Monografia FI089

### **Técnicas com luz Síncrotron**

Prof: Eduardo Granado Monteiro da Silva

Aluno: Danilo Rigitano Gomes Silva

### Técnica de análise de Pair Distribution Function (PDF)

### 1 Introdução

O avanço tecnológico na ciência dos materiais depende hoje, e cada vez mais, do desenvolvimento e entendimento de compostos mais complexos e sofisticados. Fortemente influenciados pela demanda evolutiva da robótica, da computação e do desenvolvimento de sistemas integrados e miniaturizados, os pesquisadores e engenheiros, vêm buscando e elaborando dispositivos cada vez menores e com melhores desempenhos e funcionalidades de modo que uma engenharia e um conhecimento destes materiais altamente complexos em escala nanométrica vem sendo necessário.

Diferentes mecanismos de composição atômica e estrutural devem ser conhecidos para entender o funcionamento e o estado de compostos complexos não usuais. As técnicas cristalográficas de difração estão entre as técnicas mais comumente utilizadas para caracterização estrutural de materiais apesar de que sua maior utilização vem sendo limitada para materiais com periodicidade tridimensional devido ao sucesso da lei de Bragg em que a informação advém da posição, intensidade e forma dos picos de Bragg do difratograma do composto e a descrição da estrutura cristalina se reduz a identificação de alguns parâmetros como, por exemplo, grupo de simetria e parâmetros de rede.

As técnicas de difração convencionais de cristalografia não foram desenvolvidas com o intuito de compreender o funcionamento de materiais complexos<sup>[1]</sup>. Pequenas aleatoriedades, defeitos e desvios na periodicidade podem ser cruciais nas propriedades destes compostos complexos e identificar esses desvios é uma parte essencial da caracterização estrutural destes materiais. Deve-se notar que os resultados obtidos pela difração convencional podem ser pouco precisos na determinação de diferentes arranjos estruturais locais de modo que os resultados obtidos são do arranjo médio da proporção e posição dos átomos no composto em estudo<sup>[1]</sup>.

Uma série de outras técnicas existem para a sondagem e caracterização locais de materiais complexos como, por exemplo, técnicas de absorção de raios-X (XAFS), espectroscopia Raman, ressonância magnética nuclear (NMR), microscopia eletrônica de varredura (SPM) e transmissão (TEM)<sup>[1]</sup> e espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS)<sup>[2,3]</sup> podem fornecer informações estruturais de curto alcance. Nesta monografia, foi escolhido um destes métodos chamado análise de função de distribuição de pares (PDF), que é muito utilizado no estudo de vidros e líquidos, que consiste em um método alternativo de análise de dados de medidas de difração, sem considerar a hipótese de periodicidade da rede. Neste método diferentemente da análise de consideração difratometria da cristalografia convencional que leva em somente os picos de Bragg, o método PDF também utiliza informações de sinais verificados entre e sobre os picos de Bragg, e sinais de fundo (Background).

Seguindo a nomenclatura descrita no livro "Underneath the Bragg Peaks Structural analysis of complex materials"<sup>[1]</sup>, escrito por T. Egami e S.J.L. Billinge, alguns termos são importantes para a descrição do método de análise de PDF. Dentre elas estão a função densidade de pares atômica p(r), a função distribuição de pares atômicos g(r) e a função reduzida de distribuição de pares G(r), que descrevem a distribuição de distâncias r entre pares de átomos em uma determinada região. Outro fator relevante é o espalhamento atômico  $\psi(Q)$ , que mensura a amplitude de espalhamento de uma onda por um átomo, com Q sendo a transferência de momento, e a função de estrutura de espalhamento total S(Q), que seria proporcional ao fator de estrutura multiplicado por seu complexo conjugado e é proporcional à intensidade obtida no difratograma. A relação mais utilizada na maioria dos estudos de análise de PDF é a função reduzida de distribuição de pares G(r) e que se relaciona com os outros termos seguindo a equação (1).

$$G(r) = 4\pi r \rho_0[g(r) - 1] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q[S(Q) - 1]Sen(Qr)dQ$$
(1)

Além da relação habitual que os difratogramas de Raios-X fornecem da intensidade da luz difratada em função do ângulo entre a luz incidente e a luz difratada de saída da amostra deve-se notar que a difração também fornece informações da intensidade difratada em função de um momento transferido específico Q, de modo que quanto maior é o comprimento de onda da luz utilizada para realizar o experimento de difração, menor é a capacidade de transferência de momento e pior é o alcance da técnica em relação à penetração da amostra em estudo e à transferência de momento de modo que a utilização de Raios-X de mais alta energia disponibilizadas por síncrotrons mais modernos possibilitam uma aplicação da técnica de análise de PDF com resultados muito mais precisos.

O sinal das intensidades obtidos em um difratograma de um composto específico deve estar intimamente ligado à sua densidade de pares atômica  $\rho(r)$ de modo que estes dois domínios são conectados por uma transformada de Fourier e as informações sobre a estrutura local podem ser igualmente bem representada no espaço real ou recíproco. O espaço recíproco equivalente de  $\rho(r)$ é proporcional à função de estrutura de espalhamento total S(Q), que possui este nome por incluir contribuições de intensidade advindas de espalhamento de Picos de Bragg (devido à estrutura global), espalhamento difuso elástico (devido à estrutura estática local) e também dispersão inelástica de átomos em movimento (devido à dinâmica atômica)<sup>[1]</sup>.

Deve-se notar que a técnica de PDF não é somente a aplicação de uma transformada de Fourier nos dados de difração de modo que a priori não forneceria nenhuma nova informação. A análise de PDF exige uma determinação precisa das intensidades difusa e de fundo, e através desta análise, novas informações relevantes podem ser obtidas. O estudo e conhecimento dos mecanismos de realização do experimento são importantes para a identificação dos sinais extras, que não advém de sinais da amostra em estudo ou que são oriundos de espalhamento incoerente, espalhamento múltiplo e erros devido a absorção de luz da amostra, observados na medida do difratograma<sup>[1]</sup>.

De uma forma generalizada os picos evidenciados no histograma da análise de PDF podem ser ajustados com um formato gaussiano correspondente à desordem atômica devido a uma distribuição de distâncias átomo-átomo do composto em análise. As alturas e as áreas dos picos dão informações dos fatores de espalhamento dos átomos relacionados. As larguras dos picos dão informação da desordem no material e podem aumentar com o aumento da temperatura. Após a correta análise e associação dos dados obtidos, uma forma diferente de apresentar os dados pode facilitar muito a extração de informações úteis. Além disso, na prática esta técnica tem se mostrado como uma das poucas capazes de identificar estruturas e desordens locais<sup>[1]</sup>.

Apesar de que a técnica de análise de PDF possa ser utilizada com radiação eletrônica, de nêutrons e de Raios-X, serão mostrados e discutidos neste manuscrito alguns resultados e estudos interessantes obtidos com a análise de PDF utilizando luz síncrotron, ou seja, com radiação de Raios-X com alto fluxo, alta energia e alta resolução.

#### 2 Artigos relacionados à técnica de análise de PDF

# 2.1 Pair distribution function at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory: application to the $Pb_{1-x}La_xZr_{0.40}Ti_{0.60}O_3$ ferroelectric system<sup>[4]</sup>

O artigo aqui em destaque relata a utilização das técnicas de espalhamento total que estiveram sendo implementadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) brasileiro com análise de PDF dos resultados obtidos<sup>[4]</sup>.

Medidas de difração de raios-X com comprimento de onda 0,6199Å na linha XDS foram realizadas em amostras de alumina padronizadas pelo NIST (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; NIST 676) em temperatura ambiente com o uso de 2 formas distintas de detectores com formato Debye-Scherrer: cintilador pontual de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) e detector linear Mythern e foram comparados com medidas de difração de raios-X com comprimento de onda 0,143Å realizadas no síncrotron Advanced Photon Source (APS), nos Estados Unidos, para efeitos de comparação e validação do método de medição e análise utilizados. Medidas de difração de Raios-X, também no LNLS, foram realizadas em amostras do composto ferroelétrico  $Pb_{1-x}La_xZr_{0.40}Ti_{0.60}O_3$  (PLZTs; PLZT11 {x=0.11}, PLZT12 {x=0.12} e PLZT15 {x=0.15}}, que possuem transição de fase estrutural em temperaturas próxima de 500K. Na amostra PLZT11 as medidas foram feitas a temperaturas de 303K e 673K e nas amostras de PLZT12 e PLZT15 a temperatura ambiente (~303K), para efeitos comparativos.

Comparando as medidas de PDF para as amostras de alumina, utilizando o software PDFgetX3, pode ser verificado que as medidas realizadas no LNLS possuem uma resolução espacial pior e maior necessidade de tempo de medição se comparado às medidas feitas com as mesmas amostras no APS, conforme pode ser visto na figura 1. Apesar disso, como pode ser visto na figura 2, os dados obtidos no LNLS apresentam melhor qualidade para análise para r>30Å, devido ao uso de detector com cintilador utilizado<sup>[4]</sup>.



Figura 1: Dados de PDF de  $Al_2O_3$ , obtidos no LNLS com (a) cintilador, (b) detector linear Mythen, e (c) obtidos na APS. Em azul medida experimental e em vermelho resultado de refinamento PDF de  $Al_2O_3$ .



Figura 2: Curvas de PDF da alumina com escala intensidade por logaritmo da distância r feitas no (a) LNLS com detector cintilador e no (b) APS. Nota-se nitidamente uma melhor qualidade nas medidas do LNLS do que do APS para altos valores de r por causa de um fator de amortecimento maior devido ao detector da APS.

Os resultados de difração de raios-X obtidos com as amostras de PLZTs evidenciaram o comportamento tetragonal P4mm destas amostras a temperaturas de aproximadamente 303K. Já para a amostra PLZT11 foi também feita uma medida de difração de raios-X a temperatura de 673K em que foi verificado a junção de alguns picos de difração indicando que a estrutura deste composto assume uma configuração na média cúbica com grupo espacial Pm3m, conforme pode ser visto na figura 3. Uma análise de PDF foi realizada possibilitando que a estrutura PLZT11 tivesse uma estrutura tetragonal não obteve melhora significativa no ajuste dos dados.



Figura 3: Medidas de difração de raios-X com comprimento de onda 0,6199Å nas amostras de (a) PLZT15, (b) PLZT12 e (c) PLZT11 em temperatura ambiente e na amostra PLZT11 a temperatura de 673K em diferentes regiões de planos de reflexão de Bragg.

## 2.2 Atomic pair distribution function method development at the Shanghai Synchrotron Radiation Facility<sup>[5]</sup>

Os pesquisadores do síncrotron chinês Shanghai Synchrotron Radiation Facility (SSRF) relatam no artigo aqui destacado<sup>[5]</sup> a sua metodologia de implementação da técnica de análise de PDF em sua linha de luz SSRF 13W, que é a única deste síncrotron capaz de produzir um feixe com energia acima de 50 keV. A ideia seguida para a utilização desta linha de luz para o experimento de medida de difração de raios-X com análise de PDF seria para obter o maior valor de transferência de momento relativo possível de modo a obter a melhor resolução possível. Um detector de silício Perkin Elmer de grande área foi colocado ao fundo, tornando a montagem experimental simples, conforme mostrado na figura 4, e possibilitando a adição de uma série de equipamentos criogênicos para medição de difração de raio-X em baixas temperaturas sem alterar significativamente o caminho óptico e, também, a possibilidade de medições rápidas de PDF (RAPDF). Essas medições obtidas em 2d podem ser facilmente convertidas com a integração da intensidade do sinal em função de 20, que é obtida com a utilização do software Fit2D.



Figura 4: Esquema experimental do posicionamento do detector de Perkin Elmer ao fundo.

Para compreender o funcionamento e legitimar futuras medições de PDF realizadas na linha de luz do SSRF foram feitas medidas de difração de raios-X utilizando luz com comprimento de onda de 0,17835Å em amostra conhecida padronizada de Níquel puro, que possui uma estrutura espacial fcc<sup>[5]</sup> e que é mostrada na figura 5 (a). Estas medidas foram comparadas com medidas de difração de raios-X com comprimento de onda 0,143Å deste mesmo material realizadas no síncrotron Advanced Photon Source (APS), nos Estados Unidos, obtendo resultados dos ajustes da análise de PDF com resultados similares. Medidas variando a temperatura de amostra de Níquel puro também foram realizadas sendo a medida de PDF de menor temperatura T≈35,3K apresentada na figura 5 (b).



Figura 5: Resultado de medições de espalhamento total S(Q) em amostra de Ni puro (a) em temperatura de 300K e Qmax=33Å<sup>-1</sup> e (b) em temperatura de 35,3K e Qmax=28Å<sup>-1</sup>.

Foram também feitas medidas de difração de raios-X em amostras do material termoelétrico Cu<sub>2</sub>Se em temperaturas de 86K, 300K e 420K. Uma análise de PDF foi realizada para estas medidas e são apresentadas na figura 6. Esta análise é interessante pois sabe-se que este composto possui uma transição de fase em torno de 400K devido a uma realocação local dos átomos de Cu<sup>[5,6]</sup> dentro da estrutura que é possível de ser sondada com o método de PDF e é pouco sensível aos métodos tradicionais de cristalografia.



Figura 6: Análise de PDF para amostra de Cu<sub>2</sub>Se em temperaturas de 86K, 300K e 420K.

O artigo além de mostrar estas análises e medições com o método de PDF para o composto de níquel padrão em diferentes temperaturas e da amostra Cu<sub>2</sub>Se, também discute a importância do uso desta técnica em conjunto com outras técnicas experimentais como XAFS, SAXS e outros métodos de análise teórica como por exemplo o método reverso de Monte Carlo, que além de considerar as posições dos átomos também leva em consideração outras possíveis correlações.

## 2.3 Local structures of perovskite dielectrics and ferroelectrics via pair distribution function analyses<sup>[7]</sup>

Materiais ferroelétricos e dielétricos podem conter estruturas complexas em que a estrutura local é diferente da estrutura média de longo alcance do material. Esse desvio estrutural pode ser primordial nas propriedades físicas e químicas apresentadas por estes compostos. Neste contexto, este artigo discute e faz uma revisão bibliográfica da utilização da técnica de análise de PDF como um método que pode caracterizar estruturas locais de curto e médio alcance (até 200Å) em cerâmicas dielétricos e ferroelétricos com a estrutura versátil das perovskitas<sup>[7]</sup>.

Os métodos de análise de PDF apresentados e discutidos neste artigo abrangem métodos de ajuste de pico, modelagem de "pequena caixa" e modelagem de "grande caixa" e medições de espalhamento total ex situ e in situ.

A análise de PDF via utilização de modelagem de "pequena caixa" é análoga ao método de Rietveld da difração de Raios-X para o PDF, que significa que uma célula unitária é especificada de modo a refletir a estrutura e as condições de contorno periódicas das células unitárias do composto em estudo para calcular o PDF produzido devido à estrutura previamente especificada. Um método de ajuste de mínimos quadrados é utilizado em conjunto com os dados das medições para estimar várias informações estruturais como, por exemplo, os parâmetros de rede, posições atômicas e parâmetros de deslocamento atômico.

Outro resultado interessante que pode ser obtido via modelagem de "pequena caixa" é o método de análise de PDF parcial que advém das contribuições independentes e específicas de cada tipo de átomo no composto<sup>[7]</sup>, como pode ser visto no estudo da perovskita ferroelétrica BaTiO<sub>3</sub> mostrado na figura 7.



Figura 7: PDFs observados e calculados da perovskita ferroelétrica BaTiO3 e seus respectivos PDFs parciais de diferentes pares de átomos<sup>[7]</sup>.

A modelagem via "caixa grande" estende a ideia de múltiplas células unitárias independentes para uma região com tamanho de muitas células unitárias contendo um grande número de átomos. Este método utiliza algoritmos de Monte Carlo reverso e, a priori, não está sujeito a restrições de simetria<sup>[7,8,9]</sup> e as posições dos átomos são ajustadas para minimizar uma função previamente determinada. Nesta análise o modelo estrutural e a função a ser minimizada precisam ser restringidos e fixados de maneiras fisicamente razoáveis. Este método pode também se beneficiar de restrições adicionais e de dados complementares advindos de espectros de EXAFS, NMR e Raman<sup>[7,9]</sup>.

O uso de medições de espalhamento total ex situ possibilita, além de dar uma descrição mais precisa da estrutura local e possibilitar um refinamento dos modelos obtidos com a difração convencional, a investigação da evolução da estrutura local em uma escala curta de duração de tempo<sup>[1,7]</sup>.

Uma interessante aplicação deste método ocorre no caso do composto Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> em que o método convencional de difração de raios-X indica que este material possui uma estrutura cúbica com pequenos deslocamentos atômicos de alguns dos átomos e análise de PDF indica que esta estrutura não pode ser cúbica e a estrutura que mais se adequada para descrever este composto é monoclínica<sup>[10]</sup>, como pode ser verificado na figura 8.



Figura 8: Resultados de ajustes dos métodos de PDF usando diferentes grupos espaciais para o composto de Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>.

O artigo também descreve como o uso de medições de espalhamento total in situ pode ser poderoso para relacionar e investigar a influência de estímulos externos como mudança de temperatura, pressão e campo elétrico nas propriedades estruturais de compostos policristalinos ferroelétricos descritos anteriormente.

No caso de aplicações do método de PDF in situ com a aplicação de campo elétrico são relatados 3 diferentes tipos de pesquisas com essas técnicas com materiais piezoelétricos e ferroelétricos diferentes. No primeiro estudo é mostrado um método de quantificar o efeito piezoelétrico intrínseco dos compostos  $BaTiO_3$  e  $(K_xNa_{1-x})_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$  usando a análise de PDF de modo a avaliar a tensão provocada na rede destes materiais.

Um outro estudo é apresentado mostrando como o método de análise de PDF in situ é capaz de sondar e analisar o deslocamento dos átomos no composto e estimar a polarização elétrica e reorientação dos momentos de dipolo do composto Na<sub>1/2</sub>Bi<sub>1/2</sub>TiO<sub>3</sub>. A aplicação de um campo elétrico externo pode causar reorientação dos momentos de dipolo elétrico deste material. Nesta investigação pode ser verificado que há diferença no deslocamento dos átomos entre a aplicação de campo elétrico na mesma direção da polarização elétrica original do material e aplicação do campo elétrico em direções perpendiculares à polarização elétrica do material.

Um terceiro estudo de análise de PDF com a aplicação de campo elétrico externo foi realizado no composto de Pb(Zr<sub>1/2</sub>Ti<sub>1/2</sub>)O<sub>3</sub> em que foi verificado uma transição de fase local devido à polarização de rotação<sup>[7]</sup> neste composto com a aplicação de campo elétrico externo. Uma análise detalhada foi realizada comparando medidas de análise de PDF com campo elétrico em paralelo com o momento transferido e perpendicular ao momento transferido de modo a determinar que este material sofre transição de fase local devido à polarização de fase local devido à polarização de fase local devido à de transição de fase local devido à polarização de rotação.

#### 2.4 Insulator-metal transition of highly compressed carbon disulfide<sup>[11]</sup>

Este artigo apresenta um estudo com uma série de evidências espectrais, estruturais, resistivas e teóricas integradas realizadas para o composto CS<sub>2</sub>. A idéia do estudo deste material advém de sua similaridade com o composto CO<sub>2</sub> e do fato de que estudos prévios já haviam verificado que este composto seria somente gasoso a temperatura e pressão ambiente e que com o aumento da pressão este composto torna-se um polímero que poderia sofrer uma série de transições de fase estruturais e com mudanças das propriedades físicas<sup>[11]</sup>.

O estudo experimental obtido foi feito com 20 amostras de CS<sub>2</sub> com um conjunto consistente e reprodutível de medições de espectroscopia Raman, resistividade elétrica e difração de raios-X. Foram utilizadas células de diamante com junta de rênio para aprisionar o gás de CS<sub>2</sub> e aplicar a pressão. O espectro Raman foi obtido com um sistema confocal micro-Raman com laser de 527nm. As medições de resistividade foram feitas utilizando método de quatro sondas dentro da célula de pressão. Medições de espalhamento total foram feitas utilizando o síncrotron Advanced Photon Source (APS) com uso de feixe com comprimento de onda de 0,3682Å.



Figura 9: Microfotografias de dissulfeto de carbono sobre diferentes pressões mostrando sua transformação. Em (a) fluido transparente, em (b) e (c) fluido molecular (Cmca) (apartir de ~ 1GPa), em (d) e (e) polímero preto acima de 10 GPa e em (f) um sólido que reflete bastante luz. Figura modificada da referência<sup>[11]</sup>.

A figura 9, representa a mudança visual do composto CS<sub>2</sub> com a utilização de microfotografias do composto CS<sub>2</sub> com relação ao aumento da pressão aplicada e a figura 10 destaca as variações do espectro Raman na região em torno de 470cm<sup>-1</sup> em que se encontra o modo de alongamento (stretching) característico desse tipo de estrutura e a variação da resistividade deste material com relação ao aumento e diminuição da pressão aplicada. Em conjunto estas duas figuras ressaltam as mudança estruturais que ocorrem neste material em que é notado que a partir de 9GPa o composto que possuía uma estrutura molecular sólida com simetria Cmca se torna um isolante preto com simetria CS3 e acima de 30 GPa nota-se que o modo de encurvamento (bending) e o modo de alongamento se juntam de modo a formar uma única banda e que este polímero atua como tendo uma resistividade de um semicondutor e sobre pressão acima de 50GPa este composto se torna um sólido metálico com somente uma banda de fônon visível no espectro Raman na região de 470cm<sup>-1</sup>.



Figura 10: posições dos picos Raman e da resistência elétrica induzidos com a variação de pressão do CS<sub>2</sub>, ressaltando as transições eletrônicas e junções das bandas dos fônons. Os símbolos abertos e fechados significam, respectivamente, os dados obtidos durante o carregamento de pressão e descompressão.

A figura 11 ressalta a análise de PDF para tentar identificar a estrutura cristalina da fase metálica deste composto, que ocorre a pressões acima de 50GPa. Esta fase metálica possui uma estrutura altamente desordenada com uma rede tridimensional com quatro átomos de carbono e com distância carbonoenxofre de aproximadamente 1,70Å. Com base na análise de PDF e em cálculos de primeiros princípios duas estruturas se apresentam como as mais prováveis para esta fase metálica: a  $\alpha$ -calcopirita e a  $\alpha$ -tridimita. Ambas fases exibem estados de sólidos metálicos e características de difração desordenadas semelhantes das medidas experimentais obtidas.



Figura 11: A esquerda temos fator de estrutura de espalhamento total S (Q) com a remoção do background obtido em várias pressões, mostrando as mudanças estruturais induzidas pela pressão e a direita os fatores de estrutura calculados para este sólido com estruturas  $\alpha$ -calcopirita e  $\alpha$ -tridimita.

#### Conclusão

Os métodos de difração convencionais são reconhecidos como técnicas poderosas para determinar a estrutura atômica de cristais perfeitos com incrível precisão. No entanto, se a estrutura não for perfeitamente periódica ou possuir desvios locais dinâmicos ou estáticos, as limitações desses métodos não permitem a investigação a fundo das propriedades desses materiais. A análise de PDF está surgindo como uma alternativa útil e conveniente para esses casos em que os materiais são complexos de modo que quando o sistema é parcialmente desordenado, o método de análise de PDF fornece uma imagem muito mais precisa da estrutura do que os métodos convencionais da cristalografia.

Foram destacados nesta breve monografia, em dois artigos escolhidos, dois síncrotrons que estão começando a utilizar e implementar as técnicas de análise de PDF em suas instalações de modo que essa técnica tende a se popularizar devido à sua abrangência no estudo profundo de materiais complexos. Outros dois artigos foram abordados ressaltando aplicações específicas desta técnica que pode ser utilizada para investigar propriedades de materiais ferroelétricos e piezoelétricos e pode também ser utilizada de maneira a investigar as propriedades físicas dos materiais sobre a aplicação de agentes externos como pressão, campo elétrico e campo magnético e de modo a combinar a análise com outras técnicas conhecidas como por exemplo espectroscopia Raman e NMR<sup>[1,7,10]</sup>.

### Referências

[1] Egami, T. & Billinge, S.J.L. Underneath the Bragg Peaks Structural analysis of complex materials - Livro; Volume 16, 1st Edition (2003).

[2] http://www.eels.info/why-eels/overview

[3] M. Nord - EELS and STEM studies of perovskite oxide heterostructures. Tese de doutorado - Universidade NTNU (2016).

[4] Saleta, M.E., Eleotério, M., Mesquita, A., Mastelaro, V. R. & Granado, E. -Atomic pair distribution function at the Brazilian Synchrotron Light Laboratory: application to the  $Pb_{1-x}La_xZr_{0.40}Ti_{0.60}O_3$  ferroelectric system - JOURNAL OF SYNCHROTRON RADIATION; v. **24**, n. 5, p. 1098-1104 (2017).

[5] Z., Xiao-Juan, T., Ju-Zhou, G., Han & L., He - Atomic pair distribution function method development at the Shanghai Synchrotron Radiation Facility - Chinese Physics B, Volume **26**, Number 7 (2017).

[6] Eikeland, E., Blichfeld, A.B., Borup, K.A., Zhao, K., Overgaard, J., Shi, X. Chenc, L. & Iversen, B.B. - Crystal structure across the  $\beta$  to  $\alpha$  phase transition in thermoelectric Cu<sub>2-x</sub>Se - Chemistry Crysteng, IUCrJ Volume **4**, Part 4, Pages 476-485 (2017).

[7] Hou, D., Zhao, C., Paterson, A.R., Li, S. & Jones, J.L. - Local structures of perovskite dielectrics and ferroelectrics via pair distribution function analyses - Journal of the European Ceramic Society Volume **38**, Issue 4, Pages 971-987 (2018).

[8] Dove, M.T., Tucker, M.G., Wells, S.A. & Keen, D.A. - Reverse monte carlo methods, EMU Notes in Mineralogy, Vol. **4**, Chapter 4, 59–82 (2002).

[9] McGreevy, R.L. - Reverse Monte Carlo modelling, J. Physics: Condensed Matter, Vol. **13**, R877–R913 (2001).

[10]Egami, T., Rosenfeld, H. D., Toby, B. H. & Bhalla, A. - Diffraction studies of local atomic structure in ferroelectric and superconducting oxides, Ferroelectrics, **120**:1, 11-21 (1991).

[11] Dias, R. P., Yoo, C., Kim, M. & Tse, J. S. - Insulator-metal transition of highly compressed carbon disulfide." Phys. Rev. B, **84**, 14, Pp. 144104 (2011).