

**Estudo de propriedades estruturais
e térmicas de bicamadas de OPA**

Giselle Nogueira Fontes

Julho de 2002

Estudo de propriedades estruturais e térmicas de bicamadas de OPA

Giselle Nogueira Fontes

Orientador: Prof. Bernardo Ruegger Almeida Neves

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE
MINAS GERAIS, como requisito parcial para a obtenção do
grau de MESTRE EM FÍSICA

Julho de 2002

*“Ó Senhor, quão multiformes são as tuas obras!
Todas elas fizeste com sabedoria;
a terra está cheia das tuas riquezas.”
Salmo 104:24*

Agradecimentos

A Deus, antes de tudo, por ter enviado Seu Único Filho para morrer por amor a alguém como eu e por ter me permitido honrá-Lo através da Física;

Ao Guilherme, por todo amor, carinho, cuidado. Se você não estivesse comigo tudo teria sido mais difícil. Obrigada por alegrar e colorir os meus dias e por estar comigo sempre que eu preciso;

Aos meus pais, pelo amor, pelo constante apoio aos meus estudos e por sempre ter deixado livre a escolha da minha carreira;

Ao Renato e ao Regis, meus irmãos, pela amizade e ótimos momentos juntos;

Ao professor Bernardo Neves, pela orientação, disponibilidade e paciência;

Ao professor Rogério Paniago, pelo auxílio nas medidas de raios-X e pelo interesse;

Ao professor Roberto Moreira, pelo interesse e ajuda nas primeiras medidas de Infravermelho;

Aos demais professores do Departamento de Física, por estarem sempre disponíveis;

Ao Ângelo e à Ângela, pela amizade e apoio;

A todo o pessoal do CETEC, pela ajuda e receptividade, em especial ao Vilela, ao Orlando e à Luíza;

À Aline pela grande amizade,

A todos os irmãos em Cristo pelas orações, carinho e amizade;

Aos amigos do Departamento de Física: Juliana (quem diria que a gente iria chegar até aqui?!), Zé, Edelma, Letícia, Daniel Maia, Daniel Elias, Marcelo Dias, Marcelo Valadares e todo o pessoal da pós;

A todo o pessoal das oficinas mecânica e eletrônica, ao pessoal da secretaria do Departamento de Física e da pós-graduação. Esse apoio foi fundamental;

Às instituições que forneceram apoio financeiro e infra-estrutura: UFMG, CETEC-MG, CAPES, LNLS.

RESUMO

Este trabalho procura estudar as propriedades de Sistemas Orgânicos Auto-Construídos formados por ligações de hidrogênio. Dentro desse tema, várias moléculas foram estudadas - Ácidos Fosfônicos (OPA - OctadecylPhosphonic Acid, TPA - TetradecylPhosphonic Acid, OcPA - OctylPhosphonic Acid), NTCDI (1,4,5,8-Naphthalene-Tetracarboxylic-Diimide), 2Br-PTCDI (1,7-Dibromo-3,4,9,10-Perylene-Tetracarboxylic-Diimide) e Melamina (1,3,5-Triazine-2,4,6-Triamine), sob diferentes substratos e diferentes condições de temperatura.

Para o estudo dos Ácidos Fosfônicos, as técnicas experimentais de Microscopia de Força Atômica (AFM - Atomic Force Microscopy), de Difração de Raios X e de Infravermelho - ATR foram utilizadas ao longo da investigação das propriedades estruturais das camadas moleculares que estes ácidos formam. Técnicas como Difração de Raios X e de Infravermelho se fazem necessárias, uma vez que o AFM apenas investiga a superfície de materiais, não fornecendo informações sobre sua estrutura interna. TPA e OcPA demonstraram um comportamento similar ao OPA quando aquecidos, ou seja *empilhar, desempilhar e reempilhar*, dependendo da temperatura a que são submetidos. Além disso, os ácidos fosfônicos foram estudados em diferentes substratos, demonstrando adotar diferentes configurações dependendo da polarizabilidade da superfície.

Para o estudo dos sistemas formados por NTCDI, 2Br-PTCDI e a mistura destas moléculas com Melamina, foi utilizada a técnica de Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM - Scanning Tunelling Microscopy) em condições de Ultra-Alto Vácuo (UHV - Ultra High Vacuum). Essas moléculas formam estruturas estáveis numa superfície de silício (111) recoberto com prata (Ag/Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°). Essas estruturas foram estudadas e descobriu-se que, além da formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas do sistema, a comensurabilidade com o substrato se torna importante na estabilização das estruturas (quando se mistura melamina ao sistema).

ABSTRACT

Thermal and structural properties of thick layers of Octadecylphosphonic Acid (OPA) are studied in this work. Two experimental techniques were used to investigate the structural properties of OPA: AFM – Atomic Force Microscopy and X-Ray Reflectivity and Diffraction. Scattering techniques, such as X – ray reflectivity and diffraction were needed because the AFM technique only investigates surface properties of a material and does not reveal details of its internal structure. OPA forms thick layers on several substrates, like mica, GaAs and Si. This study reveals that these layers are in fact *molecular bilayers*. For the study of thermal properties only AFM was used. Samples of OPA bilayers deposited on mica, GaAs and Si were annealed at different temperatures and during different times. This work reveals that when bilayers are annealed they *stack, unstack* and *re-stack*, depending on the temperature they are submitted to.

ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

INTRODUÇÃO.....1

CAPÍTULO I – Técnicas Experimentais – AFM, Refletividade e Difração de Raios-X.....4

1- O Microscópio de Varredura por Sonda.....5	5
A Família SPM6	6
a) Microscopia de Varredura por Tunelamento.....7	7
b) Microscopia de Força Atômica.....8	8
c) Outras Técnicas.....10	10
2 – Difração e Refletividade de Raios – X.....11	11
Difração.....13	13
Refletividade.....14	14
Referências do Capítulo I.....18	18

CAPÍTULO II – Propriedades Estruturais do OPA.....19

1 – Um pouco sobre o OPA.....20	20
2 – Caracterização das amostras por AFM.....22	22
a) Preparação de amostras.....22	22
b) Formação de camadas espessas de OPA.....22	22
Em solução.....22	22
Em diferentes substratos.....24	24
3 – Caracterização das amostras por difração e refletividade de raios-X.....26	26

4 – Conclusões do capítulo.....	33
Referências do Capítulo II.....	35
CAPÍTULO III – Propriedades térmicas de bicamadas de OPA.....	36
1 – Tratamento térmico do OPA.....	37
Preparação das amostras e aquecimento.....	37
a) Tratamento térmico em diferentes temperaturas.....	37
b) Tratamento térmico em diferentes tempos.....	42
c) Tratamento térmico em diferentes substratos.....	44
2. – Fenômenos ligados ao aquecimento.....	46
3. – Conclusões do capítulo.....	48
Referências do Capítulo III.....	50
CONCLUSÕES.....	51
APÊNDICE.....	53

INTRODUÇÃO

Monocamadas Auto-Construídas (“Self-Assembled Monolayers”- SAMs) de diversos tipos de compostos constituem uma das áreas de maior interesse científico e industrial do mundo atual. A extensa lista de possíveis aplicações para tais monocamadas moleculares, que vão desde os setores químico e farmacêutico até os setores de nanotecnologia e microeletrônica, explica o grande interesse de diversas indústrias e laboratórios de pesquisa do mundo inteiro neste tipo de material [1-4].

Existem diversos sistemas molécula-substrato que formam SAMs e os mais conhecidos são: organosilicatos depositados sobre superfícies hidroxiladas, ácidos carboxílicos depositados sobre alumínio e alcanotióis depositados sobre ouro [1]. Um sistema que ainda é relativamente pouco investigado são os ácidos fosfônicos que formam SAMs sobre substratos ricos em Al, Ga ou In e, em alguns casos, Si [4]. Os trabalhos iniciais neste sistema mostram que, dentre os diversos ácidos fosfônicos existentes, o ácido octadecilfosfônico (OPA - OctadecylPhosphonic Acid – $\text{H}_2\text{PO}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$) apresenta a melhor relação entre rigidez da cadeia carbônica e o comprimento molecular, especialmente quando depositado sobre mica [4]. A mica, sendo rica em Al e Si, é considerada um substrato ideal para o estudo de SAMs, pois pode ser clivada de modo bastante trivial, produzindo uma superfície limpa e atômica plana. Portanto, moléculas de OPA depositadas sobre mica representam um tipo de SAM bastante típico. Neste trabalho utilizam-se, além de mica, substratos de GaAs e de Si.

Monocamadas de OPA podem ser formadas sobre o substrato por duas maneiras diferentes: por imersão ou por “spread coating” (ou “gotejamento”). Depois de formadas as monocamadas é quase impossível dizer por qual método elas foram formadas [5]. A altura dessas monocamadas é aproximadamente 1,7nm (que corresponde à altura de uma molécula de 2,5nm inclinada de aproximadamente 47° em relação à normal ao substrato, ver figura 1).

Quando se deposita uma gota de uma solução saturada de OPA em etanol sobre o substrato e o tempo entre a deposição da gota e a sopragem da mesma é cerca de 10 segundos, observam-se monocamadas depositadas sobre o substrato. Quando este tempo está entre 2 e 5 segundos, observam-se algumas camadas mais espessas que as

monocamadas e que recobrem aproximadamente 80% do substrato de mica (e não se observam monocamadas). Quando essas camadas espessas foram investigadas, encontrou-se que elas têm altura de aproximadamente 5,0nm, ou seja, o tamanho de duas moléculas de OPA empilhadas. Essas camadas seriam na verdade, *bicamadas*.

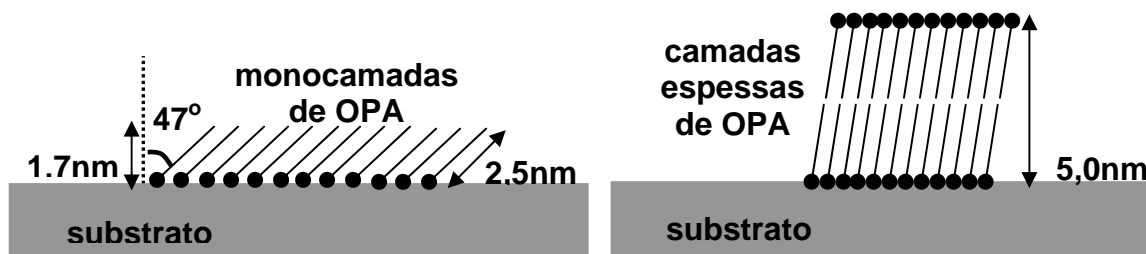


Figura 1 – Desenho esquemático monocamadas e camadas espessas de OPA.

A idéia para este trabalho surgiu quando foi realizado um estudo sobre o comportamento térmico das monocamadas de OPA [6]. Conhecendo o comportamento térmico das monocamadas, foi possível comparar o comportamento destas com o comportamento térmico daquelas camadas mais espessas. Observou-se que as camadas mais espessas de OPA (mais tarde, como será apresentado, confirmadas como bicamadas) exibiam um comportamento térmico muito diferente do comportamento térmico das monocamadas. Assim, neste trabalho apresenta-se pela primeira vez um estudo cuidadoso do comportamento térmico de bicamadas de OPA.

O capítulo I deste texto apresenta a técnica de AFM como uma ferramenta importante na investigação de superfícies. Também é apresentada a técnica de difração de raios X. Estas duas técnicas se complementam, uma vez que por AFM é possível investigar a superfície, mas a estrutura interna só pode ser desvendada por uma técnica como a difração de raios X, pois estes penetram no material. O capítulo II trata da estrutura das bicamadas moleculares de OPA. Para tentar desvendar esta estrutura, utilizam-se as duas técnicas experimentais apresentadas no capítulo I. O capítulo III trata do comportamento térmico das bicamadas. Utilizando uma estufa, amostras de OPA sobre mica (e algumas sobre GaAs e Si) são aquecidas e o efeito deste aquecimento é analisado através de técnicas de AFM. Por fim, apresentam-se as conclusões deste trabalho.

Referências

- [1] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Academic Press, San Diego, CA (1991).
- [2] K. Adlkofer, M. Tanaka, T. Bolom and G. Abstreiter, *Applied Physics. Letters* **76**, 3313 (2000).
- [3]. B.R.A. Neves, M.E. Salmon, D.N. Leonard, P.E. Russell and E.B. Troughton Jr., *Nanotechnology* **10**, 399 (1999).
- [4] J.F. Richards, *Tese de Mestrado*, North Carolina State University, EUA (1997).
- [5] B.R.A. Neves, M.E. Salmon, P.E. Russell and E.B. Troughton Jr., *Langmuir* **17**, 8193 (2001).
- [6] B.R.A. Neves, M.E. Salmon, P.E. Russell and E.B. Troughton Jr., *Langmuir* **16**, 2409 (2000).

CAPÍTULO I

Técnicas Experimentais – Microscopia de Força Atômica (AFM), Refletividade e Difração de Raios X

Este capítulo apresenta as duas técnicas experimentais utilizadas neste trabalho:

- Descreve-se a Microscopia de Força Atômica (AFM) como parte integrante de uma família maior de técnicas – a Microscopia de Varredura por Sonda (SPM - Scanning Probe Microscopy). Apresentam-se as técnicas de SPM (particularmente AFM) como importantes ferramentas na investigação de superfícies.
- A técnica de Difração de Raios X é apresentada de forma bastante simplificada.

1 . O Microscópio de Varredura por Sonda¹

No início dos anos 80, a Microscopia de Varredura por Sonda (SPM – Scanning Probe Microscopy) encantou o mundo com as primeiras imagens, no espaço real, da superfície de um monocristal de silício com resolução atômica. Desde então, a técnica de SPM vem sendo utilizada numa ampla variedade de disciplinas, incluindo praticamente todas as áreas de Ciência dos Materiais e de Superfícies, produzindo imagens tridimensionais impressionantes – de átomos de carbono a protuberâncias nanométricas na superfície de células vivas.

Apesar de fornecerem informações bastante diferentes entre si, tais como morfologia, condutividade elétrica, dureza e propriedades magnéticas, todas as técnicas da família SPM se baseiam num mesmo princípio de operação. Assim, todo microscópio que opera as técnicas de SPM possui uma configuração com alguns elementos que são comuns a todo e qualquer equipamento. A figura I-1 apresenta de modo esquematizado o que é um Microscópio de Varredura por Sonda e quais são seus elementos principais : sonda mecânica (A); posicionador piezoelétrico -“scanner”- (B); mecanismo de monitoração da interação sonda-amostra (C); sistema de posicionamento preliminar da sonda sobre a amostra (D) e computador que controla todo o sistema (E). Conforme mostra a figura I-1, o princípio de funcionamento pode ser resumido da seguinte maneira: a sonda mecânica (A) é colocada em contato, ou muito próxima, da superfície da amostra (F) que se quer investigar, o que dá origem a uma interação altamente localizada entre a sonda e a amostra. Quanto mais localizada for esta interação, maior será a resolução do microscópio. Logo, para se atingir uma alta resolução, a distância sonda-amostra deve ser bastante reduzida e as dimensões físicas da sonda serem as menores possíveis. O “scanner” piezoelétrico (B) provê a movimentação lateral da amostra em relação à sonda, descrevendo um padrão de varredura. Através do mecanismo de monitoração (C), detecta-se a variação da interação sonda-amostra durante a varredura e esta informação é passada a um sistema de realimentação que controla a posição vertical da sonda. A posição vertical da sonda sobre a superfície da amostra também é definida pelo “scanner”, que, portanto, é responsável pela movimentação relativa sonda-amostra nas três direções espaciais. Todo este processo é

¹ A seção 1 é uma adaptação do texto do professor Bernardo R.A. Neves para a apostila da *XI Escola de Inverno (Departamento de Física, UFMG, 2000)*

controlado por um computador (E), que controla a movimentação do “scanner”, recebe os dados da interação sonda-amostra e converte toda a informação obtida, formando a imagem da amostra. Com o objetivo de se posicionar a sonda sobre uma determinada região da amostra, o sistema possui ainda um mecanismo de aproximação (D) que coloca a sonda nas proximidades da localização desejada. Para tanto, uma lupa ou um microscópio óptico normalmente fazem parte deste mecanismo de aproximação.

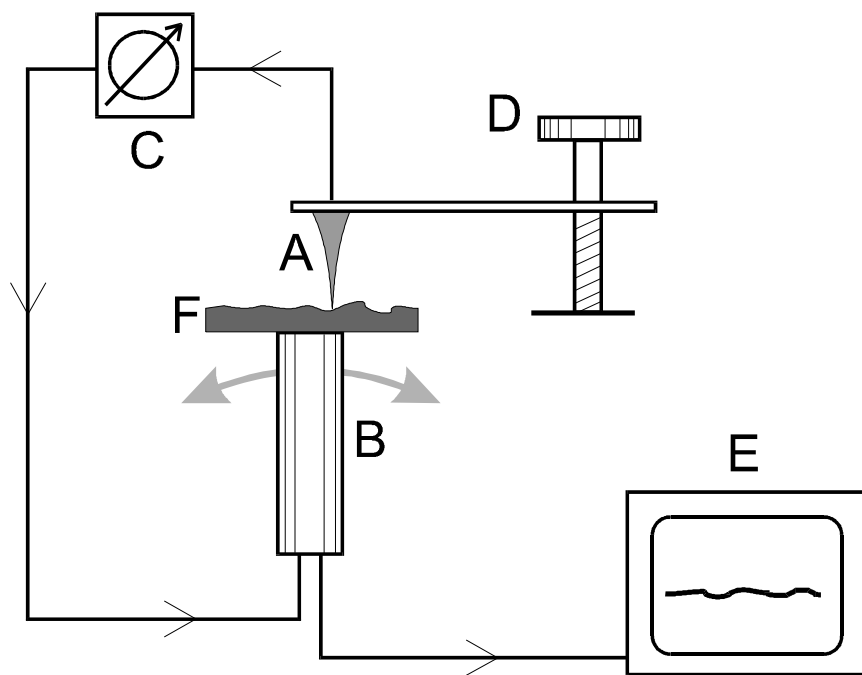


Figura I-1 – Desenho esquemático dos componentes comuns a todos microscópios de varredura por sonda mecânica. Adaptado de Howland e Benatar [1].

A Família SPM

Utilizando-se o sistema básico descrito na figura I-1, foram desenvolvidas as diversas técnicas que compõem a família SPM. Descrevem-se a seguir duas das técnicas mais utilizadas: Microscopia de Varredura por Tunelamento, já que esta foi a primeira técnica criada. A outra técnica descrita é a de AFM (Microscopia de Força Atômica), que foi a técnica utilizada no presente trabalho.

a) Microscopia de Varredura por Tunelamento

A Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM – Scanning Tunneling Microscopy) foi a primeira técnica de SPM a ser criada. Ela surgiu em 1981 nos Laboratórios da IBM, em Zurique, como resultado do trabalho de Gerd Binnig e Heinrich Rohrer [2], que foram agraciados com o Prêmio Nobel de Física de 1986 por esta invenção. O STM foi o primeiro equipamento experimental a gerar imagens, em espaço real, de superfícies com resolução atômica.

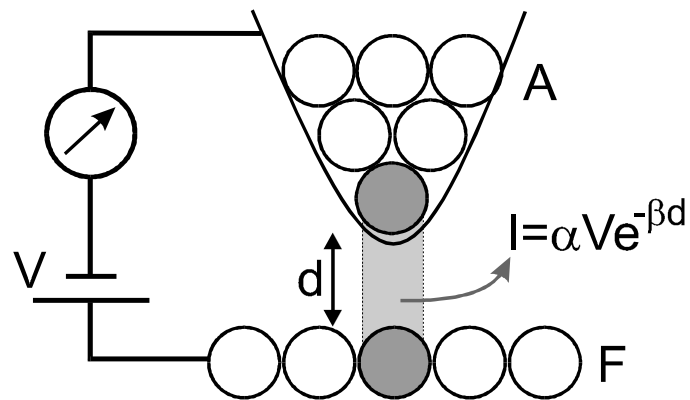


Figura I-2 – Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de STM. Os átomos da sonda A e da superfície da amostra F são indicados por círculos. Mais de 90% da corrente de tunelamento I provém da interação do último átomo da sonda com o átomo da superfície mais próximo.

O esquema de funcionamento do STM é basicamente o descrito na figura I-1, com uma peculiaridade na interação sonda-amostra e sua monitoração. A técnica de STM utiliza uma sonda condutora bastante fina, e uma tensão V é aplicada entre a sonda e a amostra, que também deve ser condutora. Quando a sonda se aproxima a cerca de 10\AA da superfície da amostra, elétrons da ponta podem passar para a amostra, ou vice-versa, dependendo da polaridade da tensão aplicada, através do fenômeno físico do tunelamento quântico por uma barreira de potencial [3]. A barreira é representada neste caso pelo espaço vazio d entre a sonda e a amostra, conforme mostra a figura I-2. A corrente de tunelamento resultante deste processo varia com a distância sonda-amostra e é esta característica que é usada na monitoração da posição vertical da sonda (ver figura I-1). A corrente de tunelamento I é uma função exponencial da distância d , mostrada na figura I-2. Pode-se mostrar que se a separação entre a sonda e amostra varia de 1\AA apenas, a corrente

de tunelamento varia uma ordem de grandeza. Esta dependência exponencial dá à técnica de STM a sua enorme sensibilidade, sendo ela capaz de produzir imagens da superfície de uma amostra com precisão de $0,1\text{\AA}$, na escala vertical, e melhor que 1\AA na escala lateral.

b) Microscopia de Força Atômica

Na Microscopia de Força Atômica (AFM – Atomic Force Microscopy), uma sonda extremamente fina ($\sim 100\text{\AA}$ de diâmetro na extremidade da sonda) varre a superfície da amostra em inspeção. A sonda é montada sobre a extremidade livre de uma alavanca que mede cerca de 100 a $200\mu\text{m}$ de comprimento. Quando a sonda se aproxima da superfície da amostra, forças de interação sonda-amostra surgem e fazem a alavanca defletir. Esta deflexão é monitorada por um detetor à medida em que a sonda varre a superfície, conforme ilustra a figura I-3(a). Este sinal de deflexão da alavanca pode ser utilizado pelo computador para gerar um mapa da topografia da superfície da amostra, bastando fazer uma conversão de variação do sinal no detetor para variação de altura na amostra. Entretanto, este processo de conversão é complicado e o método mais utilizado na geração de imagens topográficas é o seguinte: determina-se uma força que se quer aplicar constantemente sobre a amostra, ou seja, determina-se um valor do sinal que deve ser permanentemente observado pelo detetor. O computador, então, durante a varredura ajusta a posição vertical da amostra, através do “scanner” piezoelétrico, de maneira a manter a força, ou o sinal, no valor previamente determinado. A variação de altura no “scanner” corresponde exatamente à variação topográfica na amostra, e assim a morfologia da amostra é revelada diretamente, sem a necessidade de conversão do sinal do detetor. As forças de interação sonda-amostra podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo da distância sonda-amostra, conforme mostra a figura I-3(b). A longas distâncias ($d > 1\mu\text{m}$), praticamente não há qualquer interação. A medida que a sonda se aproxima da amostra ($d \leq 50\text{nm}$), forças atrativas passam a atuar entre a sonda e amostra – tipicamente, forças de Van der Waals. A força atrativa aumenta com a aproximação da sonda, conforme mostra a figura I-3(b), até que a separação seja da ordem da separação inter-atômica ($d \approx 0,5\text{nm}$). A partir deste ponto, fortes forças eletrostáticas repulsivas entre as nuvens eletrônicas das camadas de valência da sonda e da amostra passam a atuar, e a força

resultante total passa e ser repulsiva. Nesta região, diz-se que a sonda está em contato físico com a superfície da amostra.

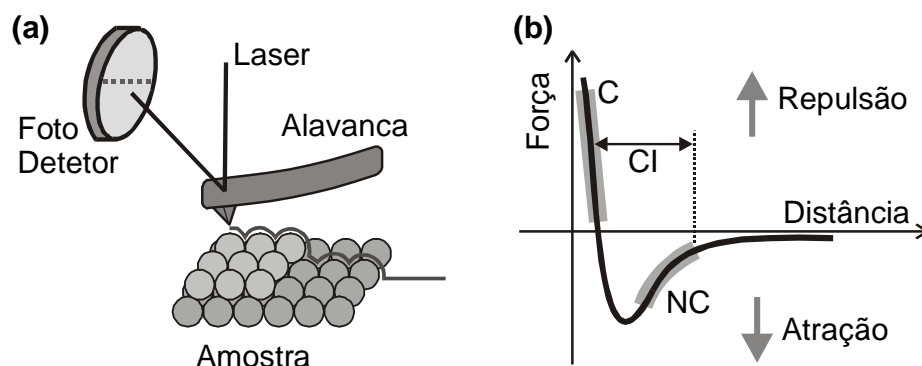


Figura I-3 – (a) Desenho esquemático do princípio de funcionamento da técnica de AFM. O fotodetetor monitora a deflexão da alavanca durante a varredura através da mudança na reflexão de um feixe de Laser incidente. (b) Curva esquemática mostrando a dependência da força de interação sonda-amostra em função da separação entre elas.

Conforme o caráter da interação, atrativo ou repulsivo, pode-se definir alguns modos de operação na técnica de AFM. São eles: **Não-Contato** (NC), onde a interação sonda-amostra é atrativa; **Contato** (C), com interação repulsiva; e **Contato Intermitente** (CI), onde o regime ora é atrativo, ora é repulsivo. No Contato Intermitente, a sonda oscila sobre a superfície da amostra, tocando-a periodicamente. O modo Contato permite obter imagens com altíssima resolução, a nível atômico, mas o atrito entre a sonda e a amostra pode danificar a superfície, caso ela seja macia, produzindo uma imagem distorcida. O modo Não-Contato apresenta a vantagem de não danificar a amostra, pois a princípio não há contato físico com a sonda, porém a resolução normalmente fica limitada a algumas dezenas de nanômetros, que é a distância sonda-amostra. O modo de Contato Intermitente reúne vantagens dos dois modos anteriores: como há contato físico entre a sonda e a amostra, consegue-se altas resoluções ($\sim 1\text{nm}$). Porém, como a movimentação é feita com a sonda no ar, as forças de atrito entre a sonda e amostra são grandemente reduzidas, eliminando os problemas de deformação da amostra presentes no modo Contato. Vale ressaltar que as forças envolvidas na técnica de AFM não dependem da amostra ser condutora ou não. Assim, ao contrário de STM, onde as amostras devem ser condutoras, a

microscopia de força atômica se aplica igualmente bem a amostras condutoras e/ou isolantes.

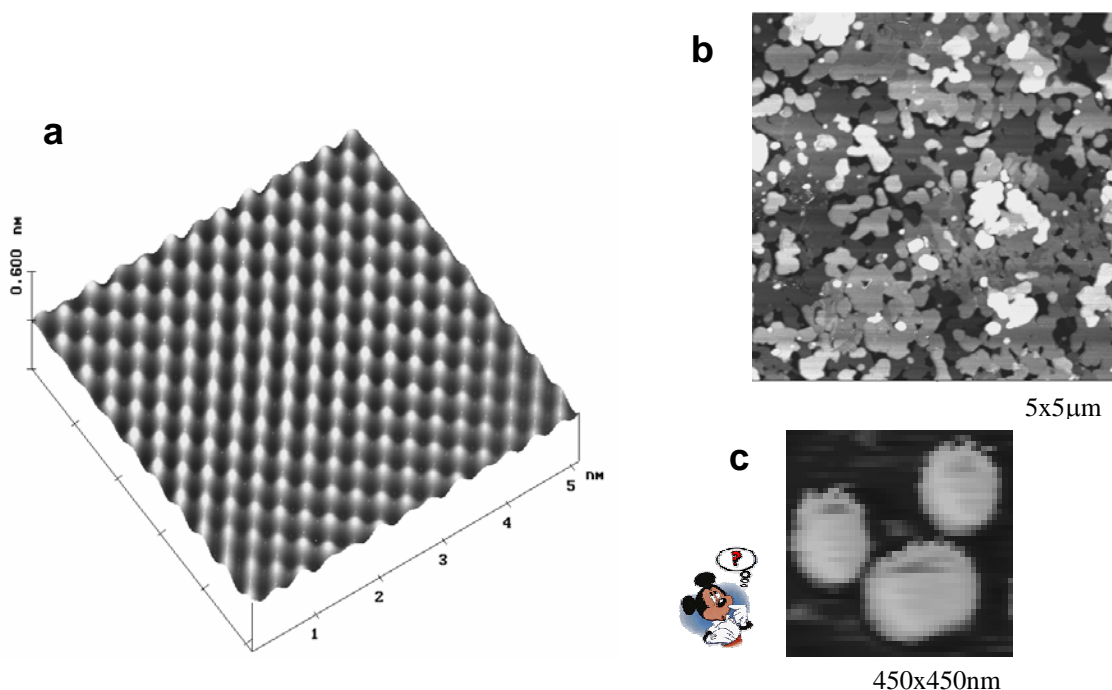


Figura I-4 – Imagens de AFM obtidas por diferentes modos de operação:
a) Imagem tridimensional de AFM, obtida no modo Contato, do arranjo molecular de uma bicamada de OPA, **b)** e **c)** Imagens de bicamadas de OPA depositadas sobre mica, obtidas no modo Contato Intermitente.

A figura I-4 mostra várias imagens de bicamadas moleculares de Ácido Octadecilfosfônico (OPA), feitas por AFM. A imagem **a** é a forma tridimensional de uma imagem feita no modo Contato, e representa o arranjo molecular numa bicamada. A imagem mostra que as moléculas se dispõem num arranjo oblíquo (ou “quadrado” com lado de aproximadamente 0,5nm). Em **b** tem-se uma imagem de 5x5 μ m de bicamadas depositadas sobre mica e **c**, de 450x450nm, é um “zoom” de uma imagem de 5x5 μ m (como **c**). Tanto **b** quanto **c** foram feitas no modo Contato Intermitente. A imagem **c** lembra um personagem bastante conhecido...

c) Outras técnicas

Várias outras técnicas ainda poderiam ser descritas aqui, tais como: Microscopia de Contraste de Fase (PCM – Phase Contrast Microscopy), Microscopia de Força Magnética (MFM - Magnetic Force Microscopy), Microscopia de Força Elétrica (EFM - Electric Force Microscopy), Microscopia de Varredura Térmica (SThM - Scanning Thermal Microscopy), Microscopia de Varredura de Campo Próximo (SNOM ou NSOM – Near-field Scanning Optic Microscopy) , entre outras. Porém, uma descrição mais cuidadosa de cada uma dessas técnicas foge aos objetivos deste texto.

2. Difração e Refletividade de Raios X

Através das técnicas de AFM pode-se determinar apenas a estrutura superficial de materiais. Se o que se deseja é estudar a estrutura interna, faz-se necessário o uso de uma técnica de espalhamento, como por exemplo o espalhamento de raios X [4].

Num dado material, os principais responsáveis pelo espalhamento de raios X são os elétrons. Na difração, cada elétron funciona como um centro espalhador de raios X. [5].

A intensidade do raio X espalhado é dada pelo quadrado do espalhamento de todos os átomos considerando suas respectivas posições:

$$I(\vec{q}) \propto \left| \sum Z_j e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \right|^2. \quad (\text{I-1})$$

Esta intensidade também pode ser entendida como sendo proporcional à transformada de Fourier da densidade eletrônica:

$$I(\vec{q}) \propto \left| \int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \right|^2, \quad (\text{I-2})$$

onde $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ é a transferência de momento depois do espalhamento, Z_j é o número atômico de cada átomo da molécula e $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica. Num filme composto de várias camadas, a interferência apresenta um pico sempre que $q_z = 2\pi n/d$, onde d é a distância que se repete na direção z e n é um número inteiro. A forma da intensidade em função de q_z pode ser analisada para se determinar a estrutura vertical do filme. Tipicamente isto é feito em $q_x = q_y = 0$.

A condição em que $q_x = q_y = 0$ é chamada condição de refletividade, condição $2\theta - \theta$ ou condição especular. Esta condição é alcançada olhando-se apenas para a parte do feixe

espalhada pela amostra vinda do próprio feixe e mantendo o ângulo de incidência igual ao ângulo de reflexão durante toda a medida (figura I-5).

Note que a magnitude do vetor de onda não muda depois da reflexão; o espalhamento é completamente elástico. Nesta geometria, as componentes x e y do feixe incidente e do feixe refletido se anulam quando calcula-se a transferência de momento, restando apenas a componente z (figura I-5a). Como é razoavelmente difícil alterar o ângulo de incidência do feixe de raios X, o que se faz para alterar a magnitude de q_z é inclinar a amostra, ajustando ao mesmo tempo o detetor, de maneira que o ângulo 2θ (ângulo do detetor) seja sempre igual a duas vezes o ângulo θ (ângulo da amostra). Desta

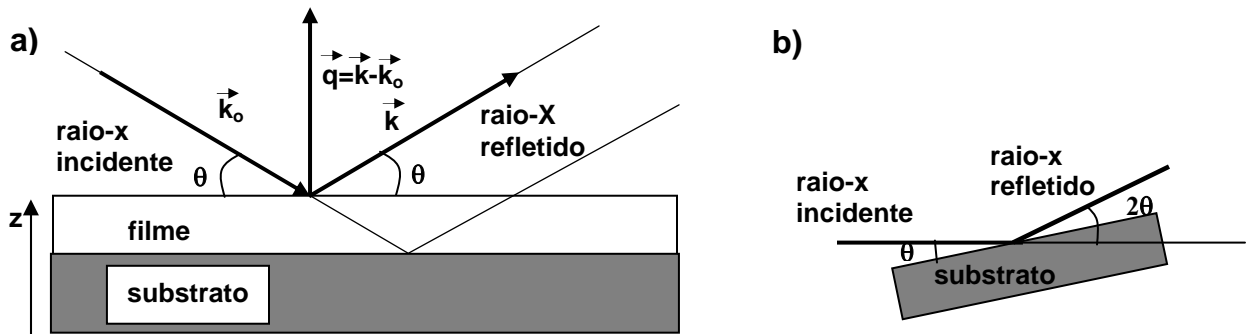


Figura I-5 - Geometria da refletividade. **a)** Vetores de onda incidente e refletida (\vec{k}_0 e \vec{k}) e a transferência de momento (q_z). Note que q é perpendicular ao substrato e que os ângulos de incidência e de reflexão são os mesmos. Perceba também o feixe incidente e o feixe refletido: eles formam um padrão de interferência. **b)** Método real para variar o ângulo de incidência e como o ângulo do detetor, 2θ , está definido.

forma a condição de refletividade é mantida (o ângulo de incidência permanece igual ao ângulo de reflexão).

Nesta geometria, q_z pode ser calculado pelo ângulo do detetor como:

$$q_z = |\vec{k} - \vec{k}_0| = 2k_z = 2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta \right) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta, \quad (\text{I-3})$$

onde \vec{k}_0 e \vec{k} são os vetores das ondas incidente e refletida, λ é o comprimento de onda dos Raios X e θ é o ângulo de incidência dos raios X. Os dados de difração e de refletividade são usualmente apresentados em função de q_z ou como função de 2θ .

Difração

A difração de raios X é utilizada quando se tem uma amostra com milhares de camadas moleculares. Neste trabalho os ajustes para uma amostra desse tipo, ou seja, um cristal, foram feitos baseados em **(I-1)** da seguinte forma:

$$I(\vec{q}) \propto \left| \sum_{m=1}^{NA_T} Z_m e^{iqr_m} \right|^2, \quad \text{(I-4)}$$

onde NA_T é o número total de átomos da estrutura, Z é o número atômico destes átomos², q é o momentum e r é a distância entre os átomos (projetada no eixo z, uma vez que deve ser levado em conta que as moléculas podem estar inclinadas em relação a esse eixo). Separando o somatório:

$$I(\vec{q}) \propto \left| \sum_{j=1}^{NC} \sum_{m=1}^{NA} Z_m e^{iq \cdot r_{m+NA \cdot j}} \right|^2 = \left| \sum_{j=1}^{NC} \sum_{m=1}^{NA} Z_m e^{iq \cdot (r_m + j \cdot D)} \right|^2, \quad \text{(I-5)}$$

onde NC é o número de camadas moleculares, NA é o número de átomos dentro desta camada ($NA \cdot NC = NA_T$) e D é a espessura da camada.

Assim, chega-se finalmente à forma final do ajuste:

$$I(\vec{q}) = K \cdot I_f \cdot I_e, \quad \text{(I-6)}$$

$$I_f = \left| \sum_{j=1}^{NC} e^{iq \cdot j \cdot D} \right|^2, \quad \text{(I-7)}$$

$$I_e = \left| \sum_{m=1}^{NA} Z_m e^{iq \cdot r_m} \right|^2. \quad \text{(I-8)}$$

K é uma constante multiplicativa. O segundo termo representa o *fator de forma* (eq. **I-7**) e o terceiro termo, o *fator de estrutura* (eq. **I-8**).

² Deve ser ressaltado que na verdade, Z_m é o número atômico total dos átomos que se encontram na posição r_m . Ou seja, é a soma dos números atômicos de todos os átomos que se encontram na mesma posição em z.

Refletividade

O formalismo apresentado acima (difração de raios X), é adequado caso o interesse seja determinar-se a estrutura de um cristal com milhares de camadas de átomos. Para se descobrir a posição dos átomos em apenas uma camada, o melhor a fazer é analisar uma amostra que tenha muito poucas camadas moleculares, realizando uma medida de refletividade de raios X (ou seja, próximo ao ângulo de reflexão externa total, tipicamente entre $0,3^\circ$ e $0,5^\circ$). Isso torna possível utilizar as densidades eletrônicas de cada camada atômica que se deseja analisar. Assim, é melhor partir de **(I-2)**. Dependendo da ordem em que as densidades eletrônicas entrarem no ajuste, é possível então determinar a posição vertical das moléculas em relação ao substrato e em relação umas às outras.

Para se determinar a densidade eletrônica a partir da refletividade experimental $R(q)$ de um material qualquer depositado sobre um substrato, pode-se usar como guia a refletividade do próprio substrato. Nesse caso obtém-se que:

$$\frac{R(q)}{R_f(q)} = \left| \frac{1}{\rho_0} \int \frac{d\langle\rho(z)\rangle}{dz} e^{iq \cdot z} dz \right|^2, \quad (\text{I-9})$$

onde ρ_0 é a densidade eletrônica do substrato, $\langle\rho(z)\rangle$ é a densidade eletrônica do material, $R(q)$ é a refletividade experimental e $R_f(q)$ é a *refletividade de Fresnel*. A fórmula de $R_f(q)$ é válida para $\theta > 2\theta_c$. e é dada por:

$$R_f(q) = \left| \frac{q - \sqrt{q^2 - q_c^2}}{q + \sqrt{q^2 - q_c^2}} \right|^2 e \quad (\text{I-10})$$

$$q_c = (4\pi/\lambda) \sin\theta_c \approx 4\sqrt{\pi r_e \rho_0} . \quad (\text{I-11})$$

θ_c é o ângulo crítico de reflexão externa total do substrato (GaAs no caso deste trabalho; seu ângulo crítico é $\theta_c = 0,33^\circ$ e $q_c = 0,0446\text{\AA}^{-1}$), λ é o comprimento de onda dos raios X utilizados no experimento. Quando $q < q_c$, a raiz quadrada em **I-10** é imaginária e $R_f = 1$. Para $q > 3q_c$,

$$R_f(q) \approx \left(\frac{\sin\theta_c}{2\sin\theta} \right)^4, \quad (\text{I-12})$$

o que significa que a intensidade refletida cai muito rapidamente para ângulos apenas um pouco maiores que o ângulo crítico.

A fim de encontrar o perfil de densidade eletrônica, assume-se um modelo para $\rho(z)$ e então a curva de refletividade é feita variando-se os parâmetros. Um modelo típico é o modelo de “degraus gaussianos” (Gaussian-step model) [6]. Este modelo trata diretamente das interfaces e as regiões entre as interfaces têm densidade supostamente uniforme (e têm derivada zero). As interfaces são modeladas por funções erro:

$$\langle \rho(z) \rangle = \frac{\Delta\rho}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{z}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right], \quad (\text{I-13})$$

onde $\Delta\rho$ é a diferença de densidade entre duas camadas e σ é a rugosidade da interface. A função erro varia uniformemente de -1 em $z = -\infty$ até $+1$ em $z = +\infty$ e é dada matematicamente por:

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt. \quad (\text{I-14})$$

A derivada da densidade é facilmente calculada:

$$\frac{d\langle \rho \rangle}{dz} = \frac{-\Delta\rho}{\sqrt{2\pi}\sigma^2} e^{-z^2/2\sigma^2}. \quad (\text{I-15})$$

que é uma Gaussiana. Um filme real tem no mínimo duas interfaces, uma entre o substrato e o filme e outra entre o filme e o ar. Para um número geral de interfaces, pode-se escrever a derivada da densidade como

$$\frac{d\langle \rho \rangle}{dz} = \sum_{i=0}^N \frac{(\rho_i - \rho_{i+1})}{\sqrt{2\pi}\sigma_{i+1}^2} e^{-(z-D_i)^2/2\sigma_{i+1}^2}. \quad (\text{I-16})$$

Este modelo inclui as propriedades das camadas, ao invés de apenas as propriedades das interfaces: N é o número de camadas (o número de interfaces é $N + 1$), $D_i = \sum_{j=1}^i T_j$ é a distância do substrato à i -ésima interface, T_i é a espessura da i -ésima camada, ρ_i é a densidade eletrônica da i -ésima camada, σ_i é a rugosidade da i -ésima interface e ρ_0 é a densidade eletrônica do substrato ($= \rho_{GaAs}$). A figura I-6 mostra um perfil de densidade eletrônica para um caso onde há 7 camadas atômicas.

Usando esta forma para a derivada da densidade, a integral da equação (I-9) pode ser calculada analiticamente e a fórmula para o ajuste fica

$$\frac{R(q)}{R_f(q)} = \left| \sum_{i=0}^N \frac{(\rho_i - \rho_{i+1})}{\rho_0} e^{-iq \cdot D_i} e^{-q^2 \sigma_{i+1}^2 / 2} \right|^2, \quad (\text{I-17})$$

Deve ser claro desta fórmula que a posição das franjas de interferência da interface é determinada pelo termo $\exp(-iqD_i)$. O segundo termo exponencial, $\exp(-q^2 \sigma_{i+1}^2 / 2)$, é chamado de fator de Debye Waller estático e serve para modular a curva de refletividade.

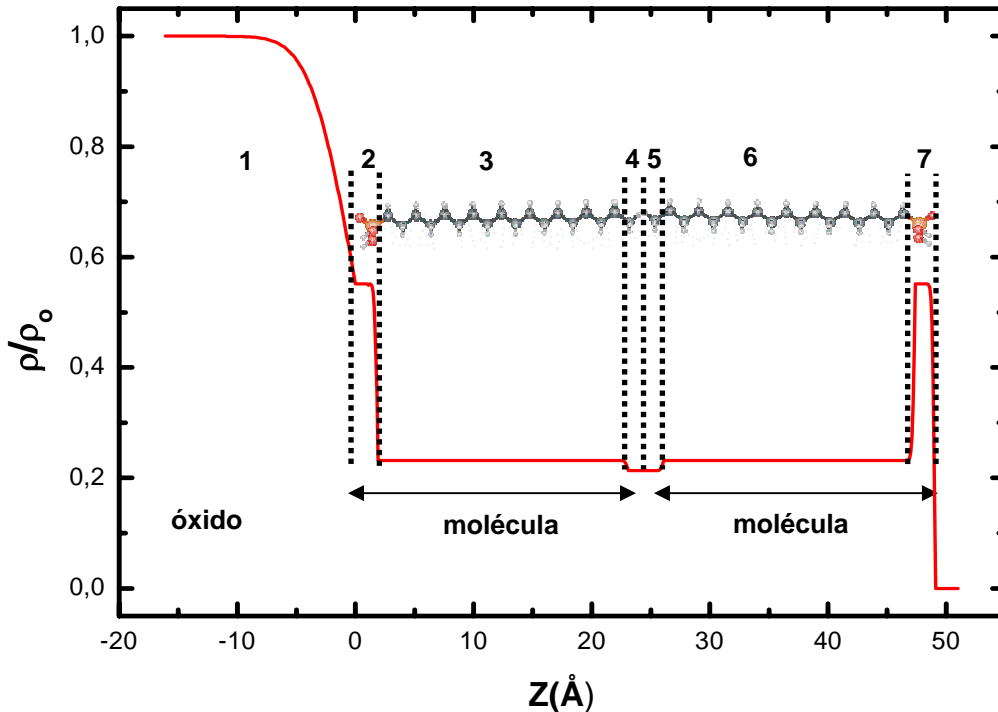


Figura I-6 – Perfil de densidade eletrônica para uma camada composta de duas moléculas de OPA sobrepostas depositadas sobre o óxido de um substrato de GaAs. Nesse modelo há 7 camadas atômicas de densidades eletrônicas distintas. ρ_0 é a densidade eletrônica do óxido que se deposita sobre o substrato.

Neste trabalho utilizam-se as duas técnicas apresentadas aqui. A técnica de AFM, apesar de uma importante ferramenta na investigação de superfícies, não revela detalhes da estrutura interna de um filme molecular. Já a difração e a refletividade de raios X permitem

descobrir alguns detalhes desta estrutura interna, como, por exemplo, a forma de organização das moléculas na direção perpendicular ao substrato.

Referências do Capítulo I

- [1] R. Howland e L. Benatar, *A Practical Guide to Scanning Probe Microscopy*, Park Scientific Instruments (1996).
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel, *Physical Review Letters* **49**, 57 (1982).
- [3] J. Frenkel, *Physical Review* **36**, 1604 (1930).
- [4] L. G. Parratt, *Physical Review* **95**,359 (1955).
- [5] B.E. Warren, *X-Ray Diffraction* (capítulo 1), Dover Publications, New York (1969).
- [6] I. M. Tidswell, B. M. Ocko, P.S. Pershan, *Physical Review B* **41**, 1111 (1990).

CAPÍTULO II

Propriedades Estruturais do OPA

Este capítulo trata das propriedades estruturais de camadas auto-construídas de OPA. Esta estrutura foi investigada pelas técnicas de AFM e de difração de raios X. O objetivo é descobrir qual é a estrutura das espessas camadas que o OPA forma quando depositado sobre o substrato e de que maneira as moléculas de OPA se arranjam dentro destas camadas.

1. Um pouco sobre o OPA

O ácido octadecilfosfônico (ou Octadecylphosphonic Acid – OPA, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{H}_2\text{PO}_3$) é apenas um entre os muitos ácidos fosfônicos conhecidos. O interesse em estudá-lo vem do fato de que o OPA forma monocamadas (de cerca de 1,7nm de espessura) ao ser depositado sobre um substrato de mica [1]. Como já foi dito na introdução deste trabalho, monocamadas são de grande interesse científico e tecnológico no mundo atual.

Na figura II-1 pode-se ter uma idéia de como é uma molécula de OPA e do modelo de uma monocamada deste material. A molécula é composta de uma cadeia carbônica simples, ou “cauda” (na verdade, a cauda é caracterizada apenas pelo radical final da molécula e no caso do OPA, é um grupo metil, ou CH_3) e de um grupo funcional, ou “cabeça”. No OPA a cauda é hidrofóbica (isto é, ela repele a água), pois é uma cadeia carbônica [2]. A cabeça é hidrofílica (isto é, atrai a água), pois é um grupo fosfônico polar, o que caracteriza então o OPA como uma molécula *anfifílica* [2].

Além de formar monocamadas, o OPA também tem a propriedade de formar camadas mais espessas (de cerca de 5,0nm) quando depositado sobre mica [1]. Na figura II-2 é

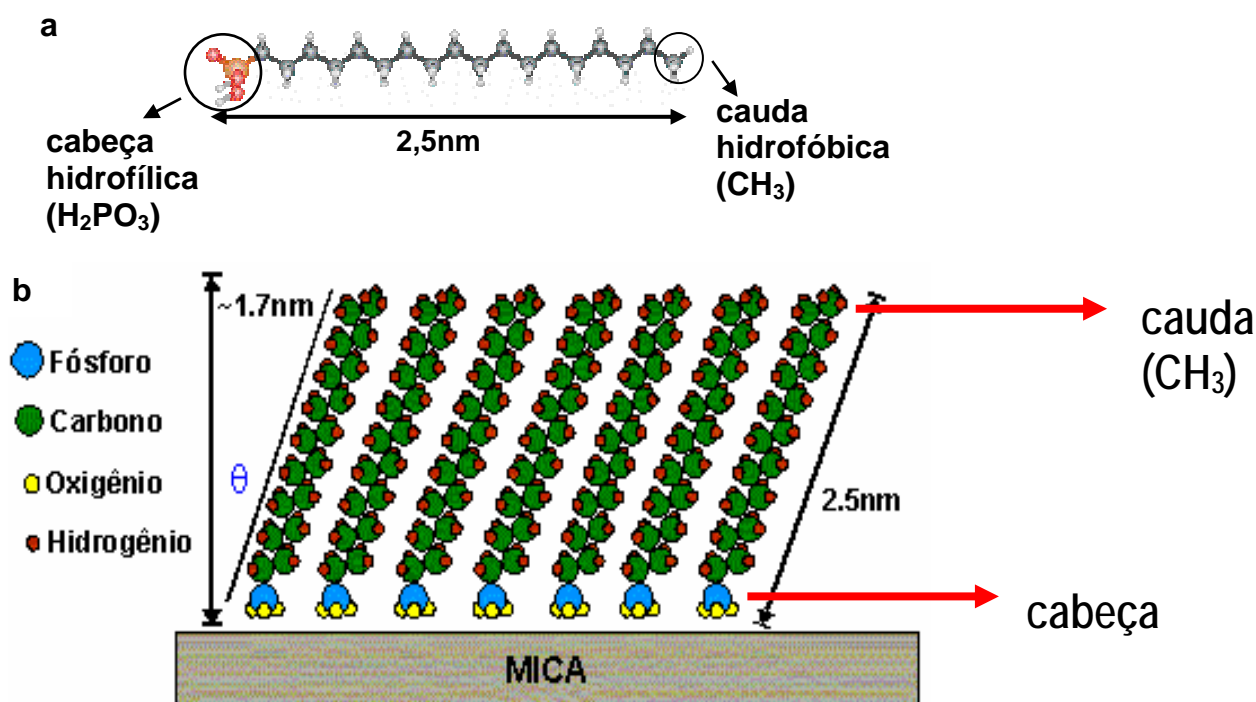


Figura II-1 – a) Representação de uma molécula de OPA; **b)** Desenho esquemático de uma monocamada de OPA

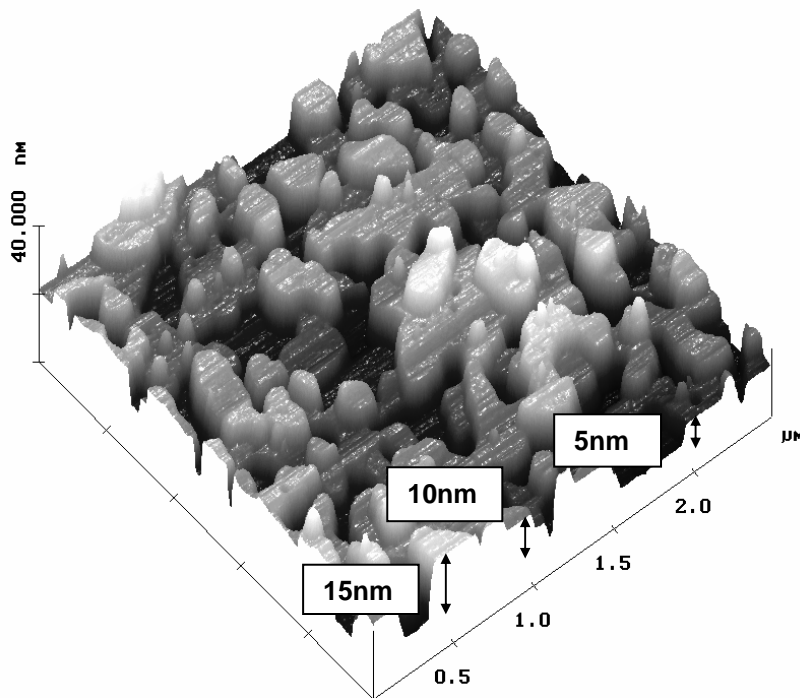


Figura II-2- Camadas espessas de OPA sobre mica. Nesta imagem ($2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$) há regiões onde existem até 3 camadas espessas sobrepostas. Note como a espessura é sempre um múltiplo de $5,0\text{nm}$.

mostrada uma imagem de AFM de camadas espessas de OPA sobre mica. Na figura II-3 apresentam-se alguns modelos propostos inicialmente para tentar explicar como seria a estrutura destas camadas de $5,0\text{nm}$. Perceba que o modelo **3** não é muito plausível. Não há nenhuma razão para que nesse modelo as moléculas parem nesta configuração (exatamente 3 moléculas). Ou seja, se esse fosse o modelo correto, poderiam ser observadas estruturas com espessuras de valores múltiplos de $1,7\text{nm}$, o que não é o caso. Quando se observam essas camadas espessas, as estruturas medem $5,0\text{nm}$ ou têm espessuras que são múltiplos de $5,0\text{nm}$.

Este capítulo tenta elucidar qual é a estrutura das camadas espessas de OPA, através das duas técnicas descritas no capítulo I.

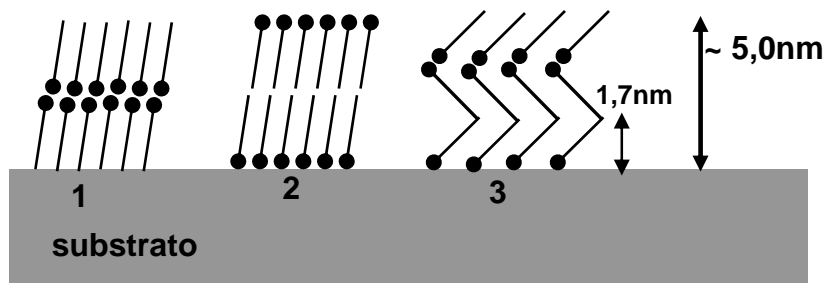


Figura II-3 – Modelos propostos inicialmente para tentar explicar como seria a estrutura das camadas mais espessas de OPA. Em **1** há duas moléculas de $2,5\text{nm}$ empilhadas e com as cabeças voltadas uma para a outra, formando assim uma estrutura com espessura de $5,0\text{nm}$. Em **2** há duas moléculas empilhadas, semelhante à estrutura **1**, mas com as cabeças voltadas para fora. Em **3**, há três moléculas inclinadas de aproximadamente 47° e empilhadas, que também formam uma estrutura que tem espessura de aproximadamente $5,0\text{nm}$.

2. Caracterização das amostras por AFM

a) Preparação de amostras

O método de gotejamento (ou “spread coating”) foi utilizado na preparação das amostras de camadas espessas de OPA. O gotejamento pode ser feito de forma bastante simples: Sobre uma superfície de mica clivada (ou GaAs limpo) deposita-se uma gota (de aproximadamente 25 μ l) de uma solução concentrada (0,1%wt) de OPA ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{H}_2\text{PO}_3$) em etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$). A solução pode ser considerada concentrada pois deve estar acima da concentração micelar crítica (CMC) do OPA em etanol [2]. Após a gota ser depositada e depois de um determinado tempo (que será discutido abaixo), sopra-se a amostra com um gás inerte (argônio foi o mais utilizado no caso deste estudo).

b) Formação de camadas espessas de OPA

O tempo que se espera entre a gota ter sido depositada e ser soprada é um fator muito importante - é esse tempo que determina se haverá formação de monocamadas (que têm aproximadamente 1,7nm de espessura) ou de camadas espessas (que têm espessura de aproximadamente 5,0nm) (figura II-2)[1]. Na mica, quando se espera entre dois e quatro segundos antes de se soprar a gota, observam-se várias camadas de 5,0nm de espessura na superfície do substrato (em algumas regiões micrométricas da amostra podem ser encontradas até 6 camadas). Num tempo maior que esse, ocorre a formação de monocamadas[1]. Em outros substratos, como GaAs e silício, geralmente são observadas as camadas espessas, independente do tempo. Nesses substratos dificilmente aparecem monocamadas.

Em solução

Acredita-se que as camadas de 5,0nm de espessura se formem espontaneamente na solução [1]. Isto porque utilizando-se uma solução acima da CMC, as moléculas anfifílicas vão se agregar formando micelas, vesículas ou outras conformações [2]. Tais micelas e vesículas são formadas de bicamadas moleculares. Medidas de espalhamento de luz revelaram grande quantidade de micelas presentes na solução 0,1%wt de OPA em etanol [3]. Como o OPA é uma molécula anfifílica e que forma micelas em solução, isso leva a

crer que bicamadas moleculares já estejam formadas numa solução concentrada de OPA em etanol. Esses fatos são um primeiro indício de que, na verdade, as camadas espessas observadas sobre o substrato devem ser *bicamadas moleculares*. Além disso, a camada observada tem espessura de 5,0nm, o que pode ser considerado o tamanho de duas moléculas empilhadas.

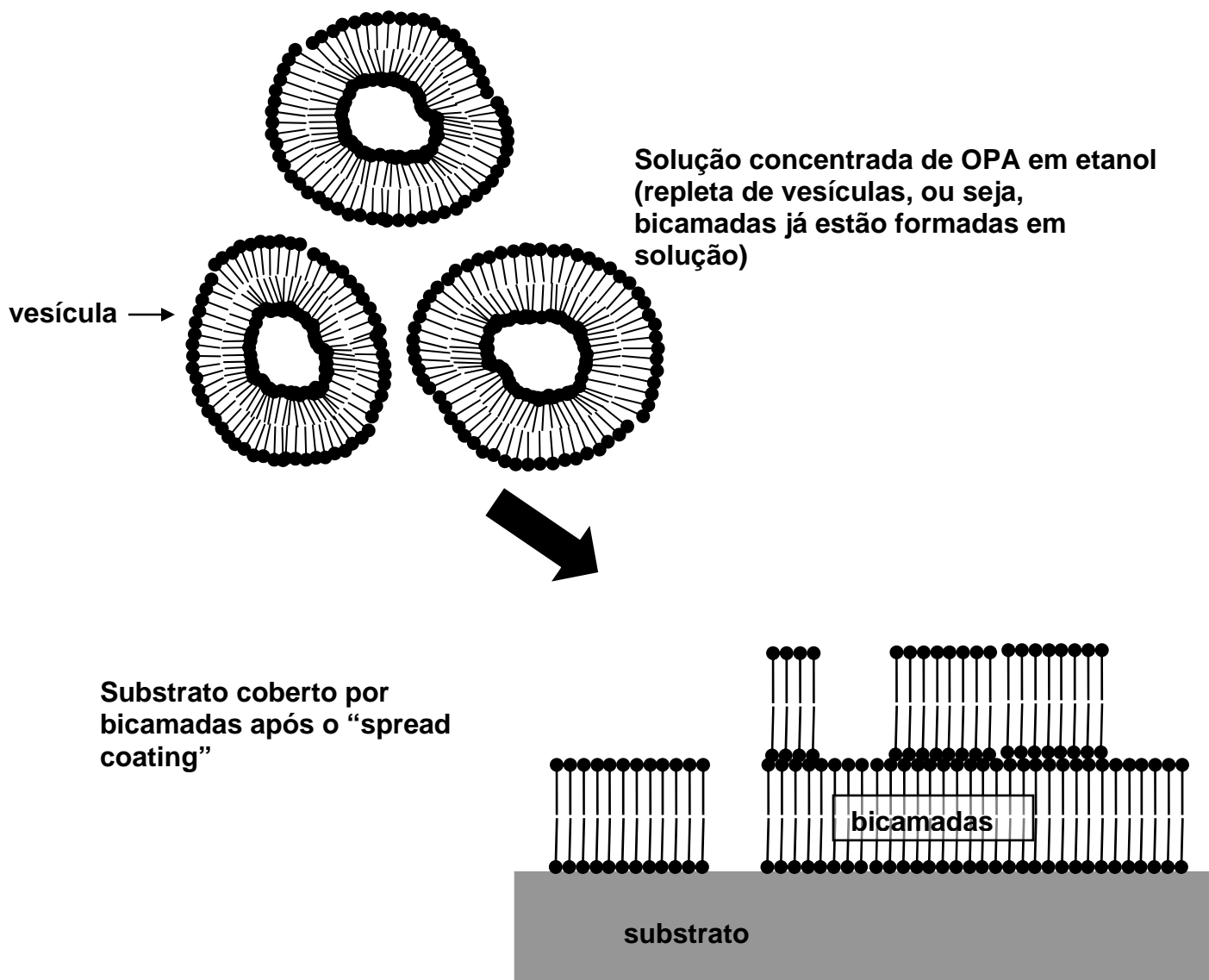


Figura II-4 – Desenho esquemático mostrando como as moléculas estão numa solução concentrada (agregadas em forma de vesículas de bicamadas moleculares) e como elas se depositariam no substrato após o spread coating.

Observando a figura II-4, tem-se uma idéia de como seriam as vesículas de OPA em uma solução concentrada e de como poderia ser a estrutura da camada de 5,0nm observada – ela seria então uma bicamada. A camada se formaria no substrato quando uma gota da solução caísse sobre ele: as vesículas se romperiam, depositando-se como bicamadas.

Em diferentes substratos

Para verificar que a formação de camadas espessas é um fenômeno que depende apenas da solução concentrada de OPA em etanol, ou seja, não é influenciado pelo substrato, amostras de camadas espessas de OPA foram preparadas em três substratos diferentes: mica , GaAs e silício (Si).

Dependendo do substrato - mica, GaAs, ou Si, o aspecto das camadas pode variar um pouco (apesar de sua espessura permanecer sempre a mesma – 5,0nm ,ver figura II-5). Isto porque a mica apresenta uma alta energia superficial (300 mJm^{-2} quando exposta à umidade [4]) o que permite que as moléculas de OPA se fixem melhor à sua superfície. Assim, as camadas formadas em mica são diferentes das formadas em GaAs e das formadas em silício. Amostras de bicamadas sobre GaAs são bem mais difíceis de se analisar por AFM, uma vez que, como não estão bem fixadas ao substrato, elas aderem à ponta da sonda, tornando muitas vezes a imagem “embaçada” e difícil de caracterizar. Amostras preparadas em Si são tão difíceis de caracterizar quanto as preparadas em GaAs.

É importante ressaltar também que até numa mesma amostra, regiões diferentes podem apresentar diferentes aspectos ao serem analisadas por AFM (ver figura II-6). Vários fatores podem contribuir para que uma região do substrato tenha mais ou menos moléculas agregadas a ela: impurezas, fendas na superfície por onde a solução possa escorrer durante a preparação da amostra (antes ou durante a sopragem), quantidade de água (no caso da mica) ou óxido (no caso do GaAs e do Si) agregada àquela região do substrato etc. Uma amostra coberta por essas espessas camadas não é de forma alguma homogênea. Isso é intrínseco ao processo de deposição das camadas – quando a amostra é preparada por spread coating (da solução concentrada de etanol e OPA) não há como controlar a preferência das moléculas!

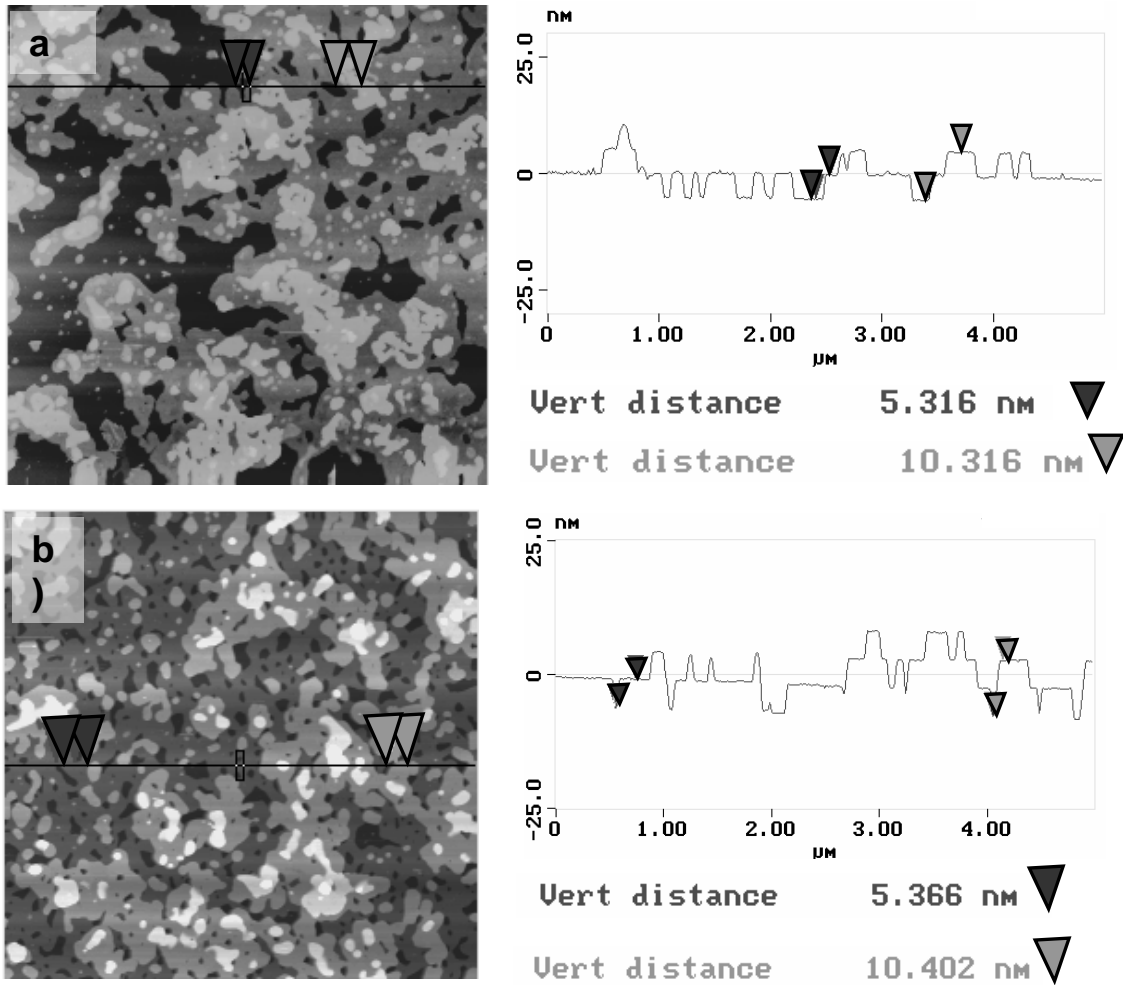


Figura II-5 – Imagens de AFM de regiões de 5x5μm em: **a)** camadas de OPA sobre Si; **b)** camadas de OPA sobre mica. A figura mostra também as espessuras das camadas - 5,0nm representa uma camada e 10nm representa duas camadas sobrepostas.

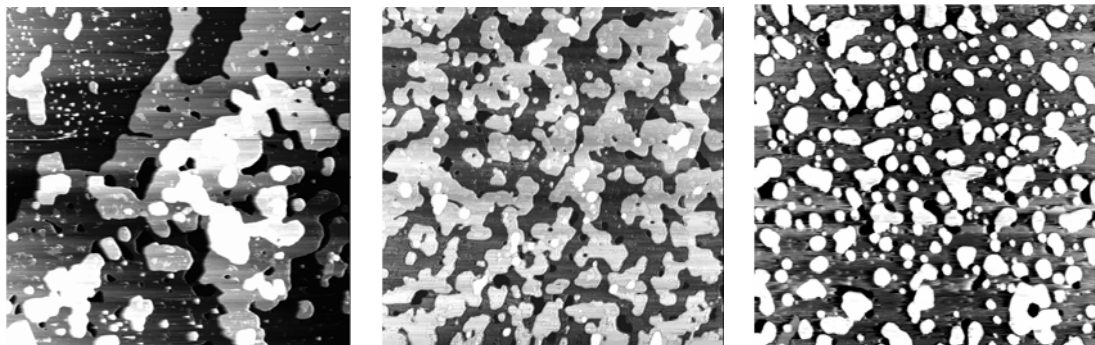


Figura II-6 – Imagens de AFM, 5x5μm, de camadas de OPA depositadas em mica. Estas são imagens de uma mesma amostra, feitas, porém, em diferentes regiões.

3. Caracterização das amostras por difração e refletividade de raios X

As técnicas de difração e refletividade de raios X (como descritas no capítulo 1) foram utilizadas para estudar a estrutura interna das camadas de OPA e definir se estas, de fato, constituem bicamadas e com qual orientação as moléculas se arranjam dentro destas camadas.

Para confirmar que as camadas espessas de OPA eram de fato bicamadas, foram realizadas medidas numa amostra onde havia poucas bicamadas sobrepostas. Esta era uma amostra de camadas de OPA depositadas em GaAs por gotejamento (cujas imagens feitas por AFM estão apresentadas na figura II-7). Nesta amostra existem regiões cobertas por apenas uma bicamada e regiões cobertas por duas bicamadas empilhadas. Os dados de refletividade para esta amostra estão apresentados na figura II-8.

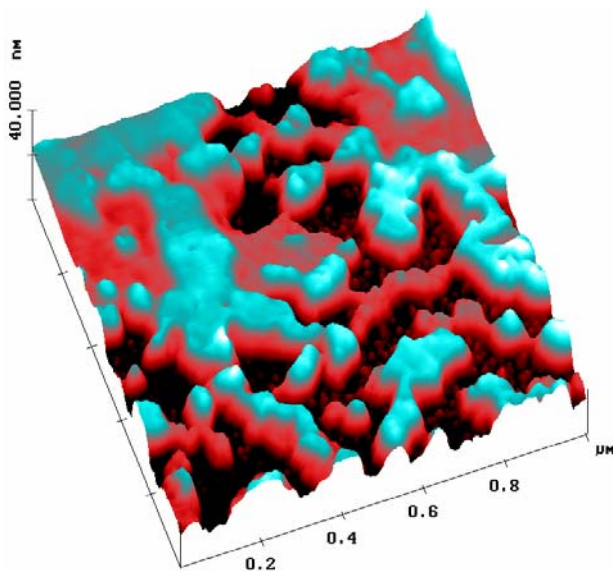


Figura II-7 – Imagem de AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}$) de uma amostra onde existem poucas camadas (no caso, duas) espessas sobrepostas. Esta amostra foi analisada por difração de raios X

A fórmula do ajuste foi apresentada no capítulo I, equação I-17. Ao invés de utilizar o número atômico dos átomos, neste ajuste foram utilizadas as densidades eletrônicas dos átomos que compõem o material. A expressão utilizada foi a seguinte:

$$I = \frac{R(q)}{R_f(q)} = \left| \sum_{k=0}^M \frac{(\rho_k + \rho_{k+1}) \cdot e^{-iqD_k} \cdot e^{-\frac{(q)^2 (\sigma_{k+1})^2}{2}}}{\rho_0} \right|^2,$$

$$I_{th} = (1 - A_j) \cdot I_1 + A_j \cdot I_2,$$

onde ρ representa as densidades eletrônicas de cada camada de átomos (sendo ρ_0 a densidade eletrônica do substrato de GaAs), M representa a quantidade destas camadas, σ representa as rugosidades entre as várias camadas de átomos e D está relacionado à espessura destas camadas. A_j representa quanto das camadas espessas que cobrem o substrato representa uma cobertura de apenas uma camada (I_1) e quanto representa uma cobertura de duas camadas sobrepostas (I_2). Nesta amostra o ajuste revelou que 78% da cobertura era feita por duas camadas e 22% da cobertura era feita por apenas uma camada.

Pode-se perceber que os picos de refletividade só apresentam espaçamentos que

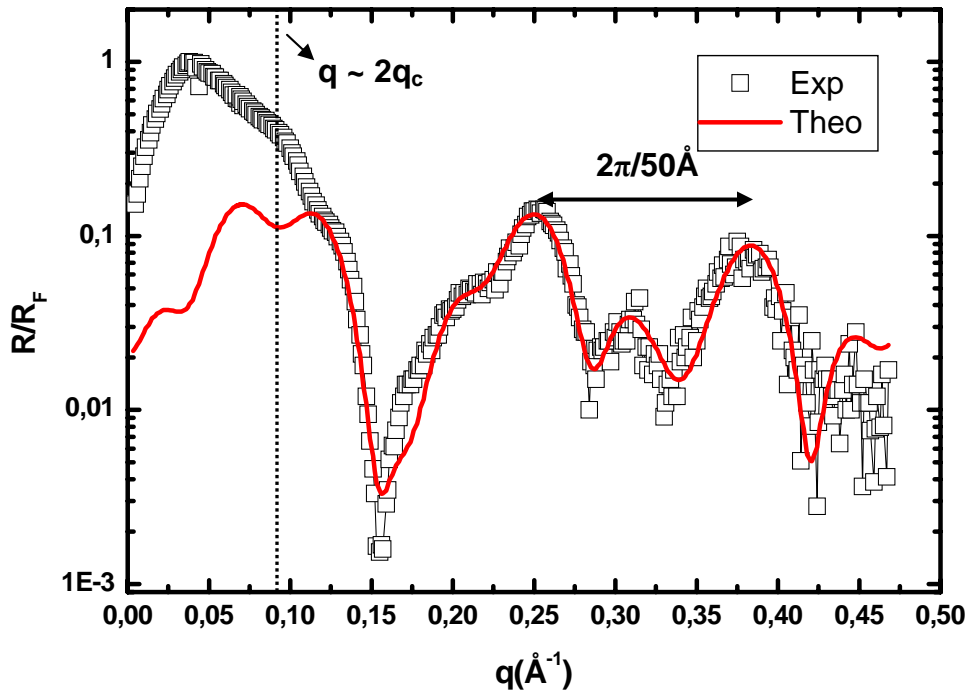


Figura II-8 – Dados de refletividade de raios X para uma amostra onde existem poucas bicamadas sobrepostas. Note que o espaçamento entre os picos indica uma espessura de 5,0nm para as bicamadas.

indicam uma periodicidade de 5,0nm. O ajuste feito na amostra com poucas bicamadas revelou que a forma como as moléculas devem estar arranjadas dentro da bicamada é com as cabeças voltadas para fora. Isso ficou claro nas tentativas de se ajustar a curva. O ajuste é feito levando-se em conta as densidades eletrônicas dos elementos que compõem a molécula. Assim, dependendo da ordem em que estes dados são colocados, ajusta-se a curva ou de acordo com a hipótese de cabeças para fora ou com a hipótese de cabeças para dentro. A hipótese de duas moléculas empilhadas com as cabeças voltadas para fora foi a única que permitiu um ajuste bem sucedido (figura I-7). Assim, o modelo 2 da figura II-3 é o único modelo que se ajusta a esses dados.

Numa segunda medida, foi utilizada uma amostra de um cristal de OPA, formado por evaporação lenta, composto então de milhares de camadas. Este cristal foi fixado ao substrato de GaAs com uma pequena gota de etanol. Esperava-se que a periodicidade (ou espessura das camadas) observada pelos raios X neste cristal fosse a mesma que a observada por AFM, ou seja, 5,0nm (a imagem de AFM deste cristal aparece na figura II-9). Porém, os raios X penetram no material, de forma que podem fornecer informações sobre sua estrutura interna. A técnica de AFM não consegue revelar tais informações. Assim, ao contrário do que se esperaria, os resultados obtidos com a técnica de difração de raios X podem apresentar resultados um pouco diferentes dos resultados obtidos com a técnica de AFM.

Na figura II-10 apresentam-se os dados obtidos pela difração de raios X para um

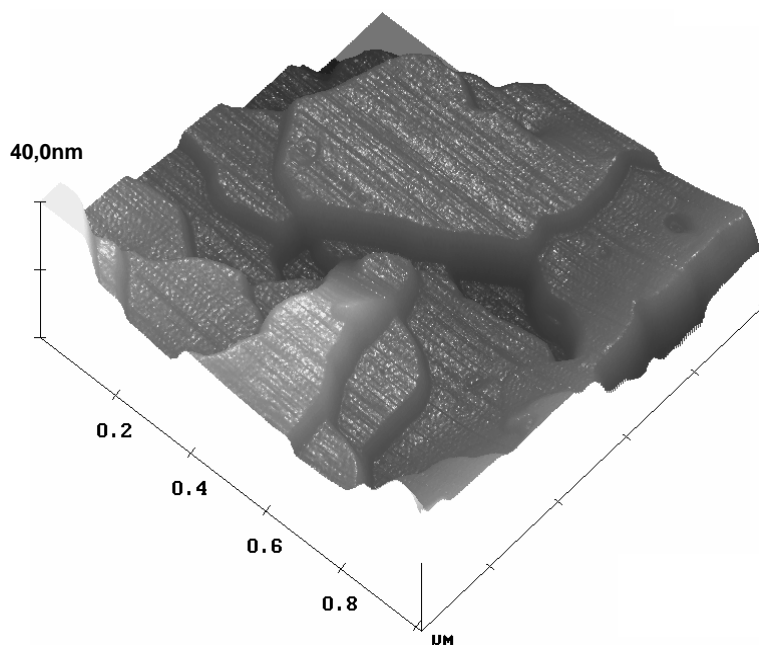


Figura II-9 – Imagem de AFM (1x1µm) de um cristal de OPA crescido por evaporação lenta.

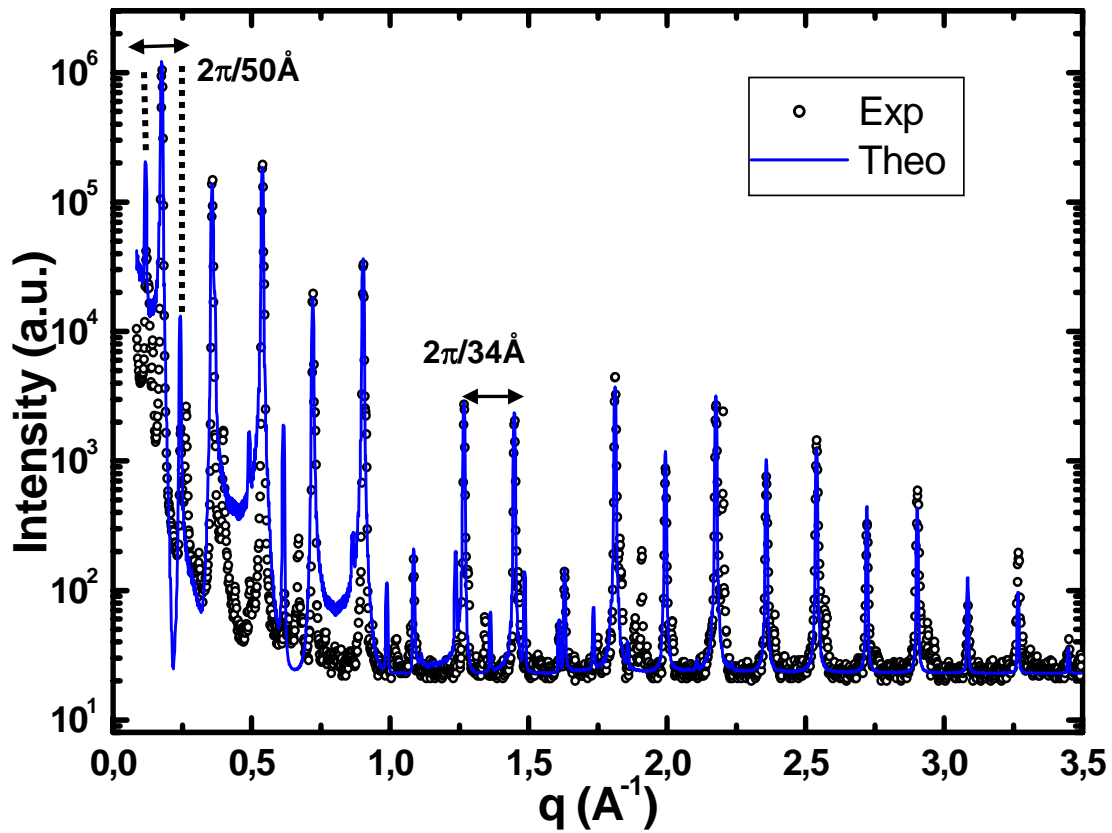


Figura II-10 – Dados obtidos por difração de raios X para um cristal de OPA crescido por evaporação lenta. Os espaçamentos entre os picos indicam espessuras de 50Å (ou 5,0nm) e de 34Å (ou 3,4nm) para as camadas. Note que o espaçamento correspondente à espessura de 5,0nm aparece apenas nos primeiros ângulos (menores valores de q), indicando assim que essa é uma espessura que aparece na superfície do cristal. A unidade utilizada para q é o Å⁻¹.

cristal formado por evaporação lenta.

A espessura das camadas pode ser calculada aplicando-se a lei de Bragg, ou seja:

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} = \frac{2\pi n}{d},$$

onde q representa a transferência de momento, θ é o ângulo de incidência do feixe de raios X, λ é o comprimento de onda dos raios X, d é a espessura da estrutura que se quer investigar e n é um número inteiro.

O ajuste teórico por mínimos quadrados foi feito com a ajuda do programa Mathcad, através do fator de forma e do fator de estrutura (ver equações I-6, I-7 e I-8):

$$I_f = \left| \sum_{m=1}^{NC} e^{imqD \cdot \cos(\varphi)} \right|^2,$$

$$I_e = \left| \sum_{k=0}^{NA} Z_k e^{iq \cdot (y_k + y_{21} + aj) \cdot \cos(\varphi)} + \sum_{k=0}^{NA} Z_k e^{iq \cdot (y_{21} - y_k) \cdot \cos(\varphi)} \right|^2,$$

$$I_{th} = \frac{e^{-(q\sigma)^2}}{q^2} I_f \cdot I_e,$$

onde cada termo representa:

I_f – fator de forma;

I_e – fator de estrutura;

D – tamanho da camada que as moléculas de OPA formam;

φ – ângulo de inclinação das moléculas;

Z – número atômico dos átomos numa determinada posição;

q – transferência de momento;

y – distância entre os átomos dentro da molécula;

aj – distância entre as moléculas dentro da camada;

I_{th} – intensidade teórica (normalizada pelo fator de Debye-Waller);

σ – rugosidade média entre as várias camadas de átomos que compõem a estrutura.

A espessura das bicamadas está ligada ao ângulo que as moléculas fazem ao se ligarem umas às outras para as formar. Segundo Barrena *et al* [5], este ângulo estaria ligado à forma como as cadeias carbônicas se “encaixam” para formar um empacotamento (figura II-11). Porém, no OPA, a cabeça (ou grupo funcional) ocupa um volume considerável da molécula. Assim, o efeito deste grupo funcional no arranjo das moléculas também deve ser levado em conta.

A ligação da molécula de OPA com o substrato é feita através da cabeça fosfônica. Segundo o trabalho de Reven *et al* [6] a forma de ligação do OPA ao substrato pode ser feita de duas formas: ou a cabeça fosfônica está ligada ao substrato por meio de três ligações (os dois grupos **OH** e um **O**) ou por apenas uma ligação (figura II-12). De acordo com Neves *et al* [1], quando o OPA se liga ao substrato por três ligações, isso faz com que as moléculas fiquem mais inclinadas (cerca de 45°). Isso acontece no caso de formação de monocamadas sobre mica [1]. Ainda segundo Neves *et al* [1], na deposição de bicamadas moleculares de OPA, os átomos da cabeça da molécula estariam ligados por apenas uma

ligação ao substrato e nessa configuração as moléculas não se inclinariam tanto. Neste trabalho, o estudo sobre a formação de monocamadas a partir de bicamadas [1] foi realizado levando em conta apenas poucas bicamadas depositadas sobre um substrato de mica. No caso do presente estudo, o que se tem são milhares de bicamadas moleculares. O que se observa aqui é que nas medidas de difração de raios X de um cristal de OPA existem principalmente camadas com a espessura de 3,4nm. Esta espessura estaria relacionada a uma inclinação das moléculas entre 45° e 47°, inclinação esta observada quando ocorre a formação de monocamadas sobre a mica [1]. Assim, o que se pode supor é o seguinte: de alguma maneira, dentro do cristal, as moléculas de OPA tendem a se ligar de forma tal que as três ligações que a cabeça da molécula pode formar estejam presentes. As moléculas seriam dessa forma forçadas a se inclinar (ver figura II-12 e II-13).

Mesmo supondo que o que provoca a inclinação das moléculas dentro do cristal seja a forma como as cabeças das moléculas se ligam umas às outras para formar o cristal, a hipótese de Barrena *et al* [5], sobre o empacotamento das moléculas não fica completamente rejeitada. Segundo Barrena *et al* [5], quando submetidas a uma força de cerca de 20nN provocada por uma sonda de AFM, moléculas com longas cadeias carbônicas tendem a se inclinar. O objetivo de se inclinar seria manter o encaixe entre as cadeias, buscando assim uma configuração mais estável [5]. Utilizando-se a aproximação de Langbein [6] para a área de contato entre a sonda e a amostra ($\text{Área} = 2\pi R d$, com $R = \text{raio da sonda} \sim 50\text{nm}$ e $d = \text{distância entre a sonda e a superfície} \sim 0,2\text{nm}$) encontra-se que a pressão a que as moléculas estão submetidas em [5] é cerca de 3000atm. No caso de bicamadas de OPA, a pressão entre duas bicamadas pode ser calculada, segundo Israelachvili [7], por $P = A/6\pi D^3$ (onde A é a constante de Hamack e D é a distância entre duas bicamadas). Usando os dados apresentados por Israelachvili [7] para hidrocarbonetos e $D = 0,3\text{nm}$, encontra-se que a pressão entre duas bicamadas de OPA seria da ordem de 1000atm.¹

Assim, existem possivelmente dois efeitos (um provocado pela cabeça e outro pela cadeia carbônica) que podem ser responsáveis pela inclinação das moléculas dentro do cristal: a quantidade de ligações que as cabeças formam para se unirem umas às outras [6] e o empacotamento das cadeias carbônicas causado pela pressão que as camadas exercem

¹ Para $D = 0,2\text{nm}$, que também é um valor razoável, $P \cong 3000\text{atm}$.

umas sobre as outras [6]. É importante ressaltar que este efeito da pressão não deve ser pensado como uma adição das pressões. Ou de outra forma: esta pressão entre duas camadas moleculares tem efeito de curto alcance, uma vez que cai com o cubo da distância [7]. Segundo os cálculos citados no parágrafo anterior, bastariam duas camadas moleculares para que este efeito fosse observado. O que acontece é que a inclinação observada, que parece ocorrer em parte por causa dessa pressão, só foi observada no cristal. De alguma forma, esta pressão seria um fator importante para a inclinação das moléculas apenas quando existem milhares de camadas.

Da coexistência de dois possíveis efeitos que provocariam a inclinação das moléculas pode surgir uma “competição” entre estes efeitos. Numa tal competição, poderia acontecer das moléculas se arranjam dentro da bicamada sem que o efeito do ”encaixe” acontecesse. Mas, novamente, a hipótese do encaixe não fica descartada, pois, segundo Reven *et al* [6], quanto mais longe os átomos da cadeia carbônica estiverem da cabeça, maior mobilidade a cauda da molécula terá. Essa mobilidade da cauda permitiria às moléculas encaixarem suas cadeias carbônicas, pelo menos para os átomos da cadeia que estivessem mais longe da cabeça.

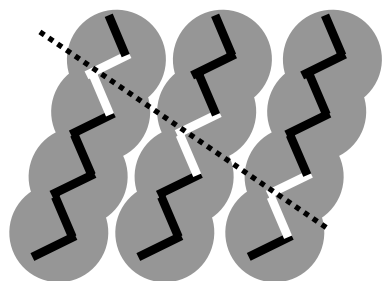
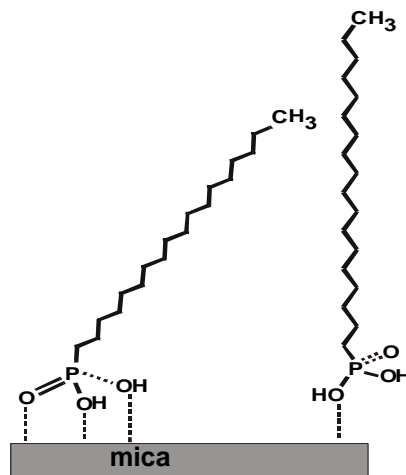


Figura II-11 – Desenho esquemático mostrando como seria o “encaixe” ou “inter locking” entre os átomos num empacotamento de moléculas com longas cadeias carbônicas. Note que o carbono de uma molécula se encaixa no espaço entre os carbonos da outra molécula.

Figura II-12 – Esboço de duas formas possíveis para uma molécula de OPA se agregar à mica – com a cabeça formando três ligações ou através de apenas uma ligação da cabeça ao substrato (apresentada em [1]).



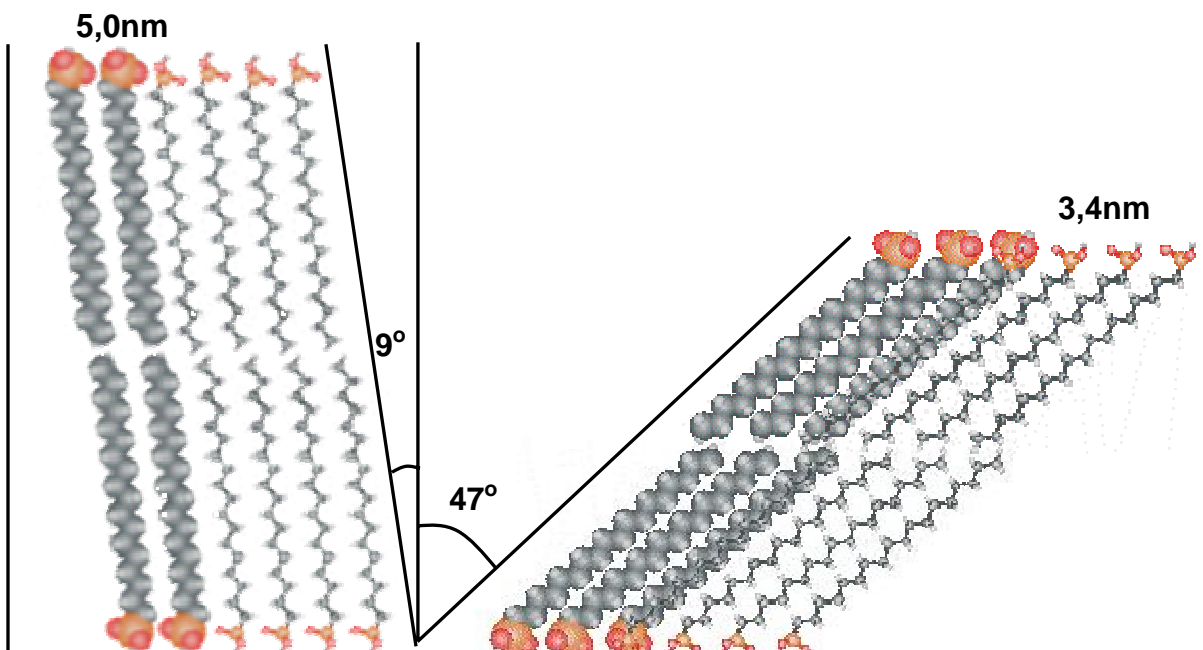


Figura II-13 – Desenho esquemático comparando bicamadas de OPA. Bicamadas com 5,0nm de espessura foram observadas (por AFM e refletividade de raios X) principalmente em amostras onde existiam poucas bicamadas depositadas sobre o substrato. Bicamadas com 3,4nm de espessura foram observadas (por difração de raios X) num cristal (onde existem milhares de bicamadas).

4. Conclusões do capítulo

Pode-se concluir, de acordo com os resultados deste capítulo, que as camadas espessas de 5,0nm observadas em amostras onde se deposita uma solução concentrada de OPA em etanol por spread coating, são na verdade bicamadas moleculares. Estas bicamadas já existem na solução concentrada.

Pelas medidas de difração de raios X encontra-se também uma outra espessura para essas bicamadas – 3,4nm. Essa é uma configuração que só aparece quando se tem um cristal de OPA, onde existem, portanto, milhares de bicamadas. A forma como as cabeças podem se ligar (através de duas ou três ligações) e a pressão que as moléculas fazem umas nas outras para se encaixar dentro do cristal devem ser responsáveis por essa segunda configuração.

Ainda, de acordo com ajustes feitos para as medidas de difração de raios X, conclui-se que o único modelo que se encaixa com os dados experimentais é o modelo **2** da figura

II-2. Ou seja, dentro da bicamada as moléculas se arranjam com as cabeças voltadas para fora.

Uma vez confirmado que o OPA forma bicamadas, outro interesse em estudá-lo surge do fato de que ele é um fosfolipídio com estrutura relativamente simples. Todos os organismos vivos têm bicamadas fosfolipídicas como constituintes de suas células e existem vários estudos publicados acerca destas bicamadas [8-11]. Estes fosfolipídios têm em geral uma estrutura bastante complexa. Assim, entender uma estrutura simples como as bicamadas de OPA pode no futuro ajudar a compreender mecanismos mais complexos que envolvem fosfolipídios, como por exemplo o funcionamento da membrana celular.

Referências do Capítulo II

- [1] B. R.A. Neves, M.E. Salmon, P.E. Russell and E.B. Troughton Jr., *Langmuir* **17**, 8193 (2001).
- [2] J. N. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces* (p. 344 e 345), Academic Press, San Diego (1992).
- [3] B. R. A. Neves e P.L. Miranda, não publicado
- [4] J. N. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces* (p. 314), Academic Press, San Diego (1992).
- [5] E. Barrena, S. Kopta, D.F. Ogletree, D.H. Charych and Miquel Salmeron, *Physcal Review Letters* **82**, 2880 (1999).
- [6] W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F.G. Morin and L. Reven, *Langmuir* **12**, 6429 (1996).
- [7] J. N. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces* (pp. 160 e 176 - 179), Academic Press, San Diego (1992).
- [8] I. Revuakine and A. Brisson, *Langmuir* **16**,1806 (2000).
- [9] S. D. Ogier, R. J Bushby; Y. Cheng.; S. D. Evans, S. W Evans, A. T. A. Jenkins, P. F Knowles and R. E Miles, *Langmuir* **16**, 5696 (2000).
- [10] M. P. Krafft, F. Giulieri, P. fontaine and M. Goldmann, *Langmuir* **17**, 6577 (2001).
- [11] H. Mansour, D. S. Wang, C. Chen and G. Zografi, *Langmuir* **17**, 6622 (2001).

CAPÍTULO III

Propriedades Térmicas de Bicamadas de OPA

Este capítulo trata do estudo das propriedades térmicas das bicamadas de OPA; como elas se comportam de acordo com a temperatura a que são submetidas e com o tempo de aquecimento. Ainda é estudado o comportamento térmico destas camadas em substratos diferentes.

1. Tratamento térmico do OPA

O fato do OPA formar bicamadas quando depositado sobre mica ou GaAs é um fato conhecido (e já foi discutido no capítulo 2). Também já existe um estudo sobre o comportamento térmico de monocamadas de OPA [1]. O que ainda não havia sido feito era um estudo das *propriedades térmicas de bicamadas de OPA* e este é o enfoque deste capítulo.

Preparação das amostras e aquecimento

Antes de serem aquecidas, as amostras passavam por um processo de caracterização por AFM. Observadas as bicamadas nestas amostras, elas eram colocadas numa estufa a uma determinada temperatura e durante um certo tempo. O processo de aquecimento era feito da seguinte forma: a estufa era ligada e quando chegava à temperatura desejada, então a amostra (já caracterizada) era nela colocada. A seguir, passado o tempo desejado, a amostra era retirada da estufa. Assim que a amostra entrava em equilíbrio térmico com o meio (à temperatura ambiente), era feita uma nova caracterização. Esse processo foi repetido para várias temperaturas e tempos diferentes (além de substratos diferentes).

a) Tratamento térmico em diferentes temperaturas

Há duas opções para se aquecer as amostras partindo da temperatura ambiente até a temperatura desejada. Se o que se deseja é, por exemplo, analisar uma amostra tratada a 120°C por 10 minutos, isso pode ser feito :

- Deixando a amostra na estufa por 10 minutos a 60°C, depois mais 10 minutos a 70°C...até que nesse processo, ou seja, passos de 10°C com 10 minutos para cada passo (deixando, entre cada passo, que a amostra chegue novamente à temperatura ambiente) , se alcance a temperatura de 120°C;
- Partindo da temperatura ambiente, colocar a amostra numa estufa já aquecida a 120°C por 10 minutos, retirá-la e deixar que a amostra esfrie novamente até a temperatura ambiente.

Em qualquer um dos casos acima, o resultado que se obtém, ou seja, o aspecto final da amostra ao ser analisada por AFM, é exatamente o mesmo. Também observou-se que, depois de ser tratada a uma determinada temperatura, se a amostra for novamente

submetida a um aquecimento numa temperatura inferior (por exemplo, se a amostra foi tratada a 120°C e depois recolocada na estufa a 60°C), isso não mais influencia o aspecto final das bicamadas. Ou seja, o aspecto final de uma amostra que foi tratada termicamente é determinado pela temperatura mais alta a que ela foi submetida, não importando por quantos passos a amostra passou ou a quantas temperaturas ela tenha sido submetida anteriormente. No estudo apresentado neste item, o método de aquecimento utilizado foi o primeiro.

Numa mesma amostra, cuja imagem de AFM aparece na figura III-1a (preparada sobre mica, que é o substrato ao qual o OPA se adere melhor, tornando a análise por AFM mais fácil de ser feita) submetida a diferentes temperaturas, observou-se o seguinte (fixando o tempo de aquecimento na estufa em 10 minutos para cada temperatura):

- **entre 60°C e 80°C** – Verificou-se que somente a partir de 60° C era observada alguma mudança no aspecto das bicamadas. A essa temperatura, pode-se observar que as pequenas “placas” de bicamadas começam a coalescer, ou seja, começam a se emendar umas às outras, formando placas maiores (ver figura III-1b e comparar com III-1a). Especificamente a 80°C, nota-se um interessante fenômeno: começam a aparecer algumas “ilhas” de OPA, como se as placas de bicamadas estivessem se empilhando, aparentemente, de forma organizada (esse fenômeno está exemplificado na figura III-1c, onde as ilhas aparecem indicadas por setas brancas). Essas ilhas têm altura de dezenas de nanômetros, o que representa algumas dezenas de bicamadas empilhadas. Também se observa que as ilhas de OPA que se formam sobre o substrato mantêm certa distância umas das outras (existe sempre uma distância de aproximadamente 500nm entre as ilhas que se formam).
- **entre 80°C e 110°C** – as ilhas mencionadas anteriormente aumentam em quantidade e em altura. Algumas destas ilhas podem alcançar até centenas de nanômetros de altura, o que representa várias dezenas (e até centenas) de bicamadas empilhadas. Observando o perfil lateral destas ilhas, podem ser percebidos vários “degraus” de camadas, ou seja, o empilhamento de bicamadas neste intervalo de temperatura parece organizado (ver figura III-1c e 1d e figura III-2). Os tamanhos das ilhas dependem, além da temperatura, da quantidade de material que está se empilhando. Se numa determinada região da superfície houver poucas bicamadas, mesmo a essa

temperatura elas não poderão formar ilhas tão altas quanto as ilhas formadas em regiões onde há muitas bicamadas agregadas ao substrato.

- **entre 110°C e 130°C** – um outro fenômeno começa a acontecer: as ilhas que até agora haviam aumentado em número e tamanho parecem “derreter” ou “desempilhar”. Observam-se na base dessas ilhas várias bicamadas completamente desempilhadas, sendo que entre 120°C e 130°C o substrato parece estar 80% coberto por tais bicamadas. Observe na figura III-1d – na base das ilhas, indicados por setas pretas, vários “pedacinhos” de bicamadas completamente desempilhadas e na figura III-1e o substrato parece estar cerca de 80% coberto de bicamadas desempilhadas.
- **entre 130°C e 210°C**– depois de se desempilharem, entre 130°C e 140°C as bicamadas começam a apresentar ainda um outro comportamento: elas começam a formar aglomerados, como se estivessem se reempilhando (observe na figura III-1e, indicados por setas finas, alguns aglomerados que começam a se formar). O processo continua (observe a figura III-1f, os aglomerados, indicados por setas finas, aumentam em número e tamanho) até que a aparência da amostra fique como na figura III-1g: vários aglomerados e o substrato aparentemente limpo (por *limpo* entenda-se: onde não há moléculas de OPA). Desta vez o empilhamento parece diferente daquele que ocorre no intervalo 80°C – 110°C. Enquanto naquele intervalo as moléculas parecem se empilhar de forma organizada (figura III-2 e III-3a), neste intervalo elas simplesmente se aglomeram sem nenhuma organização aparente (figura III-3b). Não foi feito mais nenhum tratamento térmico acima de 210°C. Observe que não há mais nenhuma grande mudança as figuras III-1g até III 1i.

Uma observação importante sobre as figuras III-1f até i, é que nas regiões onde o substrato parece *limpo* na verdade ele não está. Fazendo uma ampliação de parte da imagem g, numa região supostamente limpa, o que se observa na verdade é que o substrato encontra-se coberto por uma fina camada, com espessura entre 0,4 a 0,7nm, que são possivelmente moléculas do OPA que se aderiram ao substrato de mica (possivelmente essas moléculas se desprenderam das ilhas por causa da alta temperatura). Como se pode observar da figura III-4, essa espessura é cerca de dez vezes maior que a própria rugosidade

da mica (cerca de 0,04nm) o que indica que o substrato não está completamente limpo onde não aparecem os aglomerados.

Outra observação a ser feita acerca destes aglomerados é que aglomerados semelhantes foram observados em estudos anteriores sobre o tratamento térmico de monocamadas de OPA [1]. A natureza dos aglomerados formados em amostras de bicamadas de OPA sujeitas a temperaturas elevadas (a partir de 130°C) deve ser , portanto a mesma daqueles formados em amostras de monocamadas de OPA sujeitas a tais temperaturas [1].

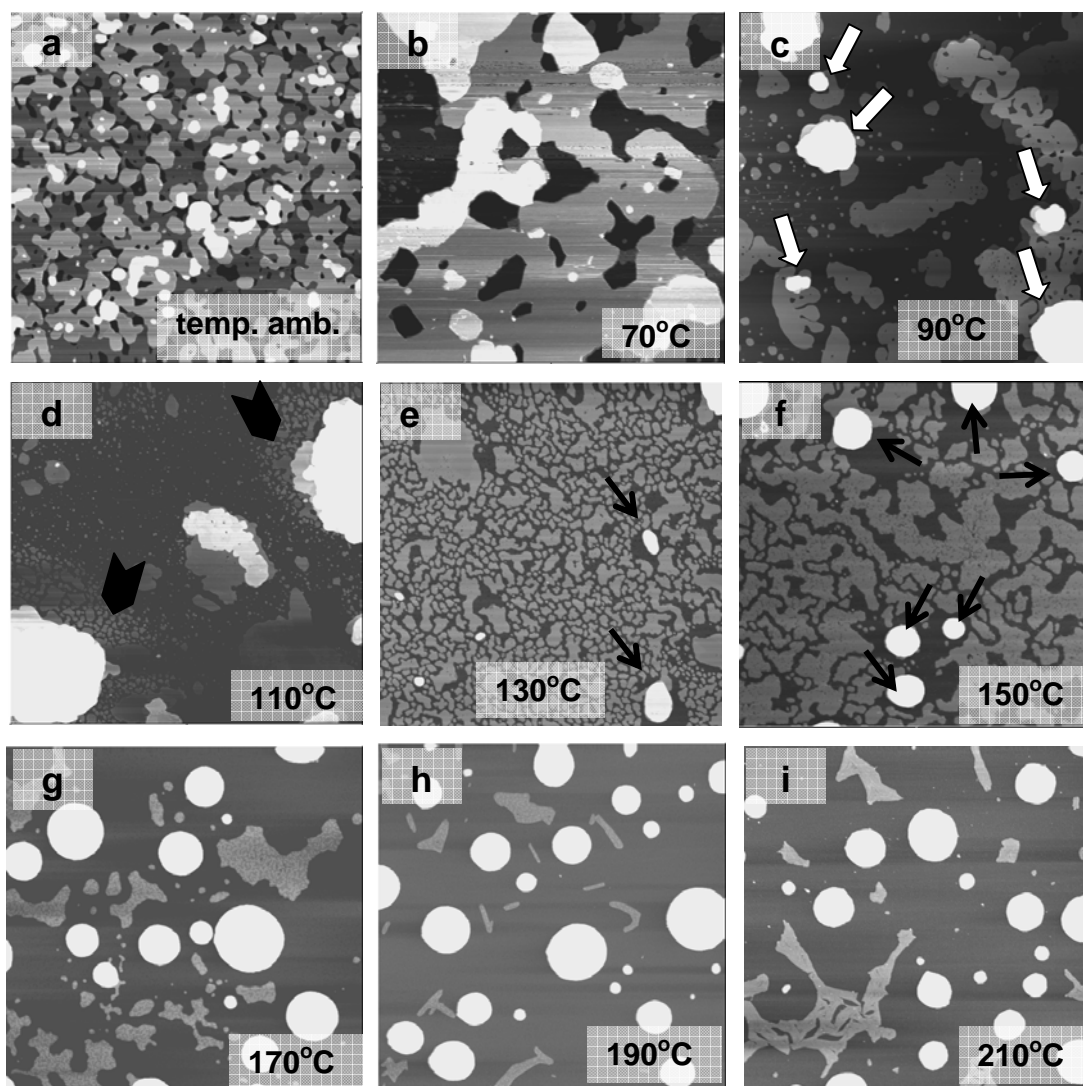


Figura III-1 - Imagens de AFM, de regiões de 5x5 μ m , de um amostra de bicamadas de OPA sobre mica, submetida a diferentes temperaturas (por um tempo de 10 minutos. De **a** até **i**: temperatura variando desde a temperatura ambiente (não sofreu tratamento térmico) até 210°C (temperatura mais alta estudada). As temperaturas estão indicadas nas figuras.

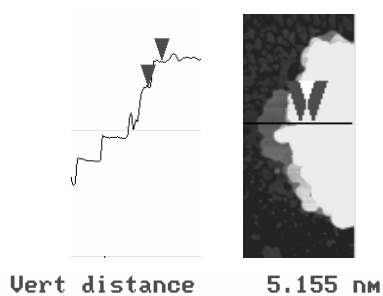


Figura III-2 – Detalhe da figura III-1d, mostrando uma ilha e seu perfil lateral. A ilha tem vários degraus, mostrando que as bicamadas a essa temperatura (110°C) estão empilhadas com uma certa ordem.

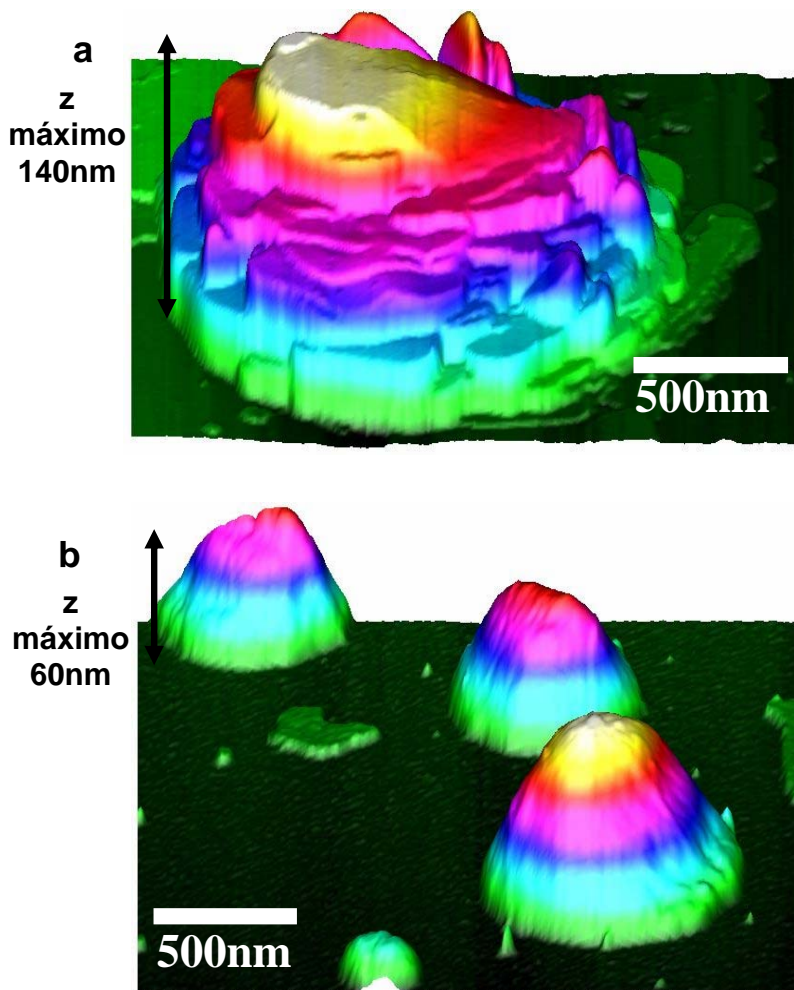


Figura III-3 – Imagens 3D, $2 \times 2 \mu\text{m}$, feitas por AFM no modo contato intermitente **a-** de ilhas organizadas numa amostra de bicamadas de OPA em mica que foi aquecida durante 10 minutos a 90°C e **b-** de ilhas desorganizadas (ou aglomerados) numa amostra de bicamadas de OPA em mica que foi aquecida durante 10 minutos a 210°C . Pode-se perceber que as bicamadas apresentam empilhamento organizado a 90°C enquanto a 210°C podem ser vistos apenas aglomerados sem ordem aparente. As imagens estão na mesma escala em x e y, mas em escalas diferentes em z (a ilha da imagem **a** tem uma altura maior que as ilhas da imagem **b**).

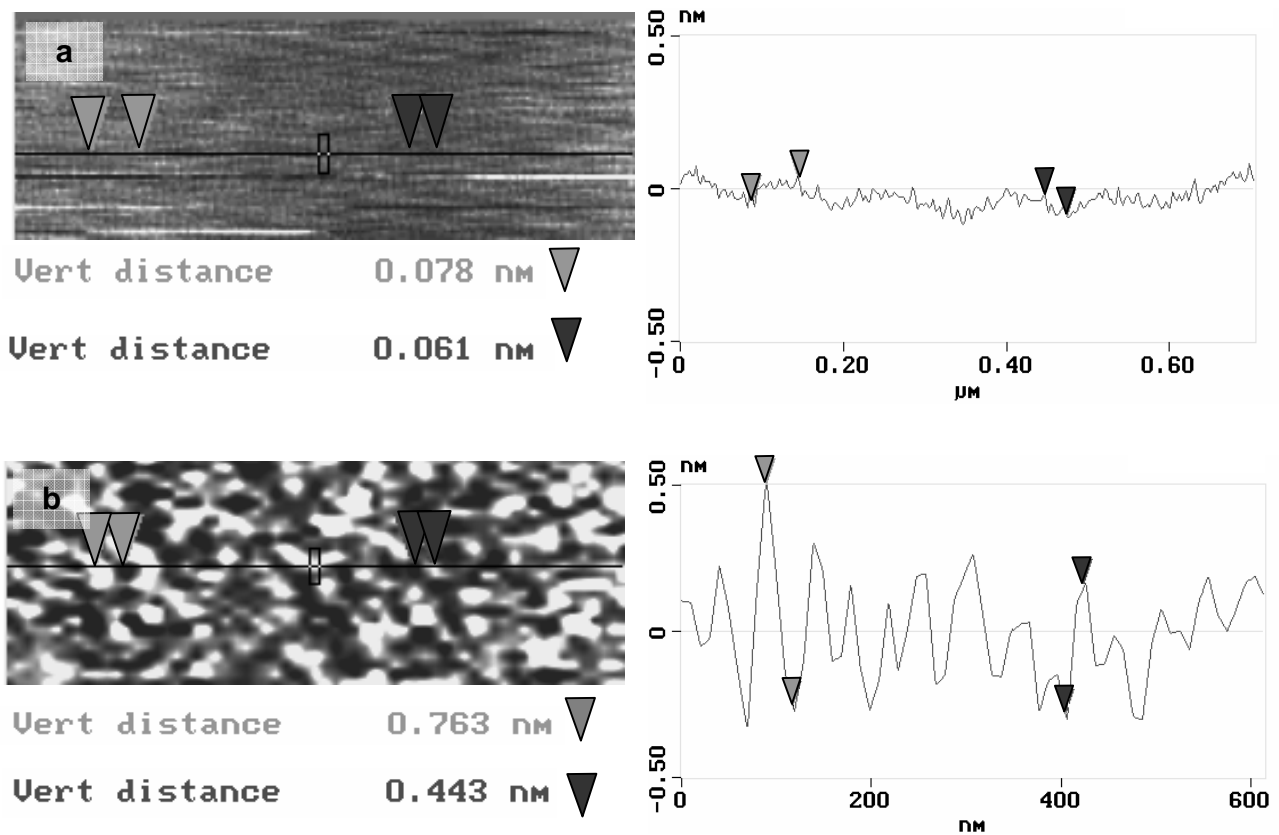


Figura III-4 – Imagens de AFM de regiões de 600x200nm,mostrando os perfis do **a** - substrato mica limpo e **b** - do substrato de mica de uma amostra que ficou sujeita por 10 minutos à temperatura de 210°C. Note como em **b** as alturas (em média 0,5nm) são quase 10 vezes maiores que em **a** (em média 0,07nm).

b) Tratamento térmico em diferentes tempos

O tempo em que as amostras permanecem na estufa também determina o seu aspecto final. Por exemplo, uma amostra que ficou na estufa a 90°C por 5 minutos tem um aspecto diferente de uma amostra que ficou à mesma temperatura por 30 minutos (figura II-5). Porém, se nenhuma mudança no aspecto da amostra ocorreu num tempo maior que 30 minutos (por exemplo, se com 30 e com 60 minutos a aparência da amostra for a mesma), então o aspecto desta amostra não mudará mais. Isto é, se em 30 minutos ocorreu a

mudança, passaram-se mais 30 minutos e não ocorreu mais nenhuma mudança, isto significa que algo mais só mudará quando a temperatura for aumentada.

O processo de aquecimento e análise por AFM foi feito da seguinte forma: caracterização da amostra por AFM – aquecimento na estufa por um determinado tempo e temperatura – deixar a amostra chegar à temperatura ambiente – nova caracterização .

Dois exemplos de tratamentos térmicos em tempos diferentes são apresentados nas figuras III-5 (amostra **A**) e III-6 (amostra **B**). A amostra **A** (bicamadas de OPA depositadas em mica) foi aquecida a 90°C até 60 minutos, mas o que já havia ocorrido com 30 minutos não se alterou mais. A amostra **B** (semelhante a **A**) foi aquecida a 60°C até 90 minutos e o aspecto que a amostra apresentava com 5 minutos de aquecimento (bicamadas coalescidas) não se alterou com um tempo maior de aquecimento (o fato das imagens **c** e **d** parecerem um pouco diferentes entre si se deve apenas a elas terem sido feitas em regiões diferentes da amostra).

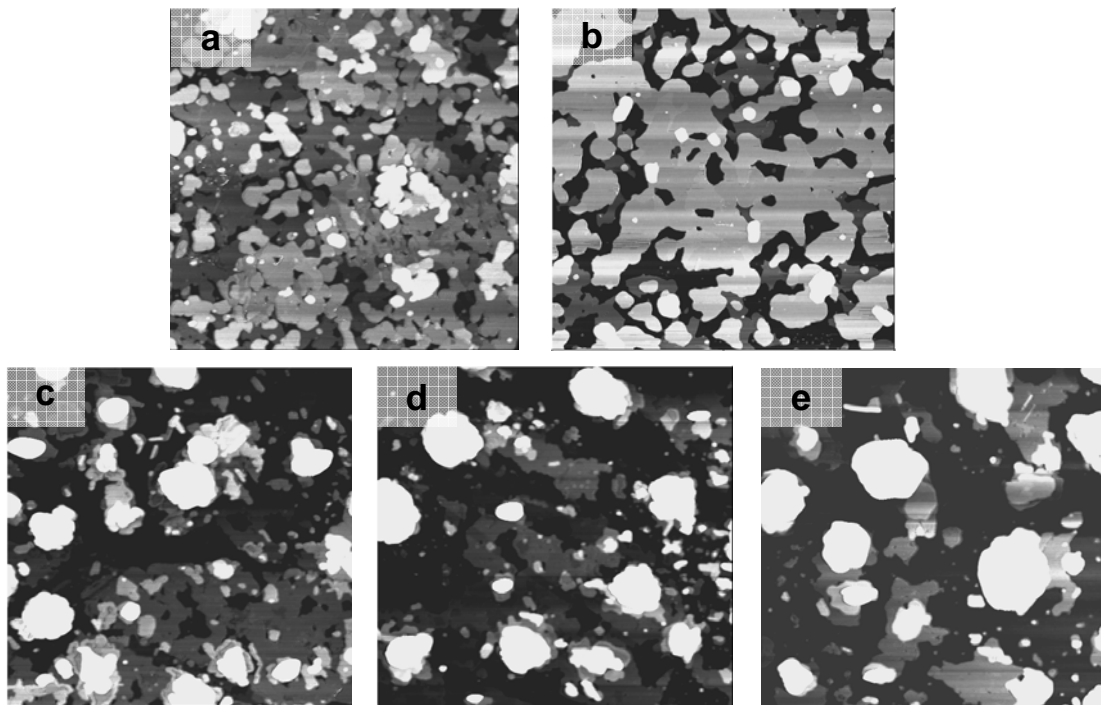


Figura III-5 – Imagens de AFM (de regiões de 5x5µm) da amostra **A**, aquecida a 90°C por tempos diferentes: **a**- não submetida a temperatura; **b**- 2 minutos; **c**- 5 minutos; **d**- 30 minutos; **e**- 60 minutos

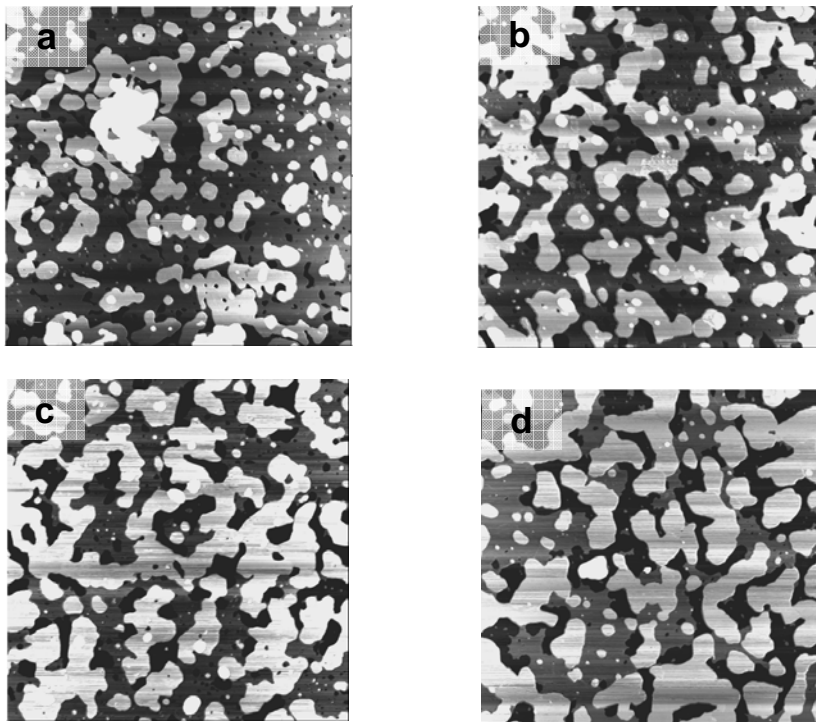


Figura III-6 - Imagens de AFM (de regiões de $5 \times 5 \mu\text{m}$) da amostra **B**, aquecida a 60°C por tempos diferentes: **a**- não submetida a temperatura; **b**- 5 minutos; **c**- 30 minutos; **d**- 90 minutos

c) Tratamento térmico em diferentes substratos

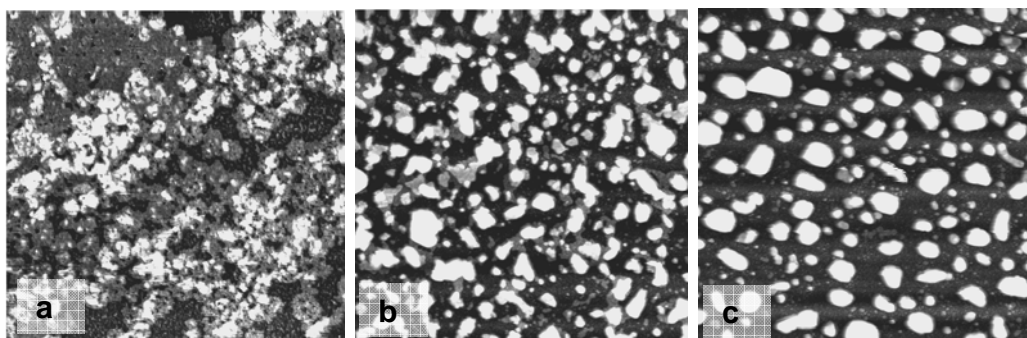
Para verificar se há influência do substrato no empilhamento das bicamadas, o mesmo processo realizado nas amostras com substrato de mica foi realizado em amostras com substrato de GaAs. Alguns testes também foram realizados em substratos de silício, mas o comportamento térmico de bicamadas sobre este substrato é semelhante ao comportamento na mica, pelo menos até 100°C , que foi a maior temperatura estudada para este substrato. Para o substrato de GaAs, a temperatura mais alta estudada foi 130°C .

O OPA foi depositado no GaAs da mesma forma como foi depositado na mica, isto é, por gotejamento. Essa amostra foi colocada na estufa por 15 minutos a uma temperatura de 90°C (veja a figura III-7a). O resultado foi que as bicamadas se empilharam formando ilhas, da mesma forma como se empilham na mica (as ilhas formadas em GaAs também mantêm uma certa distância umas das outras – dezenas de nanômetros, que é menor que o espaço que elas mantêm entre si na mica). O tamanho dessas ilhas, entretanto, é menor do

que aquelas que se formam na mica, mas há que se levar em consideração que no GaAs se deposita menos OPA que na mica (capítulo II).

A 100°C por 15 minutos, as ilhas parecem aumentar de altura (a altura aumenta de dezenas para centenas de nanômetros), assim como nas amostras preparadas em mica. Porém, o fenômeno de desempilhamento observado nas amostras de substrato de mica não foi observado nas amostras de substrato de GaAs nem de Si. Isto porque as temperaturas estudadas para estes substratos não foram elevadas o suficiente para que o desempilhamento fosse observado.

Um detalhe importante que deve ser citado é que é muito difícil conseguir boas imagens de AFM em amostras preparadas em GaAs. Isso talvez ocorra porque a sonda se contamina com moléculas de OPA que ficam fracamente ligadas ao GaAs. Quando isto acontece, as imagens de bicamadas sobre GaAs ficam “embaçadas” ou seja, pouco nítidas. Esse fato ocorre principalmente quando as amostras são submetidas a temperaturas superiores a 100°C (provavelmente porque a temperaturas mais elevadas as moléculas têm maior mobilidade e portanto, a uma temperatura mais elevada, várias moléculas podem ter se desprendido do substrato). Assim, devido a essa contaminação da sonda, a imagem de amostras com substrato de GaAs é muito difícil de ser feita e analisada e é por isso que essas amostras não foram estudadas até temperaturas mais elevadas.



FiguraIII-7 – Imagens de AFM, (de regiões de 5x5 μ m) de uma amostra de OPA depositado em GaAs, submetido a diferentes temperaturas (durante um tempo de 15 minutos para cada temperatura): **a**- não sofreu tratamento térmico; **b**- submetida a 90°C; **c**- submetida a 100°C

Pela tabela III-1 tem-se uma comparação entre o que acontece com as bicamadas quando depositadas em mica e em GaAs e aquecidas:

	mica	GaAs
aderência ao substrato	adere bem	adere pouco
quantidade de ilhas formadas no intervalo de 80°C a 100°C (numa região 5x5µm da amostra)	menos de vinte	algumas dezenas
espaçamento entre as ilhas	aproximadamente 500nm	dezenas de nanômetros
altura das ilhas formadas devido ao aquecimento	pode chegar a centenas de nanômetros (quando aquecidas até 100°C)	não passa de dezenas de nanômetros

Tabela III-1 – Resumo dos diferentes comportamentos térmicos das bicamadas nos substratos de mica e de GaAs.

2. Fenômenos ligados ao aquecimento

Como apresentado no item anterior, descobriu-se que bicamadas de OPA têm um comportamento térmico bem característico de acordo com a temperatura a que são submetidas. A pergunta que naturalmente surge é por que bicamadas de OPA sobre mica apresentam este comportamento, ou seja, *empilhar* (entre 80°C e 110°C), *desempilhar* (entre 110°C e 130°C) e *reempilhar* (entre 130°C a 210°C). Nesta seção apresenta-se uma possível explicação para estes fatos.

É um fato bem conhecido entre os químicos que moléculas que possuem grupos **O** e **OH** formam ligações de hidrogênio [2]. Como foi apresentado no capítulo II, a molécula de OPA tem como grupo funcional, ou “cabeça”, uma estrutura composta de um átomo de fósforo (**P**) e ligados a ele um átomo de oxigênio (**O**) e dois grupos **OH**. Assim, é natural que estas moléculas apresentem uma forte tendência a formar ligações de hidrogênio entre si.

Quando aquecidas, então, o que pode ocorrer é que as moléculas, agregadas em placas de bicamadas, adquirem mobilidade suficiente e assim, podem se empilhar umas sobre as

outras. Dessa maneira elas formariam ligações de hidrogênio, que seriam então as responsáveis por manter as bicamadas empilhadas (esse empilhamento ocorre num ordenamento vertical – moléculas em placas formando ligações verticais). Ou seja, as moléculas já apresentam uma tendência a formar este tipo de ligação e o papel da temperatura seria apenas fornecer a mobilidade necessária às moléculas para que elas possam se encontrar. Essa é a hipótese que explicaria porque as moléculas se empilham na primeira faixa de temperatura citada, 80°C a 110°C.

Já que a temperatura seria a responsável por induzir a formação das ligações de hidrogênio que provocam o empilhamento das bicamadas, por que então as bicamadas se desempilhariam com o aumento da temperatura? Uma explicação para isso seria o fato de que na faixa de temperatura entre 110°C a 130°C as moléculas adquirem mobilidade para desfazer as ligações de hidrogênio formadas. Quando a amostra fosse retirada da estufa nessa faixa de temperatura, as moléculas se “congelariam” neste estado, ou seja, ao serem observadas por AFM, elas não estariam mais com todas as ligações de hidrogênio (que as mantêm empilhadas) formadas.

Finalmente, quando a temperatura é ainda mais elevada, entre 130°C até 210°C, as bicamadas parecem empilhar novamente. Nessa faixa de temperatura, existem vários aglomerados de OPA, ou ilhas desorganizadas (ver figura III-3b) sobre o substrato. Além disso, nos espaços onde não aparecem os aglomerados, pode ser observada uma fina camada (figura III-4b) que parece ser formada por moléculas que podem ter se despreendido das bicamadas e se aderido ao substrato. Acredita-se que esses aglomerados se formem de moléculas individuais (ou seja, não mais agrupadas em bicamadas) que podem formar ligações de hidrogênio em todas as direções (e por isso esses aglomerados são chamados de “ilhas desorganizadas”).

A temperaturas tão altas quanto as citadas no parágrafo anterior, o conjunto de moléculas se comporta como se estivesse no estado líquido. Quando a amostra é retirada da estufa, sendo assim resfriada até a temperatura ambiente, o conjunto de moléculas então se “solidifica” (por causa da tensão superficial) de forma a manter a menor superfície de contato possível com o ar. A forma de menor superfície de contato é uma meia-esfera, que é a forma que se observa na figura III-3b.

No substrato de GaAs não foi observado o desempilhamento das bicamadas. Como já foi discutido, as moléculas de OPA têm maior mobilidade no GaAs (as moléculas se aderem melhor na mica por causa de sua elevada energia superficial [3]) contaminando muito facilmente a sonda. Assim, estudos em temperaturas mais elevadas (onde poderia ocorrer o desempilhamento) para amostras com substrato de GaAs não foram realizados.

Para corroborar a hipótese da formação de ligações de hidrogênio que explicariam o empilhamento, podem ser realizados experimentos com técnicas como Raman e Infravermelho. Algumas medidas de Infravermelho já foram realizadas e parecem indicar a presença de tais ligações. Porém, este é um estudo que está no princípio e os resultados ainda são preliminares. Assim pretende-se continuar este estudo em breve.

3. Conclusões do capítulo

Pode-se concluir, de acordo com os dados apresentados neste capítulo que o comportamento térmico de bicamadas de OPA é bastante diferente do comportamento térmico das monocamadas [1]. Enquanto as monocamadas quando aquecidas tendem apenas a formar aglomerados [1], as bicamadas têm capacidade de se empilhar de uma forma organizada, pelo menos até 100°C.

O comportamento térmico das bicamadas depende principalmente da temperatura a que elas são submetidas. O tempo de aquecimento também é um fator importante, pois ele deve ser suficiente para que as mudanças que ocorrem na bicamada numa determinada temperatura possam ser observadas.

As bicamadas aquecidas tendem a se empilhar numa faixa de 80°C a 100°C nos três substratos estudados: mica, GaAs e Si. Porém, o fenômeno do desempilhamento e reempilhamento a temperaturas mais altas só foi observado em mica (no GaAs e no Si as temperaturas estudadas não foram elevadas o suficiente para que o desempilhamento das bicamadas fosse observado).

Os fenômenos de empilhamento e desempilhamento das bicamadas devem estar ligados à tendência que moléculas como o OPA possuem de formar ligações de hidrogênio. O fenômeno do reempilhamento deve estar relacionado, além da formação de ligações de hidrogênio, com a forma “líquida” que o conjunto de moléculas de OPA deve assumir

quando sujeito a temperaturas acima de 130°C. Testes preliminares com Infravermelho parecem indicar a existência de tais ligações. Assim, pretende-se continuar em breve este estudo, utilizando, além do Infravermelho, técnicas de Raman.

Referências do Capítulo III

[1] B.R.A. Neves, M. E. Salmon, P. Russell and E. B. Troughton Jr, *Langmuir* **16**, 2409 (2000).

[2] P. Schuster, G. Zundel and C. Sandorf, *The Hydrogen Bond – Recent Developments in Theory and experiments* (pp. 6 e 9), North-Holland Publishing Company, (1976).

[3] J. N. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces* (p. 314), Academic Press, San Diego (1992).

CONCLUSÕES

As técnicas experimentais de AFM, de difração e de refletividade de raios X permitiram concluir que as camadas espessas que o OPA forma quando depositado por gotejamento em diferentes substratos são de fato bicamadas moleculares. As técnicas de AFM também se mostraram importantes ferramentas para o estudo das propriedades térmicas das bicamadas de OPA.

As técnicas de difração e refletividade de raios X também mostraram que as bicamadas podem se organizar de diferentes maneiras num cristal de OPA (onde há milhares de bicamadas) e quando são apenas poucas bicamadas depositadas sobre um substrato. Quando estão dentro de um cristal, as forças intermoleculares fazem com que exista uma pressão entre as moléculas das bicamadas. Também devem ser levadas em conta as diferentes formas com que as cabeças das moléculas podem se ligar (por meio de duas ou de três ligações). Esses dois efeitos fazem com que dentro do cristal as moléculas precisem se inclinar de forma a buscar uma configuração mais estável. Além disso, a refletividade de raios X revelou que as moléculas de OPA se organizam na bicamada com suas “cabeças” ou grupos funcionais, voltados para fora. Isto é, para formar a bicamada, as moléculas se unem umas às outras através das caudas (que são formadas por grupos metil – CH_3) deixando suas cabeças para fora.

No capítulo III foram estudadas as propriedades térmicas dessas bicamadas, com o auxílio de técnicas de AFM. As bicamadas depositadas sobre mica se empilham de uma forma aparentemente organizada quando submetidas a temperaturas entre 80°C e 110°C ; se desempilham quando submetidas a temperaturas entre 110°C e 130°C e se reempilham entre 130°C e 210°C (esta foi a temperatura mais alta estudada). Em GaAs e em Si, as temperaturas mais altas estudadas foram 130°C e 100°C . O comportamento das bicamadas em GaAs e em Si é semelhante ao comportamento em mica, porém, nesses substratos não foi observado o reempilhamento. Os fenômenos ligados ao aquecimento das bicamadas podem, a princípio, ser explicados pela formação de ligações de hidrogênio. Pelas características da cabeça da molécula de OPA, esta apresenta uma forte tendência a formar tais ligações. Estudos de medidas utilizando as técnicas de Raman e de Infravermelho podem, no futuro, confirmar esta hipótese.

O OPA é um fosfolípido relativamente simples e este estudo mostrou que ele é capaz de formar bicamadas. Bicamadas fosfolipídicas são de grande interesse biológico por serem os principais constituintes da membrana celular. Estudar a estrutura e o comportamento destas pode ajudar a compreender no futuro o funcionamento de células e outros fenômenos que envolvem moléculas deste tipo.

APÊNDICE

Nesta seção apresentam-se os valores para os parâmetros utilizados nos ajustes dos dados de refletividade e de difração de raios X que aparecem no capítulo II deste trabalho.

O melhor ajuste para os dados de refletividade é aquele apresentado na figura II-8 (moléculas com as cabeças voltadas para fora – figura A-1a). Nesta seção apresenta-se também o ajuste para as moléculas posicionadas com as caudas voltadas para fora (figuras A-1b e A-2). Na tabela A-1 apresentam-se os valores para o melhor ajuste dos dados de refletividade de raios X para uma amostra com poucas bicamadas de OPA depositadas sobre o substrato:

Parâmetro	Valor
$\rho_{\text{óxido}}^{\#}$	2,85 e/ Å ³
$\rho_{\text{cabeça}}$	1,50 e/ Å ³
ρ_{corpo}	0,63 e/ Å ³
ρ_{cauda}	0,58 e/ Å ³
$\sigma_{\text{GaAs/óxido}}$	3,90 Å
$\sigma_{\text{óxido/cabeça}}$	3,00 Å
$\sigma_{\text{cabeça/corpo}}$	0 Å
$\sigma_{\text{corpo/cauda}}$	0 Å
$\sigma_{\text{cauda/cauda}}$	0,2 Å
$\sigma_{\text{cauda/ar}}$	1,00 Å
$\sigma_{\text{cabeça/ar}}$	1,70 Å
$T_{\text{camada de óxido}}^{\#}$	36,00 Å
$T_{\text{cabeça}}$	1,90 Å
T_{corpo}	21,15 Å
T_{cauda}	1,50 Å

Tabela A-1 – Valores que melhor ajustam os dados de refletividade de raios X para uma amostra com poucas bicamadas de OPA depositadas sobre um substrato de GaAs.

[#] Estes parâmetros não são variáveis. Eles saíram de uma medida de refletividade para uma amostra de GaAs limpo, ou seja, recoberto apenas por uma camada de óxido que naturalmente se deposita sobre ele.

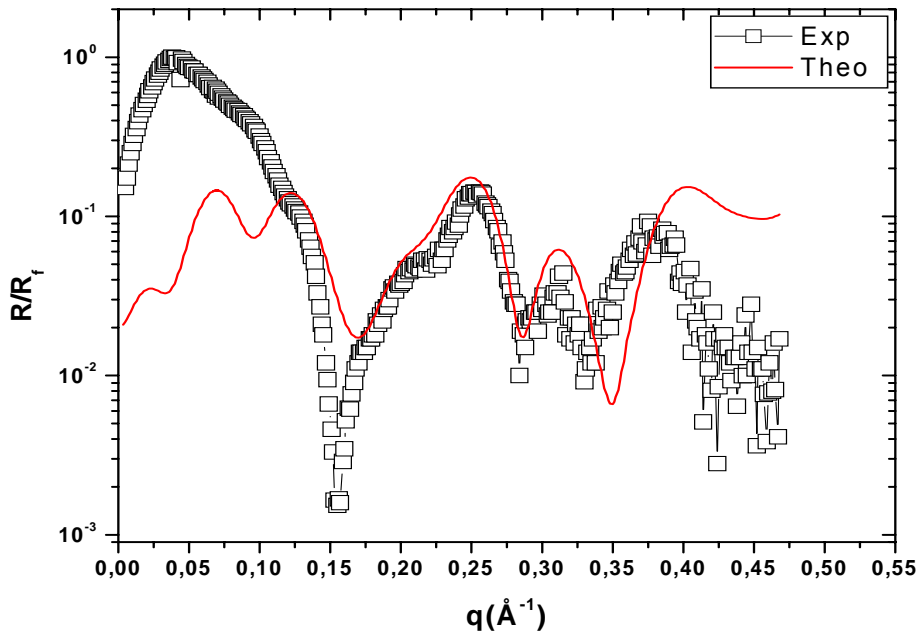


Figura A-1 – Dados de refletividade de raios X para uma amostra com duas bicamadas de OPA depositadas sobre GaAs, ajustados para um modelo onde as caudas das moléculas estão voltadas para fora.

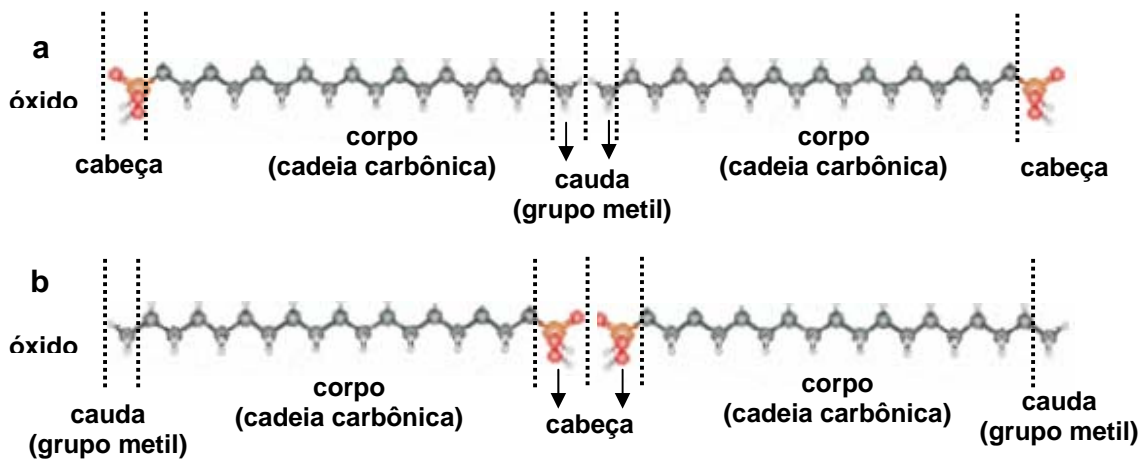


Figura A-2 – Modelos para a disposição das moléculas numa bicamada: **a)** cabeças voltadas para fora; **b)** caudas voltadas para fora.

Para o melhor ajuste dos dados de difração de raios X de uma amostra com milhares de bicamadas (apresentado na figura II-10), são usados os seguintes valores para os parâmetros (tabela A-2):

Parâmetro	Valor
D	51,1Å
φ	9° ou 47°
Z _{cabeça} *	31
Z _{CH2} *	8
Z _{CH3} *	9
cabeça/CH2**	3,0 Å
Y _{CH2/CH2} **	1,25 Å
Y _{CH2/CH3} **	0,9 Å
σ	0,3 Å
aj	1,5 Å

Tabela A-2 – Valores para os parâmetros que ajustam da melhor forma os dados de difração de raios X para uma amostra com milhares de bicamadas de OPA.

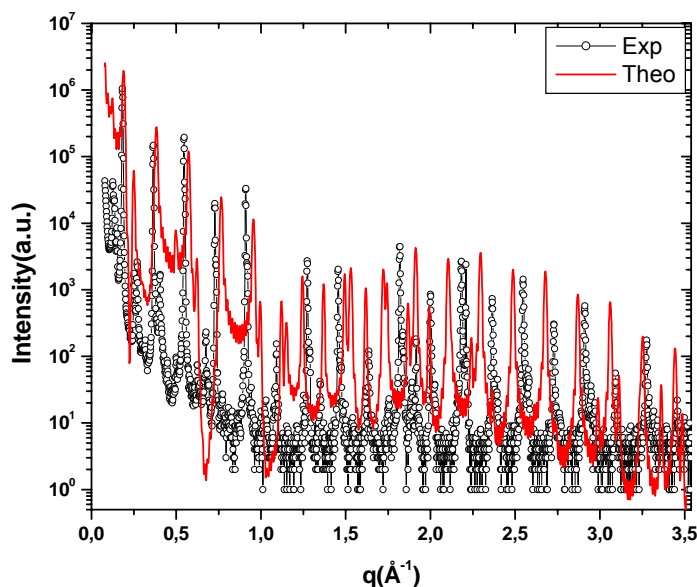


Figura A-3 – Exemplo de um ajuste “ruim” para os dados de difração de raios X de uma amostra onde existem milhares de bicamadas de OPA

* Parâmetro não ajustável

** Valores obtidos com o auxílio do programa Molecules 3D

Tentando-se , por exemplo, ajustar os pontos experimentais com uma curva cujo parâmetro φ seja 50° e σ seja 0,5, temos o que se apresenta na figura A-3: um ajuste muito ruim.