap.

<i>Linha</i>	<i>E_b (eV)</i>	<i>E_p (eV)</i>	<i>E_{max} (eV)</i>	<i>E_g (eV)</i>
<i>Ti2p</i>	458,6/464,3	5,7	3,3	2,4
<i>O1s</i>	529,9/531,6	4,9	3,2	2,4

Na Tabela 4.6 estão indicados os valores dos parâmetros utilizados para buscar o melhor ajuste por meio do algoritmo. A descrição de cada um desses parâmetros está no Apêndice B deste trabalho. Nesta tabela pode-se observar que valores diferentes foram utilizados para calcular a largura dos picos do duplete Ti 2p.

Tabela 4.6 - Parâmetros de entrada do algoritmo PEELS para ajuste do pico elástico.

Parâmetro	Valor – Ti 2p	Valor – O 1s
Fonte	Alumínio – monocromática	Alumínio – monocromática
Caso da DOS	Doniach Sunjic	N(E) triangular com máximo em E_f
Largura 1º e 2º pico (eV) (Lorentziana)	0,1/0,4	0,2226
Coeficiente de assimetria (eV)	0,0	0,222
Separação entre dubletos (eV)	5,72	2,257
Intensidade do primeiro pico com relação ao segundo	0,63	0,907
Alargamento gaussiano (eV)	0,74	0,452
Ajuste da posição do pico (eV)	-0,02	0,005
Ajuste da amplitude do pico	9,79	14,1
Elimina. de ruído (Passa-baixo)	0,045	0,06
Nº do filtro modelador do espectro [1], [2], [3], [4], [5].	[4]	[4]
Parâmetros [A] e [B] de Hufner	[0.66] e [0.11]	[0.66] e [0.11]

Na Figura (4.13) os resultados da PEELS são comparados com resultados teóricos em DFT (GGA-PBE) (Cai & Liu, 2020), que utiliza cálculos a primeiros princípios para verificar as propriedades ópticas do material quando submetido a diferentes valores da pressão hidrostática. (Arai et al. 2002), DFT (GGA-PW91) que compara sua função dielétrica em primeiros princípios com outros materiais que possuem titânio na composição focando principalmente nas linhas de O 1s e Ti 2s de espectros experimentais de EELS e XPS e (Liberti et al., 2016), que obtém a função dielétrica de amostras de TiO_2 do tipo anatase com soluções experimentais em EELS (Liberti et al., 2016). Na Figura (4.14), para região de até 5 eV, compara-se os

resultados com dados de amostras de TiO_2 anatase obtidos por elipsometria de (Jellison et al., 2003).

Figura 4.13 – Parte imaginária das funções dielétricas do TiO_2 a partir das linhas Ti 2p e O 1s utilizando a PEELS, comparada com resultados teóricos em DFT (GGA/PBE-PW91) (Cai & Liu, 2020; Arai et al. 2002) e em EELS (Liberti et al., 2016), figuras modificadas.

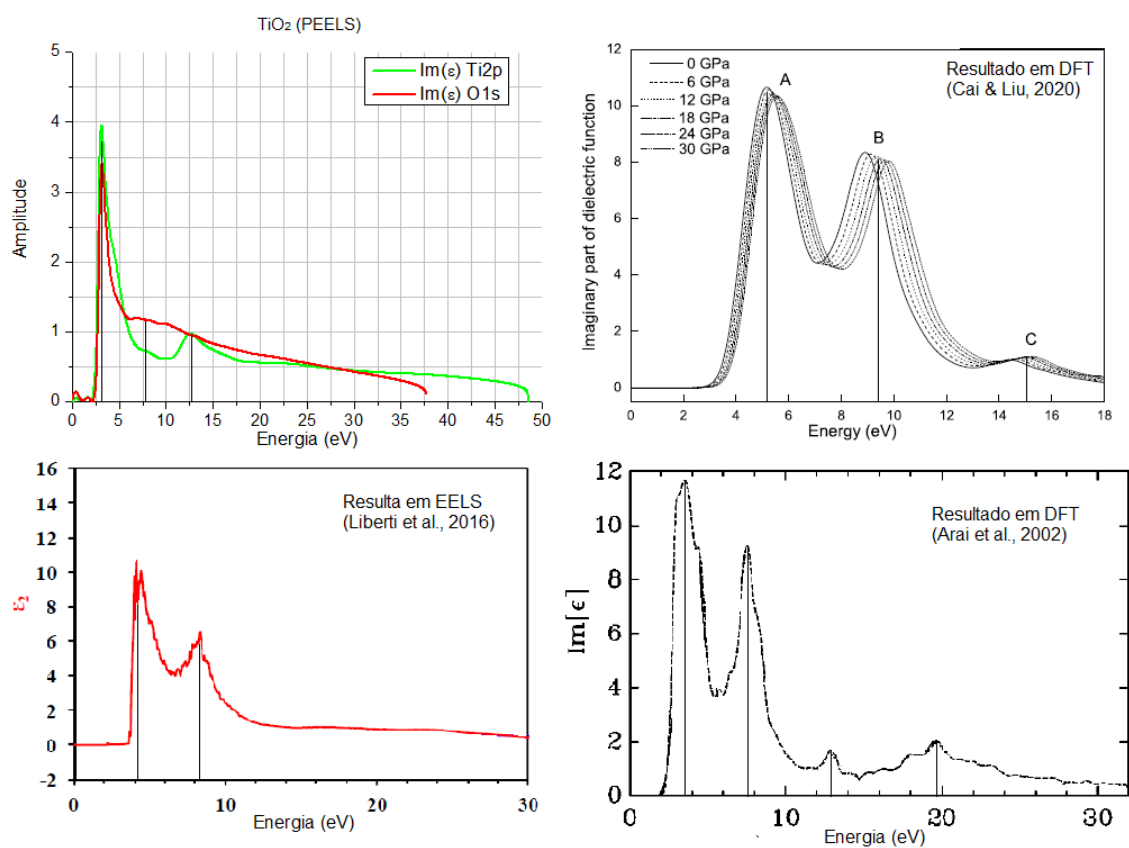
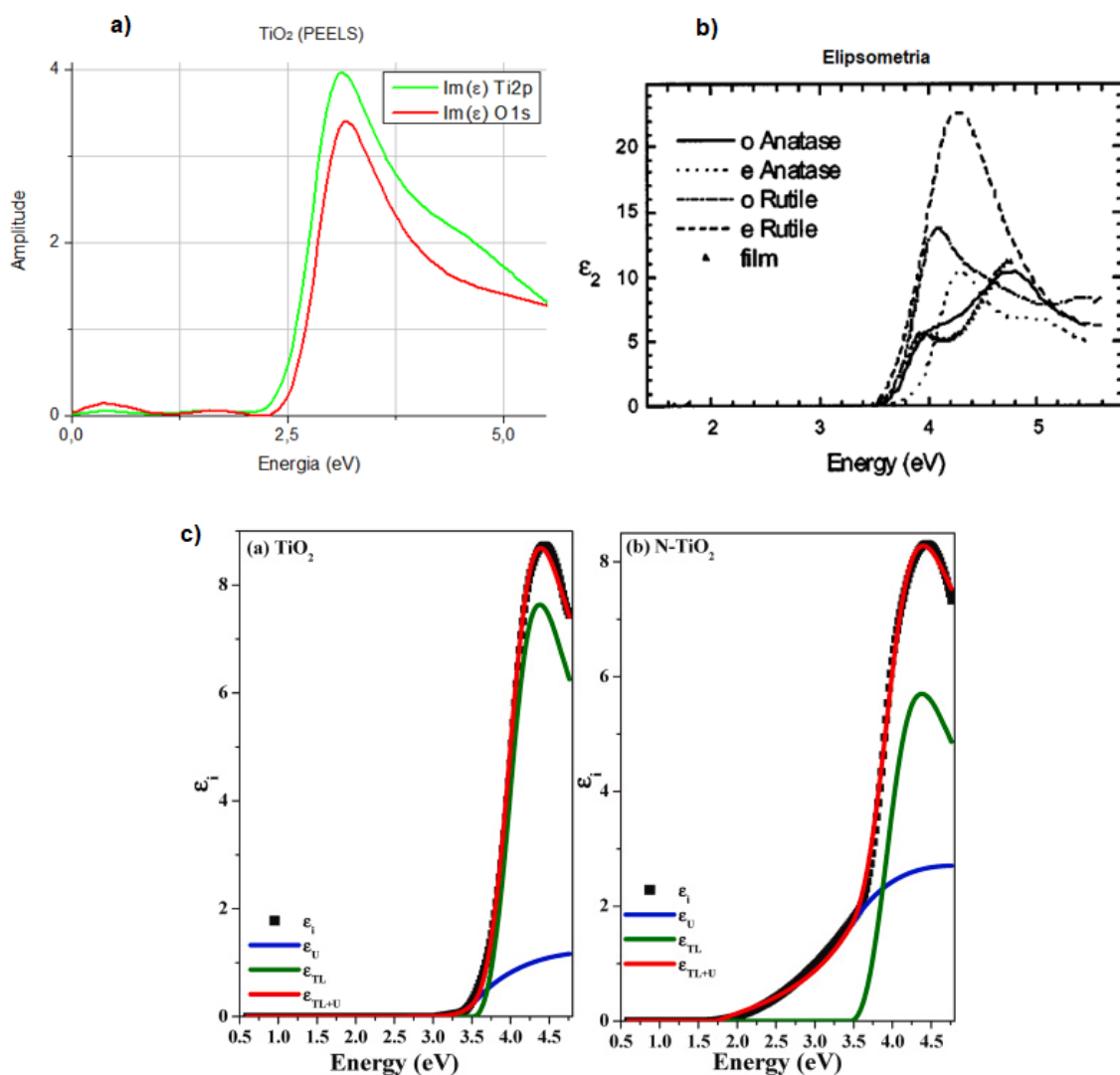


Figura 4.14 - Parte Imaginária da função dielétrica do TiO_2 , em a) temos a região de baixa energia ampliada da PEELS, com gap em 2,5 eV, comparada com os resultados de elipsometria do TiO_2 : em b) com gap de 3,5 eV ocorrendo para diferentes estruturas cristalinas e índices de refração ordinários e extraordinários ('o', 'e') (Jellison et al., 2003) (figura modificada) e em c) com o gap em 2,0 eV após a dopagem do $\text{TiO}_2\text{-N}$ (Bouzourâa et al., 2022), comparando com diferentes modelos, Urbach e Tauc-Lorentz.



Discussão dos resultados: o pico do oxigênio (um singlete) apresenta dois picos característicos de O 1s que estão em 530 eV e 531,5 eV, o que aponta para

existência de dois tipos de ligações distintas. O pico O 1s em 530 eV atribui-se ao oxigênio na rede cristalina do TiO₂. Já o pico em 531,5 eV pode estar relacionado com a ligação TiNO (Kieckow, 2006). O pico de 531,5 eV do oxigênio ocorre na presença de nitrogênio em ligações químicas, o que nesta amostra é possível devido à dopagem com nitrogênio. As funções dielétricas a partir do Ti 2p e O 1s são similares, ambas possuem *bandgap* próximos a 2,5 eV.

Para o Ti 2p, seu dubleto $2p_{1/2}$ e $2p_{3/2}$ apresenta picos com larguras distintas, apresentados na Tabela (4.6). Essa diferença na largura dos picos é acentuada com relação aos outros dubletos estudados neste trabalho, exigindo uma mudança no algoritmo para levar em conta a largura dos picos de forma independente e melhorar o ajuste ao pico elástico, Figura (4.11 b). A diferença de largura nos picos dubleto está associada a fatores físicos e químicos, relacionados a estrutura eletrônica e à interação com o meio, como por exemplo, as interações spin-órbita onde cada componente do dubleto pode ter sua largura afetada pelo estado químico do titânio e suas interações com o ambiente, ou o tipo de ligação química, e o estado de oxidação, já que a interação com o oxigênio altera a energia de ligação (Groot, 2005). O tempo de relaxação do spin reflete o tempo de vida dos estados excitados, o que provoca diferença na largura dos picos, e novamente oxidação e diferentes composições químicas na amostra provocam relaxações distintas (Hüfner, 2003). Além disso, defeitos na rede cristalina, desordem estrutural, também podem causar distribuições na energia de ligação que desencadeiam as condições anteriormente citadas (Kubala-Kukus et al. 2018).

Na Figura (4.13) quando os resultados da PEELS são comparados com os resultados teóricos e experimentais, os resultados da PEELS apresentam seu pico de maior amplitude em torno de 3,0 eV, enquanto vemos resultados em torno de 3,8 eV (Arai et al., 2002) DFT/GGA-PW91, 4,1 eV (Liberti et al., 2016) EELS e 5,2 eV (Cai & Liu, 2020) DFT/GGA-PBE. Vê-se um comportamento similar nos valores dos demais picos visíveis nas funções dielétricas. Isso pode estar associado a dopagem da nossa amostra, no artigo em que a teoria de DFT com um funcional híbrido, é feita essa

dopagem de maneira intensa, trocando 1 em cada 6 Oxigênios por Nitrogênio, sendo observado o deslocamento desse pico para baixas energias, além de uma diminuição do *bandgap* (Balesa et al., 2021).

Na Figura (4.14), para região de baixa energia, compara-se os resultados da PEELS com resultados em elipsometria. No caso do TiO_2 puro vemos o *bandgap* em torno de 3,5 eV em (Jellison et al., 2003; Bouzourâa et al., 2022), após a dopagem com nitrogênio, a redução ocorre, e a função dielétrica apresenta *bandgap* em torno de 2,0 a 2,5 eV (Bouzourâa et al., 2022), este comportamento é o que se observa na amostra analisada com a PEELS, onde seu *bandgap* está próximo a 2,5 eV.

4.3.3 Função dielétrica para CuInSe_2 (CIS)

O disseleneto de Índio e cobre (CIS) está entre os mais importantes e promissores materiais utilizados na fabricação de células fotovoltaicas, pois possui coeficiente de absorção de radiação solar elevado (Da Silva, 2010; Ribeiro et al., 2021). O CIS é um material policristalino, estável, sem degradação por incidência de luz, resistente ao calor e à umidade, com *bandgap* óptico variando de 0,95 a 1,2 eV (Shah, 1999; Kang, 2006; Kodigala 2010).

Preparação da amostra: as linhas do dubleto de In 3d que serão abordados aqui advêm do espectro de duas amostras distintas. Essas duas amostras, ambas desenvolvidas por membros do grupo GEDES-UFBA, foram produzidas com o intuito de obter CIS de baixo custo para aplicações em células fotovoltaicas. A primeira amostra (amostra 01) é resultado do trabalho de tese de Marcus Vinicius Santos da Silva (IF-UFBA 2010) e a segunda amostra (amostra 02) faz parte do trabalho de tese de Yuri Hamayano L. Ribeiro (IF-UFBA 2018).

O método de eletrodeposição foi utilizado na preparação de ambas as amostras, por ser um método barato comparado aos métodos como epitaxia por feixe molecular (Tiwari, 1994; Niki, 1996) e o método de evaporação por vácuo (Massé, 1995; Bechiri, 2002). A eletrodeposição de filmes finos a partir de soluções (Kemmel, 2000; Bouabid, 2005) se mostra com menor custo, menor gasto de energia e menor

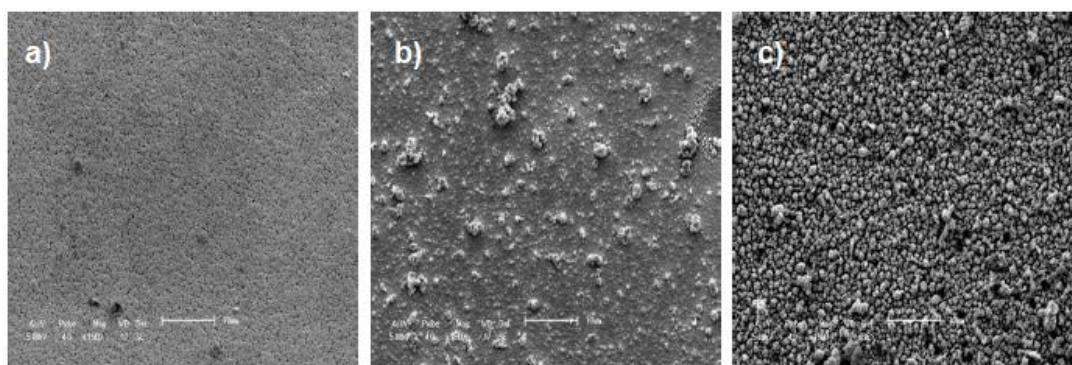
quantidade de material, obtendo ainda uma área superficial expressiva ocupada pelo material.

A amostra 01 ocorre através do processo de eletrodeposição do CIS num substrato condutor (dióxido de estanho dopado com flúor $\text{SnO}_2\text{:F}$) e o recozimento da amostra, que vai promover o rearranjo de sua estrutura atômica, inicialmente amorfa.

A eletrodeposição do CIS ocorreu sobre um eletrodo a partir da aplicação de uma ddp de $-0,55 \text{ V}$ vs Ag/AgCl num recipiente contendo solução aquosa de $\text{pH } 3,0 \pm 0,2$ à temperatura ambiente preparada a partir da dissolução de compostos. Após a eletrodeposição, o efeito de cristalização da amostra é melhorado a partir do recozimento dentro do aparelho XPS, numa câmara de preparação apropriada, aquecida a 430°C por uma hora e em alto vácuo (10^{-8} mbar). Na Figura (4.15) é apresentada a morfologia das amostras obtida através do MEV, a análise PEELS foi realizada sobre o espectro da amostra na Figura (4.15-c) por apresentar menor ruído.

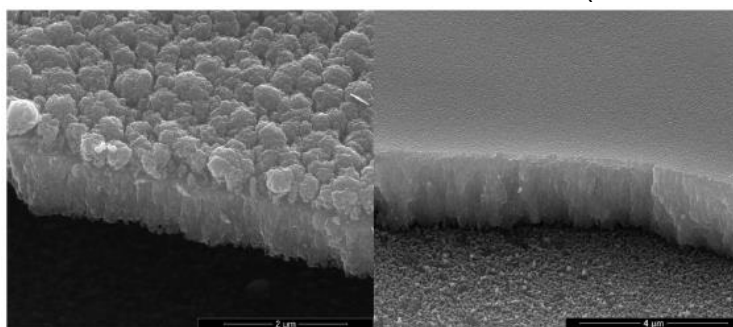
Já a amostra 02, a sua produção ocorreu por meio da eletrodeposição, utilizando um potenciostato Autolab PGSTAT-302N. Em células eletroquímicas padrão foram postos três eletrodos: o primeiro eletrodo de referência foi de prata em solução de cloreto de prata (Ag/AgCl), um contra-eletrodo auxiliar de platina, e um

Figura 4.15 – As imagens das amostras foram feitas através de MEV DSM 960 Zeiss (CETENE), cada uma das amostras apresenta diferentes densidades de corrente, sendo a) 2 A/m^2 , b) 3 A/m^2 e c) 6 A/m^2 (Da Silva et al., 2010).



eletrodo de trabalho de carbono vítreo com óxido (óxido de estanho dopado com flúor, FTO) e molibdênio. A solução dos compostos foi mantida com pH 3,0. Após a deposição, foi realizado um tratamento térmico para melhorar o aspecto cristalino da amostra 02. Utilizou-se um forno horizontal de calcinação onde as amostras foram encapsuladas em um reator de quartzo e submetidas a uma temperatura de 300°C durante 30 minutos com atmosfera controlada de N_2 com fluxo de 25 mL/min. A Figura (4.16) obtida através de MEV mostra a morfologia da amostra de CIS sobre FTO.

Figura 4.16 – Imagem obtida por MEV (JEOL JEM 2800) para o CIS depositado sobre FTO, amostra 02 recozida a 300 °C (Ribeiro et al., 2021).

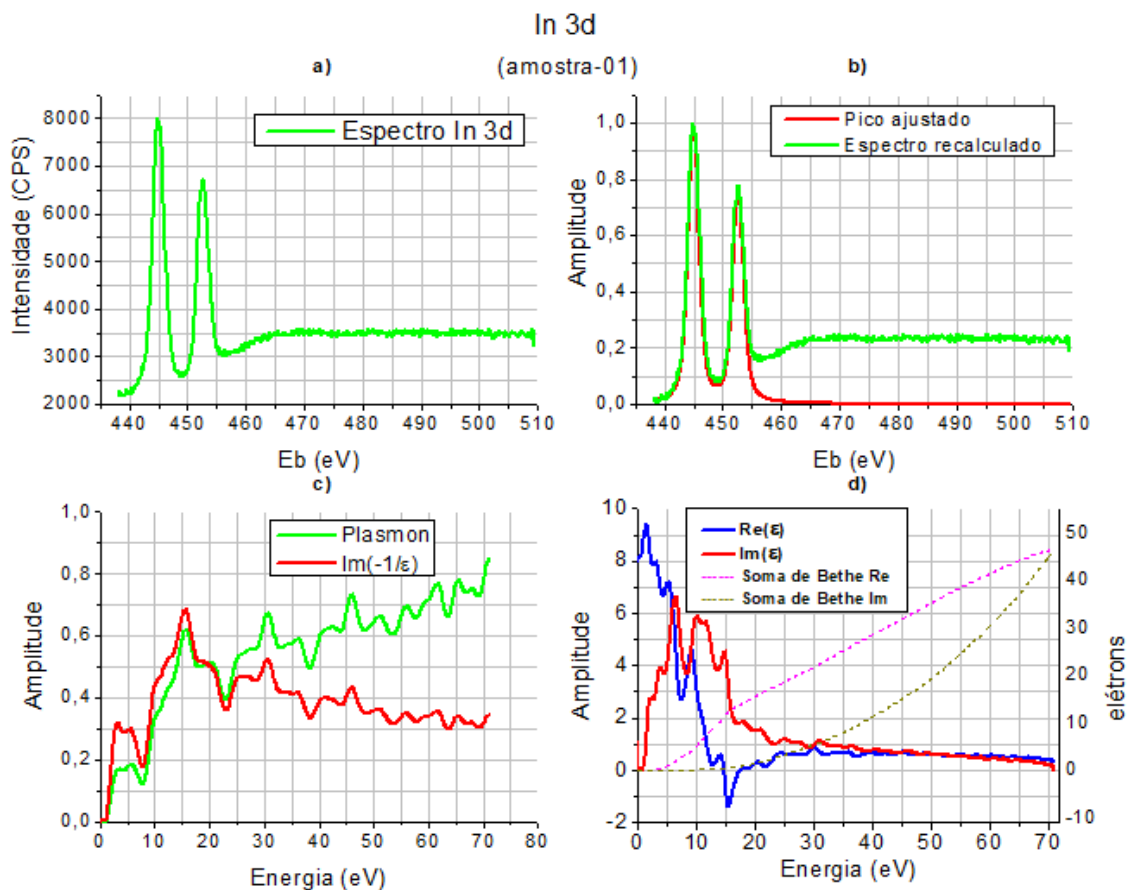


Especificações das medidas de XPS nas amostras de CIS: na amostra 01 o aparelho XPS utilizado foi o SPECS (Escalab VG MKII) e a fonte para obtenção do espectro foi $Mg K\alpha$ 1253,6 eV não-monocromatizada. Para amostra 02 o aparelho foi o Kratos Axis Ultra DLD, com feixe de raio-X $Al K\alpha$ de 1486,6 eV monocromático.

Nas Figuras (4.17) e (4.18) estão apresentados os resultados obtidos através do algoritmo XPS-PEELS para o duplete $In 3d$ das amostras 01 e 02 de CIS. Nas Figuras (4.17 a e 4.18 a) vê-se os espectros da linha $In 3d$ com os dubletos bem pronunciados e a região perda de energia com variações bem sutis de amplitude, o espectro 01 apresenta um pouco de ruído, principalmente na região de perda, em comparação ao espectro 02. Nas Figuras (4.17 b e 4.18 b) estão os ajustes obtidos para os dubletos, ambas as figuras apresentam um bom ajuste, mas houve certa dificuldade para o vale entre os picos do duplete da amostra 02. Nas Figuras (4.17 c e 4.18 c) estão os plásmons e as funções de perda de energias, com destaque para

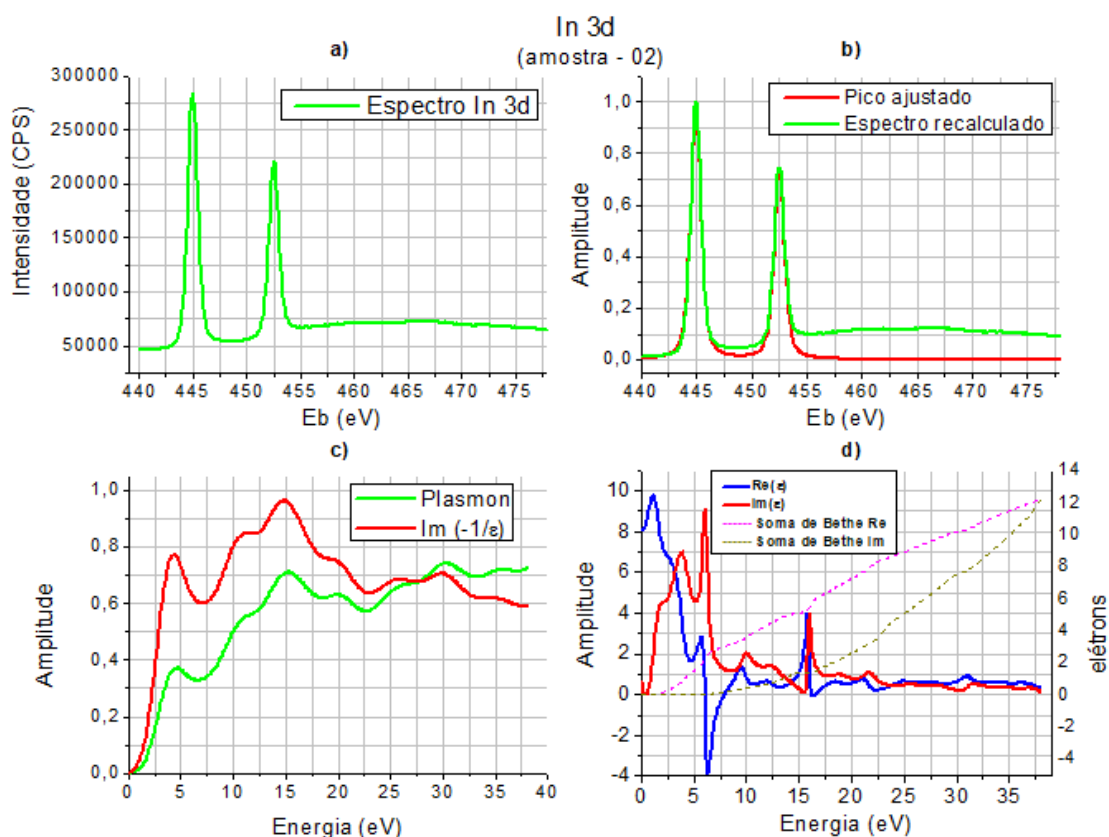
(4.18 c), onde os plásmons de primeira, segunda e terceira ordem estão mais bem definidos, com uma distância de cerca de 15 eV entre os picos, já os plásmons da (4.17 c) parecem carregar, apesar dos filtros, componentes periódicas da transformada de Fourier. Nas Figuras (4.17 d e 4.18 d) estão as funções dielétricas e as somas de Bethe. No caso das somas de Bethe, são esperados 56 elétrons participando da camada de valência. Mas como é possível notar na figura da amostra 02, este valor está distante. No entanto, a largura da banda de energia da função

Figura 4.17 - Linha In 3d do espectro de CIS da amostra-01, em a) está o dubleto In 3d e a região de perda de energia correspondente, em b) o ajuste do pico através do algoritmo PEELS, em c) a parte imaginária inversa de épsilon (ϵ) recuperada da ELF e o sinal do plásmon e em d) as partes real e imaginária de ϵ e as somas de Bethe.



dielétrica da amostra 02 (35 eV) é metade da largura da amostra 01 (70 eV), sendo a soma de Bethe- $\text{Im}(\epsilon)$ na altura dos 35 eV da amostra 01 compatível com o número de elétrons observados para amostra 02 (próximo de 10 elétrons), o que indica que quanto maior a largura de energia em que a função dielétrica é desenvolvida, maior será o número de elétrons observados participando das excitações na camada de valência.

Figura 4.18 - Linha In 3d do espectro de CIS da amostra-02, em a) está o dubleto In 3d e a região de perda de energia correspondente, em b) o ajuste do pico através do algoritmo PEELS, em c) a parte imaginária inversa de épsilon (ϵ) recuperada da ELF e o sinal do plásmom e em d) as partes real e imaginária de ϵ e as somas de Bethe.



Na Tabela 4.7 estão apresentados alguns parâmetros para o cálculo das somas de Bethe, de acordo com a tabela, baseando-se nos orbitais mais externos, estima-se

que 56 elétrons podem compor a banda de valência. Na Tabela 4.8 está a energia de ligação das linhas dos dubletos, posição do pico do plásmon, posição do pico de maior amplitude da função dielétrica e energia de gap. Comparando as duas amostras, as posições desses picos e do gap estão em boa concordância.

Tabela 4.7 – Parâmetros utilizados no cálculo das Somas de Bethe para estimativa do número de elétrons na camada de valência.

Massa molar – Densidade - N° de elétrons	
M_{Cu}	63,546 g/mol
M_{In}	114,82 g/mol
M_{Se}	78,971 g/mol
M_{CIS}	336,308 g/mol
ρ_{CIS}	5,77 g/cm ³
N_a	1,03.10 ²⁸ m ⁻³
[Cu]	[Ar].3d ¹⁰ .4s ¹
[In]	[Kr].4d ¹⁰ .5s ² .5p ¹
[Se]	[Ar].3d ¹⁰ .4s ² .4p ⁴

Tabela 4.8 - Energia de ligação da linha In 3d, posição do pico do plásmon, posição do pico da função dielétrica, energia de gap.

Linha	E_b (eV)	E_p (eV)	E_{max} (eV)	E_g (eV)
In3d 01	445/452,5	15,5	6,0	1,0
In3d 02	445/452,5	15,0	6,3	0,7

Na Tabela 4.9 estão indicados os valores dos parâmetros utilizados para buscar o melhor ajuste por meio do algoritmo XPS-PEELS. Através desses parâmetros alcançamos o ajuste apresentado na Figura (4.17 b) (amostra 01) e Figura (4.18 b) (amostra 02).

Tabela 4.9 - Parâmetros de entrada do algoritmo PEELS para ajuste do pico elástico.

Parâmetro	Valor - Marcus	Valor - Yuri
Fonte	Magnésio – monocromática	Alumínio – monocromática
Caso da DOS	(7) N(E) cte. com gap em E_f	(7) N(E) cte. com gap em E_f
Largura (eV) (Lorentziana)	0,28	0,23
Coeficiente de assimetria (eV)	0,05	0,0
Separação entre dubletos (eV)	7,615	7,557
Intensidade do primeiro pico com relação ao segundo	0,546	0,558
Alargamento gaussiano (eV)	1,3	1,6
Ajuste da posição do pico (eV)	-0,1	0,02
Ajuste da amplitude do pico	8,5	9,85
Eliminação de ruído (Passa-baixo)	0,07	0,05
Nº do filtro modelador do espectro [1], [2], [3], [4], [5].	[4]	[4]
Parâmetros [A] e [B] de Hufner	[0,66] e [0,11]	[0,66] e [0,11]
Supressão de valores negativos	sim	sim

Na Figura (4.19) compara-se os resultados das amostras 01 e 02 com resultados teóricos de Clas Persson, que utiliza cálculos a primeiros princípios e o método GW para melhorar os resultados na região do *bandgap* (H. Zhao & C. Persson, 2011) (Persson, 2008). É possível observar na Figura (4.19) que os principais picos de absorção estão em torno de 3,5 eV e 6,5 eV para PEELS e método GW, após esse intervalo o comportamento das funções começam a se diferenciar. Na Figura (4.20) compara-se os resultados da PEELS com resultados experimentais por elipsometria de (Begou et al., 2011), que analisa como a função dielétrica responde à temperatura,

(Sapkota et al., 2018), que avalia a resposta à quantidade de cobre na amostra e (Sapkota et al., 2020), que analisa um processo de deposição de CIS em dois estágios térmicos, ambos aplicados às células solares *tandem* (que são células formadas com semicondutores de diferentes *bandgaps*).

Figura 4.19 – Comparação entre as partes imaginárias das amostras-01 e amostra-02, com o método GW (H. Zhao & C. Persson, 2011).

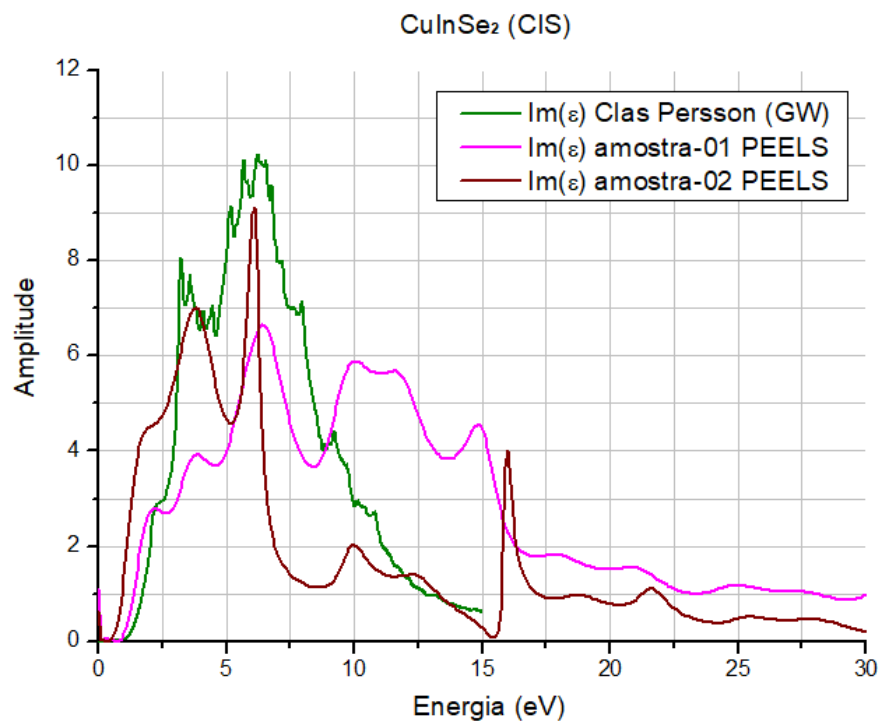
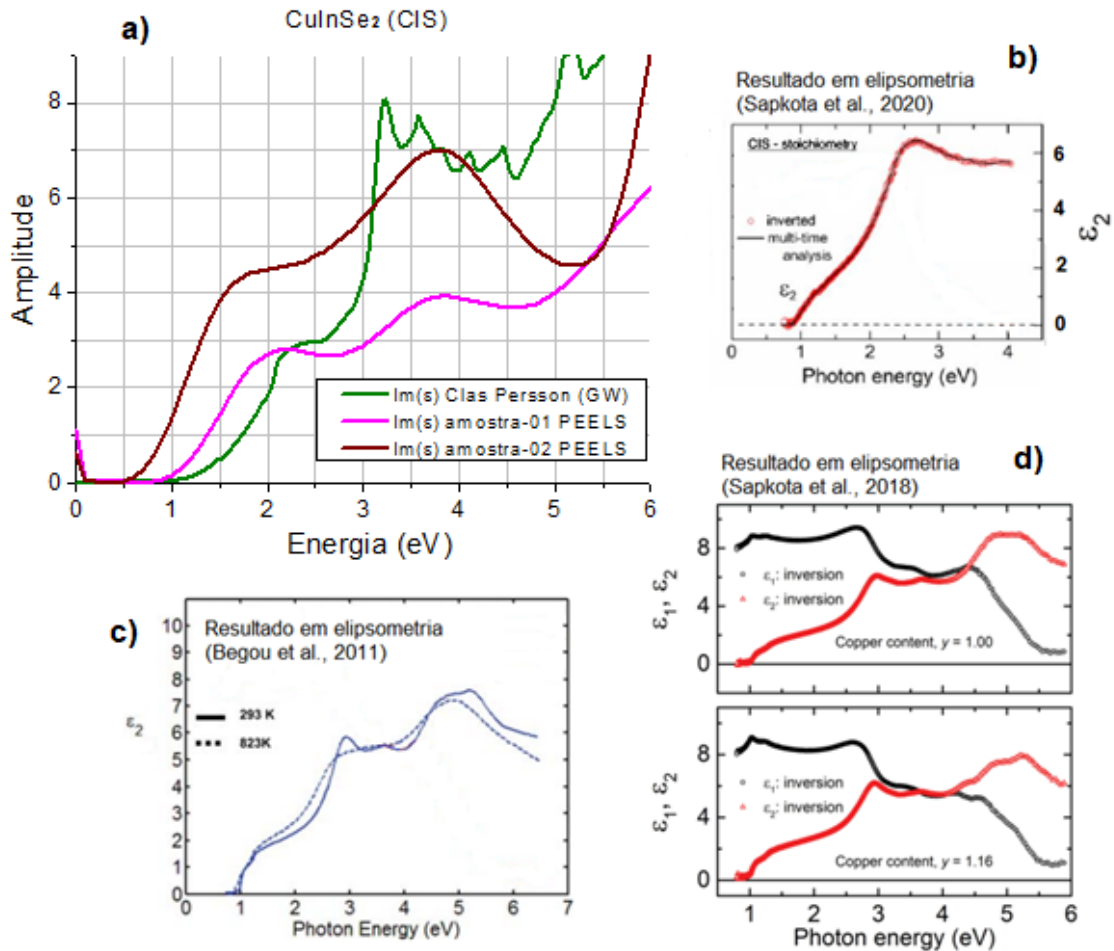


Figura 4.20 – Região de baixa energia, a) análise PEELS e DFT-GW expandida, mostrando o *bandgap* de cada uma das análises destacadas na legenda e comparando com resultados de elipsometria: b) (Sapkota et al., 2020), c) (Begou et al., 2011) e d) (Sapkota et al., 2018), figuras modificadas.



Discussão dos resultados: para as amostras de CIS o espectro de fotoemissão do In 3d é um dubleto com duas linhas características que estão em 445 eV e 452,5 eV para ambas as amostras. A função dielétrica PEELS das amostras 01 e 02 apresentam larguras distintas, sendo mais larga a amostra 01, enquanto a amostra 02 tem um caimento abrupto após 7 eV. Isso pode estar relacionado ao processo de cristalização das amostras, já que ambas foram fabricadas em processos semelhantes de eletrodeposição, mas as temperaturas, tempo e local de recozimento

foram distintos. Essa condição abre questões sobre a dependência da função dielétrica ao processo de fabricação dos materiais e como o processo de caracterização depende de uma técnica prática, que facilite a obtenção de dados sobre os materiais fabricados para comparação. Isto mostra a importância de um melhor desenvolvimento da técnica PEELS.

Para a amostra 01 o *bandgap* obtido é de 1,0 eV, como observado na literatura, seu espectro foi obtido a partir da amostra apresentada na Figura (4.15 c), cujo espectro mostrou-se com menor ruído, e para amostra 02 o *bandgap* obtido foi de 0,7 eV. Na Figura (4.20) a região de baixa energia dos resultados da PEELS está ampliada, permitindo uma melhor análise do *bandgap* das amostras em comparação aos métodos GW e elipsometria. Todos os resultados comparados apresentam gap próximo de 1,0 eV. Nessa região de baixa energia também é possível observar um pico mais pronunciado próximo a 3,0 eV para os resultados em elipsometria e método GW, e próximo de 4,0 eV em PEELS. Este deslocamento do pico em PEELS com relação às outras técnicas pode estar associado ao comprimento de onda da luz incidente e a dispersão dielétrica em metais (Libardi, 2005), já que na elipsometria a luz incidente atinge a faixa de comprimento do ultravioleta, contudo no método GW o parâmetro de perturbação para resposta óptica não é informado (Persson et al., 1999; Persson, 2008), o que ajudaria a apontar essa correlação.

4.3.4 Função dielétrica para InN

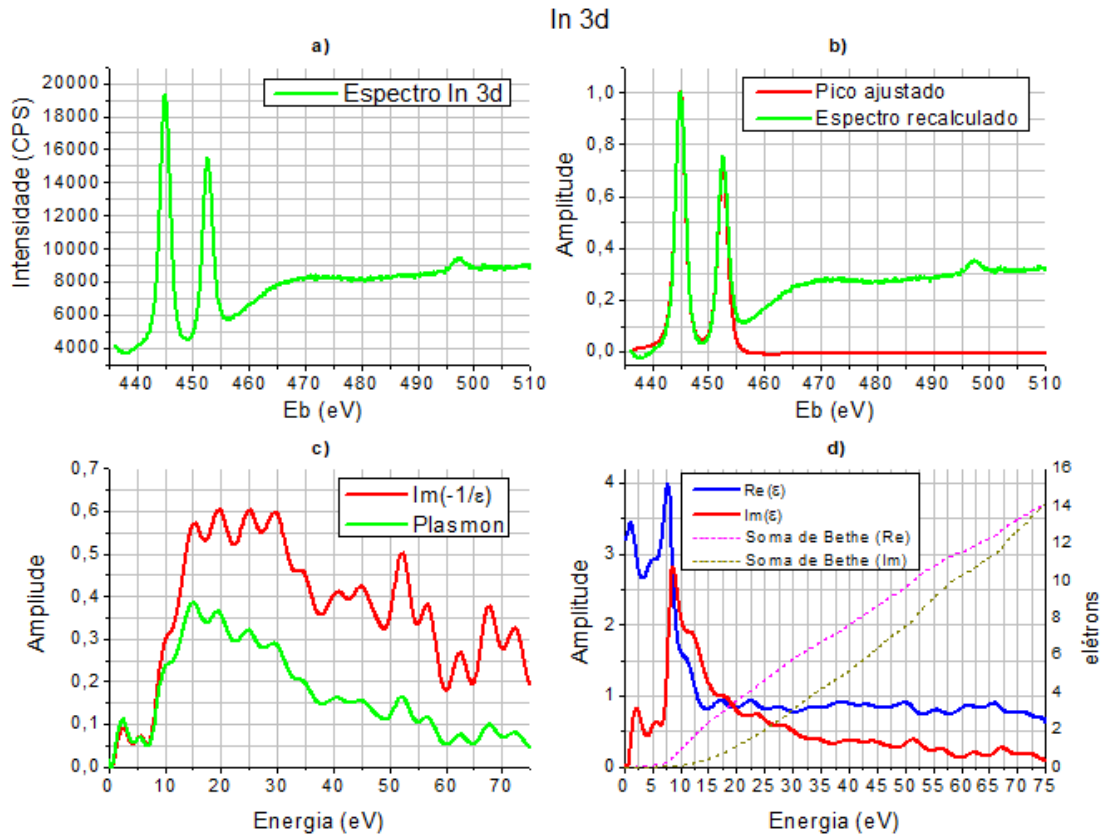
O nitreto de índio é um importante material optoeletrônico, que com a evolução das técnicas de preparação de filmes finos seu *bandgap* comumente encontrado em torno de 1,9 eV, passou a ser descrito na faixa de 0.65 a 0.8 eV (Losurdo et al., 2006; Specht et al., 2006; Duo & Persson, 2011). Os valores mais altos encontrados para o *bandgap* do InN podem estar associados a estruturas policristalinas e precipitação de índio metálico na solução de preparação. Suas principais fases cristalinas são a blenda de zinco (cúbica) e a wurtzita (hexagonal), que promove diferenças em propriedades ópticas como o *bandgap* e o coeficiente de absorção.

Preparação da amostra: A amostra de InN foi produzida através de um Magnetron D.C. de pulverização catódica em uma atmosfera de argônio e nitrogênio, usando um alvo de índio. A câmara de pulverização foi evacuada a uma pressão de $3 \times 10^{-5} Pa$ antes de introduzir argônio e nitrogênio (pureza 99,998%). A deposição ocorreu sob condições de ângulo oblíquo de 50° entre a normal à superfície do substrato e a direção média do fluxo pulverizado, e a uma distância alvo-substrato de 13 cm. O tempo total de sputtering acumulado no alvo nunca excedeu 20 horas. Os filmes de nitreto de índio foram depositados em vidro (lâminas de microscópio padrão). A espessura do filme, que varia de 95 a 520 nm foi determinada por perfilometria (Tencor Alpha Step), e sua estrutura hexagonal é indicativo da fase wurtzita. Para mais detalhes sobre a preparação da amostra ver (Da Silva et al., 2012).

Especificações das medidas de XPS na amostra de InN: O aparelho XPS utilizado para obter o espectro do InN foi o VG MKII Escalab, com fonte não-monocromática de Mg K α de 1253,6 eV, a linha C 1s do carbono localizada na região de 284,8 eV foi usada como referência na calibração e o software Spectra foi utilizado no tratamento dos dados (Da Silva et al., 2012).

Na Figura (4.21) é apresentado o resultado obtido através da XPS-PEELS para o dubleto In 3d da amostra de InN. Na Figura (4.21 a) está o espectro da linha In 3d, onde é observado o dubleto e a região de perda de energia. Na Figura (4.21 b) está o ajuste (em vermelho) sobre o espectro recalculado, este ajuste está muito bom e similar ao ajuste da amostra 01 do CIS, discutido anteriormente. Na Figura (4.21 c) está o plásmon e a função de perda de energia, ambos apresentam oscilações semelhantes a ruídos, observado também na região correspondente ao *bandgap*. Estas oscilações, vistas anteriormente na Figura (4.17 c) do CIS apontam para necessidade de um estudo posterior a respeito dos filtros utilizados para transformada de Fourier, para verificar se há impacto na qualidade resultados. Na Figura (4.21 d) é apresentada a função dielétrica e as somas de Bethe para estimativa do número de elétrons na camada de valência.

Figura 4.21 - Linha In 3d do espectro de InN, em a) está o dubleto In 3d e a região de perda de energia correspondente, em b) o ajuste do pico através do algoritmo PEELS, em c) a parte imaginária inversa de épsilon (ϵ) recuperada da ELF e o sinal do plásmon e em d) as partes real e imaginária de ϵ e as somas de Bethe.



Na Tabela 4.10 estão alguns parâmetros para o cálculo da soma de Bethe. De acordo com a tabela, cerca de 18 elétrons devem compor a banda de valência. Na Tabela 4.11 está a energia de ligação dos dubletos, posição do pico do plásmon, posição do pico de maior amplitude da função dielétrica e energia de gap.

Tabela 4.10 - Parâmetros utilizados no cálculo das Somas de Bethe para estimativa do número de elétrons na camada de valência.

Massa molar – Densidade - N° de elétrons	
M_{In}	114,82 g/mol
M_N	14,0 g/mol
M_{InN}	124,82 g/mol
ρ_{InN}	6,81 g/cm ³
N_a	$3,28 \cdot 10^{28}$ 1/m ³
[In]	[Kr].4d ¹⁰ .5s ² .5p ¹
[N]	[He].2s ² .2p ³

Tabela 4.11 - Energia de ligação da linha, posição do pico do plásmon, posição do pico da função dielétrica, energia de gap.

<i>Linha</i>	<i>E_b</i> (eV)	<i>E_p</i> (eV)	<i>E_{max}</i> (eV)	<i>E_g</i> (eV)
<i>In3d</i>	445/452,5	15,0	8,75	0,6

Na Tabela 4.12 estão indicados os valores dos parâmetros utilizados para buscar o melhor ajuste por meio do algoritmo XPS-PEELS. Pelo fato da linha espectral ser a mesma analisada no CIS, espera-se que os parâmetros do ajuste do pico elástico sejam muito semelhantes, mas por se tratar de materiais distintos, as diferentes ligações químicas devem promover algumas mudanças no espectro, principalmente na região de perda, e sendo assim, talvez não seja possível observar um comportamento padrão.

Tabela 4.12 - Parâmetros de entrada do algoritmo PEELS para ajuste do pico elástico.

Parâmetros	Valor
Fonte	Magnésio – não monocromática
Caso da DOS	(7) N(E) cte. Com gap em E_f
Largura (eV) (Lorentziana)	0,05
Coeficiente de assimetria (eV)	0,09
Separação entre dubletos (eV)	7,519
Intensidade do primeiro pico com relação ao segundo	0,568
Alargamento gaussiano (eV)	0,99
Ajuste da posição do pico (eV)	-0,18
Ajuste da amplitude do pico	8,4
Eliminação de ruído (Passe-bas)	0,05
Nº do filtro modelador do espectro [1], [2], [3], [4], [5].	[4]
Parâmetros [A] e [B] de Hufner	[0,66] e [0,11]

Na Figura (4.22) é feita a comparação entre a função dielétrica obtida através da técnica PEELS e cálculos em DFT para duas fases cristalinas do InN (wurtzita e blenda de zinco) e na Figura (4.23) a comparação é feita com a técnica de elipsometria (Losurdo et al., 2006) e (Sakalauskas, 2012).

Figura 4.22 - Parte imaginária da função dielétrica, comparação do resultado PEELS com cálculos em DFT para fase wurtzita e blenda de zinco.

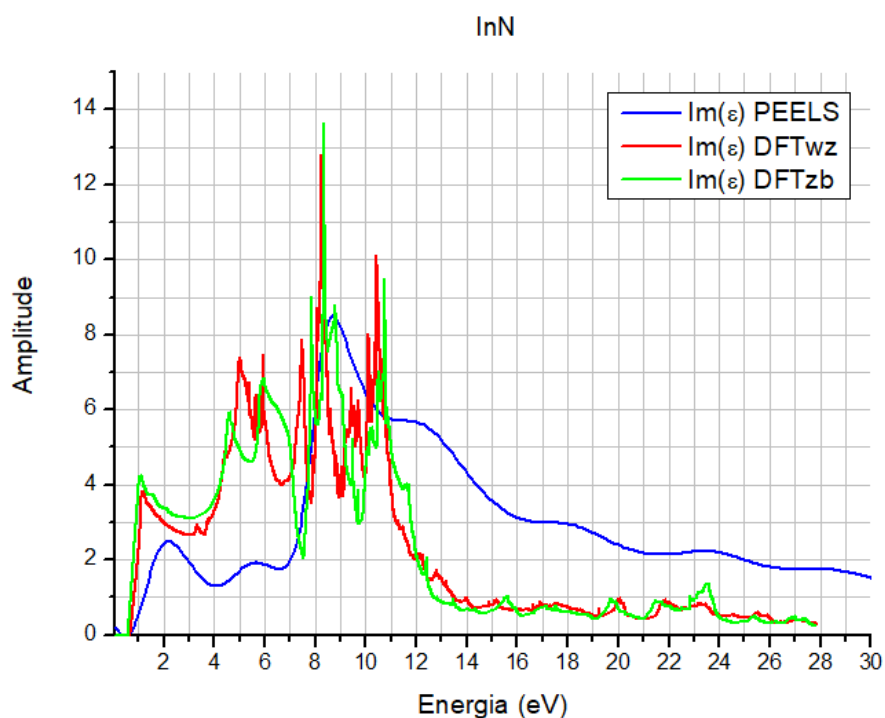
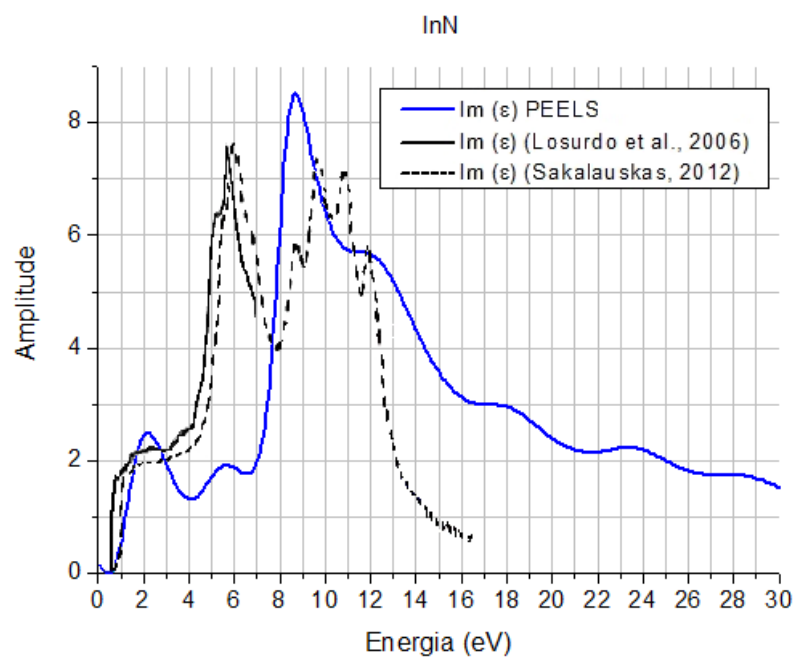


Figura 4.23 – Comparação do resultado PEELS linha azul, com resultados de elipsometria (Losurdo et al., 2006) linha preta contínua e (Sakalauskas, 2012) linha preta tracejada.



Discussão dos resultados: para a amostra de InN o espectro do In 3d é um dubleto com dois picos característicos que estão em 445 eV e 452,5 eV. A energia de gap apresentada na função dielétrica por meio da PEELS tem o valor de 0,6 eV sendo similar aos resultados em comparação que apresentam *bandgap* abaixo de 1,0 eV, tanto os resultados teóricos em DFT quanto os experimentais em elipsometria (ver Figura 4.22 e 4.23). Nessas figuras observa-se, logo após o *bandgap*, que a função dielétrica obtida pela PEELS apresenta dois picos de baixa amplitude, semelhante ao que ocorre nas técnicas com elipsometria e DFT: o primeiro ocorre em 1,0 eV para DFT e Elipsometria, e 2,0 eV para PEELS, e o segundo ocorre em 5,5 eV para todos as técnicas. Já o pico de maior amplitude próximo a 8,5 eV está em concordância para PEELS e DFT, porém para técnica de elipsometria temos um vale nessa região, onde seu pico de maior amplitude está mais próximo de 10 eV.

Por fim, em 10,5 eV temos mais um pico expressivo para DFT e elipsometria, aparecendo em 11,5 eV para PEELS. De modo geral, a função dielétrica obtida com a PEELS não se apresenta bem resolvida para o InN, que apesar de um bom ajuste, se mostra uma curva suave e de baixa amplitude. Um detalhe na comparação dos resultados é que na Figura (4.21) a amplitude da função dielétrica na PEELS é bem menor quando comparada às demais técnicas, com isso, para melhorar a visualização durante a comparação nas Figuras (4.22) e (4.23), a amplitude do resultado com a PEELS foi multiplicada por um fator de 2x.

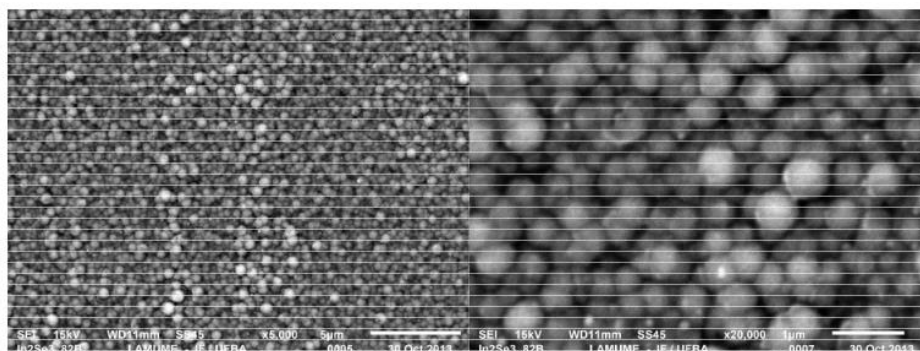
4.3.5 Função dielétrica para InSe

O material InSe apresenta características importantes para seu uso na optoeletrônica (Sucharitakul et al., 2015; Lei, et al., 2015), apresenta boa mobilidade de carga, é um material flexível e resistente, sendo estável quando exposto ao ambiente, sendo também promissor na área fotovoltaica. A depender das características de empilhamento das camadas durante a deposição existem três tipos de fases cristalinas (β , ϵ e γ), onde β e ϵ fazem parte da simetria de grupo espacial de rede hexagonal, já γ faz parte da simetria de grupo espacial de rede romboédrica,

além disso, ϵ apresenta *bandgap* indireto de 1,4 eV enquanto β e γ apresentam *bandgap* direto de 1,28 e 1,29 eV respectivamente (Politano et al., 2017).

Preparação da amostra: os filmes de seleneto de índio foram obtidos através do processo de eletrodeposição catódica depositados sobre substrato de FTO. Os reagentes foram dissolvidos em água com volume de um litro contendo, 3,6 mmol de $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ e 6,89 mmol de SeO_2 . Neste processo ocorre a redução de $\text{In}^{3+}(\text{aq})$ para $\text{In}^+(\text{aq})$ e também para In^0 , já o óxido de selênio reage com a água formando H_2SeO_3 , que depois de ionizado se reduz a selênio metálico. Por fim, são misturados 15 ml de cada solução, que serão as fontes de índio e selênio na célula eletroquímica. A Figura (4.24) apresenta a característica da superfície da amostra, a espessura do filme obtido ao final foi de 500 nm, apresentando a fase β após o cozimento a 500 °C. Para mais informações a respeito do processo de produção dos filmes de InSe, ver (Ribeiro Y. H. L., 2018).

Figura 4.24 – Morfologia da amostra de seleneto de índio obtida por MEV após cozimento a 500°C (Ribeiro, 2018).

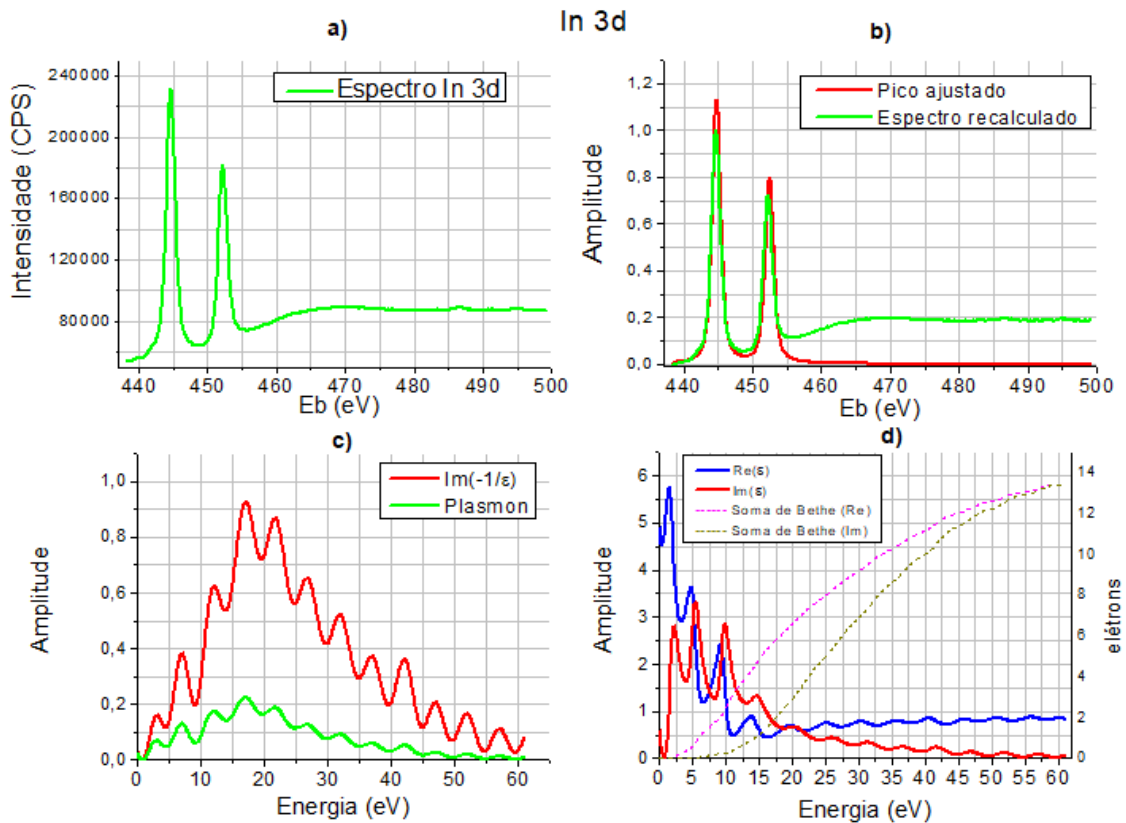


Especificações das medidas de XPS na amostra de InSe: O aparelho XPS utilizado para obter o espectro do InSe foi o VG MKII Escalab, com fonte não-monocromática de Mg $K\alpha$ de 1253,6 eV.

Na Figura (4.25) é apresentado o resultado obtido através da PEELS para o dubleto In 3d da amostra de InSe. Na Figura (4.25 a) é apresentado o dubleto da linha In 3d e a região de perda de energia, esse espectro é muito semelhante ao espectro

da mesma linha observada no InN e no CIS, sendo o InN o resultado que apresenta a maior amplitude normalizada para região de perda de energia do espectro recalculado, e a menor para o CIS da amostra 02. Na Figura (4.25 b) vemos que o ajuste alcançado não foi tão bom quanto o obtido para o InN, esta condição levou a um resultado muito ruidoso para o plásmon e a função de perda de energia vistos na Figura (4.25 c) e consequentemente uma função dielétrica ruidosa e bem mais distinta que as obtidas com a linha In 3d para o CIS e o InN, Figura (4.25 d), no entanto, este foi o melhor resultado alcançado com o algoritmo para função dielétrica do InSe até o momento.

Figura 4.25 - Linha In 3d do espectro de InSe, em a) está o dubleto In 3d e a região de perda de energia correspondente, em b) o ajuste do pico através do algoritmo PEELS, em c) a parte imaginária inversa de épsilon (ϵ) recuperada da ELF e o sinal do plásmon e em d) as partes real e imaginária de ϵ e as somas de Bethe.



Na Tabela 4.13 estão alguns parâmetros para o cálculo das somas de Bethe. De acordo com a tabela, cerca de 29 elétrons podem compor a banda de valência. Na Tabela 4.14 está a energia de ligação dos dubletos, posição do pico do plásmon, posição do pico de maior amplitude da função dielétrica e energia de gap.

Tabela 4.13 - Parâmetros utilizados no cálculo das Somas de Bethe para estimativa do número de elétrons na camada de valência.

Massa molar – Densidade - N° de elétrons	
M_{In}	114,82 g/mol
M_{Se}	78,97 g/mol
M_{InSe}	193,79 g/mol
ρ_{InSe}	5,8 g/cm ³
N_a	$1,8 \cdot 10^{28}$ 1/m ³
[In]	[Kr].4d ¹⁰ .5s ² .5p ¹
[Se]	[Ar].3d ¹⁰ .4s ² .4p ⁴

Tabela 4.14 - Energia de ligação da linha, posição do pico do plásmon, posição do pico da função dielétrica, energia de gap.

<i>Linha</i>	<i>E_b (eV)</i>	<i>E_p (eV)</i>	<i>E_{max} (eV)</i>	<i>E_g(eV)</i>
<i>In3d</i>	444,5/452,2	17,0	5,0	1,1

Na Tabela 4.15 estão indicados os valores dos parâmetros utilizados para buscar o melhor ajuste por meio do algoritmo PEELS.

Tabela 4.15 - Parâmetros de entrada do algoritmo XPS-PEELS para ajuste do pico elástico.

Parâmetros	Valor
Fonte	Magnésio – monocromática
Caso da DOS	(7) N(E) cte. Com gap em Ef
Largura (eV) (Lorentziana)	0,21
Coeficiente de assimetria (eV)	0,004
Separação entre dubletos (eV)	7,7
Intensidade do primeiro pico com relação ao segundo	0,605
Alargamento gaussiano (eV)	0,508
Ajuste da posição do pico (eV)	-0,011
Ajuste da amplitude do pico	8,9
Eliminação de ruído (Passe-bas)	0,045
Nº do filtro modelador do espectro [1], [2], [3], [4], [5].	[4]
Parâmetros [A] e [B] de Hufner	[0,66] e [0,11]

Na Figura (4.26) está o resultado da parte imaginária da função dielétrica do InSe obtida com a PEELS comparado com cálculos em DFT e EELS de (Politano et al., 2017). Como é possível notar, a amplitude do resultado com a PEELS é bem menor, mas os picos das funções dielétricas e o *bandgap* estão em concordância. Na Figura (4.27) é apresentado o resultado da PEELS para região de baixa energia, permitindo visualizar melhor a posição do *bandgap*, esse resultado é comparado com cálculos em DFT (GGA/vdW-DF) (Sarkisov et al., 2015) e elipsometria (Choi et al., 2010).

Figura 4.26 – Comparação do resultado PEELS com cálculo em DFT e o resultado de (Politano et al., 2017) que utiliza a técnica EELS.

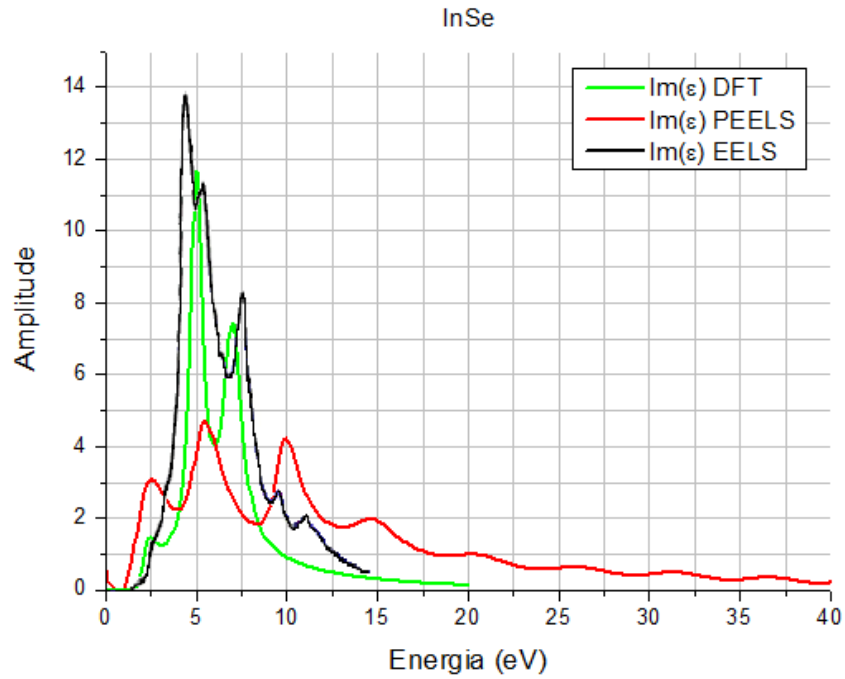
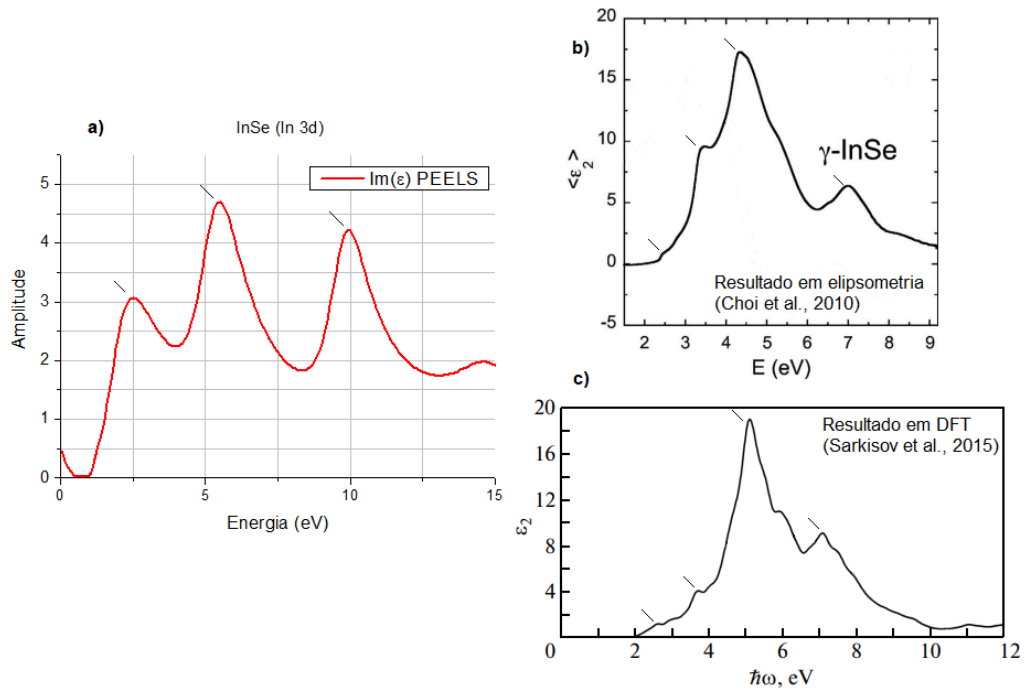


Figura 4.27 – Parte imaginária da função dielétrica, comparação dos principais picos: a) PEELS, figuras modificadas dos trabalhos de b) elipsometria (Choi et al., 2010) e c) cálculos em DFT (GGA/vdW-DF) (Sarkisov et al., 2015).



Discussão dos resultados: para a amostra de InSe, o espectro do In 3d é um dublete com dois picos característicos que estão em 444,5 eV e 452,2 eV, posições um pouco distintas com relação à linha In 3d do InN e do CIS, apresentados anteriormente nesse texto, isso é um indício de um provável desvio químico, que consiste em um desvio no valor da energia de ligação devido aos tipos ligações químicas (Greczynski & Hultman, 2020).

A técnica PEELS depende do bom ajuste do pico elástico para uma boa recuperação da função de perda de energia, principalmente na região de baixa energia, no entanto, neste espectro um melhor ajuste não trouxe resultados melhores do que o ajuste apresentado na Figura (4.25 b), e até o momento não foi possível identificar as interferências de um melhor resultado não associar-se a um melhor ajuste, mostrando que ainda há desafios em aberto para análise de dubletos. Na Figura (4.26) as técnicas DFT e EELS (Politano et al., 2017) apresentam o *bandgap* de 1,3 eV, já a técnica PEELS apresentou um *bandgap* ligeiramente menor, cerca de 1,1 eV. A função dielétrica por meio da PEELS apresenta baixa amplitude em comparação com todas as técnicas apresentadas nas Figuras (4.26 e 4.27), porém seu pico de maior amplitude está em conformidade com todos os trabalhos em comparação (entre 4,5 a 5,0 eV). Já para o segundo pico de maior amplitude presente nas demais técnicas (entre 7,0 e 8,0 eV), a PEELS apresenta um vale. Esse segundo pico na PEELS é visto na região de 10 eV em conformidade apenas com picos de baixa amplitude observados no resultado em EELS de (Politano et al., 2017). Nesse contexto, a verificação de outras amostras de InN e InSe com novas medidas em XPS são de interesse futuro para comparação e maiores esclarecimentos.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os resultados apresentados com o uso do algoritmo XPS-PEELS para espectros multilinhas e multielementos foram satisfatórios. Nos óxidos a técnica obteve funções dielétricas semelhantes utilizando a linha do oxigênio e os dubletos. Mesmo com um difícil ajuste no caso do dubleto Ti 2p ainda foi possível obter uma função dielétrica semelhante a obtida com a linha O 1s.

Os resultados para os óxidos e para o CIS estão em ótima conformidade com a literatura, já o InN e o InSe apresentaram uma menor amplitude em seus picos em relação com os resultados aos quais foram comparados. Enquanto o InN foi produzido por pulverização catódica o InSe foi produzido por eletrodeposição catódica, é possível ver a influência dessas técnicas de produção em (Cialone et al., 2020), mas apenas o InSe foi recozido (a uma temperatura de 500°C). Os *bandgaps* obtidos em todos os materiais estão em bom acordo com a literatura em todos os materiais analisados, mostrando a consistência da técnica PEELS.

A situação de analisar materiais produzidos por diversas rotas afeta a correlação dos nossos resultados com a literatura, obviamente se as produções tivessem sido semelhantes poder-se-ia associar fatores de produção com os resultados obtidos neste trabalho, no entanto vê-se um comportamento semelhante na amplitude (exceto para o InN e o InSe) e na posição dos picos para condições distintas de produção, ou seja, amplitude e posição dos picos parecem pouco dependentes do processo de produção dos materiais, porém muito dependente da qualidade (quanto à presença impurezas e diferentes estruturas cristalinas) do material produzido.

O avanço que foi conquistado nesse trabalho se mostra na obtenção da função dielétrica sem a presença de singletos para comparação, visto que trabalhos anteriores recorreram a estes. O estudo do óxido de zinco pela PEELS deu uma demonstração dessa capacidade já que obtivemos a mesma função dielétrica desse material utilizando tanto dubletos do zinco quanto o singlete do oxigênio. O óxido de

zincu permitiu demonstrar de maneira não contestável a eficiência do algoritmo tanto em singletos (Zn 3s e O 1s), quanto em dubletos. Em seguida, foi possível obter a função dielétrica em casos em que só havia o dubleto do índio, o que consolida a capacidade do algoritmo XPS-PEELS como recurso de caracterização óptica para materiais que apresentam espectros com estas características. É importante lembrar, que mesmo os espectros do oxigênio podem exibir aspecto de um dubleto devido a sinais vindos de outras ligações químicas presentes no material.

É importante também ressaltar que, além da função dielétrica do material, o nosso algoritmo introduziu uma modelização refinada do perfil de fotoemissão, o ZLP, se aplicando tanto aos metais, quanto aos semicondutores. O tratamento preciso da assimetria do pico de fotoemissão é um fator importante para a obtenção correta da função dielétrica. Ele permite ter acesso a estrutura da função dielétrica mesmo com perdas de energia baixas (de 0 a 2 eV). Isso foi demonstrado, por exemplo, no caso do alumínio (Santana et al. 2018) onde o dubleto tem espaçamento pequeno. Além do modelo de Wertheim e Citrin, levamos em conta a possibilidade de que os picos do dubleto possam ter larguras diferentes (caso do TiO_2).

Com este algoritmo foi possível administrar a sobreposição que ocorre entre o pico elástico e a informação sobre a perda de energia contida no espectro. A subtração do pico elástico só é possível com o uso da transformada de Fourier, que permite transformar a convolução do sinal em simples produto de funções. Após esse processo, a função de perda de energia (ELF), que tem associada a ela a parte imaginária do inverso da função dielétrica, é trabalhada através das relações de Kramers-Krönig para apresentar a função dielétrica dos materiais.

O uso da técnica PEELS está condicionada a alguns fatores, como por exemplo, a qualidade do espectro XPS. A otimização do espectro visa diminuir ruídos, aumentar a resolução, eliminar contaminação da superfície, gerar um ambiente de vácuo de qualidade. Com isso será possível eliminar dos resultados condições que tenham sido causadas pela inexperiência do manuseio do aparelho, e direcionar a atenção para fatores relacionados com o processo de produção das amostras.

A PEELS é uma técnica experimental, a amostra, o sinal da fonte de raio-X, a função do analisador, são processos que definem seu caráter experimental, mas a construção do perfil de fotoemissão, o ajuste do pico elásticos, são fatores que dependem de trabalhos teóricos. O cálculo da DOS por exemplo é algo que pode ser otimizado, conhecendo a curva de distribuição da DOS de cada material seria possível analisar cada caso de forma mais realista. O modelo Hopfield-Wertheim-Citrin, por exemplo, foi estendido para o caso dos semicondutores, enquanto o modelo principal apresenta 4 casos, no algoritmo XPS-PEELS é possível analisar outros perfis da DOS, como o caso 7, onde a densidade de elétrons é constante até o *bandgap*, que se inicia após a energia de Fermi.

Do ponto de vista experimental, será importante produzir amostras aptas a obter medidas de XPS e elipsometria simultaneamente, e realizar as medidas na mesma amostra de forma a comparar os resultados das técnicas de forma mais direta e compreender em que direção evoluir no XPS-PEELS. A possibilidade de desenvolver um software comercial associado aos softwares padrão dos aparelhos de XPS também possibilitaria a caracterização do material no momento da aquisição dos dados.

Uma das mais perspectivas dessa técnica é alcançar a capacidade de analisar um espectro XPS completo no algoritmo, com todas as suas linhas de fotoemissão, subtraindo cada pico elástico e aproveitando cada espectro de perda associado, somá-los, corrigindo todo background do espectro, e assim obter a função dielétrica com todas as contribuições dos elementos que compõe o material.

6. REFERÊNCIAS

Fonte (Fig. 1.1): StartSe. Disponível em: <https://www.startse.com/artigos/por-que-semicondutores-e-o-tema-mais-quente-em-tecnologia/>. Acesso em: 26 jan. 2024.

Fonte (Fig. 2.1): Disponível em: a) Rafael Garcia 2007; *Electrons flowing in a metal according to Drude model*; https://pt.wikipedia.org/wiki/Modelo_de_Drude.

b) Havard-edu:

http://people.seas.harvard.edu/~jones/es154/lectures/lecture_2/drude_model/drude_model.html

Fonte (Fig. 2.7): directindustry. Disponível em: <https://www.directindustry.com>

Fonte (Fig. 2.8): nanoscience. Disponível em: <https://www.nanoscience.com> – transmission electron microscopy.

Fonte (Fig. 2.9): www.cfi.lu.lv. Disponível em: <https://www.cfi.lu.lv/en/services/all-services/full-equipment-list/x-ray-photoelectron-spectrometer-xps/>

Fonte (Tab. 2.1): thermofisher; kratos. Disponível em:

<https://www.thermofisher.com/br/en/home/materials-science/eels.html>

<https://www.kratos.com/techniques/x-ray-photoelectron-spectroscopy-xps/>

Fonte (Fig. 2.10): Disponível em: Nature Physics, Vol. 12, Dec. 2016, *Fantastic beasts - Elementary particles are the building blocks of matter, but there is also a zoo of quasiparticles that are crucial for understanding how this matter behaves*.

Fonte (Fig. 2.11): xpsdatabase. Disponível em: <https://xpsdatabase.net/tungsten-w-z74/>

Fonte (Fig. 3.3): cet-science. Disponível em: <http://www.cet-science.com>.

<http://www.cet-science.com/products/testing-methods/surface-analysis/x-ray-photoelectron-spectroscopy/>

Agocs E., B. Fodor, B. Pollakowski, B. Beckhoff, A. Nutsch, M. Jank, P. Petrik; *Approaches to Calculate the Dielectric Function of ZnO Around the Band Gap*; Thin Solid Films, 2014.

Arai M., Shigemi Kohiki, Hideki Yoshikawa and Sei Fukushima, Yoshio Waseda, Masaoki Oku - *Photoelectron Energy-loss Functions of SrTiO₃, BaTiO₃, and TiO₂: Theory and Experiment*; Physical Review B, Volume 65, 2002.

Ashcroft, N. W.; Mermin N. D.; Rodriguez S.; *Solid State Physics*, American Journal of Physics, 1978.

Ashcroft, N. W.; Mermin N. D.; *Solid State Physics*, Rinehart and Winston, 1976.

Atkins, P. W.; Friedman, R. S.; *Molecular Quantum Mechanics*; 4th ed.; Oxford University Press; 2004.

Balesa, B. A.; Lawal, A.; Dalhatu, S. A.; Idris, B.; Bello, M.; *First Principles Calculations of Structural, Electronic and Optical Properties of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide for Solar Cells Application*; Journal CPS; 2021.

Baltz, v. R.; *Plasmons and Surface Plasmons in Bulk Metals, Metallic Clusters and Metallic Heterostructures*. Spectroscopy and Dynamics of Collective Excitations in Solids, Book Nato Sci. Series B, 1997.

Balzarotti, A; Bianconi, A.; *Electronic Structure of Aluminium Oxide as Determined by X-ray Photoemission*, Phys. Stat. Solid, 1975.

Beatham, N., Orchard, A. F.; *The application of Fourier transform techniques to the problem of deconvolution in photoelectron spectroscopy*; Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1976.

Bechiri, L.; Benslim, N., Benabdeslem, M.; Mahdjoubi, L.; Chen, J.; Ruterana, P.; Nouet, G.; *Nanoanalysis of stacked Cu/In/Se thin films Nanoanalyse de films minces Cu/In/Se*; Annales de Chimie Science des Matériaux; 2002.

Bechstedt, F., Furthmüller, J., Ferhat, M., Teles, L. K., Scolfaro, L. M. R., Leite J. R., Davydov V. Yu., Ambacher O., Goldhahn R.; *Energy gap and optical properties of $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$* ; Physica Status Solidi; 2003.

Bechstedt, F.; Furthmüller, J.; Ambacher, O.; and Goldhahn, R; Comment On “*Mie Resonances, Infrared Emission, and the Band Gap of InN* ”; Physical Review Letters; 2004.

Begou, Thomas; Walker, J. D.; Attygalle, D.; Ranjan, V.; Collins, R.W.; Marsillac, Sylvian; *Real time spectroscopic ellipsometry of CuInSe_2 : Growth dynamics, dielectric function, and its dependence on temperature*; Physica Status Solidi; 2011.

Bender M., Gagaoudakis E., Douloufakis E., Natsakou E., Katsarakis N., Cimalla V., Kiriakidis G., Fortunato E., Nunes P., Marques A. Martins R. - *Production and Characterization of Zinc Oxide Thin Films For Room Temperature Ozone Sensing*; Thin Solid Films, Volume 418, 2002.

Boeij, P.L.; Kootstra, F.; Berger, J.A.; Snijders, J. G.; *Current Density Functional Theory for Optical Spectra: a polarization functional*. Disponível em: Journal of Chemical Physics, Vol 115, Nº 5, 2001.

Bohm, D., Pines, D., *A Collective Description of Electron Interactions. I. Magnetic Interactions*, Phys. Rev. 82, 625 – 1951.

Bohm, D.; Pines D.; *A Collective Description of Electron Interactions. II. Collective vs Individual Particle Aspects of the Interactions*, Physical Review, 1952.

Bohm, D.; Pines D.; *A Collective Description of Electron Interactions. III. Coulomb Interactions in a Degenerate Electron Gas*, Physical Review, 1953.

Bohórquez C., Hicham Bakkali, Juan J. Delgado, Eduardo Blanco, Manuel Herrera, and Manuel Domínguez; *Spectroscopic Ellipsometry Study on Tuning the Electrical and Optical Properties of Zr-Doped ZnO Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition*; ACS Appl. Electron. Mater.; 2022.

Bouabid, K.; Ihlal, A.; Manar, A.; Sdaq, A.; Outzourhit, A.; and Ameziane E.L. – *Electro-deposition of CuInSe₂ thin films*; J. Phys. IV France 123 pp. 47-51; 2005.

Bouzourâa M.-B., A. En Naciri, Y. Battie, S. Dalmasso, S. Diliberto, A. Bouché, N. Chaoui - *Correlation Between Optical and Structural Properties of Nitrogen Doped Anatase TiO₂ Thin Films*; Optical Materials, 2022.

Briggs, D.; Seah, M.P.; *Practical Surface Analysis, by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*; 2nd Edition, Wiley; 1990.

Brongersma, M. L., Halas, N. J., Nordlander, P.; *Plasmon-induced Hot Carrier Science and Technology*; Nature Nanotechnology, 10(1), 25–34; 2015.

Butcher, K. S. A.; Tansley; T. L.; *InN, Latest Development And A Review Of The Band-gap Controversy*; Superlattices and Microstructures; Vol. 38 Issue 1; 2005.

Cai, L. and Liu, C.; *First-principle calculations of electronic structure and dielectric function of rutile TiO₂ under hydrostatic pressure*; Solid States Sciences; 2020.

Campbell, J.L.; *Fluorescence Yields and Coster–Kronig Probabilities for the Atomic L Subshells*; Atomic Data and Nuclear Data Tables, Volume 85, Issue 2, Pages 291-315, 2003

Chen, Si-Ge; Jiang, Wei-Chao et al. “Photon Momentum Transfer in Single-Photon Double Ionization of Helium.” Physical review letters, 124 - 4, 2020.

Chieza de Carvalho, L.; *Estudo das Estruturas Fe:GaAs e Fe:Cs:GaAs por Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X*; Dissertação de Mestrado; Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). 2005

Choi, S. G.; Aspnes, D. E.; Fuchser, A. L.; C. Martinez-Tomas; V. Muñoz Sanjosé; D. H. Levi - *Ellipsometric Study of Single-Crystal γ -InSe From 1.5 to 9.2 eV*; Appl. Phys. Lett. 96, 181902, 2010.

Cialone, M.; Fernandez-Barcia, M.; Celegato, F.; Coisson, M.; Barrera, G.; Margitta Uhlemann, Annett Gebert, Jordi Sort, Eva Pellicer, Paola Rizzi, Paola Tiberto; *A Comparative Study of the Influence of the Deposition Technique (Electrodeposition versus Sputtering) on the Properties of Nanostructured $Fe_{70}Pd_{30}$ films*; Optical, magnetic and electronic device materials, pag. 424-434; 2020.

Citrin, P. H.; Wertheim, G. K.; *Photoemission From Core Levels: Asymmetry, Final-state Screening, and The Relaxation Energy*." Physical Review B, 1972.

Cohen, M. L.; Louie, S. G.; *Fundamentals of Condensed Matter Physics*; Cambridge Uni. Press; 2016.

Collett, E. *Field Guide to Polarization*, SPIE Press, Bellingham, WA, 2005.

Cox, P.A.; Flavell, W.R. AA Williams, AA; RG Egdell, R.G.; *Application of Fourier transform techniques to deconvolution of HREEL spectra*; Surface Science 1985.

D'Azevedo, R. P.; *Energias de ligação dos éxcitons neutros e carregados e emissão de éxcitons escuros em monocamadas de dicalcogenados de metais de transição*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2018.

Da Silva, M.V.S.; David, D.G.F. et al. *Structural, optical and electrical properties of indium nitride polycrystalline films*; Thin Solid Films; 2012.

Da Silva, M.V.S.; David, D.G.F.; Da Rocha, Z. N.; Bargiela, P.; *Fabricação De Filmes Finos De $CuInSe_2$ Por Eletrodeposição Para Fabricação De Células Fotovoltaicas*; III Congresso Brasileiro de Energia Solar - Belém do Pará, 2010.

David, D.; Alnoor, H.; Santana, V. M. S.; Bargiela, P.; Nur, O.; Willander, M.; Baldissera, G.; Persson, C.; Ferreira da Silva, A.; *Optical properties from photoelectron*

energy-loss spectroscopy of low-temperature aqueous chemically synthesized ZnO nanorods grown on Si; Semiconductor Science and Technology; 2019.

David, D.; Godet, C.; Johansson, F.O.L.; Lindblad, A. *Quantitative analysis of plasmon excitations in hard x-ray photoelectron spectra of bulk black phosphorus*; Applied Surface Science, Volume 505, 2020.

David, D.; Godet, C.; Sabbah, H.; et al.; *Derivation of the near-surface dielectric function of amorphous silicon from photoelectron loss spectra*; Journal of Non-Crystalline Solids, 2012.

David, D.G.F.; Bargiela, P.; Santana, M.V.S.; Magalhaes, E.R.S.O. *et al.*; *Composition, Structural and Optical Properties of Golden Grass*. *Braz J Phys* 52; 2022.

De Oliveira, M.C.B.R., *Gestão de Resíduos Plásticos Pós-consumo: Perspectivas Para a Reciclagem no Brasil*, Dissertação de Mestrado, COPPE-UFRJ, 2012. http://antigo.ppe.ufrj.br/pppe/production/tesis/maria_deoliveira.pdf

De Siervo, A.; *Estudo dos níveis de caroços dos elementos de transição do 5º período, utilizando espectroscopia de elétrons (XPS, Auger)*; Dissertação de Mestrado; UNICAMP, Campinas, SP, 1998.

Dette C., Miguel A. Pérez-Osorio, C. S. Kley, Paul Punke, C. E. Patrick, P. Jacobson, F. Giustino, Soon Jung Jung, and K. Kern; *TiO₂ Anatase With a Bandgap in the Visible Region*; *Nano Lett.*; 2014.

Di Bartolo, B.; Danko, J.; *Collective Excitations in Solids*. NATO Advanced Study Institute, 1981.

Diels, K.; Jaeckel, R.; *Leybold Vacuum Handbook*; Editora Elsevier, 2013.

Djurisic, Aleksandra B.; Li, E. Herbert; *Modeling the optical constants of hexagonal GaN, InN, and AlN*; Journal of Applied Physics, 1999.

Doniach, S.; Sunjic, M.; *Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1970.

Dressel, M.; Grüner, G.; *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter*. Cambridge University Press, 2002.

Drude, P.; *Zur Elektronentheorie der Metalle*; Annalen der Physik, 1900.

Egerton, R. F., *Electron Energy-Loss Spectroscopy in The Electron Microscope*. Springer Science & Business Media, 2011.

Egerton, R.F.; Williams, B.G.; Sparrow, T.G.; *Fourier Deconvolution of Electron Energy-Loss Spectra* Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences Vol. 398, No. 1815, Apr. 9, 1985.

Ehrenreich, H.; Cohen, M. H.; *Self-Consistent Field Approach to the Many-Electron Problem*, Phys. Rev., 1959.

Engelhard, M. H.; Baer, D. R.; Herrera-Gomez, A.; Sherwood, P. M.; *Introductory Guide To Backgrounds In XPS Spectra And Their Impact On Determining Peak Intensities*; JVST A, V. 38, 2020.

Fadley, C. S.; *Introduction to X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)*; Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Volumes 178–179, pag. 2-32; 2010.

Fazzio, A.; Miranda, E.; Valério, M. E. G.; Capaz, R. B.; Dos Anjos, V. C.; *Relatório Comissão de Área de Física da Matéria Condensada e Materiais*; SBF; 2019.

Fink, J.; *Electron Energy-Loss Spectroscopy Applied to solids*. Zeit. Phy. Cond. Matter, 1985.

Fox, M.; *Optical Properties of Solids*; Oxford Master Series in Physics, 20 maio 2010.

Frank, de G.; *Multiplet effects in X-ray spectroscopy*; Coordination Chemistry Reviews Volume 249, Issues 1–2, pag. 31-63; 2005.

French, B.L., King, S.W.; *Detection of Surface Electronic Defect States in Low and High-k Dielectrics Using Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy*. Journal of Materials Research 28, 2771–2784, 2013.

Galembeck, F., Rippel, M. M.; Parte I - Nanotecnologia: Estratégias Institucionais e de Empresas, Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. 2004/2005.http://lqes.iqm.unicamp.br/images/publicacoes_teses_livros_resumo_nanotecnologia_integra_nae.pdf

Godet, C., David, D.G.F., Santana, V.M.S., de Almeida, J.S., Sébilleau, D.; *Photoelectron Energy Loss Spectroscopy: A Versatile Tool for Material Science*. Recent Advances in Thin Films. Springer; v.1, p. 181-210, 2020.

Godet, C.; David, D.; Sabbah, H.; Ababou-Girard, S.; Solal, F.; *Bulk and Surface Plasmon Excitations in Amorphous Carbon Measured by Core-level Photoelectron Spectroscopy*, Applied Surface Science, Volume 255, April 2009.

Godet, C.; Santana, V. M. S.; David, D. G. F.; *Depth profiling of noble gas atoms implanted in Al matrix: A photoelectron energy loss spectroscopy study*; Thin Solid Films; Volume 659, 2018.

Grant, J.T.; Briggs, D.; *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*; IM Publications, 2003.

Greczynski, G.; Hultman, L.; *X-Ray Photoelectron Spectroscopy: Towards Reliable Binding Energy Referencing*, Elsevier, Progress in Materials Science, 2020.

Griffiths, P. R., & de Haseth, J. A. Fourier Transform Infrared Spectrometry. 2ª edição, John Wiley & Sons, 2007.

Groot, Frank de; *Multiplet Effects In X-Ray Spectroscopy*, Elsevier, CCR 249, 2005.

Harrison, K.; Hazell, L. B.; *The Determination of Uncertainties in Quantitative XPS/AES and Its Impact on Data Acquisition Strategy*. Surface and Interface Analysis, 1992.

Haug, H.; Koch, S. W.; *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*; World Scientific, 2004.

Hecht, E.; *Optics*; 5ª edição, Addison Wesley, 2017.

Heide, Paul Van Der (2012). *X-Ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. 2012.

Henke, B. L., Gullikson, E. M., & Davis, J. C.; *X-ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at $E = 50\text{--}30,000$ eV, $Z = 1\text{--}92$* . Atomic Data and Nuclear Data Tables, 54(2), 181-342; 1993.

Hilfiker, J. N.; *In situ spectroscopic ellipsometry (SE) for characterization of thin film growth; In Situ Characterization of Thin Film Growth*; Electronic and Optical Materials, Pag. 99-151; 2011.

Hofmann, P.; *Solid State Physics: An Introduction*; John Wiley & Sons, 2015.

Hopfield, J. J.; *Infrared divergences, X-ray edges, and all that*; Comments Solid State Phys, v. 2, p. 40-49, 1969.

Hosseini, S.A.; Karlin, I.V. *Lattice Boltzmann For Non-ideal Fluids: Fundamentals and Practice*. Physics Reports Volume 1030, pag. 1-137; 2023.

Hüfner, S.; *Photoelectron Spectroscopy: Introduction and Basic Principles*; Springer, 2003.

Hüfner, S.; *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2003.

Hüfner, S.; *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*; Springer Science & Business Media, 2013.

Ibach, H.; *Comparison of cross sections in high resolution electron energy loss spectroscopy and infrared reflection spectroscopy*. Surface Science, 1977.

Jafarova V. N., Orudzhev G. S. - *Structural and Electronic Properties of ZnO: a First-principles Density-functional Theory Study Within LDA(GGA) and LDA(GGA)+U Methods*; Solid State Communications Volume 325, February 2021,

Jain, V.; Biesinger, M. C.; Linford, M. R.; *The Gaussian-Lorentzian sum, product, and convolution (Voigt) functions in the context of peak fitting X-ray photoelectron spectroscopy*; Applied Surface Science; 2018.

Janda, M.; Martišovitš, V.; Morvová, M.; Machala, Z.; K. Hensel; *Monte Carlo Simulations of Electron Dynamics in N₂/CO₂ Mixtures*; Plasma Physics: 31, Volume 45, pag. 309–315; 2007.

Jarillo-Herrero, P.; Sampmaz, S.; Dekker, C.; Kouwenhoven, L. P.; Zant, H. S. J.; *Electron-hole symmetry in a semiconducting carbon nanotube quantum dot*; Nature, 2004.

Jellison Jr., G. E.; Modine, F.A.; *Parameterization of the Optical Functions of Amorphous Materials in the Interband Region*. Applied Physics Letters, 1996.

Jellison, G. E.; Boatner, L. A.; Budai, J. D.; B.-S. Jeong, and D. P. Norton - *Spectroscopic Ellipsometry of Thin Film and Bulk Anatase (TiO₂)*; J. Appl. Phys. 93-9537, 2003.

Kang, Y.; Wu, G.; Zhang, X.; Liu, Y.; Shi, C.; Wei, W.; *Verification And Analysis Of Flowing Gas Discharge – Part II*; IEEE, V. 26, 2019.

Kawashima, Takahiro; Yoshikawa, Hisashi; Adachi, Sadao; Fuke, Shunro; Ohtsuka, Kohji; *Optical properties of hexagonal GaN*; Journal of Applied Physics; 1997.

Kemmel, M., Ritala, M., Saloniemi, H., Leskelä, M., Sjavaara, T., and Rauhala, E., *One-step Electrodeposition of Cu_{2-x}Se and CuInSe₂ Thin Films by the Induced Co-*

deposition Mechanism, Journal of the Electro-deposition Society, 147 (3) 1080-1087; 2000.

Kittel, C.; *Introduction to Solid States Physics*, 2^o Ed., Wiley, 1956.

Klauber, C.; *Magnesium K α x-ray line structure revisited*; Applied surface science, 1993.

Krause, M. O.; FERREIRA, J. G.; *K X-ray emission spectra of Mg and Al*. Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics, 1975.

Kubala-kukuś, A.; Banaś, D.; Stabrawa, I.; Szary, K.; D. Sobota; U. Majewska; J. Wudarczyk-Moćko; J. Braziewicz; M. Pajek; *Analysis of Ti and TiO₂ Nanolayers by Total Reflection X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy Volume 145, pag. 43-50; 2018.

Kulkarni, S. K.; *Nanotechnology: Principles and Practices*; 2014.

Ladányi, K.; Nagy, I.; Apagyi, B.; *Partially linearized Thomas-Fermi-Weizsäcker Theory for Screening and Stopping of Charged Particles in Jellium*; Phys. Rev. A **45**, 2989 – 1 March 1992.

Lei, Sidong - *Synthesis and Photo-Response Study on GaSe and InSe Atomic Layers*; Rice University ProQuest Dissertations & Theses, 1602164, 2013.

Libardi, Helena; *Estudo De Acoplamento De Luz A Sistemas Multicamadas: Plasmons De Superfície e Guias De Onda*; Tese de doutorado UFRGS, 2005.

Liberti E., R. Menzel, M. S. P. Shaffer, D. W. McComb - *Probing the Size Dependence on the Optical Modes of Anatase Nanoplatelets Using STEM-EELS*; Nanoscale, n^o 18, p. 9727-9735, 2016.

Lindhard, J.; *On The Properties of a Gas of Charged Particles*, Kgl. Danske Videnskab. Selskab Mat. - fys. Medd., 1954.

Losurdo, Maria; Bruno, Giovanni; Kim, Tong-Ho; Choi, Soojeong; Brown, April; *Study of the dielectric function of hexagonal InN: Impact of indium clusters and of native oxide*; Applied Physics Letters; Vol. 88, Issue 12; 2006.

Maarten Vos, Sean W. King, Benjamin L. French; *Measurement of the Band Gap by Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy*; Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 212, 74–80, 2016.

Mahan, G. D.; *Collective excitations in x-ray spectra of metals*; Physical Review B; 1975.

Mahan, G.D.; *Many-Particles Physics*. 3rd Edition, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York; 2000.

Mahlambi, Mphilisi M.; Ngila, Catherine J.; Mamba, Bhekie B.; *Recent Developments in Environmental Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: The Case of Titanium Dioxide Nanoparticles - A Review*; Journal of nanomaterials; 2015.

Major, G; Fernandez, V; Fairley, N., Linford, M.; *A detailed view of the Gaussian-Lorentzian sum and product functions and their comparison with the Voigt function*; Surface and Interface Analysis, Hal Open Science, 2022.

Mammadov, E.; Naghavi, N.; Jehl, Z.; Renou, G.; Tiwald T.; Mamedov, N.; Lincot, D.; Guillemoles, J.-F.; *Dielectric function of zinc oxide thin films in a broad spectral range*; Thin Solids Films; 2014.

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, Vol. 94, No. 4, pp. 251-254, 1995.

Marton, L.; Arol Simpson, J.; Fowler, H. A.; Swanson, N.; *Plural Scattering of 20 kev Electrons in Aluminum*. Phys. Rev., 1962.

Massé, G.; Djessas, K.; *A new photopile effect from CuInSe₂ (or related materials) /SnO₂ structures*. Thin Solid Films 257 pp. 137-138; 1995.

McGuire G.; *Auger Electron Spectroscopy Reference Manual: A Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of Auger Electron Spectroscopy Data*; Springer, 2013.

Mendes, F.M.T.; *Introdução à Técnica de Espectroscopia Fotoeletrônica por Raios-X (XPS)*, Synergia, FAPERJ, INT, 2011.

Menegotto, T.; *Estudo das Ressonâncias de Plasmon em Filmes Silicatos com Nanopartículas de Ag Interagentes*; Tede de Doutorado, UFRGS, 2011.

Mermin, N. D.; *Lindhard Dielectric Function in the Relaxation-Time Approximation*, Phys. Rev., 1970.

Mott-Smith, H. M.; Langmuir, I.; *The Theory of Collectors in Gaseous Discharges*; Physical Review Journal, 1926.

Mott-Smith, H. M.; Langmuir, I.; *The Theory of Collectors in Gaseous Discharges*, Physical Review, 1926.

Moustaghfir A., Tomasella E., Rivaton A. Mailhot B., Jacquet M., Gardette J.L., Cellier J. - *Sputtered Zinc Oxide Coatings: Structural Study and Application to the Photoprotection of the Polycarbonate*; Surface and Coatings Technology, Volumes 180–181, 2004.

Murdoch, B. J.; Le, P. Y.; Partridge, J. G.; McCulloch, D. G.; *Quantitative depth-dependent analysis using the inelastic scattering backgrounds from X-ray photoelectron spectroscopy and hard X-ray photoelectron spectroscopy*; Surface and Interface Analysis; 2023.

Niki, S.; Fons, P. J.; Yamada, A.; Kuraftuji, T.; Chichibu, S.; Nakanishi, H.; Bi, W. G.; Tu, C. W.; *High quality CuInSe₂ films grown on pseudo-lattice-matched substrates by molecular beam epitaxy*; Applied Physics Letters; 1996.

Novotny, L., van Hulst, N.; *Antennas For Light*. Nature Photonics, 5(2), 83–90; 2011.

Nozières, P.; Pines, D.; *A Dielectric Formulation of the Many Bodies Problem: Application to the Free Electron Gas*, Il Nuovo Cimento, 1958.

Nozières, P.; Pines, D.; *Electron Interaction in Solids. Characteristic Energy Loss Spectrum*, Physical Review, 1959.

Paulson, P. D.; Birkmire, R. W.; Shafarman, W. N.; *Optical characterization of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ alloy thin films by spectroscopic ellipsometry*; Journal of Applied Physics, 2003.

Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R.; *Introduction to Spectroscopy*. 5ª edição, Cengage Learning, 2014.

Penn, D. R.; *Electron mean-free-path calculation using a model dielectric function*; Physical Review B, 1987.

Persson, C.; *Anisotropic hole-mass tensor of CuIn_{1-x}Ga_x(S, Se)₂: Presence of free carriers narrows the energy gap*; Applied Physics Letters, 2008.

Persson, C.; *Electronic and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ and Cu₂ZnSnSe₄*; Journal of Applied Physics; 2010.

Persson, C.; Ferreira da Silva, A.; Ahuja, R.; Johansson, B.; *First-principle calculations of the dielectric function of zinc-blend and wurtzite InN*; Journal of Physics: Condensed Matter; 2001.

Pines D.; *A Collective Description of Electron Interactions. IV. Electron Interaction in Metals*, Physical Review, 1953.

Pines D.; *Collective Energy Losses in Solids*, Reviews of Modern Physics, 1956.

Piprek, Joachim, *Semiconductor Optoelectronic Devices Introduction to Physics and Simulation*, Elsevier, 2023.

Pogodaeva, M. K.; Levchenko, S. V.; Drachev, V. P.; Gabitov, I. R.; *Dielectric Function of Six Elemental Metals*; J. Phys.: Conf. Ser. 1890 012008, 2021.

Politano, A. et al.; *Indium selenide: An insight into electronic band structure and surface excitations*; Scientific Reports; 2017.

Reimer, L.; *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis*; Springer; 1998.

Reimer, L.; *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer; 2013.

Rezende, S. M.; Lerner, E.; Hipólito, O. et al.; *A Física No Brasil Próxima Década – Física da Matéria Condensada*; SBF, USP, 1990.

Rezvani, G. A.; Friauf, R. J.; *Dielectric Function of a Model Insulator*; Phys. Rev. B **47**, 9215 – 15 April 1993.

Ribeiro, E.S.; Francisco, M.S.; Gushikem, Y.; Gonçalves, J. E.; *Princípios Básicos de XAS e XPS*. Disponível em: Chemkeys, 2003. Acesso em: 30 jan. 2024.

Ryhänen, T., Uusitalo, M.A., Ikkala, O., Kärkkäinen, A., *Nanotechnologies for future mobile devices*. Cambridge Univ. Press, 2010.

Sakalauskas E. - *Optical Properties of Wurtzite InN and Related Alloys*; Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doctor Rerum Naturalium, 2012.

Santana, V. M. S., David, D., Almeida, J. S. and Godet, C.; *Photoelectron Energy Loss in Al (002) Revisited: Retrieval of the Single Plasmon Loss Energy Distribution by a*

Fourier Transform Method; Brazilian Journal of Physics, Condensed Matter 48 215–26, 2018.

Santana, V. M. S.; Contribuição ao estudo da função dielétrica de superfície por espectroscopia de perda de energia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS-PEELS); Tese de Doutorado, UFBA, 2017.

Sapkota D. R.; Prakash Koirala; Puja Pradhan; Niraj Shrestha; Maxwell M. Junda; Adam B. Phillips - *Spectroscopic Ellipsometry Investigation of CuInSe_2 as a Narrow Bandgap Component of Thin Film Tandem Solar Cells*; IEEE Xplore: 29 November 2018.

Sapkota D. R.; Puja Pradhan; Prakash Koirala; Richard Irving; Adam B. Phillips; Randy J. Ellings - *Structural and Optical Properties of Two-Stage CuInSe_2 Thin Films Studied by Real Time Spectroscopic Ellipsometry*; IEEE Xplore: 06 February 2020.

Sarkisov, S. Yu; Kosobutsky, A. V.; Brudnyi, V. N. & Yu. N. Zhuravlev - *Ab Initio Calculations of Optical Constants of GaSe and InSe Layered Crystals*; Physics of the Solid State, Semiconductors, 2015.

Schasfoort, R. B. M.; *Handbook of Surface Plasmon Resonance*; Royal Society of Chemistry, 2017.

Shishkin, M.; Marsman, M.; and Kresse, G.; *Accurate Quasiparticle Spectra from Self-Consistent GW Calculations with Vertex Corrections*; Phys. Rev. Lett. 99; 2007.

Shkrebtii, A. I.; Ibrahim, Z. A.; Teatro, T.; Richter, W.; Lee, M. J. G.; Henderson, L.; *Theory of the Temperature Dependent Dielectric Function of Semiconductors: from bulk to surfaces: Application to GaAs and Si*; Phys. Status Solidi B 247, No. 8, 1881–1888, 2010.

Shubina, T. V. et al; *Mie Resonances, Infrared Emission, and the Band Gap of InN*; Physical Review Letters; 2004.

Simonsen, A. C.; Yubero, F.; Tougaard, Sven; *Quantitative model of electron energy loss in XPS*. Physical Review B, 1997.

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. *Principles of Instrumental Analysis*. 7ª edição, Cengage, 2017.

Smith, G. C.; *Surface Analysis by Electron Spectroscopy: Measurement and Interpretation*"; Plenum Press; New York, 1994.

Soares Felipe, M. S.; *Desenvolvimento tecnológico e inovação no Brasil: desafios na área de biotecnologia*; Novos Estudos CEBRAP, nº 78, São Paulo, 2007.
http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-33002007000200002

Sowinska, M.; *In-operando hard X-ray photoelectron spectroscopy study on the resistive switching physics of HfO₂-based RRAM*; B.T.U. Cottbus, 2014.

Specht, P.; Ho, J. C.; Xu, X.; Armitage, R.; Weber, E.R, Erni, E.; Kisielowski, C.; *Zincblende and Wurtzite Phases in InN Epilayers and Their Respective Band Transitions*; Journal of Crystal Growth, 2006.

Steiner, P.; Höchst, H.; Hüfner, S.; *XPS investigation of simple metals*. Zeitschrift für Physik B Condensed Matter, 1978.

Stevie, Fred A.; Donley, Carrie L.; *Introduction to X-ray Photoelectron Spectroscopy*; Journal of Vacuum Science & Technology; 2020.

Sucharitakul, S.; Nicholas J. Goble, U. Rajesh Kumar, Raman Sankar, Zachary A. Bogorad, Fang-Cheng Chou, Yit-Tsong Chen, Xuan P. A. Gao - *Intrinsic Electron Mobility Exceeding 103 cm²/(V.s) in Multilayer InSe FETs*; Nano Letters Vol. 15 Issue 6, April 29, 2015.

Tauc, J.; Grigorovici, R.; Vanku, A; *Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium*. Physica status Solidi, 1966.

Thangamuthu, M.; Raziman, T. V.; Martin, O.; Tang, Junwang; *Review—Origin and Promotional Effects of Plasmonics in Photocatalysis*; Journal of The Electrochemical Society, 2022.

Thøgersen, Annett; Wiig, M.; Retterstøl-Olaisen, Birger; Diplas, Spyros; *Studies Of The Oxidation States Of Phosphorus Gettered Silicon Substrates Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy And Transmission Electron Microscopy*; Journal of Applied Physics. 2013.

Tiwari, A. N.; Blunier, S.; Kessler, K.; Zelezny, V.; Zogg, H.; *Direct growth of heteroepitaxial CuInSe₂ layers on Si substrates*; Applied Physics Letters, 1994.

Tomonaga, S.; *Remarks on Bloch's Method of Sounds Waves Applied to Many-Fermion Problems*, Progress of Theoretical Physics, 1950.

Tompkins, H.; Irene, E. A.; *Handbook of Ellipsometry*; Editora William Andrew, 2005.

Tougaard, S.; Yubero, F.; *QUEELS- $\epsilon(k,\omega)$ -REELS: Software Package for Quantitative Analysis of Electron Energy Loss Spectra*; Dielectric Function Determined by Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy version 3.0, 2008. see <http://www.quases.com>

Tracy, J.C.; *Auger Electron Spectroscopy for Surface Analysis*. D. Reidel Publishing Company, 1973.

Vasconcelos, Samuel Mendes de.; *Aproximação GW: Fundamentos E Aplicações A Novas Nanoestruturas Bidimensionais*; Dissertação de Mestrado - UFMG – 2019.

Vos, M.; Grande, P. L.; *RPA Dielectric Functions: Streamlined Approach to Relaxation Effects, Binding And High Momentum Dispersion*. Elsevier; JPCS; V. 198; 2025.

Vos, Maarten; Grande, P. L.; *Simple Model Dielectric Functions for Insulators*; Journal of Physics and Chemistry of Solids; 2017.

Werner, W.; *Electron transport in solids for quantitative surface analysis*; Surface and Interface Analysis, 2001.

Werner, W.; Schattschneider P.; *On the energy dissipation process in incoherent electron scattering*. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena; 2005.

Wertheim, G. K.; Citrin, P. H.; *Fermi surface excitations in X-ray photoemission line shapes from metals*; In: Photoemission in Solids I; Springer Berlin Heidelberg, 1978.

Williams, D. B., & Carter, C. B.; *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Springer; 2009.

Wooten, F.; *Optical Properties of Solids*, Academic Press, NY, 1972.

Yu, P. Y.; Cardona, M.; *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Springer; 2010.

Zarpelon, F., *Preparação, Caracterização e Aplicação de Filmes Finos de PAH/PAA com Nanopartículas de Prata no Tratamento Microbiológico de Efluentes Industriais para Reuso*; Dissertação de Mestrado, Universidade de Caxias do Sul, 2013.
<https://repositorio.ucs.br/xmlui/bitstream/handle/11338/722/Dissertacao%20Fabiana%20Zarpelon.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Zhao, H.; Persson, C.; *Optical properties of Cu(In,Ga)Se₂ and Cu₂ZnSn(S,Se)₄*; Thin Solid Films; 2011.