

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-graduação em Física

Luisa Vargas Costa Freitas

**ESTUDO DAS TERMINAÇÕES DE SUPERFÍCIE,
COEXISTÊNCIA DE FASES E ABSORÇÃO DE ÁGUA
EM MATERIAIS BIDIMENSIONAIS PELA ANÁLISE
DE *CRYSTAL TRUNCATION RODS***

Belo Horizonte
2025

Luisa Vargas Costa Freitas

**ESTUDO DAS TERMINAÇÕES DE SUPERFÍCIE,
COEXISTÊNCIA DE FASES E ABSORÇÃO DE ÁGUA
EM MATERIAIS BIDIMENSIONAIS PELA ANÁLISE DE
*CRYSTAL TRUNCATION RODS***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Ângelo Malachias de Souza

Coorientadora: Dra. Raphaela de Oliveira Gonçalves

Belo Horizonte

2025

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

F866e Freitas, Luisa Vargas Costa.
Estudo das terminações de superfície, coexistência de fases e absorção de água em materiais bidimensionais pela análise de crystal truncation rods / Luisa Vargas Costa Freitas. – 2025.
97 f. : il.

Orientador: Ângelo Malachias de Souza.
Coorientadora: Raphaela de Oliveira Gonçalves.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,
Departamento de Física.
Bibliografia: f. 81-93.

1. Filossilicatos. 2. Raios X, Difração. I. Título. II. Souza, Ângelo Malachias de. III. Gonçalves, Raphaela de Oliveira. IV. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 549.6 (043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FOLHA DE APROVAÇÃO

A presente dissertação, intitulada "**Estudo das terminações de superfície, coexistência de fases e absorção de água em materiais bidimensionais pela análise de Crystal Truncation Rods**" de autoria de **LUISA VARGAS COSTA FREITAS** submetida à Comissão Examinadora, abaixo-assinada, foi aprovada para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA, área de concentração Física**, em 27 de fevereiro de 2025.

Belo Horizonte, 27 de fevereiro de 2025.

Prof. Ângelo Malachias de Souza
Orientador
Departamento de Física/UFMG

Dra. Raphaela de Oliveira Gonçalves
Coorientadora
Sirius-CNPEM

Prof. Edmar Avellar Soares
Departamento de Física/UFMG

Prof. Gilberto Rodrigues da Silva Junior
Departamento de Física/UFV



Documento assinado eletronicamente por **Edmar Avellar Soares, Professor do Magistério Superior**, em 28/02/2025, às 14:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Angelo Malachias de Souza, Membro de comissão**, em 28/02/2025, às 23:25, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Raphaela de Oliveira Gonçalves, Usuário Externo**, em 06/03/2025, às 13:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Gilberto Rodrigues da Silva Júnior, Usuário Externo**, em 07/03/2025, às 15:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site



https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4009723** e o código CRC **9433380C**.

Referência: Processo nº 23072.213353/2025-96

SEI nº 4009723

Agradecimentos

Agradeço ao professor Ângelo pela orientação, suporte e paciência ao longo de todo o mestrado. Agradeço a Raphaela pela orientação, apoio e dedicação pelo trabalho e pelo meu aprendizado. Sou muito grata por tudo que aprendi com vocês nesse período.

Agradeço a todos os professores do Departamento de Física da UFMG e aos laboratórios que me receberam e contribuíram para minha formação e aprendizado desde a época da graduação. Em especial ao laboratório Nanoscopia UHV. Agradeço também aos amigos que fiz no caminho e que tornaram os anos de trabalho mais leves e alegres.

Agradeço aos meus pais e meus irmãos pelo carinho, amor e apoio incondicional ao longo de toda a minha vida, sem vocês nada seria possível. Agradeço ao Vitor pelo companheirismo, compreensão e incentivo, você torna meus dias melhores.

Agradeço por fim às agências de fomento CNPq, CAPES e FAPEMIG pelo suporte financeiro.

"Sentimento que não espairo; pois eu mesmo nem acerto com o mote disso - o que queria e o que não queria, estória sem final. O correr da vida embrulha tudo, a vida é assim: esquenta e esfria, aperta e daí afrouxa, sossega e depois desinquieta. O que ela quer da gente é coragem. O que Deus quer é ver a gente aprendendo a ser capaz de ficar alegre a mais, no meio da alegria, e ainda mais alegre ainda no meio da tristeza! Só assim de repente, na horinha em que se quer, de propósito - por coragem. Será? Era o que eu às vezes achava. Ao clarear do dia."

Grande Sertão Veredas, João Guimarães Rosa.

Resumo

Esta dissertação é focada no estudo de superfícies de materiais bidimensionais usando o método Crystal Truncation Rod (CTR) e radiação síncrotron. Desenvolvemos um modelo de espalhamento cinemático capaz de combinar a coexistência de diferentes terminações de superfície em materiais nos quais a clivagem da superfície leva a um comportamento posicional não homogêneo observado por técnicas como microscopia de tunelamento e espectroscopia, microscopia infravermelha de campo próximo e microscopia de força atômica combinada com Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM). As medições de CTR diferem das técnicas de microscopia em sua natureza estatística inerente, fornecida por uma grande área de amostra iluminada (neste caso, cerca de $20 \times 30 \mu\text{m}^2$). Isso permite a identificação da coexistência de estruturas de superfície, produzindo a fração da superfície terminada em cada fase ou subunidade constituinte para uma amostra lamelar. A técnica também torna possível iluminar domínios monocristalinos, como flocos esfoliados com tamanhos laterais de dezenas de micrômetros (tamanho de amostra usual para materiais bidimensionais). Nosso modelo foi inicialmente testado em materiais binários como In_2Se_3 e Sb_4Te_3 , e posteriormente estendido para filossilicatos derivados de minerais. Finalmente, o foco principal do estudo foi em três filossilicatos com diferentes composições: talco, flogopita e clinocloro. Nestes três materiais, diferentes mecanismos de absorção de água são responsáveis por comportamentos distintos observados na espectroscopia de infravermelho. As medições e análises de CTR realizadas nestes minerais permitem a geração de modelos estruturais que descrevem e complementam os resultados para potenciais de superfície observados por KPFM e infravermelho, construindo um cenário abrangente para entender seu uso potencial em aplicações futuras.

Palavras-chave: *Crystal truncation rod* (CTR), nanoconfinamento de água, filossilicatos, difração de raio-X, *Kelvin probe force microscopy* (KPFM).

Abstract

This dissertation is focused on the study of surfaces of two-dimensional materials using the Crystal Truncation Rod (CTR) method and synchrotron radiation. We developed a kinematic scattering model capable of combining the coexistence of different surface terminations in materials in which surface cleavage leads to inhomogeneous positional behavior observed by techniques such as tunneling microscopy and spectroscopy, near-field infrared microscopy, and atomic force microscopy combined with Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM). CTR measurements differ from microscopy techniques in their inherent statistical nature, provided by a large illuminated sample area (in this case, about $20 \times 30 \mu\text{m}^2$). This allows the identification of coexistence of surface structures, yielding the fraction of the surface terminated in each phase or constituent subunit for a lamellar sample. The technique also make possible to illuminate single-crystalline domains such as exfoliated flakes with lateral sizes of tens of micrometers (usual sample size for two-dimensional materials). Our model was initially tested on binary materials such as In_2Se_3 and Sb_4Te_3 , and was later extended to mineral-derived phyllosilicates. Finally, the main focus of the study was on three phyllosilicates with different compositions: talc, phlogopite, and clinochlore. In these three materials, different water absorption mechanisms are responsible for distinct behaviors observed in infrared spectroscopy. The CTR measurements and analyses carried out in these minerals allow for the generation of structural models that describe and complement the results for surface potentials observed by KPFM and infrared, constructing a comprehensive scenario for understanding their potential use on forthcoming applications.

Keywords: Crystal truncation rod (CTR), Nanoconfinement of water, Phyllosilicates, X-ray scattering, Kelvin probe force microscopy (KPFM).

Lista de ilustrações

- Figura 1 – Estruturas básicas para a formação dos filossilicatos. Em cinza têm-se os tetraedros cujo átomo central pode ser Si^{4+} ou Al^{3+} , com O e OH nos vértices, formando a camada tetraédrica. Os octaedros que formam as camadas octaédricas dos filossilicatos possuem um cátion central e O e OH nos vértices. Se o átomo central for Mg^{+2} , forma-se uma camada do tipo trioctaédrica, caso o átomo central seja um Al^{3+} forma-se uma camada dioctaédrica. 24
- Figura 2 – Estruturas atômicas do talco, flogopita e clinocloro. Em laranja estão representados os átomos de magnésio, em vermelho os átomos de oxigênio, em branco os átomos de hidrogênio e em azul escuro os átomos de silício. O íon potássio, presente na flogopita, está representado em roxo. Em azul claro estão indicados os sítios onde ocorrem substituições de silício por alumínio, como podemos ver na flogopita e clinocloro. Imagens feitas usando o *software VESTA*. 25
- Figura 3 – (a) Imagens topográficas feitas por AFM de grafeno monocamada em um substrato de SiO_2 após exposição à alta umidade. Retirado da referência [1]. (b) Imagem de STM e espectros de STS da superfície de Au(111) coberta por grafeno. Os aglomerados de água nucleados nos degraus de ouro aparecem como pontos brilhantes isolados ou conectados na região coberta de grafeno, enquanto tais aglomerados não são observados no substrato de Au(111) descoberto. Os dados STS de posição única indicam que o grafeno é dopado tipo n na superfície Au(111), e o aglomerado de água induz dopagem tipo n local adicional para o grafeno no topo. Retirado da referência [2]. (c) Investigação do efeito da camada de água interfacial semelhante a gelo na morfologia e no potencial de superfície do grafeno sobre um substrato de SiO_2 . O mapeamento do potencial de superfície da microscopia de sonda Kelvin de varredura mostra que a camada de água semelhante ao gelo interfacial leva à dopagem tipo p do grafeno. Retirado da referência [3]. 27
- Figura 4 – (a) Resultados de microscopia de força atômica de modulação de frequência de ruído e dinâmica molecular para visualizar perfil de hidratação para superfície de clinocloro (001). Retirado da referência [4]. (b) A estrutura otimizada da água interlamelar na mica. As moléculas de água são mostradas de lado e de cima, Retirado da referência [5]. (c) Visualização da formação de uma camada de água semelhante a gelo na superfície da mica pela ponta de AFM. Retirado da referência [6]. . 29

Figura 5 – (a) Imagens AFM in situ (I–VIII) do crescimento de uma segunda camada de água na interface grafeno/mica com o tempo. Os limites da camada de água confinada tendem a ter formas hexagonais, como mostrado nas imagens de AFM de área de varredura maior. Retirado da referência [7]. (b) Imagem de AFM da presença de água na interface grafeno/mica. e caracterização espectroscópica Raman e mapa espacial do potencial de superfície obtido por KPFM , mostrando que substratos de mica induzem forte dopagem do tipo p no grafeno. Retirado da referência [8].	30
Figura 6 – (a) Representação esquemática dos três modos vibracionais ativos da água na faixa de IR (b) Espectro representativo de FTIR no modo transmissão para a água líquida, com os picos relacionados aos modos de vibração da água. Imagem da letra b foi adaptada da referência [9].	32
Figura 7 – Figura esquemática de um interferômetro de FTIR. A fonte de luz policromática é colimada e direcionada para um divisor de feixe. Uma parte será refletida para o espelho fixo, enquanto outra é transmitida para o espelho móvel. Os dois feixes de luz são refletidos dos espelhos de volta para o divisor de feixe e recombinados, gerando um padrão de interferência. O feixe recombinado é transmitido para a amostra onde ocorre a absorção de frequências específicas de energia. Um interferograma é obtido variando o espelho móvel, ou seja, variando a diferença de caminho óptico para vários valores. Posteriormente o interferograma é convertido em um espectro pela transformada de Fourier.	33
Figura 8 – A direita estão representadas esquematicamente a estrutura da rede (malha e pontos verdes) e da base (roxa). A esquerda está a representação da combinação da rede com a base que forma o sólido cristalino. Retirado da referência [10].	37
Figura 9 – Representação das famílias de planos (10) e (21) para uma rede 2D quadrado. Retirada da referência [10].	38
Figura 10 – Representação esquemática da interferência construtiva na difração de raios-X por planos paralelos.	39
Figura 11 – Relação geométrica que define o vetor de transferência de momento q . .	39
Figura 12 – Representação esquemática de uma linha de luz de síncrotron. O anel é projetado com seções retas, onde um dispositivo de inserção como um ondulador, que possui uma rede de ímãs que força as partículas carregadas a executar pequenas oscilações produzindo feixes intensos de radiação. Figura retirada da referência [10].	43

Figura 13 – (a) Representação esquemática de uma varredura radial, onde um feixe de raios X incide em um ângulo η em relação à superfície da amostra e o detector é posicionado em um ângulo 2θ sempre em relação ao feixe incidente. (b) Diagrama do espaço recíproco para varredura do tipo $\eta = 2\theta/2$ onde podemos ver que apenas planos cristalinos que são paralelos à superfície da amostra podem ser medidos.	44
Figura 14 – Imagem esquemática do modelo para um cristal semi-infinito e o aparecimento das hastes de truncamento de cristal na direção normal a superfície	47
Figura 15 – Na figura (a) temos o perfil da CTR para um cristal com diferentes valores de β , a linha azul indica uma superfície perfeitamente plana, $\beta = 0$, e as outras linhas indicam uma mudança na rugosidade. Na figura (b) temos um modelo esquemático simples para a rugosidade, onde temos camadas empilhadas sobre o bulk com uma distribuição exponencial. Na figura (c) temos o perfil de CTR para diferentes deslocamentos, z , da camada mais superficial. Pode se perceber que as alterações no deslocamento gera uma mudança nas assimetrias do perfil de difração. Para valores maiores de q esse efeito se torna mais acentuado.	48
Figura 16 – Gráfico com as contribuições individuais para as simulações de CTR. A amostra foi modelada como multicamadas (bulk) de clinocloro (linha cinza) sobre um substrato cristalino de Si(001) (linha laranja). A linha vermelha é a soma coerente das amplitudes de espalhamento para cada modelo de superfície de terminação de clinocloro ponderado por seu volume relativo dentro da amostra. A CTR simulado (linha verde) corresponde a todas as contribuições descritas aqui.	50
Figura 17 – (a) Estrutura do clinocloro. A linha tracejada indica o corte que é feito em metade do gap de Van der Waals para construir uma camada (<i>layer</i>). (b) Exemplo de input do sistema, utilizando a camada indicada na letra (a).	51
Figura 18 – Figura esquemática de como as terminações de superfície são modeladas com seus respectivos parâmetros.	51
Figura 19 – Representação da estrutura atômica ao longo da direção c das fases (a) hexagonal e romboédrica $\alpha - In_2Se_3$ e (b) $\beta - In_2Se_3$ e (c) trigonal $\delta - In_2Se_3$. Figura retirada da referência [11].	53

Figura 20 – (a) Imagens STM com tons de cores exibindo fases distintas $In_2Se_3/InSe$, com tons vermelhos indicando $\alpha(3R) - In_2Se_3$ e tons verdes representando $\epsilon - InSe$. (b) Imagem STM com um domínio $\beta(3R) - In_2Se_3$ puro colorido em azul. (c) Imagem STM com um domínio $\delta - In_2Se_3$ puro colorido em rosa. (d) Mapa de dopagem intrínseca correspondente às medições STS na mesma área da figura 20(a), com tons de azuis representando dopagem do tipo n e tons de vermelho representando dopagens do tipo p (cor branca para material intrinsecamente neutro). (e) Mapa de dopagem da figura 20(b) mostrando o comportamento dominante de dopagem do tipo n para a região $\beta(3R) - In_2Se_3$ do painel (b). (f) Mapa de dopagem da região do painel (c), um domínio $\delta - In_2Se_3$ puro, exibindo comportamento de dopagem do tipo n. Espectros de tunelamento de varredura (STS) selecionados são mostrados nos painéis inferiores para (g) $\alpha(3R) - In_2Se_3$, (h) $\beta(3R) - In_2Se_3$ e (i) $\delta - In_2Se_3$. Figura retirada da referência [11].	54
Figura 21 – Figura esquemática dos modelos com diferentes terminações de superfície utilizados na simulação de CTR.	55
Figura 22 – Análise de Crystal Truncation Rod (CTR) para as seis diferentes configurações de superfície do In_2Se_3 . As linhas roxas são a simulação e os pontos pretos os dados obtidos experimentalmente.	56
Figura 23 – (a) Difração de raios X de pó da amostra (resultado experimental representado por pontos), com ajustes teóricos para as diferentes fases (linhas contínuas); obtido pelo software MAUD. (b) Dados experimentais de CTR simulados neste trabalho ao longo da direção (00L) representada em círculos pretos. Ajustes teóricos para superfícies terminadas em fase puramente $\beta - In_2Se_3$ (vermelho) e puramente $\delta - In_2Se_3$ (laranja), além de uma composição superficial com uma camada quántupla de cada fase (roxo) são apresentados. A soma destas contribuições é representada pela linha azul. Retirada da referência [11].	57
Figura 24 – (a) Arranjo estrutural em camadas de Sb_4Te_3 , formado a partir do empilhamento de camadas quántuplas de Sb_2Te_3 e camadas duplas de Sb_2 . (b) Figura ilustrativa mostrando as quatro diferentes terminações para a superfície de Sb_4Te_3	58

- Figura 25 – (a)-(c) Imagens STM de diferentes regiões da amostra de Sb_4Te_3 . As barras de escala pretas medem 300, 200 e 150 nm, respectivamente. Todas as imagens foram adquiridas com uma corrente de tunelamento de 500 pA e um tip bias de 1 V. (d) Um histograma de todos os valores de altura encontrados em diferentes regiões da amostra. As barras azuis estão associadas à terminação Sb_2 , e as barras vermelhas às terminações Sb_2Te_3 . Retirada da referência [12]. 59
- Figura 26 – (a) Medidas de XRD (pontos) e ajustes (linhas), obtidos do refinamento de Rietveld, mostrando as principais contribuições das fases Sb_4Te_3 e Sb_2 (71% e 29%, respectivamente). (b) Medidas de espalhamento de CTR (pontos) e simulações (linhas) para as duas terminações de superfície mais relevantes: uma camada de superfície dupla Sb_2 (azul) e uma única Sb_2Te_3 (vermelho). A curva laranja representa o melhor ajuste dado pela combinação das quatro diferentes terminações de superfície. Retirado da referência [12]. 60
- Figura 27 – Imagens dos minerais de talco, flogopita e clinocloro junto com suas respectivas estruturas atômicas e fórmulas químicas (figuras à esquerda). Os tetraedros azul-escuro e azul-claro indicam os sítios de óxido de silício e alumínio na camada tetraédrica, respectivamente, enquanto os sítios de magnésio e alumínio nas camadas octaédricas são representados por octaedros laranja, respectivamente. As esferas verdes indicam íons de potássio. O gráfico à direita mostra espectros de absorção de micro-FTIR de talco (linha preta), flogopita (linha vermelha) e clinocloro (linha azul). 63
- Figura 28 – Medidas de KPFM mostrando o contraste dielétrico da água interlamelar em filossilicatos. (a,c,e) Topografia e (b,d,f) imagens de potencial de superfície adquiridas simultaneamente por varredura de passagem única KPFM de talco, flogopita e clinocloro em umidade relativa < 0,5%. 65
- Figura 29 – Representação esquemática dos três modelos usados para a simulação final de CTR para o talco. O primeiro modelo representa o talco desidratado, apenas uma camada T-Oc-T. No segundo modelo é adicionada uma camada de água (W) a superfície do material. No último modelo é acrescentada uma camada de água (W) no espaço interlamelar. 66

Figura 30 – Análise de Crystal Truncation Rod (CTR) para diferentes configurações estruturais da superfície de talco. Os painéis (a) - (c) mostram diferentes modelos estruturais com água interlamelar colocada em profundidades distintas com relação às camadas T-Oc-T, conforme representado pelas figuras nas inserções ao lado de cada painel. Os valores representados nas inserções representam a fração de superfície de cada modelo necessária para produzir o melhor ajuste, mostrado no painel (d), obtido como uma combinação das três estruturas.	68
Figura 31 – Representação esquemática dos seis modelos usados para a simulação de CTR na flogopita. Os dois primeiros modelos, (i) e (ii), representam estruturas desidratadas, com o empilhamento das camadas T-Oc-T e Ion-K. Os outros quatro modelos são construídos a partir da inserção de moléculas de água adsorvidas na superfície ou abaixo de uma camada T-Oc-T. Nos modelos (ii) e (vi) as moléculas de água associada são inseridas na mesma posição cristalográfica no plano z em relação aos ions K.	70
Figura 32 – Análise CTR da configuração estrutural da superfície da flogopita. Os painéis (a) - (f) mostram modelos estruturais com água interlamelar colocada em profundidades distintas em relação às camadas de íons T-Oc-T e K (esferas verdes), conforme representado por inserções ao lado de cada painel. Neste caso, as moléculas de água compartilham o mesmo locus de camada de íons. Os valores representados nas inserções representam a fração de superfície de cada modelo necessária para produzir o melhor ajuste, mostrado no painel (g), obtido como uma combinação das seis estruturas representadas.	72
Figura 33 – Representação esquemática dos seis modelos usados para a simulação de CTR no clinocloro.	73
Figura 34 – Análise CTR de configurações estruturais de superfície de clinocloro. Os painéis (a) - (f) mostram modelos estruturais com água interlamelar colocada em profundidades distintas em relação a T-Oc-T e Brucita, conforme representado por inserções ao lado de cada painel. Os valores representados nas inserções representam a fração de superfície de cada modelo necessária para produzir o melhor ajuste, mostrado no painel (g), obtido como uma combinação das seis estruturas representadas.	75

Figura 35 – (a) Histograma de frações simuladas de CTR para terminações de superfície representando a presença de água na superfície (camada superior), subsuperfície (camadas abaixo que são simuladas para o ajuste de CTR) e configurações de superfície seca (sem água) para os três materiais estudados aqui. Os painéis (b - d) mostram uma representação esquemática das configurações elucidadas pela análise de CTR. 77

Lista de tabelas

Tabela 1 – parâmetros da simulação de CTR usados para o In_2Se_3	55
Tabela 2 – parâmetros da simulação de CTR usados para o Sb_4Te_3	59
Tabela 3 – parâmetros da simulação de CTR usados para o talco	67
Tabela 4 – parâmetros da simulação de CTR usados para a flogopita (parâmetro de rede $c = 10, 16\text{\AA}$)	70
Tabela 5 – parâmetros da simulação de CTR usados para o clinocloro (parâmetro de rede $c = 14, 28\text{\AA}$).	74

Sumário

1	INTRODUÇÃO	20
2	REVISÃO BIBLIOGRAFICA	22
2.1	Redes cristalinas em isolantes 2d e impacto para aplicações	22
2.2	Filossilicatos: isolantes 2D naturais	23
2.3	Absorção de água em sistemas 2D	26
2.3.1	Água em Materiais bidimensionais sintéticos	26
2.3.2	Absorção de água em Filossilicatos	28
3	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E METODOLOGIA	31
3.1	Espectroscopia de Infravermelho	31
3.2	Microscopia de varredura por sonda	33
3.2.1	Atomic force microscopy (AFM) e Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)	33
3.2.2	Scanning tunneling microscopy and spectroscopy (STM/STS)	35
3.3	Difração e espalhamento de raios-X	36
3.3.1	Sistemas cristalinos	37
3.3.2	Lei de Bragg e Espaço Recíproco	38
3.3.3	Fator de estrutura para um cristal	41
3.3.4	Setup experimental	42
3.3.5	Descrição cinemática da difração de raio-X	44
3.3.6	Crystal Truncation Rods	46
4	ANÁLISE DE SUPERFÍCIES POR CTR EM SISTEMAS BINÁRIOS	52
4.1	In₂Se₃, configurações de empilhamento observadas por CTR	52
4.2	Sb₄Te₃, STM e terminações de superfície por CTR	57
5	FILOSSILICATOS, ABSORÇÃO DE ÁGUA E COEXISTÊNCIA DE TERMINAÇÕES SUPERFICIAIS	62
5.1	Resposta Vibracional da água por micro-FTIR	62
5.2	Visualização da água por KPFM	64
5.3	Medidas de <i>Crystal Truncation Rod</i> em filossilicatos	65
5.3.1	Análise de CTR no Talco	66
5.3.2	Análise de CTR na Flogopita	69
5.3.3	Análise de CTR no Clinocloro	73
5.4	Comparação entre os três sistemas	76
6	CONCLUSÃO	79

REFERÊNCIAS	81
ANEXOS	94
ANEXO A – ARTIGOS PUBLICADOS	95

1 Introdução

Cristais clivados, ou esfoliados, são estruturas cuja rede cristalina é truncada abruptamente em alguma direção. Este truncamento é caracterizado pela exposição de uma interface/superfície específica do material. Visto por uma técnica de difração (que gera um difratograma ou mapa de espaço recíproco), este truncamento leva ao reposicionamento dos átomos mais superficiais, evidenciando-se como uma assimetria no espalhamento difuso entre os picos de Bragg. Esse padrão difuso resulta nas chamadas hastes de truncamento de cristal (*crystal truncation rods* - CTRs), que são perfis ao longo de trajetórias lineares no espaço de momento, normal à superfície estudada, que conectam os pontos de Bragg. Enquanto as propriedades estruturais relacionadas ao bulk de um cristal estão contidas na intensidade e posição dos picos de Bragg, as CTRs carregam informações detalhadas sobre a estrutura atômica na superfície ^[13]. Características da superfície/interface de um material tais como a distância interplanar e a composição (homogênea ou inhomogênea) da superfície produzem fortes variações na intensidade de espalhamento da CTR. Isso torna a CTR uma técnica extremamente útil para avaliar questões estruturais relativas às poucas camadas atômicas da superfície/interface que diferem do cristal volumétrico.

As propriedades elétricas, mecânicas e ópticas dos materiais estão intimamente ligadas ao seu empacotamento, sendo sua superfície determinante para ocorrência de fenômenos catalíticos, de ganhos em mobilidade eletrônica, aumento na eficiência de sensores e surgimento de estados topológicos de superfície (entre outros). Em diversos sistemas de cristais lamelares e bidimensionais a estrutura atômica na superfície ou interface cristalina levam a propriedades inéditas e consistentemente diferentes do esperado para o bulk. Tal fato gera novas possibilidades de aplicação potencial destes materiais em dispositivos e sensores. Materiais bidimensionais são obtidos usualmente a partir de materiais tridimensionais com estrutura lamelar, que possuem interações de van der Waals entre suas camadas. Como essas propriedades estão intimamente relacionadas às alterações no padrão de empilhamento destes materiais, como intercalação com moléculas absorvidas ou ocorrência de defeitos de empilhamento, o desenvolvimento de um modelo de CTR permite resolver superfícies em escala atômica, com sensibilidade a mudanças químicas e estruturais sutis e capacidade de expressar relevância estatística mediante ocorrência de fases em coexistência ou competição. Desta forma, compreendendo-se os padrões de espalhamento das CTRs pode-se posteriormente correlacionar questões estruturais com propriedades eletrônicas de interesse.

Em parceria com outros membros do grupo de Nanoscopia UHV, utilizamos o modelo de CTR desenvolvido para analisar um sistema multifásico composto por In_2Se_3 , que é um semicondutor lamelar, usualmente sintetizado com ocorrência de fases distintas.

O estudo busca entender como a coexistência de fases cristalográficas é capaz de introduzir um grau adicional de complexidade para síntese, estabilidade química e possíveis aplicações tecnológicas [11].

Também utilizando análise de CTR na direção (00L), resolvemos a estrutura superficial para o Sb_4Te_3 em colaboração com membros do grupo. Esse material exibe um arranjo de empilhamento formado por duas camadas quintuplas (QL) de Sb_2Te_3 e duas bicamadas de Sb_2 [12]. Sendo o Sb_2Te_3 um isolante topológico tridimensional e o Sb_2 um isolante topológico bidimensional. A medida e análise de CTR permite verificar a coexistência de fase e de diferentes terminações na superfície do Sb_4Te_3 .

Dentre os novos materiais lamelares estudados o caso de maior complexidade e com maior sucesso no uso do modelo desenvolvido foi o de absorção de água interlamelar em filossilicatos. Os filossilicatos têm atraído grande interesse para aplicação em nanodispositivos por serem isolantes de bandgap largo, que podem ser esfoliados até monocamadas [14,15], além de serem um grupo de minerais extremamente abundante na crosta terrestre. Os filossilicatos apresentam uma estrutura lamelar formada de camadas tetraédricas (T) de Si-O intercaladas por camadas octaédricas (O) de íons bi e trivalentes como Mg ou Al com O/OH nos vértices, que consiste em uma estrutura básica chamada T-Oc-T. De forma a equilibrar o balanço de carga pode haver a inserção de camadas intercaladas entre os T-Oc-T, como íons ou outra camada octaédrica, gerando outros espécimes de filossilicatos [16].

Por serem formados em ambientes geológicos metamórficos com alterações hidrotermais, esses minerais possuem a capacidade natural de absorver água. É conhecido na literatura que água nanoconfinada ocasiona a mudança em propriedades físicas dos materiais. Essa condição permite que a água forme estruturas semelhantes a gelo [6,17,18] em condições ambientes, apresentando propriedades diferentes da água líquida, como por exemplo, uma baixa constante dielétrica [19]. Nesta dissertação, realizamos uma modelagem detalhada da absorção de água na superfície, sub-superfície e volume (dezenas de nanômetros de profundidade ou mais) de talco, flogopita e clinoclóro, vislumbrada por meio da coexistência de distintas terminações de superfície na estrutura lamelar de cada mineral. Com isso, podemos abordar a capacidade de cada mineral de incorporar moléculas de água e relacionar tal fato com sua resposta específica mediante diferentes metodologias de estudo e aplicações.

2 Revisão bibliografica

2.1 Redes cristalinas em isolantes 2d e impacto para aplicações

Os materiais bidimensionais (2D) são uma classe de materiais com potencial uso em dispositivos optoeletrônicos. Materiais 2D são sólidos cristalinos lamelares com fortes ligações no plano do tipo covalente, cujas camadas são empilhadas ao longo de um eixo por interações de van der Waals. O caráter mais fraco desse tipo de interação permite que esses materiais sejam esfoliados mecanicamente até poucas camadas de espessura, o que é interessante para a redução de dimensões em sistemas eletrônicos sem perda na capacidade de processamento. Na maior parte destas estruturas, o confinamento de elétrons e a fraca interação entre camadas leva a características ópticas e elétricas totalmente distintas daquelas dos materiais bulk (ou tridimensionais). Exemplos de materiais 2D intensamente pesquisados são o grafeno, o nitreto de boro hexagonal (hBN), os dicalcogenetos de metais de transição (TMDS), os isolantes topológicos, os óxidos 2D, a mica, entre outros.

O grafeno é uma das pedras angulares deste tipo de sistema, sendo composto por uma monocamada de átomos de carbono dispostos em uma estrutura hexagonal (favo de mel) bidimensional. O grafeno possui *bandgap* nulo e pode ser mecanicamente esfoliado até poucas camadas, sendo relevante por suas muitas propriedades interessantes, como sua alta mobilidade eletrônica, grande área de superfície, alto módulo de Young e excelente condutividade térmica, o que o levou a ser utilizado em uma série de aplicações como em transistores e sensores.

Os dicalcogenetos de metais de transição (TMDs) possuem camadas hexagonais formadas por átomos de um metal (M) intercaladas entre duas camadas de átomos de calcogênio (X), com uma estequiometria MX_2 . Os TMDs podem formar diversos compostos diferentes dependendo da combinação de calcogênio (tipicamente S, Se ou Te) e metal de transição (tipicamente Mo, W, Nb, Re, Ni ou V). Esses materiais também exibem uma variedade de estruturas de acordo com o estado de oxidação de seus átomos e número de coordenação, como metais ($NbSe_2$ mostra um efeito de supercondutividade em baixa temperatura), semimetais ($TiSe_2$), semicondutores (MoS_2) e isolantes (HfS_2). Por exibirem uma ampla gama de estruturas eletrônicas, variando seu caráter de isolante a metal, exibem muitas propriedades interessantes como efeitos topológicos, supercondutividade e termoeletricidade. Uma das propriedades mais interessantes dos TMDs em monocamada, como MoS_2 e WS_2 , é seu gap direto. Isto os diferencia de materiais como o grafeno, direcionando o interesse para aplicações ópticas na indústria de semicondutores ^[20].

No outro extremo da condutividade eletrônica temos o nitreto de boro hexagonal

(hBN), composto por átomos de boro e nitrogênio alternando em um arranjo de favo de mel (semelhante ao do grafeno) [21]. Devido às suas características de excelente isolante elétrico com *bandgap* de 5.95 eV [22], o hBN é aplicado como uma camada de barreira de vazamento de carga para uso em transistores. Possui uma boa estabilidade química e é muito usado como dielétrico em dispositivos a base de grafeno, por permitir uma maior mobilidade eletrônica deste último material em comparação aos arranjos com outros substratos (ou suportes).

2.2 Filossilicatos: isolantes 2D naturais

Os filossilicatos, são um importante grupo de minerais que inclui as micas, cloritas, serpentinas e talco. São materiais extremamente abundantes na Terra, originários de processos de intemperismos e constituintes de rochas metamórficas e sedimentares. As variedades de filossilicatos surgem devido ao intemperismo e alterações hidrotermais resultantes de diferentes processos de formação geológica [23]. Os filossilicatos são isolantes de *bandgap* largo estáveis em diversos ambientes. As camadas que formam as estruturas desses minerais são ligadas umas às outras por ligações de van der Waals, que são uma interação fraca. Isso permite a clivagem perfeita desses materiais ao longo do eixo de empilhamento, permitindo que eles sejam esfoliados até poucas camadas [14,15]. Desta forma, o interesse nesses materiais para aplicações em tecnologias bidimensionais (2D) tem crescido consideravelmente.

A unidade estrutural básica dos filossilicatos consiste em uma camada octaédrica (Oc) disposta de forma lamelar entre camadas tetraédricas (T). Os filossilicatos podem ser do tipo 1:1, com a proporção de uma camada T para uma camada Oc, ou 2:1, com duas camadas tetraédricas para cada camada Oc. Neste trabalho explorou-se os filossilicatos do tipo 2:1, que são aqueles cuja a estrutura lamelar é formada pelo empilhamento T-Oc-T. A camada T é constituída por óxido de silício que forma uma rede hexagonal com o oxigênio basal compartilhado pelos átomos de Si, conforme ilustrado na figura 1, formando uma unidade básica $[Si_2O_5]^{-2}$. Já as camadas Oc são formadas por cátions que se ligam as hidroxilas ou a oxigênios apicais da camada T. Se a camada octaédrica é formada por um cátion bivalente (exemplo Mg^{+2}), ela é chamada de trioctaédrica (tipo brucita), possuindo três sítios possíveis para cada cátion. Caso seja um cátion trivalente (geralmente Al^{+3}), ela é chamada de dioctaédrica (conhecida como gibbsita), resultando em dois sítios possíveis para o cátion numa configuração menos compacta do que camadas trioctaédricas [24].

Substituições atômicas nas camadas T e Oc levam a diferentes estruturas de filossilicatos. Isso ocorre porque essas substituições atômicas alteram o equilíbrio de cargas na estrutura favorecendo a formação de novas camadas intermediárias [16]. Por exemplo, se a cada quatro Si^{+4} ocorrer a substituição de um deles por um Al^{+3} , haverá um excesso de

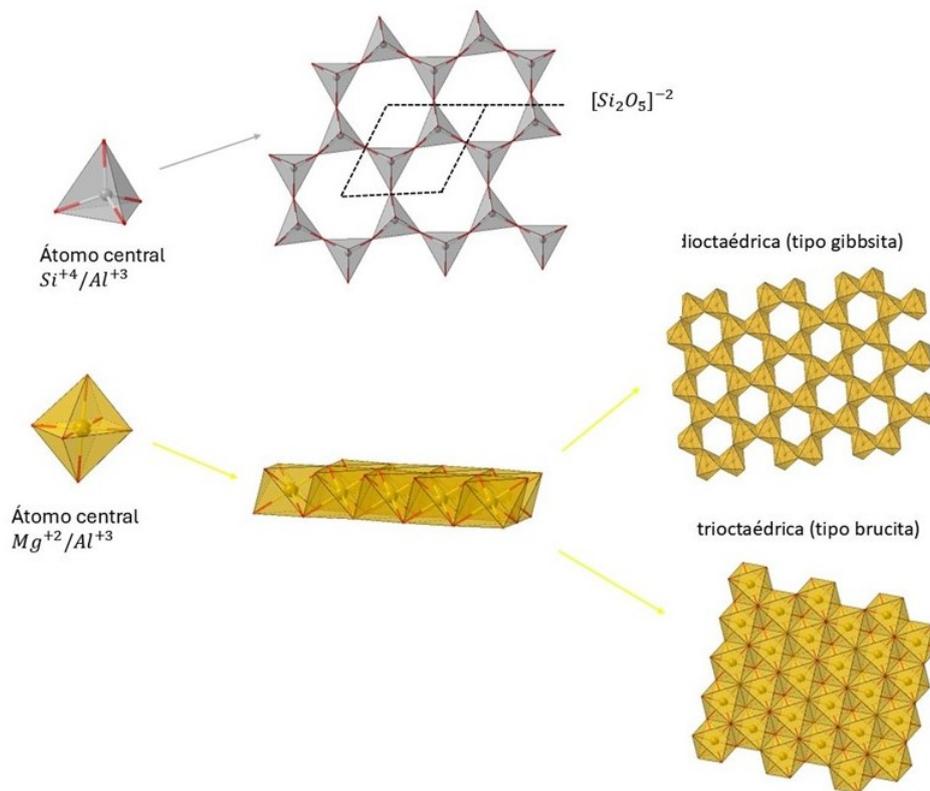


Figura 1 – Estruturas básicas para a formação dos filossilicatos. Em cinza têm-se os tetraedros cujo átomo central pode ser Si^{4+} ou Al^{3+} , com O e OH nos vértices, formando a camada tetraédrica. Os octaedros que formam as camadas octaédricas dos filossilicatos possuem um cátion central e O e OH nos vértices. Se o átomo central for Mg^{2+} , forma-se uma camada do tipo trioctaédrica, caso o átomo central seja um Al^{3+} forma-se uma camada dioctaédrica.

carga negativa na camada T-Oc-T que pode ser compensada pela incorporação de cátions bivalentes como K^+ ou Na^+ entre as camadas resultando nas micas. Essa substituição de alguns íons na estrutura também pode levar à formação de uma camada intermediária octaédrica de hidróxido que resulta nas cloritas.

Neste trabalho estudamos três filossilicatos do tipo 2:1 com uma camada trioctaédrica: talco, flogopita e clinocloro, cujas as estruturas estão mostradas na figura 2.

O talco possui a fórmula química $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ e é formado por uma camada Oc, com o íon central sendo Mg^{2+} , entre duas camadas T, que possuem Si como átomo central, com O e/ou OH nos vértices. O talco é o filossilicato mais explorado em aplicações de minerais bidimensionais, sendo utilizado principalmente como substrato na fabricação de nanodispositivos [25–27]. O talco possui *bandgap* direto de 5.2 eV e uma alta constante dielétrica, maior que do hBN por exemplo (considerando o material sem defeitos) [28].

A flogopita possui fórmula química $KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$, e é formada pela

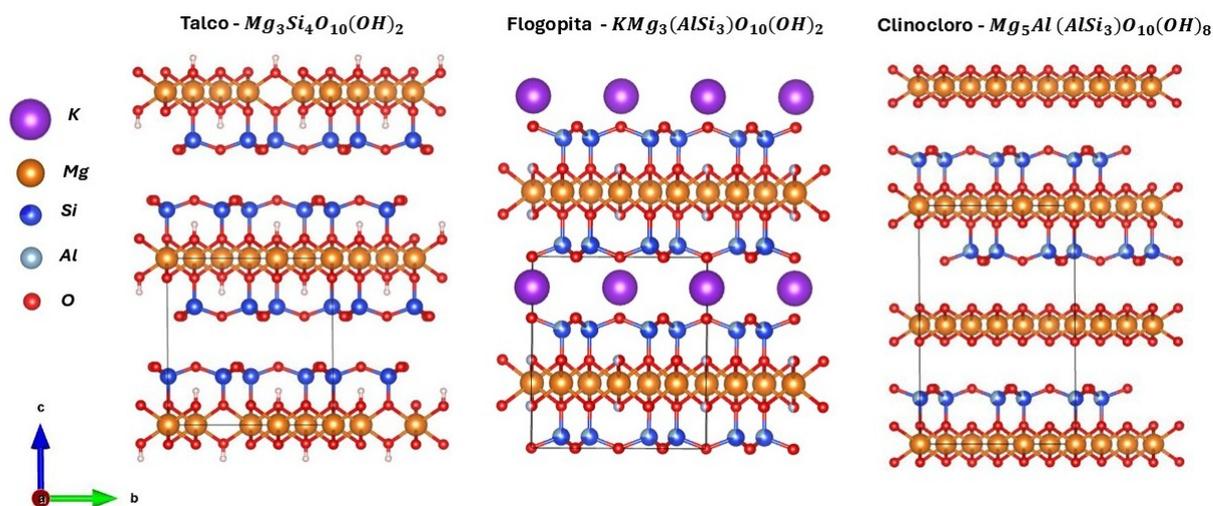


Figura 2 – Estruturas atômicas do talco, flogopita e clinocloro. Em laranja estão representados os átomos de magnésio, em vermelho os átomos de oxigênio, em branco os átomos de hidrogênio e em azul escuro os átomos de silício. O íon potássio, presente na flogopita, está representado em roxo. Em azul claro estão indicados os sítios onde ocorrem substituições de silício por alumínio, como podemos ver na flogopita e clinocloro. Imagens feitas usando o *software VESTA*.

intercalação de camadas Oc que possuem Mg^{2+} como átomo central com camadas T com Si de átomo central. Nas camadas T ocorre a substituição de 25% dos Si por Al. Essas camadas T-Oc-T vão ser intercaladas com uma camada catiônica de K^+ , de forma a equilibrar o balanço de cargas. O Fe é uma das impurezas mais comuns nos filossilicatos e sua incorporação na rede cristalina da flogopita ocorre tanto nos sítios octaédricos de Mg^{2+} quanto nos sítios tetraédricos de Al^{3+} [29]. Estudos mostram que essas substituições levam a uma redução na energia de bandas de 7.86 eV para 3.50 eV e a uma ligeira expansão do volume da célula unitária. Devido à flogopita ser termicamente estável e possuir uma constante dielétrica alta ela possui potencial para aplicações tecnológicas, sendo estudada principalmente como isolante na fabricação de nanodispositivos baseados em grafeno [30–32].

O clinocloro possui fórmula química $Mg_5Al(AlSi_3)O_{10}(OH)_8$ sua estrutura lamelar é formada por uma camada Oc do tipo octaédrica com dois tipos de átomos centrais, Al^{3+} e Mg^{2+} , com grupos O e OH nos vértices. Essas camadas Oc estão entre duas camadas T com Al ocupando 25% dos sítios de Si. Entre essas camadas T-Oc-T, há também uma camada de hidróxido semelhante à brucita que é formada por íons Mg^{2+} como átomos centrais. Como a substituição de Al em sítios de Si levam a um excesso de cargas negativas, é comum a presença de algumas impurezas de forma a equilibrar o balanço de cargas. Em geral essas impurezas são cátions trivalentes como o Fe e o Cr, presentes nos sítios octaédricos. Estudos mostram que a ocorrência natural desses defeitos no clinocloro podem afetar fortemente suas propriedades optoeletrônicas [33]. Contudo

as potenciais aplicações deste material em nanodispositivos optoeletrônicos estão sendo investigadas somente recentemente. No trabalho [33] é mostrado como a estrutura 2D desse material e suas propriedades ópticas podem tornar esse material um isolante interessante para aplicações em dispositivos eletrônicos. O clinocloro também pode ser utilizado como isolante na fabricação de nanodispositivo optoeletrônico com efeito de memória [34].

2.3 Absorção de água em sistemas 2D

A estrutura e a dinâmica da água em uma interface ou em um nanoporo são consideravelmente diferentes do seu comportamento bulk (água líquida), e pode resultar em propriedades elétricas e mecânicas diferentes. É sabido também que a água confinada em nano-espacos pode condensar e formar diferentes fases com estruturas de empacotamento molecular 2D semelhantes ao gelo, mesmo em temperatura ambiente, incluindo fases de monocamada e uma fase superiônica com alta condutividade elétrica [17, 35, 36]. As propriedades físicas e o estado da água confinada dependem das dimensões de confinamento, da estrutura da superfície/interface, bem como da temperatura e pressão [37]. Assim, o estudo da água confinada em materiais lamelares tem atraído interesse para as aplicações em nanotecnologia [38].

2.3.1 Água em Materiais bidimensionais sintéticos

Vários estudos acerca de água nano-confinada foram realizados em amostras de grafeno. Através de microscopia eletrônica de alta resolução, alguns trabalhos mostram a presença de água confinada entre duas folhas de grafeno [36]. Essa água forma uma fase com simetria diferente da convencional, denominada por eles de “gelo quadrado”. Outros trabalhos mostram a formação desta fase para água confinada em nanotubos de carbono e sua difusão nesses sistemas [39–41]. Utilizando medidas de AFM mostra-se que para uma umidade relativa superior a 90% a água se difunde entre as superfícies de grafeno e do substrato SiO_2 , formando uma estrutura semelhante ao gelo [1].

A presença desta água (ou gelo) confinada na interface do grafeno com outros materiais pode alterar as propriedades elétricas do sistema como um todo. Utilizando medidas de KPFM para investigar a presença de água entre a interface grafeno/ SiO_2 [3], é observado que o grafeno é eletronicamente alterado pela presença da camada de água tipo gelo. Isso ocorre porque existe uma transferência de cargas que resulta na dopagem do grafeno. Outro exemplo é o trabalho [2], onde temos o grafeno sobre um substrato de Au(111) onde clusters de água formados na interface entre os dois materiais contribuem para uma forte dopagem no grafeno, com caráter altamente localizado.

Água confinada também é formada em interfaces de diversos materiais 2D além do grafeno. É interessante estudar como a água nanoconfinada se difunde em tais sistemas

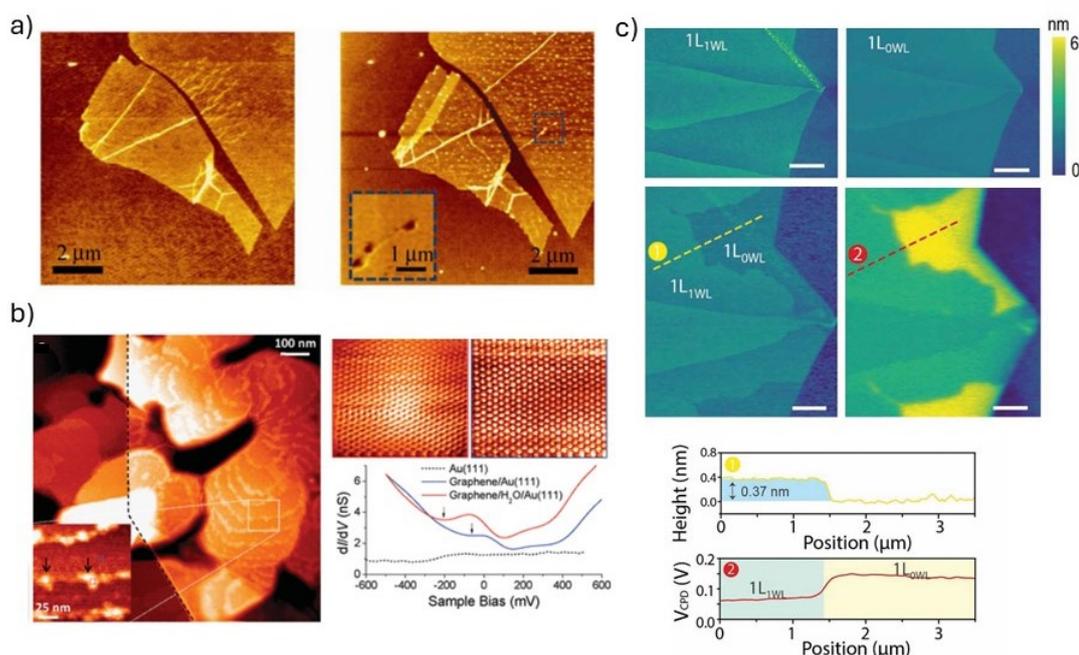


Figura 3 – (a) Imagens topográficas feitas por AFM de grafeno monocamada em um substrato de SiO_2 após exposição à alta umidade. Retirado da referência [1]. (b) Imagem de STM e espectros de STS da superfície de Au(111) coberta por grafeno. Os aglomerados de água nucleados nos degraus de ouro aparecem como pontos brilhantes isolados ou conectados na região coberta de grafeno, enquanto tais aglomerados não são observados no substrato de Au(111) descoberto. Os dados STS de posição única indicam que o grafeno é dopado tipo n na superfície Au(111), e o aglomerado de água induz dopagem tipo n local adicional para o grafeno no topo. Retirado da referência [2]. (c) Investigação do efeito da camada de água interfacial semelhante a gelo na morfologia e no potencial de superfície do grafeno sobre um substrato de SiO_2 . O mapeamento do potencial de superfície da microscopia de sonda Kelvin de varredura mostra que a camada de água semelhante ao gelo interfacial leva à dopagem tipo p do grafeno. Retirado da referência [3].

2D visando entender suas propriedades específicas nesta condição, abrindo a possibilidade de extrapolar as conclusões para outras situações físicas de natureza semelhante, como a água adsorvida em nanoporos biológicos e/ou geológicos. Medidas de microscopia de força atômica, em combinação com resultados de simulações de dinâmica molecular, conseguiram mostrar um comportamento anômalo na resposta dielétrica de hBN sobre SiO_2 que foi explicado devido a presença de uma camada de água confinada entre o substrato e as poucas camadas de hBN [42,43]. Também foi observado por meio de medidas de AFM a adsorção de água em HOPG formando uma estrutura tipo gelo pela condensação dessas gotículas de água que são adsorvidas devido à presença de manchas hidrofóbicas (óxidos de grafeno) [44].

2.3.2 Absorção de água em Filossilicatos

Ao contrário de nanoestruturas preparadas artificialmente (como os nanotubos de carbono), a água é naturalmente confinada em minerais filossilicatos. Os filossilicatos têm a capacidade de se hidratarem ao confinar moléculas de água no seu espaço interlamelar, portanto esses materiais atuam como nanocavidades naturais para a água.

Como visto na seção 2.2, as substituições de Si^{4+} por Al^{3+} nas camadas T, localizam a carga negativa no oxigênio basal desta camada levando a uma ligação de hidrogênio com moléculas de água adsorvidas na superfície destes minerais. Quando essas substituições atômicas ocorrem na camada Oc, tendem a localizar cargas negativas nos sítios de Al^{3+} , uma vez que os orbitais de Mg tem pouca tendência a interagir com orbitais de O para formar ligações químicas [16]. Vários estudos sugerem que as substituições atômicas que geram o balanço de cargas nesses minerais modulam como a água irá se intercalar na estrutura.

Alguns trabalhos [45–48] utilizam difração de raio-X para estudar a intercalação de água em filossilicatos sintéticos que incham (que aumentam de volume macroscopicamente com a hidratação). Tais trabalhos verificam a existência de diferentes estados de hidratação do mineral, com presença de até três camadas de água. As mudanças nos estados de hidratação são monitoradas medindo as assinaturas dos picos de Bragg das diferentes camadas de água, conforme a difusão de água ocorre nos minerais. Minerais intumescentes tem um aumento no volume da sua célula unitária ao absorverem água no seu espaço interlamelar. Estas estruturas favorecem espaços inter-camadas maiores, o que é diferente de materiais não-intumescentes (como por exemplo o talco, a flogopita e o clinocloro) onde há um maior confinamento da água no espaço interlamelar. Tal condição resulta em um comportamento diferente da água confinada. Muitos trabalhos estudaram a hidratação nesses tipos de materiais através de medidas de microscopia de varredura por sonda (AFM, STM, KPFM).

No artigo [4] é apresentado um estudo teórico experimental sobre a estrutura de hidratação local formada na superfície do clinocloro em escala atômica devido às diferenças de cargas na superfície desse material. Camadas terminadas em brucita ou em T-Oc-T possuem um comportamento de absorção de água diferente, por terem cargas opostas. Neste artigo visualizou-se estruturas de hidratação tridimensionais em escala atômica usando técnicas baseadas em microscopia de força atômica (AFM). A estrutura mais complexa, com várias alterações atômicas, pertencente ao grupo das cloritas, é um indício de que a hidratação nesses materiais é favorecida em relação ao talco e a mica. Embora esses compostos sejam não-intumescentes e contenham uma quantidade significativa de água, pouco foi estudado sobre a presença e estruturação de moléculas de água neste grupo de filossilicatos na forma de poucas camadas.

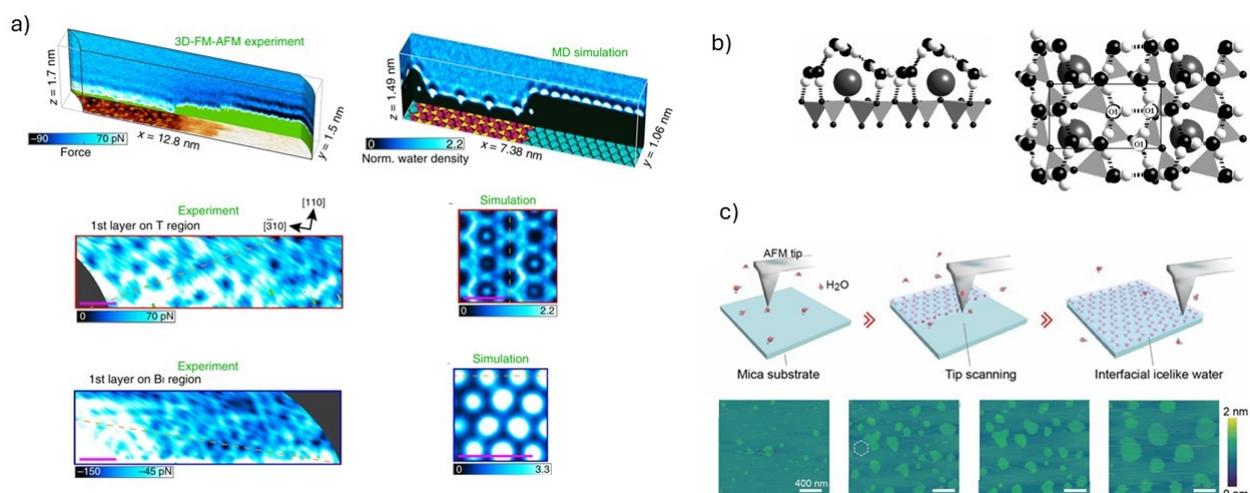


Figura 4 – (a) Resultados de microscopia de força atômica de modulação de frequência de ruído e dinâmica molecular para visualizar perfil de hidratação para superfície de clinocloro (001). Retirado da referência [4]. (b) A estrutura otimizada da água interlamelar na mica. As moléculas de água são mostradas de lado e de cima, Retirado da referência [5]. (c) Visualização da formação de uma camada de água semelhante a gelo na superfície da mica pela ponta de AFM. Retirado da referência [6].

A literatura mostra que nas micas a água interlamelar está presente principalmente na camada catiônica e é responsável por mediar a difusão iônica no espaço entre o empilhamento T-Oc-T. Como visto antes, a água confinada em nano-espacos pode condensar e formar estruturas semelhantes a gelo, mesmo em temperatura ambiente. Podemos ver estes efeitos também nos filossilicatos. Estudos teóricos demonstram através de cálculos de primeiros princípios, que devido a esse alto confinamento na muscovita a água interlamelar pode formar arranjos hexagonais ordenados e estáveis de ligações de hidrogênios ao redor dos cátions, formando uma estrutura tipo gelo [5]. As micas, por possuírem uma natureza hidrofílica, são mais susceptíveis a adsorver água na sua superfície. Devido a esta propriedade é possível visualizar, usando AFM e KPFM, a formação de filmes finos de água adsorvidos na superfície de um substrato de mica em condições ambientes. Ao aproximar a ponta da superfície da mica eles observam estruturas semelhantes a ilhas em condições de umidade relativa de aproximadamente 35%. Essas estruturas formam arranjos hexagonais semelhantes ao gelo, e a direção do eixo dessas estruturas está relacionada à orientação da rede do substrato de mica [49, 50]. Em um estudo mais recente [6] temos uma evidência da construção de uma camada de água semelhante a gelo na superfície da mica sondada por AFM à temperatura ambiente.

Existem muitos estudos sobre o confinamento de água na interface entre materiais 2D e como isso altera a estrutura e a propriedades da água e do sistema para aplicações

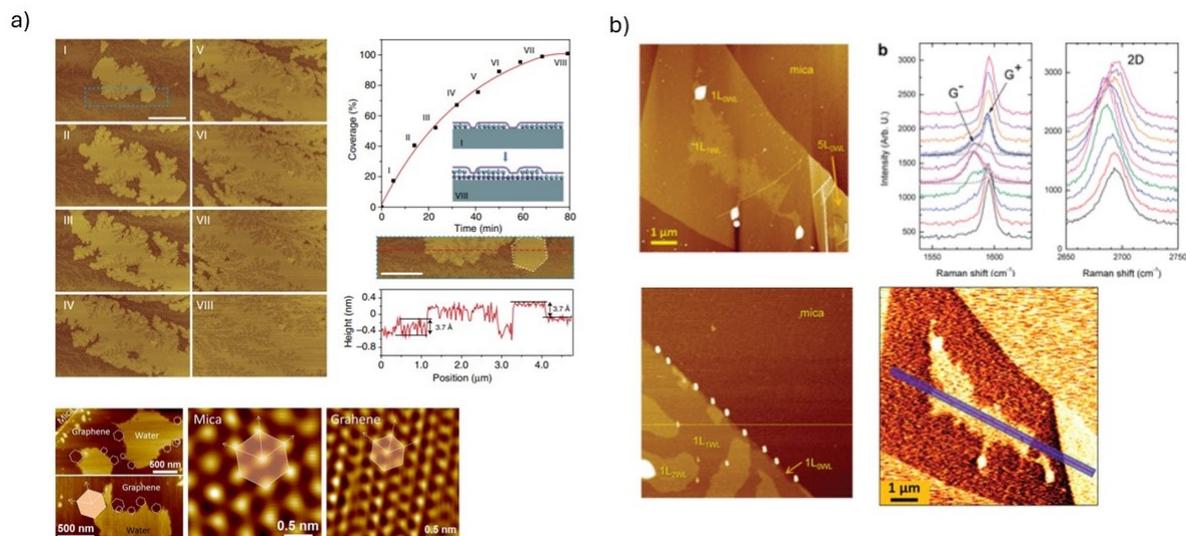


Figura 5 – (a) Imagens AFM in situ (I–VIII) do crescimento de uma segunda camada de água na interface grafeno/mica com o tempo. Os limites da camada de água confinada tendem a ter formas hexagonais, como mostrado nas imagens de AFM de área de varredura maior. Retirado da referência [7]. (b) Imagem de AFM da presença de água na interface grafeno/mica. e caracterização espectroscópica Raman e mapa espacial do potencial de superfície obtido por KPFM, mostrando que substratos de mica induzem forte dopagem do tipo p no grafeno. Retirado da referência [8].

em tecnologia. A combinação da natureza hidrofílica da mica com a hidrofobicidade do grafeno abre margem para compreender propriedades da água confinada na interface mica/grafeno. Medidas de AFM mostram a formação de platôs que foram interpretados como uma camada de água confinada entre esses dois materiais [51]. A altura medida desses platôs foi de $(3,7 \pm 0,2) \text{ \AA}$, que é o considerado para uma bicamada de gelo na fase cristalina IH. Uma segunda camada de água surge, aparecendo preferencialmente perto de locais de defeitos do substrato de mica. Camadas subsequentes são formadas com uma estrutura semelhante à do líquido.

Em outros artigos vemos trabalhos parecidos, que também mostram que a água confinada na interface mica/grafeno possui orientação das suas redes hexagonais alinhadas com a orientação da rede do substrato de mica em vez da orientação da rede do grafeno [7, 52]. Medidas de KPFM [8] mostram que a presença de água na interface mica/grafeno está associada a dopagem de elétrons no grafeno.

3 Técnicas Experimentais e Metodologia

Neste capítulo serão descritas as técnicas experimentais extensivamente usadas ao longo da dissertação. O foco da dissertação é o uso da técnica de difração de raio-x e modelamento cinemático de crystal truncation rod (CTR) para estudar a configuração da presença de água em filossilicatos, nas secções finais desse capítulo está explicado em detalhes o modelo utilizado para as análises realizadas ao longo do trabalho. Outras técnicas foram usadas neste trabalho para complementar e/ou corroborar a análise realizada e são descritas nas seções iniciais do capítulo. Assim, a primeira seção é dedicada à espectroscopia de infravermelho, que foi usada para identificar a presença de água nos filossilicatos. Na segunda seção estão descritas as técnicas de microscopia de varredura: AFM e KPFM, que foram úteis no estudo da distribuição espacial da presença de água, e sua estruturação lateral nos filossilicatos. As técnicas de microscopia e espectroscopia de tunelamento (*Scanning tunneling microscopy* - STM e *scanning tunneling spectroscopy* - STS) complementam as análises de CTR para os materiais bidimensionais In_2Se_3 e Sb_4Te_3 fornecendo informações sobre o espaço real (tal como alturas de camadas monoatômicas) que podem ser comparadas aos dados da raio-x, além de ajudar a validar nosso modelo.

3.1 Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho (infrared - IR) é uma técnica bem estabelecida e bastante utilizada para a identificação química de uma grande variedade de amostras, pois se baseia no fato de a matéria pode apresentar absorção seletiva na região espectral do infravermelho. Ao incidir radiação IR na amostra, ela pode absorver, transmitir ou refletir a radiação. A interação de uma molécula com a radiação infravermelha decorre do fato desta possuir momento de dipolo permanente. É através da interação entre dipolos elétricos e o campo elétrico da luz IR que se pode sondar as transições vibracionais das moléculas [53].

Em nível molecular, os átomos podem ser entendidos como uma coleção de pontos de massas ligados por molas (ligação). Portanto, a radiação IR ao interagir com a matéria induz vibrações moleculares nas ligações atômicas, uma molécula pode vibrar de diversas maneiras, e cada uma delas é chamada de modo vibracional. Os modos normais de vibração, nesse sistema massa-mola, vão corresponder a diferentes níveis de energia discretos, que dão origem às bandas de absorção que aparecem no espectro de IR. Isso ocorre porque quando expostas a radiação IR, as moléculas absorvem a radiação, o que altera o seu momento dipolar. Consequentemente, a energia vibracional dessas moléculas muda ao serem transferidas do estado fundamental para um estado excitado.

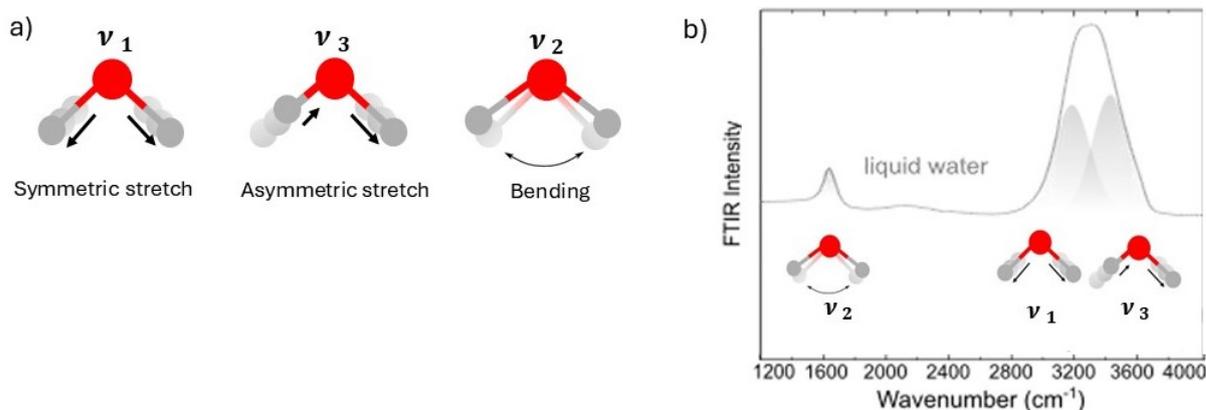


Figura 6 – (a) Representação esquemática dos três modos vibracionais ativos da água na faixa de IR (b) Espectro representativo de FTIR no modo transmissão para a água líquida, com os picos relacionados aos modos de vibração da água. Imagem da letra b foi adaptada da referência [9].

O espectro de absorção no IR é obtido incidindo a radiação IR na amostra, que absorve seletivamente a radiação de comprimentos de onda específicos, gerando uma assinatura característica para cada material. Um método comum para a análise desse espectro é utilizando *Fourier-transform infrared spectroscopy* (FTIR), que utiliza um interferômetro para realizar a discriminação em energia da medida [54]. O sinal resultante é chamado de interferograma que carrega informações sobre as propriedades vibracionais da amostra. Para analisar esse espectro de frequências, utiliza-se a transformada de Fourier. Para obter o espectro de absorção correto para uma dada amostra é preciso desconsiderar as contribuições da atmosfera dentre outros, por isso o espectro medido deve ser normalizado por uma referência de background, que é uma convolução de características do sistema, como o perfil de radiação da fonte IR, absorção atmosférica e eficiência do detector [55].

A água absorve fótons em uma ampla faixa de radiação eletromagnética que vai desde o visível até as micro-ondas. No espectro de absorção do infravermelho, as bandas de absorção para água estão em torno de 3400 cm^{-1} para modos de estiramento (*stretching vibration*) e 1600 cm^{-1} para modos de dobramento do ângulo de ligação (*bending vibration*) [56–58]. As moléculas de água tem três modos fundamentais de vibração, sendo elas as vibrações de estiramento simétrico e assimétrico que estão relacionadas às ligações O-H cuja a banda de absorção encontra-se em torno de 3657 cm^{-1} (ν_1) e 3756 cm^{-1} (ν_3) [59]. Temos também as *bending vibrations* relacionadas às ligações H-O-H em torno de 1595 cm^{-1} (ν_2) [60]. Para a água líquida, o espectro no infravermelho possui uma intensa absorção relacionada as ligações O–H (*stretching vibration*). O espectro para o gelo hexagonal (IH), que possui uma estrutura cristalina hexagonal para o empacotamento das moléculas de água, se assemelha ao da água, com bandas em ($\nu_1 = 3.085\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 1.650\text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 3.220\text{ cm}^{-1}$) [61].

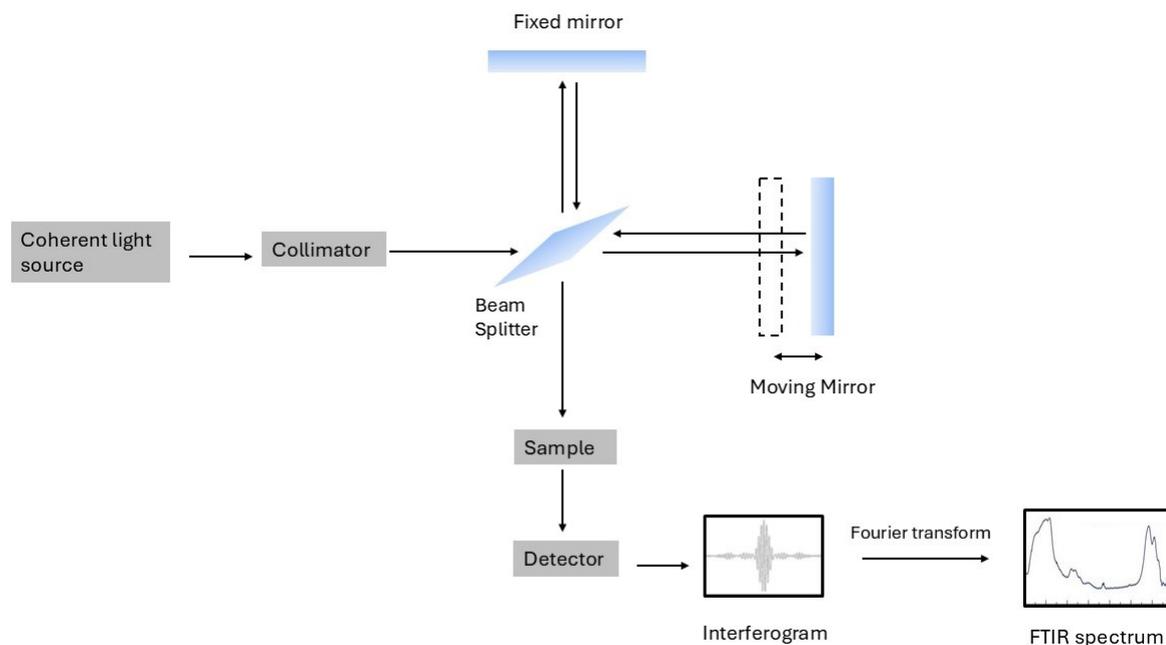


Figura 7 – Figura esquemática de um interferômetro de FTIR. A fonte de luz policromática é colimada e direcionada para um divisor de feixe. Uma parte será refletida para o espelho fixo, enquanto outra é transmitida para o espelho móvel. Os dois feixes de luz são refletidos dos espelhos de volta para o divisor de feixe e recombinados, gerando um padrão de interferência. O feixe recombinado é transmitido para a amostra onde ocorre a absorção de frequências específicas de energia. Um interferograma é obtido variando o espelho móvel, ou seja, variando a diferença de caminho óptico para vários valores. Posteriormente o interferograma é convertido em um espectro pela transformada de Fourier.

3.2 Microscopia de varredura por sonda

3.2.1 Atomic force microscopy (AFM) e Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM)

A microscopia de força atômica (AFM) é uma das técnicas mais versáteis e robustas para se estudar amostras em escalas de tamanho de dezenas a milhares de nanômetros, pois pode gerar imagens com informações de altura e topografia com alta resolução. O AFM utiliza uma haste (cantilever) que possui uma ponta com terminação da ordem de nanômetros ou dezenas de nanômetros em sua extremidade, sendo esta usada para sondar a superfície da amostra. O cantilever sofre deflexões de acordo com a interação entre a ponta e amostra. Quando a ponta se aproxima da superfície, dois fenômenos ocorrem com uma faixa estreita de sobreposição. Para distâncias de alguns nanômetros, as forças atrativas de curto alcance fazem com que o cantilever tenha a tendência a se aproximar da superfície, sendo atraído por ela. Entretanto se a ponta chega em distâncias menores que 1 nm da superfície da amostra, a força adquire caráter cada vez mais repulsivo fazendo

o cantilever ser defletido para longe da superfície. Essas deflexões ao longo da varredura são detectadas pela variação de posição de um laser que incide na extremidade da haste e é refletida até um fotodiodo. A posição do laser no fotodiodo mapeia as mudanças na deflexão do cantilever. A medida é feita usando um loop de feedback que controla a altura da ponta em relação à superfície mantendo a posição do laser constante, gerando assim um mapa topográfico preciso com as características da superfície [62].

O *Kelvin Probe Force Microscopy* (KPFM) é uma técnica baseada no AFM que é capaz de quantificar a diferença de potencial de contato (*contact potential difference* - CPD) entre a ponta de AFM e a superfície da amostra [63]. Quando dois materiais diferentes, ou seja, com funções trabalhos diferentes, são colocados em contato elétrico os níveis de Fermi desses materiais se alinham por meio de um fluxo de corrente fazendo o sistema atingir o equilíbrio. Isso faz com que apareça uma diferença de potencial entre eles, V_{CPD} , que ocasiona no aparecimento de uma força eletrostática entre ponta e amostra. O valor de V_{CPD} de interesse é alcançado quando essa contribuição eletrostática é minimizada a partir da aplicação de uma voltagem DC (V_{DC}), portanto é possível medir diretamente o potencial de superfície a partir desse método [63, 64]. Em muitos casos esta informação não pode ser extraída quantitativamente sem o uso de um material de referência, entretanto a maior parte dos microscópios capazes de realizar medidas de KPFM permitem uma medida relativas do potencial de contato.

No KPFM o sistema ponta-amostra funciona como um sistema capacitativo, onde as placas desse capacitor seriam a ponta condutora de AFM e o substrato (back-eletrodo) sobre o qual a amostra é colocada. Essas placas de materiais distintos, são conectadas eletronicamente de modo que ocorre difusão de cargas levando a uma CPD.

Assim a força eletrostática entre a ponta e a amostra pode ser descrita como

$$F_{el} = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (V)^2, \quad (3.1)$$

onde $\frac{\partial C}{\partial z}$ é o gradiente da capacitância entre a ponta e a superfície da amostra, sendo z a distância ponta-amostra. A medida funciona aplicando-se à ponta de AFM uma voltagem externa V_{DC} modulada por uma voltagem $V_{AC} \sin wt$, assim a voltagem V resultante é

$$V = V_{ponta} - V_{CPD} = (V_{DC} - V_{CPD}) + V_{AC} \sin wt. \quad (3.2)$$

Podemos reescrever a força eletrostática como

$$F_{el} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} [(V_{DC} - V_{CPD}) + V_{AC} \sin wt]^2. \quad (3.3)$$

Essa força pode ser dividida em três componentes

$$F_{DC} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} [(V_{DC} - V_{CPD})^2]; \quad (3.4)$$

$$F_w = -\frac{\partial C}{\partial z}[(V_{DC} - V_{CPD})V_{AC} \sin wt]; \quad (3.5)$$

$$F_{2w} = \frac{1}{4} \frac{\partial C}{\partial z} V_{AC}^2 [\cos 2wt - 1]; \quad (3.6)$$

F_{DC} está relacionada à oscilação mecânica da ponta e as outras duas componentes se sobrepõem a essa oscilação. A partir de F_w é possível extrair a informação sobre o potencial de superfície da amostra pois aplicando-se uma tensão V_{DC} de forma que F_w seja nula temos que $V_{DC} = V_{CPD}$. Desta forma o V_{DC} é adquirido para cada ponto da amostra compondo um mapa do potencial de superfície da amostra [65].

No caso dos flossilicatos que possuem largo *band gap* característico de um isolante, podemos considerar a medida de KPFM como o equivalente eletrostático de um capacitor. Nesse caso os flossilicatos seriam o dielétrico e as placas desse capacitor seriam a ponta condutora de AFM e o substrato (back-eletrodo) sobre o qual a amostra é colocada. Portanto o potencial medido pelo KPFM corresponde às diferenças relativas locais na permissividade dielétrica ao longo da amostra [66].

3.2.2 Scanning tunneling microscopy and spectroscopy (STM/STS)

Scanning tunneling microscopy e spectroscopy (STM/STS) são técnicas usadas para obter imagens de alta resolução em escala atômica e informações sobre propriedades eletrônicas locais de materiais com superfícies atômica e com superfícies quimicamente pouco reativas. Essas técnicas são baseadas no fenômeno quântico de tunelamento no qual as partículas podem transpor um estado de energia classicamente proibido, ou seja, existe uma probabilidade não nula de partículas com energia cinética menor do que uma barreira de potencial poderem atravessá-la. Nesta técnica uma ponta extremamente fina (geralmente terminada em um átomo) se aproxima de uma amostra perto o suficiente (mas sem contato físico) para que elétrons passem através da barreira de potencial imposta pelo ar ou vácuo, gerando uma corrente de tunelamento [67, 68].

Quando a ponta é posicionada a poucos angstroms da superfície da amostra uma tensão de referência (*setpoint*) é aplicada entre os dois materiais permitindo que os elétrons tunelem entre o vácuo que os separa. A corrente de tunelamento resultante é função do material da ponta, da voltagem aplicada e da densidade local de estados (LDOS) da amostra. Considerando que a ponta de STM esteja aterrada, a voltagem V aplicada será a mesma tensão aplicada à amostra, o que significa que para $V > 0$ o elétron flui de um estado ocupado da ponta para um estado não ocupado da amostra, e para $V < 0$ ocorre o contrário.

Através de um sistema de feedback é possível controlar a distância entre a ponta e a amostra, dessa forma existem dois modos possíveis de medição. O primeiro é o modo de

corrente constante onde a altura se altera de forma a manter a corrente constante para uma tensão de referência fixa, sendo possível obter dados topográficos e de densidade eletrônica da amostra. O segundo modo é o de altura constante em que a altura do piezo Z (que define a distância entre sonda e amostra) é mantida constante enquanto a corrente de tunelamento é mapeada [69].

O STS é uma técnica que consiste em medir a corrente de tunelamento em um único ponto da amostra ou em um percurso pré-estabelecido (uma linha ou uma matriz de pontos), o que nos fornece informação sobre a LDOS da amostra permitindo o estudo das propriedades eletrônicas do sistema. Isso é possível porque a derivada da corrente de tunelamento é proporcional à densidade local de estados da amostra nas proximidades do nível de Fermi e à posição da ponta de STM. Como dito antes, dependendo da polarização da tensão aplicada a direção da corrente de tunelamento se altera e os elétrons podem fluir de estados preenchidos da ponta para estados vazios da amostra, ou o contrário. Portanto, ao variar a polarização, a corrente se torna uma medida da LDOS da amostra em uma posição fixa da ponta, de forma que ao fazermos uma medida de STS estamos medindo uma quantidade que é proporcional à densidade de estados da amostra [69,70].

$$\frac{dI}{dV} \propto LDOS_{amostra}(E_f^S). \quad (3.7)$$

3.3 Difração e espalhamento de raios-X

Os raios-x foram descobertos por Wilhelm Conrad Röntgen em 1895, e desde então são uma técnica valiosa para o estudo da matéria [10]. Os raios-X são ondas eletromagnéticas, cujo comprimento de onda é da ordem de angstroms, que equivale a $10^{-10} m$, o que é comparável às distâncias interatômicas, permitindo o fenômeno de difração por redes cristalinas. O fenômeno de difração em sólidos está associado ao processo de interferência entre diferentes feixes de raios-X que são espalhados pela nuvem eletrônica advinda dos elétrons que constituem os átomos organizados periodicamente em um sólido. Tal fenômeno permite estudar ordem, periodicidade e simetria das estruturas atômicas de determinado material.

O espectro de raio-X consiste de uma banda longa de radiação contínua. Essa radiação contínua é produzida pela desaceleração dos elétrons ao incidir sobre um alvo. No espectro também aparecem algumas linhas estreitas sobrepostas com o espectro contínuo, que são resultantes da interação entre os elétrons do átomo alvo e as partículas incidentes. Essas linhas estreitas surgem quando elétrons de uma camada mais externa preenchem uma camada mais interna do átomo, liberando raios-X em um padrão que é característico para cada elemento.

Entretanto, para o estudo de volumes reduzidos de material e/ou de espécies atômicas com baixo espalhamento, que são aqueles de menor número atômico Z, uma vez

que a intensidade espalhada é proporcional a Z^2 , tem sido realizados com uso de fontes de radiação síncrotron. Nestas fontes, os elétrons são mantidos em um circuito fechado sob vácuo e com ação de uma rede magnética (que controla uma órbita quase circular) em velocidades relativísticas. Nestas condições partículas carregadas emitem radiação ao serem aceleradas em trechos onde a direção de seu movimento se altera. A radiação síncrotron emitida possui alta brilho e seu espectro de emissão compreende uma grande faixa de energias, do infravermelho (centenas de meV) ao espectro de raios-X duros (dezenas de keV) possibilitando diversos experimentos com variadas finalidades. Nesta dissertação, os fenômenos estudados exigiram o uso de raios-X duros, na faixa de energia de 8 a 15 keV (aproximadamente 1,5 a 0,8 angstroms de comprimento de onda).

3.3.1 Sistemas cristalinos

A propriedade que define um cristal é a presença de periodicidade espacial do arranjo atômico. A estrutura de um cristal é composta por uma rede, que é um conjunto de pontos no espaço, equivalentes entre si, que refletem a simetria do cristal, e por uma base, que é o conjunto de átomos (e suas posições) presentes no interior da célula primitiva (estrutura mínima que ao ser repetida espacialmente gera o cristal) [71], como representado na figura 8.

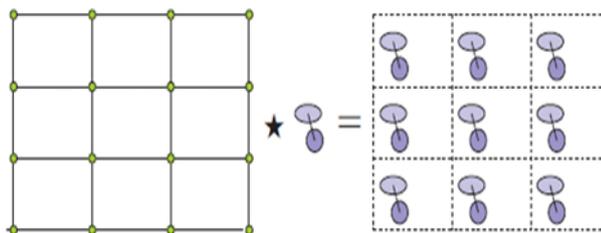


Figura 8 – À direita estão representadas esquematicamente a estrutura da rede (malha e pontos verdes) e da base (roxa). À esquerda está a representação da combinação da rede com a base que forma o sólido cristalino. Retirado da referência [10].

Em três dimensões, a rede pode ser especificada por um conjunto de vetores $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$, que descrevem a sua simetria no espaço. A simetria de translação permite a determinação de uma rede constituída por um conjunto discreto de pontos localizados por vetores \vec{R}_N , que pode ser descrito como [71],

$$\vec{R}_N = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3. \quad (3.8)$$

A partir dos vetores da rede também é possível descrever os átomos que compõem o sólido como pertencentes às várias famílias de planos. Os índices de Miller são a definição mais usual para construir esses planos. Sabendo que h, k e l são inteiros arbitrários que

satisfazem a condição de Laue, então eles formam a rede recíproca que é gerada pelos vetores \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e \vec{b}_3 que são ortogonais a \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 . Para uma dada família de planos, separados por uma distância d , os índices (h, k, l) são definidos de forma que o plano mais próximo da origem (que não inclui a origem), intercepta os eixos (a_1, a_2, a_3) nos pontos $(a_1/h, a_2/k, a_3/l)$ [10], como representado na Figura 9.

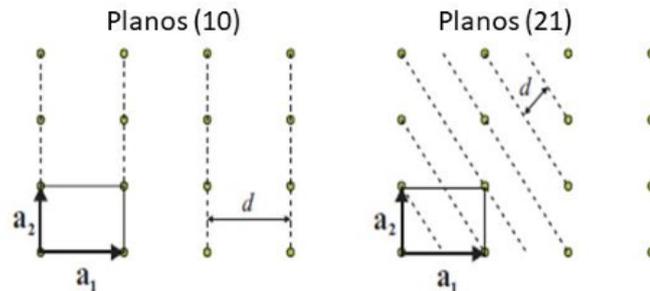


Figura 9 – Representação das famílias de planos (10) e (21) para uma rede 2D quadrado. Retirada da referência [10].

3.3.2 Lei de Bragg e Espaço Recíproco

O efeito de difração de raios-X em cristais foi inicialmente observado por Max Von Laue em 1912 (que lhe rendeu um prêmio Nobel em 1914). Laue utilizou uma geometria de transmissão que evidenciava espalhamento em posições discretas quando sistemas com ordem atômica, ou seja, cristais eram expostos aos raios-X. Em 1913, William Henry Bragg e seu filho William Lawrence Bragg apresentam uma hipótese de que um feixe de raios-X colimado, quando incide em um cristal em orientações específicas, seria refletido de maneira especular por um conjunto de planos atômicos paralelos e equidistantes dentro do material (prêmio Nobel de Física de 1915). Os feixes difratados resultariam da interferência construtiva entre reflexões de planos paralelos e adjacentes de átomos. Considerando que esses planos são separados por uma distância d , a diferença de caminho que pode ser calculada geometricamente para ondas refletidas entre os planos adjacentes é de $2d \sin \theta$. A interferência construtiva acontece, então, quando essa diferença de caminho óptico for igual a um número inteiro (n) de comprimento de onda (λ), de forma que:

$$2d \sin \theta = n\lambda. \quad (3.9)$$

A equação 3.9 é a chamada lei de Bragg, representada na figura 10 como consequência da periodicidade da rede de átomos em um cristal. Esta relação só pode ser satisfeita matematicamente para $\lambda \leq 2d$, provendo um limiar de energia (e comprimento de onda) para a radiação utilizada em experimentos de difração.

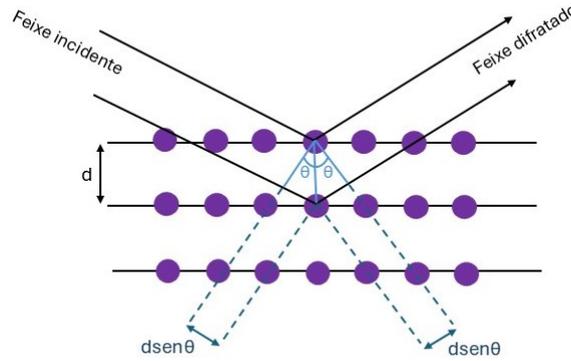


Figura 10 – Representação esquemática da interferência construtiva na difração de raios-X por planos paralelos.

A difração de raio-x pode também ser representada no espaço de transferência de momento. Para isso, iniciamos a descrição da onda incidente por um vetor de onda k_i e da onda difratada por um vetor de onda k_f , na qual a direção desses vetores difere pelo ângulo de espalhamento 2θ . Considerando que a energia da onda difratada se mantém, sendo portanto o espalhamento elástico, temos que $|k_f| = |k_i| = |k|$. Em termos desses dois vetores, o vetor de espalhamento (também conhecido como vetor de transferência de momento) é definido como:

$$q = k_f - k_i, \tag{3.10}$$

de acordo com a relação geométrica representada na figura 11, q tem um módulo dado por:

$$|q| = 2|k| \sin \theta. \tag{3.11}$$

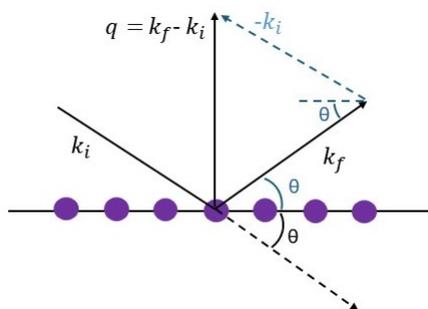


Figura 11 – Relação geométrica que define o vetor de transferência de momento q .

Considerando que o vetor de onda é dado por $k = 2\pi/\lambda$,

$$|q| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}. \tag{3.12}$$

A relação dada pela equação 3.10 é também conhecida como condição de Laue para a difração ^[10], e sugere a introdução de uma rede no espaço dos momentos (espaço dos vetores q) que pode ser associada à toda rede no espaço real. Essa rede é chamada de rede recíproca, e o vetor \vec{G} é conhecido por vetor da rede recíproca, que pode ser mapeado como:

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3. \quad (3.13)$$

A partir das equações 3.9 e 3.11 podemos encontrar a relação entre a magnitude do vetor transferência de momento e a distância interplanar, onde para a condição de Bragg temos que $\vec{G} = \vec{q}$, portanto,

$$|q| = \frac{2\pi}{d}. \quad (3.14)$$

A relação 3.14 indica que para qualquer família de planos de rede separados por uma distância d , há vetores q perpendiculares a esses planos para os quais há interferência construtiva entre o feixe incidente e espalhado, sendo o menor valor deles aquele com módulo $2\pi/d$.

Sendo que a relação entre os vetores da rede recíproca e da rede real é: $b_i \cdot a_j = 2\pi\delta_{ij}$, de forma que a rede recíproca que é gerada pelos vetores \vec{b}_1, \vec{b}_2 e \vec{b}_3 são ortogonais a \vec{a}_1, \vec{a}_2 e \vec{a}_3 :

$$b_1 = 2\pi \frac{a_2 \times a_3}{a_1 \cdot a_2 \times a_3}, b_2 = 2\pi \frac{a_3 \times a_1}{a_1 \cdot a_2 \times a_3}, b_3 = 2\pi \frac{a_1 \times a_2}{a_1 \cdot a_2 \times a_3}. \quad (3.15)$$

Os vetores da rede direta têm dimensão de comprimento e na rede recíproca dimensão de $1/\text{comprimento}$. Portanto a relação mostrada na equação 3.13 pode ser escrita como $q = 2\pi l/a$, onde l é um número inteiro. Na condição de Laue temos que o pico de difração apenas ocorre quando suas condições de máximo são simultaneamente satisfeitas:

$$q \cdot a_1 = 2\pi h, \quad (3.16)$$

$$q \cdot a_2 = 2\pi k, \quad (3.17)$$

$$q \cdot a_3 = 2\pi l. \quad (3.18)$$

Essas condições definem o espaço recíproco e os inteiros h, k e l , os índices de Miller. Portanto a intensidade de difração é zero exceto para os pontos discretos que formam uma rede no espaço do vetor transferência de momento q , sendo assim um padrão de difração de um cristal é um corte em um mapa da rede recíproca do cristal.

3.3.3 Fator de estrutura para um cristal

O fator de estrutura $F(hkl)$ se relaciona com a amplitude e a fase de um feixe difratado pelos planos de um cristal [10]. Esta grandeza explicita a intensidade de uma reflexão com relação aos índices de Miller que a denominam, levando em consideração a simetria de uma célula unitária (e sua base) do cristal estudado. Cada átomo da célula unitária contribui para a amplitude de espalhamento e a posição desses átomos difere dependendo do arranjo da rede de forma que ondas espalhadas por átomos distintos na célula terão fases diferentes. Então, o fator de estrutura pode ser escrito como:

$$F(hkl) = \sum_i^n f_i \exp[iq(r_i + R_n)]. \quad (3.19)$$

Podemos ver que essa soma leva a um valor complexo a menos que $q \cdot R_n = 2\pi m$, sendo m um inteiro tal que,

$$q \cdot R_n = 2\pi(hn_1 + kn_2 + ln_3) = 2\pi m. \quad (3.20)$$

Portanto, a dispersão de feixes de raios-X espalhados por um cristal é confinada a pontos discretos no espaço recíproco.

O fator f_i é conhecido como fator de forma atômico, e representa a amplitude de espalhamento decorrente da densidade eletrônica de um único átomo. O campo de radiação espalhada por ele pode ser considerado como uma superposição de contribuições de diferentes elementos de volume da distribuição de carga no átomo $\rho(r)$ [10], sendo então

$$-r_0 f^0(q) = -r_0 \int \rho(r) e^{iq \cdot r} dr. \quad (3.21)$$

Na equação 3.21 o fator de forma atômico $f(q)$ é definido como a transformada de Fourier da distribuição eletrônica do átomo, sendo independente da direção. Isto se deve ao fato de poucos elétrons participarem das ligações atômicas, sendo a nuvem eletrônica aproximadamente esférica. Para todos os átomos $f(q)$ possui comportamento similar, tendo seu máximo quando $q = 0$, tal que $f(q = 0) = Z$, sendo Z o número atômico, e decaindo com o aumento de $q \rightarrow \infty$. Podemos ver que a transformada inversa de Fourier forneceria informações sobre a estrutura atômica do material. Uma aproximação comum para o fator de forma, e que foi usada para as simulações neste trabalho, é escrevê-lo como uma soma de gaussianas.

$$f(q) = \sum_1^n a_n e^{-b_n \frac{|q|^2}{4\pi}} + c. \quad (3.22)$$

Os valores dos coeficientes da equação 3.22 foram tabulados para a maioria dos átomos na tabela periódica e espécies iônicas comuns [72].

3.3.4 Setup experimental

As medidas de raio-X desse trabalho foram todas realizadas na linha de luz EMA, no Sirius, que é uma fonte de radiação síncrotron de 4^a geração situada em Campinas (Brasil) no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais. Nesse tipo de fonte de raio-X, um feixe de partículas carregadas (elétrons) são aceleradas a velocidades próximas à velocidade da luz em uma órbita circular fechada que possui uma série de ímãs (dipolos) posicionados em intervalos regulares ao redor de uma estrutura quase circular conhecida como booster. Ao atingirem a velocidade ideal, esse feixe de elétrons é então armazenado no chamado anel de armazenamento, no qual a energia das partículas é reposta periodicamente e a partir do qual dão origem às linhas de luz. Nesta estrutura o feixe de elétrons é mantido em condições de ultra-alto vácuo em uma rede magnética que tem como objetivo estabelecer uma órbita estável. Quando os elétrons passam pelo campo magnético dos dipolos ou de outros dispositivos (chamados dispositivos de inserção) fótons de diversos comprimentos de onda são emitidos devido a aceleração radial dos elétrons, gerando um espectro contínuo e muito intenso de radiação. No caso deste trabalho, o interesse é no alto fluxo que este arranjo é capaz de produzir na faixa dos raios-X duros (8 a 15 keV), pois a razão entre o sinal espalhado de interesse e o sinal de fundo (background) é muito maior do que em fontes convencionais. Essa é uma das principais vantagens de se medir espalhamento de superfícies em um síncrotron, pois as intensidades espalhadas nas regiões de interesse para a CTR são muitas ordens de magnitude mais fracas se comparadas às reflexões e intensidades observadas nos picos de Bragg.

A figura 12, mostra um esquema dos principais componentes de uma linha de luz, após deixar o anel de armazenamento, a radiação passa por vários componentes ópticos antes de atingir a amostra. Um dos elementos ópticos mais importantes da linha de luz é o monocromador de duplo cristal, que permite selecionar um certo comprimento de onda com resolução de energia da ordem de 1/10000. No caso específico da linha EMA a radiação monocromática passa por um dispositivo de focalização que resulta em um feixe de tamanho micrométrico. Este aspecto foi crucial para se medir os filossilicatos, pois o sistema de microfoco da EMA permite incidir o feixe em áreas da ordem de $20 \times 30 \mu m^2$, possibilitando a medida de flocos de dezenas de microns de tamanho. Nesta escala, flocos esfoliados de um cristal macroscópico de filossilicatos comportam-se como um monocristal do sistema de interesse.

A amostra é então posicionada em um difratômetro de seis círculos com diferentes graus de liberdade angular. As medidas de raio-X realizadas neste trabalho são chamadas de varreduras (scans) onde os diferentes graus de liberdade são explorados de forma a fornecer informações estruturais sobre planos de interesse da amostra estudada, permitindo explorar diferentes regiões do espaço recíproco.

Os experimentos realizados utilizam uma geometria coplanar (ângulos de incidência

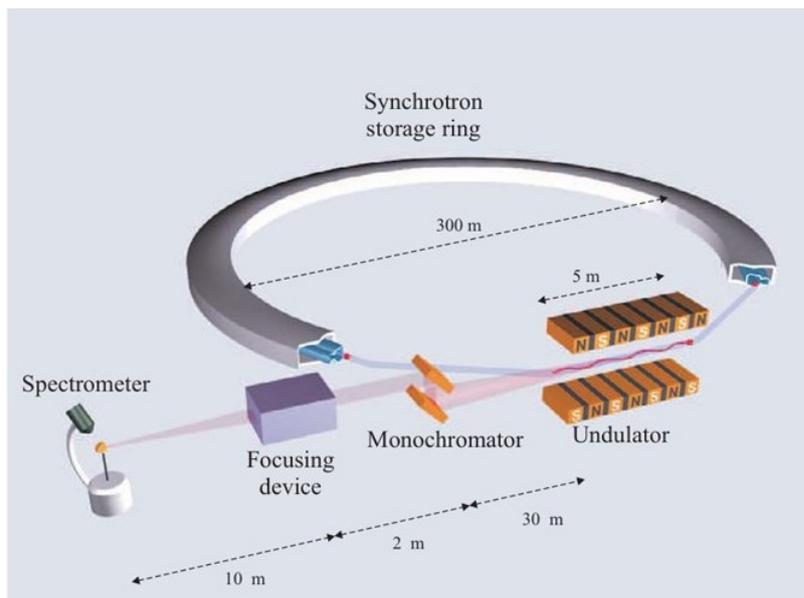


Figura 12 – Representação esquemática de uma linha de luz de síncrotron. O anel é projetado com seções retas, onde um dispositivo de inserção como um ondulador, que possui uma rede de ímãs que força as partículas carregadas a executar pequenas oscilações produzindo feixes intensos de radiação. Figura retirada da referência [10].

e espalhamento fazem parte do mesmo plano), com a necessidade de varredura de apenas dois ângulos simultaneamente. As amostras utilizadas são sistemas lamelares, com a superfície dos flocos esfoliados sempre clivada na direção (00L). A amostra é então inclinada em relação ao feixe incidente em um ângulo η , e o detector é posicionado em um ângulo de espalhamento 2θ . O alinhamento de uma reflexão do cristal permite re-designar o valor de η como metade do valor de 2θ (que é absoluto por valer zero para o feixe direto). A varredura é realizada movendo o detector e a amostra simultaneamente, de forma que a velocidade angular do detector seja duas vezes a velocidade angular da amostra. Neste tipo de varredura os vetores k_i , k_f e q estão contidos no mesmo plano e o módulo de sua diferença, ou transferência de momento, é variada. A direção do vetor transferência de momento q é sempre perpendicular ao plano cristalino estudado.

Quando $\eta = 2\theta/2$, o vetor q é orientado ao longo da normal à superfície da amostra, caracterizando uma varredura dita radial (dirige-se radialmente para fora da origem do espaço recíproco), ver figura 13. Assim, em amostras monocristalinas apenas planos paralelos à superfície da amostra cujos pontos da rede recíproca estejam ao longo da normal são medidos. As medidas realizadas neste trabalho foram todas desse tipo sendo realizadas ao longo da direção 00L, que é a direção de empilhamento lamelar (eixo c) dos materiais estudados. Com esse tipo de medida obtemos informações sobre o parâmetro de rede fora do plano e também como veremos nas próximas seções podemos retirar informações sobre o perfil vertical de organização cristalina da superfície das amostras.

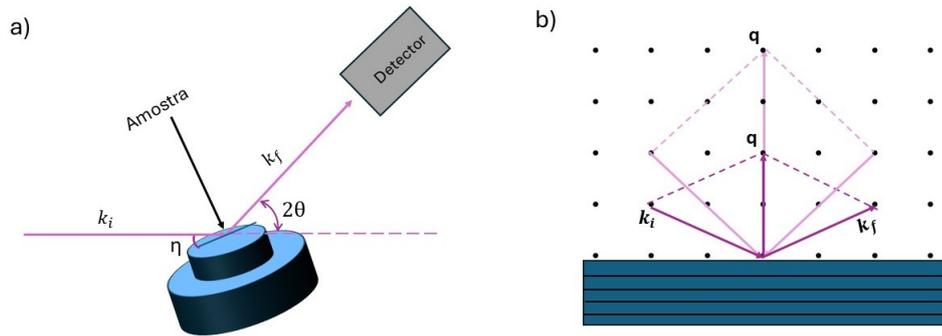


Figura 13 – (a) Representação esquemática de uma varredura radial, onde um feixe de raios X incide em um ângulo η em relação à superfície da amostra e o detector é posicionado em um ângulo 2θ sempre em relação ao feixe incidente. (b) Diagrama do espaço recíproco para varredura do tipo $\eta = 2\theta/2$ onde podemos ver que apenas planos cristalinos que são paralelos à superfície da amostra podem ser medidos.

3.3.5 Descrição cinemática da difração de raio-X

Começamos a descrição da difração de raio-x pelo espalhamento de um fóton por um elétron. Segundo a fórmula de Thompson ^[73] e assumindo a aproximação de dipolo mostrada por Robinson e Tweet (1992) ^[13] a amplitude de uma onda, A_1 , para um elétron espalhado de raio r_e é dada por:

$$A_1 \exp(-iK_f \cdot r_e) = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \exp(-ik_i \cdot r_e). \quad (3.23)$$

Sendo e e m a carga e a massa do elétron, respectivamente, R_0 é a distância para o observador, A_0 é a amplitude da onda incidente e k_i e k_f respectivamente os vetores de onda incidente e espalhado. Utilizando a definição do vetor transferência de momento a partir da equação 3.10 podemos reescrever a equação 3.23 como:

$$A_1 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \exp(iq \cdot r_e). \quad (3.24)$$

Neste trabalho as amplitudes de espalhamento são calculadas pela aproximação cinemática, que é aquela na qual a amplitude espalhada por um objeto é considerada a soma das contribuições independentes de todos os elétrons individuais. Tal aproximação é válida em sistemas pouco espessos como os flocos lamelares medidos aqui, onde a dimensão do objeto ao longo dos planos de espalhamento é menor que o comprimento de atenuação dos raios-X utilizados, resultando em sinais onde predominam eventos únicos de espalhamento. Matematicamente isso ocorre porque $\frac{e^2}{mc^2}$, tem um valor bem pequeno mesmo para um número grande de elétrons, tornando a seção transversal de espalhamento bem pequena. Basta então somar a contribuição de todos os elétrons presentes no átomo. Isso se torna

mais fácil de fazer em termos da densidade eletrônica pois o somatório se torna uma integral ^[13],

$$A_2 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(r') \exp [iq \cdot (R_n + r_j + r')] d^3 r'. \quad (3.25)$$

Pela equação 3.21 que define o fator de espalhamento atômico temos,

$$A_2 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} f(q) \exp [iq \cdot (R_n + r_j)]. \quad (3.26)$$

Para encontrar a amplitude de espalhamento de um cristal devemos somar as contribuições de todos os átomos da célula unitária. Considerando que temos N átomos na célula unitária, somando todos eles temos,

$$A_3 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} \sum_{j=1}^N f(q) \exp [iq \cdot (R_n + r_j)]. \quad (3.27)$$

Pela equação 3.19:

$$A_3 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(q) \exp [iq \cdot (R_n + r_j)]. \quad (3.28)$$

Como visto na seção anterior $F(q)$ é o fator de estrutura, que é a soma do espalhamento por todos os átomos dentro da célula unitária. Ao contrário do fator de forma, o fator de estrutura depende da direção e da magnitude de q , porque as posições relativas dos átomos impactam diretamente na ocorrência de interferências construtivas e destrutivas entre os feixes incidente e espalhado devido ao arranjo cristalino.

Por último, consideramos que o cristal é formado por uma quantidade finita de células unitárias N_1 , N_2 e N_3 ao longo dos três eixos do cristal definidos pelos vetores \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 . Adicionamos o fator de fase para a posição das células unitárias em relação à origem $\vec{R}_n = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ e temos a amplitude de espalhamento final, dada por:

$$A_3 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(q) \sum_{n_1=0}^{N_1-1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} \exp [iq \cdot (n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3)]. \quad (3.29)$$

As séries geométricas da equação 3.29 possuem soluções conhecidas. Para cristais infinitos (N muito grande) em processos de difração ao longo da direção (001) a solução gera funções delta de Dirac, cujos picos ocorrem nos pontos em que $q = 2\pi l/a$, onde l é um número inteiro. Em uma geometria de espalhamento, qualquer a amplitude de espalhamento final é produto dessas três funções cujo o pico de difração apenas ocorre quando suas condições de máximo são simultaneamente satisfeitas.

Experimentalmente o que medimos é a intensidade do campo elétrico espalhado, que é o módulo ao quadrado da amplitude de espalhamento:

$$I_{hkl} = |A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(hb_1 + kb_2 + lb_3) N_1 N_2 N_3|^2. \quad (3.30)$$

3.3.6 Crystal Truncation Rods

As somas geométricas da equação 3.29 podem ser reescritas como:

$$S_N(x) = \sum_{n=0}^{N-1} \exp(ixn) = \frac{1 - \exp(ixN)}{1 - \exp(ix)} = \frac{\sin(Nx/2)}{\sin x/2}. \quad (3.31)$$

Podemos portanto escrever a amplitude de difração nas três direções espaciais como produto dessas funções S_N :

$$A_3 = A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(q) S_{N_1}(q \cdot a_1) S_{N_2}(q \cdot a_2) S_{N_3}(q \cdot a_3). \quad (3.32)$$

A equação acima nos diz que a intensidade difratada para um cristal é bem definida e possui direção específica. Isso porque para cristais infinitos, limite de N muito grande, a solução para $S_N(qa)$ são funções δ e o módulo ao quadrado de $S_N(qa)$ tende a N^2 . A presença de uma superfície ou interface no cristal representa uma terminação abrupta e portanto consideramos que o cristal não seria infinito nessa direção, isso resulta em um padrão de intensidade finita entre os picos de Bragg, alongando-se dentro da zona de Brillouin. Podemos derivar este perfil de intensidade difratada entre os picos a partir do módulo ao quadrado da equação ($|S_N(q \cdot a)|^2$):

$$|S_N(q \cdot a)|^2 = \frac{\sin^2(N(q \cdot a)/2)}{\sin^2(q \cdot a)/2}. \quad (3.33)$$

O numerador desta função varia rapidamente para valores de N grande, o que significa que perde precisão experimental devido à resolução finita dos equipamentos. Por isso aproximamos o numerador da função para seu valor médio, de forma a obter uma expressão que independe de N , nesse caso vamos considerar que a direção a_3 foi truncada:

$$|S'(q \cdot a_3)|^2 = \frac{1}{2 \sin^2(q \cdot a_3)/2}. \quad (3.34)$$

A equação 3.34 diverge nos pontos de Bragg onde $q \cdot a = 2\pi l$, mas nos mostra que há uma intensidade não nula ao longo da direção normal à superfície. O padrão de difração observado devido a esse efeito é chamado de Crystal Truncation Rods ^[13], cuja a intensidade total é dada por:

$$I_{CTR} = |A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(q) N_1 N_2|^2 \frac{1}{2 \sin^2(q \cdot a_3)/2}. \quad (3.35)$$

Uma outra forma de representar a CTR é aproximar um cristal infinito como sendo o produto de uma função degrau com uma rede infinita, assim a intensidade de difração seria construída a partir da aproximação para um cristal semi-infinito, com átomos (ou densidade eletrônica não-nula) para posições $z \leq 0$ a partir do truncamento de uma das

direções, o que significa, em outras palavras, que o cristal é infinito em duas direções e finito na direção z . Desta forma:

$$I_{2D} = |A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(q) N_1 N_2|^2, \quad (3.36)$$

$$I_{3D} = |A_0 \frac{e^2}{mc^2} \frac{1}{R_0} F(q) N_1 N_2|^2 \frac{1}{2 \sin^2(q \cdot a_3)/2}. \quad (3.37)$$

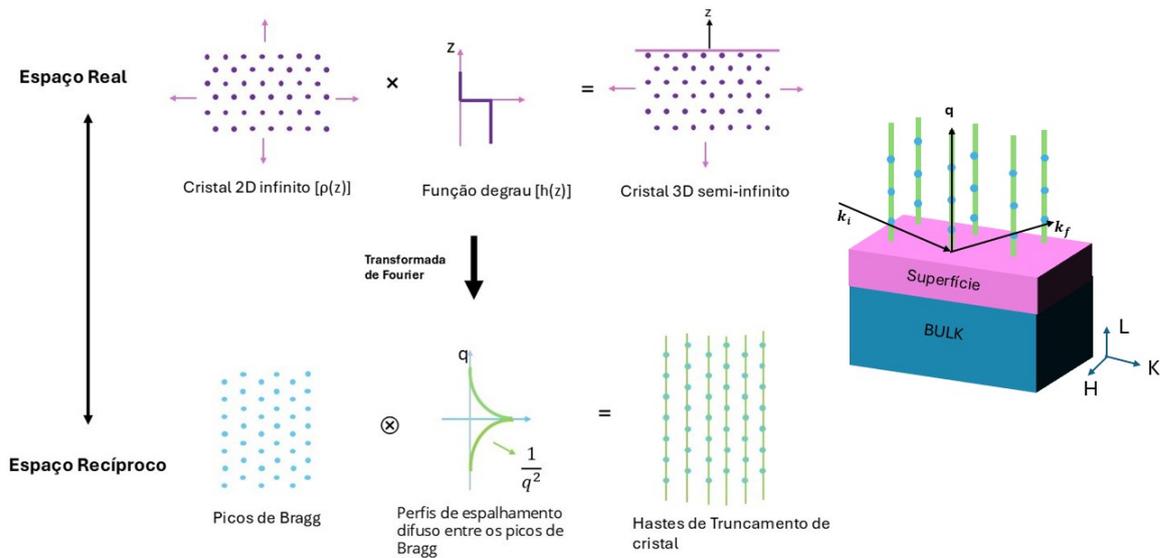


Figura 14 – Imagem esquemática do modelo para um cristal semi-infinito e o aparecimento das hastes de truncamento de cristal na direção normal a superfície

Neste modelo para um cristal semi-infinito podemos representar matematicamente o ato de clivar o cristal como uma multiplicação da densidade original do cristal, $\rho(z)$, por uma função degrau $h(z)$. Nesse caso, está sendo considerado que z é a direção perpendicular à superfície, ou seja, nessa direção o cristal tem um número finito de planos. A amplitude de espalhamento é proporcional à transformada de Fourier dessas duas funções, $\rho(z)$ e $h(z)$, o que equivale a descrever esse sistema no espaço recíproco. De acordo com o teorema da convolução, a transformada de Fourier do produto dessas funções é equivalente à convolução das transformadas de Fourier de $\rho(z)$ e $h(z)$. Como resultado da transformada de Fourier de $\rho(z)$ temos as funções deltas já conhecidas da descrição de difração de raio-X, enquanto o resultado da função degrau fornece que a amplitude espalhada varia com $1/q(z)$. Portanto, a intensidade espalhada ao longo de um pico de Bragg é proporcional a $1/q^2(z)$ [10]. Desta forma, considerar as terminações de superfície na direção total de um cristal resulta em perfis de espalhamento difuso e assimétricos, conhecidas como hastes (rods) de truncamento de cristal, na direção normal à superfície, como podemos ver na figura 14.

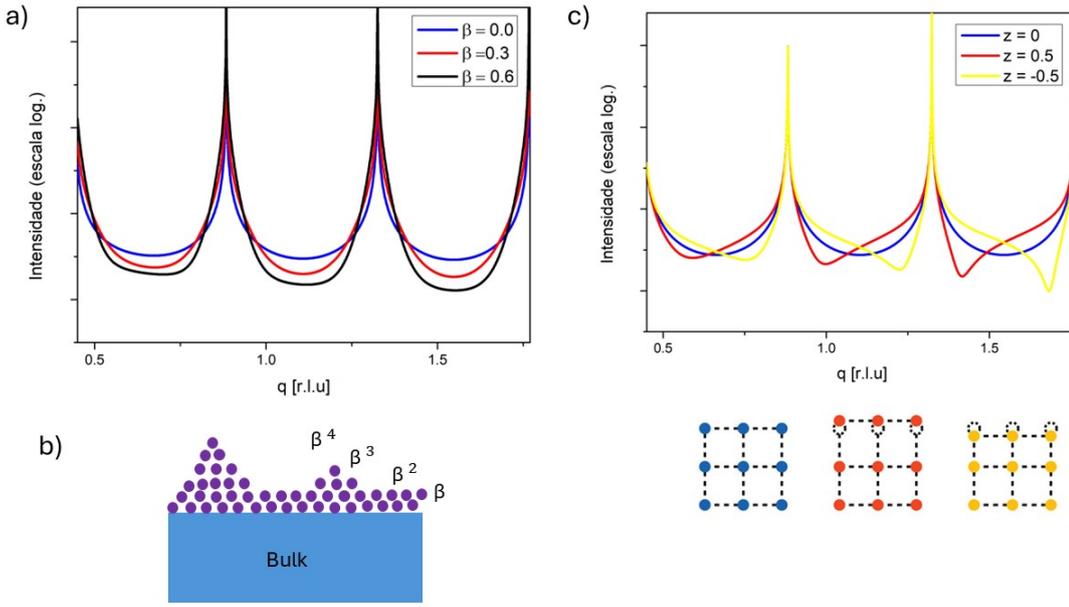


Figura 15 – Na figura (a) temos o perfil da CTR para um cristal com diferentes valores de β , a linha azul indica uma superfície perfeitamente plana, $\beta = 0$, e as outras linhas indicam uma mudança na rugosidade. Na figura (b) temos um modelo esquemático simples para a rugosidade, onde temos camadas empilhadas sobre o bulk com uma distribuição exponencial. Na figura (c) temos o perfil de CTR para diferentes deslocamentos, z , da camada mais superficial. Pode se perceber que as alterações no deslocamento gera uma mudança nas assimetrias do perfil de difração. Para valores maiores de q esse efeito se torna mais acentuado.

Para simular o perfil de CTR, foi utilizado o modelo formulado por Robinson (1986) [74], que utiliza um modelo simples de rugosidade estatística considerando uma distribuição exponencial de alturas, na qual β é a fração de sítios preenchidos em camadas próximas à superfície (logo acima do bulk), com ocupação entre $0 < \beta < 1$, mostrada de maneira simplificada na figura 15. Essa camada parcial de átomos adicionada à superfície interfere no padrão de difração do cristal de forma que:

$$I_{CTR} = |F(q)N_1N_2|^2 \left| \sum_{j=-\infty}^0 \beta^{-j} e^{iq_3a_3j} + \sum_{j=1}^{\infty} \alpha^j e^{iq_3a_3j} \right|^2. \quad (3.38)$$

$$I_{CTR} = |F(q)N_1N_2|^2 \frac{1}{(1 - e^{iq_3a_3}e^{-\alpha})} \frac{(1 - \beta)^2}{1 + \beta^2 - 2\beta \cos(q_3a_3)}. \quad (3.39)$$

O parâmetro α é o fator de absorção entre duas camadas do material, que pode ter valores entre $0 < \alpha < 1$, o que é justificado pelo fato do feixe ter penetração finita no cristal. Este fator se torna maior à medida em que o cristal simulado é mais espesso ou quando se faz uso de radiação com energia menor. O parâmetro α contribui também em termos práticos reduzindo a intensidade espalhada. O parâmetro de rugosidade β

também reduz a intensidade difratada entre os picos de Bragg, enquanto a intensidade muito próxima do pico de Bragg praticamente não se altera. Na figura 15 (a) é possível ver como o parâmetro de rugosidade altera o perfil de espalhamento da CTR.

Na figura 15 (b) é mostrado o efeito de relaxação e reconstrução de superfícies [75], onde assumimos que o espaçamento na direção z entre as camadas varia em relação ao bulk. Tal efeito leva a uma alteração do fator de estrutura para a superfície, o que modifica a equação 3.39 e conseqüentemente a intensidade final difratada.

A equação 3.39 fornece o espalhamento convencional de CTR para um cristal semi-infinito, visto que foi considerado que as células unitárias do bulk ocupam a superfície em posições equivalentes às da rede volumétrica (bulk), apenas com uma distribuição de ocupações fracionária de sítios ao longo da direção z . No estudo de física de superfície sabemos que a estrutura atômica em uma superfície ou interface cristalina pode diferir consideravelmente do bulk do cristal. Em nossas simulações modelamos a superfície do material utilizando o formalismo desenvolvido por Robinson e Tweet (1992) [13] onde consideramos a existência de algumas poucas camadas com registro cristalino diferenciado acima do bulk, cuja a amplitude de espalhamento pode ser dada por

$$A_{camadas} = A \sum_{j=1}^N Z_{eff-j} f_j(q) e^{iq \cdot r_j}, \quad (3.40)$$

onde A é uma constante, N é o número de camadas acima da superfície do bulk, $f_j(q)$ é o fator de espalhamento médio dos átomos que compõem a j -ésima camada, Z_{eff-j} é o número atômico efetivo normalizado dessa camada ($Z_{eff-j} = 1$ para uma camada pura e sem defeitos) e r_j é a posição desta camada em relação à primeira camada cristalina acima do bulk, que se encontra em $r = 0$. A intensidade total detectada ao final é resultado da contribuição do bulk, equação 3.39, e das diferentes camadas empilhadas, equação 3.40, o que resulta em:

$$I_{total} = |A_{CTR} + A_{camadas}|^2. \quad (3.41)$$

A figura 16 mostra um gráfico que contém cada uma das contribuições para o resultado final da CTR separadamente. No exemplo temos uma amostra de filossilicato que foi esfoliada e colocada sobre um substrato de Si com óxido nativo (SiO_2 com aproximadamente 0,2 nm de espessura). Ao medir a dispersão ao longo da direção normal da superfície, os resultados do CTR permitem sondar também a orientação do substrato de Si, que introduz alguns picos ao longo do intervalo do espaço recíproco estudado. Podemos ver na figura 16 que a curva em laranja indica a contribuição do substrato de silício para o perfil de difração. Nesse caso temos uma amostra de clinocloro sobre um substrato de silício. É possível ver que ambos os materiais contribuem para o perfil de difração. Através da equação 3.39 calculamos a intensidade de espalhamento para o bulk do silício e do clinocloro, representados pelas curvas laranja e cinza, respectivamente. Em vermelho temos

as contribuições das camadas mais superfícies que são modeladas através da equação 3.40. A condição final da superfície simulada é uma combinação do empilhamento de diversas camadas interferindo coerentemente (soma das amplitudes de espalhamento) entre si e incoerentemente com o bulk do material. Essa soma de todas as contribuições (bulk e superfície) é representada pela linha verde, dada pela equação 3.41.

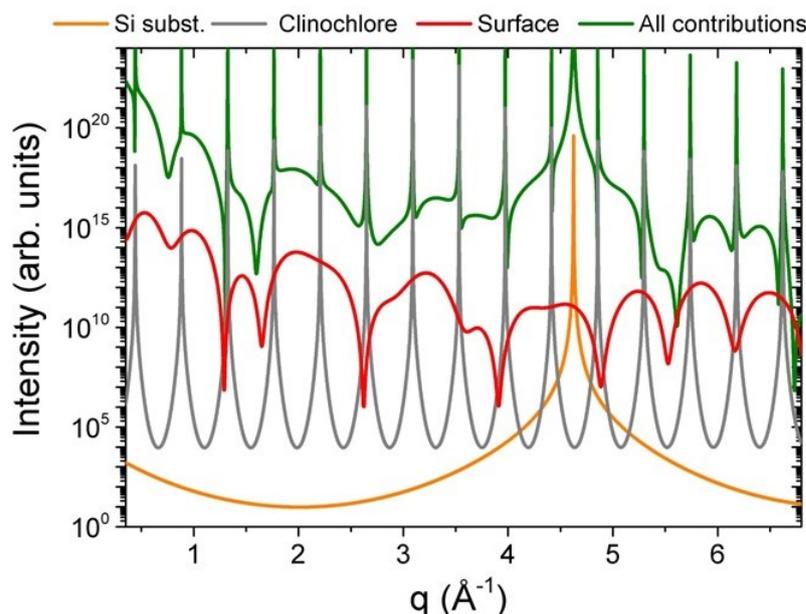


Figura 16 – Gráfico com as contribuições individuais para as simulações de CTR. A amostra foi modelada como multicamadas (bulk) de clinocllore (linha cinza) sobre um substrato cristalino de Si(001) (linha laranja). A linha vermelha é a soma coerente das amplitudes de espalhamento para cada modelo de superfície de terminação de clinocllore ponderado por seu volume relativo dentro da amostra. A CTR simulado (linha verde) corresponde a todas as contribuições descritas aqui.

Para a simulação modelamos as terminações de superfície adicionando camadas acima do bulk cuja a amplitude de espalhamento é calculada pela equação 3.40. Essas camadas superficiais são construídas a partir do cif do material estudado. Assim, a partir da estrutura do material são construídas diferentes camadas (*layers*) de forma a montar diferentes terminações de superfície. As camadas são construídas cortando o material na metade do gap de Van der Waals, de forma que ao empilhar as camadas se conservaria a simetria da estrutura. Cada camada gera um arquivo de entrada (*input*) no sistema. Esses *inputs* são um arquivo de texto que apresenta o número atômico (Z) dos átomos que compõem a camada de interesse, as posições atômicas (r_j) na direção de empilhamento (nesse caso direção z) e a ocupação dos sítios atômicos. Pode-se modificar a camada, e portanto o *input*, de acordo com o problema estudado. Na figura 17 é mostrado um exemplo de uma estrutura e de um *input*.

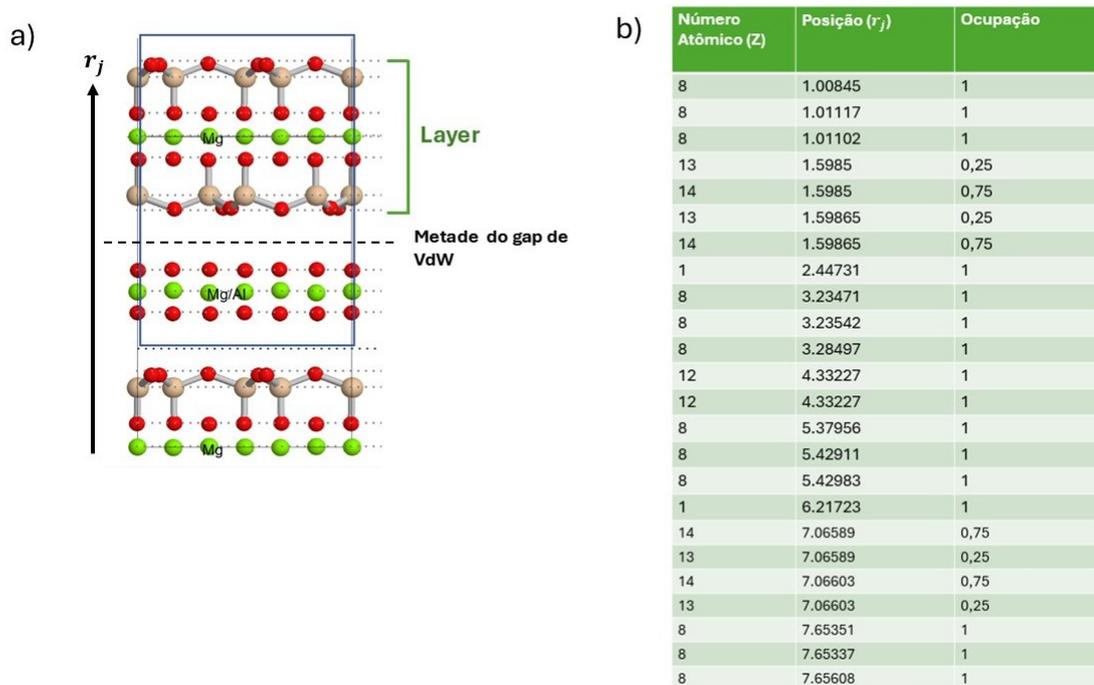


Figura 17 – (a) Estrutura do clinocloro. A linha tracejada indica o corte que é feito em metade do gap de Van der Waals para construir uma camada (*layer*). (b) Exemplo de input do sistema, utilizando a camada indicada na letra (a).

Na simulação temos dois parâmetros por camada, como mostrado na figura 18. O primeiro é o *strain* das camadas, que define se a camada pode ter seu fator de rede comprimido ou expandido. O segundo é o *shift*, que seria as distâncias entre as camadas, podendo aumentar ou diminuir o gap de Van der Waals. Os parâmetros são modificados de forma a obter uma boa concordância entre a simulação e os dados experimentais. Portanto, através da análise de CTR é possível extrair informações sobre a superfícies do material estudado, uma vez que qualquer mudança na estrutura superficial resulta em uma diferença na intensidade espalhada que pode ser mensurável.

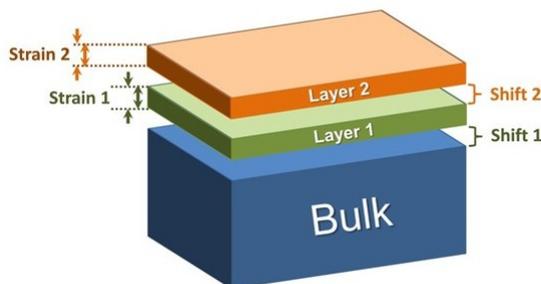


Figura 18 – Figura esquemática de como as terminações de superfície são modeladas com seus respectivos parâmetros.

4 Análise de superfícies por CTR em sistemas binários

Neste capítulo abordamos os resultados para análise de CTR de dois materiais binários (com apenas dois tipos de átomos): um semicondutor e um isolante topológico, In_2Se_3 e Sb_4Te_3 , respectivamente. Utilizamos nosso modelo de CTR para estudar de que maneira a superfície é terminada em diferentes composições e estruturas cristalinas no In_2Se_3 e no Sb_4Te_3 . Os resultados das análises de CTR foram comparados com medidas de STM e STS, que fornecem informações em espaço real e assinaturas espectroscópicas que complementam o conhecimento em espaço recíproco. Como o STM fornece apenas medidas locais e a CTR fornece informações com relevância estatística espacial, as medidas se complementam para a descrição de um cenário estrutural completo.

4.1 In_2Se_3 , configurações de empilhamento observadas por CTR

O In_2Se_3 é um semicondutor de *gap* direto ou indireto, dependendo da fase, que possui aplicações em células solares, fotodetectores de alto desempenho, transistores de efeito de campo ferroelétricos (FeFETs), sensores de gás, dentre outros [76–79]. As propriedades eletrônicas desse material, como por exemplo, possíveis estados topológicos de ordem superior, ferroeletricidade no plano e fora do plano, são influenciadas pelas variações estruturais do In_2Se_3 que pode exibir múltiplas fases [80–83].

O In_2Se_3 é um material lamelar formado por camadas monoatômicas de índio (In) e selênio (Se) arranjados em uma sequência de empilhamento de Se-In-Se-In-Se, formando uma estrutura de camada quántupla (QL - do inglês *quintuple layer*). Ao longo da direção de empilhamento, as QLs se ligam por meio de forças de van der Waals. As amostras de In_2Se_3 utilizadas foram crescidas através do método Bridgman. Na figura 19 vemos as estruturas distintas para o In_2Se_3 que resultam de diferenças de padrões de empilhamento dos átomos que formam as QLs, levando a simetrias ligeiramente modificadas [84–86].

A fase $\alpha - In_2Se_3$ pode ser formada por estruturas hexagonais (2H) e romboédricas (3R), enquanto a fase $\beta - In_2Se_3$ exibe variantes 2H e 3R, juntamente com uma trigonal (1T). Para $\alpha(3R)$ e $\beta(3R) - In_2Se_3$, ocorre uma translação ao longo do plano AB em cada camada quántupla alternada, enquanto as camadas quántuplas de $\alpha(2H)$ e $\beta(2H) - In_2Se_3$ giram em torno do eixo c para cada QL. Por fim, tem a fase $\delta - In_2Se_3$, que também é chamado de $\beta(1T)$ em outros trabalhos, onde as camadas quántuplas permanecem inalteradas ao longo da direção c [87–89].

As medidas de STM da amostra mostram diferentes domínios de fase distintas de

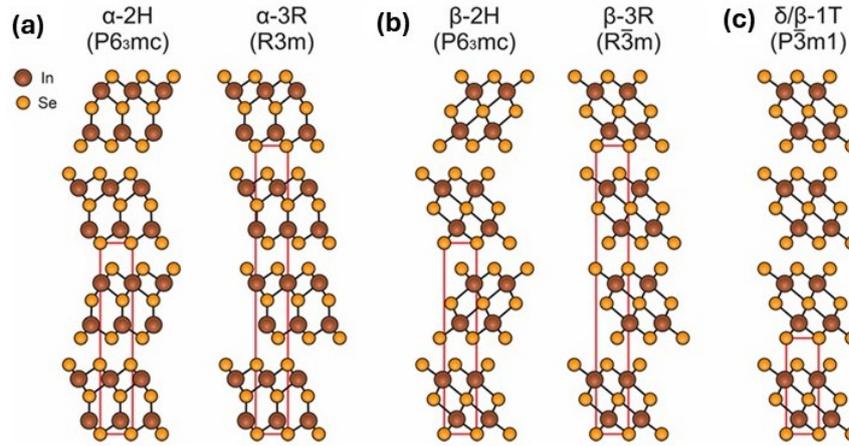


Figura 19 – Representação da estrutura atômica ao longo da direção c das fases (a) hexagonal e romboédrica $\alpha - In_2Se_3$ e (b) $\beta - In_2Se_3$ e (c) trigonal $\delta - In_2Se_3$. Figura retirada da referência [11].

$In_2Se_3/InSe$ como visto na figura 20. Percebe-se a presença das fases $\alpha(3R) - In_2Se_3$, $\beta(3R) - In_2Se_3$, $\delta - In_2Se_3$ e $\epsilon - InSe$. A identificação destas fases é realizada por STS, medindo-se a densidade de estados local desses materiais. As fases distintas possuem gaps diferentes e tipos distintos de dopagem intrínsecas [11].

Apesar de compartilharem os mesmos blocos fundamentais de QLs, diferindo apenas em seus padrões de empilhamento, as diferentes fases desse material exibem densidades eletrônicas de estados distintas. Essa diferenciação de densidade eletrônica na superfície do material resulta em diferentes assimetrias no perfil de difração difusa na medida de CTR, de forma que é possível utilizar essa técnica para estudar a presença das diferentes fases na superfície da amostra de In_2Se_3 . Utilizamos o formalismo introduzido na seção 3.3.6 para simular os perfis de CTR. Primeiro simulamos o bulk do material utilizando a equação 3.39, no qual consideramos para ajustar os picos o parâmetro de rede c para a fase $\delta - In_2Se_3$ e para a fase $\beta(3R) - In_2Se_3$.

Uma vez que o feixe de raio-X utilizado na medida tem dimensões de aproximadamente $20 \times 30 \mu m^2$ alguns dos picos esperados pela difração de pó da amostra em sua forma bulk não foram encontrados para a superfície medida. Outros picos, existentes no conjunto de dados experimentais que não foram recuperados na simulação CTR podem corresponder à fase $\beta(2H) - In_2Se_3$, que difere das outras apenas na sua organização no plano da superfície da amostra. Isso se deve ao fato que a medida de CTR (00L) provê informação na direção perpendicular à superfície (fora do plano), não sendo possível distinguir a conformação cristalográfica desta fase neste tipo de experimento.

Através de medidas de difração em pó (*x-ray powder diffraction*-XPD) é possível

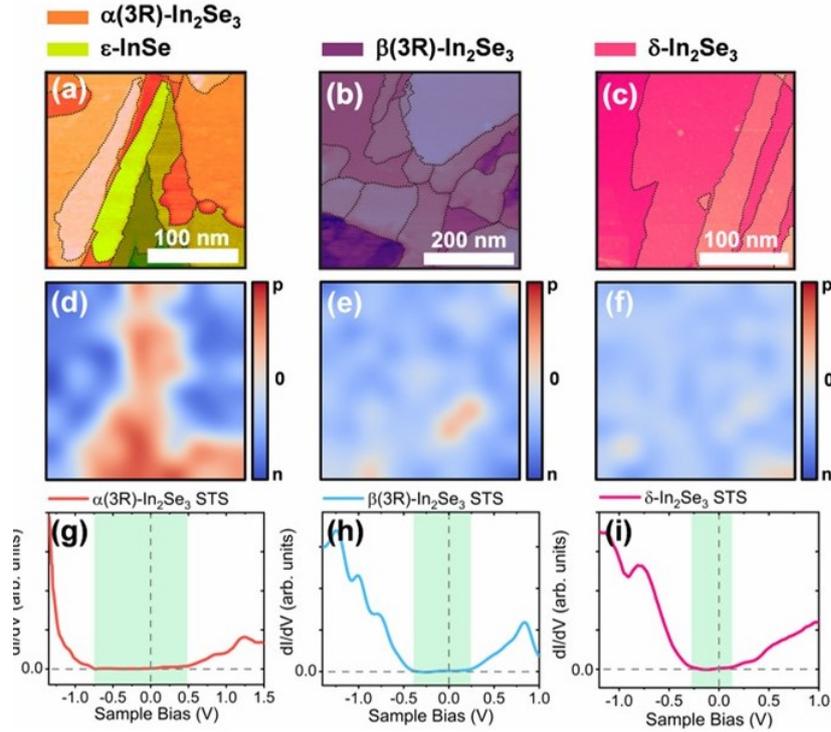


Figura 20 – (a) Imagens STM com tons de cores exibindo fases distintas $In_2Se_3/InSe$, com tons vermelhos indicando $\alpha(3R) - In_2Se_3$ e tons verdes representando $\epsilon - InSe$. (b) Imagem STM com um domínio $\beta(3R) - In_2Se_3$ puro colorido em azul. (c) Imagem STM com um domínio $\delta - In_2Se_3$ puro colorido em rosa. (d) Mapa de dopagem intrínseca correspondente às medições STS na mesma área da figura 20(a), com tons de azuis representando dopagens do tipo n e tons de vermelho representando dopagens do tipo p (cor branca para material intrinsecamente neutro). (e) Mapa de dopagem da figura 20(b) mostrando o comportamento dominante de dopagem do tipo n para a região $\beta(3R) - In_2Se_3$ do painel (b). (f) Mapa de dopagem da região do painel (c), um domínio $\delta - In_2Se_3$ puro, exibindo comportamento de dopagem do tipo n. Espectros de tunelamento de varredura (STS) selecionados são mostrados nos painéis inferiores para (g) $\alpha(3R) - In_2Se_3$, (h) $\beta(3R) - In_2Se_3$ e (i) $\delta - In_2Se_3$. Figura retirada da referência [11].

determinar que o bulk do material consiste em 47% $\beta(3R) - In_2Se_3$, 27% $\alpha(3R) - In_2Se_3$, 20% $\delta - In_2Se_3$ e 6% de $\epsilon - In_2Se_3$, o que difere um pouco da distribuição de fases observada com a CTR. A fase $\delta - In_2Se_3$ e $\beta(3R) - In_2Se_3$ continuam possuindo grande fração volumétrica nas duas medidas, enquanto a fase $\alpha(3R) - In_2Se_3$ aparece no XPD, mas não foi necessária para a simulação de CTR. Isso pode ter ocorrido pelas fases $\beta(3R) - In_2Se_3$ e $\alpha(3R) - In_2Se_3$ terem parâmetros de rede c muito próximos, ou pela ausência total desta fase na área iluminada pelo feixe micrométrico da linha de luz síncrotron utilizada.

Para modelar as diferentes terminações de superfície do nosso sistema utilizamos a equação 3.40, descrita na seção 3.3.6, que fornece a amplitude de espalhamento das

camadas mais superficiais. Neste modelo, consideremos de uma a duas camadas com registro cristalino acima do bulk, a partir de seis combinações diferentes de terminações de superfície, mostradas na figura 21:

- (i) $\beta(3R)In_2Se_3$ com uma camada quintupla na superfície;
- (ii) $\beta(3R)In_2Se_3$ e $\delta - QL$ com duas camadas quintuplas na superfície;
- (iii) $\delta - QL$ com uma camada quintupla na superfície;
- (iv) $\delta - QL$ e $\beta(3R)In_2Se_3$ com duas camadas quintuplas na superfície;
- (v) $\delta - QL$ e $1/2\beta(3R)In_2Se_3$;
- (vi) $1/2\beta(3R)In_2Se_3$ e $\delta - QL$;

outras combinações e fases foram testadas, mas não alcançaram correspondência com os resultados experimentais.

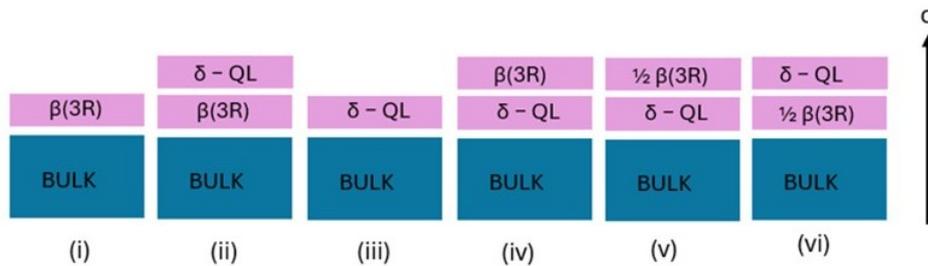


Figura 21 – Figura esquemática dos modelos com diferentes terminações de superfície utilizados na simulação de CTR.

Para simular o resultado obtido variamos quatro parâmetros: o *strain* da camada 1 (modificando o parâmetro de rede c), o *strain* da camada 2 (parâmetro de rede c da camada 2), o espaçamento do *gap* de van de Waals da camada 1 (chamado *shift* 1) e o espaçamento do *gap* de van de Waals da camada 2 (localizado entre as camadas 1 e 2). Os parâmetros são ajustados de forma a se obter a melhor concordância com os dados experimentais. Os valores utilizados são vistos na tabela 1.

Tabela 1 – parâmetros da simulação de CTR usados para o In_2Se_3

Layer 1	Strain 1	Shift 1 [Å]	Layer 2	Strain 2	Shift 2 [Å]	Altura final [Å]
$\beta(3R)$	1.02(1)	-0.20(5)	-	-	-	24.4458(5)
$\beta(3R)$	0.98(1)	0.20(5)	δ	1.00(1)	-0.40(5)	30.9818(5)
δ	0.96(1)	-0.40(5)	-	-	-	7.1864(5)
δ	0.96(1)	0.00(5)	$\beta(3R)$	1.00(1)	0.00(5)	31.7489(5)
δ	0.98(1)	-0.40(5)	$1/2\beta(3R)$	1.00(1)	0.00(5)	14.2732(5)
$1/2\beta(3R)$	1.00(1)	0.40(5)	δ	1.00(1)	0.00(5)	15.2313(5)

Na figura 22 temos o resultado da simulação (linhas roxas) para as seis terminações

de superfície. É possível observar que existe diferenças nas assimetrias para os diferentes modelos. Visto que nenhuma contribuição individual é suficiente para ajustar os dados experimentais (pontos pretos), foi considerado a coexistência de todas as fases para o modelo final. Para isso, a amplitude final é o resultado da soma das amplitudes de cada uma das configurações individuais. Para cada uma dessas configurações é dado um peso diferente de forma a obter o melhor ajuste.

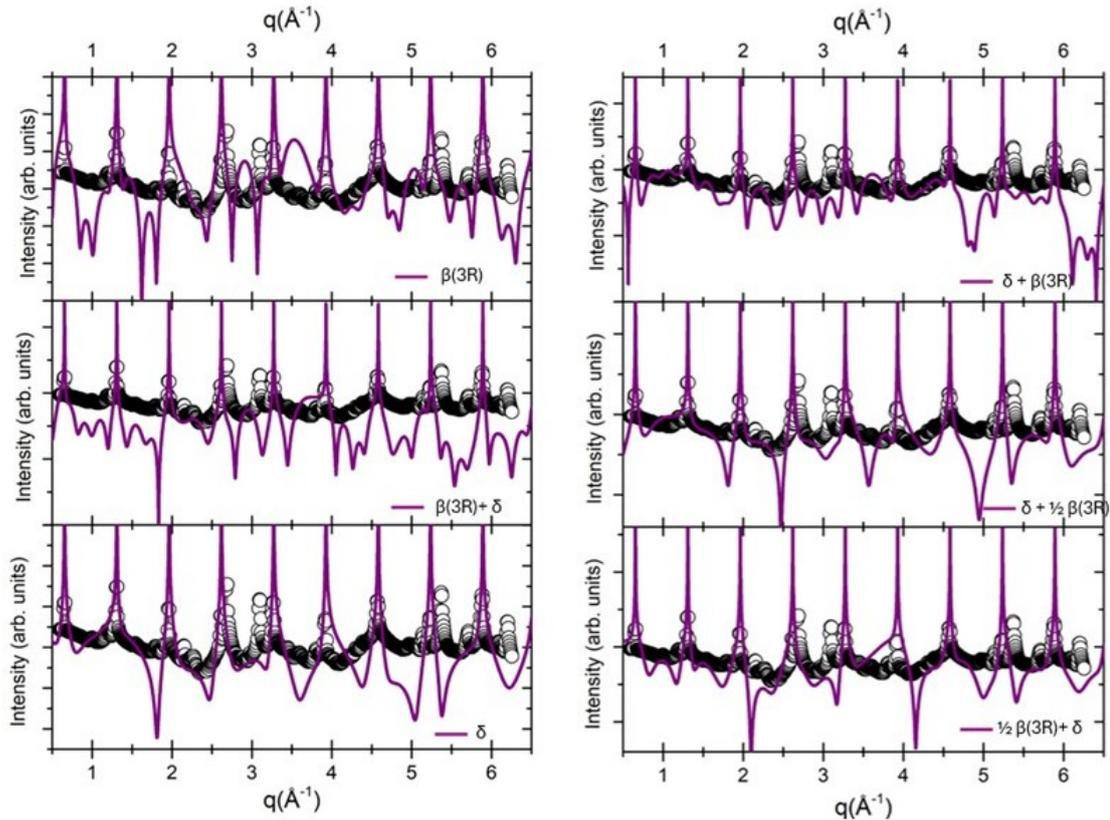


Figura 22 – Análise de Crystal Truncation Rod (CTR) para as seis diferentes configurações de superfície do In_2Se_3 . As linhas roxas são as simulação e os pontos pretos os dados obtidos experimentalmente.

Na figura 23 (b) temos o resultado para as três terminações de superfície mais relevantes, e em azul a curva que representa a soma de todas as contribuições de superfície para o melhor ajuste obtido, resultando na combinação das seguintes frações de superfície:

- (i) 10% – $\beta(3R)In_2Se_3$ c;
- (ii) 0%– $\beta(3R)In_2Se_3$ e $\delta - QL$;
- (iii) 40% – $\delta - QL$;
- (iv) 30%– $\delta - QL$ e $\beta(3R)In_2Se_3$;
- (v) 20%– $\delta - QL$ e $1/2\beta(3R)In_2Se_3$;
- (vi) 0% – $1/2\beta(3R)In_2Se_3$ e $\delta - QL$;

É possível ver que algumas contribuições têm peso nulo para a soma. Isso indica que essas terminações de superfície não estão presentes de maneira significativa, podendo ser desconsideradas.

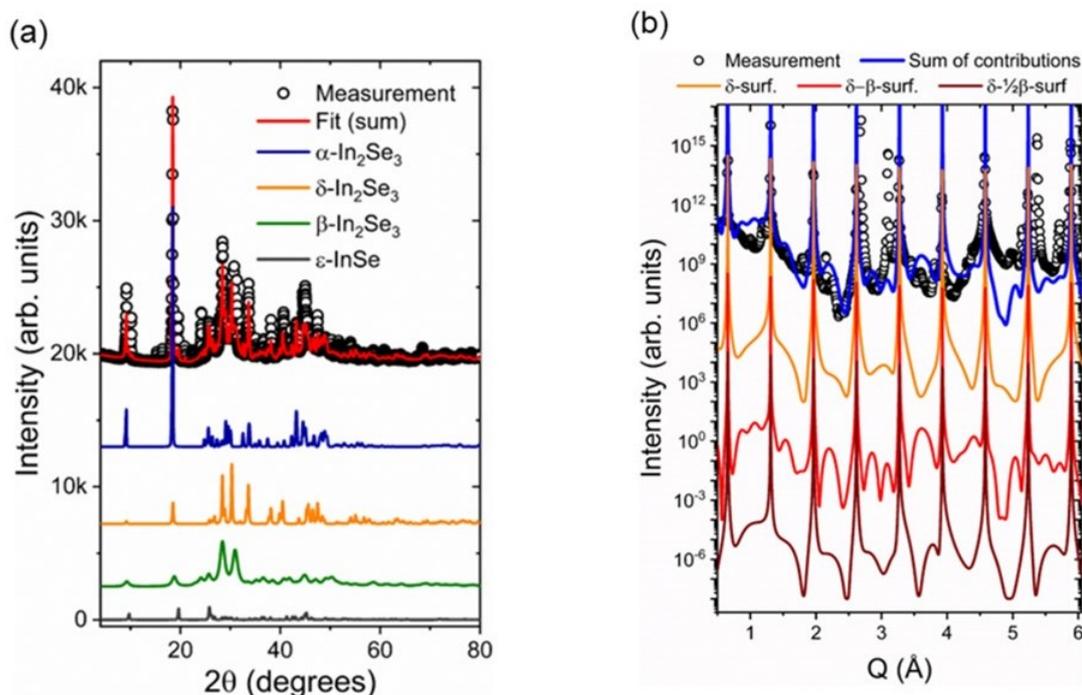


Figura 23 – (a) Difração de raios X de pó da amostra (resultado experimental representado por pontos), com ajustes teóricos para as diferentes fases (linhas contínuas); obtido pelo software MAUD. (b) Dados experimentais de CTR simulados neste trabalho ao longo da direção (00L) representada em círculos pretos. Ajustes teóricos para superfícies terminadas em fase puramente $\beta - In_2Se_3$ (vermelho) e puramente $\delta - In_2Se_3$ (laranja), além de uma composição superficial com uma camada quántupla de cada fase (roxo) são apresentados. A soma destas contribuições é representada pela linha azul. Retirada da referência [11].

Também se nota que todos os diferentes modelos de empilhamento, que possuem entre si leves variações em seu arranjo atômico da superfície, são necessários para ajustar os dados medidos. Portanto, a partir da análise de CTR, é possível verificar a coexistência de fase ao longo da direção de empilhamento. Assim, além da distribuição de fase lateral vista no STM, existe ao longo do material mudanças de empilhamento, na faixa nanométrica, que aumentam a complexidade da distribuição de fases nesse sistema.

4.2 Sb_4Te_3 , STM e terminações de superfície por CTR

O Sb_4Te_3 é constituído pelo empilhamento de camadas de Sb_2Te_3 , um isolante topológico tridimensional, e o Sb_2 , um isolante topológico bidimensional. A estrutura de

empilhamento desse material é formada por duas camadas quintuplas (QL) de Sb_2Te_3 e duas bicamadas (BL) de Sb_2 [90–92], como visto na figura 24. Entender a configuração de empilhamento de materiais 2D, como o Sb_4Te_3 , é importante pois elas impactam nas propriedades eletrônicas desse material [93–95].

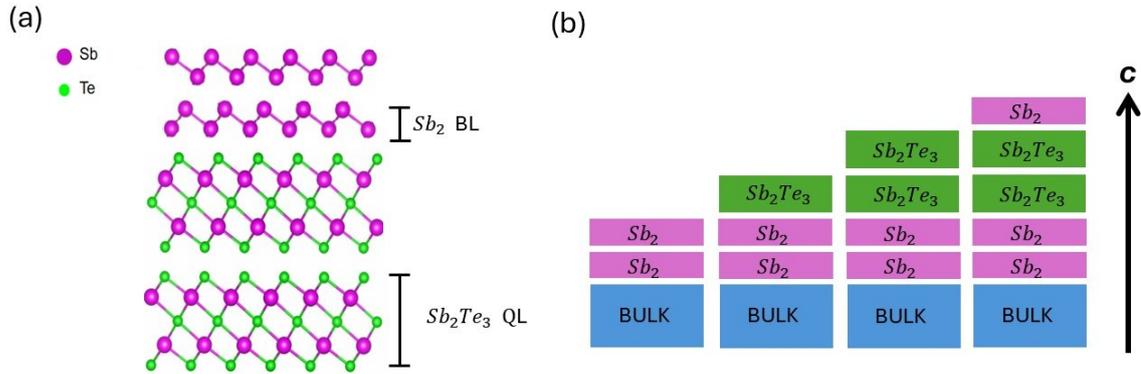


Figura 24 – (a) Arranjo estrutural em camadas de Sb_4Te_3 , formado a partir do empilhamento de camadas quintuplas de Sb_2Te_3 e camadas duplas de Sb_2 . (b) Figura ilustrativa mostrando as quatro diferentes terminações para a superfície de Sb_4Te_3 .

Através de medidas de STM é possível ver que, ao longo da direção (001) a superfície do cristal apresenta quatro terminações distintas: $Sb_2 - Sb_2$, $Sb_2 - Sb_2Te_3$, $Sb_2Te_3 - Sb_2Te_3$ e $Sb_2Te_3 - Sb_2$, como representado na figura 24 (b). Através das medidas de STM é possível identificar regiões com diferentes terminações de superfície. Nas imagens de STM mostradas nas figuras 25 (a-c) se observa diferentes degraus que surgem de regiões distintas de Sb_2Te_3 e Sb_2 , podendo discernir todas as terminações pelas diferentes alturas: Sb_2 com 0,38 nm, para $Sb_2 - Sb_2$ com 0,77 nm, Sb_2Te_3 com 1,06 nm e $Sb_2Te_3 - Sb_2Te_3$ com 2,12 nm.

Para avaliar a porcentagem relativa de cada terminação foi construído um histograma (figura 25 (d)) que indica: 18.7% Sb_2 ; 58.0% $Sb_2 - Sb_2$; 17.0% Sb_2Te_3 ; 6.3% $Sb_2Te_3 - Sb_2Te_3$.

Outra forma de identificar que há coexistência de fase no material é através de medidas de XPD. A figura 26 (a) mostra o resultado da análise de XPD, em que foi encontrado uma porcentagem de 71% para Sb_4Te_3 e 29% para Sb_2 . Foi utilizado a análise de CTR para estudar as terminações de superfície da amostra em comparação com as medidas de STM. A análise de CTR se inicia pela simulação do bulk do material. Para isso foi utilizado três parâmetros de rede c diferentes, sendo eles: $c_1 = 3.96 \text{ \AA}$ que é aproximadamente o tamanho de uma camada de Sb , $c_2 = 10,10 \text{ \AA}$ que corresponde a uma QL de Sb_2Te_3 , $c_3 = 6.99 \text{ \AA}$ que corresponde aproximadamente a uma BL de Sb_2 . Picos experimentais não evidenciados pela simulação representam fases com fração volumétrica

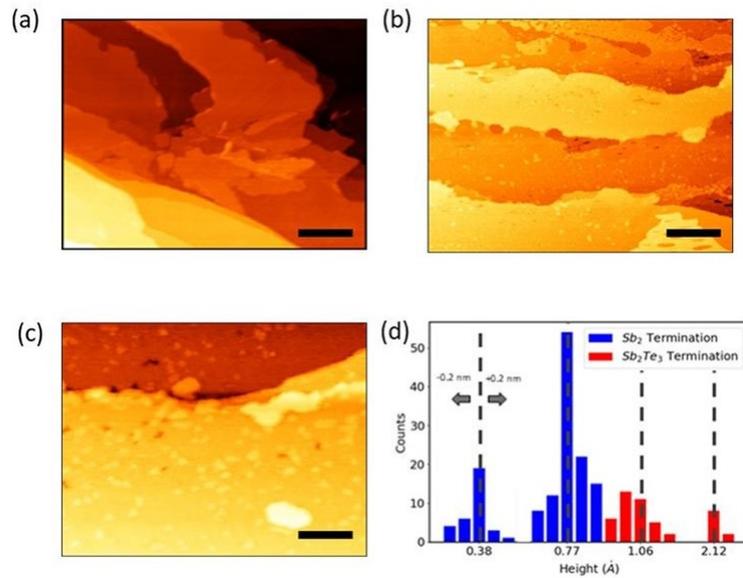


Figura 25 – (a)-(c) Imagens STM de diferentes regiões da amostra de Sb_4Te_3 . As barras de escala pretas medem 300, 200 e 150 nm, respectivamente. Todas as imagens foram adquiridas com uma corrente de tunelamento de 500 pA e um tip bias de 1 V. (d) Um histograma de todos os valores de altura encontrados em diferentes regiões da amostra. As barras azuis estão associadas à terminação Sb_2 , e as barras vermelhas às terminações Sb_2Te_3 . Retirada da referência [12].

inferior a 1%.

Tabela 2 – parâmetros da simulação de CTR usados para o Sb_4Te_3

Layer 1	Strain	Shift 1 [Å]	Layer 2	Strain 2	Shift 2 [Å]	Altura final [Å]
Sb_2	0.96	0.00(5)	Sb_2	1.00(1)	-0.40(5)	7.9129(5)
$Sb_2 - Sb_2$	0.98(1)	-0.20(5)	Sb_2Te_3	1.00(1)	0.00(5)	15.0260(5)
$Sb_2 - Sb_2$	1.02(1)	0.00(5)	$Sb_2Te_3 - Sb_2Te_3$	0.96(1)	-0.40(5)	23.3411(5)
$Sb_2 - Sb_2$ $-Sb_2Te_3 - Sb_2Te_3$	1.00(1)	0.00(5)	Sb_2	0.96(1)	0.40(5)	24.6484(5)

Para simular o bulk do material utilizamos a equação 3.39, sendo a rugosidade $\beta = 0.6$ e o fator de absorção $\alpha = 1 \times 10^{-5}$. Modelamos a superfície utilizando a equação 3.40, tendo quatro diferentes modelos de terminação de superfície empilhando camadas de Sb_2Te_3 e Sb_2 , em concordância com o que as medidas de STM mostravam. As distintas terminações de superfície são, como visto na figura 24 (b):

- (i) $Sb_2 - Sb_2$, com 2 Sb_2 BL na superfície;
- (ii) $Sb_2 - Sb_2 - Sb_2Te_3$ com um único Sb_2Te_3 QL na superfície;
- (iii) $Sb_2Te_3 - Sb_2Te_3 - Sb_2$ com um único Sb_2 BL na superfície;
- (iv) $Sb_2 - Sb_2Te_3 - Sb_2Te_3$ com um QL duplo na superfície;

Na figura 26 (b) tem se o perfil de CTR simulado para as terminações (i) e (ii), que são as mais relevantes para a soma final, mostradas em azul e em vermelho, respectivamente. Os parâmetros para a simulação estão demonstrados na tabela 2. A curva laranja representa a soma da amplitude de espalhamento das quatro diferentes terminações, cada contribuição tendo um peso diferente de forma a obter o padrão de difração mais próximo das características do perfil medido experimentalmente. Essa combinação resultou nas seguintes frações de superfície:

- (i) 43% $Sb_2 - Sb_2$;
- (ii) 26% $Sb_2 - Sb_2 - Sb_2Te_3$;
- (iii) 17.5% $Sb_2Te_3 - Sb_2Te_3 - Sb_2$;
- (iv) 13.5% $Sb_2 - Sb_2Te_3 - Sb_2Te_3$

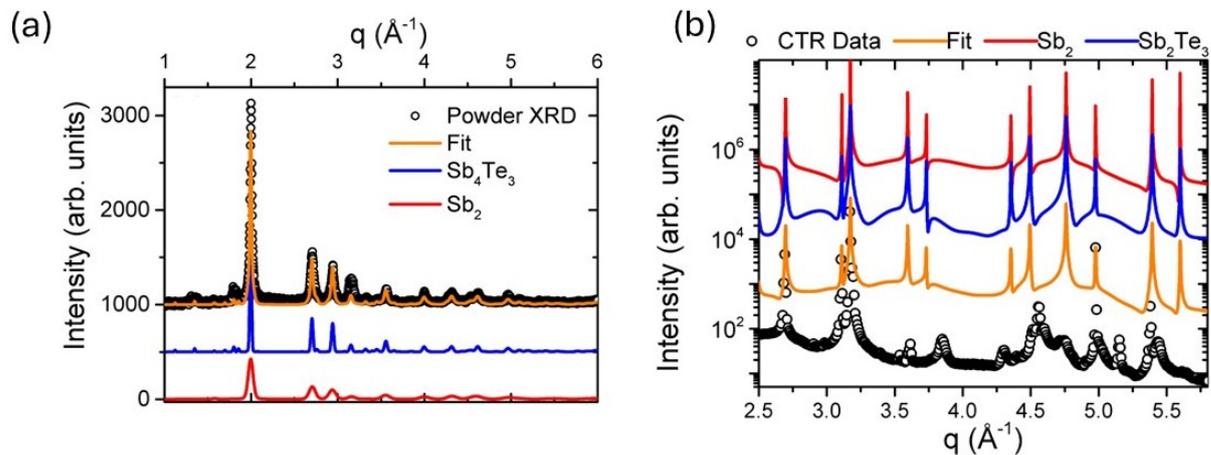


Figura 26 – (a) Medidas de XRD (pontos) e ajustes (linhas), obtidos do refinamento de Rietveld, mostrando as principais contribuições das fases Sb_4Te_3 e Sb_2 (71% e 29%, respectivamente). (b) Medidas de espalhamento de CTR (pontos) e simulações (linhas) para as duas terminações de superfície mais relevantes: uma camada de superfície dupla Sb_2 (azul) e uma única Sb_2Te_3 (vermelho). A curva laranja representa o melhor ajuste dado pela combinação das quatro diferentes terminações de superfície. Retirado da referência [12].

Podemos observar por esses resultados que 60% da superfície é ocupada com uma terminação Sb_2 (com 1 ou 2 bicamadas) enquanto 40% da superfície termina em camadas quintuplas Sb_2Te_3 . Esses valores mostram que há uma concordância entre os resultados

das medidas de STM e da análise de CTR. Dessa forma, o estudo correlativo de STM e análise de CTR apresentado neste trabalho é capaz de confirmar a presença de todas as terminações de superfície possíveis, bem como a combinação dos dois domínios de fase.

5 Filossilicatos, absorção de água e coexistência de terminações superficiais

Como visto no capítulo 2 os filossilicatos são minerais que possuem a capacidade de absorver água, confinando moléculas de água no seu espaço interlamelar. São, portanto, sistemas bidimensionais que podem atuar como nanocavidades naturais para retenção de água. Neste capítulo estudamos a presença de água em três diferentes filossilicatos: talco, flogopita e clinocloro, avaliando como as variações atômicas entre eles resultam em um comportamento diferente para a hidratação, favorecendo ou não o nanoconfinamento de água. A partir de medidas de absorbância de IR, é possível identificar a presença de água nos minerais, uma vez que a molécula de água possui três modos vibracionais ativos na faixa de IR [59,60]. De maneira complementar, a técnica de KPFM também pode sondar a presença local de água, uma vez que a literatura sugere que nos filossilicatos o padrão de potencial eletrostático medido por KPFM é modulado pelo confinamento de água na estrutura desses minerais. Assim os resultados de KPFM são usados para mostrar a distribuição espacial, como por exemplo uma segregação lateral da hidratação nesses materiais, com ênfase no potencial elétrico próximo da superfície. Já as análises de CTR permitem avaliar o comportamento estatístico da adsorção de água na superfície e nas camadas próximas à superfície, bem como as mudanças estruturais na superfície destes materiais que ocorrem devido à incorporação de moléculas de água. Além disso, essa análise proporciona a capacidade de entender a coexistência de diferentes terminações de superfície nesses minerais. É importante destacar que, enquanto medidas de absorbância no IR por micro-FTIR em transmissão são resultados da penetração de vários micrômetros nas amostras (mais de 100 micrômetros de espessura) a medida de CTR é sensível a profundidades de apenas alguns nanômetros, tornando-as complementares.

5.1 Resposta Vibracional da água por micro-FTIR

Utilizando medidas de absorção de IR por micro-FTIR no modo de transmissão é possível identificar a presença de água nos filossilicatos. Uma vez que essa técnica é realizada em transmissão e as amostras preparadas dos minerais correspondem a lâminas de centenas de micrômetros de espessura, tem-se uma profundidade de penetração na amostra de centenas de micrômetros, o que torna possível sondar um volume maior do material. A figura 27 mostra os espectros de absorbância no IR por micro-FTIR para o talco, flogopita e clinocloro (curva preta, vermelha, azul respectivamente). A literatura indica que, para o talco, a ressonância em 670 cm^{-1} está associada ao movimento libracional no plano dos

grupos OH, enquanto as ressonâncias em 960 cm^{-1} e 1025 cm^{-1} são devidas aos modos de estiramento de Si-O [96]. Os modos vibracionais bem definidos do talco são resultado de sua estrutura apresentar menos variações atômicas (composição e estrutura bem definidos) do que a flogopita e o clinocloro. Por outro lado, uma ampla banda de absorção de 500 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} é observada para flogopita e clinocloro, que corresponde a uma convolução de modos vibracionais não resolvidos das camadas Oc e T, já descritos na literatura [97–99].

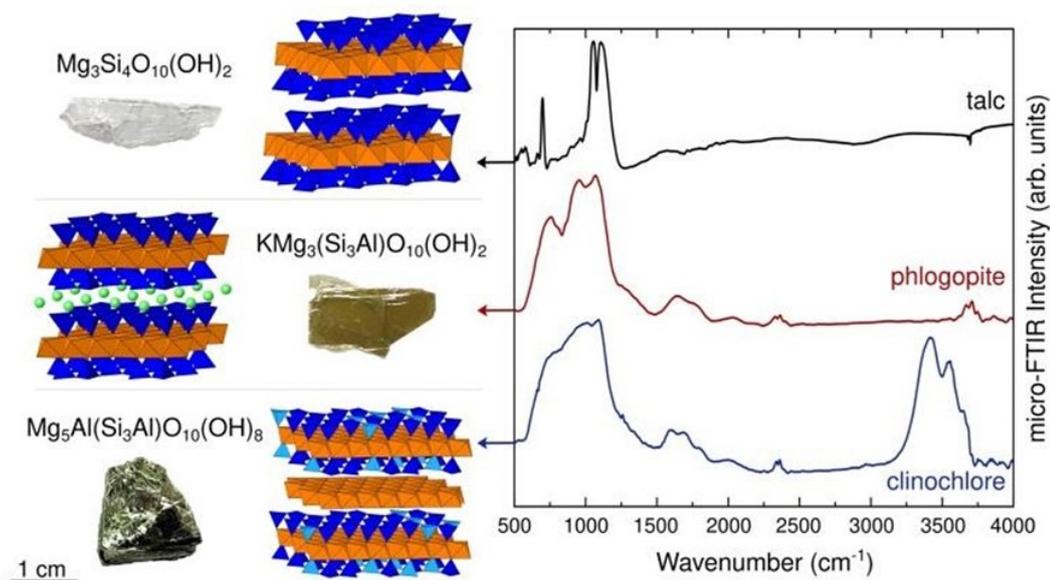


Figura 27 – Imagens dos minerais de talco, flogopita e clinocloro junto com suas respectivas estruturas atômicas e fórmulas químicas (figuras à esquerda). Os tetraedros azul-escuro e azul-claro indicam os sítios de óxido de silício e alumínio na camada tetraédrica, respectivamente, enquanto os sítios de magnésio e alumínio nas camadas octaédricas são representados por octaedros laranja, respectivamente. As esferas verdes indicam íons de potássio. O gráfico à direita mostra espectros de absorção de micro-FTIR de talco (linha preta), flogopita (linha vermelha) e clinocloro (linha azul).

Como visto na seção 3.1, as moléculas de água possuem bandas de absorção em torno de 1600 cm^{-1} para o dobramento das ligações H-O-H (*bending vibration*) e 3400 cm^{-1} para o estiramento das ligações O-H (*stretching vibration*). Em termos qualitativos, o talco não exibe uma banda de absorção associada ao modo de dobramento tão pronunciada, ao contrário do que é observado na flogopita e, de forma ainda mais pronunciada, no clinocloro. É interessante observar que nesses materiais essa banda de absorção não possui um máximo local de absorção, como esperado para moléculas de água que possuem simetria isotrópica em uma fase líquida. Ao contrário, o que se observa no espectro são ombros não resolvidos, ou seja, máximos locais distintos em torno da frequência relativa ao modo de dobramento da água. Isso implica que as moléculas de água no espaço interlamelar do clinocloro e da flogopita apresentam simetria local reduzida, possivelmente devido à

forte ligação de hidrogênio das moléculas de água na camada T ^[100]. Conseqüentemente, o número de modos vibracionais aumenta devido a presença de mais de uma conformação da molécula no sítio cristalino correspondente, dando origem a mais de um máximo local em torno do modo de dobramento da água.

A assinatura vibracional dos grupos OH no talco em números de onda maiores que 3000 cm^{-1} é extremamente reduzida em comparação com os modos vibracionais de sua camada tetraédrica. Na flogopita, essa banda é ligeiramente mais pronunciada, enquanto no clinocloro, é consideravelmente mais forte devido à camada adicional de hidróxido (camada de brucita (B)) em comparação com os outros dois minerais. Assim, o clinocloro pode incorporar mais conteúdo de água do que a flogopita ou o talco, que é o mineral filossilicato menos hidratado (em seu volume) considerado neste trabalho.

5.2 Visualização da água por KPFM

Devido ao contraste dielétrico que existe entre regiões com e sem água nanoconfinada, o KPFM se torna uma técnica útil para identificar a distribuição de água no espaço interlamelar dos materiais e sua segregação espacial no plano destes materiais ^[66]. Flocos dos três filossilicatos estudados neste trabalho foram selecionados para investigação usando a técnica de KPFM em umidade relativa muito baixa (abaixo de 0,5%), conforme visto na figura 28.

Ao comparar as imagens de potencial de superfície adquiridas simultaneamente com as imagens de topografia para as três amostras, observamos que o talco mostra um contraste de potencial de superfície escuro relacionado ao substrato, enquanto a flogopita mostra um contraste brilhante difuso. No clinocloro vê-se uma segregação lateral da água, que forma nanocanais aquosos.

O talco apresenta um contraste dielétrico escuro em relação à região mais clara do substrato SiO_2 . Atribuí-se isso à ausência de hidratação significativa, o que estaria de acordo com as medidas de micro-FTIR. De forma análoga à hidratação de micas, como no caso da flogopita, a absorção de água ocorre por meio da formação de uma casca de moléculas de água ao redor dos cátions interlamelares. Dessa forma, é esperado que o contraste dielétrico evidenciado pelo potencial de superfície nas medidas de KPFM associado à hidratação das micas aparecesse como uma distribuição homogênea ao longo da área do floco ^[101]. Por essa razão, o contraste de luz difusa da imagem do potencial de superfície da flogopita foi associado à sua capacidade de hidratação quase homogênea.

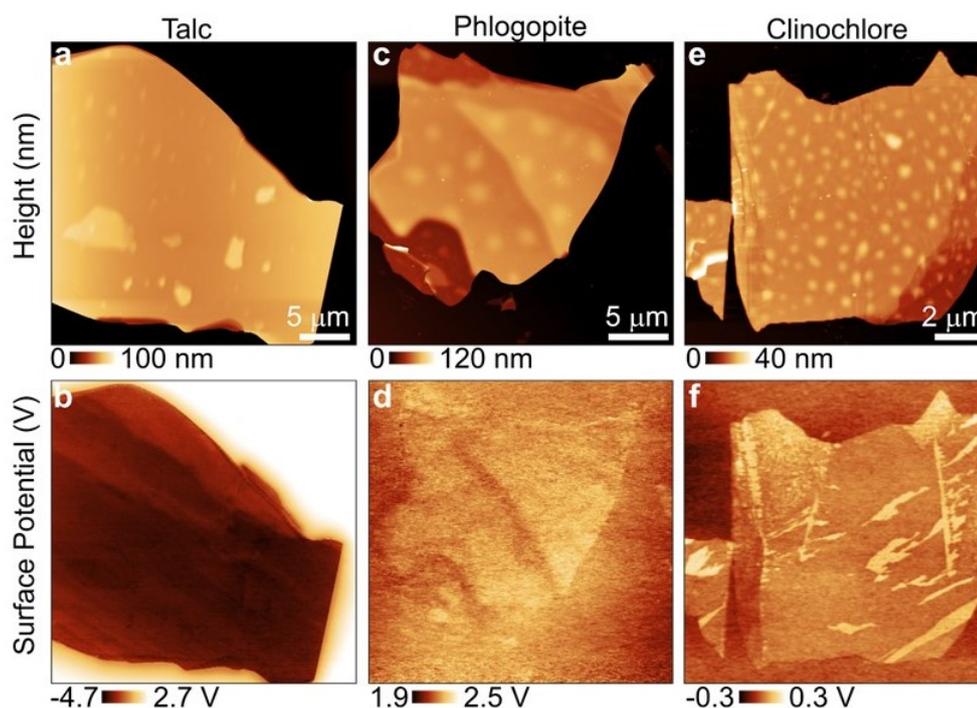


Figura 28 – Medidas de KPFM mostrando o contraste dielétrico da água interlamelar em filossilicatos. (a,c,e) Topografia e (b,d,f) imagens de potencial de superfície adquiridas simultaneamente por varredura de passagem única KPFM de talco, flogopita e clinocllore em umidade relativa $< 0,5\%$.

5.3 Medidas de *Crystal Truncation Rod* em filossilicatos

Utilizando o modelo descrito anteriormente na seção 3.3.6 para análise de CTR em filossilicatos, foi feito um script em Matlab para simular o padrão de CTR nas três amostras de filossilicatos: talco, flogopita e clinocllore. Para as medidas de difração, as amostras de filossilicatos foram esfoliadas mecanicamente e transferidas para um substrato de Si com óxido nativo (SiO_2 com aproximadamente $0,2\text{ nm}$ de espessura). Flocos de talco foram medidos sobre Si(111), tal que a CTR passa pelos picos de Si (111) e (333), enquanto flocos de flogopita e clinocllore foram colocados sobre substrato de Si(001), tal que a CTR passa pelo pico de Si (004). O sistema é modelado considerando a contribuição do bulk do silício como substrato, o bulk do cristal semi-infinito de filossilicato acima do substrato e, por fim, as camadas mais superficiais dos filossilicatos que são o objeto principal da análise por CTR. Essas camadas superficiais são responsáveis diretamente pelas assimetrias observadas entre os picos de Bragg (espalhamento difuso) ao longo da faixa de espaço recíproco escaneado. Elas foram modeladas separadamente para introduzir ou suprimir moléculas de água intercaladas de forma a se obter diferentes terminações superficiais. As simulações são comparadas com as medidas experimentais, modificando alguns parâmetros, como *strain* e *shift*, para se obter uma boa concordância entre os dados

de forma a conseguir informações sobre a superfície da estrutura. Nos casos descritos nessa seção, a análise de CTR também provê informação sobre a presença de água. Como os minerais têm origem natural, a condição final da superfície simulada é uma combinação do empilhamento de diversas camadas interferindo coerentemente entre si (soma-se as amplitudes de espalhamento) e incoerentemente com o bulk do filossilicato e do substrato de Si (soma-se as intensidades espalhadas).

No modelo apresentado por essa dissertação para os três filossilicatos, considera-se a existência de até duas camadas acima do bulk, com moléculas de água inseridas em uma destas duas camadas. As simulações foram testadas com outros números de camadas empilhadas, e esse número forneceu o melhor ajuste com os dados experimentais. O foco foi dado apenas nos efeitos da água perto da superfície, tal que, modelos adicionais com moléculas de água inseridas em camadas mais profundas também foram testados, mas não estão sendo considerados por não exibirem resultados compatíveis com os dados experimentais de CTR medidos.

5.3.1 Análise de CTR no Talco

No modelo para o talco é considerado a existência de três terminações de superfície possíveis. O primeiro modelo é o talco sem água (camada de T-Oc-T pura), o segundo contém água adsorvida na superfície (camada de água (W) adicionada a estrutura) e o terceiro contém água interlamelar, ou seja, abaixo de pelo menos uma camada de T-Oc-T, como mostrado na figura 29.

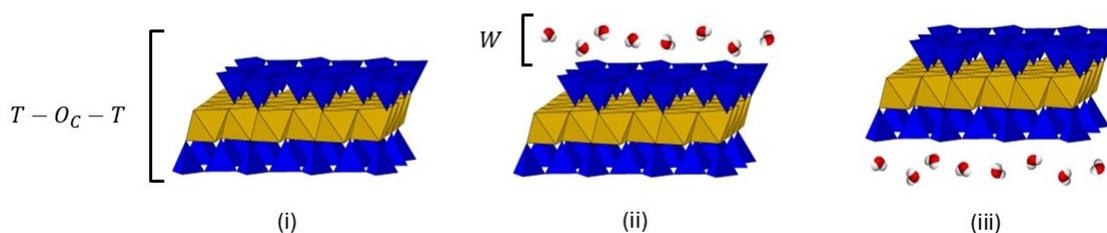


Figura 29 – Representação esquemática dos três modelos usados para a simulação final de CTR para o talco. O primeiro modelo representa o talco desidratado, apenas uma camada T-Oc-T. No segundo modelo é adicionada uma camada de água (W) a superfície do material. No último modelo é acrescentada uma camada de água (W) no espaço interlamelar.

Na figura 30, os três primeiros painéis (a-c) mostram os diferentes modelos de terminação e seus distintos perfis de espalhamentos (linhas sólidas vermelhas). Como estamos usando Si (111) como substrato, os picos (111) e (333) são medidos e localizados nas coordenadas de transferência de momento $q = 2,05 \text{ \AA}^{-1}$ e $q = 6,00 \text{ \AA}^{-1}$. A presença

desses picos não afeta a medição geral, pois eles produzem um perfil CTR bem comportado com decaimento de intensidade de espalhamento difuso simétrico.

Para o bulk do cristal de talco, 10 picos são recuperados ao longo desta varredura (00L), variando-se a condição de espalhamento da vizinhança do pico (001) até as proximidades do pico (0 0 10). Em particular, o pico de talco (003) é sobreposto ao pico (111) do substrato de Si e o pico de talco (007) pode ser distinguido do Si (333) dentro da resolução do instrumento. Todos os outros picos são suficientemente isolados e a intensidade difusa entre eles fornece informações sobre a terminação da superfície do talco.

Na figura 30 (a), o melhor ajuste para os dados é encontrado usando uma única configuração estrutural: um empilhamento de talco T-Oc-T sem água. Este modelo também foi comparado com uma pilha de 3 camadas T-Oc-T e uma pilha de 2 camadas de T-Oc-T, tornando-se o mais adequado, pois permite inserir deslocamentos suaves e pequenos parâmetros de deformação na camada superior em relação à estrutura cristalográfica de referência.

Tabela 3 – parâmetros da simulação de CTR usados para o talco

Layer 1	Strain 1	Shift 1 [Å]	Layer 2	Strain 2	Shift 2 [Å]	Altura final [Å]
T-Oc-T	1.02(1)	-0.15(5)	-	-	-	4.630(5)
W	0.96(1)	0.40(5)	T-Oc-T	1.00(1)	-0.40(5)	13.382(5)
T-Oc-T	1.00(1)	-0.60(5)	W	0.98(1)	0.00(5)	4.087(5)

Na tabela 3, foram colocados os parâmetros usados na simulação. O parâmetro de deslocamento (*shift*) representa a variação do espaço interlamelar entre duas camadas e o parâmetro de deformação (*strain*) indica a mudança do parâmetro de rede para as camadas mais superficiais no talco. Esses parâmetros são necessários para gerar perfis de espalhamento difuso assimétricos entre picos de Bragg. Eles são modificados de forma a obter o ajuste com maior concordância com os dados experimentais (pontos pretos).

A primeira tentativa de introduzir água nas simulações é realizada na figura 30 (b). Neste caso, uma camada de água com espessura de 3 Å [6, 101, 102] é colocada sobre a superfície de T-Oc-T. O ajuste teórico (linha vermelha) se torna mais consistente com os dados até 3,00 Å⁻¹, mas não corresponde à curva medida para valores maiores de q . No entanto, o perfil gerado com água superficial é significativamente diferente do modelo sem água da figura 30 (a) que mostra intensidade e assimetrias muito diferentes ao longo do intervalo de 0,70 Å⁻¹ a 5,00 Å⁻¹. Esta é uma indicação crucial de que a água superficial e interlamelar deve estar presente no sistema, modificando o perfil de densidade eletrônica da superfície.

Outras possibilidades foram testadas, com ênfase na água lamelar subsuperficial (abaixo da camada T-Oc-T mais alta), que induz características fortes ao longo do CTR (00L). Com isso, tem-se o terceiro modelo indicado na figura 30 (c) que considera um

sistema com água entre duas camadas de T-Oc-T. Essa água também foi acrescentada ao sistema como tendo uma espessura de 3Å.

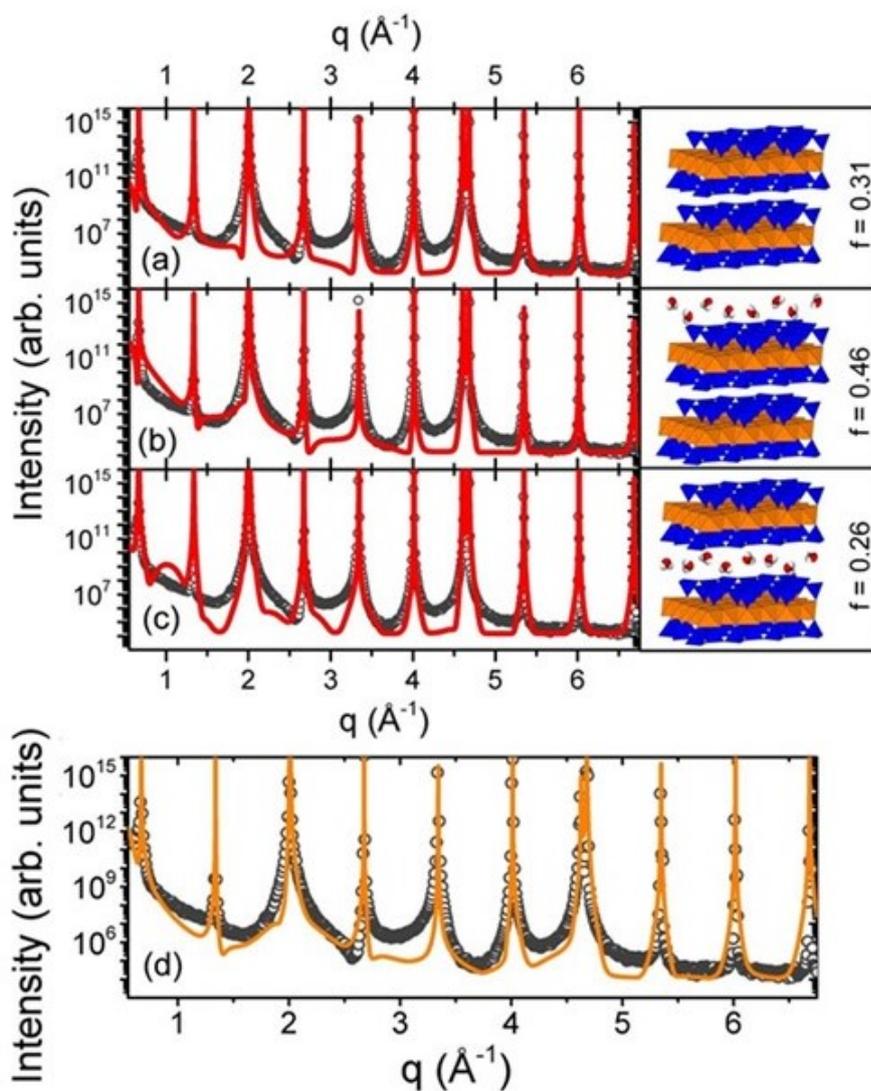


Figura 30 – Análise de Crystal Truncation Rod (CTR) para diferentes configurações estruturais da superfície de talco. Os painéis (a) - (c) mostram diferentes modelos estruturais com água interlamelar colocada em profundidades distintas com relação às camadas T-Oc-T, conforme representado pelas figuras nas inserções ao lado de cada painel. Os valores representados nas inserções representam a fração de superfície de cada modelo necessária para produzir o melhor ajuste, mostrado no painel (d), obtido como uma combinação das três estruturas.

Modelos com água interlamelar em camadas mais profundas também foram simulados, mas geram perfis de espalhamento que não podem ser relacionados às assimetrias observadas nos dados experimentais. Isso está em concordância com os dados de micro-FTIR para o talco, em que não vemos uma grande quantidade de água no bulk. Nenhum modelo individual é capaz de ajustar todos os dados do CTR. Tal condição indica que a

terminação da superfície ao longo de uma área lateral de dezenas de micrômetros (sondada pelo feixe de raios-X da linha EMA) deve ser uma combinação de modelos distintos. Portanto, soma-se coerentemente a amplitude de espalhamento para todos os modelos de terminação possíveis, onde é atribuída uma fração f para cada terminação de superfície.

A figura 30 (d) descreve o melhor modelo de combinação para a soma final. Esta combinação simplificada de três modelos (outras estruturas minoritárias com fração $f < 1\%$ podem existir em uma amostra mineral) é capaz de capturar a maioria das assimetrias e fornecer intensidades adequadas entre os picos. Apenas uma região restrita da curva, entre os picos de talco (004) e (005) tem uma intensidade subestimada, ainda exibindo a assimetria correta. A partir dessa coexistência de modelos, as amplitudes usadas em cada simulação podem ser atribuídas à fração de cada tipo de terminação de superfície que existe na amostra real. Os valores recuperados para f em nosso procedimento de ajuste são mostrados nas inserções dos painéis (a - c). Os valores de fração alcançam um máximo de 46% de água na superfície, um resultado esperado para um material altamente higroscópico como os filossilicatos. Na subsuperfície é observado uma fração total de 26% de relevância estrutural. Finalmente, a estrutura livre de água (seca) consistindo apenas de T-Oc-T foi encontrada presente com fração $f = 31\%$.

5.3.2 Análise de CTR na Flogopita

Para a flogopita a existência de camadas de T-Oc-T e íons intercalados leva a uma maior possibilidade de combinações para a inserção de moléculas de água em comparação com o talco. Para este mineral foram construídos seis modelos de configuração de superfície diferentes, sendo dois deles sem água, dois com água interlamelar e dois com água adsorvida na superfície, como podemos ver na figura 31. Iniciando pelos modelos desidratados, dois modelos são feitos empilhando camadas T-Oc-T e ion-K com superfície terminando em camadas T-Oc-T ou íon-K. A estrutura cristalográfica de referência foi então modificada pela inserção de moléculas de água (camada W) associadas as camadas T-Oc-T ou a camada cátionica de potássio (K). Com isso, construiu se mais quatro modelos com água presente no espaço interlamelar (abaixo de um T-Oc-T) ou adsorvida diretamente sobre a superfície.

Para os modelos de flogopita com água, moléculas de água foram colocadas em diferentes posições Z (fora do plano) em relação à camada de íons K. Configurações considerando uma camada de água com espessura de 3 Å, duas camadas de água (uma acima e uma abaixo do plano iônico) e três camadas de água (uma no mesmo plano dos íons potássio e as outras duas acima e abaixo do plano iônico) também foram simuladas. Essas configurações não ajustaram bem os perfis observados. As camadas extras de água acarretaram em uma grande diferença no parâmetro de rede, bem como uma densidade eletrônica modificada em relação ao bulk, alterando significativamente os perfis simulados.

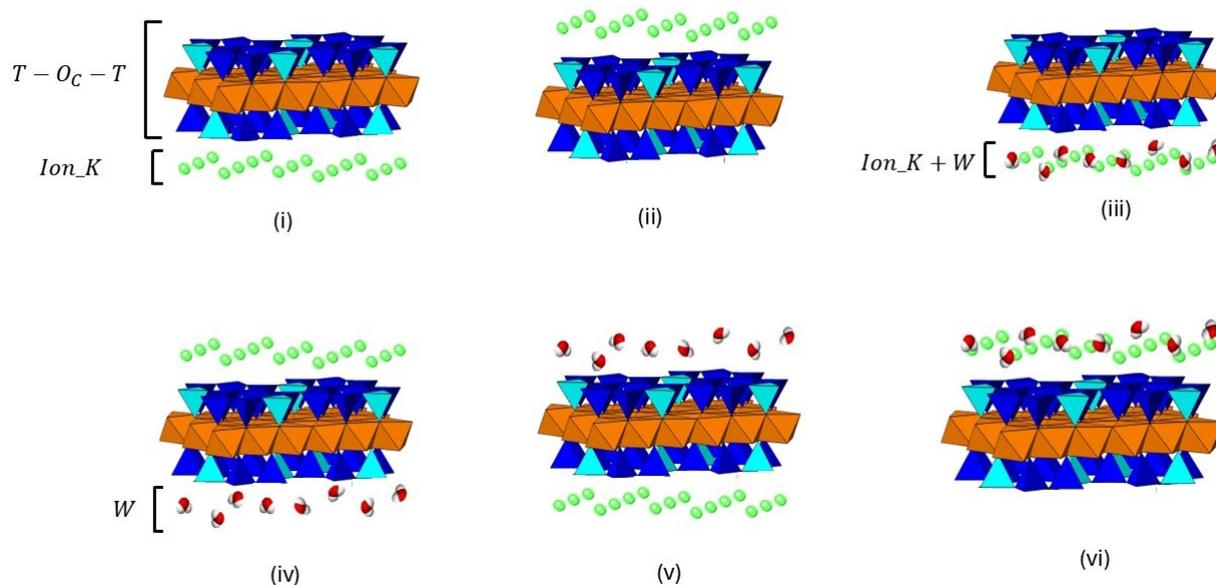


Figura 31 – Representação esquemática dos seis modelos usados para a simulação de CTR na flogopita. Os dois primeiros modelos, (i) e (ii), representam estruturas desidratadas, com o empilhamento das camadas T-Oc-T e Ion-K. Os outros quatro modelos são construídos a partir da inserção de moléculas de água adsorvidas na superfície ou abaixo de uma camada T-Oc-T. Nos modelos (ii) e (vi) as moléculas de água associada são inseridas na mesma posição cristalográfica no plano z em relação aos íons K.

Descobriu-se que as moléculas de H_2O devem interagir com íons de K em configurações onde são colocadas ao longo do mesmo plano cristalográfico para a flogopita [103–105]. Assim, os modelos com água interlamelar mostrados na figura 31, são construídos dessa forma. Essas configurações encontram conexão direta com características macroscópicas de não-dilatação da flogopita, indicando simultaneamente uma saturação estrutural da adsorção de água na superfície e a possibilidade de água intercalada ao longo da estrutura lamelar do material [106].

Tabela 4 – parâmetros da simulação de CTR usados para a flogopita (parâmetro de rede $c = 10,16\text{Å}$)

Layer 1	Strain 1	Shift 1 [Å]	Layer 2	Strain 2	Shift 2 [Å]	Altura final [Å]
Ion-K	0.96(1)	0.60(5)	T-Oc-T	0.96(1)	-0.10(5)	9.371(5)
Ion-K + W	0.96(1)	-0.50(5)	T-Oc-T	0.99(1)	-0.30(5)	8.102(5)
Ion-K+T-Oc-T	0.97(1)	-0.30(5)	W	1.00(1)	-0.30(5)	10.445(5)
T-Oc-T	0.98(1)	0.60(5)	Ion-K	1.00(1)	0.20(5)	10.169(5)
T-Oc-T	0.97(1)	-0.60(5)	Ion-K + W	1.00(1)	0.20(5)	10.084(5)
W	1.00(1)	0.50(5)	T-Oc-T+Ion-K	0.99(1)	0.30(5)	13.357(5)

Na tabela 4 são listados os parâmetros utilizados na simulação de CTR que resultam dos melhores ajustes para as configurações de superfície. No caso da flogopita, tem-se quatro

tipos diferentes de camadas sendo empilhadas duas a duas para formar as terminações de superfície desejadas:

- camadas T-Oc-T com espessura de 8.53Å;
- camada de íon-K (com ou sem água) com espessura de 1.62Å;
- camada íon-K + T-Oc-T com espessura de 10.15Å, que é o parâmetro de rede da flogopita bulk;
- camada de água (W) com espessura de 3 Å;

A camada de água agregada ao íon forma uma estrutura de camada íon-K + W. Como dito antes, essa configuração foi simulada considerando que as moléculas de água ocupam sítios dentro da mesma coordenada fora do plano dos íons de K. Nesse sentido, a água não contribui para mudanças no parâmetro de rede da camada (que permanece como 1.62Å), mas mesmo assim possui um perfil de espalhamento distinto por modificar a densidade eletrônica da camada.

Considerando a coexistência de todos os modelos de flogopita, a figura 32(g) representa a melhor combinação para as diferentes configurações de empilhamento que reproduzem as assimetrias de CTR observadas nos dados experimentais. Nota-se no procedimento de ajuste que as configurações contendo água adsorvida na superfície ou subsuperfície são atribuídas a 79% da área de flocos de flogopita sondada. A quantidade reduzida de regiões secas (sem água), com apenas 21% de ocupação, pode estar relacionada às condições em que os íons K estão presentes na camada mais alta. Entre as contribuições de estruturas contendo água, 34% consistem em água adsorvida na superfície e 45% correspondem à água interlamelar, referida aqui como uma camada hidratada colocada abaixo de pelo menos uma camada T-Oc-T.

Como a análise CTR pode sondar a vizinhança da superfície com penetração limitada a aproximadamente $\approx 1,5nm$ nos filossilicatos, que são responsáveis pelas assimetrias medidas, é razoável considerar que configurações hidratadas distribuídas homoganeamente estão presentes ao longo do bulk (com a condição de não-dilatação, picos de Bragg são encontrados sem divisão ou alargamento em relação a outros materiais filossilicatos).

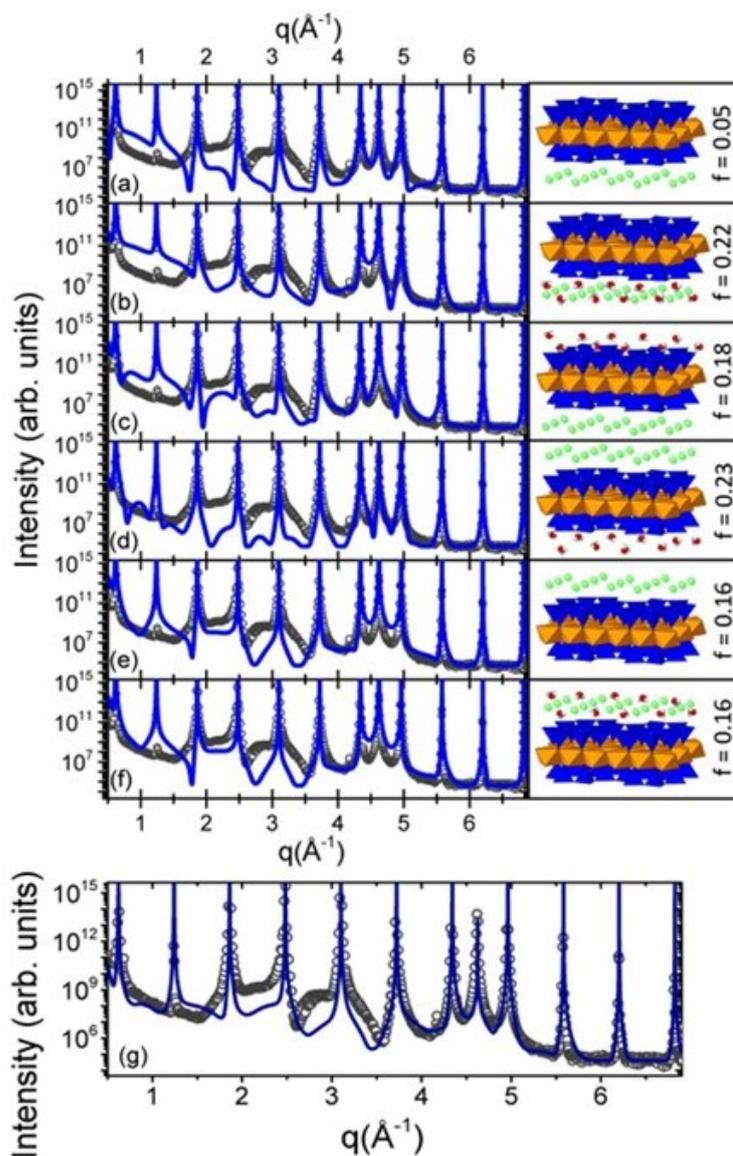


Figura 32 – Análise CTR da configuração estrutural da superfície da flogopita. Os painéis (a) - (f) mostram modelos estruturais com água interlamelar colocada em profundidades distintas em relação às camadas de íons T-Oc-T e K (esferas verdes), conforme representado por inserções ao lado de cada painel. Neste caso, as moléculas de água compartilham o mesmo locus de camada de íons. Os valores representados nas inserções representam a fração de superfície de cada modelo necessária para produzir o melhor ajuste, mostrado no painel (g), obtido como uma combinação das seis estruturas representadas.

5.3.3 Análise de CTR no Clinocloro

Para o clinocloro, há ainda a existência de combinações de duas camadas distintas no processo de empilhamento, uma delas do tipo talco e outra do tipo brucita. Neste caso, foram simulados seis modelos de terminação de superfície diferentes. A descrição dos resultados simulados será iniciada pelas superfícies desidratadas, ou seja, sem confinamento de água interlamelar. Considerou-se dois modelos empilhando camadas T-Oc-T e brucita (B) com superfície terminando em camadas T-Oc-T ou B, como mostrado na figura 33. Nos painéis (a) e (b) da figura 34 vemos os perfis simulados de CTR para esses dois modelos iniciais. Percebe-se que eles sozinhos não conseguem, por si só, descrever a forma da CTR ao longo de toda a sua extensão em espaço recíproco. Enquanto a pilha de camadas terminadas em T-Oc-T falha em se ajustar aos dados experimentais perto de $q = 3 \text{ \AA}^{-1}$, o modelo terminado em B não tem intensidade CTR correta em valores dos q mais baixos.

A presença de água confinada no clinocloro resulta em uma densidade eletrônica distinta para suas camadas superficiais em relação ao bulk do material, o que origina assimetrias diferentes na faixa de CTR medida. Portanto, para ajustar os dados, são propostos quatro modelos com novas configurações com a presença de água na superfície, figura 33. À medida que se modificam os modelos para inserir camadas de água no espaço interlamelar ou adsorvidas na superfície superior, novas características são observadas, aproximando a CTR simulada dos dados experimentais. Nenhum dos dois modelos desidratados é suficiente para descrever completamente os dados experimentais. Portanto, acrescentou-se moléculas de água adsorvidas à superfície e confinadas no espaço interlamelar, e simulou seus perfis de CTR, como mostra as figuras 34(c-f). Pode-se notar que, se a água interage com uma superfície do tipo B ou T-Oc-T, o padrão de difração é modificado.

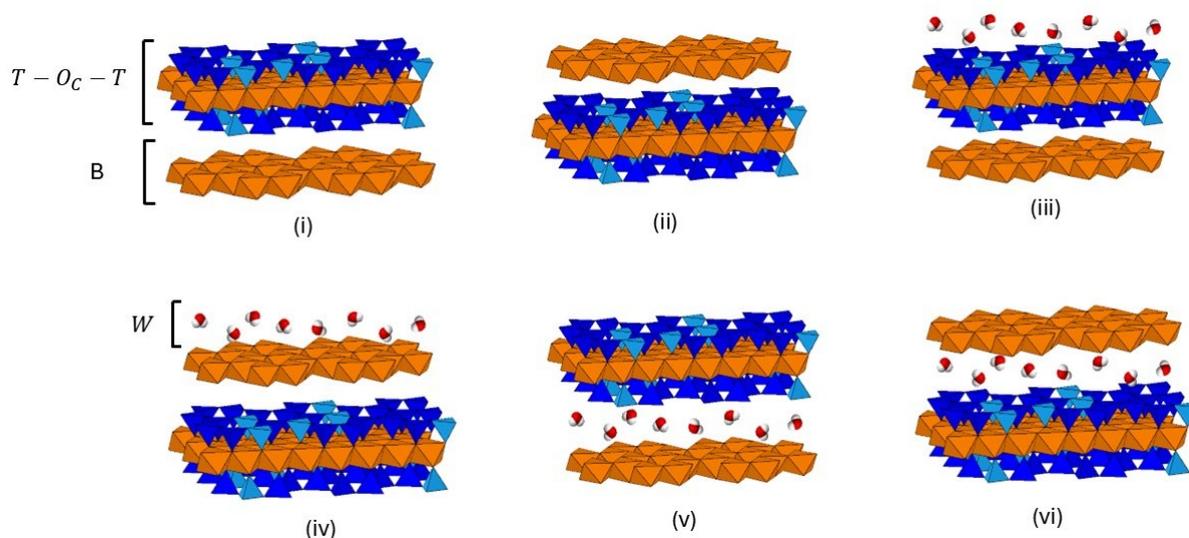


Figura 33 – Representação esquemática dos seis modelos usados para a simulação de CTR no clinocloro.

Como vemos na figura 34 as camadas superficiais são especificamente modificadas pelo confinamento de água interlamelar e pela água adsorvida na superfície superior, bem como por pequenas diferenças com relação ao parâmetro de rede do clinocloro e distância entre constituintes (camadas T-Oc-T ou B). Para a camada de água, foi considerada uma espessura típica de 3,00 Å, semelhante àquela usada para o modelo do talco.

Tabela 5 – parâmetros da simulação de CTR usados para o clinocloro (parâmetro de rede $c = 14,28\text{Å}$).

Layer 1	Strain 1	Shift 1 [Å]	Layer 2	Strain 2	Shift 2 [Å]	Altura final [Å]
B	0.98(1)	-0.40(5)	T-Oc-T	0.96(1)	-0.20(5)	12.053(5)
B	1.00(1)	-0.45(5)	T-Oc-T+W	0.99(1)	-0.30(5)	14.628(5)
B+W	0.98(1)	-0.10(5)	T-Oc-T	0.99(1)	0.30(5)	16.523(5)
T-OC-T	0.96(1)	-0.30(5)	B	0.99(1)	-0.15(5)	12.219(5)
T-Oc-T	0.98(1)	-0.35(5)	B+W	0.97(1)	0.50(5)	16.043(5)
T-Oc-T+W	0.98(1)	-0.35(5)	B	0.97(1)	0.60(5)	16.750(5)

Na tabela 5, estão mostrados os parâmetros introduzidos para modificar uma dada configuração de superfície. Para o clinocloro, dois tipos de blocos para construir as terminações de superfície foram usados, um composto de um T-Oc-T com espessura de 8,664(5) Å e uma camada de Brucita (B) com espessura de 5,616(5) Å. A terminação composta de B + T-Oc-T tem uma espessura total de 14,28 Å, que é o parâmetro de rede bulk c do clinocloro. Com a adição da camada de água (espessura de 3 Å) uma camada composta de B+W tem uma espessura inicial de 8,616(5) Å e uma camada T-Oc-T + W tem uma espessura nominal de 11,664(5) Å.

No modelo apresentado, considera-se dois parâmetros como deslocamentos de camada. O parâmetro *shift 1* corresponde à lacuna de van der Waals do bulk para a primeira camada de superfície (*layer 1*) e *shift 2* é o deslocamento da primeira camada de superfície para a segunda (*layer 2*). Cada camada de superfície pode ser uma pilha T-Oc-T, uma camada B, uma camada de água ou uma combinação dessas camadas. Parâmetros de deformação para cada camada da superfície também foram introduzidos e são denominados *strain 1* e *strain 2*. Eles indicam a necessidade de um pequeno alongamento ou compressão de espessura ao longo da direção fora do plano, geralmente da ordem de $1 \approx 2\%$.

Como o clinocloro tem origem mineralógica e a difração ocorre em uma região de feixe de aproximadamente $20 \times 30 \mu\text{m}^2$, espera-se que uma combinação de diferentes terminações de superfície seja a descrição mais apropriada de nossa estrutura lamelar. Portanto, é obrigatório considerar a coexistência de modelos com diferentes ordens de empilhamento para fornecer ajustes de CTR com concordância qualitativa e quantitativa com os dados medidos. Isso é feito a partir da soma coerente das amplitudes de espalhamento para cada modelo de superfície mostrado, considerando que cada um dos modelos tem uma contribuição percentual diferente.

A simulação CTR considerando contribuições de difração dos diferentes modelos de

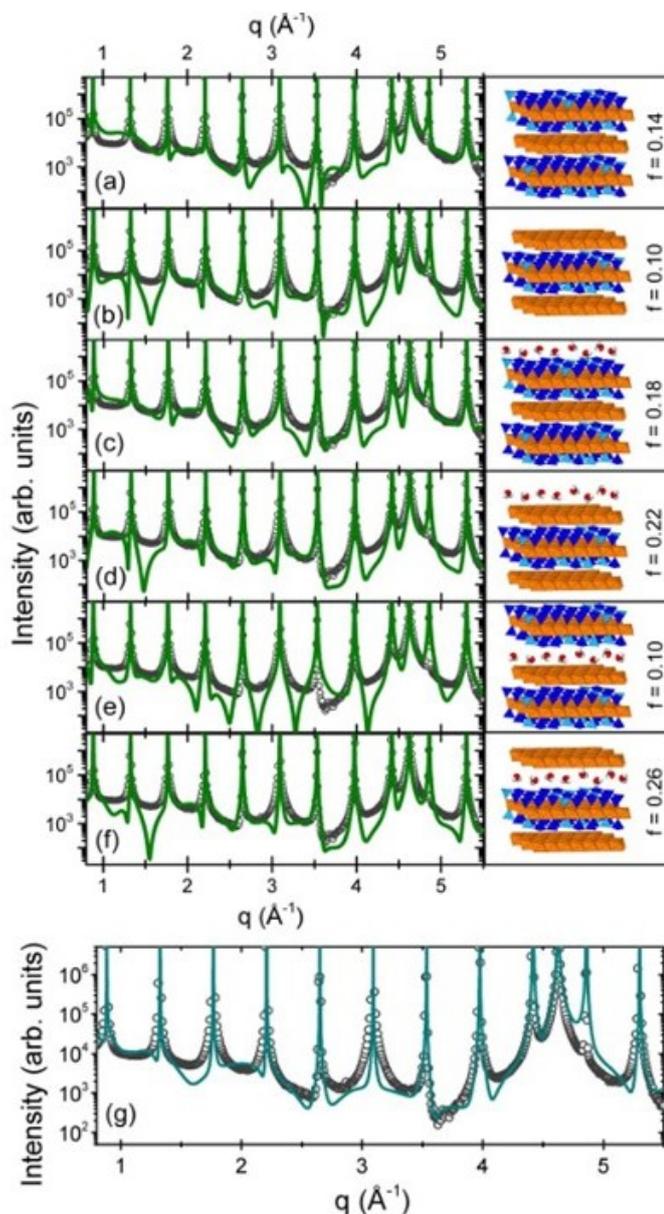


Figura 34 – Análise CTR de configurações estruturais de superfície de clinocloro. Os painéis (a) - (f) mostram modelos estruturais com água interlamelar colocada em profundidades distintas em relação a T-Oc-T e Brucita, conforme representado por inserções ao lado de cada painel. Os valores representados nas inserções representam a fração de superfície de cada modelo necessária para produzir o melhor ajuste, mostrado no painel (g), obtido como uma combinação das seis estruturas representadas.

empilhamento está em boa concordância com os dados experimentais, como mostrado pela linha azul na figura 34 (g). Nota-se que enquanto configurações contendo água adsorvida na superfície superior ou confinada na subsuperfície no espaço interlamelar representam três quartos (76%) das amplitudes do modelo CTR, apenas um quarto da superfície (24%) apresenta estruturas desidratadas. Em relação aos parâmetros usados para ajustar os

dados de CTR mostrados na tabela 5, uma deformação compressiva ao longo do eixo c foi encontrada para todos os modelos de empilhamento, variando as condições *bulk* de 1 a 4%. O parâmetro de deslocamento *shift 1* foi sempre negativo com valores variando entre $-0,10 \text{ \AA}$ e $-0,45 \text{ \AA}$, indicando uma diminuição no espaço de van der Waals em relação ao *bulk* do clinoclóro. O deslocamento *shift 2* variando entre $-0,30 \text{ \AA}$ e $+0,60 \text{ \AA}$ indica que as interações da camada superficial são afetadas pela presença ou ausência de água adsorvida na superfície ou confinada no espaço interlamelar. Se a água for considerada no espaço interlamelar, o parâmetro *shift 2* se torna positivo e a altura total da camada superficial aumenta. Na ausência de água, ele assume valores negativos. Esta análise de CTR estabelece o clinoclóro como uma plataforma natural capaz de se hidratar por meio de intercalação estruturalmente ordenada de canais 2D de água nanoconfinada ao longo do eixo de empilhamento.

5.4 Comparação entre os três sistemas

Usando a análise de CTR, podemos analisar a fração da superfície com água exposta (superficial), água na subsuperfície (abaixo de pelo menos uma estrutura em camadas) e superfície desidratada. Na análise de superfície baseada em CTR as assimetrias observadas entre os picos se deve a distorções na rede e na distribuição da densidade eletrônica que ocorrem nas camadas superiores, onde o parâmetro da rede fora do plano é significativamente modificado, alterando o fator de estrutura ao longo da direção de espalhamento (00L). Em todos os modelos apresentados, foi necessário considerar tais mudanças até a 4^a ou 5^a camada superficial (T-Oc-T, brucita, íon K ou camada de água). Isso significa que no quadro geral dos compostos estudados a profundidade sondada para esta técnica é restrita a aproximadamente $\approx 3 \text{ nm}$ para os minerais filossilicatos.

Um histograma, mostrado na figura 35, representa as frações de cada conjunto de modelos usadas para ajustar as CTRs (00L) nos três diferentes sistemas, agrupando condições de superfície, subsuperfície e desidratadas (sem água) para cada mineral. Nota-se que o talco exibe um grande volume de água adsorvida na superfície em relação a outros materiais, com aproximadamente um terço relativo à superfície desidratada (31%). Por outro lado, a flogopita também apresenta uma fração relativamente grande de superfície sem água, correspondendo a 21% da área sondada. A fração de superfície seca do clinoclóro foi encontrada como 16%. A compreensão dessa tendência pode ser concluída observando a fração de superfície com água, que diminui do talco (46%) para a flogopita (33%) e clinoclóro (22%). Finalmente, a fração de água subsuperficial é reduzida no talco (26%) e consideravelmente grande nos outros sistemas (variando de 48% a 62%), indicando que a água é estruturalmente estabilizada abaixo de uma ou poucas camadas lamelares para sistemas complexos (contendo brucita ou camadas iônicas) e restrita à superfície no composto T-Oc-T puro (talco). Tais valores podem ser interpretados correlativamente de

forma qualitativa com as medições de IR, apresentadas na seção 4, que são comumente mostradas na literatura de filossilicatos [97–99]. Em uma análise comparativa com CTR, as medições de IR indicam que a flogopita e o clinocloro têm água distribuída ao longo de camadas profundas, enquanto o talco se hidrata apenas de maneira superficial.

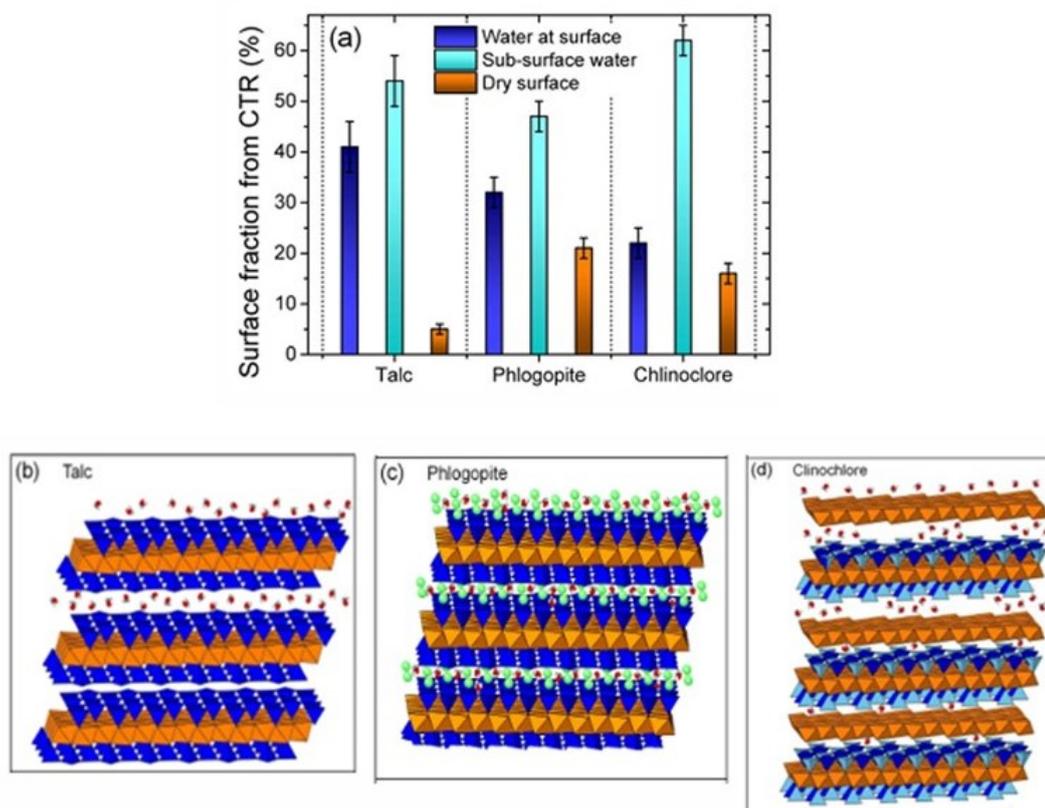


Figura 35 – (a) Histograma de frações simuladas de CTR para terminações de superfície representando a presença de água na superfície (camada superior), subsuperfície (camadas abaixo que são simuladas para o ajuste de CTR) e configurações de superfície seca (sem água) para os três materiais estudados aqui. Os painéis (b - d) mostram uma representação esquemática das configurações elucidadas pela análise de CTR.

Embora o talco exiba o sinal de água mais fraco na espectroscopia de IR, ele apresenta o maior conteúdo de água adsorvida na superfície entre os três sistemas. Isso é coerente com o fato da CTR ser uma análise sensível às camadas mais superficiais, enquanto a espectroscopia de IR por transmissão é sensível ao bulk. Dessa forma, pode-se concluir que, uma vez que a água é inserida na subsuperfície e adsorvida na superfície, ela protege a estrutura da camada mais profunda de hidratação no talco. Esse cenário é compatível com a estrutura cristalina mais simples do talco se comparado com as estruturas complexas dos outros compostos, sugerindo que o registro cristalino do talco é mais robusto e compacto, permitindo menor incorporação de água interlamelar. A flogopita mostra uma resposta de IR que pode ser atribuída à presença de água não estruturada ao longo da

profundidade sondada. Essa condição está relacionada com a hidratação das camadas de íons de K, que podem adsorver água ao longo de toda a estrutura e induzir uma maior densidade de defeitos estruturais (camadas incompletas ou limites de grãos) em relação ao talco, permitindo que moléculas de água sejam inseridas em profundidades maiores. Finalmente, o clinocloro é um sistema onde canais de água podem ser formados entre as camadas. Este fenômeno dá origem ao pico de IR da água com sinal forte, sendo a maior fração de água enterrada vista por CTR, indicando uma forte estabilidade de moléculas de H_2O inseridas entre as camadas.

O KPFM é uma ferramenta valiosa para visualização da segregação lateral (no plano) de água nos materiais estudados. Embora possa não fornecer informações precisas de profundidade e se torne uma técnica limitada na análise de hidratação distribuída homogêneamente ao longo do eixo de empilhamento, é a única técnica entre as utilizadas neste trabalho que estabelece claramente o clinocloro como um sistema com segregação lateral de água formando estruturas semelhantes a canais aquosos. Nesse sentido, o KPFM é complementar à análise de IR e CTR por ser capaz de fornecer uma visualização da distribuição no plano da hidratação dos minerais filossilicatos estudados.

6 Conclusão

Neste trabalho desenvolvemos um modelo de espalhamento cinemático para ajustes de curvas de *Crystal Truncation Rods* (CTR) medidas com radiação síncrotron em diversos materiais bidimensionais. O modelo se mostrou extremamente útil para obter informações sobre terminações de superfície e coexistência de fases e intercalações em diferentes sistemas bidimensionais, com especial destaque para a absorção de água em camadas sub-superficiais de materiais de origem mineral. Técnicas experimentais adicionais, como STM/STS, corroboraram a coexistência de fases e terminações de superfície de compostos binários. Além disso, combinando técnicas de CTR, KPFM e IR, foi possível estudar as diferentes terminações de superfície e a presença de água nanoconfinada na estrutura lamelar de filossilicatos.

Através da análise de CTR para o In_2Se_3 fomos capazes de determinar as proporções para diferentes fases de superfície existentes ao longo da sua direção de empilhamento. Revelando que há coexistência das fases $\alpha(3R)$, $\beta(3R)$, e $\delta - In_2Se_3$, juntamente com uma minoria de $\epsilon - InSe$. Além disso, fomos capazes de determinar a porcentagem de cada terminação de superfície em uma amostra de Sb_4Te_3 , cujo resultados, combinados com as medidas de STM, nos permitiram confirmar a presença de todas as possíveis terminações de superfície, bem como a combinação dos dois domínios de fase (Sb_2Te_3 e Sb_2). Entender a configuração de empilhamento nesses materiais ajuda no entendimento das propriedades eletrônicas desses materiais e o conseqüente impacto em futuras aplicações em dispositivos optoeletrônicos.

Também mostramos neste trabalho, que a análise CTR fornece uma compreensão adicional da hidratação da superfície em filossilicatos em relação aos estudos tradicionais de IR. Contribuições estruturais estáveis de água estrutural e adsorvida sugerem que a fração de superfície hidratada depende da disponibilidade de condições adequadas (camadas iônicas na flogopita), bem como da possibilidade de blindagem da superfície devido ao intertravamento do arranjo atômico de simetria reduzida (estrutura de talco triclinico). Características intrínsecas da água estrutural para cada composto são discutidas, mostrando que o talco apresenta moléculas de água adsorvidas em sua superfície sem uma assinatura de IR que denotaria hidratação em camadas mais profundas (bulk). A segregação lateral da água intercalada é mostrada por KPFM em clinocloro, enquanto a flogopita exibe distribuição homogênea de água devido às camadas iônicas presentes ao longo de toda a sua estrutura.

Entender a influência e a configuração espacial da intercalação de água nesses materiais é um passo crucial para seu uso como camadas isolantes bidimensionais para

tecnologias emergentes, apontando a necessidade de combinar técnicas para alcançar uma descrição mais completa da distribuição de profundidade de contaminantes e moléculas adsorvidas. Em particular, para camadas isolantes muito finas, é obrigatório entender as mudanças de superfície devido à adsorção de água. Tais condições implicam que camadas com centenas de nanômetros podem exibir comportamento semelhante ao esperado no caso volumétrico: o talco seria menos afetado pela presença de água, enquanto o clinocloro e a flogopita mostrariam resultados semelhantes com relação a configurações de poucas camadas. Como esses materiais são candidatos em potencial para substituir o hBN em eletrônicos bidimensionais, a estabilização determinística da superfície se torna um parâmetro crucial a ser explorado.

Referências

- [1] Lee, M.J. and Choi, J.S., JS. Kim e et al: *Characteristics and effects of diffused water between graphene and a SiO₂ substrate*. Nano Res. 5, 710–717, 2012. <https://link.springer.com/article/10.1007/s12274-012-0255-9>. Citado 3 vezes nas páginas 10, 26 e 27.
- [2] Cao, Peigen, Joseph O. Varghese, Ke Xu e James R. Heath: *Visualizing Local Doping Effects of Individual Water Clusters on Gold(111)-Supported Graphene*. Nano Letters, 12(3):1459–1463, 2012. <https://doi.org/10.1021/nl2041673>, PMID: 22324337. Citado 3 vezes nas páginas 10, 26 e 27.
- [3] Hong, Yue, Sanmei Wang, Qiang Li, Xin Song, Zegao Wang, Xi Zhang, Flemming Besenbacher e Mingdong Dong: *Interfacial icelike water local doping of graphene*. Nanoscale, 11:19334–19340, 2019. <http://dx.doi.org/10.1039/C9NR05832J>. Citado 3 vezes nas páginas 10, 26 e 27.
- [4] Umeda, K., L. Zivanovic, K. Kobayashi e et al: *Atomic-resolution three-dimensional hydration structures on a heterogeneously charged surface*. Nat Commun 8, 2111, 2017. <https://www.nature.com/articles/s41467-017-01896-4>. Citado 3 vezes nas páginas 10, 28 e 29.
- [5] Odelius, M., M. Bernasconi e M. Parrinello: *Two Dimensional Ice Adsorbed on Mica Surface*. Phys. Rev. Lett., 78:2855–2858, Apr 1997. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.2855>. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 29.
- [6] Hong, Y., D. Zhang, Z Gao e et al.: *Constructing two-dimensional interfacial ice-like water at room temperature for nanotribology*. Nano Res. 16, 9977–9982, (2023). <https://link.springer.com/article/10.1007/s12274-023-5485-5>. Citado 4 vezes nas páginas 10, 21, 29 e 67.
- [7] Song, J., Q. Li, X. Wang e et al.: *Evidence of Stranski–Krastanov growth at the initial stage of atmospheric water condensation*. Nat Commun 5, 4837, 2014. <https://www.nature.com/articles/ncomms5837>. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 30.
- [8] Shim, Jihye, Chun Hung Lui, Taeg Yeoung Ko, Young Jun Yu, Philip Kim, Tony F. Heinz e Sunmin Ryu: *Water-Gated Charge Doping of Graphene Induced by Mica Substrates*. Nano Letters, 12(2):648–654, 2012. <https://doi.org/10.1021/nl2034317>, PMID: 22260483. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 30.

- [9] Oliveira, Raphaela de, Luisa V. C. Freitas, Helio Chacham, Raul O. Freitas, Roberto L. Moreira, Huaiyu Chen, Susanna Hammarberg, Jesper Wallentin, Gilberto Rodrigues-Junior, Lucas A. B. Marçal, Guilherme A. Calligaris, Alisson R. Cadore, Klaus Krambrock, Ingrid D. Barcelos e Angelo Malachias: *Water Nanochannels in Ultrathin Clinocllore Phyllosilicate Mineral with Ice-like Behavior*. The Journal of Physical Chemistry C, 128(34):14388–14398, 2024. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c02170>. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 32.
- [10] Als-Nielsen, J. e D. McMorrow: *Elements of Modern X-ray Physics*, capítulo 1-5, páginas 1–204. John Wiley & Sons, Ltd, 2011, ISBN 9781119998365. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9781119998365.ch1>. Citado 8 vezes nas páginas 11, 36, 37, 38, 40, 41, 43 e 47.
- [11] Rodrigues-Fontenele, Guilherme, Gabriel Fontenele, Mirela R. Valentim, Luisa V. C. Freitas, Gilberto Rodrigues-Junior, Rogério Magalhães-Paniago e Angelo Malachias: *Structural and Electronic Response of Multigap N-Doped In₂Se₃: A Prototypical Material for Broad Spectral Optical Devices*. ACS Applied Materials & Interfaces, 16(37):49902–49912, 2024. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c08610>, PMID: 39241187. Citado 6 vezes nas páginas 12, 13, 21, 53, 54 e 57.
- [12] Barreto, Rafael R., Guilherme Rodrigues-Fontenele, Luisa V. C. Freitas, Lucas A. B. Marçal, Wendell S. e Silva, Gilberto Rodrigues-Junior, Douglas R. Miquita, Khadiza Ali, Dina Carbone, Mario S. C. Mazzoni, Angelo Malachias e Rogerio Magalhaes-Paniago: *Coexistence of Surface Electronic Confinement and Topological States in Sb₄Te₃*. ACS Applied Electronic Materials, 6(7):5347–5358, 2024. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.4c00979>. Citado 4 vezes nas páginas 14, 21, 59 e 60.
- [13] Robinson, I K e D J Tweet: *Surface X-ray diffraction*. Reports on Progress in Physics, 55(5):599, may 1992. <https://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/55/5/002>. Citado 5 vezes nas páginas 20, 44, 45, 46 e 49.
- [14] Alencar, Ananias B, Ana Paula M Barboza, Bráulio S Archanjo, Helio Chacham e Bernardo R A Neves: *Experimental and theoretical investigations of monolayer and few-layer talc*. 2D Materials, 2(1):015004, feb 2015. <https://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/2/1/015004>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 23.
- [15] Jia, Feifei e Shaoxian Song: *Preparation of monolayer muscovite through exfoliation of natural muscovite*. RSC Adv., 5:52882–52887, 2015. <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA07749D>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 23.
- [16] Bleam, William F.: *The Nature of Cation-Substitution Sites in Phyllosilicates*. Clays and Clay Minerals, 38(5):527–536, 1990. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1990.0380510>. Citado 3 vezes nas páginas 21, 23 e 28.

- [17] Shin, D., J. Hwang e W. Jhe: *Ice-VII-like molecular structure of ambient water nanomeniscus*. Nat Commun 10, 286, 2019. <https://www.nature.com/articles/s41467-019-08292-0>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 26.
- [18] Bampoulis, Pantelis, Kai Sotthewes, Edwin Dollekamp e Bene Poelsema: *Water confined in two-dimensions: Fundamentals and applications*. Surface Science Reports, 73(6):233–264, 2018, ISSN 0167-5729. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016757291830044X>. Citado na página 21.
- [19] Aragonés, J. L., L. G. MacDowell e C. Vega: *Dielectric Constant of Ices and Water: A Lesson about Water Interactions*. The Journal of Physical Chemistry A, 115(23):5745–5758, 2011. <https://doi.org/10.1021/jp105975c>, PMID: 20866096. Citado na página 21.
- [20] Wang, Q., K. Kalantar-Zadeh, A. Kis e et al: *Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides*. Nature Nanotech 7, 699–712, 2012. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.193>. Citado na página 22.
- [21] Zhang, Kailiang, Yulin Feng, Fang Wang, Zhengchun Yang e John Wang: *Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications*. J. Mater. Chem. C, 5:11992–12022, 2017. <http://dx.doi.org/10.1039/C7TC04300G>. Citado na página 23.
- [22] Cassabois, G., P. Valvin e B. Gil: *Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor*. Nature Photon 10, 262–266, 2016. <https://www.nature.com/articles/nphoton.2015.277>. Citado na página 23.
- [23] Fossum, Jon Otto: *Physical phenomena in clays*. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 270(1):270–277, 1999, ISSN 0378-4371. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437199001247>. Citado na página 23.
- [24] Deer, W. A., FRS, R. A. Howie e J. Zussman: *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, janeiro 2013, ISBN 9780903056274. <https://doi.org/10.1180/DHZ>. Citado na página 23.
- [25] Mania, E, A B Alencar, A R Cadore, B R Carvalho, K Watanabe, T Taniguchi, B R A Neves, H Chacham e L C Campos: *Spontaneous doping on high quality talc-graphene-hBN van der Waals heterostructures*. 2D Materials, 4(3):031008, jul 2017. <https://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/aa76f4>. Citado na página 24.
- [26] Vasić, Borislav, Caterina Cibula, Markus Kratzer, Bernardo R A Neves, Aleksandar Matković e Christian Teichert: *Two-dimensional talc as a van der Waals material*

- for solid lubrication at the nanoscale*. Nanotechnology, 32(26):265701, apr 2021. <https://dx.doi.org/10.1088/1361-6528/abeffe>. Citado na página 24.
- [27] Matković, A., L. Ludescher, O.E. Peil e et al.: *Iron-rich talc as air-stable platform for magnetic two-dimensional materials*. npj 2D Mater Appl 5, 94, 2021. <https://www.nature.com/articles/s41699-021-00276-3>. Citado na página 24.
- [28] Nutting, Darren, Gabriela A. Prando, Marion Severijnen, Ingrid D. Barcelos, Shi Guo, Peter C. M. Christianen, Uli Zeitler, Yara Galvão Gobato e Freddie Withers: *Electrical and optical properties of transition metal dichalcogenides on talc dielectrics*. Nanoscale, 13:15853–15858, 2021. <http://dx.doi.org/10.1039/D1NR04723J>. Citado na página 24.
- [29] Cadore, Alisson R, Raphaela de Oliveira, Raphael Longuinhos, Verônica de C Teixeira, Danilo A Nagaoka, Vinicius T Alvarenga, Jenaina Ribeiro-Soares, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Roberto M Paniago, Angelo Malachias, Klaus Krambrock, Ingrid D Barcelos e Christiano J S de Matos: *Exploring the structural and optoelectronic properties of natural insulating phlogopite in van der Waals heterostructures*. 2D Materials, 9(3):035007, may 2022. <https://dx.doi.org/10.1088/2053-1583/ac6cf4>. Citado na página 25.
- [30] Arora, Ankit, Kolla Lakshmi Ganapathi, Tejendra Dixit, Muralidhar Miryala, Murakami Masato, M.S. Ramachandra Rao e Ananth Krishnan: *Thickness-Dependent Nonlinear Electrical Conductivity of Few-Layer Muscovite Mica*. Phys. Rev. Appl., 17:064042, Jun 2022. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevApplied.17.064042>. Citado na página 25.
- [31] Maruvada, A., K. Shubhakar, N. Raghavan e et al.: *Dielectric breakdown of 2D muscovite mica*. Sci Rep 12, 14076, 2022. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-18320-7>. Citado na página 25.
- [32] Mohrmann, Jens, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi e Romain Danneau: *Persistent hysteresis in graphene-mica van der Waals heterostructures*. Nanotechnology, 26(1):015202, dec 2014. <https://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/26/1/015202>. Citado na página 25.
- [33] de Oliveira, Raphaela, Luis A.G. Guallichico, Eduardo Policarpo, Alisson R. Cadore, Raul O. Freitas, Francisco M.C. da Silva, Verônica de C. Teixeira, Roberto M. Paniago, Helio Chacham, Matheus J.S. Matos, Angelo Malachias, Klaus Krambrock e Ingrid D. Barcelos: *High throughput investigation of an emergent and naturally abundant 2D material: Clinocllore*. Applied Surface Science, 599:153959, 2022, ISSN 0169-4332. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433222015021>. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 26.

- [34] Ames, Alessandra, Frederico B. Sousa, Gabriel Souza, Raphaela Oliveira, Igor Ricardo Silva, Gabriel Rodrigues, Kenji Watanabe, Takashi Taniguchi, Gilmar Marques, Ingrid Barcelos, Alisson Cadore, V. Lopez-Richard e Marcio Daldin Teodoro: *Optical memory in a MoSe₂/Clinocllore device*, outubro 2024. Citado na página 26.
- [35] Kapil, V., C. Schran, A. Zen e et al: *The first-principles phase diagram of monolayer nanoconfined water*. Nature 609, 512–516, 2022. <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05036-x>. Citado na página 26.
- [36] Algara-Siller, G., O. Lehtinen, F. Wang e et al.: *Square ice in graphene nanocapillaries*. Nature 519, 443–445, 2015. <https://www.nature.com/articles/nature14295>. Citado na página 26.
- [37] Knight, A.W., N.G. Kalugin, E. Coker e et al: *Water properties under nano-scale confinement*. Sci Rep 9, 8246, 2019. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44651-z>. Citado na página 26.
- [38] Milton, Katherine L. e Alexander Shluger: *Impact of Confined Water on the Electronic Structure of the SiO₂ and WS₂ Interface*. ACS Applied Materials & Interfaces, 17(8):12841–12851, 2025. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c19948>, PMID: 39947928. Citado na página 26.
- [39] Radha, B., F. Esfandiar, A. and Wang e et al: *Molecular transport through capillaries made with atomic-scale precision*. Nature 538, 222–225, 2016. <https://www.nature.com/articles/nature19363>. Citado na página 26.
- [40] Koga, K., G. Gao, H. Tanaka e et al.: *Formation of ordered ice nanotubes inside carbon nanotubes*. Nature 412, 802–805, 2001. <https://www.nature.com/articles/35090532>. Citado na página 26.
- [41] Mukherjee, Biswaroop, Prabal K. Maiti, Chandan Dasgupta e A. K. Sood: *Strong correlations and Fickian water diffusion in narrow carbon nanotubes*. The Journal of Chemical Physics, 126(12):124704, março 2007, ISSN 0021-9606. <https://doi.org/10.1063/1.2565806>. Citado na página 26.
- [42] Oliveira, C K, M J S Matos, M S C Mazzoni, H Chacham e B R A Neves: *Anomalous response of supported few-layer hexagonal boron nitride to DC electric fields: a confined water effect?* Nanotechnology, 23(17):175703, apr 2012. <https://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/23/17/175703>. Citado na página 27.
- [43] Fumagalli, L., A. Esfandiar, R. Fabregas, S. Hu, P. Ares, A. Janardanan, Q. Yang, B. Radha, T. Taniguchi, K. Watanabe, G. Gomila, K. S. Novoselov e A. K. Geim: *Anomalously low dielectric constant of confined water*. Science, 360(6395):1339–1342,

2018. <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.aat4191>. Citado na página 27.
- [44] Teschke, Omar: *Imaging Ice-Like Structures Formed on HOPG at Room Temperature*. Langmuir, 26(22):16986–16990, 2010. <https://doi.org/10.1021/la103227j>, PMID: 20932040. Citado na página 27.
- [45] Silva, G. J. da, J. O. Fossum, E. DiMasi, K. J. Måløy e S. B. Lutnæs: *Synchrotron x-ray scattering studies of water intercalation in a layered synthetic silicate*. Phys. Rev. E, 66:011303, Jul 2002. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.66.011303>. Citado na página 28.
- [46] Løvoll, G., B. Sandnes, Y. Méheust, K.J. Måløy, J.O. Fossum, G.J. da Silva, M.S.P. Mundim, R. Droppa Jr. e D.M. Fonseca: *Dynamics of water intercalation fronts in a nano-layered synthetic silicate: A synchrotron X-ray scattering study*. Physica B: Condensed Matter, 370(1):90–98, 2005, ISSN 0921-4526. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452605009865>. Citado na página 28.
- [47] Silva, G. J. da, J. O. Fossum, E. DiMasi e K. J. Måløy: *Hydration transitions in a nanolayered synthetic silicate: A synchrotron x-ray scattering study*. Phys. Rev. B, 67:094114, Mar 2003. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.094114>. Citado na página 28.
- [48] Tenório, Rômulo P., M. Engelsberg, Jon Otto Fossum e Geraldo J. da Silva: *Intercalated Water in Synthetic Fluorhectorite Clay*. Langmuir, 26(12):9703–9709, 2010. <https://doi.org/10.1021/la100377s>, PMID: 20392105. Citado na página 28.
- [49] Hu, J., X. D. Xiao, D. F. Ogletree e M. Salmeron: *Imaging the Condensation and Evaporation of Molecularly Thin Films of Water with Nanometer Resolution*. Science, 268(5208):267–269, 1995. <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.268.5208.267>. Citado na página 29.
- [50] Miranda, P. B., Lei Xu, Y. R. Shen e Miquel Salmeron: *Icelike Water Monolayer Adsorbed on Mica at Room Temperature*. Phys. Rev. Lett., 81:5876–5879, Dec 1998. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.81.5876>. Citado na página 29.
- [51] Xu, Ke, Peigen Cao e James R. Heath: *Graphene Visualizes the First Water Adlayers on Mica at Ambient Conditions*. Science, 329(5996):1188–1191, 2010. <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1192907>. Citado na página 30.
- [52] Yalcin, Sibel Ebru, Benjamin A. Legg, Merve Yeşilbaş, Nikhil S. Malvankar e Jean François Boily: *Direct observation of anisotropic growth of water films on*

- minerals driven by defects and surface tension*. Science Advances, 6(30):eaaz9708, 2020. <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/sciadv.aaz9708>. Citado na página 30.
- [53] L., Nelson, William E. Alpert e Herman A. Szymanski Keiser: *IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy*, capítulo 1-6, páginas 1–321. Springer New York, NY, 2012, ISBN 978-1-4684-8160-0. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8160-0>. Citado na página 31.
- [54] Griffiths, Peter R.: *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Science, 222(4621):297–302, 1983. <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.6623077>. Citado na página 32.
- [55] Dutta, Aastha: *Chapter 4 - Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Em Thomas, Sabu, Raju Thomas, Ajesh K. Zachariah e Raghvendra Kumar Mishra (editores): *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Micro and Nano Technologies, páginas 73–93. Elsevier, 2017, ISBN 978-0-323-46140-5. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323461405000042>. Citado na página 32.
- [56] Bergonzi, Isabelle, Lionel Mercury, Jean Blaise Brubach e Pascale Roy: *Gibbs free energy of liquid water derived from infrared measurements*. Phys. Chem. Chem. Phys., 16:24830–24840, 2014. <http://dx.doi.org/10.1039/C4CP03466J>. Citado na página 32.
- [57] Max, Jean Joseph, Pascal Larouche e Camille Chapados: *Orthogonalized H₂O and D₂O species obtained from infrared spectra of liquid water at several temperatures*. Journal of Molecular Structure, 1149:457–472, 2017, ISSN 0022-2860. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286017310293>. Citado na página 32.
- [58] Libnau, Fred O., Olav M. Kvalheim, Alfred A. Christy e Jostein Toft: *Spectra of water in the near- and mid-infrared region*. Vibrational Spectroscopy, 7(3):243–254, 1994, ISSN 0924-2031. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0924203194850143>. Citado na página 32.
- [59] Hunter, Kelly M, Farnaz A Shakib e Francesco Paesani: *Disentangling Coupling Effects in the Infrared Spectra of Liquid Water*. The Journal of Physical Chemistry B, 122(47):10754–10761, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09910>, PMID: 30403350. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 62.
- [60] Maréchal, Yves: *The molecular structure of liquid water delivered by absorption spectroscopy in the whole IR region completed with thermodynamics data*.

- Journal of Molecular Structure, 1004(1):146–155, 2011, ISSN 0022-2860. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286011006247>. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 62.
- [61] Vasylieva, A., I. Doroshenko, Ye. Vaskivskiy, Ye. Chernolevska e V. Pogorelov: *FTIR study of condensed water structure*. Journal of Molecular Structure, 1167:232–238, 2018, ISSN 0022-2860. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022286018305581>. Citado na página 32.
- [62] Eaton, Peter e Paul West: *Atomic Force Microscopy*. Oxford University Press, março 2010, ISBN 9780199570454. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199570454.001.0001>. Citado na página 34.
- [63] Nonnenmacher, M., M. P. O’Boyle e H. K. Wickramasinghe: *Kelvin probe force microscopy*. Applied Physics Letters, 58(25):2921–2923, junho 1991, ISSN 0003-6951. <https://doi.org/10.1063/1.105227>. Citado na página 34.
- [64] Sadeghi, Ali, Alexis Baratoff, S. Alireza Ghasemi, Stefan Goedecker, Thilo Glatzel, Shigeki Kawai e Ernst Meyer: *Multiscale approach for simulations of Kelvin probe force microscopy with atomic resolution*. Phys. Rev. B, 86:075407, Aug 2012. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.075407>. Citado na página 34.
- [65] Melitz, Wilhelm, Jian Shen, Andrew C. Kummel e Sangyeob Lee: *Kelvin probe force microscopy and its application*. Surface Science Reports, 66(1):1–27, 2011, ISSN 0167-5729. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167572910000841>. Citado na página 35.
- [66] Oliveira Gonçalves, Raphaela de: *THE FUNDAMENTAL PROPERTIES OF PHYLLOSILICATES AND ITS HYDRATION AT THE NANOSCALE BY WATER CONFINEMENT*. Tese de Doutorado, Federal University of Minas Gerais, 2023. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 64.
- [67] Tersoff, J. e D. R. Hamann: *Theory of the scanning tunneling microscope*. Phys. Rev. B, 31:805–813, Jan 1985. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.805>. Citado na página 35.
- [68] Binnig, G., H. Rohrer, Ch. Gerber e E. Weibel: *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Phys. Rev. Lett., 49:57–61, Jul 1982. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.49.57>. Citado na página 35.
- [69] Chen, C. J.: *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy Third Edition*. Oxford University Press, maio 2021, ISBN 9780198856559. Citado na página 36.

- [70] Gottlieb, Alex D e Lisa Wesoloski: *Bardeen's tunnelling theory as applied to scanning tunnelling microscopy: a technical guide to the traditional interpretation*. Nanotechnology, 17(8):R57, mar 2006. <https://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/17/8/R01>. Citado na página 36.
- [71] Neil Ashcroft, N.D. Mermin: *Física do estado sólido*, capítulo 4-7, páginas 63–111. Cengage Learning, First Ed., 2011, ISBN 9788522109029. Citado na página 37.
- [72] Henke, B.L., E.M. Gullikson e J.C. Davis: *X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at $E = 50-30,000$ eV, $Z = 1-92$* . Atomic Data and Nuclear Data Tables, 54(2):181–342, 1993, ISSN 0092-640X. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0092640X83710132>. Citado na página 41.
- [73] Jackson, J. D.: *Electrodynamics, Classical*. John Wiley & Sons, Ltd, 2003, ISBN 9783527600434. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/3527600434.eap109>. Citado na página 44.
- [74] Robinson, I. K.: *Crystal truncation rods and surface roughness*. Phys. Rev. B, 33:3830–3836, Mar 1986. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.3830>. Citado na página 48.
- [75] Disa, Ankit S., Frederick J. Walker e Charles H. Ahn: *High-Resolution Crystal Truncation Rod Scattering: Application to Ultrathin Layers and Buried Interfaces*. Advanced Materials Interfaces, 7(6):1901772, 2020. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/admi.201901772>. Citado na página 49.
- [76] Li, W., X. F. Cai, N. Valdes, T. Wang, W. Shafarman, S. H. Wei e A. Janotti: *In₂Se₃, In₂Te₃, and In₂(Se,Te)₃ Alloys as Photovoltaic Materials*. J Phys Chem Lett, 2022, 13 (51), 12026- 12031. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.2c02975>. Citado na página 52.
- [77] Jacobs-Gedrim, R.B., M. Shanmugam, N. Jain, C.A. Durcan, M.T. Murphy, T.M. Murray, R. J. Matyi, R. L. Moore e B Yu: *Extraordinary Photoresponse in Two-Dimensional In₂Se₃ Nanosheets*. ACSNano, 2014,8(1),514-521. <https://doi.org/10.1021/nn405037s>. Citado na página 52.
- [78] Zhang, W., Q. Su, B. Zhang, J. Peng e Y. Li: *α -In₂Se₃ Nanostructure-Based Photodetectors for Tunable and Broadband Response*. ACSApplNanoMater, 2023,6(10),8795-8803. <https://doi.org/10.1021/acsanm.3c01190>. Citado na página 52.
- [79] Liu, X., G. Wu, J. Zeng, C. Bai, W. Li, J. Wang e J Chu: *Two Dimensional α -In₂Se₃-Based Ferroelectric Semi conductor Junction for Reconfigurable Photodetectors*. Appl.

- Phys. Lett., 023, 122. <https://doi.org/10.1063/5.0149503>. Citado na página 52.
- [80] Mao, N, R Li, X Zou, Y Dai, B Huang e C Niu: *Ferroelectric Higher-Order Topological Insulator in Two Dimensions*. PhysRevB, 2023,107(4),No.045125. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.045125>. Citado na página 52.
- [81] Ding, W., Z. Zhu, J. and Wang, D. Gao, Y. and Xiao, Y. Gu, Z. Zhang e W. Zhu: *Prediction of Intrinsic Two-Dimensional Ferroelectrics in In₂Se₃ and other III₂-VI₃ van Der Waals Materials*. Nat Commun, 2017,8(1),14956. <https://www.nature.com/articles/ncomms14956>. Citado na página 52.
- [82] Zhou, Y., D. Wu, Y. Zhu, Y. Cho, Q. He, X. Yang, K. Herrera, Z. Chu, Y. Han, M.C. Downer, H. Peng e K. Lai: *Out-of-Plane Piezoelectricity and Ferroelectricity in Layered α -In₂Se₃ Nanoflakes*. NanoLett, 2017,17(9),5508-5513. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b02198>. Citado na página 52.
- [83] Cui, C., W. J. Hu, X. Yan, C. Addiego, W. Gao, Y. Wang, Z. Wang, L. Li, Y. Cheng, P. Li, X. Zhang, H.N. Alshareef, T. Wu, W. Zhu e L.J. Pan, X. and Li: *Inter correlated In-Plane and Out-of Plane Ferroelectricity in Ultra thin Two-Dimensional Layered Semiconductor In₂Se₃*. NanoLett, 2018,18(2),1253-1258. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04852>. Citado na página 52.
- [84] Han, G. and Chen, Z., J. Drennan e J. Zou: *Indium Selenides: Structural Characteristics, Synthesis and Their Thermoelectric Performances*. Small, 2014,10(14),2747-2765. <https://doi.org/10.1002/sml1.201400104>. Citado na página 52.
- [85] Landuyt, J. van, G. van Tendeloo e S. Amelinckx: *Phase Transitions in In₂Se₃ as Studied by Electron Microscopy and Electron Diffraction*. Physica Status Solidi, 1975,30(1),299-314. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210300131>. Citado na página 52.
- [86] Li, J., H. Li, X. Niu e Z. Wang: *Low-Dimensional In₂Se₃ Compounds: From Material Preparations to Device Applications*. ACSNano, 2021,15(12),18683-18707. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c03836>. Citado na página 52.
- [87] Liu, L., J. Dong, J. Huang, A. Nie, K. Zhai, J. Xiang, B. Wang, F. Wen, C. Mu, Z. Zhao, Y. Gong, Y. Tian e Z Liu: *Atomically Resolving Polymorphs and Crystal Structures of In₂Se₃*. Chem.Mater, 2019,31(24),10143-10149. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b03499>. Citado na página 52.
- [88] KuPers, M., P. M. Konze, A. Meledin, J. Mayer, U. Englert, M. Wuttig e R Dronskowski: *Growth of Indium Selenide, In₂Se₃, and the Crystal Structures of α -In₂Se₃*. Inorganic Chemistry, 2018, 57 (18), 11775-11781. Citado na página 52.

- [89] Li, W., F.P. Sabino, F. CrastodeLima, T. Wang, R. H. Miwa e A Janotti: *Large Disparity between Optical and Fundamental BandGaps in In₂Se₃*. PhysRevB, 2018,98(16),No.165134. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.165134>. Citado na página 52.
- [90] Zhao, L., H. Deng, I. Korzhovska, M. Begliarbekov, Z. Chen, E. Andrade, E. Rosenthal, A. Pasupathy, V. Oganessian e L Krusin Elbaum: *Emergent Surface Superconductivity in the Topological Insulator Sb₂Te₃*. Nat. Commun., 2015, 6 (1), No. 8279. <http://nature.com/articles/ncomms9279>. Citado na página 58.
- [91] Yao, G., Z. Luo, F. Pan, W. Xu, Y. P. Feng e X. Wang: *Evolution of Topological Surface States in Antimony Ultra-Thin Films*. Sci., Rep 2013, 3 (1), No. 2010. <https://doi.org/10.1038/srep02010>. Citado na página 58.
- [92] Chang, T. R., Q. Lu, X. Wang, H. Lin, T. Miller, T. C. Chiang e G. Bian: *Band Topology of Bismuth Quantum Films*. Crystals, 2019, 9 (10), No. 510. <https://doi.org/10.3390/cryst9100510>. Citado na página 58.
- [93] Deniz, Cem Sevik e Francois M. Peeters: *Significant effect of stacking on the electronic and optical properties of few-layer black phosphorus*. Phys. Rev. B, 92:165406, Oct 2015. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.165406>. Citado na página 58.
- [94] Mao, Yuliang, Congshen Xu, Jianmei Yuan e Hongquan Zhao: *Effect of stacking order and in-plane strain on the electronic properties of bilayer GeSe*. Phys. Chem. Chem. Phys., 20:6929–6935, 2018. <http://dx.doi.org/10.1039/C7CP07993A>. Citado na página 58.
- [95] Silveira, Julian F. R. V., Rafael Besse e Juarez L. F. Da Silva: *Stacking Order Effects on the Electronic and Optical Properties of Graphene/Transition Metal Dichalcogenide Van der Waals Heterostructures*. ACS Applied Electronic Materials, 3(4):1671–1680, 2021. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.1c00009>. Citado na página 58.
- [96] Barcelos, Ingrid D., Alisson R. Cadore, Ananias B. Alencar, Francisco C. B. Maia, Edrian Mania, Rafael F. Oliveira, Carlos C. B. Bufon, Ângelo Malachias, Raul O. Freitas, Roberto L. Moreira e Hélio Chacham: *Infrared Fingerprints of Natural 2D Talc and Plasmon–Phonon Coupling in Graphene–Talc Heterostructures*. ACS Photonics, 5(5):1912–1918, 2018. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b01017>. Citado na página 63.
- [97] Oliveira, Raphaela de, Alisson R. Cadore, Raul O. Freitas e Ingrid D. Barcelos: *Review on infrared nanospectroscopy of natural 2D phyllosilicates*. J. Opt. Soc. Am.

- A, 40(4):C157–C168, Apr 2023. <https://opg.optica.org/josaa/abstract.cfm?URI=josaa-40-4-C157>. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 77.
- [98] Yang, Min, Meifang Ye, Haihui Han, Guangli Ren, Ling Han e Zhuan Zhang: *Near-Infrared Spectroscopic Study of Chlorite Minerals*. *Journal of Spectroscopy*, 2018(1):6958260, 2018. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1155/2018/6958260>. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 77.
- [99] Jenkins, D.M.: *Empirical study of the infrared lattice vibrations (1100–350 cm⁻¹) of phlogopite*. *Phys Chem Minerals* 16, 408–414, (1989). <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00199563>. Citado 2 vezes nas páginas 63 e 77.
- [100] Chen, Meng, Huijun Zhou, Runliang Zhu, Xiancai Lu e Hongping He: *Closest-Packing Water Monolayer Stably Intercalated in Phyllosilicate Minerals under High Pressure*. *Langmuir*, 36(2):618–627, 2020. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03394>, PMID: 31886678. Citado na página 64.
- [101] Løvoll, G., B. Sandnes, Y. Méheust, K.J. Måløy, J.O. Fossum, G.J. da Silva, M.S.P. Mundim, R. Droppa Jr. e D.M. Fonseca: *Dynamics of water intercalation fronts in a nano-layered synthetic silicate: A synchrotron X-ray scattering study*. *Physica B: Condensed Matter*, 370(1):90–98, 2005, ISSN 0921-4526. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452605009865>. Citado 2 vezes nas páginas 64 e 67.
- [102] Li, Qiang, Jie Song, Flemming Besenbacher e Mingdong Dong: *Two-Dimensional Material Confined Water*. *Accounts of Chemical Research*, 48(1):119–127, 2015. <https://doi.org/10.1021/ar500306w>, PMID: 25539031. Citado na página 67.
- [103] Odelius, M., M. Bernasconi e M. Parrinello: *Two Dimensional Ice Adsorbed on Mica Surface*. *Phys. Rev. Lett.*, 78:2855–2858, Apr 1997. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.2855>. Citado na página 70.
- [104] Silva, G. J. da, J. O. Fossum, E. DiMasi, K. J. Måløy e S. B. Lutnæs: *Synchrotron x-ray scattering studies of water intercalation in a layered synthetic silicate*. *Phys. Rev. E*, 66:011303, Jul 2002. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.66.011303>. Citado na página 70.
- [105] Ferrage, Eric: *Investigation of the Interlayer Organization of Water And Ions in Smectite from the Combined Use of Diffraction Experiments and Molecular Simulations. A Review of Methodology, Applications, and Perspectives*. *Clays and Clay Minerals*, 64(4):348–373, 2016. Citado na página 70.
- [106] Silva, G. J. da, J. O. Fossum, E. DiMasi e K. J. Måløy: *Hydration transitions in a nanolayered synthetic silicate: A synchrotron x-ray scattering study*. *Phys. Rev. B*,

67:094114, Mar 2003. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.094114>.
Citado na página 70.

Anexos

ANEXO A – Artigos Publicados

- ***Water Nanochannels in Ultrathin Clinochlore Phyllosilicate Mineral with Ice-like Behavior***

Raphaella de Oliveira, **Luisa V. C. Freitas**, Helio Chacham, Raul O. Freitas, Roberto L. Moreira, Huaiyu Chen, Susanna Hammarberg, Jesper Wallentin, Gilberto Rodrigues-Junior, Lucas A. B. Marçal, Guilherme A. Calligaris, Alisson R. Cadore, Klaus Krambrock, Ingrid D. Barcelos, Angelo Malachias

The Journal of Physical Chemistry, Vol 128/Issue 34, (2024)

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c02170>

Abstract: Water is the matrix of life, and its confinement in nanocavities is a central topic from geophysics to nanotribology. Phyllosilicate layered minerals provide natural nanocavities for water due to their capacity to hydrate by confining water molecules in the interlamellar space. However, the hydration of phyllosilicates at the nanoscale is not a fully understood process and depends on the geological specimens. In this work, we report the formation of aqueous nanochannels in the interlamellar space of ultrathin clinochlore phyllosilicate mineral using infrared scattering-type scanning near-field optical microscopy and Kelvin probe force microscopy. We demonstrate that nanoconfinement of water in clinochlore changes the overall mechanical, optical, and dielectric properties of the system. We propose a capacitive model that describes the dielectric response of the aqueous nanochannels. Our model is endorsed by a robust crystal truncation rod analysis of synchrotron X-ray diffraction data. We found that clinochlore termination combines hydrated structures ordered along the c-axis. We also find evidence of ice-like behavior of the water nanoconfined in clinochlore by Fourier-transform infrared spectroscopy. Notably, our work introduces clinochlore as a natural platform for water confinement in two-dimensional systems that can be engineered for several applications in the frontiers of nanotechnology

- ***Coexistence of Surface Electronic Confinement and Topological States in Sb_4Te_3***

Rafael R. Barreto, Guilherme Rodrigues-Fontenele, **Luisa V. C. Freitas**, Lucas A. B. Marçal, Wendell S. e Silva, Gilberto Rodrigues-Junior, Douglas R. Miquita, Khadiza Ali Dina Carbone, Mario S. C. Mazzoni, Angelo Malachias, Rogerio Magalhaes-Paniago

ACS Applied Electronic Materials, Vol 6/Issue 7 (2024) <https://doi.org/10.1021/acsaelm.4c00979>

Abstract: Layered materials have attracted significant attention in recent years due to the diverse electronic properties arising from different structural variations. Here, we present angle-resolved photoemission spectroscopy measurements conducted on the topological material Sb_4Te_3 . This material consists of a composite stacking of two distinct topological materials: the three-dimensional (3D) topological insulator Sb_2Te_3 and the two-dimensional (2D) topological insulator Sb_2 . Our angle-resolved photoemission spectroscopy measurements combined with density functional theory reveal that the topological behavior exhibited by Sb_2Te_3 and Sb_2 persists, characterized by nontrivial topological invariant, electronic states from the spin-orbit coupling, hexagonal warping associated with time reversal symmetry and photon-energy independence in these surface states. By comparing the results with the complete bulk and surface bands, we observe parabolic states associated with the existence of stacking faults. The photon-energy independence of this state indicates confinement along the stacking direction. In essence, we revealed the existence of topological states and confined electrons in the material Sb_4Te_3 using angle-resolved photoemission spectroscopy experiments.

- ***Structural and Electronic Response of Multigap N-Doped In_2Se_3 : A Prototypical Material for Broad Spectral Optical Devices***

Guilherme Rodrigues-Fontenele, Gabriel Fontenele, Mirela R. Valentim, **Luisa V. C. Freitas**, Gilberto Rodrigues-Junior, Rogério Magalhães-Paniago, Angelo Malachias
ACS Applied Materials & Interfaces, Vol 16/Issue 37 (2024)

<https://doi.org/10.1021/acsami.4c08610>

Abstract: The production of controlled doping in two-dimensional semiconductor materials is a challenging issue when introducing these systems into current and future technology. In some compounds, the coexistence of distinct crystallographic phases for a fixed composition introduces an additional degree of complexity for synthesis, chemical stability, and potential applications. In this work, we demonstrate that a multiphase In_2Se_3 layered semiconductor system, synthesized with three distinct structures—rhombohedral α and β — In_2Se_3 and trigonal δ — In_2Se_3 exhibits chemical stability and well-behaved n-type doping. Scanning tunneling spectroscopy measurements reveal variations in the local electronic density of states among the In_2Se_3 structures, resulting in a compound system with electronic bandgaps that range from infrared to visible light. These characteristics make the layered In_2Se_3 system a promising candidate for multigap or broad spectral optical devices, such

as detectors and solar cells. The ability to tune the electronic properties of In_2Se_3 through structural phase manipulation makes it ideal for integration into flexible electronics and the development of heterostructures with other materials.

- ***Comparative study of phyllosilicate surface and sub-surface interlamellar water adsorption through crystal truncation rod modelling***

Luisa Vargas Costa Freitas, Gilberto Rodrigues-Junior, Lucas Atila Bernardes Marçal, Guilherme A. Calligaris, Ingrid David Barcelos, Raphaela de Oliveira, Angelo Malachias

Applied Surface Science, Volume 682, 15 February 2025, 161775

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.161775>

Abstract: Phyllosilicates are essential materials for novel implementations in two-dimensional based optoelectronic technologies. These naturally occurring minerals exhibit properties that can be tuned by atomic species proportions, phase coexistence and chemical inclusions. Among these structural modifications, interlamellar water plays a special role in determining those properties, providing physical stability but also ruling out some conditions that are mandatory for device development, such as spatial chemical homogeneity and dielectric figures of merit. In this sense, it is mandatory to examine whether interlamellar water is restricted to surfaces or can also affect the bulk of multi-layered structures. Here, we provide a concise scenario by cross-correlating results from infrared spectroscopy, Kelvin probe microscopy (both bulk-sensitive for insulating samples), and crystal truncation rod synchrotron measurements (sensitive to the topmost layers, with a few lattice parameter thickness). We show that a comparison of talc, phlogopite and clinocllore can be drawn by considering surface, sub-surface and bulk water content provided by our measurements, indicating the role of ionic layers and lateral water segregation to few-layer non-swelling phyllosilicate systems. Our results can directly impact chemical and structural phyllosilicate choices for device implementation, depending on the required functionality.