

**Estudo de Camadas
Mistas de Ácidos Fosfônicos**

Mariana de Castro Prado

10 de Julho de 2009

Estudo de Camadas Mistas de Ácidos Fosfônicos

Mariana de Castro Prado

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

10 de Julho de 2009

Para minha mãe, Cida.

Agradecimentos

Ao professor Bernardo R. A. Neves pela paciência e pela orientação nestes quatro anos e meio. Obrigada por todos os conhecimentos ensinados, pela disponibilidade e pelas discussões que sempre iluminaram novas possibilidades na pesquisa.

Aos meus pais e à minha família, por todo carinho e amor e por serem meus primeiros exemplos de vida, sempre.

Ao Rafael, por ter compartilhado comigo esses cinco anos de muito amor, carinho, compreensão e paciência. Obrigada pela força nos momentos mais difíceis e por todos os bons momentos que se tornaram melhores por estar ao seu lado.

Ao professor José Nelo, por ter me ensinado no segundo grau que a física é uma ciência maravilhosa.

Aos amigos que fiz no laboratório de Nanoscopia: Giselle, Elisângela, Bráulio, Ana Paula, Lino, Samuel, Guilherme, Mateus e Camilla. Obrigada pelo apoio no dia-a-dia e por tornarem o laboratório um lugar tão legal de trabalhar.

Aos amigos que fiz na faculdade, tanto no curso de medicina quanto no curso de física. Obrigada pelas horas de estudo juntos e por todos os bons momentos que vivemos nestes quase dez anos de UFMG.

Aos amigos feitos em outros cantos, que mesmo não estando presentes todos os dias, são muito importantes para mim.

Ao professor Nivaldo Speziali, pelo empréstimo da *glovebox* e ao professor Pedro Licínio Barbosa, pelas medidas de correlação de fótons.

Aos demais professores e funcionários do departamento de física, que tanto contribuíram para minha formação acadêmica.

À UFMG, CNPq, Fapemig, Institutos de Nanociências e Nanotecnologia/ MCT, pelo apoio financeiro a este trabalho.

Índice

Agradecimentos.....	ii
Abreviaturas.....	vi
Resumo.....	vii
Abstract.....	viii
Introdução.....	1
Referências da Introdução.....	4
Capítulo 1 - Camadas Auto-Construídas de Ácidos Fosfônicos e Microscopia de Varredura Por Sonda.....	6
1.1 - Camadas Auto-Construídas de Ácidos Fosfônicos.....	7
1.2 - Camadas Mistas.....	11
1.3 - Microscopia de Varredura por Sonda.....	12
1.3.1 – Modo Contato.....	16
1.3.2 - Modo Contato Intermitente.....	19
1.3.3 – Procedimentos Experimentais.....	25
1.4 – Conclusões do Capítulo 1.....	25
Referências do Capítulo 1.....	26
Capítulo 2 - Camadas Mistas de Ácidos Fosfônicos.....	28
2.1 – Um pouco mais sobre o Ácido Octilfosfônico.....	29
2.2 - As misturas de OPA e OcPA.....	31
2.3 – Evolução temporal.....	37
2.3.1 – Mistura 5:10.....	37
2.3.2 – OcPA.....	40

2.3.3 – Envelhecimento artificial.....	44
2.3.4 – Discussão sobre a evolução temporal.....	47
2.4 – Conclusões do Capítulo 2.....	50
Referências do Capítulo 2.....	53
Capítulo 3 - Testes Comparativos de Resistência Mecânica	
e Térmica.....	54
3.1 – Resistência Mecânica.....	55
3.2 – Estabilidade Térmica.....	62
3.3 – Conclusões do Capítulo 3.....	70
Referências do Capítulo 3.....	73
Conclusão e Perspectivas.....	74

Abreviaturas

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> – Microscopia de Força Atômica
HOPG	<i>Highly Ordered Pyrolytic Graphite</i> – Grafite Pirolítico Altamente Ordenado
MML	<i>Mixed Monolayer</i> – Monocamada Mista
OcPA	<i>Octylphosphonic Acid</i> – Ácido Octilfosfônico
OPA	<i>Octadecylphosphonic Acid</i> – Ácido Octadecilfosfônico
PCM	<i>Phase Contrast Microscopy</i> – Microscopia de Contraste de Fase
RMS	<i>Root Mean Square</i> – Raiz Quadrática Média
SAB	<i>Self-Assembled Bilayer</i> – Bicamada Auto-Construída
SAM	<i>Self-Assembled Monolayer</i> – Monocamada Auto-Construída
SPM	<i>Scanning Probe Microscopy</i> – Microscopia de Varredura por Sonda
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i> – Microscopia de Varredura por Tunelamento
THF	Tetrahidrofurano

Resumo

A microscopia de varredura por sonda foi usada para investigar monocamadas, bicamadas e outras estruturas auto-construídas de ácidos fosfônicos mistos. O ácido octadecilfosfônico (OPA – 18 carbonos da cadeia alquílica) foi misturado em solução com o ácido octilfosfônico (OcPA - 8 carbonos na cadeia alquílica) e as soluções mistas foram depositadas sobre substratos de mica. Partindo do OPA puro, até a proporção de 5 de OPA para 10 de OcPA, monocamadas foram formadas sem evidências de separação de fase no nível molecular. Foi verificado que moléculas de água têm um papel crucial na morfologia e na evolução temporal das soluções e amostras. O comportamento do OcPA é dominante para conteúdos altos de água (na solução ou na atmosfera), sendo que estruturas diferentes são formadas a partir de soluções hidratadas. Testes de resistência térmica e mecânica em amostras puras de OPA e OcPA e amostras mistas revelaram propriedades diferentes que podem ser correlacionadas à composição da amostra. Por exemplo, a diminuição da resistência mecânica e capacidade de recuperação após aplicação de pressão para camadas mistas, que também são menos espessas que a monocamada pura de OPA. Estas camadas também parecem perder material de forma irreversível durante processos de aquecimento.

Abstract

Mixed self-assembled monolayers, bilayers and other structures of mixed phosphonic acids were investigated using scanning probe microscopy. Octadecylphosphonic acid (OPA - 18 carbons on the alkyl chain) was mixed in solution with octylphosphonic acid (OcPA - 8 carbons on the alkyl chain) and deposited onto mica substrates. Starting with pure OPA and up to 5 OPA to 10 OcPA ratio, monolayers were formed with no evidence of phase separation. It was seen that water has a crucial role on the morphology of the self-assembled structures and time evolution of both solutions and samples. OcPA dominant behavior is observed for high water content (both on solution and atmosphere). Mechanical and thermal resistance tests were performed on mixed and pure OPA or OcPA samples and revealed different properties that can be correlated to sample composition. The mixed monolayers are more deformable and less thick than the pure OPA monolayer. They also seem to lose material during annealing processes.

Introdução

Os sistemas de camadas auto-construídas (*self-assembled*, auto-montadas) têm grande interesse tecnológico e científico^{1, 2}. O desenvolvimento de micro e nano-eletrônica torna imperativo o aprimoramento de lubrificantes, inibidores de corrosão e resistes de litografia e o desenvolvimento de placas eletrônicas flexíveis, todos exemplos de aplicação de camadas auto-montadas. No campo de pesquisa, as aplicações vão de modelos biológicos à modificação de propriedades adesivas de substrato, funcionalização, entre outras.

O desenvolvimento da microscopia de varredura por sonda (*scanning probe microscopy* – SPM) teve um impacto enorme na nanociência e nanotecnologia^{3, 4}. A técnica permitiu avanços no estudo dos sistemas auto-construídos pois a capacidade de resolução no eixo z permite medidas precisas de espessura de camadas, detecção de domínios diferentes além de estudos de atrito, resistência e outras propriedades mecânicas, térmicas e elétricas.

De grande interesse nesse campo são as monocamadas auto-construídas (*self-assembled monolayers* – SAMs) e bicamadas auto-construídas (*self-assembled bilayers* – SABs), camadas de uma ou duas moléculas de espessura, respectivamente. Os principais sistemas formadores de SAMs estudados são alcanotíóis em ouro e organosilanos em uma variedade de substratos hidroxilados^{1, 2}. As SABs mais importantes são aquelas feitas de moléculas semelhantes às presentes em membranas celulares, os ácidos graxos, como a fosfatidilcolina².

Com o aumento da necessidade de funcionalização e especificidade química dos substratos, desenvolveu-se o campo das monocamadas mistas (*mixed monolayers* – MMLs). Estes sistemas possuem dois ou mais tipos de moléculas na monocamada. Desta forma, deposição de caudas com diferentes grupos funcionais, moléculas de tamanhos diferentes e com cadeias laterais diferentes aumenta a versatilidade da técnica. Neste tipo de estudo, é importante a verificação da homogeneidade da camada obtida, presença de separação de fase (no nível microscópico e no nível molecular) e defeitos. Novamente, as técnicas de SPM podem trazer informações valiosas sobre estes sistemas.

Seguindo os estudos feitos para monocamadas puras, a pesquisa de MMLs se concentrou em tióis⁵⁻⁸ e silanos⁹. Como modelos biológicos, as MMLs são muito importantes já que as membranas celulares são compostas por diferentes tipos de moléculas, incluindo gorduras e proteínas, puras ou funcionalizadas. A composição da membrana se reflete em suas propriedades de fluidez, transporte e resistência, sendo de fundamental importância para manter as funções da célula e do tecido.

De forma geral, a literatura mostra que MMLs de moléculas que diferem apenas no comprimento da cadeia alquílica tendem a exibir pequenos agrupamentos de um tipo de molécula (separação de fase em nível molecular) se a diferença no número de carbonos for de 4 a 8 carbonos e se não houver cuidado especial antes da deposição da camada, como aquecimento da solução^{6, 10}. Esses pequenos domínios, via de regra, têm altura diferente do resto da monocamada e podem ser detectados por SPM através de imagens de topografia da amostra, desde que a análise seja cuidadosa, já que a diferença de altura é de poucos angstroms e os domínios têm alguns nanômetros de diâmetro. Estudos de nanotribologia também são úteis, uma vez que a presença de separação de fase muda o atrito entre uma sonda de SPM e a amostra⁶. Estes estudos também são úteis para investigação de possíveis aplicações como lubrificantes¹¹.

Neste cenário, as SAMs e SABs de ácidos fosfônicos receberam menos atenção, embora muito já seja conhecido sobre elas¹²⁻²¹. As moléculas desta família possuem um grupamento fosfônico e uma cauda, geralmente uma cadeia alquílica linear. O tipo de estrutura formado vai depender da cadeia da molécula e do substrato. Moléculas com cadeias longas, como o ácido octadecilfosfônico (*octadecylphosphonic acid* – OPA), que possui 18 carbonos, formam SAMs e SABs, em mica, grafite, GaAs e óxidos metálicos. Moléculas menores, como o ácido octilfosfônico (*octylphosphonic acid* – OcPA) tendem a formar apenas SABs e empilhamentos de multicamadas, tendência esta vista em sistemas auto-construídos de outras moléculas anfifílicas.

O substrato é de importância crucial no processo de deposição de estruturas auto-construídas de ácidos fosfônicos. Substratos polares, principalmente aqueles capazes de formar ligações de hidrogênio com o grupamento fosfônico das moléculas, favorecem a formação de camadas “verticais”, nas quais as cadeias alquílicas ficam perpendiculares (ou

formando algum ângulo com a normal) ao substrato. Substratos apolares não interagem bem com a cabeça polar e as moléculas tendem a se organizar “deitadas” na superfície, de modo que as cadeias apolares interagem com o substrato via força de van der Waals. A mica (polar) e o HOPG (apolar - *Highly Ordered Pyrolytic Graphite*) são bastante representativos dos dois tipos de substratos.

Por outro lado, nenhum estudo foi feito sobre camadas mistas de ácidos fosfônicos. Este trabalho tem como objetivo investigar as estruturas auto-organizadas formadas pela mistura do OPA e do OcPA, usando a técnica de microscopia de força atômica (*atomic force microscopy* – AFM). No primeiro capítulo, as técnicas de produção e caracterização das amostras serão descritas. O segundo aborda as estruturas formadas por várias proporções diferentes de misturas. Será visto que o sistema de ácidos fosfônicos difere de outros sistemas semelhantes, pois não exibe separação de fase no nível molecular para várias proporções diferentes de OPA e OcPA, mesmo sendo a diferença de número de carbonos na cadeia alquílica destas moléculas igual a 10 carbonos. Comportamentos interessantes foram observados, como a modificação espontânea de camadas depositadas no substrato com o passar do tempo. Os mecanismos que levam as essas modificações foram estudados e esclareceu-se a influencia de alguns fatores importantes. Por fim, no último capítulo são mostrados os resultados de testes comparativos de resistência térmica e mecânica para estruturas mistas e puras de OPA e OcPA. Evidências que suportam os modelos propostos também foram vistas nestes testes.

Referências

1. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*. Second ed.; Academic Press: San Diego, 1997.
2. Ulman, A., *Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. Academic Press: San Diego, 1991.
3. Bhushan, B.; Fuchs, H.; Hosaka, S., *Applied scanning probe methods*. Springer - Verlag: Berlin, 2004.
4. Magonov, S. N.; Whangbo, M.-H., *Surface analysis with STM and AFM*. VCH Publishers: New York, 1996.
5. Li, L. Y.; Chen, S. F.; Jiang, S. Y., *Langmuir* **2003**, *19* (8), 3266-3271.
6. Zuo, L.; Xiong, Y.; Xie, X. C.; Xiao, X. D., *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (48), 22971-22975.
7. Carot, M. L.; Macagno, V. A.; Paredes-Olivera, P.; Patrito, E. M., *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (11), 4294-4304.
8. Chen, S. F.; Li, L. Y.; Boozer, C. L.; Jiang, S. Y., *Langmuir* **2000**, *16* (24), 9287-9293.
9. Kitaev, V.; Seo, M.; McGovern, M. E.; Huang, Y.; Kumacheva, E., *Langmuir* **2001**, *17* (14), 4274-4281.
10. Bain, C. D.; Evall, J.; Whitesides, G. M., *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111* (18), 7155-7164.
11. Liu, H. W.; Bhushan, B., *Ultramicroscopy* **2003**, *97*, 321-340.
12. Loppacher, C.; Zerweck, U.; Koehler, D.; Rodenstein, M.; Jaehne, E.; Luther, R.; Adler, H. J.; Eng, L. M., *Nanotechnolog* **2007**, *18*.
13. Neves, B. R. A.; Salmon, M. E.; Russell, P. E.; Troughton, E. B., *Langmuir* **2001**, *17* (26), 8193-8198.
14. Neves, B. R. A.; Salmon, M. E.; Russell, P. E.; Troughton, E. B., *Langmuir* **2000**, *16* (6), 2409-2412.
15. Fontes, G. N.; Neves, B. R. A., *Langmuir* **2005**, *21* (24), 11113-11118.
16. Fontes, G. N.; Moreira, R. L.; Neves, B. R. A., *Nanotechnology* **2004**, *15* (5), 682-686.
17. Fontes, G. N.; Malachias, A.; Magalhaes-Paniago, R.; Neves, B. R. A., *Langmuir* **2003**, *19* (8), 3345-3349.
18. Nie, H. Y.; Walzak, M. J.; McIntyre, N. S., *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (42), 21101-21108.

19.Hauffman, T.; Blajiev, O.; Snauwaert, J.; van Haesendonck, C.; Hubin, A.; Terryn, H., *Langmuir* **2008**, *24* (23), 13450-13456.

20.Ito, T.; Forman, S. M.; Cao, C.; Li, F.; Eddy, C. R.; Mastro, M. A.; Holm, R. T.; Henry, R. L.; Hohn, K. L.; Edgar, J. H., *Langmuir* **2008**, *24* (13), 6630-6635.

21.Neves, B. R. A.; Salmon, M. E.; Troughton, E. B.; Russell, P. E., *Nanotechnology* **2001**, *12*, 285-289.

Capítulo 1

Camadas Auto-Construídas de Ácidos Fosfônicos e Microscopia de Varredura Por Sonda

Este capítulo discute brevemente as estruturas auto-construídas de ácidos fosfônicos e as motivações deste trabalho. A técnica usada para caracterização das amostras, a microscopia de varredura por sonda, é apresentada em seguida. Em particular, a microscopia de força atômica é discutida mais detalhadamente, uma vez que ela foi a principal ferramenta utilizada para medidas de topografia e testes de resistência mecânica.

1.1 - Camadas Auto-Construídas de Ácidos Fosfônicos

As estruturas auto-construídas de ácidos fosfônicos foram objeto de estudo nas últimas décadas, embora em menor quantidade do que outros sistemas semelhantes, como tióis e silanos. Sabe-se que esses ácidos formam diferentes tipos de estruturas em uma grande variedade de substratos. O número de carbonos na cadeia alquílica, características do substrato e método de deposição determinam o tipo de estrutura obtida¹⁻⁸.

Neste trabalho, dois ácidos fosfônicos foram estudados: o ácido octadecilfosfônico (*octadecylphosphonic acid* – OPA, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{H}_2\text{PO}_3$) e o ácido octilfosfônico (*octylphosphonic acid* – OcPA, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{H}_2\text{PO}_3$). O OPA é uma molécula linear de 2,5 nm de comprimento, assim como o OcPA, que tem 1,3 nm de comprimento. Suas estruturas podem ser vistas na figura 1.1.

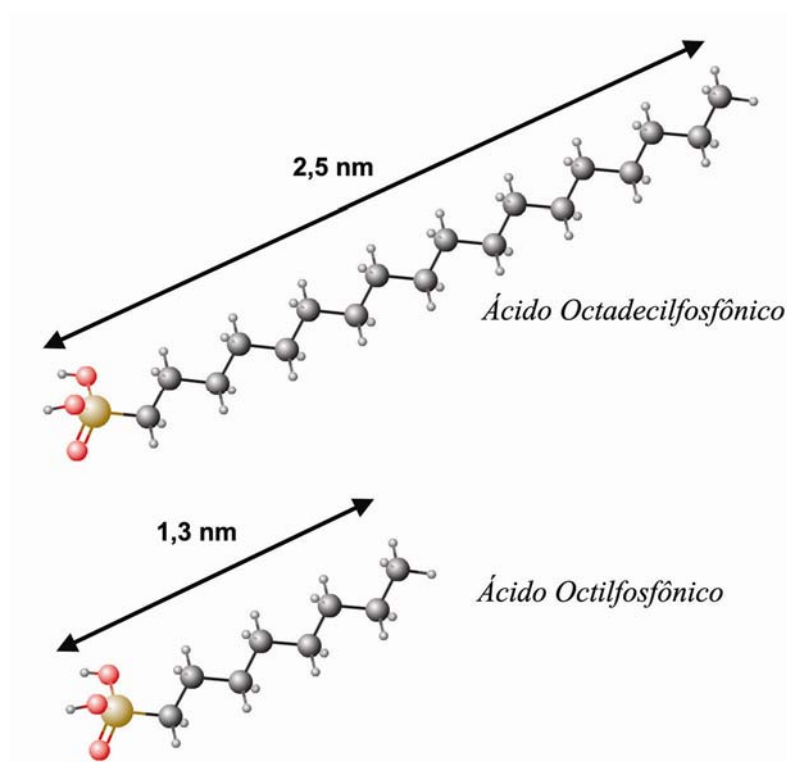


Figura 1.1 – Ácidos fosfônicos. Os átomos de oxigênio aparecem em vermelho, os de fósforo em amarelo, os de carbono em cinza escuro e os de hidrogênio em cinza claro. O OPA tem 18 carbonos e o OcPA tem 8.

O OPA foi estudado anteriormente em diversos substratos como mica, GaAs, grafite, SiO_x e óxido de alumínio. Foi mostrado que ele forma monocamadas auto-construídas (*self-*

assembled monolayers – SAMs) e bicamadas auto-construídas (*self-assembled bilayers* – SABs). Em substratos polares, as cabeças fosfônicas interagem com a superfície e ancoram as moléculas e suas cadeias alquílicas interagem entre si estabilizando a camada. Particularmente, foi mostrado que o OPA pode formar três ligações de hidrogênio com os radicais SiO_3^- da mica¹, substrato utilizado neste estudo. Imagens de microscopia de força atômica (*atomic force microscopy* – AFM) com resolução molecular de monocamadas de OPA preparadas por métodos diferentes mostraram que as moléculas têm um arranjo cristalino em geometria hexagonal com espaçamento intermolecular de 0,5 nm, o que sugere que há uma reconstrução 1x1 da mica durante a formação da monocamada². As cadeias alquílicas interagem entre si via força de van der Waals, estabilizando a camada. Como estão na configuração *all-trans*, as cadeias se organizam “encaixando” suas cadeias *zig-zag*⁹. A figura 1.2 mostra uma imagem típica de AFM de uma monocamada de OPA em mica.

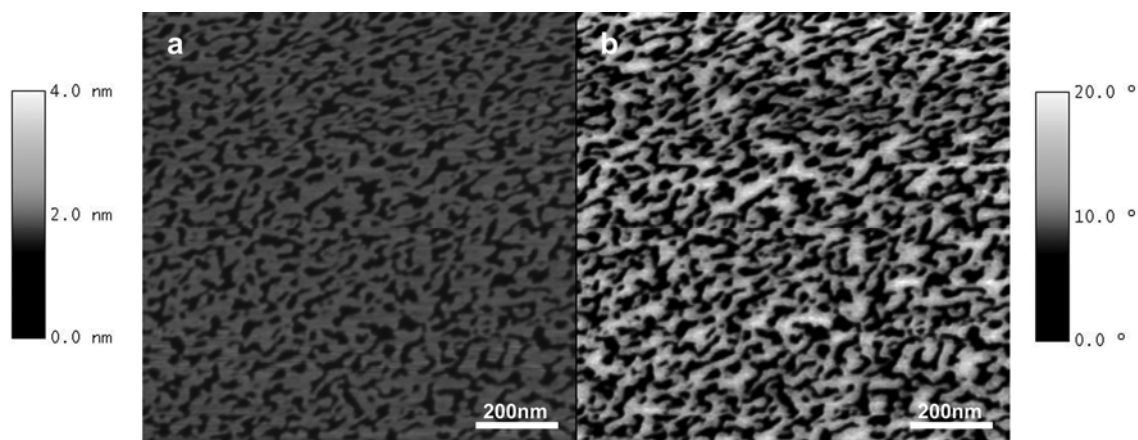


Figura 1.2 – Imagem de AFM de uma amostra típica de OPA. **a** – Imagem de topografia. As porções mais escuras são o substrato não coberto (mica) e a parte mais clara é a monocamada. Escala em z : 4nm. **b** – imagem de contraste de fase adquirida simultaneamente a de topografia. O substrato aparece mais escuro e a monocamada aparece clara. Escala em z : 20°. Neste caso, as barras de escala em z foram apresentadas para facilitar a interpretação. Nas demais imagens, só será dado o valor da escala, que vai sempre do preto (zero) para o branco (valor dado).

Já para o OcPA, apenas SABs e empilhamentos de multicamadas foram reportados. Seu grupamento fosfônico interage da mesma forma que o do OPA com a mica, mas a cadeia alquílica é menor. Muitas vezes as amostras são bastante heterogêneas, apresentando

desde regiões com bicamadas de vários micrometros de extensão até regiões com pequenos aglomerados ou sem estruturas organizadas. A figura 1.3 mostra uma imagem de AFM de um empilhamento de bicamadas de OcPA em mica.

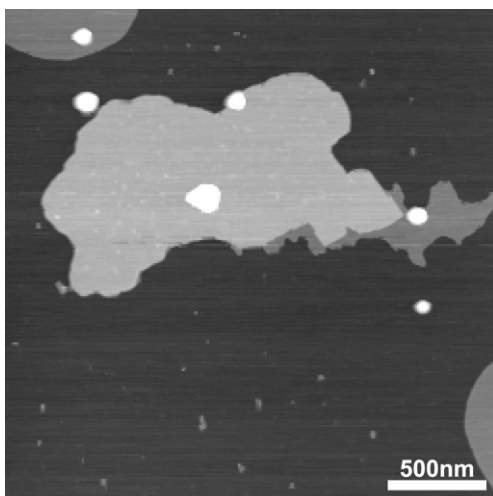


Figura 1.3 – Imagem de AFM de bicamadas de OcPA em mica. É possível ver o substrato descoberto (parte mais escura). No centro, uma estrutura formada pelo empilhamento de duas bicamadas. Escala em z: 12nm.

Na figura 1.4, é possível ver um modelo esquemático para as monocamadas de OPA e bicamadas de OcPA em mica. A altura indicada na figura é a altura típica medida por AFM, conforme relatado nos trabalhos citados anteriormente e confirmado neste.

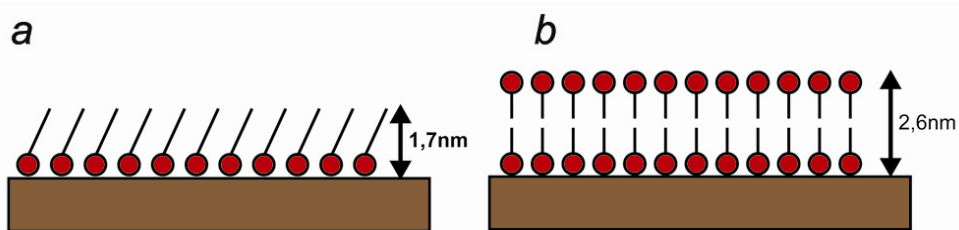


Figura 1.4 – Esquemas de mono e bicamadas: **a** – monocamada de OPA. A cadeia alquílica forma um ângulo de 47° com a normal do substrato. **b** – bicamada de OcPA.

Vários modos de preparação de amostra podem ser empregados. Neste trabalho, as moléculas foram depositadas na mica a partir de soluções feitas em tetrahydrofurano (THF) ou etanol. As amostras foram preparadas de duas maneiras: por imersão do substrato na solução ou por gotejamento desta no substrato (*spread coating*). O método de imersão permite controlar a cobertura do filme ao variar o tempo de imersão. O método de

gotejamento é rápido e reprodutível e produz amostra de OPA com monocamadas incompletas, como a vista na figura 1.2. Esse último foi empregado para a preparação da maior parte das amostras devido a sua praticidade e confiabilidade. Ele está ilustrado na figura 1.5.

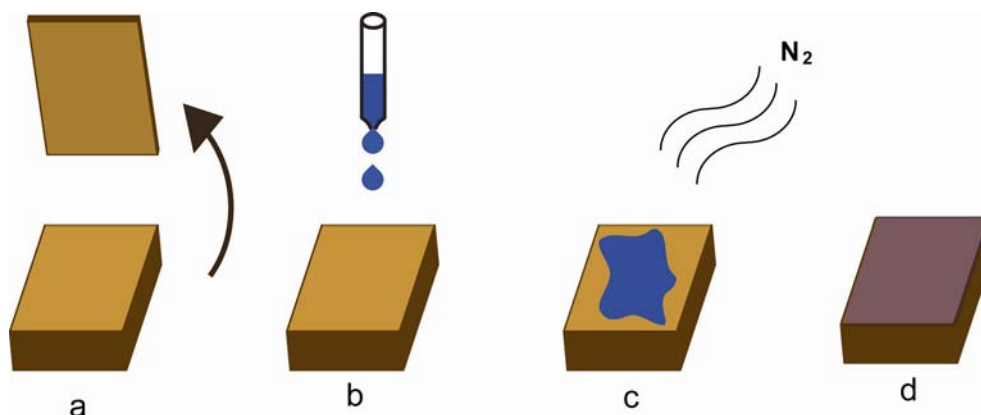


Figura 1.5 – Preparação de amostra por gotejamento no substrato: **a** – a mica é clivada, **b** – 50 μ L da solução são colocados na superfície e aguarda-se o tempo de deposição (5 a 40 segundos). **c** – o solvente é evaporado com um jato de N₂. **d** – o filme formou-se sobre a superfície da mica.

O método de gotejamento produz monocamadas ou bicamadas de OPA quando utilizada solução etanólica, dependendo do tempo esperado até a evaporação do solvente (tempo de deposição). Quando o solvente é THF, dificilmente são vistas SABs, mesmo para tempos de deposição pequenos. Aqui este tempo foi sempre maior que 10 segundos, o que garante a formação de SAMs. A concentração utilizada foi 2,4 mM.

Camadas que cobrem completamente o substrato podem ser produzidas apenas usando o método de imersão. Porém, camadas incompletas, como as produzidas pelo método do gotejamento, são úteis para determinação da espessura das estruturas auto-construídas. E a referência do substrato facilita a interpretação das imagens de microscopia de contraste de fase. Desta forma, embora para determinadas aplicações seja desejável a cobertura completa do substrato, neste trabalho este fator não foi determinante para o método de escolha de deposição, dando-se preferência ao método do gotejamento,

Por motivos que ficarão claros nos próximos capítulos, é necessário grande cuidado na preparação das soluções. Inicialmente, os ácidos fosfônicos em pó eram manipulados apenas em ambiente de sala limpa para produzir as soluções. Mais tarde, foi usada uma *glove box* com atmosfera de nitrogênio e 0% de umidade relativa do ar para o preparo de soluções. As amostras foram preparadas em atmosfera normal.

1.2 - Camadas Mistadas

Conforme dito na introdução, as monocamadas mistas (*mixed monolayers* – MMLs) permitem um controle maior das características do substrato com elas funcionalizado. Os estudos experimentais e teóricos existentes sobre tióis em ouro e silanos em vários substratos mostraram que monocamadas mistas de moléculas com cadeias alquílicas de 10 carbonos de diferença (assim como o OPA e o OcPA) exibem separação dos componentes na SAM obtida, se não houver uma preparação específica, como deposição a partir de soluções aquecidas^{10, 11}.

Tendo em vista a grande diferença de estruturas auto-organizadas formadas pelo OPA e o OcPA e a ausência de estudos na literatura sobre estruturas auto-organizadas de mais de um ácido fosfônico, decidiu-se testar misturas de diferentes proporções de OPA e OcPA. As amostras foram preparadas pelo método de gotejamento a partir de soluções mistas. As soluções, por sua vez, foram preparadas misturando-se soluções dos ácidos fosfônicos puros em THF, a 2,4 mM. As proporções escolhidas foram 10:1 (10 partes de OPA para 1 de OcPA), 10:3, 10:5, 10:7, 10:10, 7:10, 5:10, 3:10, 1:10 (1 parte de OPA para 10 de OcPA).

Também é relatado na literatura diferença nas propriedades mecânicas das MMLs comparadas com SAMs puras^{10, 12}. Em parte, estas diferenças se devem à formação de domínios de um tipo só de molécula (separação de fase). Sendo assim, é interessante fazer testes comparativos de resistência mecânica e térmica, o que foi feito neste trabalho para as monocamadas mistas de OPA e OcPA. Muito pode ser feito com o microscópio de varredura por sonda além de imagens topográficas. Neste estudo ele foi usado para caracterizar e modificar as amostras, sendo de grande importância para os testes

comparativos também. Dessa forma, a seção seguinte discute as técnicas usadas para caracterizar e testar as amostras.

1.3 - Microscopia de Varredura por Sonda¹³⁻¹⁵

Reunidas sob o nome microscopia de varredura por sonda (*scanning probe microscopy* – SPM) encontram-se várias técnicas de caracterização e modificação de superfícies. As imagens de AFM e STM (microscopia de varredura por tunelamento – *scanning tunneling microscopy*) popularizaram a técnica como potente ferramenta na obtenção de informação topográfica de superfícies, incluindo resolução atômica no espaço real.

O princípio básico de funcionamento de todas as técnicas de SPM é o monitoramento da interação entre uma sonda e a amostra. O tipo de interação medida determina o modo de operação do microscópio. Para todas as técnicas, o equipamento é semelhante. Um modelo esquemático é apresentado na figura 1.6. A amostra (a) é varrida pela sonda (b), sendo que em alguns equipamentos o *scanner* movimenta a amostra, em outros a sonda. No equipamento usado nesse trabalho, a sonda é montada sobre um *scanner* piezoelétrico (d) que a movimenta nas três direções. Um detector (c) mede a interação sonda-amostra de interesse. O sinal obtido é usado pelo controlador (e) para o *feedback* da varredura e transformado em imagem, exibida no computador (f), que ainda serve de interface entre usuário e controlador.

No modo STM, a corrente de tunelamento entre a sonda e a amostra, mantidas muito próximas, é medida por um amperímetro (detector c). Nos modos de AFM, a força entre sonda e amostra é medida (ou o gradiente desta força). O caráter desta força depende de como a sonda e amostra são postas para interagir. Em todos os modos, quanto mais localizada for a interação medida, maior será a resolução da técnica. Uma das grandes vantagens da SPM é justamente que ao usar-se sondas de diâmetro pequeno (menor que 100 nm), torna-se possível minimizar a interação até um único átomo, possibilitando imagens de altíssima resolução.

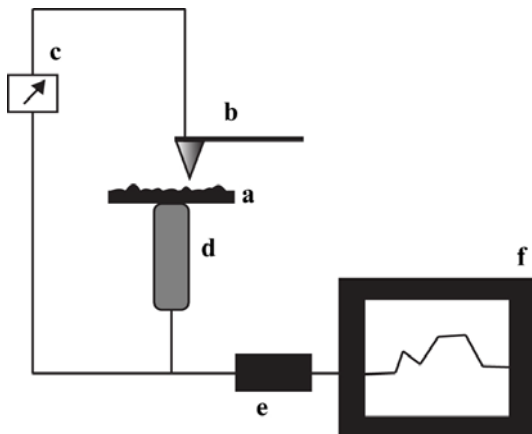


Figura 1.6 – Modelo esquemático do microscópio de varredura por sonda. A amostra (a) é varrida pela sonda (b). Um detector (c) mede a interação sonda amostra. Ou a amostra ou a sonda é movimentada nas três direções por um scanner piezoelétrico (d). Uma estação controladora é responsável pelo feedback (e). Um computador permite o usuário controlar os parâmetros e receber os dados (f).

Deve-se ter em mente também que todas as técnicas da família SPM são de superfície, uma vez que a sonda faz contato físico apenas com a camada mais superficial de átomos e pode experimentar forças (elétricas, magnéticas) provenientes de uma fina camada. Além disso, o microscópio permite modificação da amostra. Desde a manipulação de um único átomo até litografia mecânica ou por oxidação são possíveis.

Embora a família SPM seja grande, nesse trabalho só foi necessário usar a AFM. Esta técnica pode ser dividida em modos, caracterizados pela presença ou ausência de contato físico entre sonda e amostra. O gráfico da figura 1.7 ilustra a força de interação entre uma ponta e a amostra, em função da distância de separação entre elas.

Para valores grandes de separação sonda-amostra, não há nenhuma força entre elas. À medida que ocorre a aproximação, forças atrativas de longo alcance (principalmente van der Waals) começam a aparecer. A força atinge um máximo e decai, até se tornar repulsiva. Isso se dá por causa da repulsão das nuvens eletrônicas dos átomos mais extremos da sonda e da amostra.

O modo AFM contato é feito com sonda e amostra em contato, na região repulsiva da curva de força da figura 1.7. O contato é bastante localizado, permitindo resolução atômica. Por outro lado, as forças normais e laterais envolvidas no movimento entre sonda e amostra podem danificar uma ou as duas, principalmente na varredura de amostras macias.

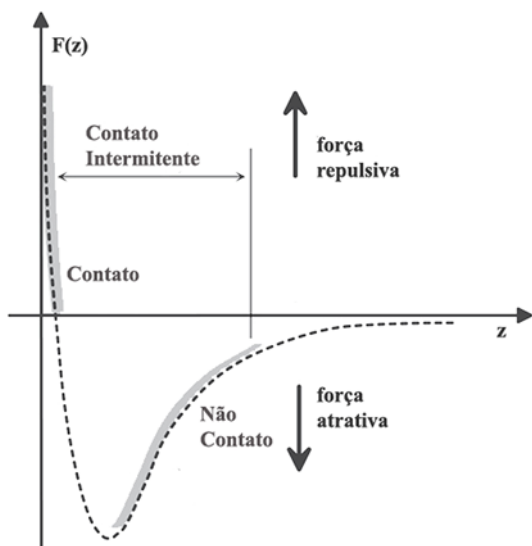


Figura 1.7 – Força em função da separação entre sonda e amostra, derivada a partir de um potencial tipo Lennard-Jones. Adaptada da referência [15].

No outro extremo, encontra-se o modo não-contato, no qual a sonda prova apenas a região atrativa de força, não entrando em contato físico com a amostra. Esse modo tem a vantagem de não danificar a sonda, mas tipicamente fornece resolução mais baixa e é pouco utilizado, comparado aos outros.

Na tentativa de reunir as vantagens dos modos contato e não contato, foi criado o modo contato intermitente (ou *tapping*). Nesse caso, a sonda é posta para oscilar sobre a amostra numa frequência igual ou próxima à sua frequência natural de ressonância. Ao ser aproximada da amostra, a sonda passa pelo regime repulsivo e pelo atrativo em partes do ciclo de oscilação, tocando periodicamente a superfície. Como não há forças laterais, o dano é minimizado, preservando a interação localizada capaz de fornecer imagens de alta resolução.

Antes de discutir os modos mais detalhadamente, é necessário compreender aspectos básicos comuns a todas as técnicas de AFM. Medir diretamente a força de interação entre sonda e amostra é tarefa complicada.

Por outro lado, fazendo uso da lei de Hooke, pode-se relacionar força a deslocamento, muito mais fácil de ser medido:

$$F = k\Delta x. \tag{1 - 1}$$

A mola, na AFM, é provida pela alavanca no qual a sonda está colocada. Essa alavanca pode ser deformada verticalmente (e lateralmente) e a constante de mola é associada a esta deformação. O método mais utilizado para medir a deflexão da sonda consiste em incidir um laser sobre a alavanca, que reflete a luz para um fotodetector (com a ajuda de um espelho, se necessário). Esse fotodetector é dividido em 4 quadrantes e a diferença de intensidade luminosa que chega a cada quadrante é relacionada com a posição da sonda, como ilustrado esquematicamente na figura 1.8. No modo contato intermitente, a sonda oscila causando oscilação do laser no fotodetector e o parâmetro de interesse é o RMS da amplitude de oscilação.

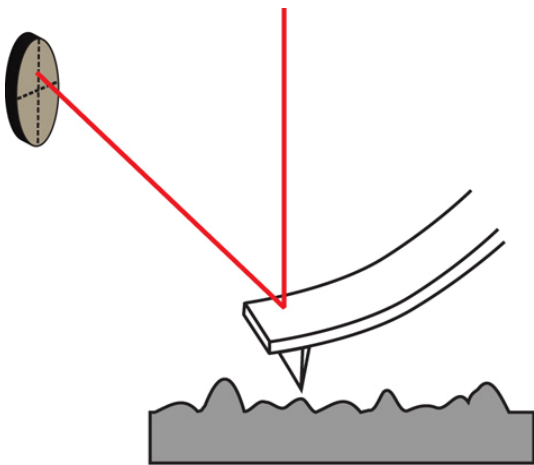


Figura 1.8 – Modelo esquemático do laser incidindo na alavanca e refletindo no fotodetector.

As sondas usadas para medidas no modo contato geralmente têm uma constante de mola baixa ($1 - 0.01$ N/m) de modo que a força exercida não seja muito grande e que as pequenas forças entre átomos da sonda e da amostra provoquem uma deflexão facilmente detectada. Já as sondas usadas no modo contato intermitente são mais duras (variando em torno de 10 N/m a centenas de N/m). Elas precisam vencer a camada de contaminação que se forma sobre amostra e sonda (em medidas feitas em atmosfera normal), responsável por forças capilares que tendem a “prender” a sonda na amostra.

1.3.1 – Modo Contato

Modo mais simples de AFM, consiste em manter a força F_z entre sonda e amostra constante durante a varredura, de modo que a ponta acompanhe a topografia da superfície, traçando um perfil, linha a linha, que é montado como imagem. Manter a força sonda-amostra constante significa manter a deflexão da sonda constante, mantendo a leitura do fotodetector igual durante a varredura. Desta forma, o sistema de *feedback* varia a posição da amostra, subindo-a caso a força diminua e abaixando-a caso a força aumente durante a varredura lateral. Os deslocamentos do *scanner* na direção z necessários para manter a força constante são equivalentes ao perfil topográfico da superfície varrida.

Durante a varredura, além de deflexões em z , a sonda experimenta forças laterais que causam a torção da alavanca. Essas forças podem danificar a amostra, conforme dito anteriormente, mas podem acrescentar informação sobre o atrito entre sonda e amostra. Essas informações são bastante úteis no estudo de superfícies que não apresentam grande variação de topografia, mas apresentam variação na composição, por exemplo. Além disso, a medida do atrito é importante no estudo dos lubrificantes, principalmente para dispositivos de micro e nano-eletrônica. No caso das MMLs, as informações sobre atrito são importantes para identificar possíveis domínios formados por apenas um tipo de molécula, refletindo estabilidade e ordenamento das camadas, além de outros fatores.

É importante observar que as deflexões em z associadas à topografia refletem-se em diferenças de intensidade luminosa atingindo as metades superior e inferior do fotodetector. As forças laterais, por sua vez, implicam em diferenças entre as metades direita e esquerda. Por isso o fotodetector é dividido em quatro quadrantes. É possível monitorar dois (ou mais) sinais ao mesmo tempo durante a varredura. No modo contato, o sinal de topografia é usado no *feedback* de controle do *scanner* e na obtenção da imagem topográfica. Simultaneamente, o canal de atrito (ou força lateral) é convertido em imagem, sem influenciar o processo de varredura.

Um aspecto importante que ainda não foi ressaltado é como medir a força entre sonda e amostra. A leitura do fotodetector é dada em amperes ou volts, dependendo do

equipamento. Essa leitura pode ser convertida em deslocamento (nanômetros) com o uso de uma curva de força. Esta curva é feita aproximando e retraindo a sonda, gravando a deflexão da alavanca em função do deslocamento em z do *scanner*. Um exemplo está exibido na figura 1.9.

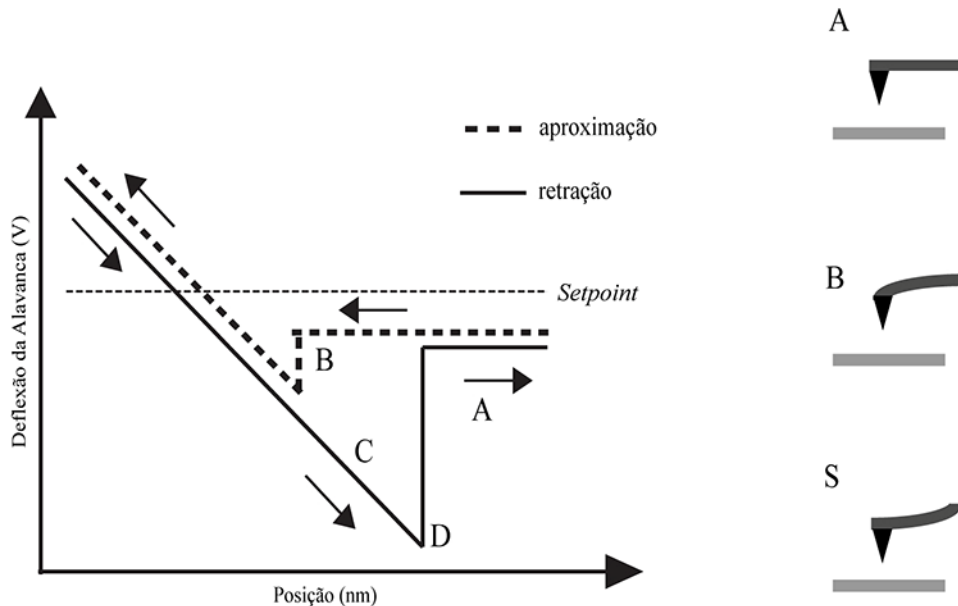


Figura 1.9 – Curva de força feita aproximando e retraindo a sonda da amostra. A curva pontilhada se refere a aproximação. Na região A a sonda está no ar livre e não sofre deflexão alguma. Ao se diminuir a distância sonda-amostra, no ponto B subitamente se estabelece o contato. A partir daí a sonda é defletida a medida que vai sendo apertada na amostra. A curva sólida representa a retração da sonda. O contato não é rompido no mesmo ponto que é estabelecido pois a sonda fica “presa” pelo menisco d’água que se forma entre ela e a amostra. O contato é desfeito no ponto D. A direita, a parte A ilustra a posição da sonda no ponto A da curva tanto na retração quanto na aproximação. A parte B indica a posição e deflexão da sonda quando no ponto B da aproximação. A parte S representa a sonda quando na linha tracejada (setpoint), tanto na aproximação quanto na retração. A parte B também pode representar a sonda no ponto D da retração, imediatamente antes de se soltar o do menisco da camada de contaminação. Adaptada da referência [15].

Quando a sonda é trazida de longe da amostra para perto, a movimentação do scanner não produz variação na deflexão porque não há força agindo na sonda a essa distância (região A da curva pontilhada). No ponto B da curva pontilhada, a sonda subitamente entra em contato com a amostra, devido às forças atrativas sonda-amostra. A partir deste ponto, a sonda se deflete à medida que é apertada contra a amostra (região de força repulsiva sonda-amostra). Na retração, a sonda demora mais para desfazer o contato com a amostra devido à formação de um menisco de água, proveniente da camada de contaminação (parte c do

traço sólido). Ou seja, ela experimenta forças resultantes repulsivas até o ponto em que o contato físico deveria ser quebrado. Daí passa a experimentar forças atrativas que mantêm a sonda presa a amostra. No ponto D, a força elástica da sonda (deflexão multiplicada pela constante de mola) supera as forças atrativas e o contato é rompido abruptamente. Idealmente, a conversão entre leitura do fotodetector (volts, por exemplo) e deslocamento é feita usando a parte da curva onde a sonda está em contato com a amostra, no regime repulsivo (retração ou aproximação). Nesta região, o deslocamento corresponde à deflexão (se a deformação da sonda e da amostra for desprezível).

A deflexão escolhida para ser mantida constante pelo *feedback* é chamada *setpoint* (na verdade, o parâmetro escolhido pelo usuário em cada modo é o *setpoint* do modo em questão). Na figura 1.9 o *setpoint* é uma linha tracejada, correspondendo a algum valor na região do contato sonda-amostra no qual a força é repulsiva.

Sabendo-se a constante de mola da sonda e o fator de conversão para o deslocamento, é possível calcular a força real entre a sonda e a amostra para uma dada deflexão. Ou seja, é possível saber a força durante a varredura e fazer modificações na superfície com a ponta (como riscos) sabendo-se a força aplicada. Para tal, na expressão (1 – 1), é necessário expressar o deslocamento Δx em termos da deflexão (d) medida em volts pelo fotodetector multiplicada por uma constante (s) chamada sensibilidade, que depende do alinhamento do laser e acoplamento da sonda ao *tip holder*. Essa constante converte a leitura do fotodetector de volts para nanômetros:

$$F_S = k \cdot d \cdot s \quad (1 - 2)$$

Esta é a expressão para força repulsiva para um dado *setpoint* (deflexão). Ainda é necessário somar a força atrativa devido aos fenômenos de capilaridade entre sonda e amostra. Esse termo é difícil de ser modelado, mas pode ser facilmente medido. Com o auxílio de uma curva de força (como a da figura 1.9) é possível determinar s (inverso da inclinação do trecho da curva a partir do ponto B) e a força de adesão, representada pela diferença do ponto de contato da curva de aproximação da sonda do ponto de perda de contato da retração (igual à diferença de entre os pontos D e A, multiplicada por s).

Finalmente, a força total é:

$$F_T = F_S + F_A \quad (1 - 3)$$

1.3.2 - Modo Contato Intermitente

Neste modo, a sonda oscila próxima à superfície durante o processo de varredura. A equação de movimento para a sonda é a de um oscilador harmônico amortecido forçado:

$$m \frac{d^2z}{dt^2} + \alpha \frac{dz}{dt} + kz + F(z) = F_0 \cos(\omega t), \quad (1 - 4)$$

Na qual m é a massa da alavanca (e sonda), α é a constante de amortecimento viscoso, k é a constante elástica da alavanca, $F(z)$ é a força de interação sonda amostra, ω é a frequência de oscilação e F_0 é a força de excitação da oscilação, fornecida por um oscilador piezoelétrico acoplado à base da alavanca (ver figura 1.10).

Durante um ciclo de oscilação, $F(z)$ varia conforme a sonda passa por regiões onde as forças sonda-amostra são repulsivas, atrativas ou nulas. Sendo assim, neste modo a força de interação sonda-amostra não pode ser medida. O parâmetro medido pelo fotodetector é o RMS da amplitude de oscilação, diretamente relacionado com a energia. A amplitude de oscilação ao ar livre é maior do que a amplitude quando a sonda toca a amostra na parte mais baixa da oscilação. O *setpoint* definido pelo usuário é a amplitude de oscilação durante a varredura (sempre menor que a amplitude livre). Quanto menor este *setpoint*, mais a sonda prova a região repulsiva de interação em cada ciclo de oscilação. É possível oscilar a sonda de forma que ela experimente apenas forças atrativas (modo não contato), mas essa técnica dificilmente é implementada fora de câmaras de ultra-alto-vácuo devido às dificuldades causadas pela camada de contaminação que sempre está presente sobre a sonda e a amostra.

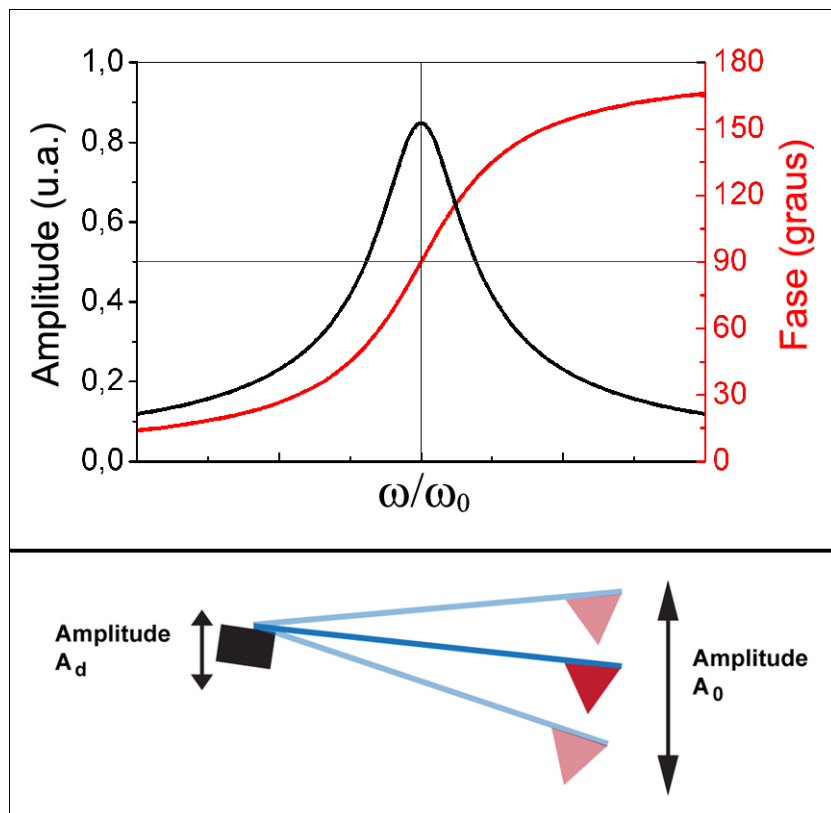


Figura 1.10 – Gráfico da amplitude de oscilação (linha preta) e da fase (linha vermelha) em função da frequência. Na parte de baixo, um modelo esquemático ilustra a oscilação da sonda. O mecanismo responsável pela força externa é um atuador piezoelétrico (em preto). A alavanca aparece em azul e a ponta (ou sonda) em vermelho.

Durante a varredura, a frequência de oscilação (tipicamente um pouco menor que a frequência natural de oscilação da alavanca no ar) é mantida constante pelo oscilador piezoelétrico acoplado a base da sonda. As mudanças de topografia causam mudanças na amplitude de oscilação. O controlador do microscópio corrige a posição da amostra de forma que a amplitude de oscilação volte ao valor de *setpoint*. Se a amplitude de oscilação aumentou, a sonda está interagindo com uma região mais baixa da amostra. Para diminuir a amplitude, a amostra é elevada pelo piezoelétrico (sonda e amostra são aproximadas). O inverso ocorre numa região mais alta, onde a amplitude de oscilação diminui. Os movimentos do *scanner* piezoelétrico necessários para manter a amplitude de oscilação constante relacionam-se a topografia da amostra, que é traçada linha a linha pela varredura e apresentada como imagem.

Outro sinal que pode ser gravado simultaneamente a topografia durante uma medida no modo contato intermitente é a diferença de fase (*lag* da fase) entre o oscilador acoplado à base da sonda e a resposta medida pelo fotodetector (correspondente à oscilação da extremidade livre da alavanca, onde se encontra a sonda). Conforme já dito, a equação para o movimento da alavanca (e sonda) é a de um oscilador amortecido forçado. A força de interação sonda-amostra, $F(z)$, varia muito durante um ciclo de oscilação e é altamente não linear. Isso introduz dificuldades na modelagem computacional do modo contato intermitente. Por outro lado, experimentalmente é visto que para as condições típicas de medida, para vários tipos de sonda e amostra, o movimento no estado estacionário da alavanca é muito bem aproximado como sendo senoidal. Sendo assim, pode-se escrever esta solução estacionária como:

$$z(t) = A_0 \cos(\omega t + \varphi), \quad (1 - 5)$$

na qual $z(t)$ é a posição da alavanca, A_0 é a amplitude de oscilação (quando sonda e amostra não interagem) e φ é o ângulo de fase entre a excitação do oscilador na base da alavanca e a resposta da extremidade livre desta. Substituindo a solução (1 - 5) na equação de movimento (1 - 4), considerando a distância sonda-amostra grande, tal que $F(z)$ é nula, as fórmulas para A_0 e φ podem ser obtidas:

$$A_0 = \frac{A_d \cdot Q \cdot \omega_0^2}{\sqrt{\omega^2 \omega_0^2 + Q^2 (\omega_0^2 - \omega^2)^2}}, \quad (1 - 6a)$$

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{\omega \cdot \omega_0}{Q \cdot (\omega_0^2 - \omega^2)} \right), \quad (1 - 6b)$$

nas quais A_d é a amplitude do oscilador que força o movimento da sonda e Q é o fator de qualidade da alavanca (definido como a razão entre a frequência de ressonância e a largura do pico a meia altura). Os outros símbolos têm o mesmo significado das fórmulas anteriores. A figura 1.10 mostra um gráfico esquemático de (1 - 6a) e (1 - 6b), onde é possível notar o resultado familiar que o ângulo de fase é igual a 90° na ressonância. Nesta figura também é possível ver um modelo esquemático da oscilação da sonda.

Quando a sonda é posta para interagir com a amostra, a amplitude de oscilação da sonda é reduzida até o valor determinado pelo operador do microscópio (*setpoint*). Um

modelo bastante simplificado, mas instrutivo para explicar o que acontece com o sistema durante a varredura, é considerar que o efeito da força sonda-amostra é modificar a constante elástica do sistema:

$$k_{efetivo} = k_{ef} = k - \frac{\partial F_{sa}}{\partial z}, \quad (1 - 7)$$

Na qual F_{sa} é a força de interação sonda-amostra. Se esta força for repulsiva, o k_{ef} será maior que k . Se a força for atrativa, o inverso ocorre.

Durante a varredura, para uma força sonda-amostra atrativa (chamado regime atrativo):

$$k_{ef} < k \therefore \omega_{ef} < \omega_0 \quad (1 - 8a)$$

E para uma força repulsiva (regime repulsivo):

$$k_{ef} > k \therefore \omega_{ef} > \omega_0. \quad (1 - 8b)$$

Essas aproximações são válidas para o oscilador harmônico não amortecido e com $|\omega_{ef} - \omega_0| \ll \omega_0$. Contudo, para explicar o tipo de mudança vista na fase da oscilação, elas se prestam. Um tratamento quantitativo será visto adiante.

Durante a varredura, a frequência e a amplitude da oscilação são mantidas constantes pelo oscilador piezoelétrico da base da sonda. Mas a mudança no k_{ef} da alavanca faz com que o pico de ressonância e a curva de fase da figura 1.10 se desloquem para a direita ou esquerda, dependendo do tipo de interação que a sonda tem com a região da amostra que está sendo varrida. A figura 1.11 ilustra a variação do ângulo de fase em função da interação sonda amostra.

Como pode ser visto na figura 1.11, para um regime repulsivo $\omega_{ef} > \omega_0$. Mas a frequência de oscilação da sonda é mantida constante pelo oscilador. Desta forma, o ângulo de fase para esta frequência é menor do que 90° . No caso do regime atrativo, $\omega_{ef} < \omega_0$ e o ângulo de fase medido é maior que 90° . ω_{ef} depende da interação sonda-amostra, que por sua vez varia para partes da amostra com diferentes composições, por exemplo. Desta forma, o ângulo de fase medido em regiões que interagem de formas diferentes com a

sonda será diferente, possibilitando usar este sinal para identificar as regiões distintas da amostra.

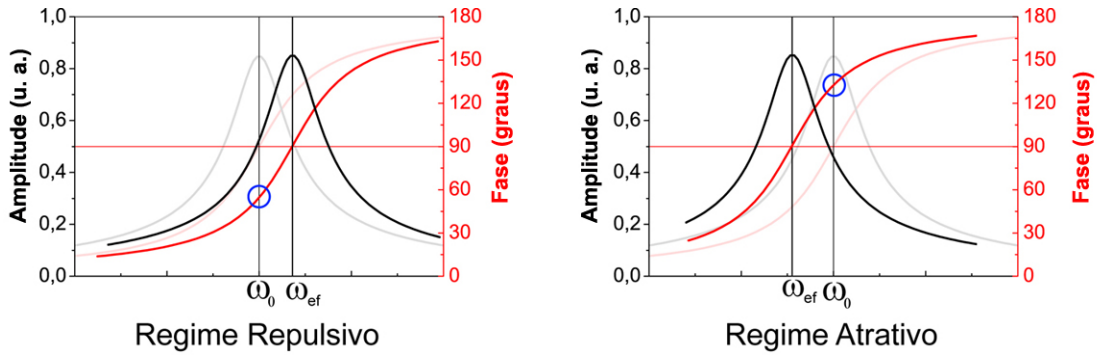


Figura 1.11 – Curvas de amplitude e fase em função da frequência. Efeito da interação sonda amostra na medida do ângulo de fase. Para comparação, em tons mais claros aparecem as curvas originais quando não há força sonda-amostra. O círculo azul marca o valor da fase medida para ω_0 (que é a frequência mantida fixa pelo oscilador).

Vários modelos teóricos foram feitos para explicar a diferença no ângulo da fase observado durante a varredura. Os modelos geralmente abordam a questão do ponto de vista das propriedades mecânicas e elásticas da amostra ou usam modelos de dissipação de energia. Ambas as abordagens podem ser usadas e estão ligadas entre si.

De fato, a imagem de contraste de fase traz informações relevantes sobre a composição da amostra, polaridade, dureza. Ela é especialmente útil no caso de amostras topograficamente planas, mas com domínios de materiais diferentes. Neste trabalho as imagens de fase foram importantes para identificar propriedades diferentes em regiões de uma imagem e a abordagem mais simples para explicar o tipo de efeito observado é a da dissipação de energia, que não implica em resolver a equação de movimento com a força sonda-amostra não linear. Da discussão feita por Cleveland *et al*¹⁶, tem-se a seguinte expressão:

$$\overline{P}_{tip} = \frac{1}{2} \frac{kA^2\omega_0}{Q_{cant}} \left[\frac{A_0}{A} \sin \varphi - 1 \right], \quad (1 - 9)$$

Em que \overline{P}_{tip} é a potência média dissipada pela ponta (no volume de interação sonda-amostra) em um ciclo, k é a constante de mola da alavanca, A é a amplitude de oscilação da

sonda durante a varredura, ω_0 é a frequência de ressonância da sonda, Q_{cant} é o fator de qualidade da sonda, A_0 é a amplitude livre de oscilação da sonda e φ é fase.

Esta equação permite interpretar imagens de fase feitas com amplitude constante. O $\sin \varphi$ é proporcional à potência dissipada pela sonda. Mudanças na fase podem ser associadas a mudanças na dissipação da energia.

Existe uma exceção importante ao modelo acima. Na ressonância, a fase é igual a 90° . Para regimes atrativos, a fase se torna maior que 90° e no regime repulsivo ela fica menor que 90° , como explicado acima. Se há pulos entre os regimes durante a varredura (instabilidades), mudanças de contraste de fase são vistas e não se devem a dissipação de energia.

Na verdade, instabilidades durante a varredura são comuns quando as amostras têm regiões que interagem com a sonda de forma bastante distinta, como por exemplo, regiões polares hidrofílicas e regiões hidrofóbicas, que diferem em relação à camada de contaminação que se forma sobre elas. As amostras de camadas auto-construídas apresentam esse tipo de variação então cuidado deve ser tomado para evitar artefatos de topografia e fase^{17, 18}.

Para evitar dificuldades na interpretação das imagens de fase apresentadas neste trabalho, a monocamada de OPA será tomada como modelo. Como pode ser visto na figura 1.2, a mica aparece escura e a monocamada clara na imagem de fase. Este comportamento está associado ao caráter hidrofílico (hidrofóbico) da mica (da monocamada) e da camada de contaminação que se forma sobre a amostra. Para adquirir boas imagens desse tipo de amostra é necessário trabalhar no regime repulsivo do modo contato intermitente. Dessa forma a sonda realmente prova a amostra e não interage apenas com a camada de contaminação. Além disso, o regime repulsivo evita as instabilidades e artefatos mencionados acima. Tal regime é obtido fazendo a sonda oscilar com uma amplitude alta no ar livre e escolhendo uma razão de amplitude livre por amplitude de *setpoint* (amplitude de oscilação da sonda durante a varredura) baixa. Para maiores detalhes, consultar as referências 16-18.

1.3.3 – Procedimentos Experimentais

As medidas das amostras deste trabalho foram feitas no microscópio de varredura por sonda Multi Mode com estação de controle NanoScope IV, fabricado pela Veeco. Sondas comerciais de silício foram usadas nas medidas de contato intermitente e sondas de nitreto de silício nas medidas no modo contato. Sempre que relevante, será mencionado o modelo e as características da sonda usada na medida.

As amostras foram preparadas conforme descrito anteriormente neste capítulo. Os substratos usados foram mica muscovita. Os ácidos fosfônicos são fabricados pela Alfa Aesar e foram usados como recebidos (pureza 99%). O THF é fabricado pela Vetec, com pureza igual a 99%.

1.4 – Conclusões do Capítulo 1

Neste capítulo as camadas auto-construídas de OPA e OcPA foram apresentadas e sua preparação pelo método do gotejamento foi descrita. Em seguida, foi apresentada a microscopia de varredura por sonda bem como seus modos de operação relevantes para este trabalho: modo contato e modo contato intermitente. No primeiro, discutiu-se como calcular a força que a sonda exerce na amostra durante a varredura, procedimento que será necessário nas discussões dos próximos capítulos. Para o segundo modo, discutiu-se como usar imagens de contraste fase para obter informação sobre a composição da amostra. Ambos os modos fornecem imagens topográficas da superfície da amostra, que é o ponto de partida da investigação feita neste estudo.

Referências do Capítulo 1

1. Neves, B. R. A.; Salmon, M. E.; Russell, P. E.; Troughton, E. B., *Langmuir* 2001, 17 (26), 8193-8198.
2. Neves, B. R. A.; Salmon, M. E.; Troughton, E. B.; Russell, P. E., *Nanotechnology* 2001, 12, 285-289.
3. Fontes, G. N.; Neves, B. R. A., *Langmuir* 2005, 21 (24), 11113-11118.
4. Nie, H. Y.; Walzak, M. J.; McIntyre, N. S., *Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110 (42), 21101-21108.
5. Hauffman, T.; Blajiev, O.; Snauwaert, J.; van Haesendonck, C.; Hubin, A.; Terryn, H., *Langmuir* 2008, 24 (23), 13450-13456.
6. Fontes, G. N.; Malachias, A.; Magalhaes-Paniago, R.; Neves, B. R. A., *Langmuir* 2003, 19 (8), 3345-3349.
7. Loppacher, C.; Zerweck, U.; Koehler, D.; Rodenstein, M.; Jaehne, E.; Luther, R.; Adler, H. J.; Eng, L. M., *Nanotechnolog* 2007, 18.
8. Ito, T.; Forman, S. M.; Cao, C.; Li, F.; Eddy, C. R.; Mastro, M. A.; Holm, R. T.; Henry, R. L.; Hohn, K. L.; Edgar, J. H., *Langmuir* 2008, 24 (13), 6630-6635.
9. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*. Second ed.; Academic Press: San Diego, 1997.
10. Zuo, L.; Xiong, Y.; Xie, X. C.; Xiao, X. D., *Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109 (48), 22971-22975.
11. Bain, C. D.; Evall, J.; Whitesides, G. M., *Journal of the American Chemical Society* 1989, 111 (18), 7155-7164.
12. Liu, H. W.; Bhushan, B., *Ultramicroscopy* 2003, 97, 321-340.
13. Bhushan, B.; Fuchs, H.; Hosaka, S., *Applied scanning probe methods*. Springer - Verlag: Berlin, 2004.
14. Magonov, S. N.; Whangbo, M.-H., *Surface analysis with STM and AFM*. VCH Publishers: New York, 1996.
15. Braga, P. C.; Ricci, D., *Atomic Force Microscopy: Biomedical Methods and Applications*. Humana Press.
16. Cleveland, J. P.; Anczykowski, B.; Schmid, A. E.; Elings, V. B., *Applied Physics Letters* 1998, 72 (20), 2613-2615.

17. Neves, B. R. A.; Leonard, D. N.; Salmon, M. E.; Russell, P. E.; Troughton, E. B., *Nanotechnology* 1999, 10 (4), 399-404.

18. James, P. J.; Antognozzi, M.; Tamayo, J.; McMaster, T. J.; Newton, J. M.; Miles, M. J., *Langmuir* 2001, 17 (2), 349-360.

Capítulo 2

Camadas Mistas de Ácidos Fosfônicos

Este capítulo discute as estruturas formadas pelas camadas mistas de ácidos fosfônicos. Estas estruturas foram caracterizadas com uso de microscopia de força atômica. Serão discutidos parâmetros que influenciam na morfologia das amostras obtidas. Os modelos propostos para explicar os comportamentos observados também serão apresentados.

2.1 – Um pouco mais sobre o Ácido Octilfosfônico

O comportamento do ácido octadecilfosfônico (OPA) depositado sobre mica¹⁻³ foi mais bem caracterizado do que o do ácido octilfosfônico (OcPA). Desta forma, as primeiras observações feitas aqui dizem respeito às bicamadas auto-construídas (SABs) de OcPA. A morfologia da amostra de OcPA é bastante heterogênea, variando entre regiões de uma mesma amostra bem como entre amostras diferentes. Regiões de empilhamento de bicamadas são freqüentemente encontrados, sendo o mais normal o empilhamento de duas a três SABs. A figura 2.1 mostra uma destas regiões.

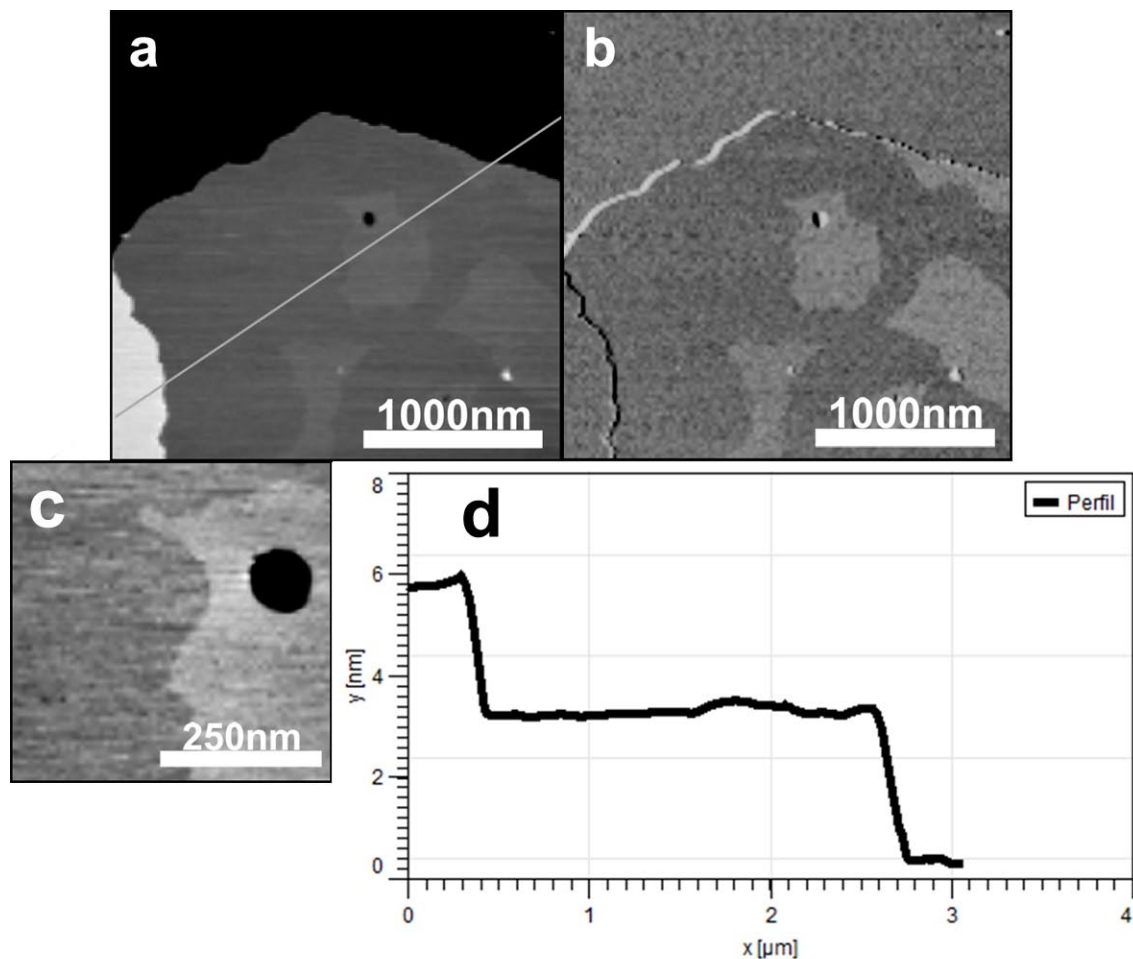


Figura 2.1 – Bicamadas de OcPA. **a** – Imagem de AFM mostrando região de mica (parte mais escura no topo), uma grande bicada e uma bicamada empilhada sobre a primeira, no canto inferior esquerdo. Escala em z: 6 nm. **b** – Imagem de contraste de fase, mostrando que o shift de fase é próximo para a mica e a bicamada (ambos polares). Escala em z: 20°. **c** – detalhe da região em torno do defeito circular visto em a. A região mais clara é cerca de 2 Å mais alta que a monocamada adjacente. Essa região também aparece com fase diferente em b. Escala em z: 3nm. **d** – Perfil de altura da linha cinza em a, mostrando os degraus de aproximadamente 2,6 nm correspondentes a cada bicamada.

As bicamadas de OcPA exibem pequenas diferenças de altura e de fase presentes imediatamente depois do preparo da amostra, geralmente próximas a defeitos da camada. Estas regiões aparecem na imagem de AFM (microscopia de força atômica - topografia e fase) da figura 2.1, sendo que um zoom da região ao redor do buraco na bicamada (2.1a) pode ser visto na figura 2.1c. A diferença de altura entre a bicamada e essa região mais espessa é de poucos angstroms (de 1 a 4 Å, tipicamente de 2 Å).

Trabalhos teóricos⁴ e experimentais⁵ feitos com sistemas de monocamadas de alquil-silanos em mica e sílica amorfa mostraram que água pode penetrar em falhas da camada, chegando até o substrato. Essas moléculas também se ancoram ao substrato pela formação de ligação de hidrogênio e interagem entre si predominantemente por interação de van der Waals. Esses trabalhos mostram que mesmo para uma monocamada formada por moléculas com 18 carbonos na cadeia, é possível que moléculas de água passem pela região hidrofóbica das cadeias alquílicas. Uma vez que o OcPA possui uma cadeia com apenas 8 carbonos e que a diferença de altura entre as bicamadas e as regiões mais altas é de poucos angstroms, aliados ao fato que essas regiões aparecem geralmente na borda ou perto de defeitos, é bastante razoável supor que elas são resultantes da infiltração de moléculas de água na bicamada. A diferença de fase deve-se a diferença de interação entre a sonda e a amostra na região com água e sem água.

A figura 2.2 traz um modelo esquemático da penetração da água na bicamada. Em condições atmosféricas, forma-se uma camada de água sobre a mica, que é polar e capaz de formar ligações de hidrogênio. A monocamada de OPA forma uma superfície hidrofóbica. Já a bicamada tem o grupamento fosfônico na superfície, o que também favorece a formação do filme de água. Estas características da mica e da bicamada favorecem a penetração de água na bicamada, principalmente perto de defeitos.

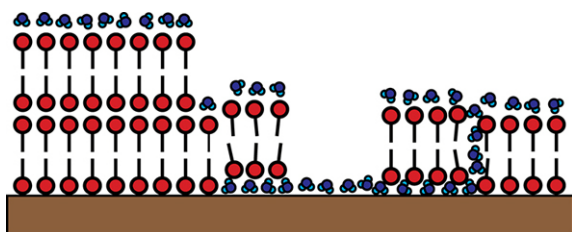


Figura 2.2 – Modelo da penetração de água na bicamada, responsável pelas pequenas variações de altura vistas na figura 2.1.

2.2 - As misturas de OPA e OcPA

O objetivo principal deste trabalho é a investigação das amostras de misturas de OPA e OcPA, tema que passa a ser discutido agora. As amostras foram preparadas pelo método de gotejamento a partir de soluções mistas. As soluções, por sua vez, foram preparadas misturando-se soluções dos ácidos fosfônicos puros em tetrahydrofurano (THF), a 2,4 mM.

A figura 2.3 mostra imagens de AFM típicas de algumas amostras mistas. As proporções escolhidas foram 10:1 (10 partes de OPA para 1 de OcPA), 10:3, 10:5, 10:7, 10:10, 7:10, 5:10, 3:10, 1:10 (1 parte de OPA para 10 de OcPA).

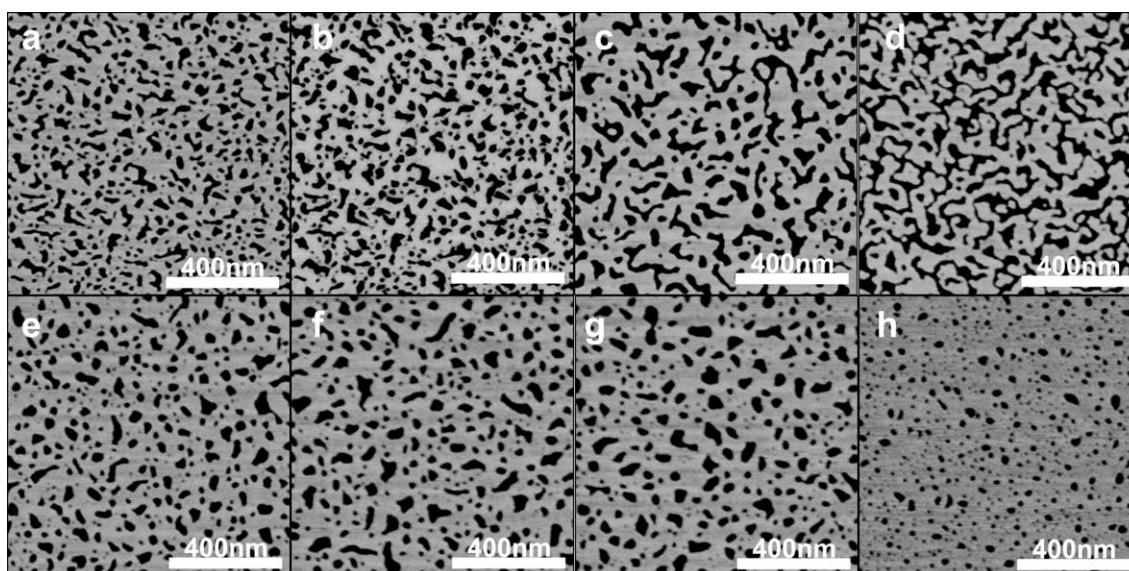


Figura 2.3 – Amostras mistas de OPA e OcPA. **a** – 10:1, imagem topográfica, mostrando morfologia muito semelhante a da SAM de OPA. **b** – imagem de contraste de fase da amostra 10:1, mostrando a mica escura e a monocamada mista mais clara, igual ao comportamento da SAM de OPA. Escala em z : 30°. **c** – 10:3. **d** – 10:5. **e** – 10:7. **f** – 10:10. **g** – 7:10. **h** – 5:10. Todas as imagens exceto a **b** são de AFM contato intermitente, escala em z : 3 nm.

Examinando-se a figura 2.3, pode-se notar que o comportamento das misturas é igual ao comportamento do OPA puro até a concentração 5:10, ou seja, formam-se monocamadas. Para proporções maiores de OcPA, há uma mudança na morfologia e aparecimento de novos tipos de estruturas auto-construídas, como pode ser visto nas figuras 2.4 e 2.5. A mistura na proporção 3 de OPA para 10 de OcPA mostra o substrato coberto por uma monocamada bastante organizada em algumas regiões e mais desorganizada em outras (não mostradas na figura) e estruturas formadas pelo empilhamento de camadas sobre estas monocamadas mistas (MMLs) Na figura 2.4a, as

estruturas mais baixas (como a indicada pela seta verde) têm altura de $4,8 \pm 0,1$ nm, em relação ao substrato. As estruturas mais altas, como a indicada pela seta vermelha, têm altura $6,0 \pm 0,2$ nm. A imagem de contraste de fase indica que a polaridade das estruturas é igual a da monocamada (e diferente da mica). Não é claro até o momento a composição exata de cada estrutura desta proporção de mistura. Um possível modelo, levando em conta a polaridade das estruturas indicada pela imagem de fase, está ilustrado na figura 2.4c.

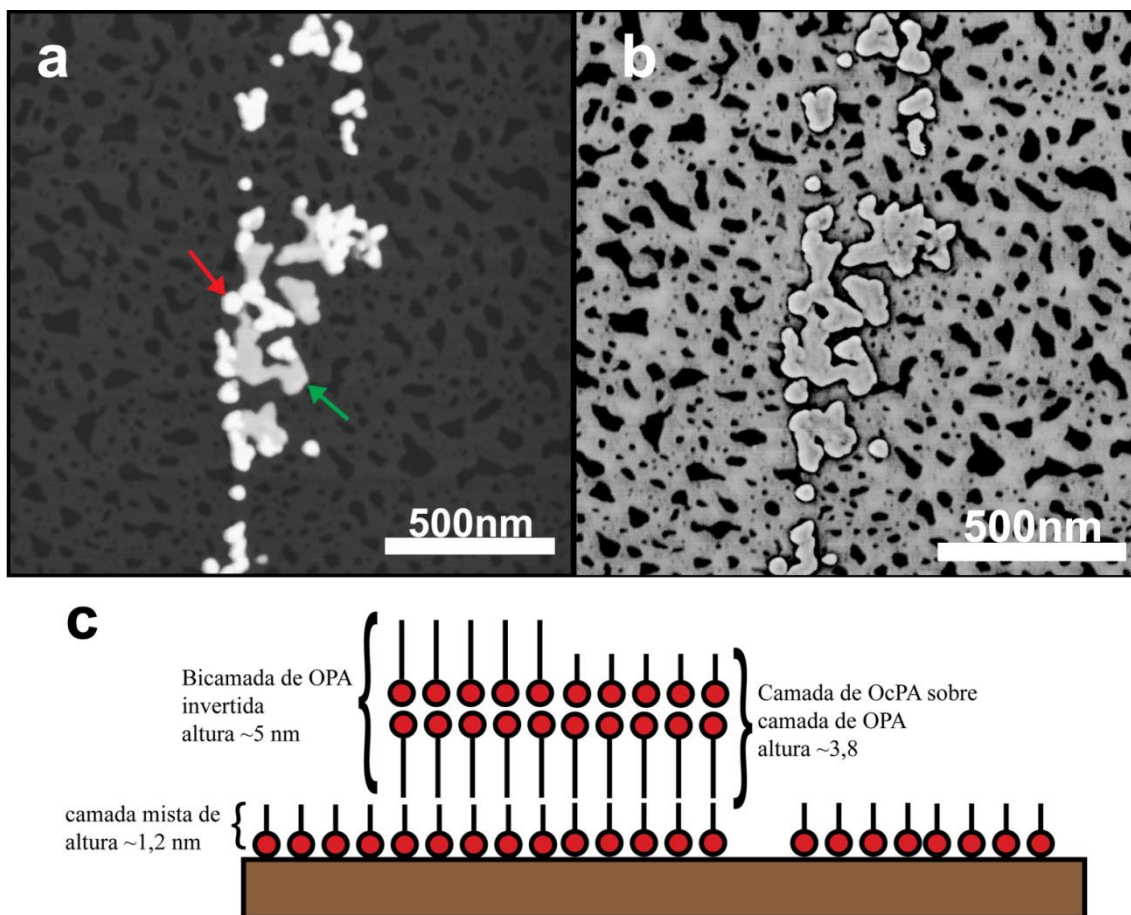


Figura 2.4 – Mistura 3:10. **a** – imagem de topografia, mostrando formação de estruturas sobre uma monocamada. A parte mais baixa destas estruturas (como a indicada pela seta verde) tem altura de $4,8 \pm 0,1$ nm, em relação ao substrato. As partes mais altas, como a indicada pela seta vermelha na parte a, têm altura $6,0 \pm 0,2$ nm. Escala em z: 15 nm. **b** – imagem de contraste de fase, escala em z: 30°. A imagem de contraste de fase indica que a polaridade das estruturas é igual a da monocamada. **c** – Possível modelo para a amostra 3:10. A bicamada seria invertida, em relação à bicamada que se forma diretamente sobre o substrato. Neste caso, os grupamentos polares estariam dentro da estrutura e não na superfície. Esse modelo é baseado apenas nas alturas das estruturas puras de OPA e OcPA e nas alturas medidas na amostra 3:10.

As imagens de AFM de amostras 1:10 estão mostradas na figura 2.5. É possível notar que se forma uma camada desorganizada que cobre o substrato, como fica

evidente na imagem de topografia, na figura 2.5b. Formam-se também ilhas de material mais organizado no meio da matriz desorganizada. Apenas para essa proporção de 1 para 10 não foram vistas monocamadas. Ou seja, o comportamento do OPA é dominante mesmo para grandes proporções de OcPA.

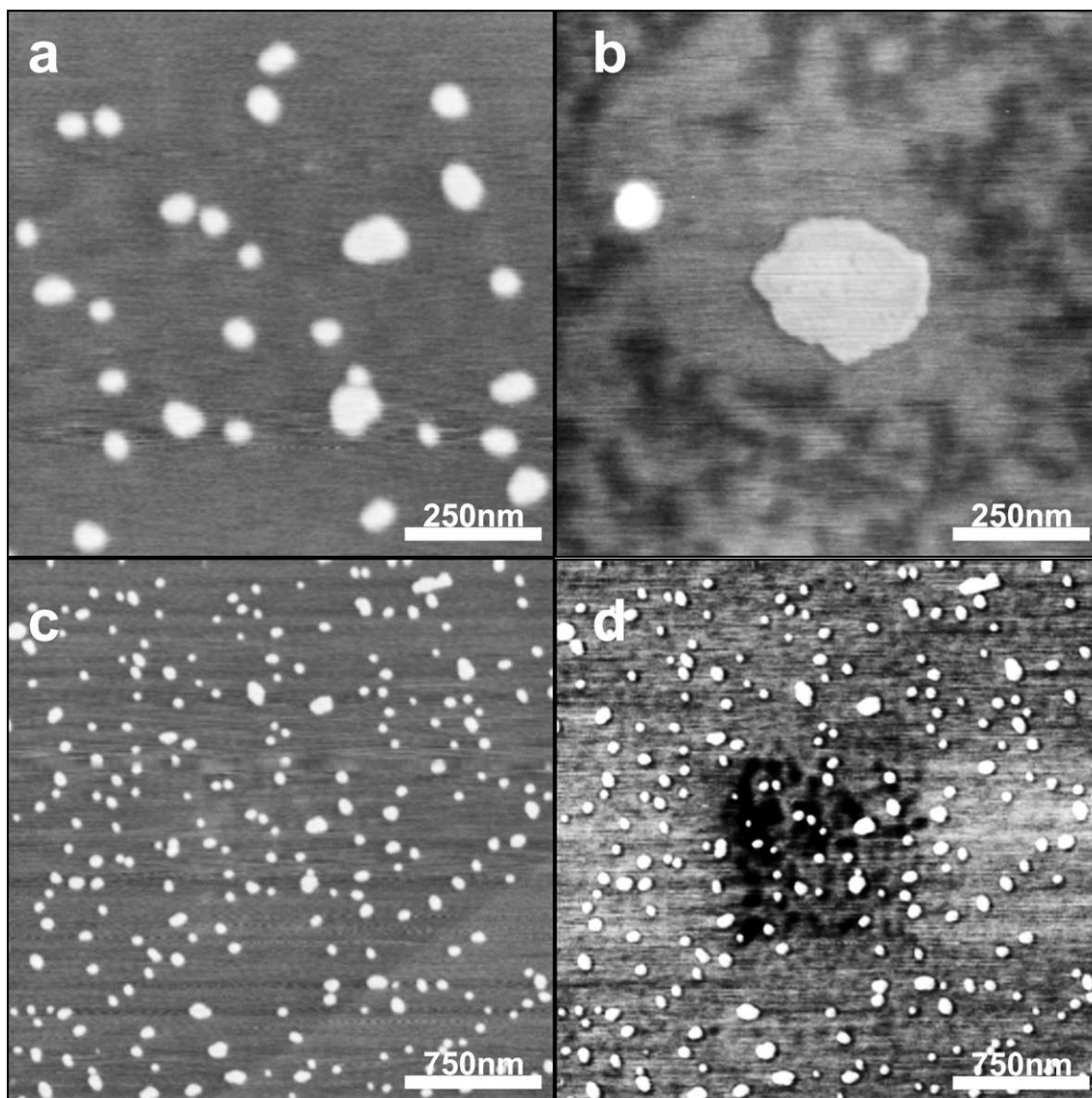


Figura 2.5 – Mistura 1:10. **a** – várias ilhas de altura 1,25 nm cercadas de uma matriz de material desorganizado, aderido ao substrato. Escala em z: 5nm. **b** – outro campo, evidenciando melhor a camada que cobre o substrato. Escala em z: 5nm. **c** – zoom out do campo mostrado em **a**, 3x3 μm , mostrando que a topografia não foi afetada pela varredura anterior. Escala em z: 5 nm. **d** – imagem de contraste de fase, escala em z: 20°. Esta imagem deixa evidente que a região varrida sofreu uma modificação na camada que cobre o substrato induzida pela varredura.

Durante o estudo de uma amostra 1:10, foi notado que a varredura modifica as estruturas formadas. Foi varrido um campo de 1x1 μm e depois feito um *zoom out* de 3x3 μm . Estas imagens foram feitas com amortecimento alto (razão entre a amplitude de vibração da sonda na amostra e a amplitude de vibração livre = 0,38), ou seja, a sonda

penetrou na monocamada, já que ela é um material macio^{6, 7}. O resultado obtido pode ser visto na figura 2.5. Nas imagens 2.5c e 2.5d pode-se ver a topografia e o contraste de fase após o *zoom out*. Fica evidente que houve uma modificação na fase da parte previamente varrida da amostra. Essa modificação não alterou a espessura da camada, mas modificou a maneira que a sonda interage com a amostra e dissipa energia.

O teste foi feito para outras proporções de mistura. Até a proporção 10:7, o efeito da varredura anterior foi detectado na imagem de fase no *zoom out*. Para amostras com proporção maior de OPA, o efeito não foi visto, indicando uma maior estabilidade da camada.

A altura das estruturas presentes nas amostras exibidas nas figuras 2.3 a 2.5 foi cuidadosamente medida. Foi usada a mesma sonda e mesmos parâmetros de varredura para todas as amostras. De forma a se obter imagens de qualidade, sem artefatos de topografia para todas elas foi necessário usar um amortecimento alto para uma sonda de constante de mola pequena (Etalon HA_NC fabricada pela NT-MDT, $k = 5,8\text{N/m} \pm 20\%$). Essas condições de varredura podem deformar amostras muito macias, mas infelizmente foram necessárias para assegurar a consistência do teste. A altura medida pode ser menor que a altura real, mas mantendo as condições de varredura iguais, espera-se obter resultados comparáveis entre as amostras, mesmo que com um pequeno erro no valor absoluto. Os valores medidos estão apresentados no gráfico da figura 2.6. Para a amostra de mistura 1:10, foi medida a altura das ilhas em relação ao substrato coberto. Para a mistura 3:10, foi medida a altura da monocamada em relação ao substrato. Nos outros casos, só há monocamadas e a altura destas foi medida em relação ao substrato. O resultado é um indício forte de que o OcPA realmente se mistura ao OPA e há formação de monocamadas mistas, com altura menor que a monocamada pura de OPA, que é mais organizada, como pode ser visto no modelo que acompanha o gráfico.

Considerando que na amostra de 3:10 existem estruturas diferentes, que tem morfologia mais semelhante às estruturas formadas pelo OcPA puro, a monocamada pode ter ficado mais rica em OPA, o que explica sua maior altura.

Por fim, foi visto que outros fatores influenciam a morfologia das amostras de mistura além da proporção das moléculas de ácidos fosfônicos. Morfologias bastante diferentes são obtidas dependendo das condições de preparação de amostra. As amostras cujos resultados foram mostrados acima foram produzidas sobre controle cuidadoso de

alguns fatores, a saber: os ácidos fosfônicos usados para fazer as soluções tinham acabado de serem recebidos e nunca tinham sido utilizados antes. Eles foram abertos, pesados e misturados ao THF para fazer as soluções puras de OPA e OcPA dentro de uma *glove Box*, em atmosfera de nitrogênio, com umidade relativa do ar de 0%. As misturas e amostras foram feitas em condições ambientes, em umidade de 50-55%. As amostras foram feitas preferencialmente em seqüência, sendo armazenadas e medidas o mais rapidamente possível.

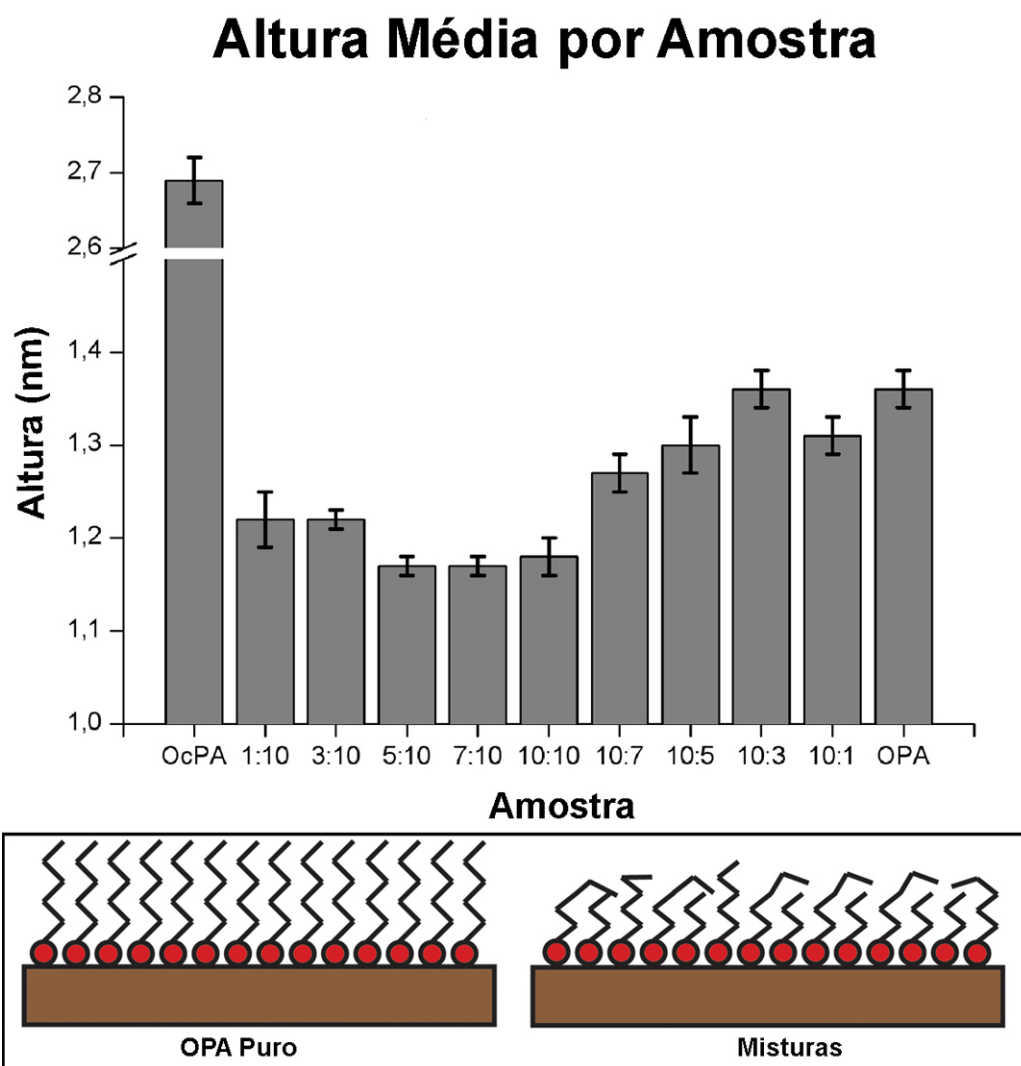


Figura 2.6 – Gráfico das alturas das estruturas das misturas. No caso da mistura 1:10, foi medida a altura das ilhas em relação ao substrato coberto. Para a mistura 3:10, foi medida a altura da monocamada em relação ao substrato. Para o OcPA, foi medida a altura de uma bicamada em relação ao substrato. Na parte de baixo, modelo para monocamada de OPA e monocamada mista.

A figura 2.7 mostra o aspecto de três amostras feitas com outras soluções de mistura 5:10. É notável a diferença de morfologia entre elas. Os ácidos foram

manipulados sempre em ambiente de sala limpa ou *glove box*, mas sem controle tão rígido da umidade. Além disso, os ácidos fosfônicos usados haviam sido recebidos entre seis meses a um ano e abertos diversas vezes para preparo de solução. As razões para esse comportamento serão vistas na próxima seção.

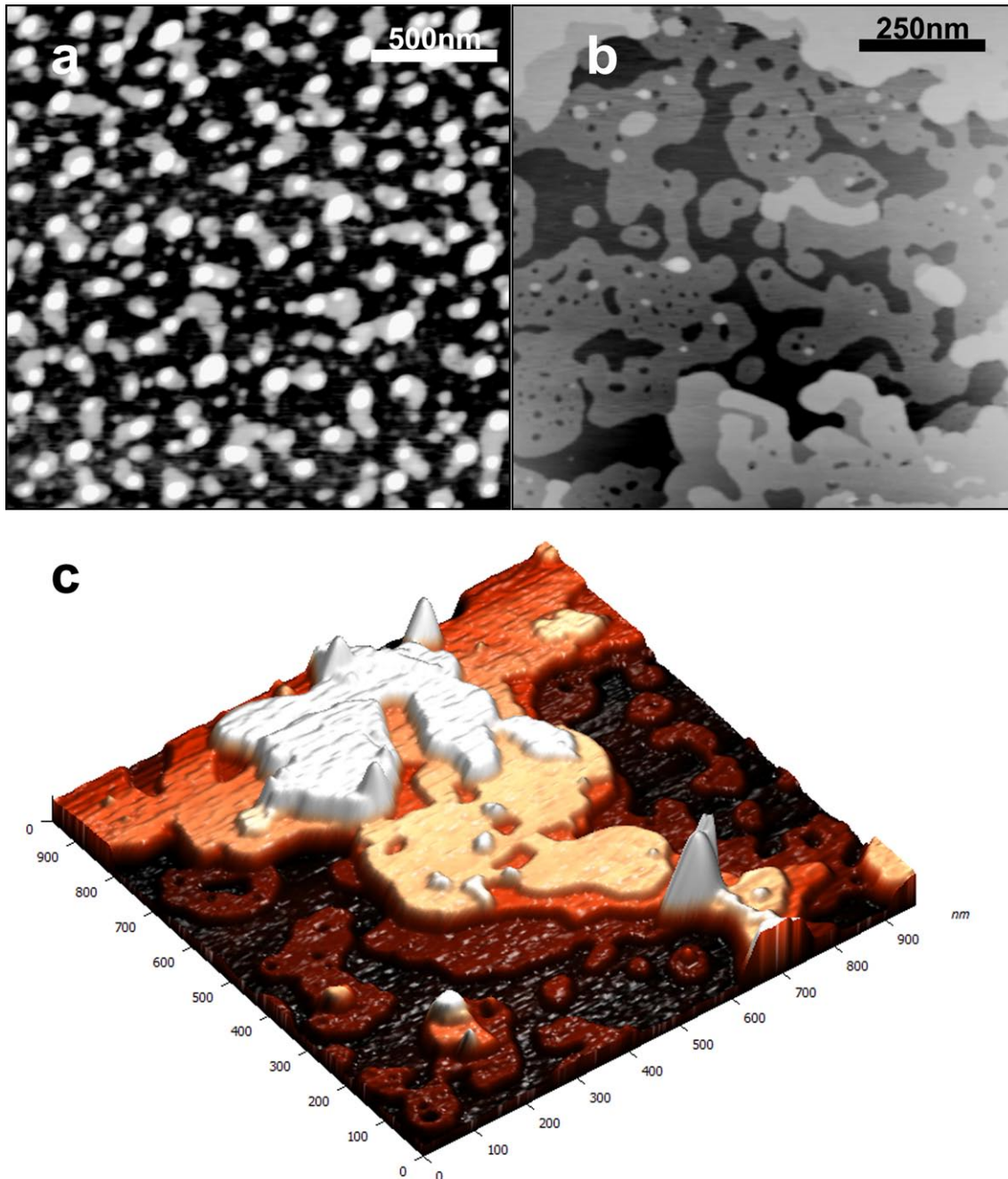


Figura 2.7 – Diferentes amostras mistas 5:10. **a** – escala em z: 10nm. **b** – escala em z: 15nm. **c** – visão tridimensional de outra amostra 5:10, evidenciando as várias camadas formadas. Escala em z: 15nm.

2.3 – Evolução temporal

Conforme já foi mencionado, foi observado que soluções diferentes de mistura 5:10 produzem amostras diferentes. A idade da solução parece ter efeito na morfologia da amostra por ela produzida. Mas um efeito ainda mais pronunciado de idade é visto em algumas amostras depositadas na mica.

Soluções 5:10 recém feitas têm uma tendência maior a produzir amostras com monocamadas (além de outras estruturas), como a mostrada na figura 2.3h. À medida que a solução envelhece, foi observado que as amostras por ela produzidas são bastante heterogêneas e exibem predominantemente estruturas de empilhamento de camadas. Esse comportamento foi reproduzido artificialmente e será explicado adiante. O tempo de deposição (intervalo entre o gotejamento e a evaporação do solvente com jato de N₂) também foi alvo de teste. Foram observadas pequenas diferenças pouco significativas no tamanho das camadas entre os diferentes tempos. Para todos os efeitos, 20 segundos é um tempo de deposição adequado.

A evolução de amostras 5:10 depositadas a partir de soluções que produzem amostras como as da figura 2.7 será discutida a seguir.

2.3.1 – Mistura 5:10

A figura 2.8 (partes 2.8a a 2.8c) mostra uma amostra de mistura 5:10 feita a partir de uma solução com 14 dias e com tempo de deposição de 40 segundos. A figura 2.8a mostra um campo típico medido no dia que a amostra foi feita. As partes 2.8b e 2.8c (topografia e contraste de fase) mostram a mesma amostra 32 dias depois. Ela foi mantida em condições ambientes.

Nas partes 2.8d a 2.8f da figura estão imagens de topografia e contraste de fase de três estágios da evolução de outra amostra de mistura 5:10, depositada a partir de uma solução de 17 dias de idade. O comportamento apresentado por esta amostra foi visto em várias outras, nesta mesma seqüência de evolução. Na figura 2.8d, a amostra foi medida logo após ser preparada. Várias ilhas de empilhamentos de camadas estão presentes. As alturas das camadas foram medidas e os valores encontrados foram em média, 2,6 nm de espessura por camada, altura da bicamada de OcPA. Apenas para algumas camadas formadas logo acima do substrato, foram encontrados valores de 1,3

nm, compatível com o que seria esperado da monocamada de OcPA. Esses valores indicam que pode haver formação de bicamadas invertidas.

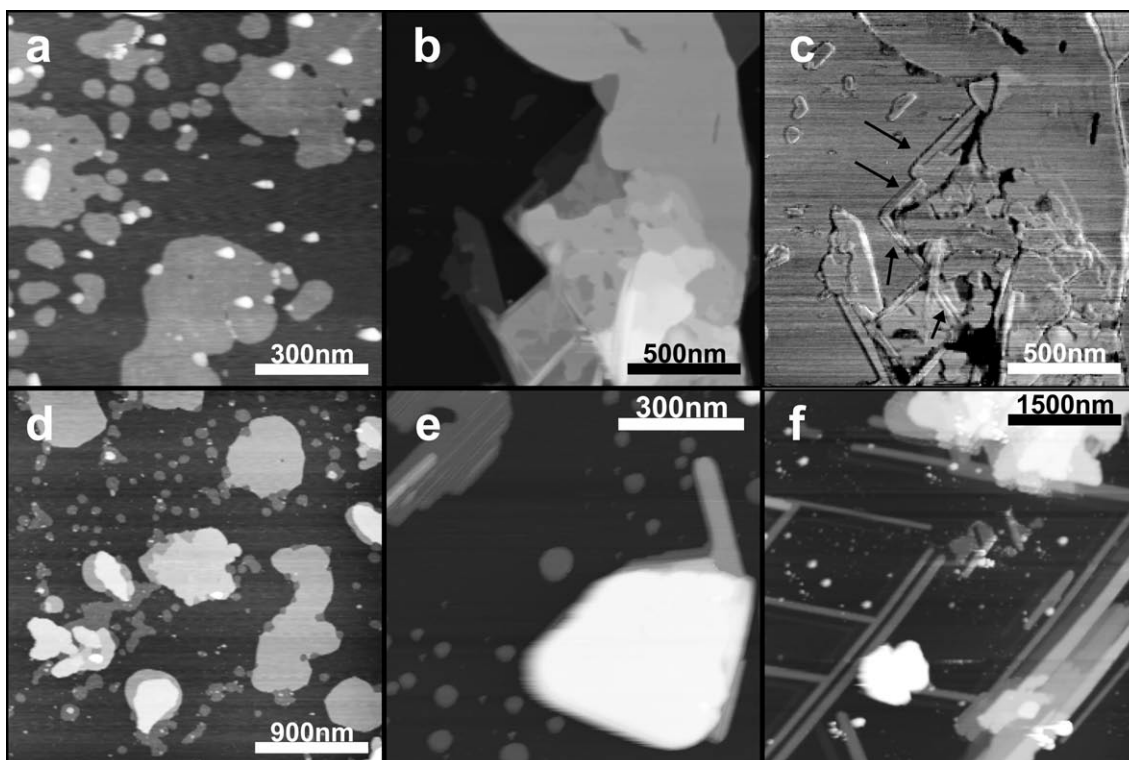


Figura 2.8 – De **a** a **c**: mesma amostra 5:10 preparada a partir de uma solução de 14 dias com tempo de deposição de 40 segundos, imagens de AFM. **a** – com 0 dias de idade, imagem de topografia escala em z : 10 nm. **b** – com 32 dias de idade. Imagem de topografia, escala em z : 60 nm. **c** – imagem de contraste de fase. As setas pretas apontam estruturas retas que se formaram na amostra; escala em z : 20°. De **d** a **f**: Amostra de mistura 5:10, tempo de deposição de 40 segundos, imagens de AFM. **d** – no dia que foi feita, escala em z : 15 nm **e** – 14 dias depois a amostra exibe formação de tiras e filamentos (canto superior esquerdo); escala em z : 35 nm. **f** – imagem de topografia, amostra com 84 dias. Os ângulos entre as tiras são de $59^\circ \pm 1^\circ$ ou $119^\circ \pm 3^\circ$; escala em z : 30 nm.

Já na imagem 2.8e, a amostra estava com 14 dias, sendo que ela foi mantida em atmosfera ambiente do laboratório. Pode-se evidenciar a formação de filamentos, principalmente sobre a camada do canto superior esquerdo do campo. Na estrutura do canto inferior direito, uma camada forma uma tira se projetando para fora do resto da estrutura. Medidas dos diâmetros dos filamentos são complicadas devido à proximidade deles e a convolução com a sonda. A média dos valores encontrados para diversas amostras foi de 1 nm.

A figura 2.8f exibe a mesma amostra, com 84 dias. Pode-se ver a formação de várias tiras. É fácil notar que há uma direção preferencial para o crescimento e alinhamento das estruturas. O valor dos ângulos entre as tiras é de $59^\circ \pm 1^\circ$ (ângulos agudos) ou $119^\circ \pm 3^\circ$ (ângulos obtusos). Esses ângulos indicam que há relação entre as

estruturas formadas e a mica, que apresenta arranjo hexagonal, conforme explicado na introdução. A largura dessas estruturas varia de 200 a 350 nm e a altura de 3 a 3,6 nm.

Na maioria das amostras observadas, foi verificado que primeiro há formação dos filamentos e depois das tiras. Algumas amostras formaram apenas filamentos, outras apenas tiras. Outro exemplo da formação de filamentos pode ser visto na figura 2.9. Examinando a figura 2.9c, é possível perceber no canto superior uma falha na camada que revela que há outras camadas subjacentes. A formação dos filamentos se dá nessas camadas mais internas. Medindo o diâmetro dos filamentos da amostra mostrada na figura 2.9b, encontra-se 1 nm de altura. Os filamentos presentes na imagem da parte 2.9c são ainda mais próximos e menores. Sua altura é tipicamente de 6Å.

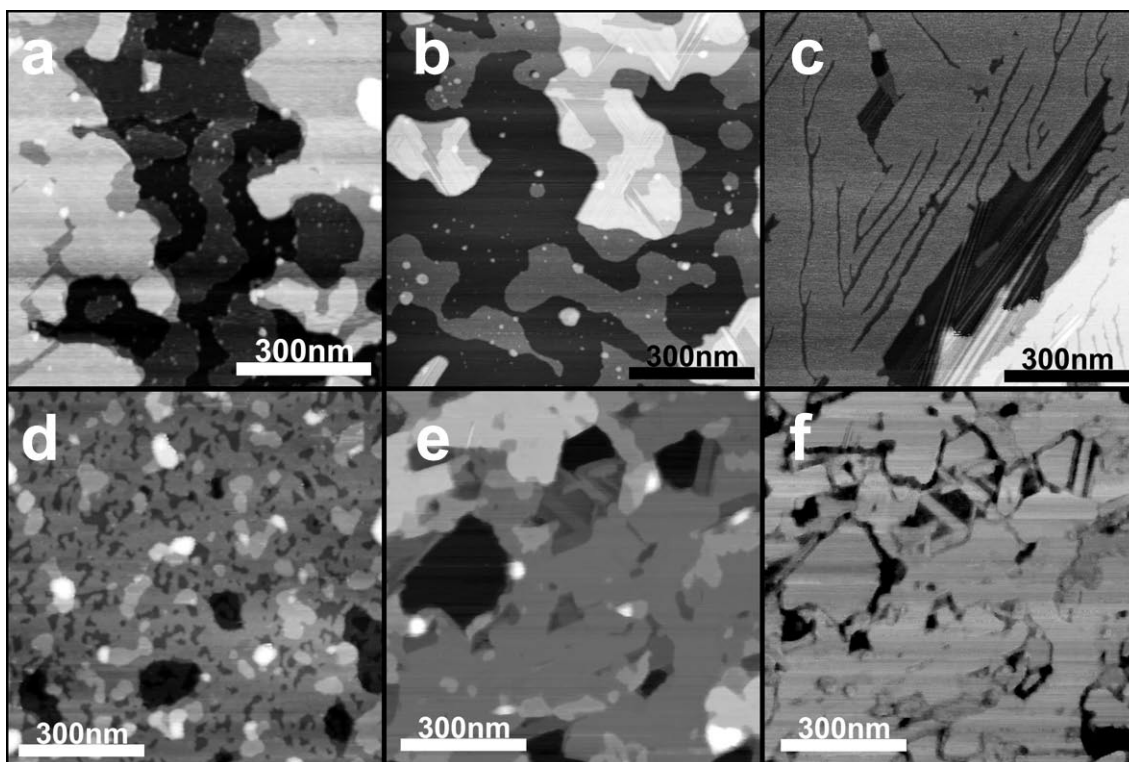


Figura 2.9 – De **a** a **c**: Amostra mista 5:10 depositada a partir de uma solução de 14 dias, com tempo de deposição igual a 10 segundos, imagens de topografia. **a** – amostra no dia que foi feita, escala em z: 10 nm **b** – amostra com 14 dias, região com filamentos. Escala em z: 12 nm **c** – outra região da amostra com 14 dias, mostrando empilhamento de várias camadas extensas, com formação de sulcos e filamentos. Escala em z: 10 nm. De **d** a **f**: Amostra mista 5:1 depositadas a partir de uma solução de 0 dias, com tempo de deposição igual a 20 segundos. **d** – amostra no dia que foi feita. Imagem de AFM, escala em z: 15 nm. **e** – amostra com 3 dias, imagem de AFM, escala em z: 12 nm. **f** – imagem de contraste de fase, escala em z: 20°.

As figuras 2.9d-f ilustram a evolução temporal de uma amostra depositada a partir de uma solução nova. Com 3 dias de envelhecimento na atmosfera ambiente, já é possível evidenciar a formação de estruturas retas (tiras), visíveis mais facilmente na

imagem de contraste de fase, figura 2.9f. A parte mais baixa (escura) da imagem topográfica não aparenta ser o substrato de mica, que deveria aparecer mais escura na fase, conforme visto na amostra de monocamada de OPA. De fato, pode-se ver pelo menos quatro camadas de material na figura 2.9e. É razoável supor que houve um agrupamento de camadas, sendo que o substrato ficou completamente coberto. As tiras e filamentos se formam, na maioria das vezes, sobre regiões que aparecem escuras no contraste de fase (e são polares, portanto). O significado disto ficará mais claro adiante.

A primeira suposição para explicar a formação dos filamentos é a interação das moléculas com a água atmosférica. Para testar tal hipótese, amostras foram preparadas e mantidas no dessecador, sempre que não estivessem sendo medidas. Essas amostras mostraram pouca ou nenhuma modificação num período de 21 dias. Após esse período, elas foram mantidas em atmosfera ambiente e a formação de tiras começou a ser vista, reforçando a hipótese feita.

Na literatura, há um relato de formação de filamentos (*rod-like structures*) em amostras de multicamadas ímpares de OPA em substrato de silício⁸. Nunca foi observada formação de nenhuma estrutura semelhante nas amostras feitas em mica pelo nosso grupo. Na verdade, as monocamadas de OPA parecem ser bastante estáveis. Não há relatos de evolução temporal de estruturas de OcPA. Tendo isto em vista, testes com amostra de bicamadas de OcPA em mica foram conduzidos na tentativa de compreender o comportamento dessas misturas. Os resultados estão apresentados na próxima seção.

2.3.2 – OcPA

A figura 2.10 mostra o resultado do teste de evolução temporal do OcPA, para uma amostra deixada em atmosfera ambiente, depositada a partir de uma solução 2,4 mM em THF. Um comportamento semelhante ao visto para as misturas foi encontrado para amostra de OcPA puro.

A morfologia das estruturas auto-contruídas de OcPA varia em campos diferentes de uma mesma amostra bem como entre diferentes amostras. Podem ser vistos empilhamentos de bicamadas, ilhas pequenas e grandes estruturas de bicamadas e seus múltiplos. Raramente são observadas estruturas de número ímpar de camadas numa amostra recém preparada. Essas estruturas se tornam comuns em amostras envelhecidas.

A diferença de polaridade entre mica, superfície de camada formada pelos grupos metil terminais e superfície formada pelos grupamentos fosfônicos torna essas amostras particularmente complicadas de serem medidas por AFM. Essa diferença de polaridade afeta também a camada de contaminação de água que se forma sobre as diferentes regiões da amostra.

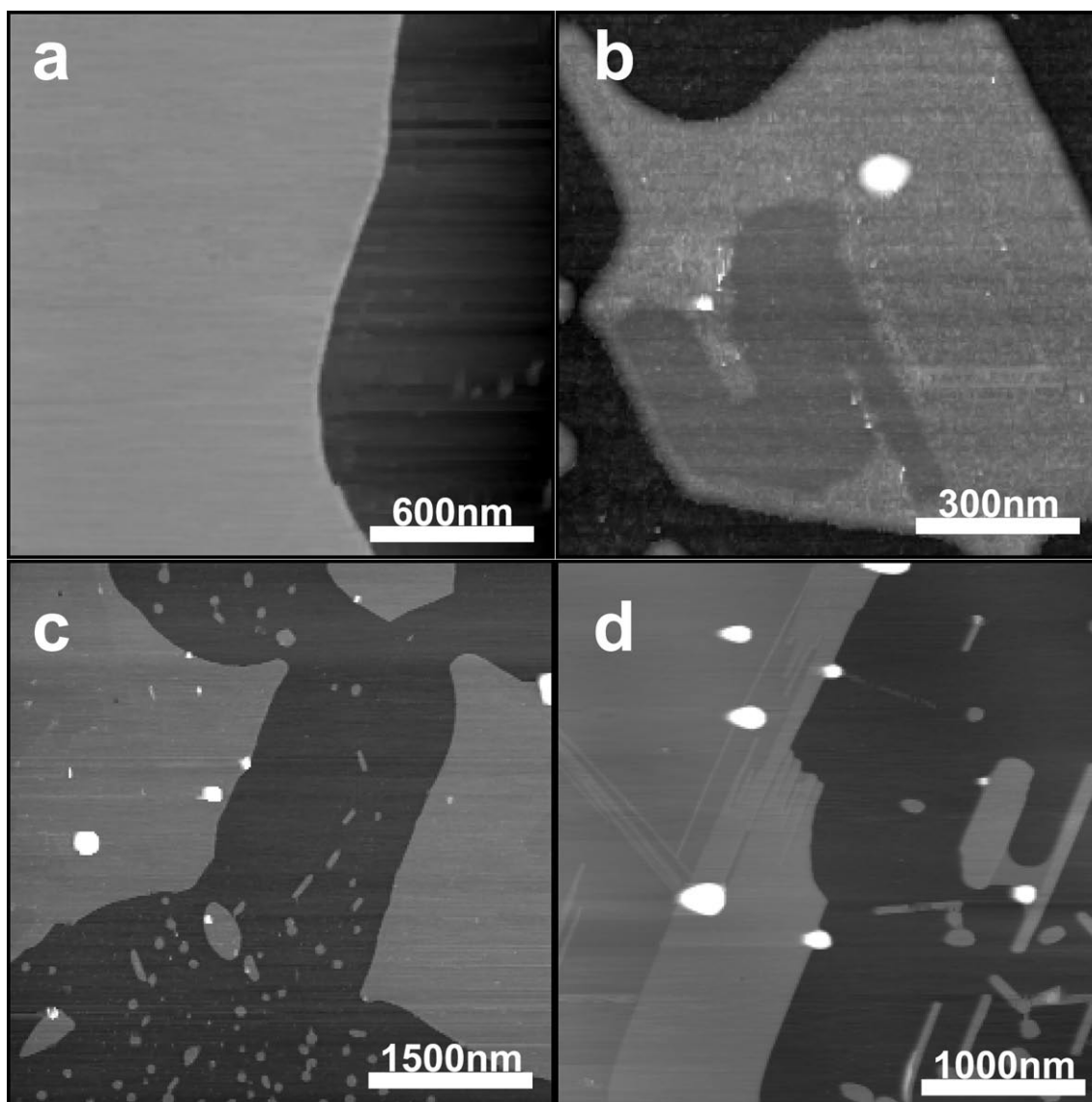


Figura 2.10 – Teste de evolução temporal, amostra de OcPA. Imagens de topografia, escala em z: 15 nm. **a** – amostra com 0 dias, campo mostrando uma longa estrutura de OcPA. **b** – amostra com 3 dias. O contorno das ilhas mostra estruturas retas. A camada começa a apresentar falhas. **c** – amostra com 2 dias, formação de pequenas tiras entre ilhas de bicamadas. A altura das estruturas é, em média, 2,7nm, indicando que se tratam de bicamadas de OcPA. **d** – amostra com 21 dias. Formação de tiras e filamentos.

Durante uma medida de AFM no modo contato intermitente, a sonda experimenta diferenças no potencial de interação sonda-amostra durante um ciclo de oscilação. Se esse potencial é muito diferente em regiões próximas na amostra, podem acontecer

artefatos de topografia e instabilidades^{9, 10}. Esse fato explica a relativa dificuldade de obter boas imagens dessa amostra, principalmente quando há falhas em uma camada, deixando uma camada de polaridade diferente a mostra. Aliada ao fato de os filamentos serem pequenos, essa dificuldade de medida intrínseca da amostra é responsável pela baixa qualidade de algumas imagens.

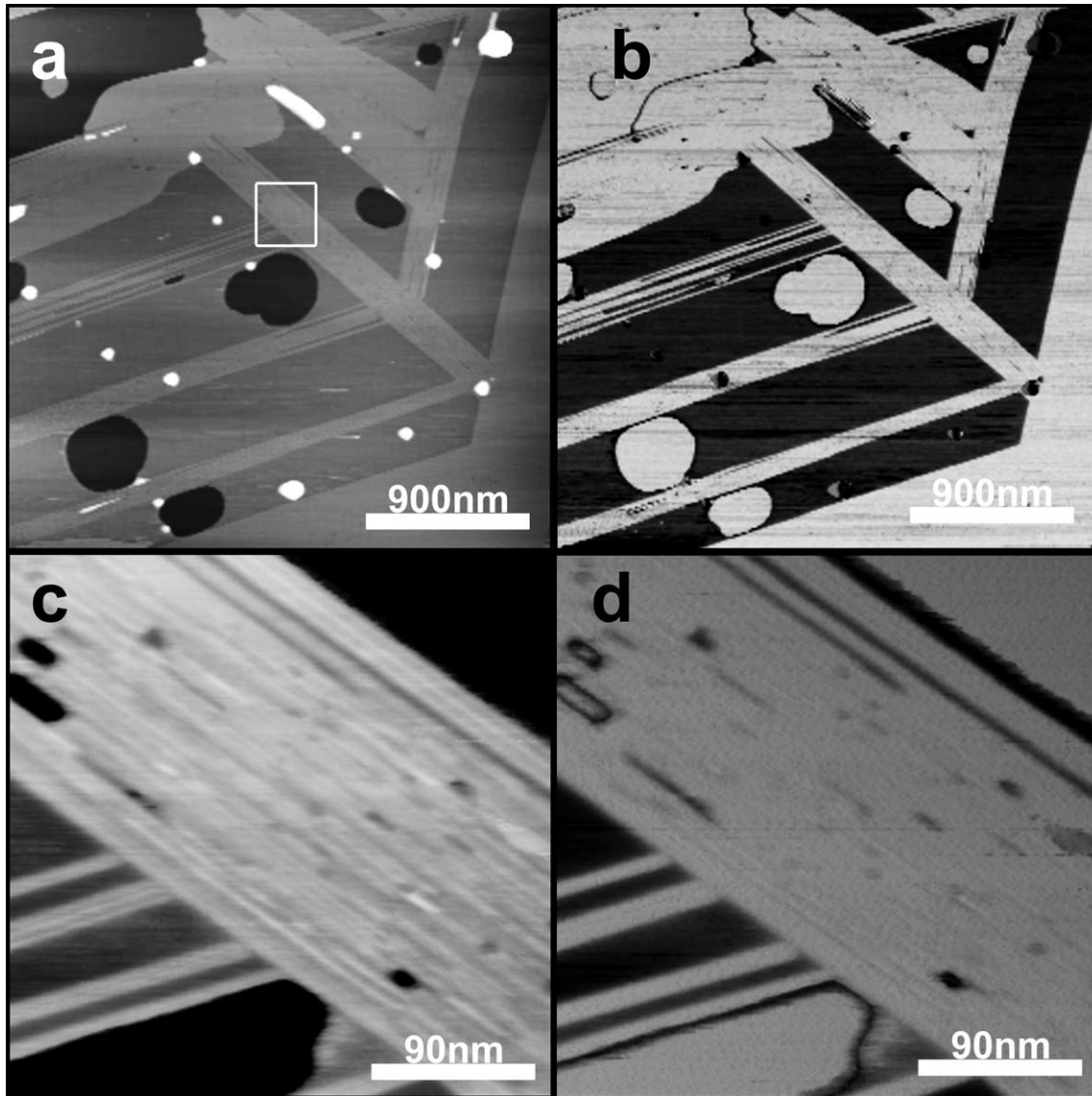


Figura 2.11 – Imagens de topografia e de contraste de fase da amostra de OcPA da figura anterior, aqui com 35 dias. **a** – topografia, varredura maior, mostrando o substrato e uma camada de 3,0 nm de altura. A camada de altura intermediária (que possui defeitos circulares) trata-se de contaminação por água, gerando um artefato na imagem de topografia e de contraste de fase. Escala em z: 15nm. O quadrado branco marca o zoom exibido em c. **c** – Podem ser vistos filamentos próximos, que parecem compor uma camada contínua no campo maior. Escala em z: 5nm **b** e **d** – contraste de fase, escala em z: 50°. Nestas imagens, o substrato aparece claro, a camada intermediária escura e a camada clara. Além disso, o contraste é grande, indicando instabilidade na medida e inversão de contraste, o que leva a suspeitar fortemente que a camada intermediária trata-se de uma camada de contaminação, rica em água.

Usando sondas de alta qualidade e raio da ponta da ordem de 5 nm (Olympus¹¹ OMCL AC160TS), é possível obter imagens de alta resolução das estruturas formadas pelo OcPA. A figura 2.11 mostra campos da mesma amostra da figura anterior, agora com 35 dias. O campo de varredura pequeno capturado nas imagens das figuras 2.11c e 2.11d deixa claro que as estruturas mais altas, que têm altura média de bicamada de OcPA, são, na verdade, vários filamentos muito próximos. Também é interessante notar que os filamentos têm um comprimento bem definido (o que também é observado em filamentos de misturas).

As imagens da figura 2.11a e 2.11b (topografia e contraste de fase) parecem mostrar três camadas. O substrato (que aparece claro na fase), uma camada intermediária, com defeitos (escura na fase) e a camada de filamentos (também clara na fase).

Este campo foi varrido continuamente por mais de 30 minutos e os defeitos da camada intermediária pareceram aumentar de diâmetro até que a camada praticamente deixou de existir. Numa primeira análise, pode-se pensar que esse material seria uma camada de OcPA formando outras estruturas, processo acelerado pela perturbação da sonda. Mas não houve acúmulo de material em outro lugar da amostra. Além disso, a imagem de fase mostra um contraste muito alto (mais de 60°) entre as estruturas. Tudo isso indica se tratar de uma contaminação e não de uma camada real. Provavelmente, grande quantidade de água ficou presa entre as tiras (formadas de filamentos), dando origem a uma camada de contaminação que interagiu fortemente com a sonda, alterando a topografia e a fase real da amostra. Essa camada era desestabilizada com a varredura e eventualmente era removida. Vários campos desta amostra específica apresentaram este comportamento.

Foi feito então um teste igual ao realizado com a mistura 5:10 e descrito anteriormente, no qual uma amostra foi mantida no dessecador, de forma a esclarecer a participação da água na evolução temporal das amostras. Os resultados desse teste podem ser vistos na figura 2.12a e 2.12b. Foi vista uma pequena formação de tiras sobre algumas ilhas de bicamadas, ao mesmo tempo em que outras regiões da amostra não apresentavam modificações. Depois de decorridos 21 dias, a amostra foi retirada do dessecador e mantida na atmosfera normal do laboratório (figura 2.12c). Houve formação de tiras e filamentos, embora de forma menos exuberante do que em outras amostras mantidas em atmosfera.

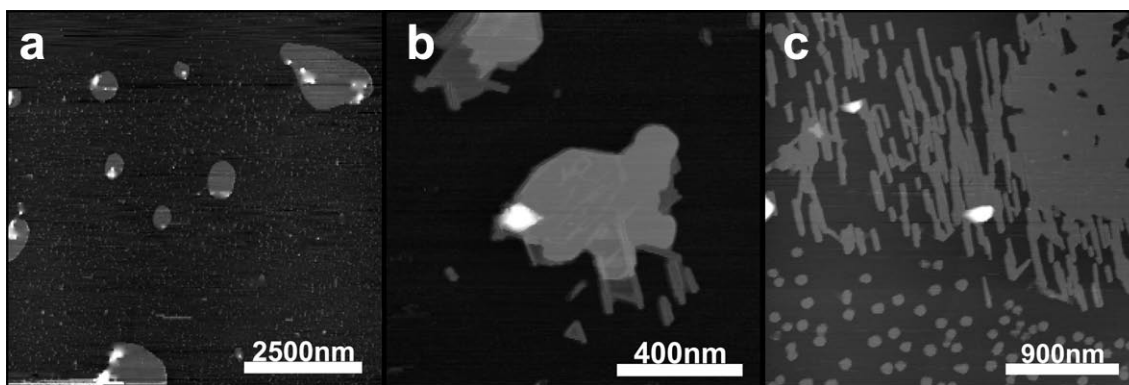


Figura 2.12 – Imagens de topografia de uma amostra de OcPA mantida no dessecador por 21 dias e depois guardada na atmosfera normal do laboratório. **a** – amostra no dia que foi feita, mostrando várias ilhas de bicamadas e material solto sobre o substrato. **b** – ilha de bicamada de OcPA, com formação de algumas estruturas retas. Amostra com 21 dias. **c** – bicamada de OcPA dando origem a estruturas retas. Amostra com 29 dias, 8 dias fora do dessecador. Escala em z: 15 nm, todas as imagens.

Pelo que foi visto até aqui, parece claro que as modificações vistas nas amostras de mistura são consequência da presença do OcPA. Para esclarecer ainda mais a importância da água, um teste de envelhecimento forçado foi feito e seu resultado será mostrado na próxima seção.

2.3.3 – Envelhecimento artificial

Os testes mostrados anteriormente lavam a crer que a água tem um papel importante na evolução temporal de amostras de OcPA e de misturas 5:10. Para testar definitivamente esta hipótese, parte da solução de mistura 5:10 feita com os ácidos fosfônicos novos, que deu origem à amostra mostrada na figura 2.3h, foi submetida a um envelhecimento artificial (hidratação artificial, neste caso), quando já estava com 11 dias. Uma estratégia pra promover efeitos causados pela umidade relativa do ar é adicionar água a solução que dará origem a amostra. 1000 μ L de solução 5:10 de OPA:OcPA em THF, 2,4 mM foram misturados em 10 μ L de água deionizada. Essa solução foi deixada por aproximadamente 72 horas envelhecendo, submetida às pequenas variações térmicas ambientes. Foi feita uma amostra com essa solução hidratada e outra com a solução original.

O resultado para a amostra obtida da solução hidratada (ou envelhecida artificialmente) é mostrado nas figuras 2.13 e 2.14. A morfologia da amostra é diferente das vistas nas amostras novas e envelhecidas naturalmente e parece ser uma estágio

intermediário. Formou-se uma monocamada de bordas irregulares mas bastante homogênea nos campos observados. Em outras regiões podem ser encontradas ilhas de empilhamentos de camadas, que podem ser observadas nas figuras 2.13c e 2.13d. A imagem de fase deixa claro que existem camadas de polaridade diferente.

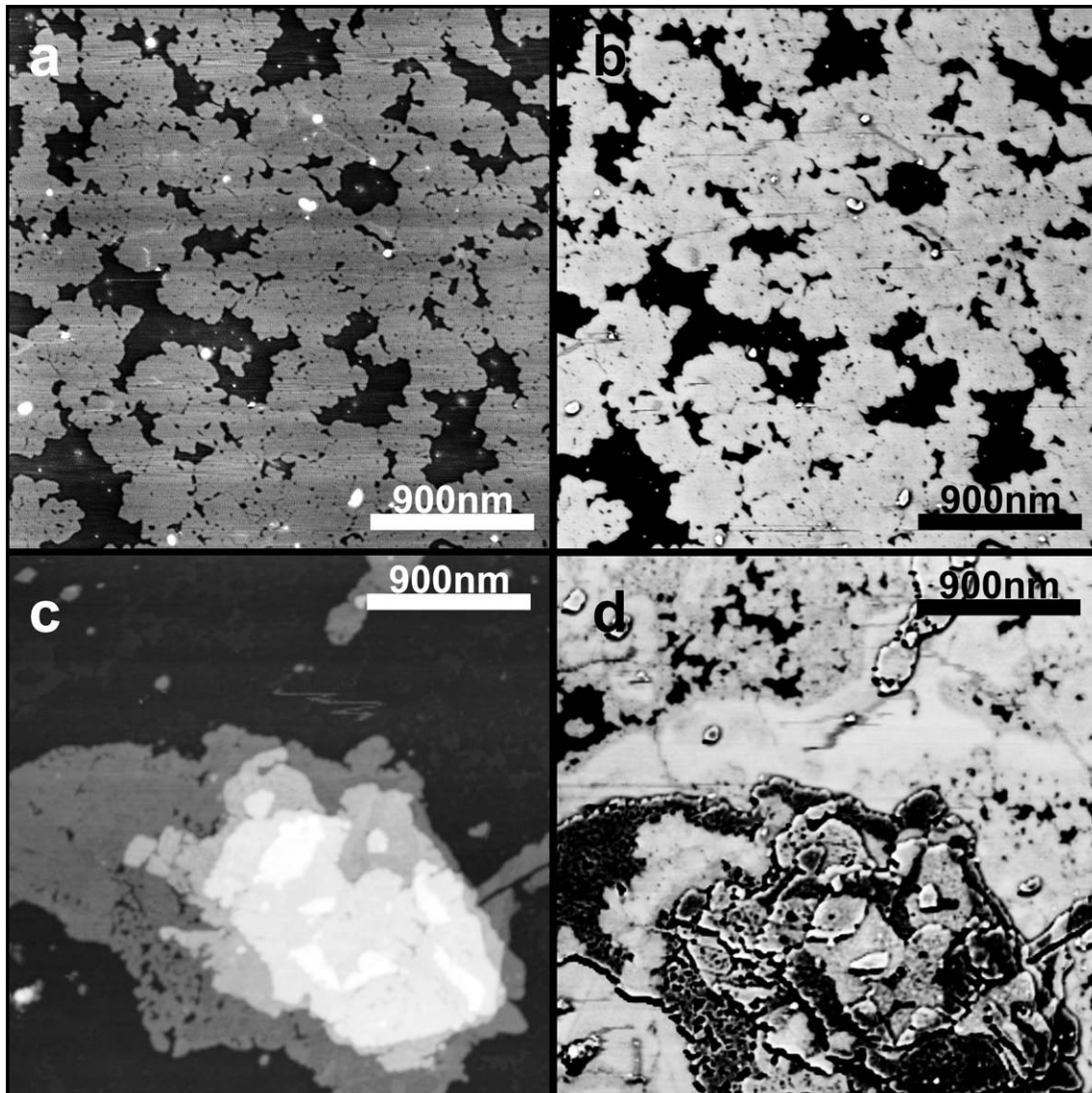


Figura 2.13 – Amostra de mistura 5:10 feita a partir de solução que foi envelhecida artificialmente, com 14 dias desde o preparo e 3 desde a adição de água. **a** – imagem de topografia mostrando monocamada, escala em z : 3 nm. **b** – imagem de contraste de fase, escala em z : 60°. **c** – topografia de região com ilha de empilhamento de camadas. Escala em z : 2 5nm. **d** – imagem de contraste de fase, escala em z : 60°.

Os campos das figuras 2.13c e 2.13d (topografia e contraste de fase) não foram adquiridos simultaneamente, como normalmente é feito. Devido às características da sonda utilizada nessa varredura (constante de mola pequena $k = 5,8 \text{ N/m} \pm 20\%$), a melhor qualidade de imagem topográfica é obtida para valores moderados de

amortecimento, o que implica em menor deformação da amostra. Mas para esses parâmetros, não há contraste de fase. O aumento do amortecimento melhora a qualidade da imagem de fase obtida.

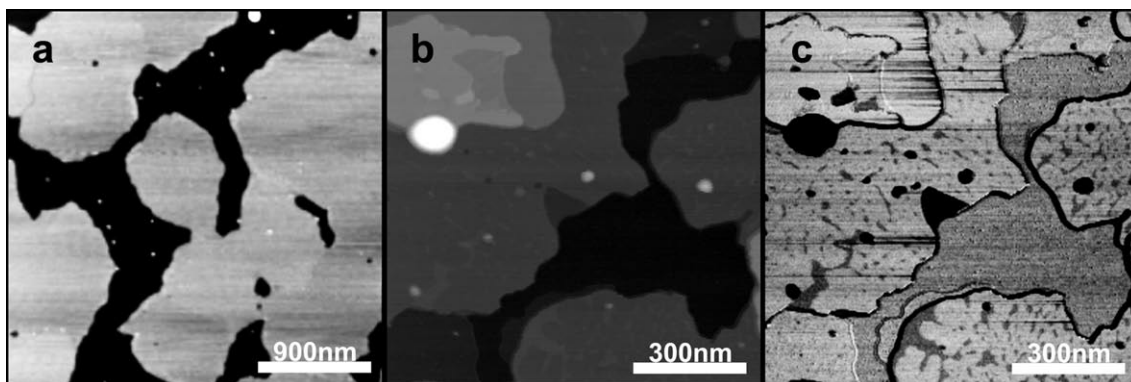


Figura 2.14 – **a** – Evolução da amostra feita a partir da solução 5:10 envelhecida com água. Aqui a amostra está com 15 dias. Houve uma mudança nas bordas da monocamada que cobre parte do substrato. Imagem de topografia, escala em z : 3nm. **b** – Amostra de mistura 5:10 feita a partir de solução que foi envelhecida artificialmente, com 29 dias desde o preparo e 18 desde a adição de água. Escala em z : 20 nm. **c** – imagem de contraste de fase escala em z : 10°.

A amostra obtida da solução mista envelhecida artificialmente foi deixada na atmosfera do laboratório. Após 15 dias, foi observado o coalescimento da monocamada que cobria o substrato. Uma imagem de topografia da amostra pode ser vista na figura 2.14a. As ilhas sofreram poucas modificações. Após 18 dias da adição de água, outra amostra foi feita a partir da solução. Uma imagem de topografia e uma de contraste de fase desta amostra estão mostradas nas figuras 2.14b e 2.14c. Pode-se notar que houve formação de empilhamento de camadas, com polaridades diferentes. O substrato aparece coberto por uma camada apolar. Tendo em vista o coalescimento da monocamada depositada na primeira amostra feita com essa solução, parece bastante plausível que as amostras de multicamadas depositadas por soluções mais envelhecidas possuam uma cobertura completa do substrato.

A parte da solução 5:10 que não recebeu acréscimo de água também foi testada. Amostras foram feitas nos mesmos dias que as amostras da solução envelhecida artificialmente mostradas acima. O resultado foi a deposição de monocamadas mistas semelhantes à vista na figura 2.3h. Essas amostras não apresentam evolução temporal, sendo estáveis como as monocamadas de OPA.

2.3.4 – Discussão sobre a evolução temporal

A partir dos resultados experimentais mostrados anteriormente, fica claro que a água é o fator mais relevante no envelhecimento das soluções de ácidos fosfônico e das amostras depositadas em substrato. De fato, neste trabalho foi possível concluir que a manipulação das substâncias antes do preparo de soluções deve ser cuidadosa. A idade dos ácidos fosfônicos puros e solventes e a limpeza da vidraria são fatores que devem ser levados em conta e controlados pois eles afetam as características das amostras produzidas.

É importante ressaltar que o termo envelhecimento foi usado pois primeiramente foi visto um efeito que dependia da idade da solução e da idade da amostra. Posteriormente, foi esclarecido que esses efeitos são causados principalmente pela água na solução ou nas amostras. Talvez a idade dos ácidos fosfônicos também seja um fator de importância, já que os grupamentos fosfônicos podem reagir entre si. Desta forma, as modificações continuarão a ser denominadas envelhecimento, já que o tempo definitivamente é um parâmetro fundamental no processo.

Ficou claro que o OcPA sofre uma influência maior que o OPA. Isso é esperado, uma vez que a cadeia alquílica menor torna a molécula menos apolar, mais reativa com água e possivelmente com ela mesma. Por outro lado, soluções feitas com OPA envelhecido (mais de um ano) que não foi manipulado em atmosfera livre de umidade produzem amostras com monocamada mais baixas do que o esperado. Isso pode se dever à reação dos grupamentos fosfônicos com algumas moléculas de água ou entre si, de forma que se formam menos ligações de hidrogênio com o substrato. A monocamada resultante está menos ancorada ao substrato, as cadeias ficam mais móveis e a organização é menor.

Voltando aos resultados obtidos com o OcPA puro e as misturas, parece que a água adicionada em solução influencia os arranjos formados pelas moléculas antes de serem depositadas, o que por sua vez modifica drasticamente a morfologia da amostra obtida a partir dessa solução. Amostras com grandes empilhamentos de camadas, que cobrem grandes extensões do substrato, são obtidas a partir de soluções com maior contaminação por água. Isso leva a crer que estruturas maiores se formam nessa solução, como por exemplo, vesículas grandes.

O comportamento da amostra tende para o comportamento de amostras de OcPA puro, portanto deve haver uma separação maior entre a fase mais rica em OPA (que aparentemente fica logo acima do substrato, formando uma monocamada) e a fase mais rica em OcPA (multicamadas que formam tiras e filamentos). Amostras produzidas a partir de soluções feitas com material novo em atmosfera controlada não exibem essa possível separação de fase e nem o empilhamento de camadas. Nestas amostras, há uma mistura real das moléculas diferentes na monocamada formada, mesmo para proporções grandes de OcPA (até 5:10).

Medidas de correlação de fótons foram realizadas nas soluções de OPA puro, mistura 5:10 e OcPA puro, bem como no THF puro. Foi visto que não há contaminação por partículas no solvente. Há indício de formação de estruturas do tipo micela nas soluções com ácidos fosfônicos. Outras medidas são necessárias para obter dados quantitativos sobre as estruturas presentes em solução e sua relação com o tipo de amostra depositada.

A formação de tiras e filamentos se dá em amostras depositadas que foram deixadas expostas à atmosfera do laboratório. A escala de tempo do processo varia bastante, mas os primeiros sinais de modificação podem ser vistos em poucos dias. A formação total de tiras geralmente leva um mês ou mais. Essas estruturas apresentam ordenação e direções preferenciais que são comensuráveis com o substrato de mica.

As tiras de bicamadas devem ser distinguidas das tiras de filamentos. A bicamada mostra uma tendência a se reorganizar na forma de estruturas retilíneas compridas, que crescem em uma direção preferencial. Essas estruturas estão sendo denominadas tiras, neste trabalho. Filamentos são as estruturas que se formam sobre uma camada. Quando esses filamentos se formam em uma bicamada logo acima do substrato, eles terminam por ficar em contato direto com este, de forma que parecem estruturas alongadas e finas semelhantes às tiras de bicamadas, mas compostas pela justaposição muito próxima de pequenos filamentos.

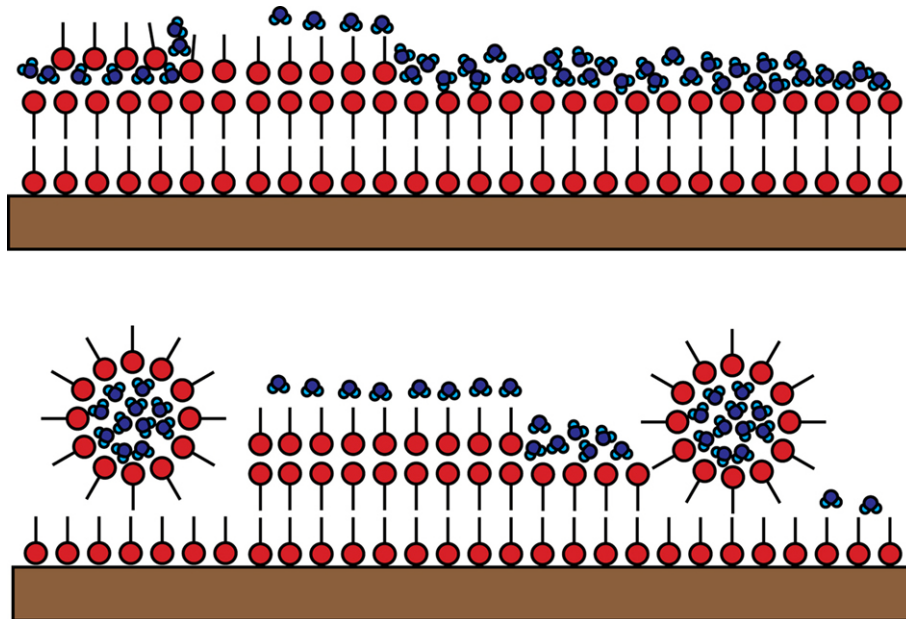


Figura 2.15 – Modelo esquemático para a formação de filamentos.

A figura 2.15 mostra o modelo proposto para esses filamentos. Acredita-se que eles sejam formados pelas moléculas de OcPA. A camada de água adsorvida sobre a amostra interage com os grupamentos fosfônicos, fazendo com que as moléculas se fechem em torno de uma coleção de moléculas de água formando uma micela invertida. Esse tipo de estrutura pode ser encontrada em solução de moléculas anfifílicas em água¹². Nesse caso, há formação dessas estruturas na amostra fixa. Segundo discussão feita na referência 12, capítulo 17, o tipo de estrutura formada pela molécula anfifílica em água depende de três parâmetros: área ótima (a_0), comprimento crítico da cadeia (l_c) e volume da cadeia (v). Para o OcPA, os valores dessas constantes são:

$$a_0 = 0,16nm^2 ; l_c = 1,17nm ; v = 2,43 \times 10^{-1}nm^3 \quad (2-1)$$

Os valores de l_c e v foram calculados conforme explicado na referência e a_0 a partir de medidas experimentais feitas para OPA¹³. Como o grupamento fosfônico é igual ao do OcPA, o valor encontrado se aplica.

Usando a fórmula, pode-se descobrir qual será o arranjo da molécula em solução aquosa.

$$\frac{v}{a_0 l_c} = 1,3 \quad (2-2)$$

Valores acima de 1 indicam formação de micela invertida em solução. Esse fator corrobora a tese da formação de filamentos na amostra.

Isso acontece com amostras de OcPA e não de OPA (neste trabalho, pelo menos) devido à menor energia de interação entre as cadeias do OcPA, que possuem 10 carbonos a menos que as do OPA.

Testes de resistência apresentados na próxima seção mostram e discutem a estabilidade destas estruturas.

2.4 – Conclusões do Capítulo 2

Neste capítulo, primeiro foi visto que as amostras de OcPA são bastante heterogêneas, apresentando regiões com grandes empilhamentos de camadas e outras com pequenas ilhas de bicamadas ou substrato descoberto. De qualquer forma, a unidade básica dos sistemas auto-construídos de OcPA é a bicamada. Os aglomerados de multicamadas em amostras novas constituem-se quase que exclusivamente de empilhamentos de bicamadas, com altura bem definida de 2,6 nm por camada. Com o passar do tempo, falhas aparecem nestas bicamadas expondo a camada de moléculas de baixo, formando um aglomerado com número ímpar de camadas. Esse tipo de estrutura apresenta polaridades diferentes, já que camadas terminadas pelo grupo metil são apolares e camadas terminadas pelo grupo fosfônico são polares.

Numa bicamada normal (como a da figura 1.4b), as cadeias alquílicas ficam dentro da camada e os grupamentos fosfônicos ficam para fora, interagindo com a mica de um lado e com o ar ou com a camada superior do outro. Sobre essa camada polar e sobre a mica, forma-se uma camada de contaminação rica em moléculas de água. Estas moléculas podem penetrar na bicamada de OcPA pelas bordas ou por defeitos da camada e formar regiões ligeiramente mais altas que a bicamada adjacente.

Num segundo momento, foi apresentado o resultado do teste de deposição de camadas mistas. Estas camadas foram depositadas a partir de soluções feitas misturando soluções de OPA e OcPA puros em várias proporções. Foi observado que até a proporção de 5 de OPA para 10 de OcPA, formam-se exclusivamente monocamadas. Esse comportamento é interessante pois mesmo numa proporção mais baixa em solução, o comportamento do OPA dominou a morfologia das amostras. Para amostras nas proporções 3:10 e 1:10, estruturas intermediárias foram formadas. Nas amostras 3:10 estão presentes estruturas sobre a monocamada. Neste caso, foi suposto que estas

estruturas tratavam-se de bicamadas invertidas. Estas bicamadas têm o grupamento fosfônico na parte interna da camada e as caudas apolares para fora, podendo interagir bem com a monocamada que cobre o substrato (ver figura 2.4c). Essa suposição é embasada pela observação das imagens de contraste de fase (2.4b), que mostram que as estruturas sobre as monocamadas têm mesma polaridade que a monocamada, não podendo ter o grupamento fosfônico na superfície. Isto é entendido analisando a imagem da figura 1.2, na qual é possível ver que a mica aparece escura na fase e a monocamada com superfície apolar aparece clara. Além disso, observando a bicamada da figura 2.1, que tem superfície polar, nota-se que ela aparece na fase com cor semelhante à mica. Sendo assim, camadas com superfície formada pelos grupos metil terminais são claras na fase enquanto camadas com superfície formada pelos grupos fosfônicos são escuras na fase, assim como a mica. Isso se dá porque sobre grupamentos polares forma-se uma camada de contaminação rica em moléculas de água. Quando a sonda toca esta superfície, forma-se um menisco que é rompido quando a sonda se afasta da amostra. Esse processo dissipa mais energia que a interação sonda-amostra em regiões onde a camada de contaminação é menor. As cores se devem a maneira como o sinal é processado pelo equipamento da Veeco¹⁴.

Os resultados de medida de altura das estruturas mistas mostrados no gráfico da figura 2.6, juntamente com os resultados mostrados na figura 2.5 indicam que, de fato, as monocamadas depositadas a partir da solução mista são compostas pelos dois tipos de moléculas (há mistura na amostra depositada e não só na solução). As amostras mistas sofrem influência da varredura e essa influência diminui à medida que a proporção de OPA aumenta. De forma geral, a monocamada pura de OPA é mais estável que as monocamadas mistas, como ficará mais evidente no próximo capítulo.

Foi percebido durante o teste de deposição das monocamadas mistas que as condições de preparação das soluções são muito importantes. Foi visto que o uso de OPA e OcPA velhos, que foram expostos a atmosfera várias vezes, resulta em amostras 5:10 com comportamento mais semelhante ao do OcPA. Formam-se aglomerados de multicamadas nestas amostras. Foi verificado também que estes aglomerados sofrem modificações com o passar do tempo se deixados expostos a atmosfera do laboratório. Amostras guardadas em um dessecador não sofrem modificações tão pronunciadas, levando a crer que a água atmosférica influi no processo. Para simular o envelhecimento natural das soluções, foi adicionada água a uma solução 5:10 preparada em condições

controladas (dentro de uma *glove box*). Este procedimento deu resultados semelhantes ao da evolução natural, corroborando a hipótese da influência da água (tanto atmosférica quanto presente no solvente, na vidraria, nos ácidos fosfônicos, etc.).

O efeito desta evolução temporal (que acontece com camadas mistas com multicamadas e amostras puras de OcPA) é o aparecimento de estruturas que crescem em direção preferencial comensurável com a mica. Existem dois tipos destas estruturas: tiras e filamentos. Tiras são braços de camadas que se projetam para fora de ilhas e aglomerados. Filamentos são pequenas micelas invertidas de diâmetro em torno de 1 nm (grupamento fosfônico para dentro) que se formam em torno de moléculas de água (ver figura 2.15). Algumas vezes os filamentos aparecem sobre camadas que foram expostas com o passar do tempo e outras em camadas diretamente sobre o substrato. Neste último caso, eles tendem a se organizar com arranjo similar ao das tiras.

Referências do Capítulo 2

1. Neves, B. R. A.; Salmon, M. E.; Russell, P. E.; Troughton, E. B., *Langmuir* 2001, 17 (26), 8193-8198.
2. Neves, B. R. A.; Salmon, M. E.; Russell, P. E.; Troughton, E. B., *Langmuir* 2000, 16 (6), 2409-2412.
3. Francis, J. T.; Nie, H. Y.; McIntyre, N. S.; Briggs, D., *Langmuir* 2006, 22 (22), 9244-9250.
4. Lane, J. M. D.; Chandross, M.; Lorenz, C. D.; Stevens, M. J.; Grest, G. S., *Langmuir* 2008, 24 (11), 5734-5739.
5. Diez-Perez, I.; Luna, M.; Teheran, F.; Ogletree, D. F.; Sanz, F.; Salmeron, M., *Langmuir* 2004, 20 (4), 1284-1290.
6. Tamayo, J.; Garcia, R., *Langmuir* 1996, 12 (18), 4430-4435.
7. Whangbo, M. H.; Bar, G.; Brandsch, R., *Surface Science* 1998, 411 (1-2), L794-L801.
8. Nie, H. Y.; Walzak, M. J.; McIntyre, N. S., *Journal of Physical Chemistry B* 2006, 110 (42), 21101-21108.
9. Kuhle, A.; Sorensen, A. H.; Zandbergen, J. B.; Bohr, J., *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 1998, 66, S329-S332.
10. Neves, B. R. A.; Leonard, D. N.; Salmon, M. E.; Russell, P. E.; Troughton, E. B., *Nanotechnology* 1999, 10 (4), 399-404.
11. Olympus <http://probe.olympus-global.com/en/en/specsiliconE.html>.
12. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*. Second ed.; Academic Press: San Diego, 1997.
13. Fontes, G. N.; Malachias, A.; Magalhaes-Paniago, R.; Neves, B. R. A., *Langmuir* 2003, 19 (8), 3345-3349.
14. James, P. J.; Antognozzi, M.; Tamayo, J.; McMaster, T. J.; Newton, J. M.; Miles, M. J., *Langmuir* 2001, 17 (2), 349-360.

Capítulo 3

Testes Comparativos de Resistência Mecânica e Térmica

Para caracterizar melhor as amostras mistas, foram realizados testes comparativos de resistência entre elas e amostras puras de OPA e OcPA. Primeiramente, será mostrado o resultado de testes de resistência mecânica. Este teste usou a microscopia de força atômica com ferramenta de modificação e aplicação de pressão na amostra.

Num segundo momento, serão mostrados resultados de testes de aquecimento *in situ* e *ex situ*, que revelaram propriedades interessantes das amostras puras e mistas.

3.1 – Resistência Mecânica

A primeira parte deste teste tem como objetivo estudar o comportamento de amostras de monocamada de OPA (ácido octadecilfosfônico) e monocamadas mistas quando submetidas à pressão durante a varredura.

Primeiramente, a amostra é marcada usando uma ponta de diamante, de forma que esta marca é visível no aparato de microscopia óptica acoplado ao microscópio de varredura por sonda. Usando uma sonda de AFM (microscopia de força atômica), um risco profundo de 10 μm de comprimento é feito na amostra. Este risco não é visível no aparato óptico e serve de marcação fina para que a mesma região seja encontrada quando necessário. Normalmente, outro risco é feito com a ponta, perpendicular ao primeiro, na forma de uma letra T, com um braço maior que o outro. A sonda então é substituída pela que será usada na primeira parte do teste, feito no modo contato-intermitente. Usando as marcações, o risco feito com a ponta de AFM é encontrado com a nova sonda e então, vários campos são varridos a partir da interseção dos dois riscos em forma de T, até o fim de um deles ou do fim até a interseção. Após isto, a sonda é substituída por uma sonda de contato e a região é varrida de novo, cada campo sendo varrido quatro vezes. A primeira varredura é feita com um *setpoint* pequeno, num ângulo de 45° . A segunda é feita num ângulo de -45° . A terceira e a quarta são feitas a $+45^\circ$ e -45° , com um *setpoint* maior. A figura 3.1 ilustra o processo.

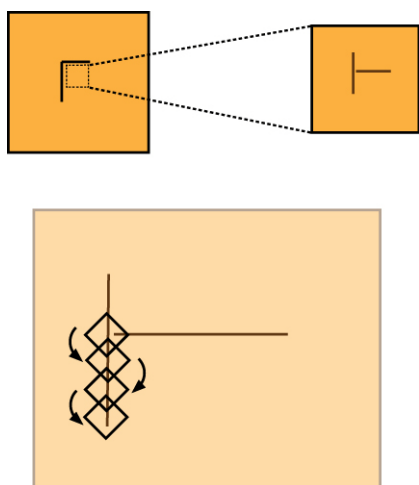


Figura 3.1 – Primeiro é feita na amostra uma marcação visível com auxílio de microscopia óptica. Dentro dessa região marcada, dois riscos são feitos usando a ponta de AFM. Vários campos são varridos sucessivamente, sendo que há um quadrante de interseção entre um campo e o varrido anteriormente.

O objetivo da mudança na direção de varredura é que o ângulo total entre a primeira e a segunda seja 90° , o que permite distinguir eventuais artefatos de técnica. A varredura não é feita em 0° e 90° para que o risco nunca esteja na direção paralela à de varredura e para que seja possível usar o sinal de deflexão lateral (atrato) em outro canal simultaneamente à aquisição do sinal de topografia. As imagens apresentadas nessa seção foram rodadas quando necessário de forma a facilitar a comparação.

A figura 3.2 mostra imagens de AFM no modo contato intermitente (3.2a) e no modo contato (3.2b a 3.2d). Vê-se nestas imagens o risco feito com a ponta de AFM na diagonal secundária do campo. O campo mostrado em 3.2b foi varrido com *setpoint* pequeno (0,1V). É interessante compará-lo ao campo varrido em 3.2c, com a mesma sonda só que um *setpoint* alto (0,5V). Neste segundo caso, nota-se uma deformação da monocamada induzida pela pressão maior aplicada pela sonda. No último campo, um *zoom out* da região varrida mostra que não houve dano permanente à amostra.

É interessante transformar os valores de *setpoint* lidos pelo fotodetector do microscópio em valores reais de força. Para tal, é necessário fazer uso da fórmula (1 – 3).

O valor de k (sonda de nitreto de silício da Olympus¹: OMCL-RC comprimento: 200 μm ; largura: 40 μm) foi medido pelo método de Sader²; os demais valores foram medidos, conforme explicado no capítulo 1:

$$k = 0,21 \text{ N/m}; \quad s = 75,3 \text{ nm/V}; \quad F_a = 7,3 \text{ nN}, \quad (3 - 1)$$

Na qual F_a é a força de adesão. Desta forma, a força total durante a varredura é:

$$F_T^a = \left(0,21 \frac{\text{N}}{\text{m}} \cdot 0,5\text{V} \cdot 75,3 \frac{\text{nm}}{\text{V}}\right) + 7,3 \text{ nN} = 15,2 \text{ nN}, \quad (3 - 2a)$$

$$F_T^b = \left(0,21 \frac{\text{N}}{\text{m}} \cdot 0,1\text{V} \cdot 75,3 \frac{\text{nm}}{\text{V}}\right) + 7,3 \text{ nN} = 8,8 \text{ nN}, \quad (3 - 2b)$$

sendo que F_T^b é a força para o *setpoint* de 0,1V e F_T^a para o *setpoint* de 0,5V.

Estes resultados estão de acordo com um resultado anterior³, que mostrou que para esses valores de força usados no experimento, a sonda faz uma penetração incompleta na camada (não chegando ao substrato e não removendo moléculas, ao contrário do risco feito com a ponta para marcação) e nestas circunstâncias, a monocamada de OPA se auto-repara (*self-healing*).

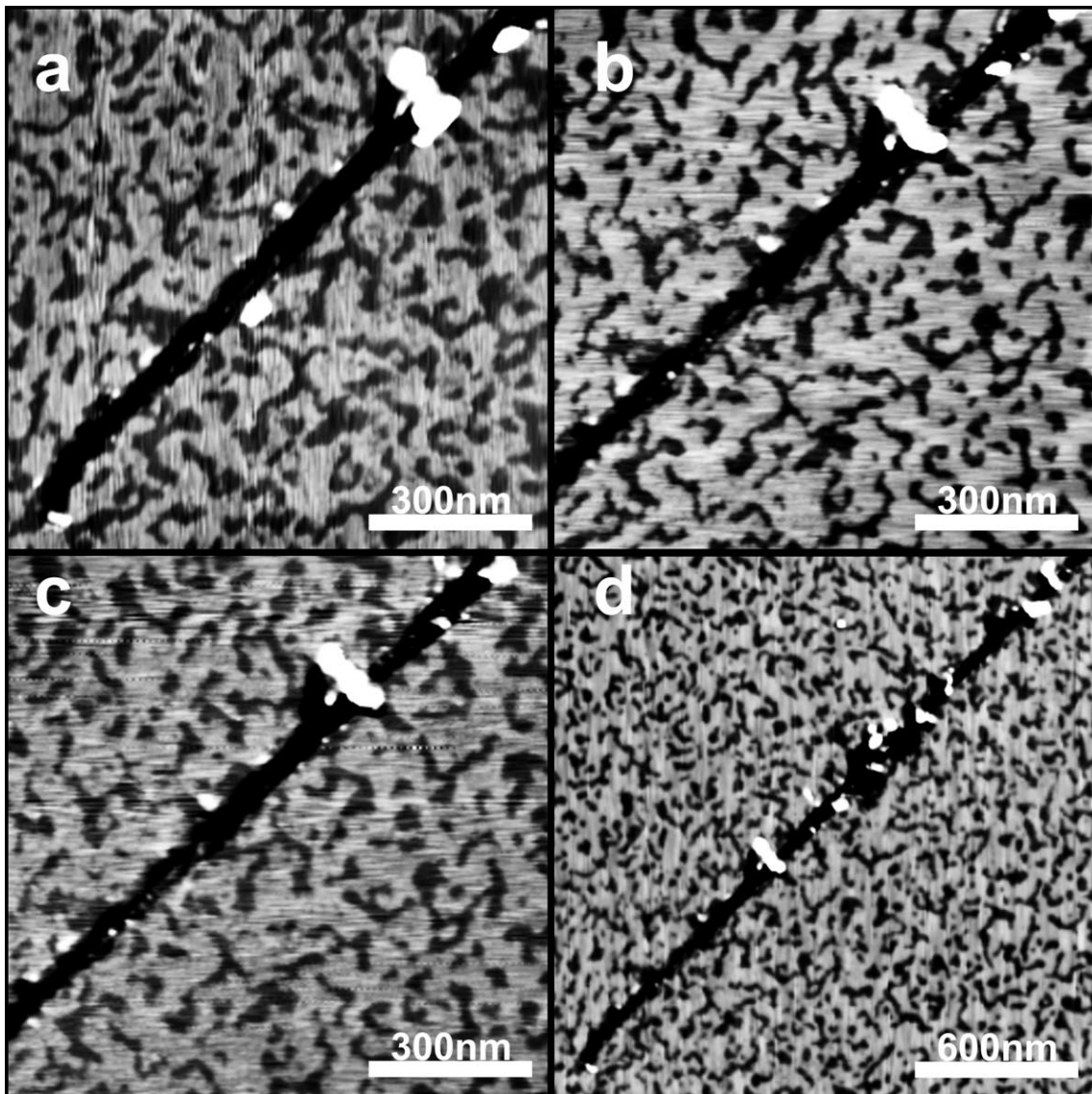


Figura 3.2 – Comparação entre modo contato e modo contato intermitente numa amostra de monocamada de OPA. Na diagonal secundária de cada campo vê-se o risco que serviu de guia para as varreduras. Escala em z: 4nm. **a** – campo varrido com no modo contato intermitente a 45°, girado para facilitar a comparação. **b** – varredura no modo contato, ângulo -45°, setpoint 0,1 V. **c** – varredura no modo contato, ângulo -45°, setpoint 0,5 V. **d** – campo final, feito no modo contato.

O mesmo teste foi feito para uma amostra de mistura na proporção 10 de OPA para 7 de OcPA (ácido octilfosfônico), com uma sonda de contato igual a usada no teste anterior. Esta proporção de mistura tem uma espessura intermediária (ver gráfico da figura 2.6) e ainda sofre efeitos da varredura no modo contato intermitente (ver figura 2.5).

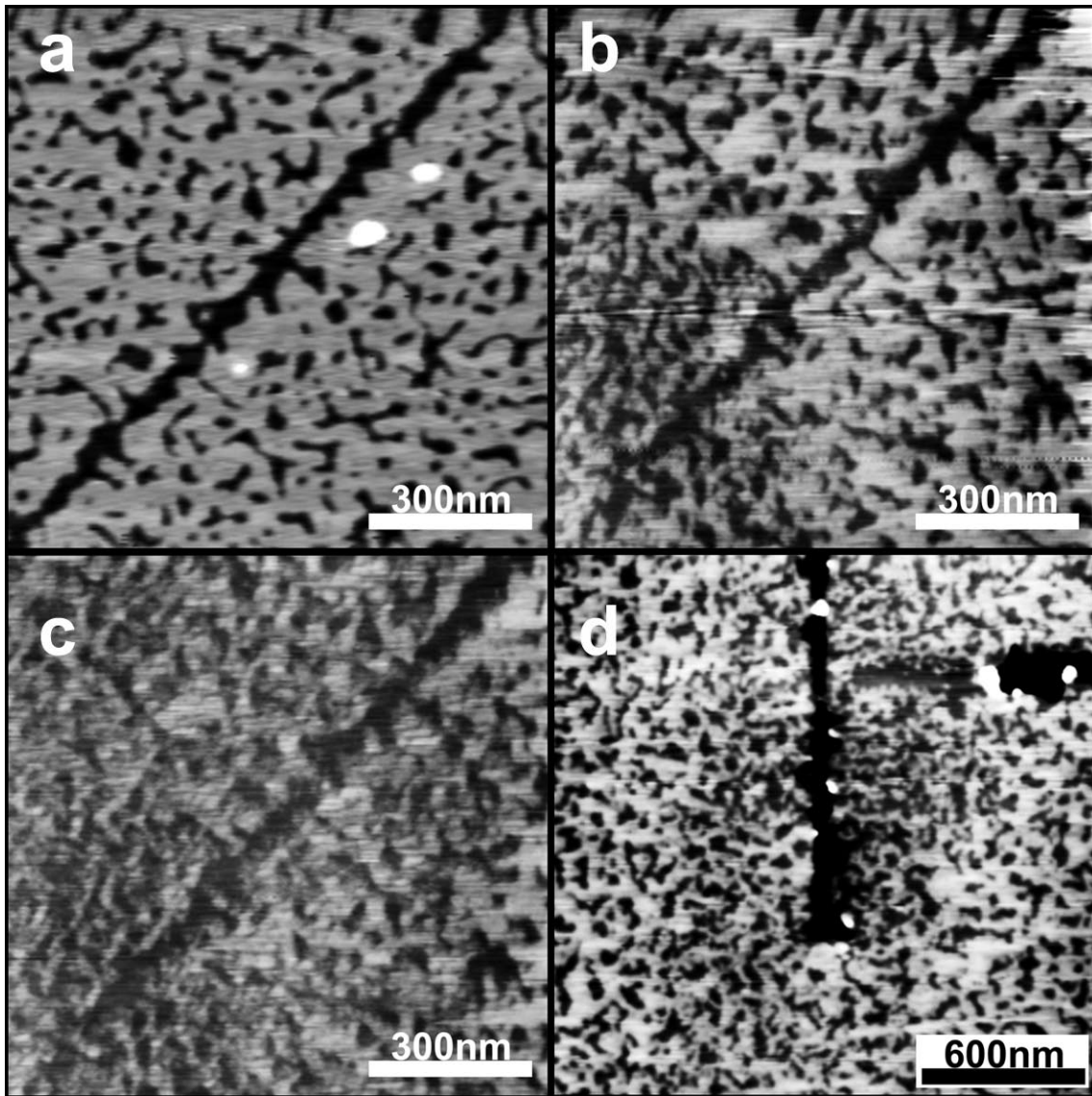


Figura 3.3 - Comparação entre modo contato e modo contato intermitente numa amostra de monocamada de mistura 10:7. Na diagonal secundária de cada campo vê-se o risco que serviu de guia para as varreduras. Escala em z: 4 nm. **a** – campo varrido no modo contato intermitente a -45°. **b** – varredura no modo contato, ângulo -45°, setpoint 0,1 V. **c** – varredura no modo contato, ângulo -45°, setpoint 0,5 V. **d** – campo final, feito no modo contato, ângulo de varredura 0°.

O resultado do teste está mostrado na figura 3.3. Na figura 3.3a está o campo varrido no modo contato intermitente, na parte 3.3b, o campo varrido no modo contato, com setpoint de 0,1 V ($F_T^b = 8,8 \text{ nN}$), na figura 3.3c, o campo varrido com setpoint 0,5 V ($F_T^c = 15,2 \text{ nN}$) e na parte 3.3d o campo final, feito também no modo contato. Mesmo para pequenos setpoints, já há alguma deformação da amostra. O canto inferior esquerdo de 3.3b já mostra grande deformação. Isso se deve ao fato desta região já ter sido varrida no ciclo

anterior de varreduras e é o primeiro indicativo da deformação mais severa que esta amostra sofre. Quando se inspeciona o campo final, mostrado em 3.3d, nota-se que as regiões varridas ficaram deformadas permanentemente, ao contrário do que acontece para a amostra de monocamada de OPA.

Essa diferença de resistência à deformação somada ao fato da deformação da mistura para força mais alta ser permanente (ou, pelo menos, mais duradoura, pois permanece mesmo depois de retirada a pressão) indicam que a monocamada mista é menos estável que a monocamada de OPA, como proposto no modelo mostrado na figura 2.6b. Essa é mais uma evidência da presença dos dois tipos de moléculas na monocamada mista e não só na solução.

As medidas feitas no modo contato também lançaram novas evidências importantes sobre a composição da monocamada mista. Nas imagens feitas no modo contato intermitente, não foi visto em nenhuma proporção de mistura que forma apenas monocamadas evidência de separação de fase na camada depositada. Estudos feitos com monocamadas mistas de outras moléculas⁴⁻⁶ relatam separação de fase no nível molecular da camada depositada quando a diferença do número de carbonos na cadeia alquílica é grande como neste caso (10 carbonos). Isso quer dizer que há formação de pequenos domínios de um dos tipos de molécula no meio de uma matriz pura ou mista. Uma forma de identificar estes pequenos domínios é usar o modo contato fazendo imagens simultâneas de topografia e atrito (força lateral). Os domínios têm atrito menor se são mais organizados que a matriz vizinha. Testes cuidadosos foram feitos no modo contato para monocamadas mistas 10:7 usando o atrito juntamente com a topografia. Alguns domínios de altura e atrito diferentes pareciam surgir na camada, mas ao mudar a direção de varredura, estes domínios mudavam de lugar, tratando-se apenas de artefatos que surgiam quando a sonda passava de uma região de substrato para uma região de monocamada.

Neste estudo, não foi encontrada separação de fase nas monocamadas mistas com nenhum tipo de teste utilizado. Esse fato é realmente relevante, dada a diferença do tamanho das cadeias alquílicas das duas moléculas. Pode-se dizer então que as monocamadas de OPA e OcPA são homogêneas em nível molecular, pelo menos até o ponto que pode ser verificado com as técnicas usadas.

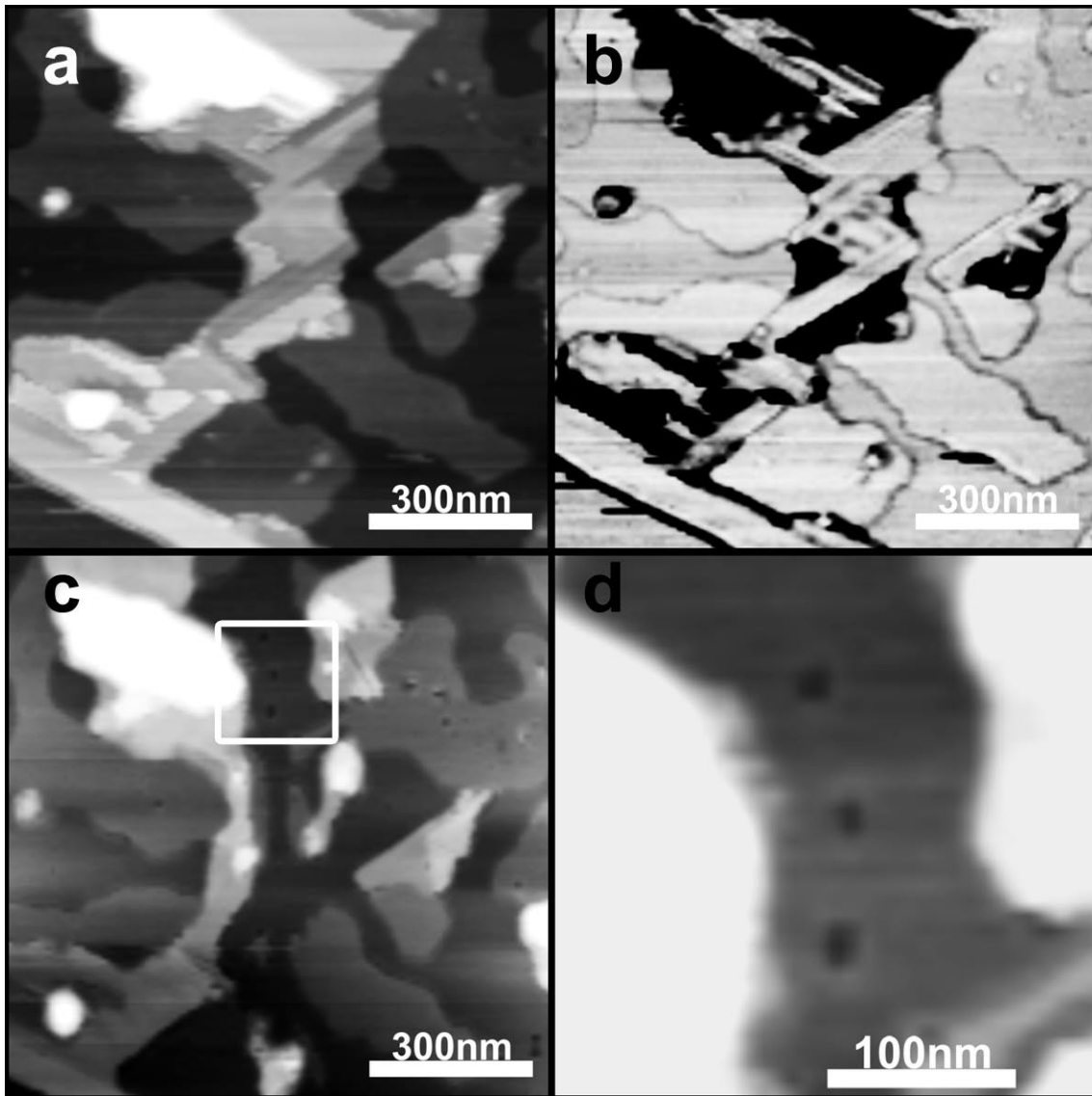


Figura 3.4 – Teste de risco com a ponta de AFM numa amostra de mista 5:10. **a** – antes do risco, imagem de topografia, escala em z : 15 nm. **b** – imagem de contraste de fase, escala em z : 50°. **c** – imagem feita após risco. Quadrado branco marca a região mostra na parte **d**. Escala em z : 15 nm.

Outro teste realizado foi usar a ponta de AFM para riscar amostras mistas 5:10 com multicamadas. As figuras 3.4 e 3.5 mostram resultados destes testes para duas amostras de mistura 5:10, em diferentes fases de sua evolução temporal. No primeiro caso, da figura 3.4, as partes 3.4a e 3.4b mostram um campo antes de ser riscado (topografia e contraste de fase). Vê-se empilhamento de camadas, filamentos e diferenças de polaridade. Em 3.4c, o mesmo campo aparece riscado pela ponta. As camadas superiores foram completamente separadas pelo risco. Além disso, o detalhe mostrado em 3.4d permite ver que o risco

produziu pequenos furos na região mais baixa da amostra. Como a imagem de fase indicava antes do risco, essa parte mais baixa é apolar (clara na imagem de contraste de fase), sendo outra camada e não o substrato de mica, fato confirmado pelo risco. A amostra que foi usada nesse teste é a mesma da figura 2.9.

Esta mesma amostra passou por um processo de aquecimento, que será discutido adiante. Um risco na parte que sofreu esse aquecimento, dias depois do processo, revelou um efeito diferente. A figura 3.5 mostra os resultados.

A comparação entre 3.5a e 3.5b (antes dos riscos) e 3.5c (depois dos riscos) permite ver que estas tiras parecem quebrar ao invés de se separar como um material macio. Quatro riscos com forças diferentes foram feitos. Os números em 3.5a indicam onde cada risco começou, sendo que todos foram feitos paralelamente ao eixo y, de baixo para cima. O quarto risco, apesar de não ter sido o de maior força, arrancou um pedaço inteiro de uma camada. Isso mostra com a região de tiras tem um arranjo diferente das bicamadas, parecendo mais compacto e “sólido”. Esse efeito não foi observado apenas em amostras aquecidas mas também foi visto em amostras bastante envelhecidas, indicando que uma modificação da interação das moléculas ocorre com o tempo e não apenas uma modificação morfológica.

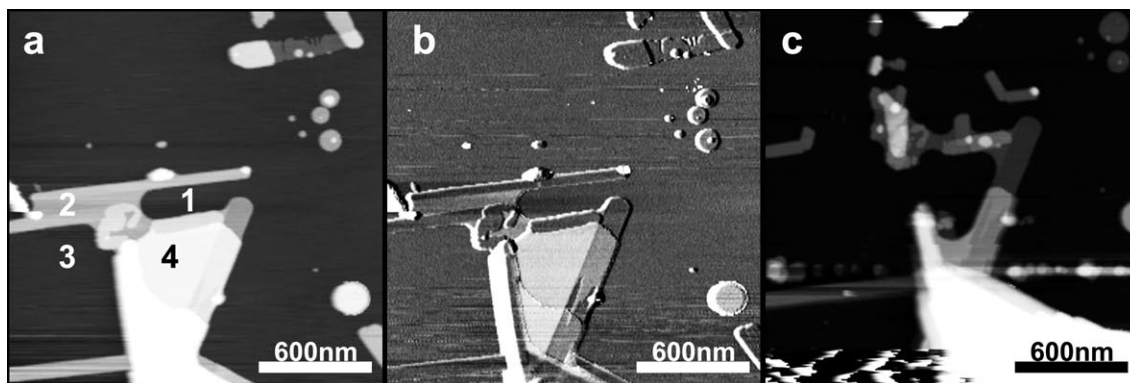


Figura 3.5 – Teste de risco com a ponta de AFM numa amostra de mista 5:10, numa região que foi aquecida. **a** – antes do risco, imagem de topografia, escala em z: 15 nm. Cada número indica a região de começo de um risco. **b** – imagem de contraste de fase, escala em z: 20°. **c** – imagem feita após risco. É possível ver que as tiras se quebram com o risco. Escala em z: 20 nm.

O próximo teste foi de estabilidade térmica das amostras puras e mistas e será descrito na próxima seção.

3.2 – Estabilidade Térmica

O primeiro teste de aquecimento apresentado aqui foi motivado por um artigo de Francis *et al*⁷. O grupo observou usando espectroscopia de massa (*time-of-flight secondary ion mass spectrometry - ToF-SIMS*) que a 80°C há uma diminuição do sinal relativo à ligação do grupo fosfônico do OPA com a mica e sugeriu que nesta temperatura a monocamada de OPA sofreria uma transição para bicamadas. Uma vez que outros trabalhos do nosso grupo relatam o empilhamento de bicamadas de OPA com o aumento da temperatura⁸, a hipótese de Francis *et al.* foi testada com o uso de aquecimento *in situ*.

Vários tipos de amostras foram aquecidas. Foram usadas soluções em etanol e em THF. As amostras foram preparadas pelo método de gotejamento e por imersão (que produz amostras de cobertura completa do substrato). O aumento de temperatura foi feito em passos de 5°C ou 10°C e tempo suficiente para o estabelecimento do equilíbrio térmico foi aguardado antes da obtenção de cada imagem. Quando necessário, a sonda também foi aquecida, para que o gradiente térmico entre sonda e amostra não promovesse a aglutinação de material na ponta, comprometendo a qualidade de imagem. A temperatura da sonda sempre foi mantida menor que a da amostra e não ultrapassou 60 °C em nenhum dos testes.

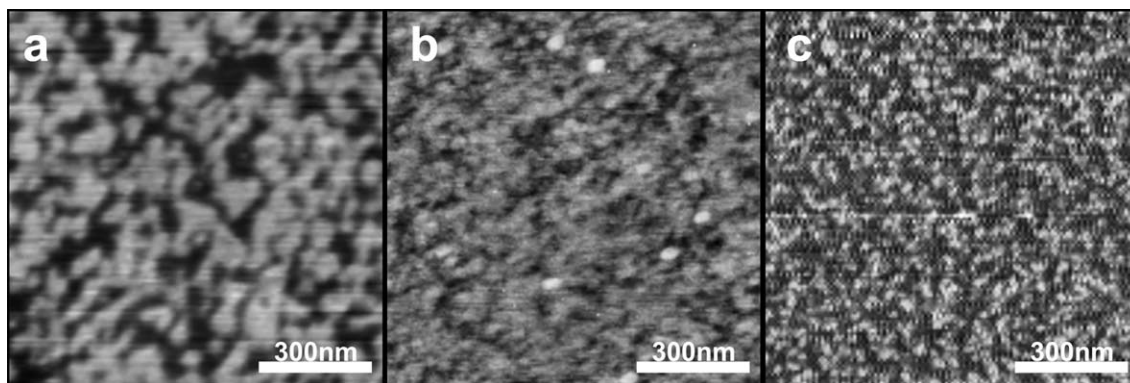


Figura 3.6 – Teste de aquecimento *in situ* de amostra de monocamada de OPA depositada a partir de uma solução em etanol, com tempo de deposição de 25 segundos. Imagens de AFM, modo contato intermitente. Escala em z: 3nm. **a** – a 50°C, **b** – a 80°C a monocamada perde sua organização, **c** – a 90°C, resta apenas material solto sobre o substrato.

O resultado geral foi o mesmo e está sumarizado na figura 3.6. Está mostrado em 3.6a uma amostra de OPA com monocamada de cobertura incompleta aquecida a 50°C. A imagem topográfica tem os mesmos aspectos da amostra antes de ser aquecida. Em 3.6b,

vê-se essa amostra aquecida a 80°C. A estrutura da monocamada está bastante comprometida nessa temperatura.

Francis *et al.* Relata que a 80°C há uma diminuição do sinal relativo à ligação de hidrogênio entre o grupamento fosfônico e a mica. Mas a hipótese feita por esse grupo para explicar essa diminuição (o empilhamento da monocamada formando uma bicamada) não foi verificada. A diminuição da interação entre a cabeça do OPA e a mica se traduz na perda do ancoramento da monocamada no substrato e acarreta a destruição da monocamada, restando apenas material solto sobre o substrato. Temperaturas mais altas, até 130°C, foram atingidas durante alguns testes, mas nenhum empilhamento foi verificado. Em alguns casos, foi visto que a sonda “arrasta” material solto (acima de 80°C) de acordo com a direção da varredura, formando acúmulos. Mas esse efeito é induzido pela sonda e não forma estruturas organizadas.

Para a amostra de mistura 10:7 foram feitos testes de aquecimento *in situ* tanto no modo contato quanto no modo contato intermitente. A amostra cujas imagens são mostradas nas figuras 3.7 é a mesma que foi mostrada na figura 3.3, ilustrando o teste de resistência mecânica durante a varredura. Ela foi dividida em duas partes e cada uma passou pelo mesmo teste, com o modo de medida de topografia diferente. O aquecimento foi feito de 5°C em 5°C, mas imagens foram capturadas só a cada 10°C para preservar a sonda. Foram aguardados 15 minutos entre cada incremento de temperatura para o equilíbrio se estabelecer. 3.7a e 3.7b mostram o resultado do teste de aquecimento feito no modo contato intermitente. A partir de 70°C, pode ser observada a formação de pequenos buracos na camada, que não foram vistos no aquecimento da monocamada de OPA puro. No campo mostrado em 3.7e nota-se a desorganização da monocamada que, no entanto, ainda não é completa. A dificuldade de fazer imagem e as deformações durante o processo de captura indicam que o ancoramento da camada está bastante comprometido. O campo 3.7f ilustra o que acontece quando a amostra aquecida até 90°C é resfriada até a temperatura ambiente novamente. Os buracos que surgiram durante o aquecimento permanecem, indicando uma perda irreversível de material.

O resultado obtido no modo contato é bastante semelhante, mas a resolução da imagem é um pouco menor. A sonda de contato utilizada tem um raio maior que a de

contato intermitente e não consegue resolver tão bem os pequenos buracos que aparecem na amostra durante o aquecimento.

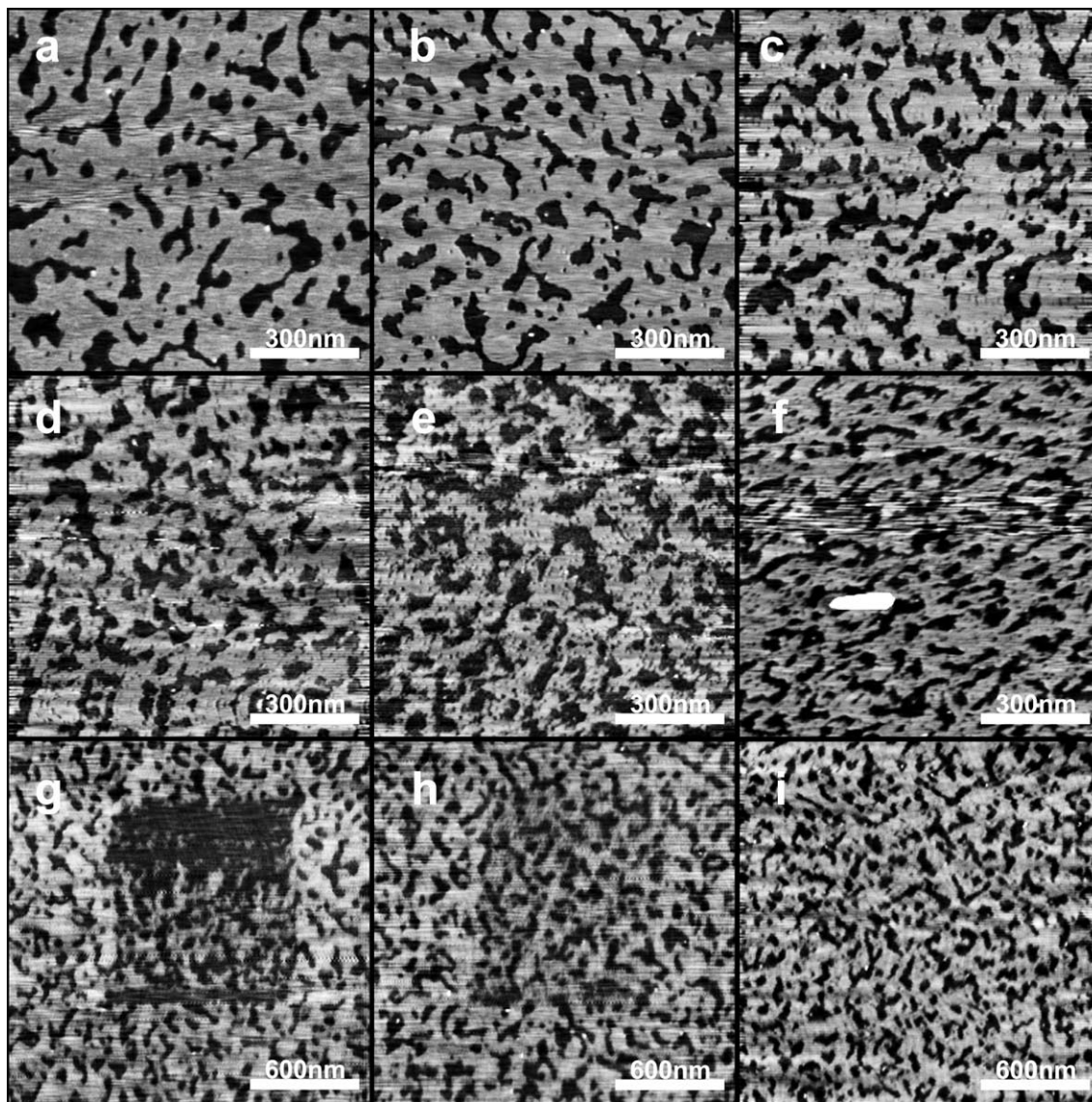


Figura 3.7 - Teste de aquecimento in situ de amostra de monocamada mista 10:7 depositada a partir de uma solução em THF. Escala em z: 3 nm imagens de AFM, modo contato intermitente (a a f) e modo contato (g a i). a – amostra a temperatura ambiente. b – a 60°C. c – a 70°C pode-se identificar a formação de buracos na monocamada. d – a 80°C. e – a 90°C. f – amostra resfriada a temperatura ambiente. g – modo contato: zoom out, mostrando o dano causado pela varredura anterior, temperatura ambiente. h – zoom out, mostrando o dano causado pela varredura anterior, temperatura 60 °C. i – zoom out, mostrando que não houve danos permanentes causados por varreduras prévias, temperatura 70 °C.

O resultado mais relevante do teste com modo contato está ilustrado na figura 3.7g a 3.7i. Um campo de 1x1 μ m foi varrido com um *setpoint* maior (força maior) e depois foi

feito um *zoom out* (campo de $2 \times 2 \mu\text{m}$) de forma a verificar efeitos da varredura. Em 3.7g está o *zoom out* (em temperatura ambiente) após a amostra ter sido varrida com força suficiente para deformá-la, mostrando o dano irreversível realizado na camada. Em 3.7h está o *zoom out* após uma varredura feita a 60° com mesma força que deformou permanentemente a monocamada a temperatura ambiente. A monocamada foi danificada mas recuperou-se de forma melhor que antes do aquecimento. 3.7i ilustra o *zoom out* após uma varredura com força ainda maior que as anteriores, feita a 70°C . Nenhum dano permanente pode ser visto, mostrando que mesmo que a amostra seja danificada durante a varredura (não mostrado na figura), ela se recupera quando a pressão da sonda é retirada. Isso mostra que a energia térmica fornecida à amostra nessa temperatura é suficiente para dar mobilidade às cadeias alquílicas, que são capazes de se reorganizar após o dano.

Vale ressaltar que para esses dois testes mostrados, o campo de cada imagem é diferente. A sonda é mantida longe da superfície durante o incremento de temperatura e o *drift* térmico muda a região da amostra em poucos micrometros.

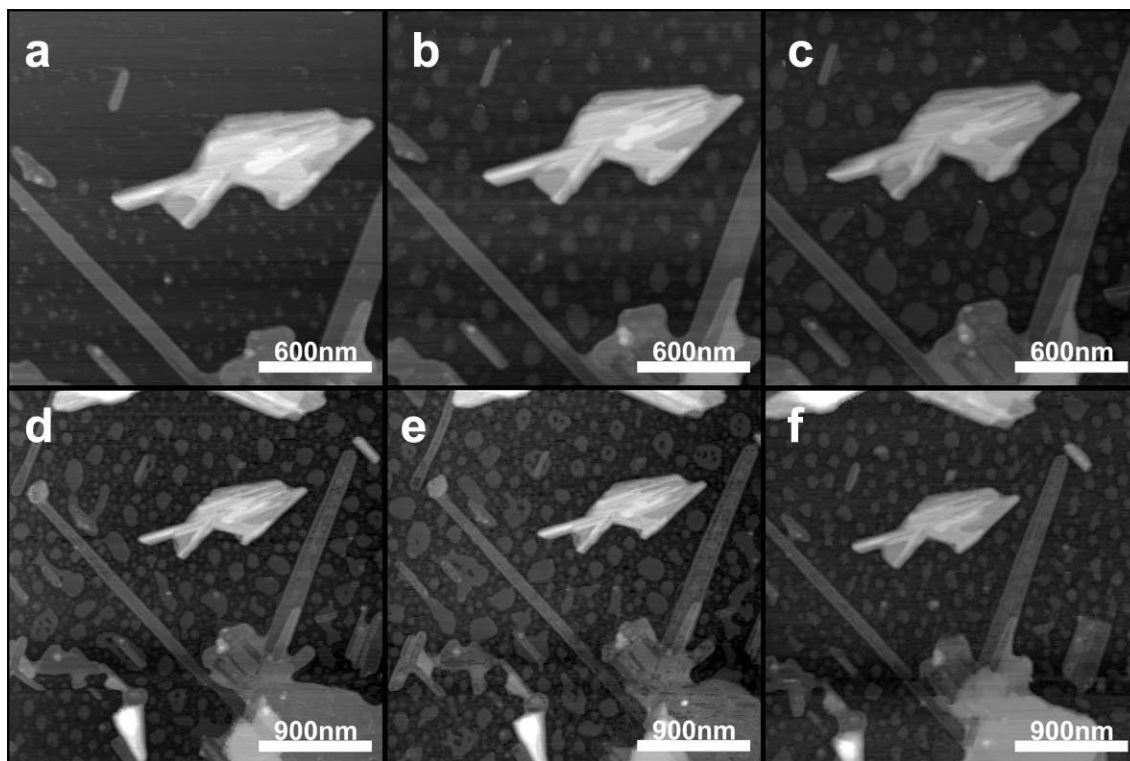


Figura 3.8 - Teste de aquecimento in situ de amostra de monocamada mista 5:10 depositada a partir de uma solução em THF. Escala em z: 20 nm, imagens de AFM, modo contato intermitente. **a** - 30°C . **b** - 40°C . **c** - 50°C . **d** - 60°C . **e** - 60°C . **f** - 30°C . Tempo total de permanência a 60°C foi da ordem de 40 minutos.

Para a amostra de mistura 5:10, foi realizado um teste de aquecimento *in situ* com intenção de verificar o comportamento e estabilidade das tiras. A amostra mostrada na figura 3.8 é a mesma das figuras 3.4 e 3.5. Neste teste, a sonda não foi afastada da amostra durante todo o processo de aquecimento. O incremento de temperatura foi feito de 2°C em 2°C entre 30°C e 60°C. No final, a amostra foi resfriada até 30°C novamente.

Observando a figura 3.8, fica claro que as tiras não foram muito afetadas para essa faixa de temperatura. Pequenas ilhas no substrato da amostra começaram a crescer e coalescer, ganhando mobilidade. A amostra foi mantida a 60°C e varrida continuamente por um período superior a 30 minutos. Os campos 3.8d e 3.8e são capturas feitas nesta temperatura que permitem verificar o movimento das ilhas. A altura inicial desses aglomerados era da ordem de 1,1 nm. A 50°C, a altura atingiu a ordem de 2,3 nm, que se manteve no resto do teste. As duas tiras laterais vistas no campo tinham altura da ordem de 3,6 nm, que permaneceu inalterada. A altura da ilha entre as tiras, que era de 9,5 nm, passou para 10,3 nm a 60°C. Outra ilha que aparece em alguns campos no canto inferior esquerdo perdeu material e diminuiu visivelmente.

Esse teste mostra que a estabilidade das tiras não foi afetada pela temperatura. Foi vista também uma tendência de pequenos aglomerados coalescerem em estruturas maiores, o que está de acordo com o observado quando a amostra é deixada envelhecer e forma grandes camadas e tiras.

Foi realizado um teste semelhante ao da amostra anterior para outra amostra mista 5:10, antes desta envelhecer e formar tiras. A amostra deste segundo teste tinha uma característica intermediária, sendo composta por uma monocamada e aglomerados de multicamadas em algumas regiões.

O resultado do teste está mostrado na figura 3.9. Nos campos 3.9a e 3.9b vê-se a amostra a 34°C e nos campos 3.9c e 3.9d a 40°C (imagens de topografia e contraste de fase). Pode ser observado o aparecimento de novas falhas nas camadas da ilha e aumento das falhas já existentes. Foi observada também uma reorganização do empilhamento das camadas, que fica mais claro na imagem de contraste de fase. Novamente esse resultado está de acordo com o observado quando a amostra é deixada envelhecer. A formação de tiras e filamentos não foi observada, mas já é sabido que a água desempenha papel

importante e a escala de tempo e atuação da umidade não pode ser simulada pelo aquecimento.

Por fim, foi feito um teste de aquecimento *ex situ* numa amostra mista 5:10 envelhecida e com tiras. Uma parte da amostra foi cortada e foi mantida na estufa a 200°C por 30 minutos. Após isto, ela foi resfriada rapidamente e medida.

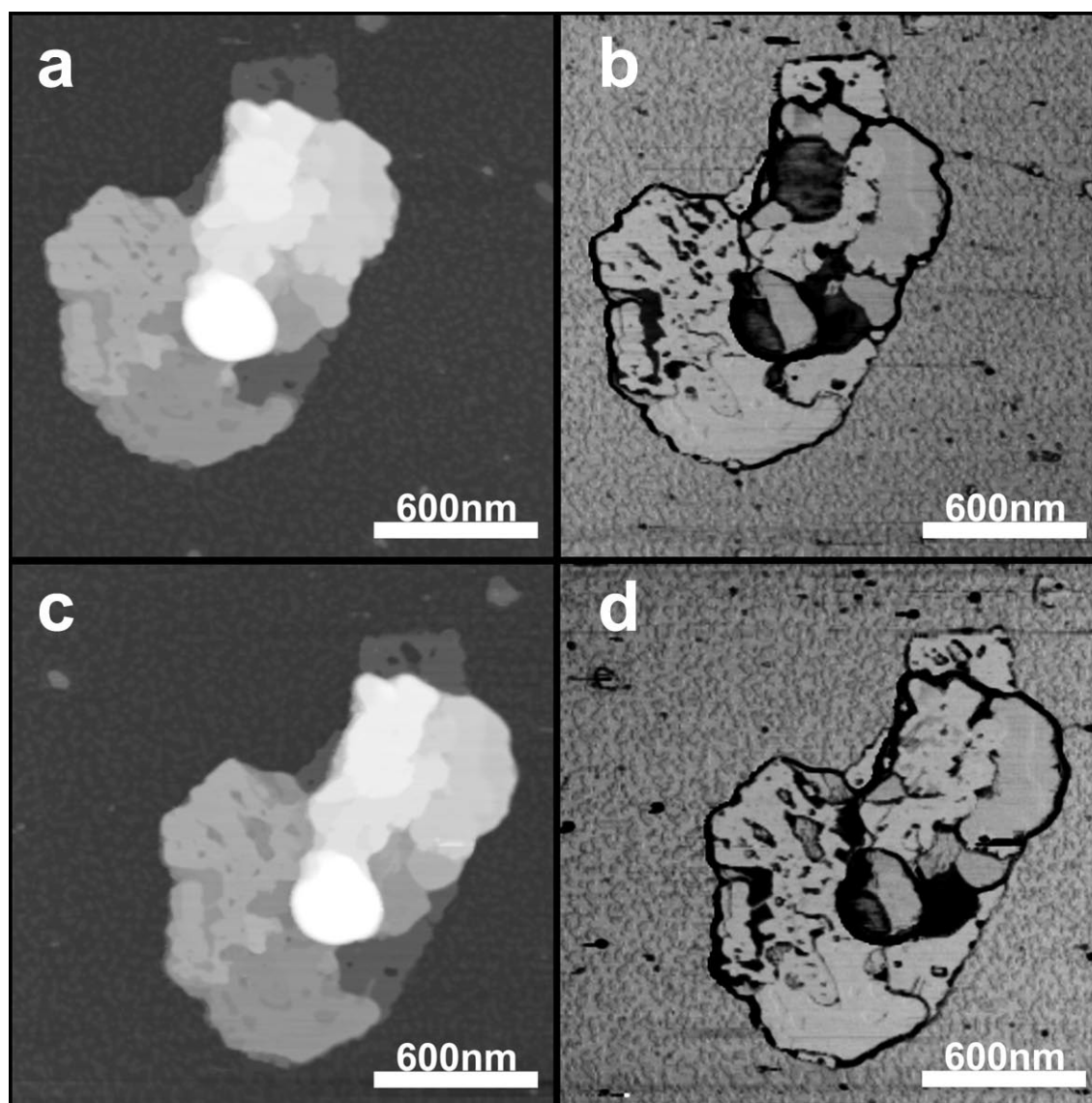


Figura 3.9 - Teste de aquecimento *in situ* de amostra de monocamada mista 5:10 depositada a partir de uma solução em THF, modo contato intermitente. Imagens de AFM com escala em z: 60 nm e imagens de contraste de fase com escala em z de 40°. **a** – topografia, temperatura 34 °C. **b** – contraste de fase. **c** – topografia, temperatura 40 °C. **d** – contraste de fase.

A figura 3.10 mostra imagens de topografia e fase da amostra antes e depois do aquecimento na estufa, sendo que ela tinha 76 dias de idade no dia do teste. Pode ser visto que a organização das tiras foi perdida, mas mesmo exposta a uma temperatura tão alta, alguma organização foi mantida. Formaram-se ilhas em meio a uma camada de material sobre o substrato.

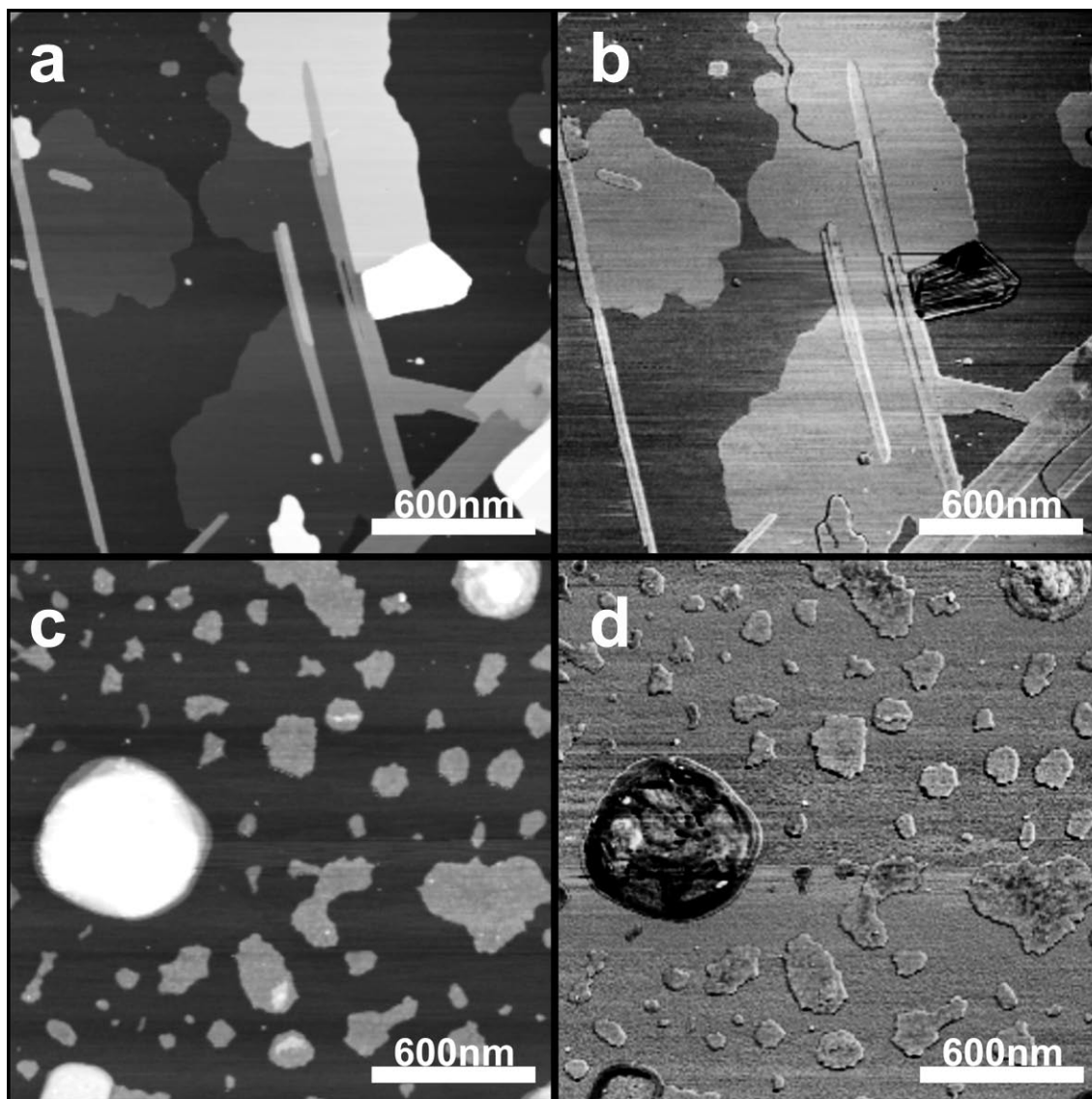


Figura 3.10 - Teste de aquecimento in situ de amostra de monocamada mista 5:10 depositada a partir de uma solução em THF, modo contato intermitente. Imagens de AFM com escala em z: 20 nm e imagens de contraste de fase com escala em z de 50°. **a** – antes de ser aquecida em estufa, topografia **b** – contraste de fase. **c** – depois de ser aquecida na estufa a 200°C por 30 minutos e resfriada rapidamente, topografia. **d** – contraste de fase.

As ilhas mais organizadas apresentam topografia irregular. Por outro lado, o material que cobre o substrato parece mais homogêneo. Há também grandes aglomerados de material em algumas regiões da amostra, como a que aparece na figura 3.10.

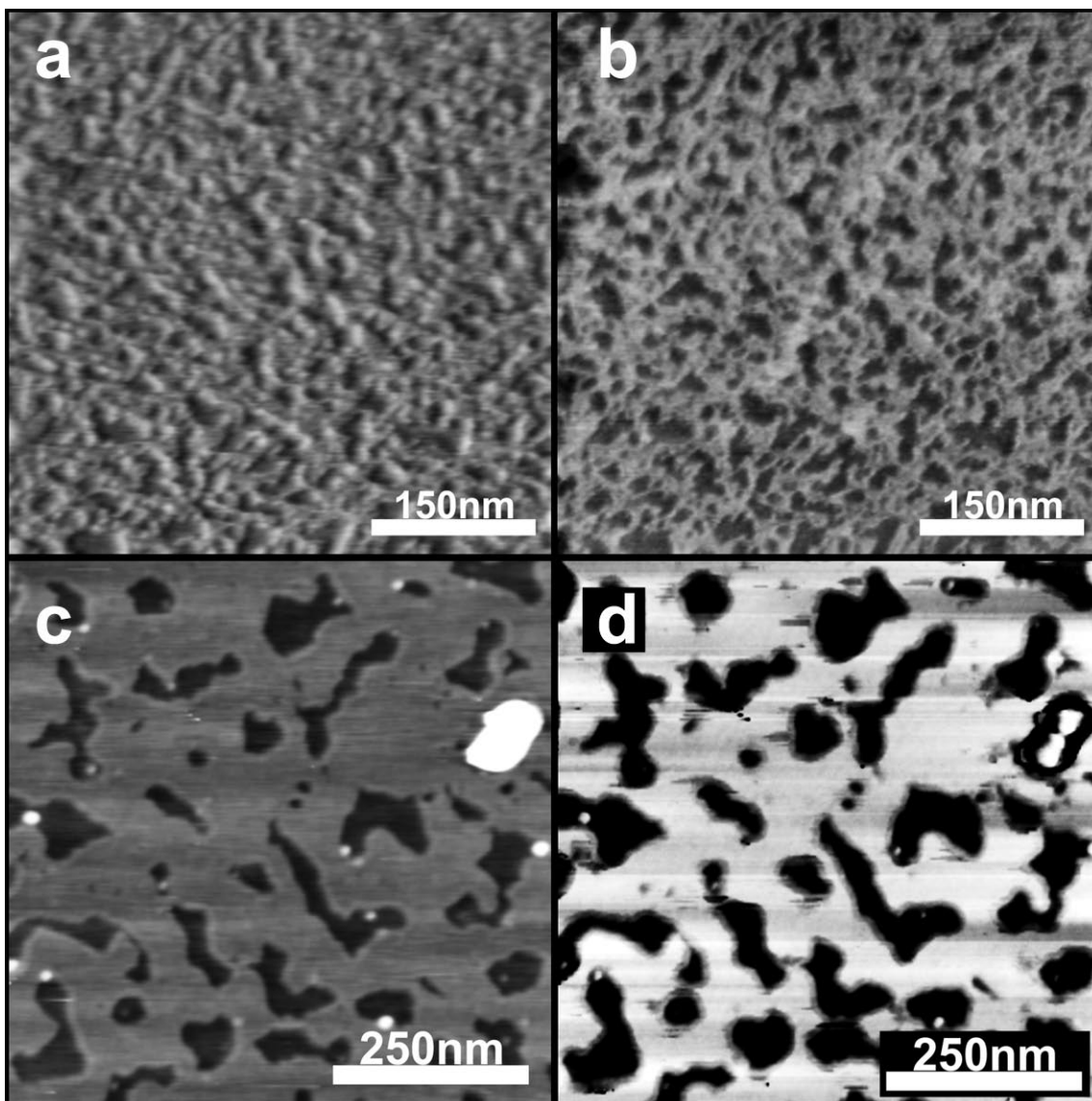


Figura 3.11 – amostra 5:10 aquecida, após 8 dias do aquecimento. **a** – imagem feita com sonda DLC, topografia, escala em z: 5 nm. **b** – imagem de contraste de fase, escala em z: 10°. **c** – imagem de monocamada de OPA não aquecida, feita com a sonda DLC. Topografia, escala em z: 5 nm. **d** – contraste de fase, escala em z:10°.

Para esclarecer a natureza da camada que cobre o substrato depois do aquecimento, foi feito um teste usando uma sonda de contato intermitente com pontas de diamante muito agudas⁹ (raio da ordem de 1nm - NT-MDT NSG01_DLC). O teste foi feito 8 dias após o

aquecimento. As imagens podem ser vistas na figura 3.11. O campo 3.11a mostra a imagem de topografia feita com a sonda DLC e o campo 3.11b a imagem de contraste de fase. Fica claro que existe uma camada irregular sobre o substrato, principalmente na imagem de fase. Os campos 3.11c e 3.11d mostram uma imagem de monocamada de OPA para comparação feita com a mesma sonda, nas mesmas condições. A monocamada de OPA aparece bastante homogênea. Esta amostra de OPA tinha sido preparada 98 dias antes desta medida, o que ilustra a estabilidade da monocamada, comparada às misturas com multicamadas e ao OcPA.

Uma amostra de OcPA foi aquecida em estufa também a 200°C. O mesmo resultado foi visto. Formaram-se ilhas em meio a uma matriz menos organizada, com aspecto indistinguível ao da mistura mostrada em 3.10.

3.3 – Conclusões do Capítulo 3

Neste capítulo, foram apresentados resultados de testes comparativos de resistência mecânica e estabilidade térmica feitos em amostras de misturas e amostras puras de OPA e OcPA. O objetivo destes testes é caracterizar melhor as amostras mistas, esclarecer o comportamento do OPA quando aquecido a mais de 80°C e obter mais confirmações de que as camadas mistas realmente têm composição diferente da monocamada pura de OPA.

O primeiro teste de estabilidade mecânica visou comparar a resistência à pressão da amostra mista 10:7 e da amostra pura de OPA. Foi verificado que a amostra mista deforma-se mais que a monocamada pura de OPA quando submetida à mesma força e que a deformação é permanente apenas para a camada mista. A força foi suficiente apenas para penetrar na camada, sem haver a penetração completa com deslocamento de material. Para riscos feitos nesse regime, já havia sido mostrado antes que a monocamada de OPA se recupera. Aqui foi feita uma varredura e não apenas um risco, mas o comportamento é o mesmo. A menor resistência da monocamada mista é evidência da mistura das duas moléculas.

As moléculas de ácidos fosfônicos se ancoram ao substrato de mica por ligações de hidrogênio feitas com pelos grupamentos fosfônicos (igual para OPA e OcPA). A camada é

estabilizada pela interação de van der Waals entre as cadeias alquílicas de moléculas próximas. No caso da molécula de OPA, sua cadeia alquílica de 18 carbonos faz com que a energia da interação de van der Waals seja maior que entre as cadeias do OcPA (que possuem apenas 8 carbonos). Além disso, numa monocamada de OPA, as cadeias se alinham paralelas uma a outra, o que torna a camada bastante estável. Ao adicionar moléculas de OcPA nessas monocamadas, essa interação entre as cadeias laterais é prejudicada (ver figura 2.6). Isso se reflete na diminuição da estabilidade, comprovada nesse teste de resistência mecânica. Claro que não é possível concluir que a proporção de moléculas de OPA e OcPA é a mesma em solução e na amostra depositada a partir dela. Mas esse teste mecânico é mais uma evidência que permite afirmar que a monocamada feita a partir de solução mista é realmente composta pelas duas moléculas.

Até aqui, apenas o contraste de fase foi usado para afirmar que algumas amostras tinham cobertura total do substrato. No caso destas amostras, a região mais baixa vista na imagem de topografia (candidata a substrato de mica) aparecia clara no contraste de fase enquanto camadas intermediárias apareciam mais escuras. O segundo teste de resistência foi realizado usando a ponta da sonda de AFM para riscar uma amostra mista com empilhamentos de camadas. Este teste mostrou que essas camadas são separadas pela passagem da sonda e revela-se a camada inferior apenas parcialmente danificada, comprovando a observação feita usando o contraste de fase que naquele campo, a região mais baixa é uma camada apolar e não o substrato.

Depois foram apresentados testes de estabilidade térmica. Para a monocamada pura de OPA, foi visto que há desorganização até total destruição da camada durante o aquecimento. À medida que a temperatura aumenta, as cadeias alquílicas ganham mobilidade, diminuindo a estabilidade e altura da camada. Na faixa de 80 °C, as ligações de hidrogênio são rompidas e as moléculas podem se mover sobre o substrato, o que culmina na destruição da camada, sem formação de estruturas organizadas. Para as bicamadas de OPA, o aumento da temperatura acarreta empilhamento de camadas, o que levou outro grupo a teorizar que isso poderia acontecer com a SAM de OPA (uma transição monocamada para bicamada), o que não foi verificado com testes de aquecimento *in situ* usando AFM. A monocamada mista de 10:7 mostrou um comportamento semelhante ao do OPA puro mediante aquecimento, com algumas diferenças. A principal foi a formação de

pequenos buracos na camada, indicativos de perda de material. Esta monocamada não é capaz de se recuperar quando submetida a uma pressão alta durante varredura no modo contato. Mas quando aquecida a 70°C, a mobilidade adquirida pelas cadeias alquílicas faz com que a camada se recupere depois de ser deformada pela sonda. Esse teste também corrobora a deposição de monocamadas mistas a partir de soluções de mistura de OPA e OcPA.

Para amostras de mistura 5:10 com multicamadas foram realizados testes de aquecimento *in situ*. Estes testes mostraram comportamentos compatíveis com os observados quando a amostra evolui naturalmente com o tempo: modificação de empilhamento de camadas, aparecimento de defeitos que exibem camadas polares, aglomeração e transferência de material de uma região para outra.

Testes *ex situ* realizados para multicamadas mistas 5:10 e de OcPA puro mostraram que temperatura de 200°C por 30 minutos destrói a organização dos empilhamentos de camadas, tiras e filamentos. Mas não há perda total da organização da amostra, restando ilhas em meio a uma matriz que cobre o substrato e alguns grandes aglomerados de material.

Referências do Capítulo 3

1. Olympus <http://probe.olympus-global.com/en/en/specnitrideE.html>.
2. Sader, J. E.; Chon, J. W. M.; Mulvaney, P., *Review of Scientific Instruments* 1999, 70 (10), 3967-3969.
3. Neves, B. R. A.; Salmon, M. E.; Troughton, E. B.; Russell, P. E., *Nanotechnology* 2001, 12, 285-289.
4. Carot, M. L.; Macagno, V. A.; Paredes-Olivera, P.; Patrito, E. M., *Journal of Physical Chemistry C* 2007, 111 (11), 4294-4304.
5. Chen, S. F.; Li, L. Y.; Boozer, C. L.; Jiang, S. Y., *Langmuir* 2000, 16 (24), 9287-9293.
6. Li, L. Y.; Chen, S. F.; Jiang, S. Y., *Langmuir* 2003, 19 (8), 3266-3271.
7. Francis, J. T.; Nie, H. Y.; McIntyre, N. S.; Briggs, D., *Langmuir* 2006, 22 (22), 9244-9250.
8. Fontes, G. N.; Moreira, R. L.; Neves, B. R. A., *Nanotechnology* 2004, 15 (5), 682-686.
9. NT-MDT http://www.ntmdt-tips.com/catalog/dlc/products/NSG01_DLC_10.html.

Conclusão e Perspectivas

As moléculas anfifílicas (que possuem uma parte polar e outra apolar) são conhecidas pela sua capacidade de formar estruturas auto-organizadas sobre uma variedade de substratos. Essas estruturas têm aplicações tecnológicas e servem como modelos para membranas biológicas. Dentro da gama de moléculas orgânicas capazes de formar filmes finos estão os ácidos fosfônicos, compostos de um grupo polar (H_2PO_3) e uma cadeia apolar. Neste trabalho, foram usadas duas moléculas desta família, que possuem cadeias alquílicas lineares de 18 carbonos (OPA) e 8 carbonos (OcPA). Trabalhos anteriores revelaram várias propriedades interessantes destas moléculas. Foi verificado que o OPA é capaz de formar monocamadas sobre vários substratos, que influenciam dramaticamente a morfologia obtida. Sobre substratos polares, como a mica (que foi utilizada neste estudo), as moléculas se orientam de forma que suas cabeças interagem com o substrato via ligações de hidrogênio e suas caudas se arranjam paralelamente umas às outras, interagindo via força de van der Waals. Enquanto a interação das cabeças com o substrato ancora as moléculas, a interação entre as cadeias é responsável pela estabilização e organização da camada.

O OPA é capaz de formar tanto monocamadas quanto bicamadas sobre mica, dependendo da condição de deposição. Já o OcPA forma apenas bicamadas. O objetivo deste trabalho foi investigar as estruturas auto-construídas originadas por soluções mistas dos dois ácidos em THF. Para tal, foi usada a microscopia de varredura por sonda. Esta técnica se popularizou graças à sua capacidade de avaliar várias propriedades de superfícies, além de sua topografia. A técnica oferece excelente resolução, principalmente no eixo z, o que a distingue de outras técnicas de microscopia. A facilidade de medir espessura de camadas com AFM torna-a a técnica perfeita para estudos de sistemas de camadas auto-organizadas. Além disso, é possível acessar informações sobre composição de regiões da amostra com uso de microscopia de contraste de fase e de força lateral. E finalmente, a ponta de AFM pode ser usada para modificar a superfície através de riscos e aplicação de força durante varredura.

Com o uso desta técnica, foi observado que as misturas de OPA e OcPA formam monocamadas semelhantes à formada pelo OPA puro, até uma proporção de 5 de OPA para

10 de OcPA, em solução. Esse fato é interessante pois mostra que o comportamento do ácido de maior cadeia alquílica domina mesmo quando ele está presente em menor quantidade. Não foi detectada separação de fase na monocamada depositada com o uso das técnicas de AFM nos modos contato intermitente e contato (topografia e força lateral). Isso é bastante relevante, já que para outros sistemas de moléculas anfifílicas, monocamadas mistas de moléculas com cadeias de tamanhos tão diferentes formam domínios se um cuidado especial (como aquecimento da solução) não é tomado na preparação de amostras.

Para proporções mais altas de OcPA, a amostra apresenta resultados intermediários, com formação de camadas, ilhas e outras estruturas. Foi visto também que a presença de moléculas de água tem capacidade de modificar drasticamente o aspecto das amostras obtidas de soluções ricas em OcPA. Para assegurar a reprodutibilidade das amostras, elas têm que ser preparadas em condições iguais. Deve-se evitar a contaminação dos ácidos fosfônicos antes de serem misturados ao solvente, do próprio solvente e da vidraria utilizada no preparo da solução. Mesmo depois de preparadas, as soluções podem “envelhecer” se expostas à umidade da atmosfera por tempo suficiente, comportamento que pode ser obtido também adicionando água a uma solução nova.

Soluções e amostras envelhecidas se caracterizam por um comportamento dominado pelo OcPA. Há deposição de bicamadas que formam aglomerados de multicamadas em algumas regiões da amostra. Com o passar do tempo, se expostas à atmosfera, essas camadas modificam o seu empilhamento, revelam camadas interiores de polaridade opostas, formando tiras e filamentos. A participação da água neste processo foi demonstrada mantendo amostras num dessecador, o que retardou ou impediu o envelhecimento (ou mais precisamente, a hidratação). Essa evolução temporal é uma característica exclusiva das amostras de OcPA puro ou de misturas com comportamento de OcPA. Isso provavelmente se deve ao fato que a cadeia alquílica menor torna a molécula de OcPA mais polar que a de OPA (ou menos apolar), fazendo que ela interaja melhor com água.

Testes de resistência mecânica mostraram que as monocamadas mistas são menos resistentes à deformação por pressão do que monocamadas puras de OPA. Além de mais deformáveis, elas se mantêm deformadas enquanto as monocamadas puras têm a

capacidade de se recuperar. Medidas de espessura mostraram uma tendência à diminuição da altura da monocamada com o aumento da proporção de OcPA na solução que a origina. Isso é esperado, uma vez que a presença de uma molécula de cadeia menor perturba a organização da molécula de cadeia maior. Foi mostrado também que mesmo a varredura em modo contato intermitente é capaz de modificar as amostras mistas (evidente apenas no contraste de fase). Tudo isso é evidência de que as monocamadas depositadas de soluções mistas são realmente compostas pelas duas moléculas, embora seja impossível determinar em que proporção.

Por fim, testes de aquecimento *in situ* demonstraram a desorganização da monocamada de OPA na faixa de 80°C a 90°C, com destruição completa para temperaturas entre 100°C e 130°C. Para a monocamada mista 10:7, foi visto que além da desorganização, em faixas menores de temperatura (70°C) aparecem pequenos defeitos na camada, indicando perda de material. Por outro lado, a energia térmica fornecida pelo aquecimento possibilita que as camadas mistas se recuperem de danos feitos pela aplicação de pressão durante a varredura. As bicamadas de OcPA e de misturas com comportamento de OcPA sofrem severas modificações quando aquecidas a 200°C em estufa, embora o material não fique totalmente desorganizado sobre o substrato. Temperaturas menores (até 60°C) promovem o coalescimento e a mobilidade de material nestas amostras, compatível com os efeitos observados naturalmente numa escala de tempo de vários dias.

Para esclarecer melhor o papel do substrato na formação das tiras e filamentos que crescem em direção preferencial, testes em outros substratos polares com arranjos diferentes devem ser realizados. Testes de aquecimento *in situ* e *ex situ* de camadas de OcPA e camadas mistas, em faixas de temperatura entre 60°C e 200°C podem acrescentar informações interessantes sobre estabilidade e formação de tiras e filamentos. Outros solventes (mais polares ou apolares) podem ser testados, bem como a mistura de ácidos fosfônicos diferentes. Os sistemas mistos são bastante ricos e muito ainda pode ser estudado sobre eles, em busca de uma maior compreensão de fenômenos no nível molecular.