UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM

CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ANÁLISE DE SUPERFÍCIE DE FILMES FINOS DE POLIANILINA DEPOSITADOS EM DIFERENTES SUBSTRATOS POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

MARCELO DE ASSUMPÇÃO PEREIRA DA SILVA

OK

USP/IFSC/SBI

8-2-001378

SÃO CARLOS – SP

2001

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Silva, Marcelo de Assumpção Pereira da
Análise de superfície de filmes finos de polianilina depositados em diferentes substratos por microscopia de força atômica / Marcelo de Assumpção Pereira da Silva. São Carlos, 2001.

Tese (Doutorado) Escola de Engenharia de São Carlos / Instituto de Física de São Carlos / Instituto de Química de São Carlos -Universidade de São Paulo, 2001.
Área: Ciência e Engenharia de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria.

3. Microscopia de Fôrça Atômica. 2. Polianilina. 3. Filmes finos. 4. Rugosidade. 5. Comprimento de correlação. 6. Dimensão fractal. I. Título

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM

CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ANÁLISE DE SUPERFÍCIE DE FILMES FINOS DE POLIANILINA DEPOSITADOS EM DIFERENTES SUBSTRATOS POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

MARCELO DE ASSUMPÇÃO PEREIRA DA SILVA

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador : PROF. DR. ROBERTO MENDONÇA FARIA

SÃO CARLOS – SP

2001

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Ciência e Engenharia de Materiais
Caixa Postal 369 – CEP 13560-970 - São Carlos-SP – Brasil
Tel: (0xx16) 2739589/ Fax: (0xx16) 2739777 *E-mail: erica@if.sc.usp.br*

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE *MARCELO DE ASSUMPÇÃO PEREIRA DA SILVA*, **APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO INTERUNIDADES, ÁREA EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 16/03/2001.**

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. ***ROBERTO MENDONÇA FARIA*** – IFSC/USP (Orientador)

Prof. Dr. ***ROBERTO MANUEL TORRESI*** – IQSC/USP

Prof. Dr. ***UBIRAJARA PEREIRA RODRIGUES FILHO*** – IQSC/USP

Prof. Dr. ***EDSON ROBERTO LEITE*** – UFScar

Dr. ***PAULO SÉRGIO DE PAULA HERRMANN JÚNIOR*** – EMBRAPA/SC

À minha esposa Cíntia pelo carinho amor e dedicação.

Ao meu filho Athos que mais me tem ensinado do que eu a ele.

"O homem busca a felicidade que deve estar estruturada na concórdia que é a convivência fraterna em harmonia com a diversidade da unidade universal. A felicidade deve estar situada junto do homem e não no lugar onde ele supõe que ela esteja".

Francisco Carlos Pereira da Silva, meu pai

Ao meu Pai Francisco e a minha Mãe Jaceyr

Ao meu irmão Samuel, que desde a minha adolescência
me tem incentivado a continuar estudando.
Aos meus irmãos Valéria, Chico, Márcio e Danilo.
À minha afilhada Marcela e aos meus sobrinhos
Frederico, Renato, Elisa, Gabriela e Mariana.
Ao Lú, Verinha, Ana, Joana e Fabiana

AGRADECIMNETOS

Ao Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria pela orientação deste trabalho e incentivo no desenvolvimento da técnica de AFM nos laboratórios do IFSC.

Ao Prof. Dr. Mauricio Urban Kleinke pelas discussões sobre modelos de crescimento e levantamento dos expoentes de rugosidade.
A Dra. Débora Terezia Balogh pela orientação na preparação dos substratos e dos filmes de PANI auto-montados e centrifugados.
Ao Prof. Dr. Osvaldo Novaes de Oliveria Júnior (CHU) pelo interesse na utilização da técnica.
Ao Dr. Dhan pela oportunidade de realizarmos publicações conjuntas
Ao Prof. Dr. Rui Filipe Lobo e a Profa Dra. Fátima Raposo da Universidade Nova de Lisboa pelas discussões a respeito de formação de filmes poliméricos multi-camadas
A Profa. Dra. Debora Gonçalves e a Carla Eiras pela orientação na preparação dos filmes de PANI por processo eletroquímico.
Ao Valterlei e ao Celio pelo auxilio na utilização do programa Origin.
Ao Prof. Dr. Luciano da Fontoura Costa, o Carlos e a Silvia pelos modelamentos computacionais que nos ajudarão a melhorar a interpretação das imagens de AFM.
Ao Dr. Luis H. C. Mattoso pelo incentivo em iniciar este trabalho.
Ao Manoel Ricardo Roncon pelos projetos e execução do ferramental de apoio do latoratório de Microscopia de Força Atômica.
Ao José Roberto Bertho e ao Níbio Mangerona pela assistência no laboratório de Química do Grupo de Polímeros.
Ao Engo. Ademir Soares pelo auxilio na resolução das panes do microcomputador.
Ao Prof. Dr. Ailton Cavali pela paciência em discutir problemas específicos da técnica de Microscopia de Tunelamento e filmes Langmuir-Bloodget
Ao Washington Esteves Magalhães pelas discussões sobre fenômenos de superfície e medidas de ângulo de contato.
A Dra. Sarita e a Dra. Karen pelos desenhos de reações químicas e pelos trabalhos conjuntos.
Aos companheiros do GRUPO DE POLÍMEROS BERNHARD GROSS do IFSC no período de 1997 a 2001 pelo companheirismo.
Ao Prof. Dr. João Manuel Domingos Rollo pela utilização do microscópio óptico. Ao Alexandre e Dr. Pedro pela ajuda na utilização do microscópio óptico.
Ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro e ao Prof. Dr. Renato Goulart Jazinevicius pelas discussões sobre propriedades nanomecânicas de materiais.
Ao Wilian do IQSC pela disposição em estudar as disciplinas do doutorado.
Ao Prof. Dr. Ubirajara Rodrigues Filho e ao Janildo do IQSC pelo auxilio na interpretação dos fenômenos de ligações químicas.
A todo o pessoal da biblioteca do IFSC, que me auxiliaram com competência e atenção no levantamento bibliográfico deste trabalho.
Ao Carlinhos e Robertinho e o pessoal da Oficina Mecânica do IFSC pela assistência.
A todos os funcionários do IFSC.
Ao Prof. Amadeu Duarte Pinto Ferraz Junior pelas discussões sobre temas científicos.
Ao pessoal da Fundação de Apoio à Física e a Química FAFQ, Silmare, Silvio e Gisele.
Ao pessoal do Grupo Experimental de Teatro Evoé! da USP de São Carlos por propiciar a discussão de temas tão diversificados em especial ao nosso diretor maior, Antonio Rogério Toscano, e aos companheiros Fernando, Mauricio Simões, Sandra Bertin, Maurício Matos, Camila, Fabio, Luciana, Alessandro, Amilton e o Herbert. Ao pessoal do Coral Multivoses da UFSCAR em especial à regente Luba Dodanova e a Raquel. Estes dois grupos me proporcionaram momentos de lazer durante o decorrer deste trabalho.
Aos amigos Carlos Henrique Caruso, hoje distante, e ao amigo José Henrique Pereira (in memoria).
À Profa. Maria Helena Camargo Pinto Ferraz pela correção final deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	VIII
ABSTRACT	IX
LISTA DE SÍMBOLOS	X
LISTA DE ABREVIATURAS	XII
LISTA DE FIGURAS	XIII
LISTA DE TABELAS	XXI

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1 Introdução	1
1.2 Filmes finos poliméricos	2
1.3 Bibliografia	3

CAPÍTULO 2 - MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

2.1 Introdução	4
2.2 Descrição das técnicas	5
2.3 Interação ponta/filme	5
2.4 Formação da imagem	9

Página

2.5 Descrição do Equipamento 9

2.5.1 Cabeça 10

2.5.2 Scanner ou piezoelétrico de varredura 10

2.5.3 Porta Ponteira 13

2.6 Descrição das ponteiras e das pontas de prova 16

2.6.1 Ponteiras em forma de fios 16

2.6.2 Ponteira sobre cantilever 16

2.6.2.1 Ponteira de nitreto de silício 16

2.6.2.2 Ponteira para contato intermitente. 17

2.7 Obtenção da curva deflexão X distância no modo contato 18

2.8 Conceitos operacionais no modo contato 22

2.9 Conceitos operacionais no modo de contato intermitente 22

2.10 Retroalimentação no modo contato 25

2.11 Retroalimentação no modo de contato intermitente 27

2.12 Bibliografia 29

CAPÍTULO 3 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Página

3.1 Introdução 30

3.2 Polianilina 31

3.2.1 Síntese da Polianilina 33

3.2.2 Preparação da solução de Polianilina 34

3.3 Preparação dos substratos 35

3.3.1 Vidro 35

3.3.1.1. Preparação, testes iniciais 36

3.3.1.2 Hidrofilização 36

3.3.1.3 Hidrofobização 38

3.3.2 Silício 40

3.3.3 Ouro-cromo/vidro 40

3.3.4 Mica 41

3.3.5 Ito/vidro 41

3.3.6 Medição dos ângulos de contato 42

3.4 Formação dos filmes 44

3.4.1 Por centrifugação (spin coating) 44

3.4.2 Por espalhamento fluido (casting) 45

Página

3.4.3 Por auto montagem 45

3.4.4 Eletroquímica 46

3.5 Bibiografia 50

CAPÍTULO 4 – MORFOLOGIA DE SUPERFÍCIES

4.1 Introdução 53

4.2 Modelo Balístico 54

4.3 Crescimento da superfície e saturação 56

4.4 Escala 58

4.5 Correlação e comprimento característico 59

4.6 Altura média 61

4.7 Rugosidade média quadrática 62

4.8 Expoente de crescimento 64

4.9 Expoente de rugosidade 66

4.10 Dimensão Fractal 68

4.11 Fractais auto-similares e auto-afins 70

4.12 Expoente de Hurst para escala 72

4.13 Transformada de Fourier 73

Página

4.14 Densidade Espectral de Potência 74

4.15 Expoente de Hurst no espaço de Fourier 77

4.16 Processamento da imagem 80

4.17 Bibliografia 82

CAPITULO 5 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 Introdução 85

5.2 Substratos 86

5.3 Filmes de Polianilina depositados por espalhamento fluido. 88

5.4 Filmes de Polianilina depositados por centrifugação 96

5.5 Filmes de Polianilina depositados por auto montagem 104

5.5.1 Filmes sobre vidro hidrofóbico, silício e mica. 104

5.5.2 Filmes sobre vidro hidrofílico (vhi) 104

5.5.3 Filmes sobre vidro hidrofóbico com solução mais concentrada usando intervalos a partir de 2 horas 106

5.5.4 Filmes sobre vidro hidrofóbico com solução menos concentrada e tempos longos 106

Página

5.5.5 Filmes sobre mica com solução 0,01% variando o tempo de depósito 107

5.6 Filmes de polianilina depositados por processo eletroquímico 110

5.7 Bibliografia 113

CAPÍTULO 6 –DISCUSSÃO

6.1 Introdução 114

6.2 Análise usando histograma de alturas 115

6.3 Análise dos filmes de PANI usando o gráfico de rugosidade x escala 118

6.3.1 Espalhamento fluido 118

6.3.2 Auto-montados 121

6.3.3 Eletroquímica 123

6.4 Análise dos filmes de PANI usando o espectro de potência 127

6.4.1 Espalhamento fluido 127

6.4.2 Auto-montados 131

6.4.3 Eletroquímica 131

6.5 Bibliografia 137

Página

CAPITULO 7 – CONCLUSÃO 138

7.1 Trabalhos futuros 140

7.2 Bibliografia 141

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo sobre a morfologia de filmes finos de polianilina, fabricados por diferentes processos e depositados sobre diferentes substratos pela técnica de microscopia de força atômica (AFM). Os processos usados para a fabricação dos filmes foram o de espalhamento fluido, o de centrifugação, o de auto-montagem e o eletroquímico. Os substratos usados foram: vidro, ouro/cromo/vidro, quartzo, ITO, silício e mica. Além da análise visual da qualidade dos filmes, ou seja, do grau de recobrimento do substrato e da uniformidade dos filmes, foram feitas análises de parâmetros quantitativos através de medidas de rugosidade. Usando modelos de crescimento como o de deposição balística e de análise de rugosidade, como o da densidade do espectro de potência, (transformada de Fourier da rugosidade da imagem em função da freqüência espectral) em superfícies auto-afins, foram obtidos parâmetros como: expoente de rugosidade, comprimento característico de correlação e dimensão fractal. Apesar dos filmes de polianilina serem sistemas extremamente complexos, - compostos de macromoléculas formando uma estrutura semicristalina - os parâmetros obtidos por esses modelos, que foram elaborados para sistemas bem mais simples, deram resultados muito bons e auto-coerentes. Como conclusão, mostramos que a conjuminação da técnica de microscopia de força atômica com esses modelos compõem um método poderoso para o estudo de filmes finos orgânicos.

ABSTRACT

This work presents a detailed study about the characteristic of thin films of polyaniline, fabricated by different methods and deposited over different substrates using Atomic Force Microscopy technique (AFM). The processes used for film depositions were casting, spin-coating, self-assembly, and the electrochemistry methods. The substrata used were: glass plates, gold/chromium/glass, quartz, ITO, silicon, and mica. Besides the visual analysis, that observes the film uniformity and verifies the coating degree of the substratum, the application of some mathematical models was employed to obtain quantitative parameters about the roughness of the film surfaces. From the ballistic deposition model, developed to explain growing processes, and the power spectrum density that takes the Fourier transform of the roughness in function of the spectral frequency, both developed for self-affine surfaces, it was obtained parameters as: the roughness exponent, the correlation characteristic length, and the fractal dimension. Despite the highly complex structure of the polyaniline – composed by macromolecules forming a semicrystalline structure – the obtained parameters by such models developed for very simple systems, provided reasonable and self-coherent results. As a final result of this work we showed that the synergy between the AFM technique and the above mentioned models compose a powerful method for the study of thin organic films.

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área onde a imagem foi coletada
Ai	Amplitude de inicialização
Ao	Amplitude de vibração livre
C	Constante que depende do material da ponta de prova e da superfície
d	Distância entre a superfície e a ponta de prova
$D\alpha$	Dimensão fractal calculada usando escala
Dc	Deflexão do Cantilever
De	Dimensão de encaixe
Df	Dimensão fractal
D_{PSD}	Dimensão fractal calculada usando espectro de potência
F	Força entre a ponta de prova e a amostra
$F(u,v)$	Transformada de Fourier
h	Altura do ponto xy - mesmo que z
$H\alpha$	Expoente de Hurst, igual ao expoente de rugosidade α
$Hmed$	Altura média
H_{PSD}	Expoente característico no espaço de Fourier
I	Corrente de Tunelamento
K	Constante de mola do cantilever
k	Comprimento de onda no espaço recíproco
L	Comprimento horizontal
M	Número de colunas
N	Número de linhas

N'	Número de objetos para preencher o volume total
$P(k)$	Densidade espectral de potência
$P(u,v)$	Densidade espectral de potência
ri	Razão de interação
$Rrms$	Rugosidade média quadrática
S	Sensibilidade do cantilever
s	Medida unitária
T	Tempo em que a imagem foi coletada
$Tsat$	Tempo de saturação
u,v	Coordenadas no espaço recíproco
V	Diferença de potencial entre a ponta de prova e a superfície
$V(s)$	Volume total do objeto
Vc	Voltagem de contato
Vi	Voltagem de inicialização
Vo	Voltagem de vibração livre
$Vrms$	Raiz quadrática média da voltagem
xy	Endereço de um ponto de imagem
z	Coordenada vertical do ponto xy
$\dot{\beta}$	Expoente de crescimento
α	expoente de rugosidade
ξ	Comprimento de correlação

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de Força Atômica	Atomic Force Microscopy
ITO	Óxido de Índio e Estanho	Indium Tin Oxide
MB	Modelo de Deposição Balístico	
NMP	1-Methyl-2 Pyrrolidinone	
PANI	Polianilina	
PSD	Densidade Espectral de Potência	Power Spectral Density
RMS	Raiz Quadrática Média	Root Mean Square
SPM	Microscopia de Ponta de Prova ou Microscopia de Varredura por Sonda	Scanning Probe Microscopy
STM	Microscopia de Tunelamento de Elétrons	Scanning Tuneling Microscopy

LISTA DE FIGURAS

Página

Figura 2.1 – Esquema mostrando os componentes do microscópio de força atômica (AFM). **6**

Figura 2.2 - Variação da energia potencial de duas moléculas em função da separação entre elas. **8**

Figura 2.3 – Princípio de funcionamento do AFM. A ponta de prova está fixada a uma mola do tipo cantilever. As forças que atuam na ponta de prova causam deflexões na mola, que são monitoradas pelo sensor. A saída do sensor é conectada com um sistema de retroalimentação que regula a força entre a ponta de prova e a amostra. **8**

Figura 2.4 – Cabeça de um microscópio de força atômica mostrando seus principais componentes: laser (1); espelho (2); cantilever (3); espelho inclinado (4); foto-detetor (5). **11**

Figura 2.5 – Esquema do foto-detetor de quatro quadrantes. Os diferentes seguimentos do foto-detetor são usados para gerar os sinais de microscopia de força atômica (AFM) e de microscopia de força lateral (LFM). **11**

Figura 2.6 - Cabeça do microscópio de tunelamento (STM). **12**

Figura 2.7 – Ilustrações de diversos scanners disponíveis: da esquerda para a direita temos o AS-200 com campo de varredura com varredura horizontal de 200 microns, o AS-130 com varredura horizontal de 125 microns e o AS-0,5 com varredura horizontal de 0,4 microns. **12**

Figura 2.8 – Esquema típico de um tubo piezo-elétrico mostrando a configuração dos pontos de contato elétrico em X, Y e Z. A voltagem aplicada ás áreas condutivas do tubo criam movimento piezo-elétrico ao longo dos três eixos. **14**

Figura 2.9 - A voltagem aplicada aos eixos X e Y produzem um padrão de varredura. **15**

Figura 2.10 – Ilustração do porta ponteiras usado para modo contato e contato intermitente. **15**

Figura 2.11 - Ilustração de dois tipos de pontas de provas do tipo cantilever. A da esquerda, de nitreto de silício, é usada no modo contato e a da direita, de silício cristalino, é usada no modo contato intermitente. **17**

Figura 2.12 – Interação entre a ponta e a amostra durante o experimento de verificação da força. **19**

Figura 2.13 – Curva de Força. **20**

Figura 2.14a - Cantilever em contato intermitente com a amostra. **24**

Figura 2.14b - Cantilever oscilando livremente no ar. **24**

Figura 2.15 – Conceitos de funcionamento do AFM no modo contato. **26**

Figura 2.16 – Conceitos de funcionamento do AFM no modo contato intermitente. **28**

Figura 3.1 – Fórmula geral da polianilina. **32**

Figura 3.2 – Esquema da reação química de hidrofilização do vidro. **37**

Figura 3.3 – Esquema da reação química de hidrofobização do vidro. **39**

Figura 3.4 – Fotografias do ângulo de contato de uma gota de água sobre substratos de ITO, ouro, silício e vidro hidrofóbico. **43**

Figura 3.5 – Ilustração do eletrodo de referência de calomelano utilizado nos experimentos. **48**

Figura 3.6 – Célula eletroquímica **48**

Figura 4.1 Modelo de deposição balístico ***(MB)*** **55**

Figura 4.2 – Simulação de um depósito obtido usando o modelo de deposição balístico (***MB***) para 35000 partículas . **57**

Figura 4.3 – Representação de um perfil de uma imagem de AFM mostrando a altura média (h_{med}), a rugosidade média quadrática (R_{rms}) e valores de altura. **63**

Figura 4.4 – Gráfico de rugosidade x tempo, mostrando para uma área de análise quadrada de tamanho L = 10(■); 15(•); 30(*); 60(×); 120(o), 450(★) com β = 0,365 a evolução do crescimento de um filme onde o expoente de crescimento β é constante para todos os casos, embora os tempos de saturação sejam diferentes[2]. **65**

Figura 4.5 – Gráfico de rugosidade x tempo, mostrando a evolução do crescimento de um filme de ouro depositado por sputter com substratos a 220 K (círculos abertos) e a 300 K (círculos fechados) onde o expoente de crescimento β permanece entre os valores 0,5 e 0,25[2]. **65**

Figura 4.6 – Gráfico de rugosidade x escala mostrando os valores de rugosidades medidas por STM para um filme de ouro depositado por evaporação mostrando dois valores de α; α = 0,73 α = 0,3. O gráfico apresenta a ocorrência de um comprimento característico [9]. **67**

Figura 4.7 – Gráfico esquemático de rugosidade x escala mostrando os valores de escala onde ocorrem modificação no valor do expoente de crescimento α. Os valores de escala onde essa mudança ocorre são os comprimentos característicos da amostra. O gráfico também ilustra a ocorrência do comprimento máximo e mínimo [8]. **67**

Figura 4.8 – Gráfico do espectro de potência x inverso da escala de uma superfície de silício bombardeada com plasma para tempos de 600 s (quadrados), 240 s, 120 s, 30 s (triângulos) para várias amostras diferentes [25]. **76**

Figura 4.9 – Gráfico do espectro de potência x inverso da escala para superfície de grafite pirolítico bombardeado com ions de argônio com taxas Q =10^{16} (circulos) , Q = 10^{17} (quadrados) e Q = 10^{18} (losangos) ions/cm^2 mostrando a ocorrência de alguns comprimentos característicos [26]. **76**

Figura 4.10 – Gráfico da integral do espectro de potência x inverso da escala mostrando a porção da curva onde a inclinação é constante e permite calcular o expoente característico **78**

Figura 5.1 – Imagens de microscopia óptica mostrando o depósito de polianilina obtido por espalhamento fluido simples sobre os substratos de ouro (A), ITO (B), silício (C), vidro hidrofóbico (D), vidro hidrofílico (E), quartzo hidrofílico (F) e mica (G). Amplificação 50 vezes. **89**

Figura 5.2 – Perfiz do filme de polianilina depositada por espalhamento fluido simples sobre substratos de Ouro, filme espesso (A), mica (B), vidro hidrofílico (C) e vidro hidrofóbico (D). **91**

Figura 5.3 A B C D E F – Imagens de microscopia de força atômica mostrando o depósito de polianilina obtidos por espalhamento fluido simples sobre substratos de ouro(A)(B), ITO(C)(D), vidro hidrofóbico(E) e silício(F). **93**

Figura 5.3 G H I – Imagens de microscopia de força atômica mostrando o depósito de polianilina obtidos por espalhamento fluido simples sobre substratos de vidro hidrofílico (G), vidro hidrofóbico (H) e mica (I). **94**

Figura 5.4 – Micrografias de microscopia óptica dos depósitos de PANI obtidos por centrifugação sobre substratos de vidro hidrofílico (A), vidro hidrofóbico (B), ouro (C), silício (D), mica (E), ito (F) e quartzo hidrofílico (G). Amplificação 50 vezes. **97**

Figura 5.5 – Imagem de AFM do filme de PANI depositado por centrifugação sobre substrato de mica. **99**

Figura 5.6 A B C – Micrografias AFM dos aglomerados de PANI formados a partir da deposição pelo processo de centrifugação sobre substratos de vidro hidrofílico (A1-imagem, A2-área projetada), quartzo hidrofílico (B1-imagem, B2-área projetada) e ITO (C1-imagem, C2-área projetada). **101**

Figura 5.6 D E F – Micrografias AFM dos aglomerados de PANI formados a partir da deposição pelo processo de centrifugação sobre substratos de ouro (D1-imagem, D2-área projetada), vidro hidrofóbico (E1-imagem, E2-área projetada) e silício (F1-imagem, F2-área projetada). **102**

Figura 5.7 – Micrografia AFM dos aglomerados de PANI formados a partir da deposição pelo processo de auto montagem durante 15 minutos sobre substrato de silício. **105**

Figura 5.8 – Micrografia AFM dos aglomerados de PANI formados a partir da deposição pelo processo de auto montagem durante 6 horas sobre substrato de vidro hidrofílico. **105**

Figura 5.9 – Micrografia AFM de um filme espesso de PANI formados a partir da deposição pelo processo de auto montagem em solução de PANI/NMP a 0,1 durante 70 horas sobre substrato de vidro hidrofílico. **108**

Figura 5.10 – Micrografia AFM de um filme espesso de PANI formados a partir da deposição pelo processo de auto montagem em solução de PANI/NMP a 0,01 durante 144 horas sobre substrato de vidro hidrofílico. **108**

Figura 5.11 – Micrografia AFM dos aglomerados de PANI formados a partir da deposição pelo processo de auto montagem em solução de PANI/NMP a 0,01 sobre substrato de mica para os seguintes tempos: 3s (A); 5s (B); 50s (C); 300s (D) ; 1000s (E). **109**

Figura 5.12 – Micrografia AFM de um filme de PANI formado a partir da deposição pelo processo de voltametria cíclica em solução 0,05mol/litro de anilina em HCl 1 molar para 1 ciclo (A), 2 ciclos (B) e 3 ciclos (C). **111**

Figura 5.13 – Micrografia AFM de um filme de PANI formado a partir da deposição pelo processo de voltametria cíclica em solução 0,01mol/litro de anilina em HCl 1 molar para 1 cilho (A), 2 ciclos (B) e 3 ciclos (C). **112**

Figura 6.1 – Histograma de alturas para os filmes de PANI formados por centrifugação sobre diversos substratos **116**

Figura 6.2 – Ilustração dos principais parâmetros obtidos através do gráfico de rugosidade versus escala. **119**

Figura 6.3 – Gráfico de rugosidade versus escala para filmes de PANI depositados por espalhamento fluido sobre diversos substratos. **120**

Figura 6.4 – Gráfico de rugosidade versus escala para filmes de PANI depositados por auto montagem sobre mica. **122**

Figura 6.5 – Gráfico de rugosidade versus escala para filmes de PANI depositados eletroquimicamente em solução 0,01M. **124**

Figura 6.6 – Gráfico de rugosidade versus escala para filmes de PANI depositados eletroquimicamente em solução 0,05M. **126**

Figura 6.7 – Gráfico do espectro de potência versus comprimento de onda para filmes de PANI depositados por espalhamento fluido. **128**

Figura 6.8 – Gráfico da integral do espectro de potência versus comprimento de onda para filmes de PANI depositados por espalhamento fluido. **128**

Figura 6.9 – Gráfico da integral do espectro de potência versus comprimento de onda para filmes de PANI depositados por espalhamento fluido sobre ITO camada grossa e ITO camada fina. **130**

Figura 6.10 – Gráfico do espectro de potência versus comprimento de onda para filmes de PANI depositados por auto montagem. **132**

Figura 6.11 – Gráfico da integral do espectro de potência versus comprimento de onda para filmes de PANI depositados por auto montagem. **132**

Figura 6.12 – Gráfico do espectro de potência versus comprimento de onda para filmes de PANI depositados eletroquimicamente em solução 0,01 M **133**

Figura 6.13 – Gráfico da integral do espectro de potência versus comprimento de onda para filmes de PANI depositados eletroquimicamente em solução 0,01 M. **133**

Figura 6.14 – Gráfico do espectro de potência versus comprimento de onda para filmes de PANI depositados eletroquimicamente em solução 0,05 M. **134**

Figura 6.15 – Gráfico da integral do espectro de potência versus comprimento de onda para filmes de PANI depositados eletroquimicamente em solução 0,05 M **134**

LISTA DE TABELAS

Página

Tabela 2.1 – Dimensões máximas X-Y-Z para os scanners disponíveis no laboratório **13**

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados na preparação das amostras. **31**

Tabela 3.2 – Estados de oxidação da polianilina **32**

Tabela 3.3 – Ângulos de contato medidos para diversos substratos. **42**

Tabela 5.1 – Rugosidade dos vidros preparados por polimento mecânico e por hidrofilização. **87**

Tabela 5.2 – rugosidade dos substratos de ouro, ito, mica, quartzo hidrofílico, silício, vidro hidrofóbico e vidro hidrofílico. **87**

Tabela 5.3 – Rugosidade dos filmes de polianilina depositados por espalhamento fluido sobre diversos substratos. **91**

Tabela 5.4 - Valores da rugosidade do substrato e do filme de polianilina depositado por centrifugação, volume depositado e área ocupada pela deposição para vários substratos. **103**

Tabela 6.1 – Valores do expoente de rugosidade, da dimensão fractal e do comprimento de característico dos filmes de PANI depositados por espalhamento fluido. **120**

Tabela 6.2 – Valores do comprimento característico dos filmes de PANI depositados por auto montagem sobre mica. **122**

Tabela 6.3 – Valores do expoente de rugosidade, da dimensão fractal e do comprimento característico dos filmes de PANI depositados eletroquimicamente em solução 0,01M. **124**

Tabela 6.4 – Valores do expoente de rugosidade, da dimensão fractal e do comprimento característico dos filmes de PANI depositados eletroquimicamente em solução 0,05M. **126**

Tabela 6.5 – Valores do expoente H_{PSD} no espaço de Fourier e da dimensão fractal dos filmes de PANI depositados por espalhamento fluido. **130**

Tabela 6.6 – Comparação entre os valores da dimensão fractal calculada usando o expoente de rugosidade e o espectro de potência. **130**

Tabela 6.7 – Valores do expoente H_{PSD} no espaço de Fourier e da dimensão fractal dos filmes de PANI depositados eletroquimicamente usando solução a 0,01M. **136**

Tabela 6.8 – Comparação entre os valores da dimensão fractal calculada usando o expoente de rugosidade e o espectro de potência para os filmes de PANI depositados eletroquimicamente, em solução de 0,01M. **136**

Tabela 6.9 – Valores do expoente H_{PSD} no espaço de Fourier e da dimensão fractal dos filmes de PANI depositados eletroquimicamente, em solução a 0,05M. **136**

Tabela 6.10 – Comparação entre os valores da dimensão fractal calculada usando o expoente de rugosidade e o espectro de potência para os filmes de PANI depositados eletroquimicamente, em solução de 0,05M. **136**

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

A técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) possibilita a reconstrução tridimensional de superfícies com rugosidades extremamente pequenas, da ordem de décimos de nanometros até a faixa de micrometros. O presente trabalho teve como preocupação inicial a utilização do AFM como instrumento capaz de caracterizar um produto final procurando sempre uma avaliação quantitativa.

Estudos teóricos de crescimento e de fractalidade de superfícies foram ao mesmo tempo sendo desenvolvidos [1,2] e aplicados com sucesso em análise nano e microscópica de superfícies.

1.2 Filmes finos poliméricos

Os materiais poliméricos sintéticos sofreram, na primeira metade deste século, um desenvolvimento em no âmbito laboratorial (síntese e processamento) e industrial (aplicações em diversos setores de bens de consumo), que os coloca entre os materiais mais importantes deste século[3]. Mais recentemente, o descobrimento das propriedades semicondutoras dos polímeros conjugados abriu para os polímeros, definitivamente, uma nova e importante linha de aplicação tecnológica: os dispositivos de filmes finos[4]. Ao mesmo tempo, outros tipos de materiais poliméricos encontraram importantes aplicações na área de coberturas e revestimentos, como tintas, materiais anti-corrosivos, etc.

A análise da morfologia destes filmes finos, ou ultra-finos orgânicos é portanto, necessária em muitos estudos, seja em nível científico, seja em aplicações tecnológicas. Nosso trabalho foi proposto dentro deste conceito aproveitando da nova e poderosa técnica de análise de superfícies gerada pela Microscopia de Força Atômica. Mais especificamente, ele consistiu em analisar deposições de filmes finos do polímero polianilina em diferentes substratos feitos por diferentes técnicas de deposição. A escolha desse material ocorreu, devido a suas aplicações recentes na área de dispositivos eletrônicos e de revestimento anti-corrosivo.

1.3 Bibliografia

[1] FEDER, J., *Fractals,* New York, Plenum Press, 1988.

[2] BARABÁSI, A. L.; STANLEY, H. E., *Fractal concepts in surface growth,* Cambridge, Cambridge Unerversity Press, 1995.

[3] MAMO, HELOISA BIASOTTO, *Polímeros como materiais de engenharia,* São Paulo, Editora Edgar Blucher Ltda, 1996.

[4] BREDAS, J. L. ; SILBEY, R., *Conjugated Polymers. The Novel Science and Technology of Highly Conducting and Nonlinear Optically Active Materials,* Dordrecht/Boston/London, Kluwer Academic Publishers, 1991.

CAPÍTULO 2

MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

2.1 Introdução

O Microscópio de Força Atômica (AFM - "Atomic Force Microscope")[1] ou a técnica conhecida como Microscopia de Força Atômica (AFM - "Atomic Force Microscopy") será, neste trabalho, tratada apenas através da abreviatura "AFM" que já se tornou popular no nosso meio científico. O AFM faz parte de uma família de instrumentos[2] usados para medir propriedades de superfícies de sólidos e filmes finos. A principal destas propriedades é a topografia, embora muitas outras propriedades sejam hoje medidas através de métodos relacionados com a técnica de AFM. A técnica de AFM derivou da invenção do Microscópio de Tunelamento (STM – "Scanning Tunneling Microscope")[3] que possui como característica principal a proximidade entre uma ponta de prova e a superfície que está sendo analisada, proximidade esta, da ordem de alguns nanometros. Hoje, somada a outras técnicas que usam interação elétrica, magnética e efeitos térmicos, existe uma área inteira de microscopia denominada de Microscopia de Ponta de Prova (SPM - Scanning Probe Microscopy)[4].

2.2 Descrição das técnicas

Ambas as técnicas de AFM e STM baseiam-se na possibilidade de varrer uma ponta de prova através da superfície da amostra (direções X e Y) controlando a distância (direção Z) entre a superfície e a ponta de prova. Esta varredura nas três direções é realizada através de um dispositivo composto por algumas cerâmicas piezoelétricas o qual é conhecido como "***scanner***" ou piezoelétrico de varredura (**piezo**)[5]. A figura 2.1 ilustra esquematicamente estes componentes. A ponta de prova realiza um movimento relativo horizontal (direção XY) sobre a amostra. Em contato com a superfície, sua interação através do relevo, força elétrica, força magnética, gradiente térmico, etc., a ponta de prova envia sinais ao sensor de medida da ponta de prova (óptico, elétrico, magnético ou térmico). O sensor transforma este sinal em voltagem que é aplicada ao piezo que se contrai ou se dilata dependendo do sinal da voltagem, alterando a posição Z da amostra, sensibilizando novamente a ponta de prova e fechando o circuito de retroalimentação[6]. A interface eletrônica e o computador comandam e estabelecem, automaticamente, os parâmetros do experimento.

2.3 Interação ponta/filme

No STM o controle da distância entre a ponta de prova e a amostra baseia-se no controle da corrente de tunelamento de elétrons entre uma ponta de prova condutora e uma superfície também condutora submetidas a uma diferença de potencial. A corrente de tunelamento tem a seguinte forma:

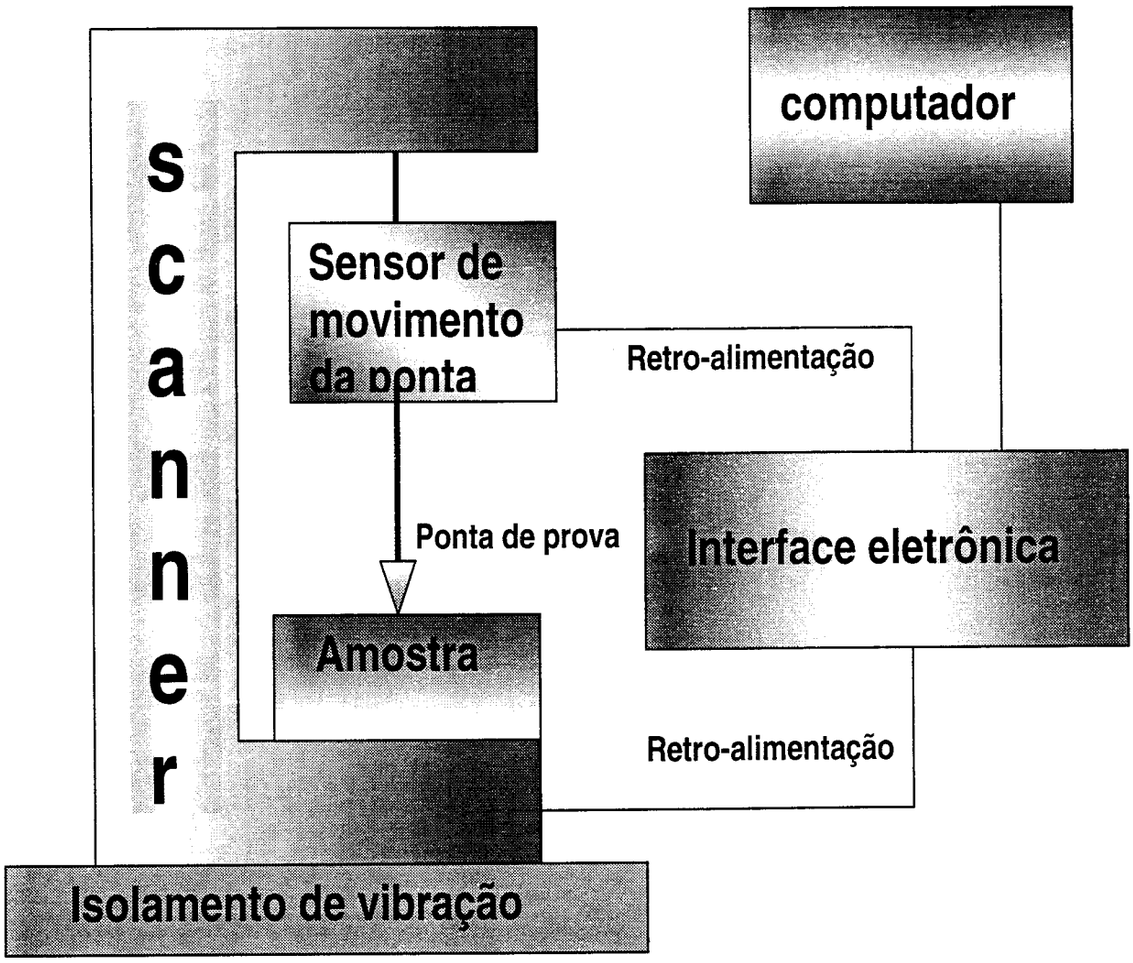


Figura 2.1 – Esquema mostrando os componentes do microscópio de varredura por sonda (SPM)[10]

$$I_t \approx Ve^{-Cd}$$

Onde I é a corrente de tunelamento, V é a diferença de potencial entre a ponta de prova e a superfície. C é uma constante que depende do material da ponta de prova e do material da superfície analisada e d é a distância entre a ponta de prova e a superfície. Basicamente, a alteração na distância entre a superfície e a ponta de prova faz com que a corrente de tunelamento se altere e este sinal elétrico realimenta o sistema de varredura. Esta corrente de tunelamento pode ser pré fixada desde 5 picoampéres até dezenas de nanoampéres dependendo da condutividade elétrica do material a ser analisado.

Já no AFM, o controle da distância baseia-se nas forças de interação entre a ponta de prova e a superfície. Estas forças podem ser repulsivas ou atrativas dependendo da distância entre a amostra e a superfície[7]. A figura 2.2 apresenta a relação entre a separação ponta/amostra e a força resultante. Quando se observa uma energia potencial positiva elevada (em separações ponta/amostra muito pequenas) as interações entre a ponta e a amostra são altamente repulsivas. Em separações intermediárias, onde a energia potencial é negativa, as forças de interação atrativas predominam. Em separações elevadas (à esquerda no gráfico) a energia potencial é quase zero e não existe interação entre a ponta e a amostra. A força utilizada depende da interação entre a ponta de prova e a amostra e pode variar desde 1nN até algumas dezenas de nanonewtons. Este trabalho está baseado na utilização desta segunda técnica, ou seja, microscopia de força atômica.

Como sensor da força entre a ponta de prova e a superfície é utilizada uma pequena viga em balanço, ou seja uma viga que possui uma extremidade fixa e outra livre[8], conhecida como "***cantilever***", como mostrado na figura 2.3.

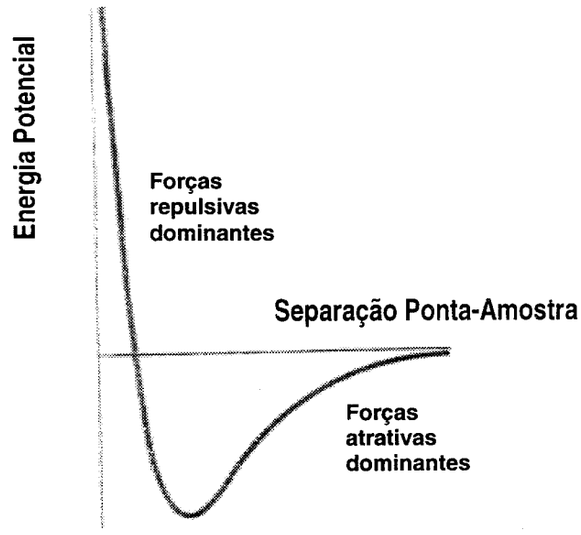


Figura 2.2 - Variação da energia potencial de duas moléculas em função da separação entre elas [7].

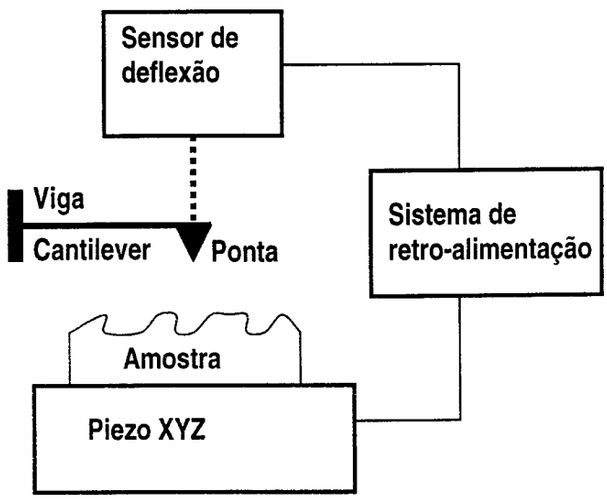


Figura 2.3 – Princípio de funcionamento do AFM. A ponta de prova está fixada a uma mola do tipo cantilever. As forças que atuam na ponta de prova causam deflexões na mola, que são monitoradas pelo sensor. A saída do sensor é conectada com um sistema de retroalimentação que reguala a força entre a ponta de prova e a amostra[4].

A ponta de prova está localizada na extremidade livre do cantilever. Sobre a ponta livre do cantilever, ou seja sobre a ponta de prova, incide-se um feixe laser que é refletido até um fotodetetor.

Assim, quando a ponta de prova é submetida a uma força, o cantilever sofre uma deflexão que modifica o ângulo de incidência do feixe laser. O fotodetetor é sensível a esta mudança de posição do feixe laser, transformando-o em sinal elétrico que realimenta o sistema de varredura. A descrição do funcionamento do fotodetetor é dada no item 2.10 e 2.11.

2.4 Formação da Imagem

O movimento do piezo de varredura é realizado através de variação da voltagem aplicada nas cerâmicas piezoelétricas as quais buscam manter constante, a distância entre a superfície e a ponta de prova. A relação entre a voltagem (volts) aplicada ao piezo de varredura e o deslocamento (nm) é obtida através de calibração apropriada utilizando-se alguns padrões. O sinal da voltagem aplicada ao piezo de varredura é convertido em nm e armazenado em um arquivo digital. Ao mesmo tempo cada ponto medido é apresentado em um monitor sob a forma de uma matriz de pontos (512 linhas x 512 colunas) em tons de cinza (0 a 255) formando assim a imagem.

2.5 Descrição do Equipamento

O AFM/STM é composto pelos seguintes itens: o microscópio, o controlador e o computador de comando.O componente principal do AFM/STM é o microscópio. No caso do AFM, o microscópio é formado pela cabeça, o scanner, o porta ponteira e a ponteira e no caso do STM pela cabeça com porta ponteira, o scanner e a ponteira.

2.5.1 Cabeça

A figura 2.4 mostra a cabeça do AFM com os vários manípulos de ajuste. A cabeça possui em sua parte inferior um carro de movimentação X-Y que se adapta ao scanner através de três pontos de contato. Um par de molas empurra a cabeça sobre o scanner fixando-a e permitindo que a cabeça seja levantada ou abaixada através de parafusos posicionardores.

O fotodetetor de quatro elementos é combinado para fornecer informações diferentes dependendo do modo de operação. A diferença de sinal entre os dois elementos superiores e os dois elementos inferiores fornece uma medida da deflexão do cantilever. Essa diferença de sinal é usada diretamente no AFM modo contato e como um conversor RMS no caso do modo de contato intermitente. De maneira similar a diferença de sinal entre o fotodetetor da esquerda e o da direita, fornece uma medida da torção do cantilever e é usado em Microscopia de Força Lateral. A figura 2.5 mostra o arranjo dos elementos do fotodetetor.

O STM utiliza uma cabeça diferente mostrada na figura 2.6 que contém um tubo porta ponteira adaptado para fixar uma ponteira que tem o formato de um fio.

2.5.2 Scanner ou piezoelétrico de varredura

A figura 2.7 mostra alguns scanners. A área de varredura máxima e a resolução das imagens dependem da escolha do scanner. Scanner mais longos oferecem maior área de varredura enquanto que scanners mais curtos oferecem menores áreas de varredura, podendo chegar à resolução atômica. Os scanners menores tendem a ser mais livres de ruídos acústicos devido ao tamanho compacto e rigidez. Os scanners maiores oferecem áreas de varredura maiores, porém requerem uma maior isolação de ruído quando se deseja trabalhar em alta resolução.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

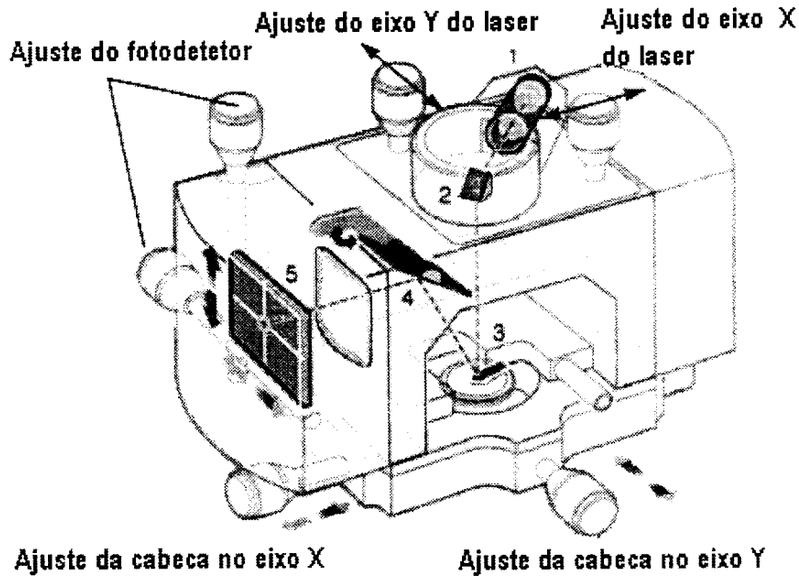


Figura 2.4 – Cabeça de um microscópio de força atômica mostrando seus principais componentes: laser (1); espelho (2); cantilever (3); espelho inclinado (4); foto-detetor (5) [11].

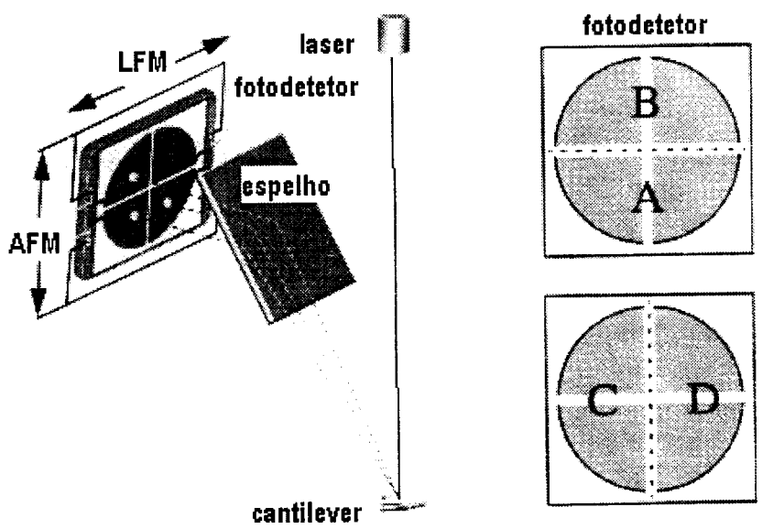


Figura 2.5 – Esquema do foto-detetor de quatro quadrantes. Os diferentes seguimentos do foto-detetor são usados para gerar os sinais de microscopia de força atômica (AFM) e de microscopia de força lateral (LFM) [11] .

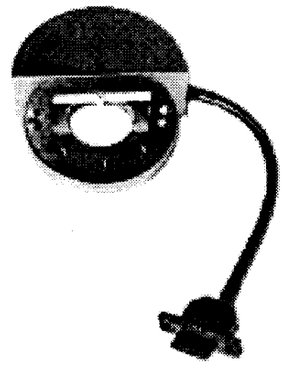


Figura 2.6 - Cabeça do microscópio de tunelamento (STM).

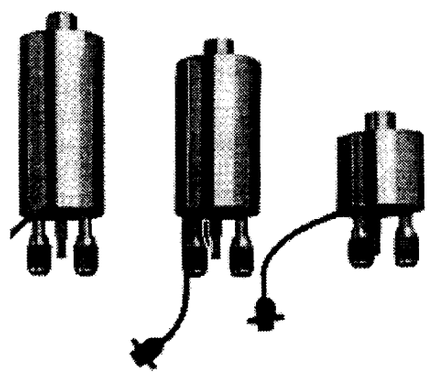


Figura 2.7 – Ilustrações de diversos scanners disponíveis: da esquerda para a direita temos o AS-200 com varredura horizontal de 200 microns, o AS-130 com varredura horizontal de 125 microns e o AS-0,5 com varredura horizontal de 0,4 microns.

A tabela 2.1 mostra as dimensões máximas possíveis X-Y-Z para os scanners disponíveis no laboratório. A figura 2.8 mostra a configuração dos eletrodos de um tipo de scanner piezoelétrico de varredura. Voltagens alternadas aplicadas ao cristal do scanner X-Y produzem uma movimentação de varredura como mostrado na figura 2.9.A direção horizontal mostrada no monitor refere-se à varredura rápida (em geral a varredura X) e a direção ortogonal refere-se à varredura lenta (em geral a varredura Y)

2.5.3 Porta Ponteira

A amostra e o modo de operação do AFM a ser executado determinam a escolha da ponteira e do porta ponteira. Por exemplo, se for usado o AFM no modo contato para fazer a imagem, será escolhido um cantilever de nitreto de silício montado em um porta ponteira padrão. Se for usado AFM no modo contato intermitente, será escolhido um porta ponteira especial com um cantilever de silício. No caso de AFM com modulação de força será usado um outro porta ponteira especial e um cantilever de silício mais alongado. Para o caso de se usar o STM, utiliza-se um porta ponteira tubular já fixado à cabeça onde é colocado uma ponteira em forma de fio. A figura 2.10 ilustra alguns tipos de porta ponteiras.

Tabela 2.1 – Dimensões máximas X-Y-Z para os scanners disponíveis no laboratório

Scaner	**X**	**Y**	**Z**
E	10	10	2,5 μm
J	125	125	5 μm

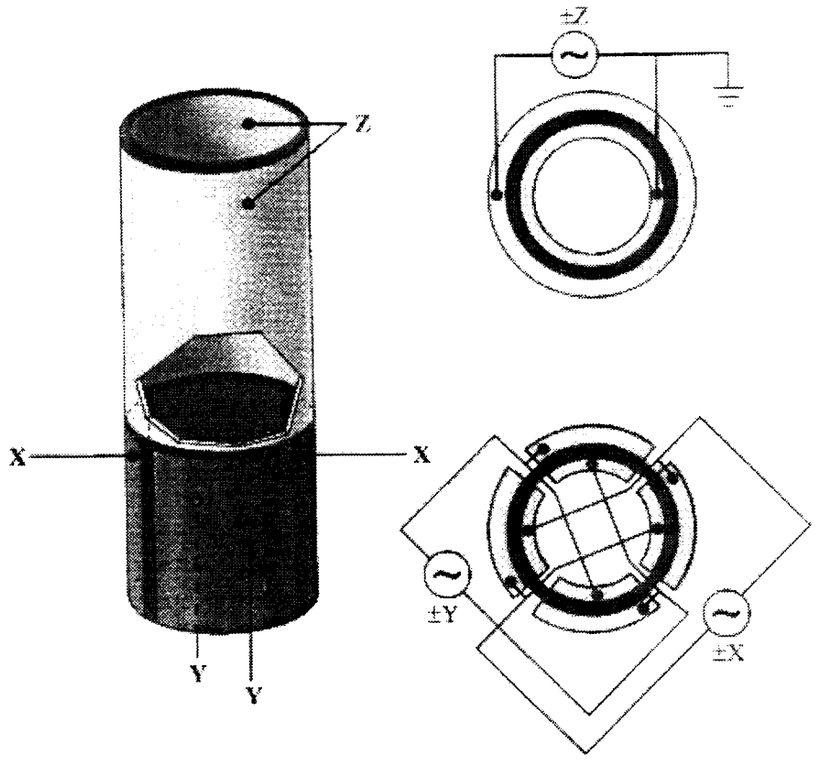


Figura 2.8 – Esquema típico de um tubo piezo-elétrico mostrando a configuração dos pontos de contato elétrico em X, Y e Z. A voltagem aplicada às áreas condutivas do tubo criam movimento piezo-elétrico ao longo dos três eixos [11].

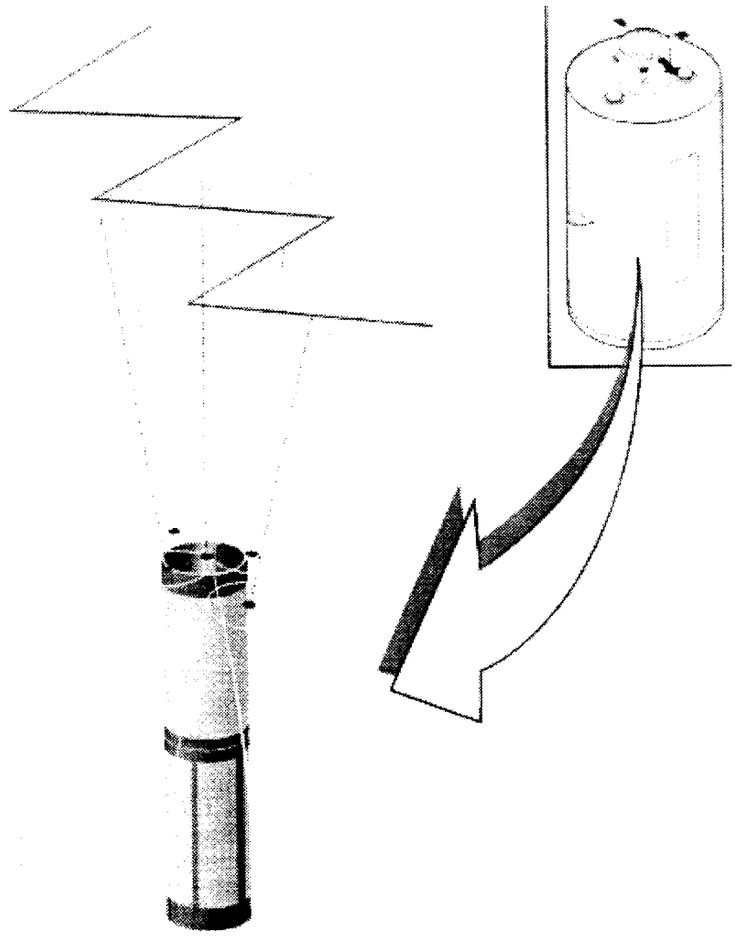


Figura 2.9 - A voltagem aplicada aos eixos X e Y produzem um padrão de varredura[11].

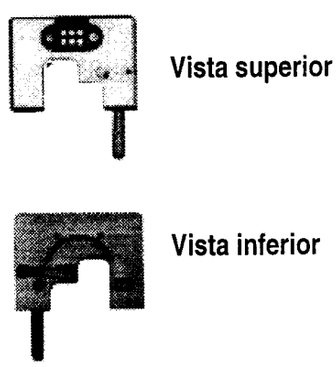


Figura 2.10 – Ilustração do porta ponteiras usado para modo contato e contato intermitente [11].

2.6 Descrição das ponteiras e das pontas de prova

Chamaremos de ponteiras as peças que contenham em seu corpo as pontas de prova. As ponteiras podem ser manipuladas, armazenadas e adaptadas ao porta ponteira. A ponta de prova é a parte da ponteira responsável pelo processo de interação com a amostra.

As pontas de prova podem ser de vários tamanhos e materiais e são escolhidos de acordo com o tipo de imagem a ser realizado.

2.6.1 Ponteiras em forma de fios

As ponteiras para STM são geralmente formadas for fios, cortados ou atacados eletroquimicamente para produzir pontas de prova afiadas em um dos lados. Em geral são feitos de fios de tungstênio ou de liga platina-irídio.

2.6.2 Ponteira sobre cantilever

Estes tipos de ponteiras consistem de cantilevers que se estendem a partir de um substrato rígido. Na extremidade livre do cantilever está presa a ponta de prova. No AFM modo contato a flexibilidade do cantilever atua como uma mola nanométrica, permitindo à ponta de prova, medir as forças de interação com a superfície.

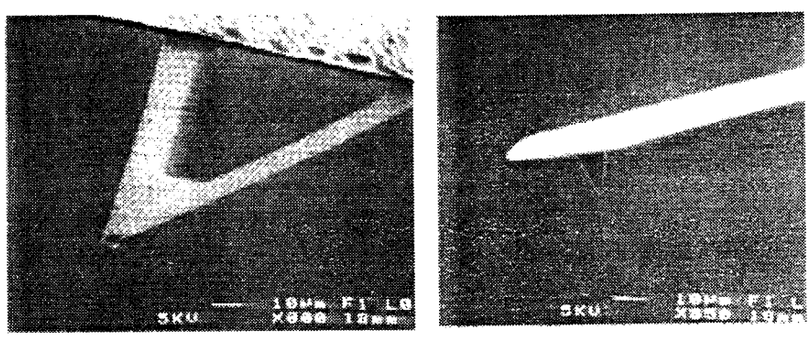
2.6..2.1 Ponteira de nitreto de silício

A maioria das imagens com AFM obtidos no modo contato são obtidas com pontas de prova de nitreto de silício como mostrado na figura 2.11. Estas ponteiras apresentam cantilevers com excelente flexibilidade, tornando-as mais fáceis de usar que as ponteiras de silício cristalino.

Elas são oferecidas em um grande número de formas e tamanhos, tendo diferentes recobrimentos, o que permite ao usuário uma escolha adequada à amostra que se deseja observar. As pontas de prova de nitreto de silício podem ser operadas no modo AFM de contato intermitente, embora elas não sejam ótimas para este propósito.

2.6.2.2 Ponteira para contato intermitente.

Para este caso é usado uma ponteira de silício cristalino duro mostrada na Figura 2.11 a qual é colocada para oscilar na sua freqüência natural. Como a ponta de prova oscila em uma freqüência natural muito elevada, esta possui energia suficiente para romper as forças de tensão superficial. Esta ponta de prova é consideravelmente mais dura que a ponta de prova de nitreto de silício o que a torna mais frágil.



nitreto de silicio **silicio**

Figura 2.11 - Ilustração de dois tipos de pontas de provas do tipo cantilever. A da esquerda, de nitreto de silício é usada no modo contato e a da direita, de silício cristalino é usada no modo contato intermitente[11].

2.7 Obtenção da curva deflexão X distância no modo contato

A verificação das forças de interação entre o cantilever e a amostra pode ser realizada através da diminuição da distância entre o cantilever e a superfície[9] como ilustrado na figura 2.12. Inicialmente, o cantilever não sente nenhuma força de interação devido a distância ser grande o suficiente, para que nenhuma interação seja sentida (*aproximação(1)*). Ao se aproximar da superfície o cantilever é defletido na direção da superfície (para baixo) devido a forças de atração de curto alcance (*atração(2)*). Ao tocar a amostra o cantilever é então defletido para cima *(repulsão(3))* devido a forças de contato repulsivas entre a superfície e a ponta . Ao se distanciar da amostra o cantilever se relaxa e perde deflexão (*afastamento inicial (4)*). O cantilever continua se distanciando da amostra, porém agora defletindo-se para baixo devido a forças atrativas exercidas pela superfície da amostra sobre o cantilever *(afastamento final(5))*. Depois de uma certa distância a força de mola do cantilever se iguala à força atrativa e a ponta de prova é arrancada bruscamente da superfície (*perda de contato(6)*). A ponta de prova continua se distanciando da superfície da amostra. (*distanciamento(7)*).

Este comportamento do cantilever pode ser medido através de um gráfico de *deflexão X distância* (entre a ponta e a superfície) mostrado na figura 2.13. Pode-se através dele, identificar nitidamente as regiões de aproximação, contato, deflexão, afastamento e perda de contato. Este gráfico é obtido de maneira contínua através de aplicação de voltagem ao piezo de varredura, que provoca a contração e expansão do piezo, fazendo com que a distância entre a ponta de prova e a amostra sofra uma variação que possibilite a leitura das forças envolvidas. A distância onde ocorrem o contato e a perda de contato pode indicar a magnitude das forças de adesão entre a ponta de prova e a amostra.

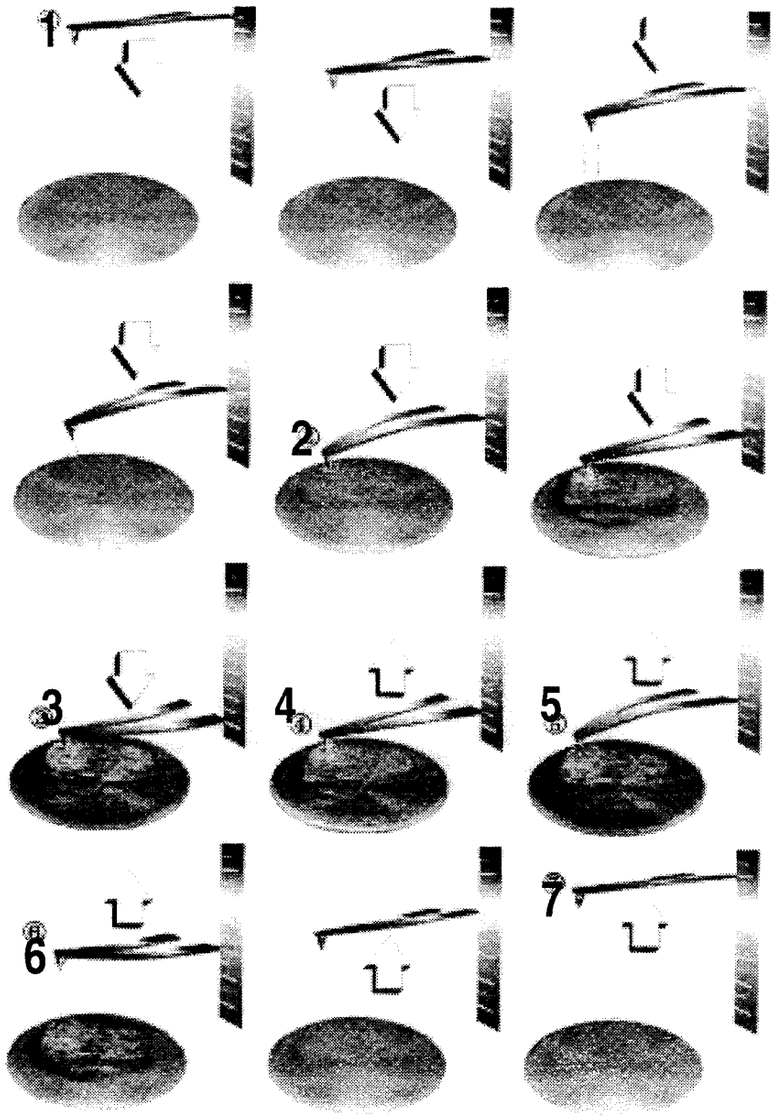


Figura 2.12 – Interação entre a ponta e a amostra durante o experimento de verificação da força[11].

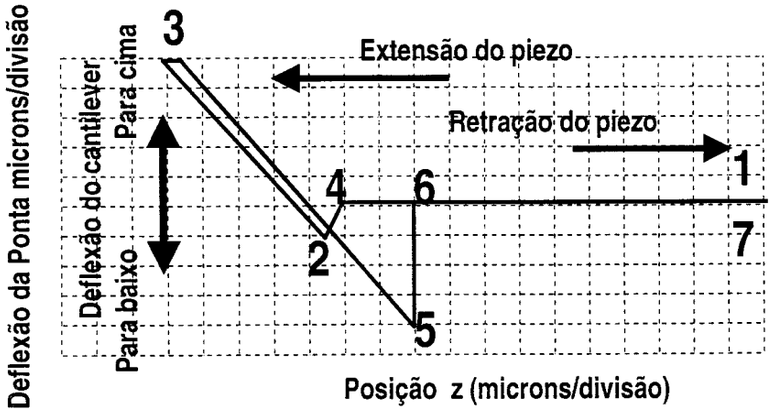
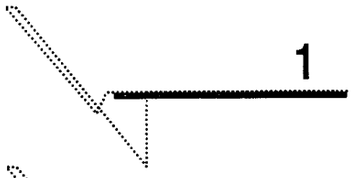
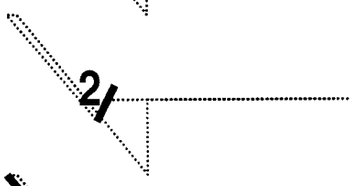


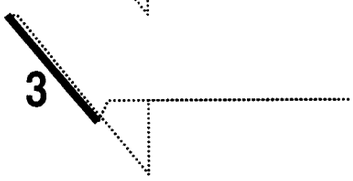
Figura 2.13 – Curva de Força[11].



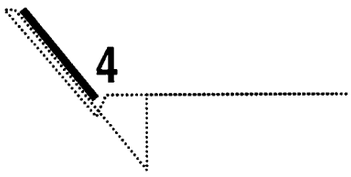
O piezo se estende; a ponta abaixa. Ainda não ocorre nenhum contato.



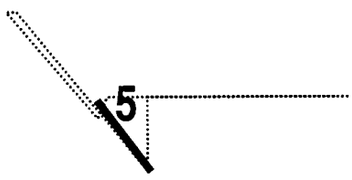
A ponta é empurrada para baixo por forças atrativas próximas da superfície



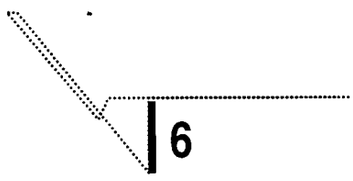
Quando a ponta é pressionada para dentro da superfície, o cantilever é flexionado para cima..



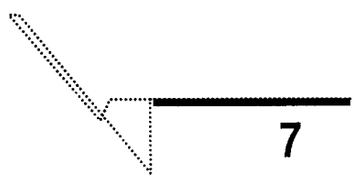
O piezo se retrai. O cantilever sofre relaxação para baixo até que as forças da ponta fiquem em equilíbrio com as forças da superfície.



O piezo continua se retraindo. O cantilever se flexiona para baixo enquanto as forças atrativas da superfície atuarem sobre a ponta.



O piezo continua se retraindo enquanto que a ponta solta-se livremente das forças atrativas da superfície. O cantilever relaxa-se para cima.



O piezo continua se retraindo e a ponta permanece estável. Não existe mais contato com a superfície durante este ciclo.

Através deste gráfico pode ser escolhida a força que se deseja aplicar durante a varredura através da escolha ou alteração do nível de inicialização (***"set point"***). Conhecendo-se a constante de mola e a sensibilidade do cantilever pode-se medir a força aplicada pela ponta de prova à superfície, ou a força de adesão que a superfície exerce sobre a ponta de prova. Como exemplo suponhamos um cantilever com sensibilidade de 10 nm/V e constante de mola de 1 N/m. Se escolhermos um nível de inicialização de 2 V teremos:

$$D_c = (V_i - V_c)S$$

sendo D_c a deflexão do cantilever, V_i a voltagem de inicialização, V_c a voltagem de contato e S a sensibilidade do cantilever, assim

se a constante de mola for 1N/m

$$D_c = 10nm$$

$$F = K \,.\, D_c = 1N/m \,.\, 10nm$$

$$F = 10nN$$

Assim teremos uma varredura com força repulsiva de 10 nN. Se o nível de inicialização for de 0 V teremos:

$$D_c = (V_i - V_c)S = (0-1)V \times 10nm/V = -10nm$$

$$F = K \cdot D_c = 1N/m \cdot (-10nm) = -10nN$$

Portanto teremos uma varredura com força atrativa de 10 nN.

2.8 Conceitos operacionais no modo contato

O modo contato é utilizado na observação das amostras que possuam rigidez suficiente para que o material da amostra não seja danificado ao contato com a ponta de prova. Aqui são usadas as pontas de prova de nitreto de silício de formato triangular. A ponteira que contém estas pontas de prova possuem em geral quatro cantilevers com constante de mola diferente. Dependendo da amostra observada, escolhe-se o cantilever mais adequado, sendo que, para as amostras mais frágeis utiliza-se o cantilever com menor constante de mola e para as amostras mais rígidas quaisquer das pontas podem ser utilizadas. A ponteira deve ser colocada cuidadosamente sobre o porta ponteira e posicionado de modo adequado para que seja garantida uma posição correta entre a ponta de prova e a superfície. Escolhe-se, inicialmente, um nível de inicialização que imprima a menor força possível. Uma vez iniciada a varredura, verifica-se a imagem e ajusta-se o nível de inicialização para uma força adequada. Pode-se utilizar o gráfico de deflexão x distância para escolher o nível de inicialização.

2.9 Conceitos operacionais no modo de contato intermitente

O modo de contato intermitente é usado nas superfícies muito macias que seriam alteradas com a utilização do modo contato. Uma vantagem do modo de contato intermitente é a ausência de forças de fricção, as quais exercem um torque sobre o cantilever.

Podemos notar pelas figuras 2.14a e 2.14b que, diferente do modo contato, no modo de contato intermitente o cantilever é posto a vibrar com uma amplitude constante ao invés de uma força constante. A ponta de prova toca a superfície da amostra apenas no ponto inferior de sua vibração. As pontas de prova são de silício e possuem uma constante de mola (20 a 100 N/m) superior às de nitreto de silício usadas no modo contato. A ponteira de silício possui em geral apenas um cantilever. A ponteira deve ser cuidadosamente posicionada para garantir uma aproximação adequada. Dois parâmetros devem ser considerados na inicialização: a amplitude de vibração livre (A_0) e a razão de interação dada por:

$$r_i = Ai/A_0$$

sendo A_i a amplitude de inicialização. A amplitude de vibração livre A_0 é controlada pela voltagem de oscilação V_0 e a amplitude de inicialização A_i pela voltagem de inicialização V_i. A principio, considera-se uma amplitude de vibração livre pequena e uma razão de interação pequena. No modo de contato intermitente, a ponta de prova sob o cantilever vibra a uma amplitude próxima a amplitude de ressonância do cantilever. Esta excitação mecânica é transmitida ao cantilever através de um piezo de excitação localizado no porta ponteira.

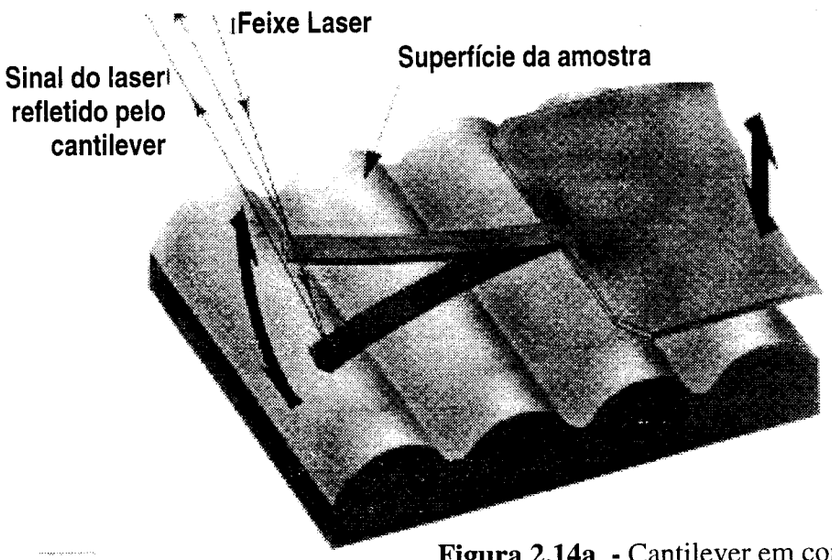


Figura 2.14a - Cantilever em contato intermitente com a amostra[11].

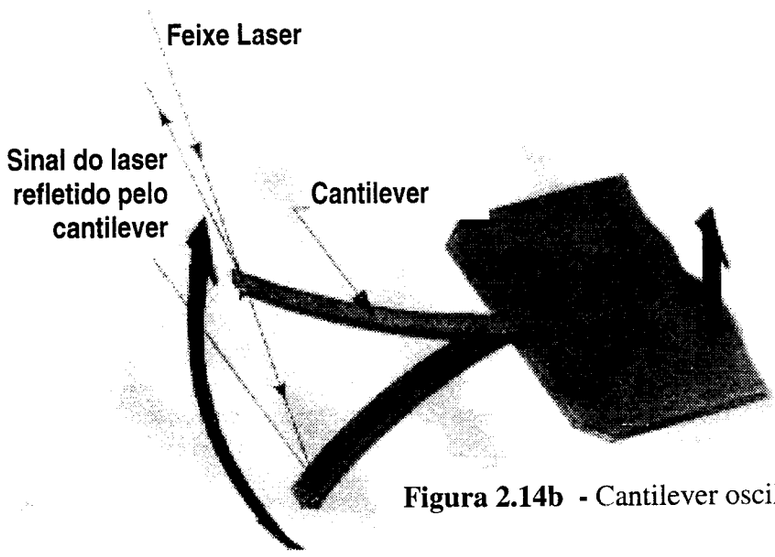


Figura 2.14b - Cantilever oscilando livremente no ar[11].

2.10 Retroalimentação no modo contato

A posição do laser sobre o fotodetetor é determinada por um circuito que gera uma voltagem a partir da diferença de potencial entre os segmentos superior (A) e inferior (B) do fotodetetor. Este circuito fornece voltagens que variam desde -10V até 10V dependendo da posição do laser sobre o fotodetetor. A amostra é varrida sob a ponta de prova na direção X Y. As alterações no relevo da superfície da amostra defletem o cantilever e isto altera a posição do laser sobre o fotodetetor. Esta alteração na posição do laser sobre o fotodetetor é lida pelo sistema de retroalimentação. O sistema de retroalimentação movimenta a amostra na direção Z de forma a restaurar o laser para a sua posição original.

Na figura 2.15 notamos que, quando a ponta de prova está varrendo uma superfície plana, o laser permanece no centro do fotodetetor (A-B=0). Quando a ponta de prova encontra uma protuberância o cantilever é defletido e o laser se desloca para a porção inferior do fotodetetor (A-B>0). Esta diferença é sentida pelo sistema de retroalimentação, o que provoca uma diminuição na voltagem aplicada ao piezo e a conseqüente contração do mesmo de forma a restaurar a voltagem zero ao fotodetetor (A-B=0). Quando a ponta de prova encontra um declive ocorre uma relaxação na deflexão do cantilever e o laser se desloca para a posição superior do fotodetetor (A-B<0). Novamente, o sistema de retroalimentação sente esta diferença e aumenta a voltagem aplicada ao piezo, o que provoca uma dilatação no mesmo, de forma a restaurar a voltagem zero ao fotodetetor(A-B=0).

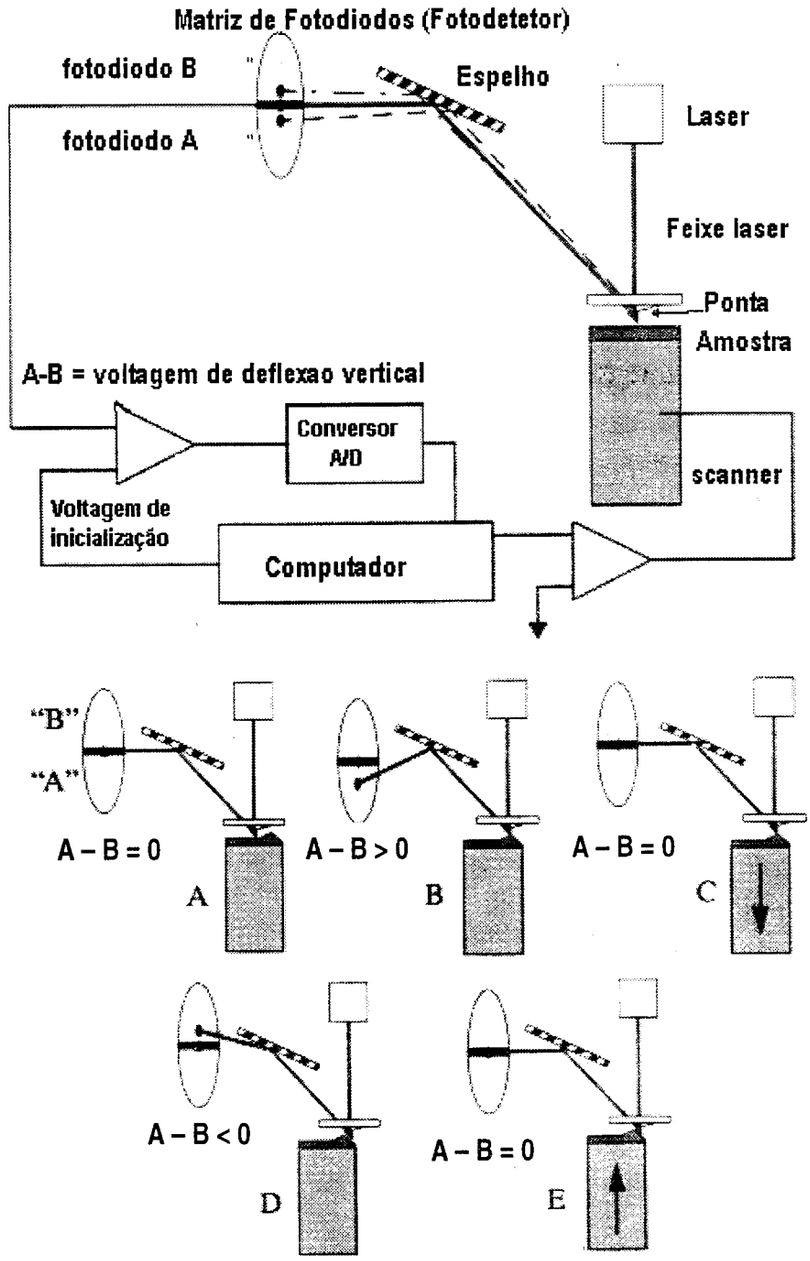


Figura 2.15 – Conceitos de funcionamento do AFM no modo contato [11].

2.11 Retroalimentação no modo de contato intermitente

A figura 2.16 apresenta um esquema do modo contato intermitente. O laser oscila verticalmente no fotodetetor como resultado da vibração do cantilever. Este sinal é retificado e filtrado para obtenção de um valor de corrente continua (raiz quadrática média da voltagem – voltagem RMS). O valor da voltagem RMS é proporcional à amplitude de vibração do cantilever. O sistema de retroalimentação compara a voltagem RMS com a voltagem de oscilação V_o, pré determinada pelo operador. As duas voltagens são mantidas constantes controlando a amplitude do cantilever quando este está oscilando livremente.

Na aproximação, o cantilever se coloca muito próximo da superfície da amostra de modo que a ponta de prova toca a superfície da amostra apenas na posição mais baixa de oscilação.

A voltagem de inicialização V_i é determinada inicialmente de forma automática em 95% da voltagem de oscilação. A voltagem RMS é reduzida até a voltagem de inicialização movendo-se a superfície da amostra em direção à ponta de prova. A superfície da amostra restringe o movimento da ponta de prova e do cantilever até que a voltagem RMS atinja o valor da voltagem de inicialização, e inicie a varredura.

Durante a varredura a voltagem RMS, agora não mais livre, é mantida igual a voltagem de inicialização. Quando a ponta de prova esta varrendo uma superfície plana a voltagem RMS se mantém igual a voltagem de inicialização ($V_{rms} - V_i = 0$). Ao encontrar uma protuberância a amplitude de oscilação do cantilever diminui, fazendo com que a voltagem RMS seja reduzida e fique inferior a V_i ($V_{rms} - V_i < 0$). Esta diferença sentida pelo sistema de retroalimentação faz com que a voltagem do piezo diminua e o mesmo se contrai, possibilitando que a voltagem RMS seja

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

restituída ao valor de V_i ($V_{rms} - V_i = 0$). Se a ponta de prova entrar em um declive a voltagem RMS irá aumentar ($V_{rms} - V_i > 0$). O sistema de retroalimentação aumentará a voltagem no piezo fazendo com que o mesmo se dilate e diminua a oscilação do cantilever, diminuindo a voltagem RMS até o valor de V_i ($V_{rms} - V_i = 0$).

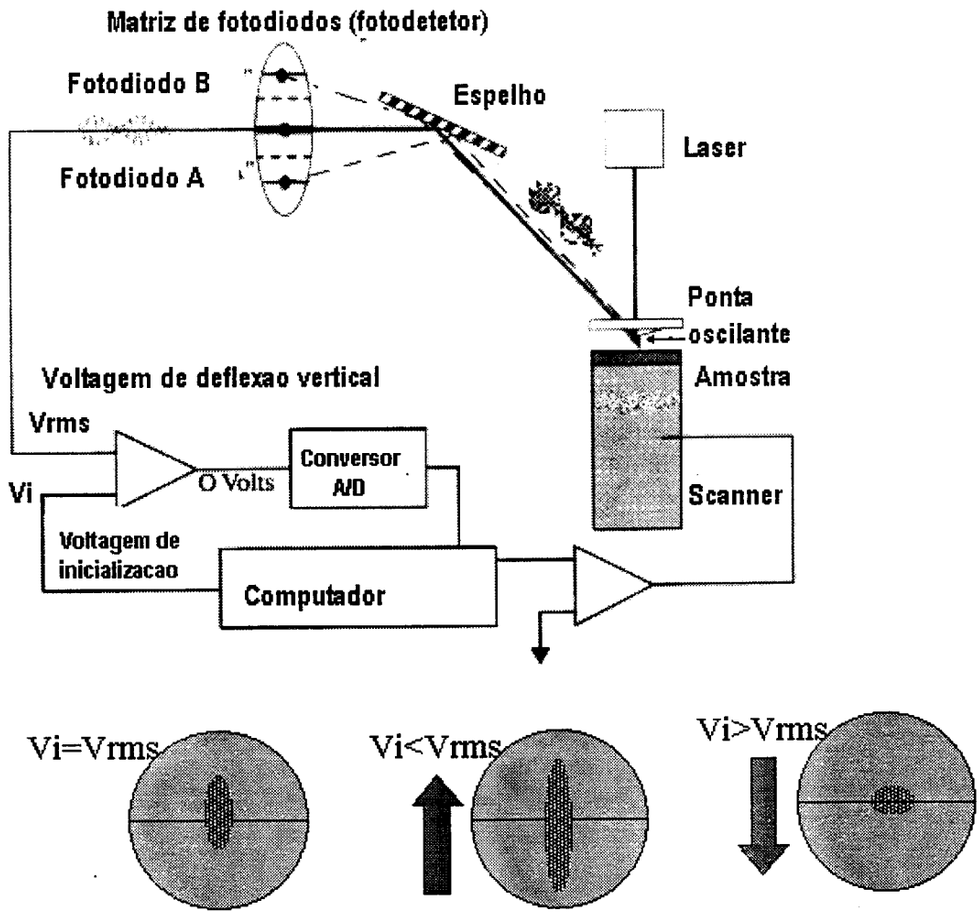


Figura 2.16 – Conceitos de funcionamento do AFM no modo contato intermitente[11].

2.12 Bibliografia

[1] BINNIG, G; QUATE, C.; GERBER, CH., Atomic Force Microscope, *Phys. Rev. Lett.*, v.56, p.930, 1986

[2] BINNIG, G; ROHRER, H, In touch with atoms, *Reviews of Modern Physics,* v.71(2), p.S324, 1999.

[3] BINNIG, G.; ROHRER, H.; GERBER, CH.; WEIBEL, E., Surface studies by scannig tunneling microscopy, *Phys. Rev. Lett.*, v.49, p.57, 1982.

[4] WIESENDANGER, R.; GUNTHERODT, H.-J., *Scanning Tunneling Microscopy II,* Berlin, Springer, 1995.

[5] BINNIG, G.; SMITH, D. P. E., Single-tube three-dimensional scanner for scannig tunneling microscopy, *Rev. Sci. Instrum.*, v.57(8), p.1688, 1986.

[6] MAGONOV, S. N.; WHANGBO, M-H., *Surface analysis with STM and AFM*, p.22, Weinheim, VCH, 1996.

[7] ATKINS, P. W., *Physical Chemistry,* Oxford Melbourne Tokyo, Oxford University Press, 1994.

[8] GUSTAFSSON, M. G. L.; CLERKE, J., SFM springs optimized for optical-beam deflection and with tips made by controlled fracture, *J. Appl. Phys.*, v.76(1), 1994

[9] BURNHAN, N. A.; COLTON, R. J.; POLLOCK, H. M., Interpretation of force curves in force microscopy, *Nanotechnology,* v.4, p.64, 1993.

[10] Scanning Probe Microscopy: Technology Overview, Digital Instruments. (http://www.di.com/appnotes/AmLab/AL-SPMMain.html)

[11] MultiMode Scanning Probe Microscope Instruction Manual – Digital Instruments

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Introdução

No Laboratório de química do Grupo de Polímeros existem algumas técnicas já bem desenvolvidas para formação de filmes poliméricos, sejam sobre substratos sejam auto-sustentáveis. Como o objetivo de nosso trabalho é a análise de filmes muito finos crescidos sobre substratos os mais diversos, usamos as seguinte técnicas de fabricação de filmes: espalhamento fluido por centrifugação, espalhamento fluido simples, auto montagem e eletroquímico.

O polímero escolhido como protótipo foi a polianilina e este capítulo apresenta uma descrição sobre esse polímero, sobre os substratos e sobre as técnicas de deposição e fabricação dos filmes.

A origem e a pureza dos reagentes utilizados no processamento das amostras estão anotados na tabela 3.1

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados na preparação das amostras.

Reagente		Grau de pureza	Fornecedor
HCl	Ácido cloridrico	PA	Synth
LiCl	Cloreto de litio	PA	Merck
NH_4OH	Hidróxido de Amonio	PA	Merck
NMP	1 - methil –2 pirrolidinone	PA	Mallinckrodt
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio	PA	Synth
H_2SO_4	Ácido sulfúrico	PA	Synth
$C_6H_5NH_2$	Anilina	PA	Mallinckrodt e Aldrich
$(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$	1,1,1,3,3,3 – Hexamethyldisilazane	99,9%	Aldrich

3.2 Polianilina

A polianilina, cuja fórmula é apresentada na figura 3.1 se destaca entre os polímeros chamados condutivos, por apresentar uma grande variação em sua condutividade elétrica quando dopados quimicamente, e também, pela sua estabilidade química tanto no estado não dopado quanto no dopado. Além disso, é um polímero de polimerização relativamente simples e de fácil processamento na formação de filmes.

A polianilina e seus derivados têm mostrado potencialidade para inúmeras aplicações tecnológicas: em cobertura anti-corrosiva, coberturas anti-estáticas e como elemento ativo em dispositivos eletrônicos orgânicos.

Observa-se em sua estrutura monomérica, uma fração *y* de dois anéis benzeróides intercalados por nitrogênios aminas e uma fração *(y-1)* que consta de um anel benzeróide e um quinóide intercalados por dois nitrogênios iminas.

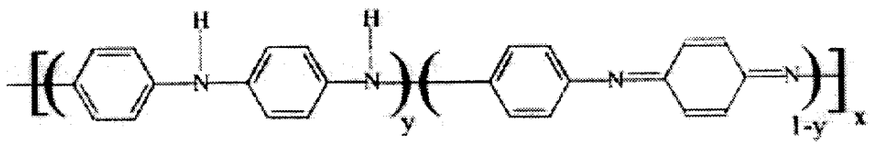


Figura 3.1 – Fórmula geral da polianilina.

Existem três estados de oxidação para a polianilina (leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina) que diferem na razão entre átomos de nitrogênio imina e amina na fórmula geral representada anteriormente e se diferenciam pela condutividade e coloração peculiar a cada um destes estados. Na tabela 3.2 são listados estes estados e dois intermediários.

Tabela 3.2 – Estados de oxidação da polianilina

Estado de oxidação	Y	Cor característica
Leucoesmeraldina	1,0	Amarelo claro
Protoesmeraldina	0,75	Verde claro
Esmeraldina	0,50	Verde escuro
Nigranilina	0,25	Azul
Pernigranilina	0,0	Violeta

Os dopantes da PANI são íons (ânions ou cátions) incorporados à cadeia polimérica com o objetivo de neutralizar as cargas positivas (ou negativas) consequentes da reação de oxidação (ou redução) do sistema conjugado característico dos polímeros condutores, fazendo com que estes passem de seu estado isolante ao condutor.

3.2.1 Síntese da Polianilina

O processo de ***polimerização*** da anilina para a obtenção da polianilina segue a seguinte rota. Inicialmente preparamos dois litros de solução de HCl 1M e dois litros de solução 0,1M de NH_4OH. Colocamos 200 ml da solução 1 M de HCl no béquer 1 acrescentado 11,52 g de Persulfato usando o agitador magnético até a solubilização total. Num outro bequer, bequer 2, foi colocado 20 ml de anilina e 300 ml de HCl. Os dois béqueres foram colocados em recipientes com gelo até que a temperatura dos dois atingisse zero graus Célsius (0°C). Usando um bastão de vidro para misturar, o conteúdo do béquer 1 foi adicionado vagarosamente e cuidadosamente no béquer 2. Esta solução foi mantida na temperatura de 0°C sendo misturada por meio de um agitador magnético por 20 horas.

A solução foi então ***filtrada*** e ***lavada*** a vácuo com o HCl 1M (usando um kitassato, o funil de Buchner e o vácuo para sucção fornecido pela água). Após a lavagem com HCl, ***desdopamos*** a solução com NH_4OH. Para isso, colocamos aproximadamente 1500 ml da solução de NH_4OH em um béquer de 2000 ml

juntamente com a massa de polímero previamente filtrado. Essa mistura foi colocada em um recipiente com gelo, e deixada em agitador magnético por 24 horas.

O pH foi medido e resultou em torno de 10. No caso de o pH não atingir o valor de 10 deve-se deixar a solução mais algumas horas até que esse valor seja atingido. Retiramos o béquer e fizemos a ***filtragem*** e a ***lavagem*** da solução com o restante do NH_4OH. A massa resultante foi ***lavada*** com acetona até que a solução resultante da lavagem ficasse limpa. Neste processo foram usados 2 litros de acetona.

A massa resultante de PANI foi deixada no vácuo para sucção até não pingar mais nada e em seguida, colocamos o polímero em uma placa de Petry usando uma espátula e tomando o cuidado para que os fiapos do filtro de papel não fossem misturados com o pó. A placa de Petry com o polímero foi colocada em um dessecador e submetida ao vácuo da bomba mecânica durante 30 horas. Caso a massa de polímero não ficasse muito seca nestas 30 horas, ou em até 50 horas sob vácuo, ela deve ser colocada em 2 litros de água e agitada durante 2 horas. Logo após a agitação, a massa deve ser filtrada novamente e lavada uma vez mais com acetona. Então, o processo de secagem é repetido sob vácuo.

3.2.2 Preparação da solução de Polianilina

Preparamos diversas soluções de PANI usando como solvente o (1-Methyl - 2 Pyrrolidinone) (NMP) cuja fórmula química é: C_5H_9NO. Os compostos foram misturados em um béquer e colocados sob agitação mecânica durante 48 horas para a completa dissolução da PANI. A primeira destas soluções foi uma solução a 1% usando-se 0,1 g de PANI para 10 ml de NMP. Esta solução foi filtrada com facilidade no filtro de papel comum apoiado sobre um funil de vidro. Nos primeiros testes de formação dos filmes de PANI sobre os substratos notamos que muitos

aglomerados de formato irregular permaneciam sobre a superfície do filme. Decidimos, então, submeter a solução, inicialmente filtrada no filtro de papel, a um novo processo de filtragem. Realizamos então a filtragem desta solução fazendo-a atravessar, sob pressão, um filtro milipore de 0,5 μm colocado no orifício de uma seringa. Para esta filtragem, e sua dificuldade de operação, foi necessário a montagem de um dispositivo especial que exerceu uma pressão sobre o êmbolo da seringa. Mesmo assim, para a obtenção de 2 ml de solução PANI/NMP, foram necessárias 48 horas de lenta filtragem. Com esta solução final, pudemos processar filmes de excelente uniformidade.

Preparamos ainda soluções de 0,1% e de 0,01% de PANI/NMP utilizando o mesmo procedimento descrito no parágrafo anterior, porém a filtragem em filtro milipore de 0,5 μm foi muito mais fácil devido a menor concentração de PANI na solução.

3.3 Preparação dos substratos

Os substratos foram preparados de forma a se obter uma superfície, o mais uniforme possível quanto à sua textura, e livre de impurezas que, porventura provocassem alguma anomalia na superfície dos filmes depositados. Os substratos usados na deposição de filmes muito finos foram: vidros, silício, quartzo, mica, ouro e ITO

3.3.1 Vidro

O vidro é um bom substrato para ser utilizado em observações de AFM por ser plano e relativamente liso, além de quimicamente inerte nas condições usadas nesta tese. Sua superfície pode ser modificada, química ou mecanicamente, e sua

estrutura amorfa, é muitas vezes um substrato útil na análise morfológica dos filmes sobre ele depositados[1]. Para padronizar os substratos de vidro usados nos experimentos foi escolhido o vidro BT270 fornecido pela empresa Schott-Zeiss. Para facilitar a observação ao AFM os vidros foram cortados na dimensão de 8 por 8 mm uma vez que existem limitações geométricas na cabeça e no piezo de varredura do AFM.

3.3.1.1 Preparação, testes iniciais

As primeiras observações ao AFM mostraram que o vidro apresentava alguns artefatos na sua superfície, como micro-impurezas e/ou micro-defeitos. Vários métodos de limpeza do vidro foram tentados, via papel óptico, via detergente de cozinha, via polimento com pasta de óxido de cério 0,5 microns, mas o mais efetivo foi por tratamento químico (hidrofilização e hidrofobização) que descrevemos abaixo. É bom ressaltar, que apesar de ser um ótimo polidor de vidro, o óxido de cério causou um aumento na rugosidade do substrato de vidro.

3.3.1.2 Hidrofilização

O processo de hidrofilização[2] do vidro tem como objetivo a obtenção de uma superfície rica em grupos OH, o que imprime uma característica altamente polar a superfície do vidro. A figura 3.2 apresenta um esquema da reação química que ocorre neste processo. É importante notar que os vidros foram usados tal qual fornecidos pelo fabricante, sendo apenas cortados, sem qualquer outro tratamento.

Dentro de um béquer adicionou-se água oxigenada (H_2O_2 peróxido de hidrogênio) sobre as lâminas cortadas e em seguida, lentamente adicionou-se ácido sulfúrico (H_2SO_4), de forma a se obter uma proporção de 3:7 (H_2O_2/H_2SO_4 - "solução piranha") em volume. A solução entrou em ebulição e foi deixada durante uma hora nesta condição. Após esse período, a solução foi diluída em água destilada e as amostras enxaguadas por três vezes para que toda a solução fosse removida do substrato. Em seguida, o béquer foi completado com água classe miliQ. Os substratos foram conservados dentro da água miliQ, de onde só foram retirados para a deposição dos filmes. Foram, então, secados via jato de nitrogênio. Neste tratamento a água oxigenada age como oxidante enquanto que o ácido sulfúrico aumenta o poder oxidante da água oxigenada. O objetivo final deste tratamento é o de limpar a superfície removendo adsorbatos orgânicos e inorgânicos por oxidação e volatilização além do arraste através da água.

$$3H_2O_2 \ : \ 7H_2SO_4$$

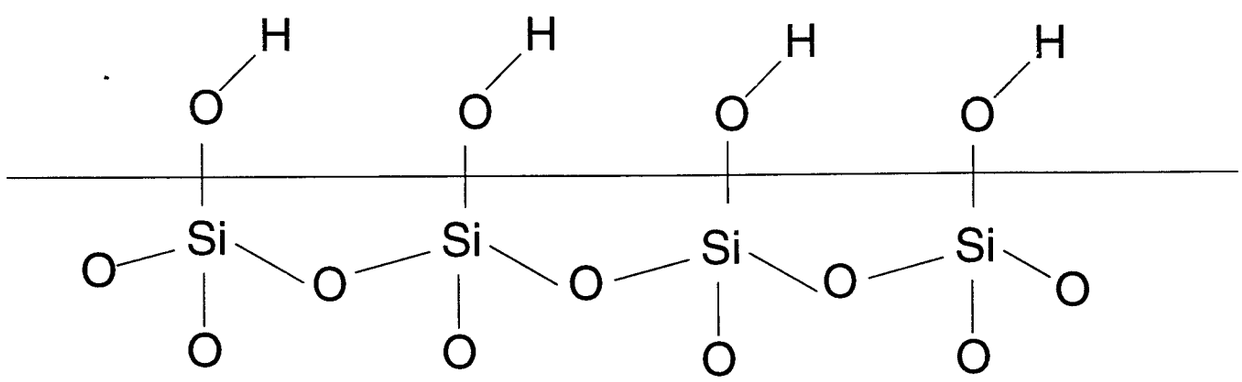


Figura 3.2 - Esquema da reação química de hidrofilização do vidro.

3.3.1.3 Hidrofobização

Os vidros submetidos ao processo de hidrofobização[2] foram inicialmente hidrofilizados pelo processo descrito no item anterior (3.3.1.2). O processo de hidrofobização do vidro consiste em enriquecer a superfície do vidro com radicais que deixem a superfície do vidro com caráter altamente apolar,. A figura 3.3 mostra as reações químicas que ocorrem até a obtenção da superfície hidrofóbica. Para obtenção das superfícies hidrofóbicas, os substratos de vidro foram arranjados em um conjunto de dois béqueres. No menor, foi colocado 1 ml de 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazane$(CH_3)_3SiNHSi(CH_3)_3$ por meio de uma seringa. No interior do béquer maior, que teve sua boca vedada, foram colocados o menor e uma placa suportando os substratos de vidro. Os substratos foram deixados assim ao vapor da substância durante 36 horas. **Foi preciso cautela e muito cuidado na manipulação desta substância uma vez que a mesma é extremamente reativa com a água. A inalação deste produto pode provocar sérios danos á mucosa e ao aparelho respiratório humano**. Após o período de 36 horas os substratos foram removidos e armazenados em um dessecador.

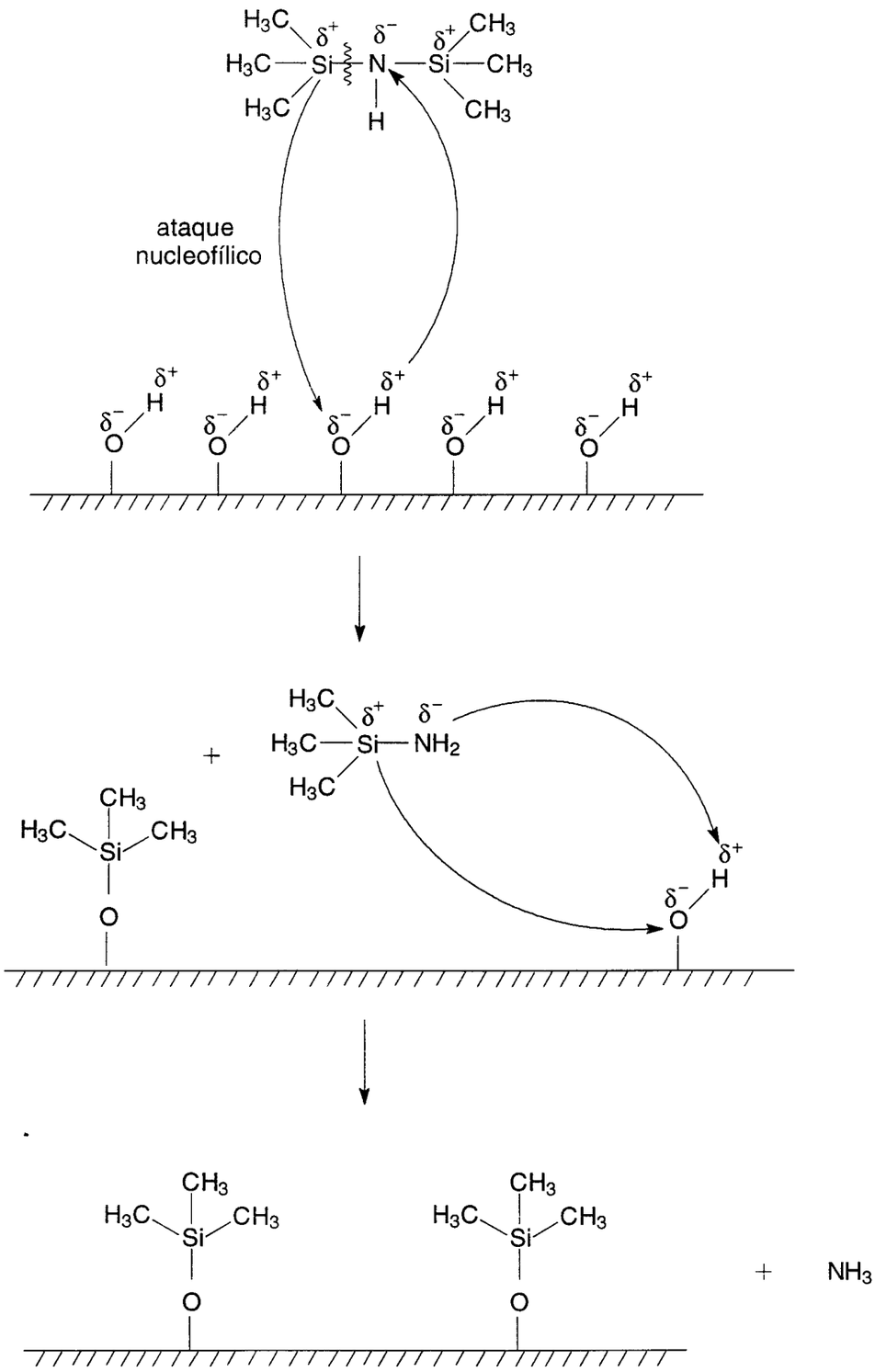


Figura 3.3 - Esquema da reação química de hidrofobização do vidro.

3.3.2 Silício

Os substratos de silício monocristalino utilizados neste trabalho possuem orientação (100) e foram clivados em pequenas amostras com dimensões aproximadas de 8 x 8 mm^2. O formato obtido não foi muito regular pela dificuldade de cortes precisos. Mesmo esses pedaços irregulares foram, entretanto, aproveitados para o processo posterior de deposição dos filmes. A limpeza feita consistiu em mergulhar o substrato em um béquer com acetona em ebulição durante 10 segundos e secos com nitrogênio gasoso após a sua retirada. Essa limpeza possibilitou a retirada de compostos orgânicos presentes na superfície dos substratos de silício. Suspeitávamos que esse substrato fosse hidrofóbico devido a presença de óxidos formados nas superfícies do silício exposto ao ambiente Esta condição acabou sendo comprovada mais tarde, como será visto neste trabalho.

3.3.3 Ouro-cromo/vidro

As propriedades físicas e químicas do ouro são de grande importância. É um bom condutor elétrico além de ser resistente à oxidação e pode ser facilmente preparado por evaporação térmica. Entretanto, por ser baixa a aderência do ouro sobre o vidro, depositamos entre eles uma fina camada de cromo, aproximadamente 10 nm. Os vidros selecionados para a deposição das camadas de Au/Cr foram aqueles preparados de acordo com o item 3.3.1.2 . Os vidros foram secos com jato de nitrogênio. Depositamos a camada de Cr e em seguida evaporamos a camada de Au de aproximadamente 200 nm. A deposição é monitorada com microbalanças de cristal de quartzo colocadas próximas às amostras. As condições de evaporação foram de 10^{-6} bar e a temperatura do substrato entre 60 e 80°C.

3.3.4 Mica

A mica é um aluminossilicato lamelar formado por camadas que possuem ligações fortes no plano *xy* e ligações fracas na direção *z*. Ela pode ser clivada facilmente com um estilete ou com fita adesiva para a obtenção de superfícies que são planas a nível atômico em uma área consideravelmente grande, podendo chegar a alguns milímetros. É um material facilmente encontrado no mercado, de preço baixo e usado com freqüência, como padrão para calibração e como amostra de teste. A mica fornecida pelo fabricante foi colocada em um béquer com água miliQ durante uma hora e após clivada e seca com nitrogênio.

3.3.5 Ito/vidro

O ITO (Indium Tin Oxide) depositado sobre vidro é um substrato muito utilizado na deposição de filmes finos quando se deseja características de transparência e condutividade elétrica ao mesmo tempo. Muitas aplicações tecnológicas requerem tais características e daí, o interesse por caracterizar os depósitos sobre ITO. Muitas vezes o ITO pode ser utilizado tal qual fornecido pelo fabricante, ou seja, em placas de formato 4 x 8 cm^2, no entanto, no caso deste trabalho, houve a necessidade de cortar o mesmo no formato 8 x 8 mm^2 e por isso, tivemos que realizar uma limpeza que garantisse a retirada das impurezas acrescentadas pela manipulação durante o corte. Daí seguirmos os processo de limpeza recomendados na literatura[3] para prepararmos esse substrato. A limpeza consiste em mergulhar o substrato de ITO em uma solução de água régia [HNO_3(70%):HCl(37%):H_2O – 1:3:20] sob ultrasom durante alguns minutos. Foram

tentados alguns tempos e notamos que quando deixado por 10 minutos a camada de ITO era completamente removida do vidro. Assim fomos tentando tempos menores e o tempo que se mostrou mais adequado foi do de 4 minutos uma vez que além de manter a condutividade do filme, a superfície comprovadamente fica livre de sujeiras como observada ao AFM.

3.3.6 Medição dos ângulos de contato

Para a medida do ângulo de contato, foi utilizado um dispositivo composto de uma camera CCD com lentes amplificadoras. A imagem filmada foi digitalizada e a partir desta imagem o ângulo de contato foi medido no software Corel Draw. A figura 3.4 mostra o ângulo de contato formado sobre alguns dos substratos medidos. Os valores obtidos estão anotados na tabela 3.3, logo abaixo.

Tabela 3.3 – Ângulos de contato medidos para diversos substratos.

Substrato	Ângulos de contato
Vidro hidrofílico	Zero
Quartzo hidrofílico	Zero
Mica	Zero
Silício	77
Vidro hidrofóbico	88
Ouro/cromo/vidro	34
ITO/vidro	20

Com relação ao silício devemos observar que o ângulo resultante de 77 graus indica que a superfície continua contaminada com compostos orgânicos uma vez que seria esperado um ângulo inferior a 10 graus para a superfície de silício sem contaminação.

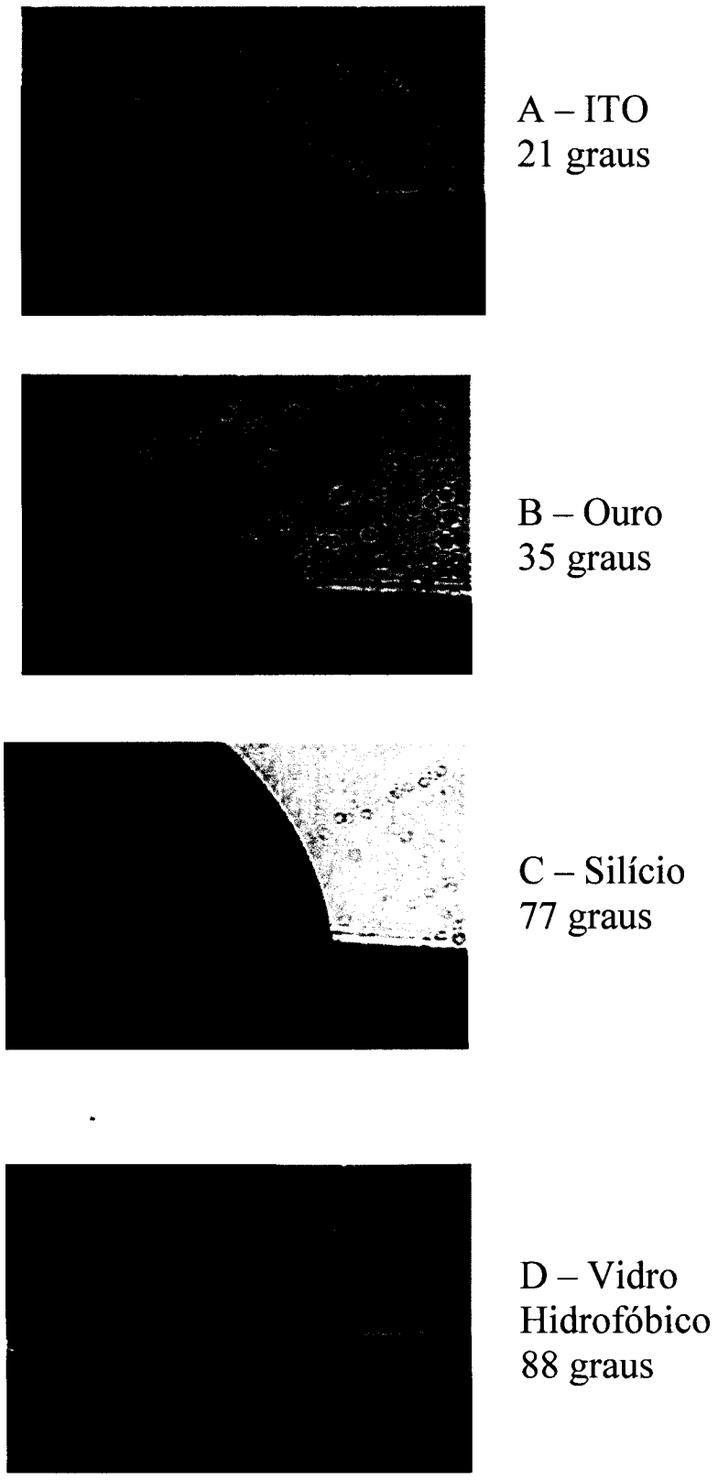


Figura 3.4 – Fotografias do ângulo de contato de uma gota de água sobre substratos de ITO, ouro, silício e vidro hidrofóbico

3.4 Formação dos filmes

Descreveremos a seguir os procedimentos utilizados na formação dos filmes de PANI sobre os diversos substratos. Apresentaremos os processos de centrifugação, espalhamento fluido, auto montagem e eletrodeposição.

3.4.1 Por centrifugação (spin coating)

O processo de depositar polímeros sobre superfícies sólidas já é tratado na literatura há mais de 30 anos[4] e diversos trabalhos têm sido publicados mostrando a utilização desta técnica [5,6,7]. O depósito de polímeros sobre superfícies sólidas utilizando o processo de centrifugação é realizado através de uma solução de polímero em um solvente volátil. Este método garante a formação de filmes poliméricos uniformes. Podem ser obtidos filmes com espessuras desde alguns nanometros até filmes espessos com alguns microns. A espessura obtida é uniforme variando menos de 10% ao longo de toda a área. O polímero deve estar bem dissolvido para garantir um depósito uniforme, e a solução deve ser filtrada para eliminar possíveis aglomerados e partículas não dissolvidas. O substrato deve ser lavado por centrifugação com o solvente, logo antes do depósito ser realizado. O depósito é feito e o filme é colocado para secar em uma estufa com temperatura adequada. O solvente deve ser tal, que não evapore muito rapidamente para evitar a formação de raias ou trincas e nem muito lentamente para evitar a secagem não uniforme do filme o que pode provocar diferenças de espessura. O substrato é fixado ao rotor através de vácuo e a solução é vertida até recobrir totalmente o substrato. O rotor é colocado a girar durante um tempo, aceleração e velocidade pré determinados. Neste instante, a maior parte da solução é jogada para fora do substrato e apenas uma fina camada permanece recobrindo o filme. Além da

velocidade de centrifugação, a espessura do filme obtido vai depender também do solvente e da concentração da solução que modificam a viscosidade da mesma. A aceleração rápida garante mais uniformidade radial ao filme, quando o substrato possui dimensões elevadas. A velocidade final que varia de 500 a 10000 rotações por minuto (rpm) tem influência sobre a espessura do filme e a sua escolha depende também da viscosidade da solução que se está usando.

3.4.2 Por espalhamento fluido (casting)

Este método de obtenção de filmes vem sendo utilizado na obtenção de filmes poliméricos[8, 9]. O depósito por espalhamento fluido consiste em verter uma quantidade da solução sobre o substrato desejado. Duas formas são usuais neste tipo de depósito: o *método 1* consiste em verter sobre o substrato um volume fixo de solução e o *método 2* consiste em verter a quantidade de solução suficiente para ocupar toda a área superficial do substrato, com ou sem derramamento da solução através das bordas do substrato. Para se observar o comportamento da solução quanto ao ângulo de contato utiliza-se o *método 1*. O controle de espessura é difícil de ser obtido, dependendo apenas do grau de afinidade entre o substrato e a solução. O efeito de borda aparece constantemente neste tipo de depósito quando se utiliza o *método 2* fazendo com que o contorno dos substratos apresentem depósito final superior á parte central.

3.4.3 Por auto montagem

O depósito por auto montagem está sendo largamente utilizado para a obtenção de filmes poliméricos multicamadas. O método de automontagem de

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

polímeros utiliza o princípio de adsorsão de um polímero inicialmente em solução, sobre a superfície de um substrato sólido[10].

Para a obtenção dos filmes automontados os substratos são imersos em uma solução polimérica. Os mecanismos envolvidos no processo de adsorsão são ainda pouco entendidos e o Grupo de Polímeros do IFSC tem trabalhado na direção do entendimento da cinética de adsorsão usando este método[11].

Dentre os fatores que influenciam na adsorsão, a concentração da solução é de grande importância uma vez que, a quantidade de polímero adsorvido pelo substrato varia com a concentração da solução[12]. O tempo de imersão influencia na quantidade de polímero adsorvida[10, 11] e a taxa de adsorsão diminui conforme o tempo de imersão aumenta. Os procedimentos utilizados no intervalo entre uma imersão e a seguinte, podem influenciar na adsorsão da camada subsequente[13]. Dentre os procedimentos temos o enxágüe da amostra no solvente usado na solução, a secagem da amostra com jato de nitrogênio, ou a simples reimersão da amostra. O número de vezes que o substrato é mergulhado na solução exerce influência sobre a espessura do filme obtido, aumentando com o aumento do número de vezes que o mesmo é imerso [11, 14]. O ph da solução pode também exercer influência sobre o processo devido a modificação na distribuição das cargas elétricas presentes em solução. O substrato utilizado também exerce influência sobre a adsorsão das primeiras camadas do filme polimérico, assim como o tratamento dado ao substrato tais como a hidrofobização ou a hidrofilização.

3.4.4 Eletroquímica

A síntese eletroquímica da anilina[15, 16] apresenta vantagens sobre a síntese química tais como: maior controle reacional, não há necessidade de um agente

oxidante ou de um catalisador e o filme polimérico é obtido na forma de um filme fino o que torna viável a caracterização *in sito* destes materiais, através de técnicas espectroscópicas. Algumas desvantagens desse processo de síntese são a dificuldade de espessamento e remoção do polímero do eletrodo de trabalho na forma de filme auto-sustentável, além do que a quantidade de massa obtida por esse processo é menor e a massa molar do polímero sintetizado nestas condições também é mais baixa. Trabalhos já publicados[17] mostram a possibilidade de usar a técnica de AFM na caracterização de filmes depositados eletroquimicamente assim como a quantificação[18, 19, 20] utilizando os resultados do AFM.

Utilizamos o monômero, anilina, fornecido pela empresa Synth. Este monômero foi purificado por destilação sob pressão reduzida e o produto armazenado em um frasco. Recobrimos o frasco com papel alumínio para abrigarmos da luz e colocamos em uma geladeira a 5°C para abrigar o produto da influência do calor. Preparamos 1 litro de solução de HCl 1M partindo-se de uma solução de HCl 12M usando 83,3 ml do concentrado em um litro de água destilada (Molaridade do concentrado X Volume do concentrado = Molaridade do diluído X Volume do diluído $\Rightarrow$ $M_c \times V_c = M_i \times V_i$ $\Rightarrow$ 12 Molar x V_c = 1 Molar x 1000 ml $\Rightarrow$ V_c = 83,3 .ml).

O eletrodo de referência utilizado na eletropolimerização em meio aquoso de HCl foi o eletrodo de calomelano montado como mostra a figura 3.5. Como contra eletrodo foi utilizado um eletrodo de platina em forma de arame helicoidal.

Na síntese eletroquimica da polianilina em meio aquoso utilizamos uma célula eletroquímica de vidro com adaptação para três eletrodos, e capacidade volumétrica máxima de 10 ml com sistema de borbulhamento e saída de gás mostrado na figura 3.6.

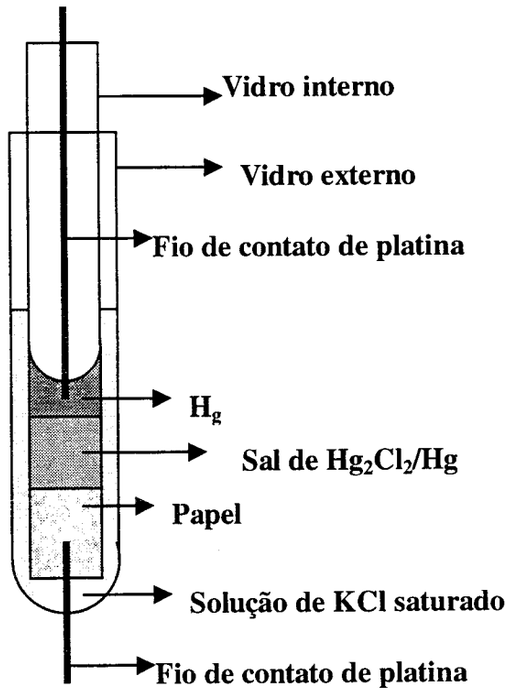


Figura 3.5 – Ilustração do eletrodo de referência de calomelano utilizado

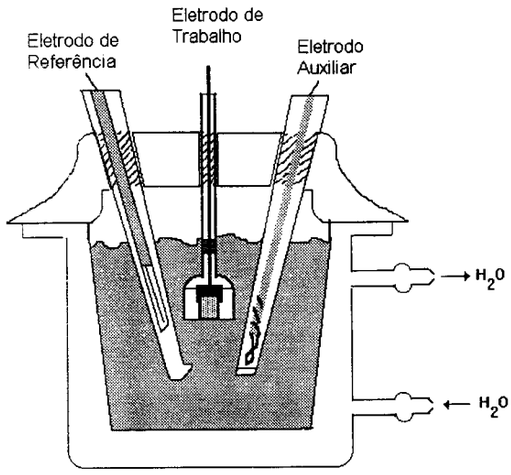


Figura 3.6 – Ilustração da célula eletroquimica utilizada nos experimentos

A polianilina foi sintetizada eletroquimicamente, usando-se eletrodo de referência de calomelano, em meio de HCl 1M e monômero anilina da concentração inicial de 0,1M utilizando o método potenciodinâmico (voltametria cíclica), com recuo de potencial. O primeiro ciclo para oxidação da anilina foi obtido no intervalo de 0,1 a 1,3 Vhms, recuando-se em seguida o potencial final para 0,9 V na tentativa de se evitar a formação de produtos de degradação oxidativa. A velocidade de varredura de potenciais foi de $50mVs^{-1}$. Realizamos em seqüência outros ciclos utilizando concentrações diferentes de anilina.

3.5 Bibliografia

[1] ELLIOTT, S. R., Medium-range structural order in covalent amorphous solids, *Nature,* v.354, p.445, 1991.

[2] FERREIRA, M, Filmes poliméricos ultra-finos fabricados pelas tecnicas de Langmuir-Blodgett e auto montagem, Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, p.65-66, 1994.

[3] KIM, J. S.; GRANSTROM, M; FRIEND, R. H.; JOHANSSON, N.; SALANECK, W. R.; DAIK, R.; FEAST, W. J.; CACIALLI, F., Indium-tin oxide treatments for single and double layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and the device performance, *Journal of Applied Physics,* v.84(12), p.6859, 1998.

[4] EMSLIE, A. G.; BONNER, F. T.; PECK, L. G., Flow of a viscous liquid on a rotating disk, *J. Appl. Phys.,* v.29, p.858, 1957.

[5] MEYERHOFER, D., Characteristics of resist films produced by spinning, *J. Appl. Phys.,*v.49, p.3993, 1978.

[6] SHIMOJI, S.; Numerical analysis of the spin-coating process, *J. Appl. Phys.,* v.66, p.2712, 1989.

[7] BORNSIDE, D. E. et al, The effects of gas phase convection on mass transfer in spin coating, *J. Appl. Phys.,* v.73, p.585.

[8] PORTER, T. L.; MINORE, D.; STEIN, R.; MYRANN, M., Scanning force microscopy and effective medium theory study of free-standing polyaniline thin films, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics,* v.33, p.2167, 1995.

[9] MALMONGE, L. F.; MATTOSO, L. H. C., Morphology of poly(vinylidene fluoride) and loly(o-mehoxyaliline) blends, *Synthetic Metals,* v.69, p.123, 1995.

[10] MATTOSO, L. H. C; PATERNO, L. G.; CAMPANA, S. P.; OLIVEIRA JR., O. N., Kinetics of adsorption of self-assembled films from doped poly(o-ethoxyaniline), *Synthetic Metals*, v.84, p.123, 1997.

[11] RAPOSO, M.; OLIVEIRA JR., O. N., Adsorption mechanisms in layer-by-layer films, *Brazilian Joural of Physics,* v.28(4), p.392, 1998.

[12] ANGELOPOULOS, M.; DIPIETRO, R.; ZHENG, W. G.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J., Effect of selected pocessing parameter on solution properties and morphology of polyaniline and impact on conductivity, *Synthetic Metals,* v.84, p 35, 1997.

[13] PONTES, R. S.; RAPOSO, M.; CAMILO, C. S.; DHANABALAN, A.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA JR, O. N., Non-equilibrium adsorbed polymer layers via hydrogen bonding, *Phys. Stat. Sol. a,* v.173, p.41, 1999.

[14] RAM, M. K.; SALERNO, M.; ADAMI, M.; FARACI, P.; NICOLINI, C., Physical properties of polyaniline films: assembled by the layer-by-layer technique, *Langmuir*, v.15, p.1252,1999.

[15] OKAMOTO, H.; KOTAKA, T., Effect of counter ions in electrochemical polymerization media on the structure and responses of the product polyaniline films III. Structure and properties of polyaniline films prepared via electrochemical polymerization, *Polymer,* v.40, p.407, 1999.

[16] SYKES, A. G.; SHI, Y.; DILLINGHAM, T.R.; PORTER, T. L.; CAPLE, G., Electropolymerized films of isocyanide-functionalized anilines: incorporation of a heavy metal cation into polyalilines, *Journal of Electroanalytical Chemistry,* v.380, p.139, 1995.

[17] YANO, T.; NAGAHARA, L. A.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A., Observation and surface modification of electropolymerized poly(N-methylpyrrole) using atomic force microscopy, *J. Vac. Sci. Technol. B,* v.12(3), p.1596, 1994.

[18] WILLIAMS, J. M.; BEEBE JR, T. P., Analysis of fractal surfaces using scanning probe microscopy and multiple-image variography. 1. Some general considerations, *J. Phys. Chem.,* v.97, p.6249, 1993.

[19] WILLIAMS, J. M.; BEEBE JR, T. P., Analysis of fractal surfaces using scanning probe microscopy and multiple-image variography. 2. Results on fractal and nonfractal surfaces, observation of fractal crossovers, and comparison with other fractal analysis techniques, *J. Phys. Chem.,* v.97, p.6255, 1993.

[20] SILK, T.; HONG, Q.; TAMM, J.; COMPTON, R.G., AFM studies of polypyrrole film surface morphology II. Roughness characterization by the fractal dimension analysis, *Shynthetic Metals,* v. 93, p.65, 1998.

CAPÍTULO 4

MORFOLOGIA DE SUPERFÍCIES

4.1 Introdução

A investigação da morfologia de superfícies de filmes finos é uma área de pesquisa relativamente recente e vem se desenvolvendo rapidamente com o surgimento de novas técnicas de microscopia. A análise, tanto teórica quanto experimental do relevo das superfícies, depende fundamentalmente do fator de escala, esse um parâmetro experimental a ser definido muitas vezes pela técnica, e permite estudos sobre uniformidade, rugosidade e dimensão geométrica. Essas características das superfícies apresentam hoje, definições muito precisas, mas em muitos casos, os modelos desenvolvidos para explicar a dinâmica de formação são simplificados, face à complexidade estrutural e morfológica dos materiais. Este é o caso das superfícies de filmes finos poliméricos, pois a fase "sólida' desses materiais se dá por uma interpenetração de macromoléculas formando um sistema muito complexo.

Entretanto, como veremos nesta tese, surpreendentemente mesmo modelos mais simplificados de formação de superfícies explicam, até quantitativamente, parâmetros físicos desses sistemas.

A quantificação topográfica de superfícies é extremamente importante no estudo de fenômenos tais como adsorsão e agregação de materiais, propriedades tribológicas e resistência e dureza de superfícies. É importante ressaltar aqui a importância da estrutura dos substratos na formação dos filmes finos já que, na maioria dos casos a interação substrato-filme é muito intensa.

Abaixo descreveremos sucintamente, modelos estatísticos de cinética de crescimento, o efeito da escala na caracterização dos filmes, as definições de rugosidade e de comprimento de correlação e também de dimensionalidade fractal de superfícies

4.2 Modelo Balístico

Em todos os processos apresentados a solução de polímero é colocada em contato com o substrato e a partir daí, começam haver interações entre o polímero e o substrato. As partículas de polímero vão sendo depositadas sobre o substrato obedecendo a forças de interação envolvidas no processo que são de naturezas diversas e ainda, não totalmente compreendidas. No entanto, como este trabalho trata da caracterização através do Microscópio de Força Atômica, e este fornece como dado mais importante a reconstrução "tridimensional" da superfície formada, vamos aqui fazer uma interpretação de como esta superfície está sendo formada.

Para tentar entender esse processo de formação iremos lançar aqui, mão do *modelo de deposição balístico (MB)* [2] que é o modelo mais simples de deposição e que nos permite definir muitos dos termos que serão utilizados durante a análise das superfícies. Neste modelo utilizaremos o termo superfície para indicar a superfície do substrato; e partícula será o termo utilizado para indicar as moléculas ou agregados de moléculas que vão sendo depositados. No *MB* a superfície é considerada plana e as partículas são consideradas inicialmente muito distantes da superfície, ou seja, a partícula inicialmente está muito distante da altura máxima da superfície. As partículas são lançadas de uma posição aleatória e a uma distância também aleatória até atingir a superfície onde permanecem. Assim podemos definir a superfície como sendo o conjunto de partículas que possuem a maior altura dentro de cada coluna onde sucessivas partículas foram sendo depositadas. A Figura 4.1 mostra uma ilustração do modelo de deposição balístico.

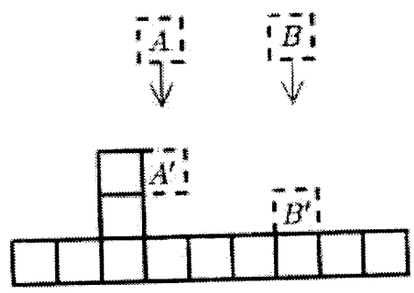


Figura 4.1 Modelo de deposição balístico ***(MB)***[2]

4.3 Crescimento da superfície e saturação

A medida que as partículas vão sendo depositadas, as alturas vão se modificando e a rugosidade da superfície se altera. A figura 4.2 mostra uma ilustração de como isso ocorre. Em alguns processos de deposição de filmes existe a necessidade de se acompanhar a variação da rugosidade em função do tempo. Em determinados casos se utiliza deposições sucessivas. Nestes casos, a superfície já modificada por uma deposição é usada para a deposição seguinte. Estas deposições dependentes do tempo ou do número de camadas sofrem alterações no valor da rugosidade e a essas alterações chamamos ***crescimento da superfície***. O crescimento de uma superfície é dividido em duas etapas[3,4,5] sendo que na primeira existe uma forte variação da rugosidade e em seguida uma outra etapa onde a rugosidade permanece praticamente constante. Assim, o valor da rugosidade destas superfícies pode atingir um valor a partir do qual a rugosidade não se altera mais, alcançando-se assim a saturação da rugosidade.

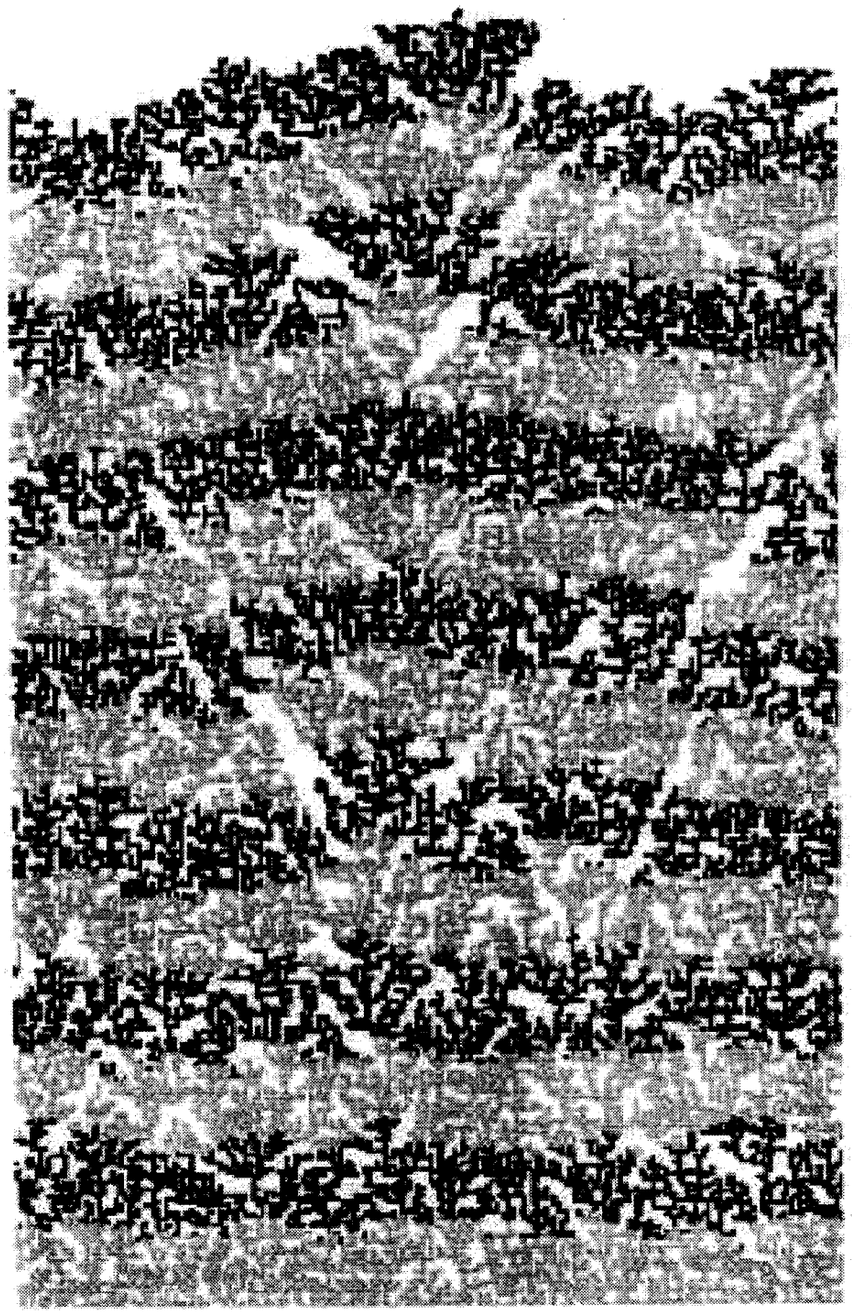


Figura 4.2 – Simulação de um depósito obtido usando o modelo de deposição balístico (***MB***) para 35000 partículas [2].

4.4 Escala

O fator de escala numa medida é um parâmetro a ser previamente definido e sua escolha define as propriedades de uma superfície. Um exemplo interessante é o da visualização da "superfície"de uma cordilheira, como a dos Andes ou a do Himalaia[2] que, quando vistas do espaço parecem planas, ou pelo menos apresentam uma rugosidade pequena. Quando vista aqui da Terra, os Andes ou o Himalaia se apresentam extremamente acidentados, com rugosidade muito elevada em comparação com outras regiões da Terra. Assim exemplificando, notamos a influência do campo visual de observação, ou seja, da escala, na observação da rugosidade. Situação semelhante ocorre na análise da superfície de filmes finos, sobretudo de filmes poliméricos. Dependendo da escala a ser escolhida, sua superfície pode variar de muito lisa a bastante rugosa. A rugosidade depende portanto da escala escolhida de visualização da superfície.

Em sistemas semelhantes ao que vamos estudar iremos observar a morfologia de superfícies que aparentemente são uniformes e planas quando observadas a olho nú, ou em um microscópio óptico, ou muitas vezes, podem parecer planas até ao microscópio eletrônico, porém, quando reconstruídas por uma técnica de SPM se apresentarão bastante rugosas.

A intenção aqui é verificar a validade da utilização de alguns métodos de caracterização morfológica quantitativa de superfícies que permitam analisar a maneira como a superfície é modificada pela deposição de um filme polimérico e qual a influência exercida por alguns fatores tais como o processo de fabricação do filme, o tempo de deposição, a concentração da solução, entre outros.

Alguns modelos envolvendo ***leis de escala*** que relacionam a rugosidade como função da escala de observação ou a rugosidade como função do tempo de crescimento da superfície serão testados. Estes modelos utilizam um formalismo matemático relativamente simples, que será descrito abaixo.

A caracterização morfológica das superfícies estudadas, através da microscopia de força atômica, está ligada intimamente à determinação do valor de sua rugosidade. No entanto, um dos problemas em se determinar a rugosidade está ligada ao fato de que o valor da rugosidade é função da escala em que a mesma é medida[6,7]. Assim, a rugosidade calculada para uma área pequena é menor do que a rugosidade calculada para uma área grande dentro de uma mesma superfície.

Uma das ferramentas de que se tem lançado mão, para tentar entender o comportamento de alguns fenômenos, são as hipóteses que utilizam a escala ("scaling") ou a utilização das leis de escala ("scaling laws") para interpretar morfologias de superfície. O ***expoente de crescimento*** e o ***expoente de rugosidade*** que serão apresentados neste capítulo são parâmetros definitos através de leis de escala. O ***expoente de crescimento*** é definido a partir de uma escala no tempo e o ***expoente de rugosidade*** numa escala no espaço.

4.5 Correlação e comprimento característico

Durante o depósito das partículas umas sobre as outras no modelo ***MB***, há uma interação entre as que se aproximam da superfície e as já depositadas. Os fenômenos envolvidos nessa interação são, em geral, extremamente complexos quando os sistemas são do tipo polimérico. Iremos aqui abordar apenas o

comportamento da altura das partículas depositadas na superfície. A altura que uma nova partícula vai ocupar na superfície do filme em formação é diferente para cada local da superfície, uma vez que a deposição não é completamente uniforme. Assim a altura que uma nova partícula vai ocupar depende da vizinhança onde ocorrerá a sua deposição, ou seja da altura média desta vizinhança. A partícula será depositada no local onde as forças de interação são mais elevadas. Assim a posição h desta nova partícula será com certeza maior que a altura das partículas vizinhas, ou no mínimo igual. Haverá uma flutuação lateral nas alturas que dependem dos aglomerados formados. Assim, embora o crescimento da superfície seja um fenômeno local, este crescimento sofrerá uma influência lateral da vizinhança onde a partícula está se depositando. Existe uma distância crítica a partir da qual o efeito de interação lateral se torna desprezível. À essa distância se dá o nome ***comprimento de correlação***, ou ***distância característica,*** ou ainda ***comprimento característico***, e é denotado por ξ [2,8].

Como exemplo destes ***comprimentos característicos*** vamos citar alguns que se relacionam com a rugosidade da amostra, que como já foi citado, é função da escala e aumenta com o aumento da escala em que ela é medida[8]. O maior comprimento no qual a rugosidade se torna independente da escala e permanece constante é chamado ***comprimento característico máximo*** ou ***comprimento de saturação*** e fornece o valor da rugosidade máxima da superfície. Da mesma forma, existe um ***comprimento característico mínimo,*** a partir do qual a rugosidade se torna constante, o que ocorre em escala atômica ou em dimensões que são apenas uma fração do raio da ponta de prova do AFM. Entre estes dois extremos a relação entre a

rugosidade e a escala se alteram em função das alturas e das larguras dos aglomerados presentes na superfície da amostra; a mudança na inclinação da curva identifica a dimensão destes aglomerados. Como veremos logo abaixo, o ***comprimento característico*** é identificado experimentalmente através de uma inflexão da curva da rugosidade quadrática média em função da dimensão da escala.

4.6 Altura média

Retornando às definições do início deste capítulo e tomando por base o ***MB,*** vamos definir agora alguns parâmetros que nos ajudarão a entender a forma como as imagens de AFM são processadas.

Uma superfície é formada por um conjunto de partículas com alturas diferentes distribuídas ao longo de uma determinada área. A imagem obtida no AFM é formada por um conjunto de endereços ***xy*** coletados em uma área ***A,*** num tempo ***t*** e a cada um destes endereços corresponde uma altura ***h***. Assim a imagem pode ser descrita por uma matriz cujos elementos são as alturas ***h(x,y,t).*** Para uma imagem com ***N*** linhas e ***M*** colunas pode-se calcular a ***altura média*** h_{med} como[2].

$$h_{med}(N,M,t)=\frac{1}{NM}\sum_{x=1}^{N}\sum_{y=1}^{M}h(x,y,t). \qquad 4.1$$

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

4.7 Rugosidade média quadrática

A primeira medida de que se lança mão para verificar se a superfície é suave ou áspera, ou seja, se a superfície é mais plana ou mais rugosa é a medida da rugosidade. Existem várias maneiras de se determinar o valor da rugosidade de uma superfície, o que quer dizer que existem várias maneiras de se interpretar como as alturas estão se comportado quantitativamente. Esse "valor" dependerá então de como se utiliza os dados de altura para o cálculo. Dentre estes valores, o que vem sendo mais universalmente utilizado para expressar o valor médio da rugosidade das superfícies obtidas utilizando a técnica de SPM é a ***rugosidade média quadrática*** $\boldsymbol{R_{rms}}$. O conceito da ***rugosidade média quadrática*** $\boldsymbol{R_{rms}}$ é expressa por[2]:

$$R_{(rms)}(N,M,t)=\sqrt{\frac{1}{NM}\sum_{x=1}^{N}\sum_{y=1}^{M}\left[h(x,y,t)-h_{med}(N,M,t)\right]^2}\ . \qquad 4.2$$

Este valor de rugosidade é muito utilizado para mostrar, de maneira simples, como as alturas da superfície do substrato foram alteradas depois de sofrer a deposição das partículas. No entanto este valor é apenas uma média e não descreve de forma precisa as características morfológicas da superfície.

A figura 4.3 apresenta um perfil de rugosidade mostrando a altura média e a rugosidade média quadrática.

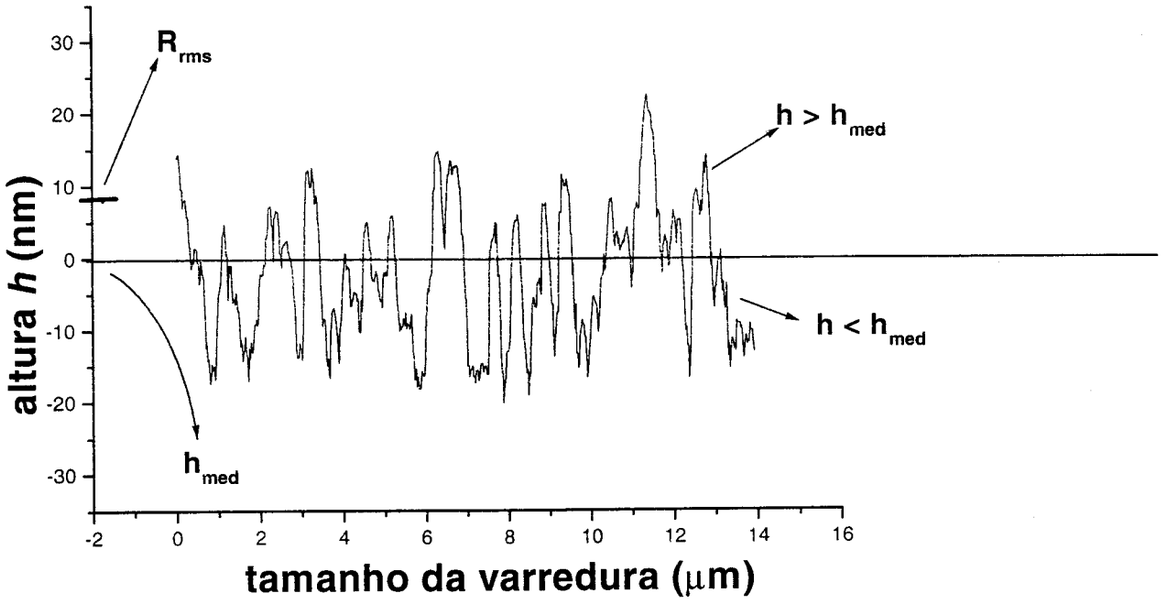


Figura 4.3 – Representação de um perfil de uma imagem de AFM mostrando a altura média (h_{med}), a rugosidade média quadrática (R_{rms}) e valores de altura.

4.8 Expoente de crescimento

Se estudarmos uma superfície através da variação do tempo de formação do filme vamos notar que existem duas etapas distintas. Na primeira etapa do crescimento existe uma forte correlação entre a R_{rms} do substrato e do filme em formação. Nesta etapa a rugosidade vai aumentando com o tempo. A esta etapa denominamos etapa de crescimento do filme que dura um determinado tempo ao qual denominamos ***tempo de saturação*** t_{sat}.

A partir daí a rugosidade sobre uma estagnação, ou seja, uma saturação, e passa a variar muito pouco. A figura 4.4 e a figura 4.5 ilustram esse crescimento da rugosidade como função do tempo a partir dos dados de experimentos feitos com deposição de ouro pela técnica "sputtering"sobre substratos de vidro para duas temperaturas, 220 K e 300 K. Para tempos t menores que o ***tempo de saturação*** t_{sat}, o crescimento da superfície de tamanho L x L pode ser descrito como[2.9]:

$$R_{rms}(t,L) \approx t^{\beta} \qquad 4.3$$

sendo β chamado de ***expoente de crescimento***.

Este crescimento depende das características do substrato, do processo e do material que está sendo depositado.

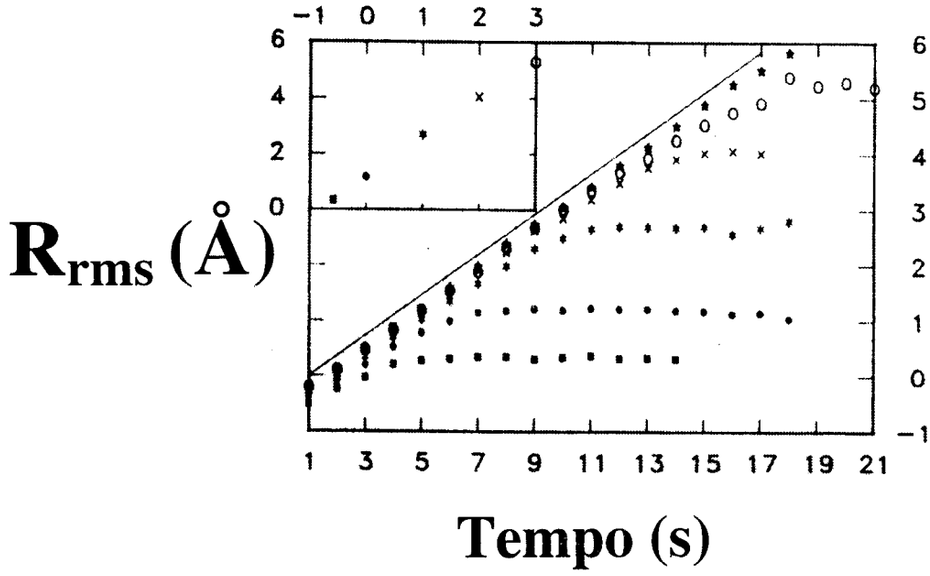


Figura 4.4 – Gráfico de rugosidade x tempo, mostrando para uma area de análise quadrada de tamanho L = 10(■); 15(•); 30(*); 60(×); 120(o), 450(★) com β = 0,365 a evolução do crescimento de um filme onde o expoente de crescimento β é constante para todos os casos, embora os tempos de saturação sejam diferentes[2].

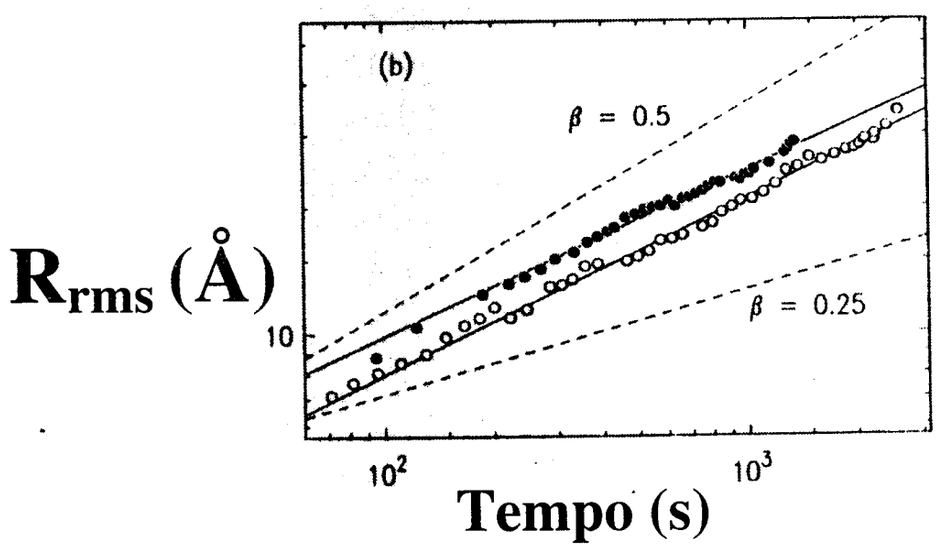


Figura 4.5 – Gráfico de rugosidade x tempo, mostrando a evolução do crescimento de um filme de ouro depositado por sputter com substratos a 220 K (círculos abertos) e a 300 K (círculos fechados) onde o expoente de crescimento β permanece entre os valores 0,5 e 0,25[2].

4.9 Expoente de rugosidade

Na segunda etapa do crescimento, após o tempo de saturação t_{sat} o crescimento da superfície está relacionado com as interações do filme já formado sobre o substrato nas camadas depositadas anteriormente.

Para tempos maiores que o tempo de saturação o crescimento das superfície é descrito por[2,9]:

$$R_{rms(sat)}(L) \approx L^{\alpha} \qquad 4.4$$

sendo α chamado de ***expoente de rugosidade*** **ou** ***expoente caracteristico de rugosidade***. O expoente de rugosidade é tomado a partir de um gráfico da R_{rms} em função da escala como ilustrado na figura 4.6 e figura 4.7. A figura 4.6 mostra valores de R_{rms} obtidos por STM do experimento de filmes de ouro depositado por "sputtering", e mostra duas regiões de escala apresentando dois valores de α: 0,73 para campo abaixo de 1,6 μm e 0,3 para campo entre 1,7 e 2,6 μm, aproximadamente. A figura 4.7 ilustra uma hipotética medida de diferentes valores de α. A medida dos expoentes nas superfícies dependem da forma como a superfície é obtida. Se a superfícies é obtida através de simulação numérica, cada detalhe da superfície e da sua dinâmica podem ser extraídos do computador o que permite calcular o valor do ***expoente de crescimento*** β . No entanto experimentalmente é muito difícil acompanhar todos os detalhes do crescimento da superfície em função do tempo de crescimento, assim, a análise da superfície final resultante, ou seja o cálculo do ***expoente de rugosidade*** α é mais comum[2].

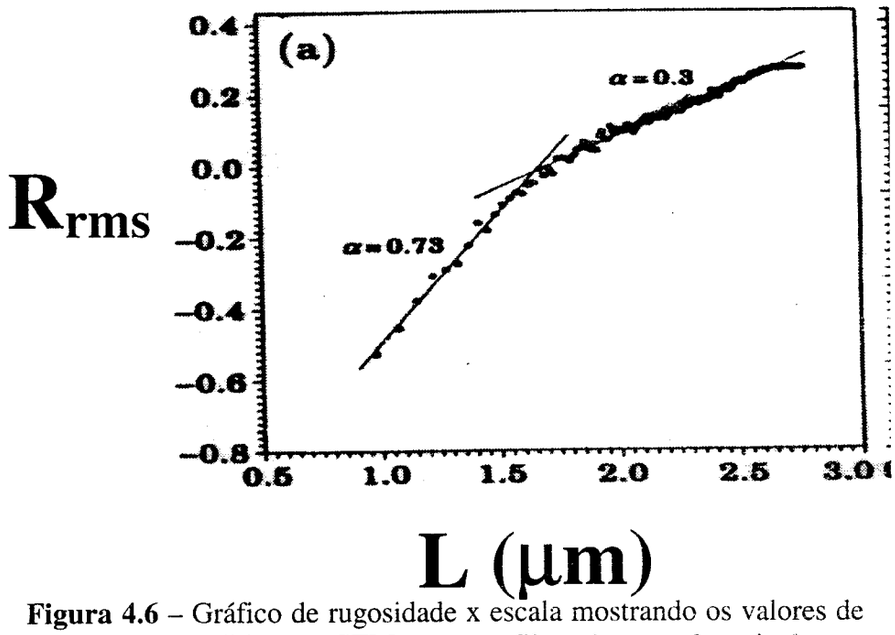


Figura 4.6 – Gráfico de rugosidade x escala mostrando os valores de rugosidades medidas por STM para um filme de ouro depositado por evaporação mostrando dois valores de α; α = 0,73 α = 0,3. O gráfico apresenta a ocorrência de um comprimento característico [9].

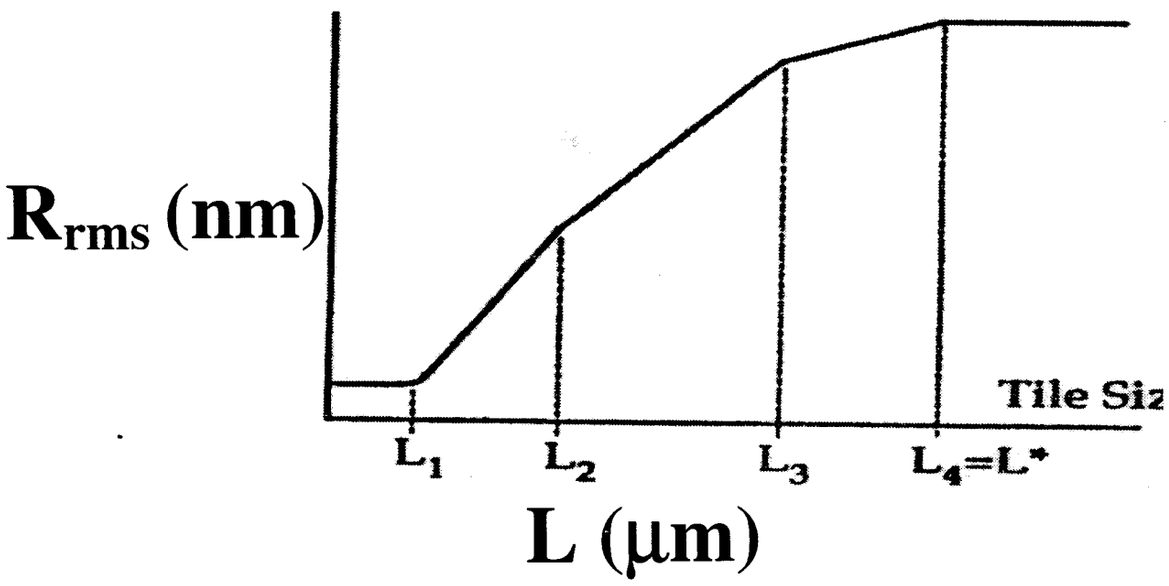


Figura 4.7 – Gráfico esquemático de rugosidade x escala mostrando os valores de escala onde ocorrem modificação no valor do expoente de crescimento α. Os valores de escala onde essa mudança ocorre são os comprimentos característicos da amostra. O gráfico também ilustra a ocorrência do comprimento máximo e mínimo [8].

4.10 Dimensão fractal

A percepção de que alguns objetos não poderiam ser medidos pela geometria Euclidiana foi pela primeira vez citado por Housdorff em 1919 [10,11]. Na geometria Euclidiana, um segmento de reta tem dimensão 1, uma superfície quadrada tem dimensão 2 e um volume regular tem dimensão 3. No entanto existem objetos cuja dimensão não está bem definida pela geometria Euclidiana.

Tomemos como exemplo um pedaço de linha enrolada. Podemos esticá-la até que ela fique com a dimensão igual a 1. A menor dimensão que um segmento não retilíneo pode ter é a dimensão de um segmento retilíneo, ou seja 1. A essa dimensão mínima onde um objeto pode se encaixar é dado o nome de dimensão de encaixe D_e. Para um segmento qualquer temos que $D_e = 1$. Um outro exemplo que nos interessa ainda mais é o caso de uma superfície não plana, como o relevo de uma amostra qualquer. Se esta amostra for sendo planificada poderá chegar a uma dimensão mínima igual a 2, assim para uma superfície $D_e = 2$.

O volume total de um objeto $V(s)$ pode ser medido através da geometria Euclidiana se preenchermos este objeto com objetos menores medindo s de cada lado, ou seja s será a minha unidade de medida. Estes objetos menores vão possuir volume s^{De}, que, em se tratando de volume será s^3. Assim serão necessários $N'(s)$ objetos para preencher o volume total ou seja[2]:

$$V(s) = N'(s)\ s^{De} \qquad 4.5$$

Assim o volume será sempre o mesmo, qualquer que seja a unidade de medida s . Se s for menor, utilizamos N' maior, se s for maior utilizamos N' menor assim:

$$N'(s) \sim s^{-De} \qquad 4.6$$

No entanto existem casos onde essa relação não é obedecida, e então a definimos por

$$N'(s) \sim s^{-Df} \qquad 4.7$$

Os objetos que possuem

$$D_f < D_e$$

são chamados fractais e D_f é chamada dimensão fractal sendo que D_f é sempre um expoente não inteiro.

Se tomarmos a equação acima e imaginarmos que s pode ser tão pequeno quanto se queira teremos

$$\ln N'(s) \sim \ln s^{-Df} \Rightarrow \ln N'(s) \sim Df \ln s^{-1} \Rightarrow Df \sim \ln N'(s) / \ln(1/s)$$

$$D_f = \lim_{s \to 0} \frac{\ln N'(s)}{\ln(1/s)} \qquad 4.8$$

Segundo Mandelbrot[10,11] o termo fractal está relacionado com a palavra fração e com a palavra fratura, uma vez que os primeiros estudos de dimensão fractal foram feitos em fraturas metálicas.

Depois desta definição cabe lembrar que a preocupação neste trabalho continua sendo a caracterização topográfica que na atualidade envolve com frequencia conceitos de geometria fractal [10,11,12] que são cada vez mais utilizados para descrever a morfologia das superfícies tanto no modelamento matemático[1,13,14] como na caracterização experimental[10] da morfologia das superfícies.

4.11 Fractais auto-similares e auto-afins

Em geral, uma amostra a ser observada pela microscopia AFM, parece inicialmente ser uma amostra lisa, ou seja, olhando-se em escalas de milímetros, a superfície não apresenta qualquer rugosidade. Quando observada ao AFM numa área de alguns microns esta amostra pode apresentar uma distribuição de "elevações" com alturas e larguras de dimensões finitas. Isto significa que se aumentarmos a escala de observação, a rugosidade vai aumentar até chegar ao valor correspondente à altura das elevações mais altas.

É importante também observar que a escala utilizada para a área de observação é muito maior que a escala utilizada para a altura das "elevações". É isto que torna possível o cálculo da rugosidade. Este fato dá outra característica às superfícies observadas por AFM pois para medir as variações de altura dentro de um

determinado campo de medida são necessárias medidas laterais com várias ordens de grandeza, muito maiores que a dimensão vertical[15].

Um objeto é chamado ***auto-similar*** se o mesmo for formado por partes que são similares ao todo e, a menos da escala, eles forem indistinguíveis. Os objetos exatamente ***auto-similares*** são chamados ***fractais determinísticos*** [2] ou ***fractal ideal*** [16]. No entanto, muitos objetos possuem similaridade entre as partes e o todo apenas em uma amostragem destas partes, ou seja estatisticamente são similares, mas não a totalidade das partes. A estes objetos denominamos ***fractais randômicos*** ou ***fractais estatísticos***.

Para uma superfície ***fractal ideal*** o valor de rugosidade não satura em função da escala, ou seja, quanto maior for a escala de medida, maior será a rugosidade[16].

É de se imaginar que a quase totalidade das superfícies tratadas neste trabalho não possuem o comportamento descrito no parágrafo anterior, ou seja não são ***auto-similares.***

No entanto existe uma outra classe de objetos fractais. A transformação de escala descrita para o objeto fractal auto-similar é isotrópica, o que significa que a amplificação aumenta o tamanho do sistema de maneira uniforme em todas as direções. Os objetos fractais que precisam ser reescalados usando uma transformação anisotrópica, ou seja, para manter a similaridade necessitam de usar escalas diferentes em direções diferentes são chamados ***fractais auto-afins ou fractais não ideais***. É a esta classe de objetos que acreditamos pertencer a maior parte das superfícies que serão estudadas neste trabalho. Para superfícies ***fractais não ideais*** a rugosidade irá saturar em um determinado valor a partir de um valor de escala[16].

A medida dos expoentes críticos nas superfícies ***auto-afins*** dependem da forma como a superfície é obtida. Se a superfícies é obtida através de simulação numérica, cada detalhe da superfície e da sua dinâmica podem ser extraídos do computador o que permite calcular o valor do ***expoente de crescimento*** β . No entanto experimentalmente é muito difícil acompanhar todos os detalhes do crescimento da superfície em função do tempo de crescimento, assim, a análise da superfície final resultante, ou seja o cálculo do ***expoente de rugosidade*** α é mais comum[2].

4.12 Expoente de Hurst para escala

Utilizando um resultado experimental, uma superfície é denominada ***auto-afim*** se a rugosidade R_{rms} aumenta com o comprimento horizontal L de acordo com:

$$R_{rms} \approx L^{H'} \qquad 4.9$$

Sendo que o expoente H', $0 < H' < 1$ chamado de expoente de Hurst [10,17,18] é um indicador da textura da superfície. Note que o expoente de Hurst possui a mesma definição que o expoente de rugosidade α, assim passaremos neste trabalho a anotar o expoente de rugosidade e o expoente de Hurst para escala como H_α. As superfícies auto-afins são assim parametrizadas através do ***expoente*** H_α ou da dimensão fractal associada a ele:[10,15]

$$D_\alpha = 3 - H_\alpha \qquad 4.10$$

4.13 Transformada de Fourier

Se tomarmos as alturas definidas no item 4.4 como uma função que define uma imagem de AFM definida por h(x,y) aos quais podem ser atribuídos valores x = 0, 1, 2,..., M-1 e y = 0, 1, 2,..., N-1 onde M é o número de pixels da imagem digital na direção de x e N é o número de pixels da imagem digital na direção de y e sendo h(x,y) uma função definida no domínio espacial, podemos definir uma outra função no domínio da freqüência denominada Transformada de Fourier, que no caso discreto é definida como[8]:

$$F(u,v) = \frac{1}{NM}\sum_{x=0}^{M-1}\sum_{y=0}^{N-1} h(x,y)\exp[-j2\pi(\frac{ux}{M}+\frac{vy}{N})] \qquad 4.11$$

Os incrementos de cada função estão relacionados como

$$\Delta u = \frac{1}{M\Delta x} \qquad 4.12$$

e

$$\Delta v = \frac{1}{N\Delta y} \qquad 4.13$$

Quando a imagem é definida em uma matriz quadrada, que é o caso das imagens de AFM, teremos:

M = N

Então a Transformada de Fourier será definida como:

$$F(u,v) = \frac{1}{N^2}\sum_{x=0}^{N-1}\sum_{y=0}^{N-1} h(x,y)\exp[-j2\pi\frac{(ux+vy)}{N}] \qquad 4.14$$

4.14 Densidade Espectral de Potência

A rugosidade superficial medida por AFM freqüentemente é expressa através de parâmetros estatísticos expresso por um único número como a rugosidade média quadrática mostrada no item 4.7. No entanto duas superfícies com morfologias completamente distintas podem apresentar o mesmo valor da rugosidade média quadrática . Isto se deve ao fato de que a medida da rugosidade R_{rms} leva em conta apenas os valores das estruturas verticais e não o valor das estruturas horizontais. Assim os valores da rugosidade rms não podem caracterizar de maneira completa uma superfície.

Ao invés de usar parâmetros estatísticos simples, as imagens obtidas pela técnica de AFM podem ser representadas pela ***densidade espectral de potência*** (PSD – Power Spectral Density)[19,22,23,24,25] .

Existem diversas maneiras diferentes de definir o PSD[19,22,23,24,25] e daremos aqui uma delas[26]:

$$P(u,v) = |F(u,v)|^2 = R^2(u,v) + I^2(u,v) \qquad 4.15$$

Ainda se tomarmos ***k*** como sendo o comprimento de onda no espaço recíproco temos:

$$k^2 = u^2 + v^2 \qquad 4.16$$

e assim

$$P(k) = |F(k)|^2 \qquad 4.17$$

O PSD é vantajoso uma vez que ele permite a comparação dos dados de rugosidade tomados em regiões de freqüência espacial diferentes e permite representar de forma conveniente e direta a periodicidade espacial e o tamanho da rugosidade. A figura 4.8 apresenta uma ilustração do PSD.

O PSD pode ser também usado para validar as medidas realizadas por AFM. Se realizarmos as medidas de AFM de uma amostra em diversas escalas, podemos verificar a consistência das medidas sobrepondo os PSDs das imagens obtidas para verificar se ocorre sobreposição.

A curva ***PSD*** pode fornecer informações quantitativas a respeito da rugosidade, do regime de crescimento, tamanho de grão e comprimentos de correlação[27,28]. A figura 4.9 ilustra alguns comprimentos de correlação tomados em um gráfico do PSD.

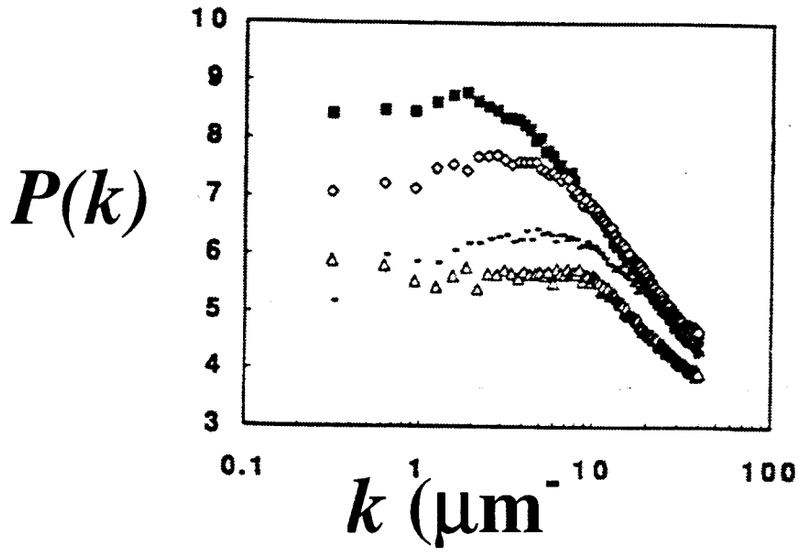


Figura 4.8 – Gráfico do espectro de potência x inverso da escala de uma superfície de silício bombardeada com plasma para tempos de 600 s (quadrados), 240 s, 120 s, 30 s (triângulos) para várias amostras diferentes [25].

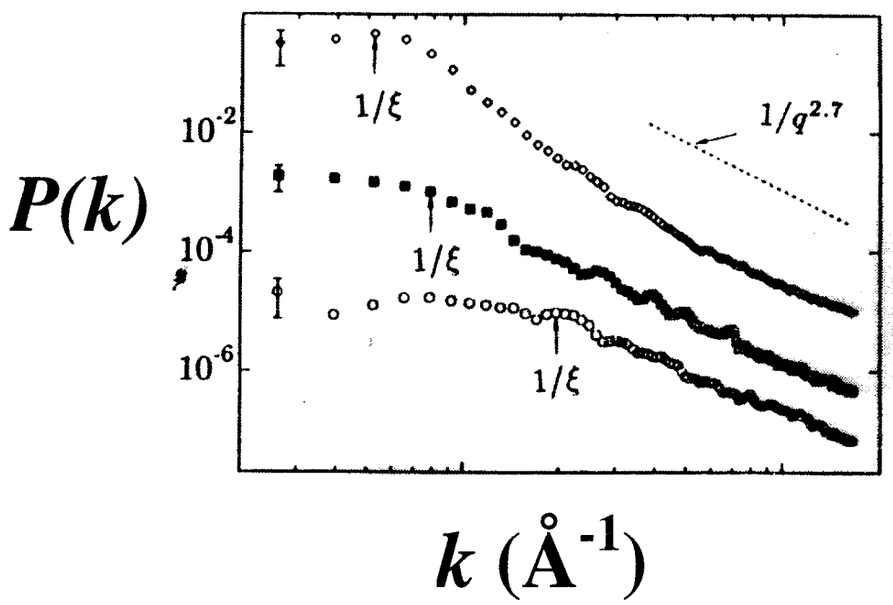


Figura 4.9 – Gráfico do espectro de potência x inverso da escala para superfície de grafite pirolítico bombardeado com ions de argônio com taxas Q =10^{16} (circulos) , Q = 10^{17} (quadrados) e Q = 10^{18} (losangos) ions/cm^2 mostrando a ocorrência de alguns comprimentos característicos [26].

4.15 Expoente característico no espaço de Fourier

Uma outra maneira de verificarmos se a superfície é auto-afim e encontrarmos o expoente característico é traçando um gráfico log-log da integral do espectro de potência P(k) por k (um gráfico log-log da soma para ***k*** até ∞ do quadrado das amplitudes de Fourier por ***k***, onde ***k*** é o comprimento de onda no espaço recíproco) como mostrado na figura 4.10. Se existir algum intervalo de ***k*** onde o gráfico for uma linha reta, então a amostra é considerada ***auto-afim*** no intervalo de ***k*** onde isso ocorre.

Se chamarmos H_{PSD} à inclinação do gráfico ***P(k) x k***, no intervalo onde ***logP(k) x k*** apresenta uma região linear, a dimensão fractal D_{PSD} é calculada usando a seguinte relação[23]:

$$P(k) = k^{-(1+H_{PSD})} \qquad 4.18$$

sendo

$$H_{PSD} = 7 - 2D_{PSD} \qquad 4.19$$

assim

$$P(k) = k^{-(1+H_{PSD})} \Rightarrow \log P(k) = -(1 + H_{PSD})\log k \Rightarrow \frac{\log P(k)}{\log k} = -1 - H_{PSD}$$

$$H_{PSD} = -\left(\frac{\log P(k)}{\log k} + 1\right) \qquad 4.20$$

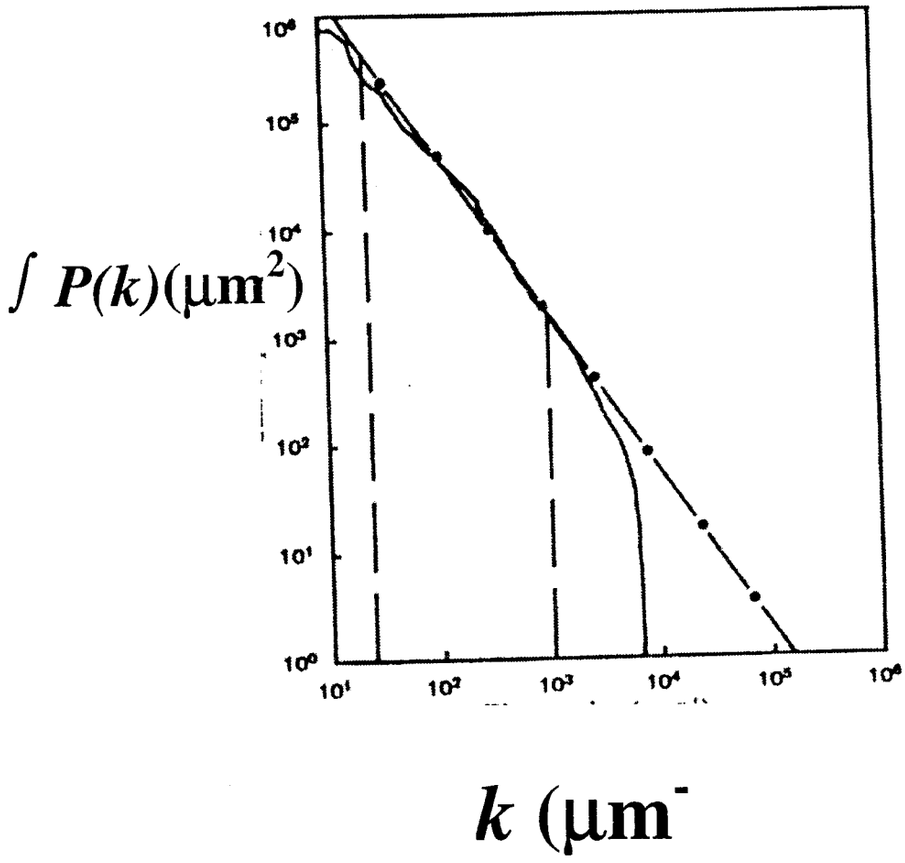


Figura 4.10 – Gráfico da integral do espectro de potência x inverso da escala de uma peça metálica mostrando a porção da curva onde a inclinação é constante e permite calcular o expoente característico [19].

de 4.19 e 4.20 teremos

$$H_{PSD} = 7 - 2D_{PSD} \Rightarrow D_{PSD} = \frac{(7 - H_{PSD})}{2} \Rightarrow D_{PSD} = \frac{7 + \left(\frac{\log P(k)}{\log k} + 1 \right)}{2}$$

$$D_{PSD} = 4 + \left(\frac{\log P(k)}{2 \log k} \right) \qquad 4.21$$

4.16 Processamento da imagem

Na maior parte dos experimentos de SPM existe a necessidade de se realizar um pós processamento da imagem para tentar eliminar alguns artefatos introduzidos pelo sistema de varredura. No caso das imagens de filmes finos poliméricos deste trabalho os filtros mais utilizados foram o de planarização linha por linha de ordem 0, 1, 2 e 3(flattening)[29] , o de planarização global da imagem usando uma aproximação polinomial de ordem 1, 2 ou 3 (plane fit)[29] e os filtros no domínio da freqüência (Fourier) e no domínio do espaço[29]. Ambos os filtros fazem parte do programa fornecido pela empresa Digital Instruments juntamente com o equipamento.

A escolha destes filtros não deve ser tomada como padrão uma vez que cada caso deve ser estudado separadamente. A escolha neste trabalho se deveu aos resultados conseguidos com a aplicação destes filtro para o caso particular das superfícies estudadas aqui. Serão feitas aqui algumas considerações sobre a utilização de processamento.

Não existe um processamento padrão para a imagem quando se trata de calcular a rugosidade. A experiência nos ensina distinguir entre a verdadeira rugosidade da superfície e os artefatos tais como o arco sistemático causado na imagem pelo piezoelétrico de varredura, as flutuações na direção de Z, os diferentes tipos de ruído, a influência vinda da contaminação esporádica da ponta de prova e a inclinação da amostra. Dependendo de como as características destes artefatos sobrepõem a rugosidade verdadeira da superfície é possível eliminá-los usando processamento da imagem. Qualquer que seja o método utilizado no processamento ele vai produzir como resultado um valor menor de rugosidade da superfície.

O filtro "flattening" oferece um bom modo de remover vários artefatos e fornece uma imagem resultante de boa qualidade visual. Serve para remover ruídos que aparecem com freqüência na direção de varredura lenta[30,31] e ruídos devido à contaminação da ponta de prova. O problema é que este filtro também remove alguma corrugação característica da amostra e portanto a sua utilização deve ser considerada apenas nos casos em que o ruído na direção de varredura lenta for considerável. O filtro "plane fit" é usado para corrigir problemas do arco sistemático formado pelo piezo[30,31]. O filtro no domínio da freqüência serve para remover ruídos causados por não linearidades no piezo, por ruídos acústicos vindos pelo ar, vibrações causadas por bombas rotativas, aparelhos de ar condicionado, veículos passando nas proximidades, portas batendo e ruídos de altas freqüências vindos da não adequação correta do sistema de retroalimentação[30,31] .

Assim devemos fazer algumas experiências de processamento de imagem com diferentes técnicas e observar como a imagem é afetada pelo processamento. A escolha deve recair sobre o processamento que oferece um bom compromisso entre a remoção dos artefatos que se deseja e a manutenção dos dados reais da superfície da amostra. O importante é que os processamentos realizados sobre a imagem original sejam citados quando da apresentação da mesma.

4.17 Bibliografia

[1] STANLEY, H. E., Scaling, universality, and renormalization: three pillars of modern critical phenomena, *Peviews of Modern Physics,* vol.71(2), p.S358, 1999.

[2] BARABÁSI, A. –L.; STANLEY, H. E., *Fractal concepts in surface growth,* Cambridge, Cambridge University Press, 1995.

[3] HALPIN-HEALY, T.; ZHANGY,-C., *Physics Reports,* v.254, p.215, 1995.

[4] WILLIAMS, J.M.; BEEBE JR., T.P., *J. Phys. Chem,* v.97, p.6249, 1993.

[5] WILLIAMS, J.M.; BEEBE JR., T.P., *J. Phys. Chem,* v.97, p.6255, 1993.

[6] CHERNOFF, D.; Roughness analysis – elaboration, *comunicação através do Digital Instruments Bibliography Digest* de 14 de setembro de 1998.

[7] WILLIANS, P.; What is roughness? *comunicação através do Digital Instruments Bibliography Digest,* de 22 de outubro de 1997.

[5] KIELY, J. D.; BONNELI, D. A., Quantification of topographic structure by scanning probe microscopy, *J. Vac. Sci. Technol. B, v.*15(4), p.1483, 1997

[9] VELA, M.E.; ANDREASEN, G.; SALVAREZZA, R.C.; ARVIA, A.J., Dynamic scaling analysis of scanning force microscopy images of electrochemically formed polyaniline films in the oxidized form – scale-dependent roughenig kinetics, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.,* v.92(20), p.4093, 1996.

[10] MANDELBROT, B. B.; *The fractal geometry of nature,* W. H. Freeman and Company, New York, 1983.

[11] MANDELBROT, B.B.; *Fractals form, chance, and dimension,* W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1977.

[12] PEITGEM, H-O.; SAUPE, D.; *The science of fractal images,* Springer-Verlag, New York, 1988.

[13] KARDAR, M.; PARISI, G.; ZHANG, Y-C., Dinamic scaling of growing interfaces, *Physical Review Letters,* v.56(9), p.889, 1986.

[14] KIM, J. M.; KOSTERLITZ, J. M., Growth in a restricted solid-on-solid model, *Physical Review Letters,* v.62(19), p.2289, 1989.

[15] MITCHELL, M. W.; BONNEL, D. A., Quantitative topographic analysis of fractal surfaces by scanning tunneling microscopy, *J. Mater. Res.,* v.5(10), p.2244, 1990.

[16] KALININ, S. V.; Roughness, *comunicação através do Digital Instruments Bibliography Digest* , de 22 de maio de 2000.

[17] VICSEK, T.; *Fractal Growth Phenomena,* World Scientific, Singapore, 1989.
de 22 de maio de 2000.

[18] KRIM, J.; HEYVAERT, I.; HAESENDONCK, C. V.; BRUYNSERAEDE, Y., Scanning tunneling microscopy observation of self-affine fractal roughness in ion-bombarded film surfaces, *Physical Review Letters,* v.70(1), p.57, 1993.

[19] MANDELBROT, B. B.; PASSOJA, D. E.; PAULLAY, A. J., Fractal character of fracture surfaces of metals, *Letters to Nature,* v.308, p.721, 1984

[20] WILLIAMS, J. M.; BEEBE JR, T. P., Analysis of fractal surfaces using scanning probe microscopy and multiple-image variography. 1. Some general considerations, *J. Phys. Chem.,* v.97, p.6249, 1993.

[21] WILLIAMS, J. M.; BEEBE JR, T. P., Analysis of fractal surfaces using scanning probe microscopy and multiple-image variography. 2. Results on fractal and

nonfractal surfaces, observation of fractal crossovers, and comparison with other fractal analysis techniques, *J. Phys. Chem.*, v.97, p.6255, 1993.

[22] MultiMode Scanning Probe Microscope Instruction Manual – Digital Instruments, 1996.

[23] VATEL, O.; DUMAS, P.; CHOLLET, F.; SALVAN, F.; ANDRÉ, E., Roughness assessment of polysilicon using power spectral density, *Jpn. J. Appl. Phys.*, v.32, p.5671, 1993.

[24] ELSON, J. M.; BENNETT, J.M., Calculation of the power spectral density from surface profile data, *Applied Optics*, v.34(1), p.201, 1995

[25] FANG S.J. ET AL, Analyzing atomic force microscopy images using spectral methods, *Appl. Phys.*, v.82(12), p.5891, 1997.

[26] GONZALEZ, R. C.; WINTZ, P., *Digital Image Processus,* Addison-Wesley, Reading, 1987.

[27] BRAULT, P.; DUMAS, P.; SALVAN, F., Roughness scaling of plasma-etched silicon surfaces, *J. Phys.: Condens. Matter,* v.10, p.L27, 1998.

[28] EKLUND, E. A.; SNYDER, E. J.; WILLIAMS, R. S., Correlation from randomness: quantitative analysis of ion-etched graphite surfaces using the scanning tunneling microscope, *Surface Science,* v. 285, p.157, 1993.

[29] Command Reference Manual – Digital Instruments, 1996

[30]BRIGHAM, R.; Image distortion ,*comunicação através do Digital Instrumens Bibliography Digest* de 20 de julho de 1995.

[31] JORGENSEN, J F.; Flattening when calculating roughness, *comunicação através do Digital Instrumens Bibliography Digest* de 20 de maio de 2000.

CAPITULO 5

RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 Introdução

Neste capítulo iremos mostrar imagens obtidas através da análise, usando a técnica de AFM. Serão abordados os estudos dos substratos e dos filmes depositados, utilizando-se as diversas técnicas de formação de filmes, descritas no Capítulo 3. Devido ao fato de os resultados de AFM serem apresentados através de imagens, serão escolhidos apenas os exemplos mais significativos para ilustrar as caracterizações realizadas.

5.2 Substratos

Todas as imagens deste primeiro estudo foram feitas no modo contato usando agulha de nitreto de silício com constante de mola de 0,12 N/m e força de contato de 12 nN. A área de varredura foi ou de 10 x 10 μm^2 ou de 5 x 5 μm^2. As imagens passaram por um pós processamento de planarização geral (plan fit) de ordem 3 e planarização por linha (flatten) de ordem 0 (zero).

O vidro BT270, foi o primeiro substrato investigado neste trabalho utilizando-se a técnica de AFM. Este substrato apresentou um aspecto uniforme ao AFM, no entanto, houve uma substancial variação na rugosidade , entre 0,45 e 3,29 nm, ao longo da superfície da amostra, conforme pode ser constatado na tabela 5.1. Realizamos, então, um teste de polimento da amostra usando uma pasta contendo óxido de cério com partículas de 0,5 μm. Embora o aspecto do substrato tenha melhorado, quando efetuamos varredura com AFM notamos a ocorrência de diversos riscos. As medidas de rugosidade mostraram uma alteração substancial nos valores das rugosidades que variaram entre 2,69 e 4,81 nm como pode ser visto na tabela 5.1. O experimento seguinte realizado no AFM verificou a superfície de um vidro que sofreu processo de hidrofilização. O resultado mostrou uma superfície que apresentou artefatos de pequena altura, que acreditamos seja próprio da estrutura do vidro, já que este tipo de estrutura é repetitivo ao longo da superfície observada. O cálculo da rugosidade mostra uma diminuição nos valores que variaram entre 0,59 e 2,07 nm ao longo da superfície como mostrado na tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Rugosidade dos vidros preparados por polimento mecânico e por hidrofilização. A área analisada foi de 10 x 10 μm

TRATAMENTO DO VIDRO	VIDRO POLIDO	VIDRO HIDROFILIZADO
RUGOSIDADE (nm)	2.33	0.58
	2.69	0.64
	3.16	0.97
	3.80	0.99
	4.73	2.06
	4.81	1.85
	4.55	1.67
RUGOSIDADE MÉDIA (nm)	3.72	1.25
DESVIO PADRÃO	0.94	0.56

Tabela 5.2 – Rugosidade dos substratos de ouro, ITO, mica, quartzo hidrofílico, silício, vidro hidrofóbico e vidro hidrofílico. A área analisada foi de 10 x 10 μm

SUBSTRATOS	RUGOSIDADE DO SUBSTRATO (nm)
Ouro	1.3
ITO	2.1
Mica	0.4
Quartzo hidrofílico	0.9
Silício	0.5
Vidro hidrofílico	1.2
Vidro hidrofóbico	0.4

Outros experimentos foram realizados, usando-se como substrato, vidro tratado com processo de hidrofobização, mica, ouro/cromo/vidro, ito e silício. A rugosidade de cada um destes substratos está mostrado na tabela 5.2.

5.3 Filmes de Polianilina depositados por espalhamento fluido[1].

Realizou-se um estudo do depósito de polianilina usando-se o processo de espalhamento fluido sobre diferentes substratos. Os substratos utilizados foram ouro, ITO, vidro hidrofílico, vidro hidrofóbico, mica, quartzo hidrofílico e silício com dimensões aproximadas de 8 X 8 mm^2. Cada depósito foi realizado, usando-se uma micropipeta que permite, com precisão, o derramamento de 5 μl de solução de PANI a 1% em NMP em cada substrato. Nos substratos de ouro e ITO a solução derramada ocupou cerca de 70% da área total do substrato, enquanto que, para o vidro hidrofóbico e o silício, a porcentagem de área ocupada foi de apenas 40%. Por outro lado, o volume vertido sobre os substratos de vidro hidrofílico, quartzo hidrofílico e mica ocupou totalmente a área do substrato. No caso particular da mica, parte da solução transbordou através do substrato. Após o processo de espalhamento fluido as amostras foram colocadas em uma estufa a 30°C por 72 horas para a eliminação total do solvente.

Cada uma das amostras produzidas foram então examinadas por microscopia óptica para avaliar a uniformidade dos depósitos. Na figura 5.1A (PANI sobre substrato de ouro) onde o substrato apresenta coloração amarelada, notamos que o filme de PANI se apresenta com coloração diferenciada.

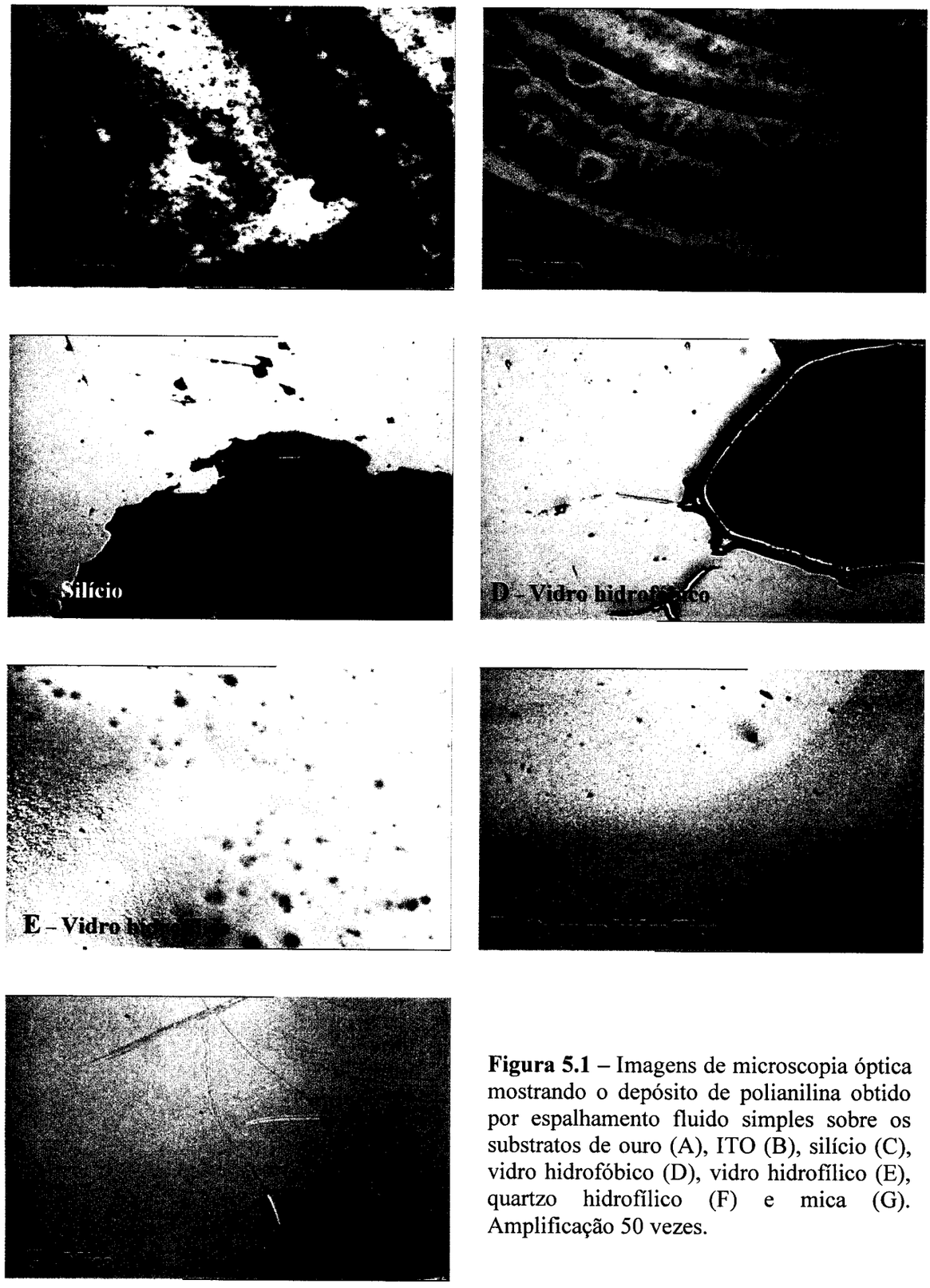


Figura 5.1 – Imagens de microscopia óptica mostrando o depósito de polianilina obtido por espalhamento fluido simples sobre os substratos de ouro (A), ITO (B), silício (C), vidro hidrofóbico (D), vidro hidrofílico (E), quartzo hidrofílico (F) e mica (G). Amplificação 50 vezes.

A parte de coloração cinza corresponde a uma região de filme de espessura maior que as regiões de coloração intermediária entre o cinza e o amarelo, as quais correspondem a regiões do filme de PANI com menor espessura. A figura 5.1B (PANI sobre substrato de ITO) mostra da mesma forma que a anterior, coloração diferenciada. Aqui o substrato apresenta coloração azulada ao microscópio óptico. As porções mais espessas de filme de PANI correspondem às regiões avermelhadas, sendo as regiões amareladas correspondentes às porções menos espessas do filme. Formaram-se agregados de PANI após a evaporação do solvente nos substratos de silício e vidro hidrofóbico como pode ser visto nas figuras 5.1C e 5.1D, respectivamente, onde a coloração escura corresponde a regiões com filme e as áreas claras, regiões sem filme de PANI. Nos substratos de vidro hidrofílico, quartzo hidrofílico e mica os filmes parecem muito uniformes ao longo de todo o substrato, como observado nas figuras 5.1E, 5.1F e 5.1G.

Os filmes foram então analisados por AFM na presença de ar, usando-se o modo contato com o cantilever de nitreto de silício de forma triangular. Para esta análise, foi utilizada uma área de 10 X 10 μm^2 mas é importante lembrar, que a rugosidade depende da área analisada.

A figura 5.2 mostra o perfil topográfico dos filmes de PANI depositados sobre diversos substratos e a tabela 5.3 mostra que a rugosidade é tanto maior quanto mais espesso é o filme depositado. Nota-se que sobre substrato de ouro, figura 5.2A, há uma maior irregularidade na rugosidade o que implica em uma maior rugosidade da superfície. Já sobre o substrato de mica, figura 5.2B, o perfil apresenta-se com mais uniformidade na rugosidade e menor amplitude. O perfil sobre substrato de vidro, figura 5.2C, apresenta um comportamento intermediário entre os dois citados anteriormente.

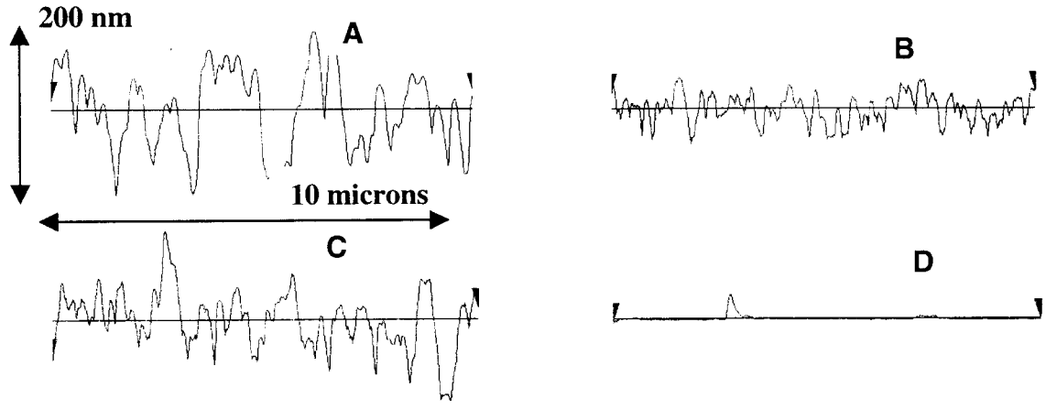


Figura 5.2 – Perfiz do filme de polianilina depositada por espalhamento fluido simples sobre substratos de Ouro, filme espesso (A), mica (B), vidro hidrofílico (C) e vidro hidrofóbico (D).

Tabela 5.3 – Rugosidade dos filmes de polianilina depositados por espalhamento fluido sobre diversos substratos. A área analisada foi de 10 x 10 μm

SUBSTRATOS	RUGOSIDADE DO FILME DE POLIANILINA (nm)
Ouro espesso	39.1
Ouro fino	26.1
ITO espesso	9.1
ITO fino	2.6
Mica	13.2
Quartzo hidrofílico	11.9
Silício	2.5
Vidro hidrofílico	27.2
Vidro hidrofóbico	1.2

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Nota-se no perfil sobre vidro hidrofóbico que não há depósito contínuo, o que existe realmente são minúsculos aglomerados, bem distantes um do outro, como mostrado na figura 5.2D. É importante observar que os filmes formados sobre ouro e ITO apresentaram um gradiente na rugosidade, sendo menos rugosos na borda e mais rugosos no centro. Isto se deve, provavelmente, a fenômenos gerados pela competição entre a "velocidade de espalhamento" e a "velocidade de evaporação do solvente".

Como mencionado anteriormente, a coloração nos filmes de ouro e ITO está relacionada com a espessura do filme, mostrado na figura 5.1. A figura 5.3A mostra a superfície da região espessa do filme de PANI sobre ouro, enquanto que a figura 5.3B a superfície da região fina do filme. É fácil notar que a rugosidade é superior na região espessa do filme. Da mesma forma a figura 5.3C mostra a superfície formada sobre a região espessa do filme de PANI sobre ITO, enquanto que a figura 5.3D apresenta a região fina do filme de PANI sobre ITO. Aqui também, a rugosidade é superior na região mais espessa do filme. Assim como no vidro hidrofóbico, figura 5.3E, podemos observar na figura 5.3F, que também sobre silício não há formação de filme, mas apenas são observados pequenos agregados dispersos. A análise por AFM mostrou que nestes substratos apenas cerca de 3% da área é recoberta por estes pequenos agregados. Nos outros substratos houve a formação de filme com diferentes rugosidades. A rugosidade dos filmes, no entanto, se apresenta, na maioria dos casos, com pelo menos uma ordem de grandeza superior à rugosidade do substrato, o que mostra que o filme não deve sofrer forte influência da textura do substrato. Na figura 5.2 notamos que a análise por AFM mostra também a uniformidade dos filmes depositados nos substratos de vidro hidrofílico (figura 5.3G), mica (figura 5.3H) e quartzo hidrofílico (figura 5.3I).

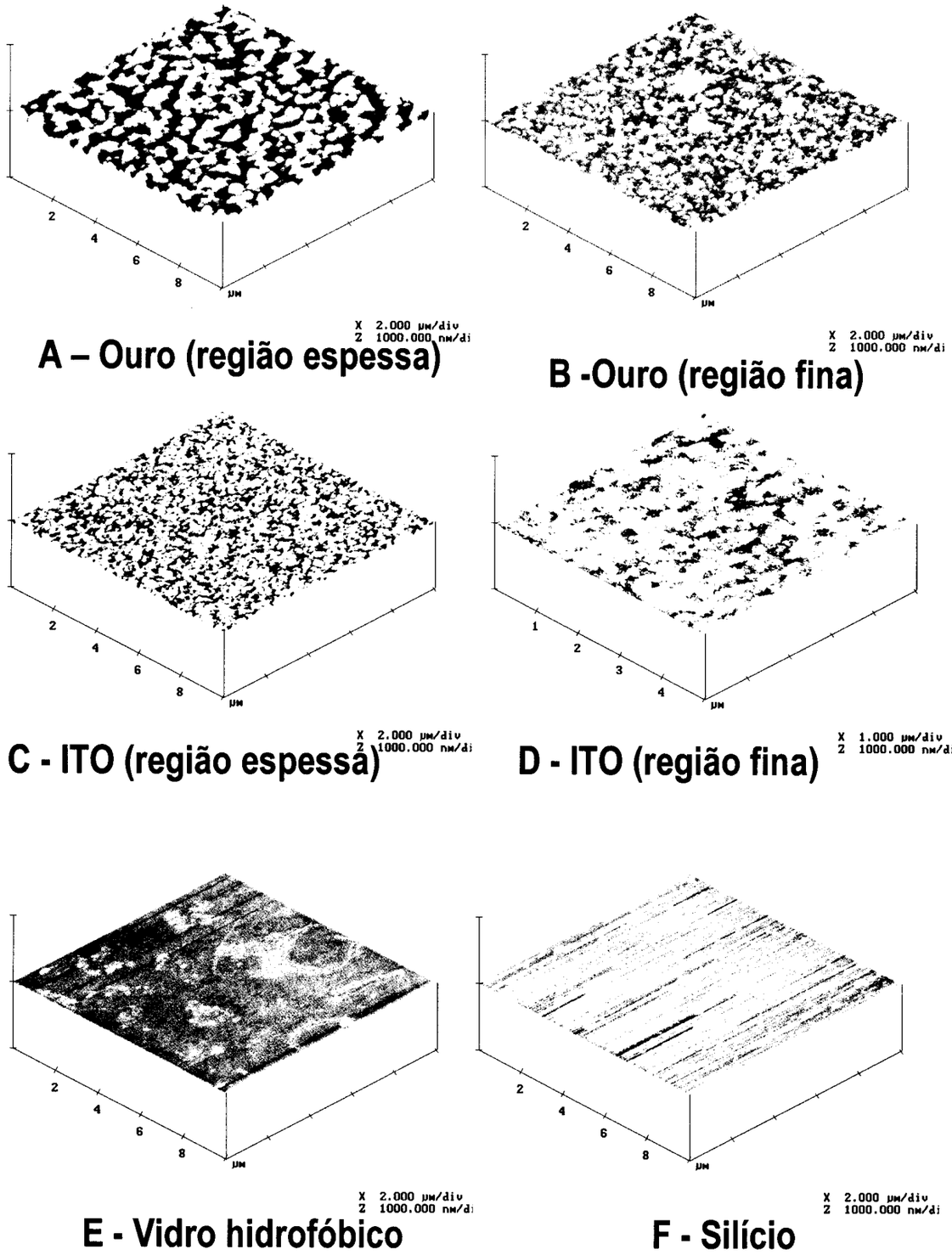


Figura 5.3 – Imagens de microscopia de força atômica mostrando o depósito de polianilina obtidos por espalhamento fluido simples sobre substratos de ouro(A)(B), ITO(C)(D), vidro hidrofóbico(E) e silício(F).

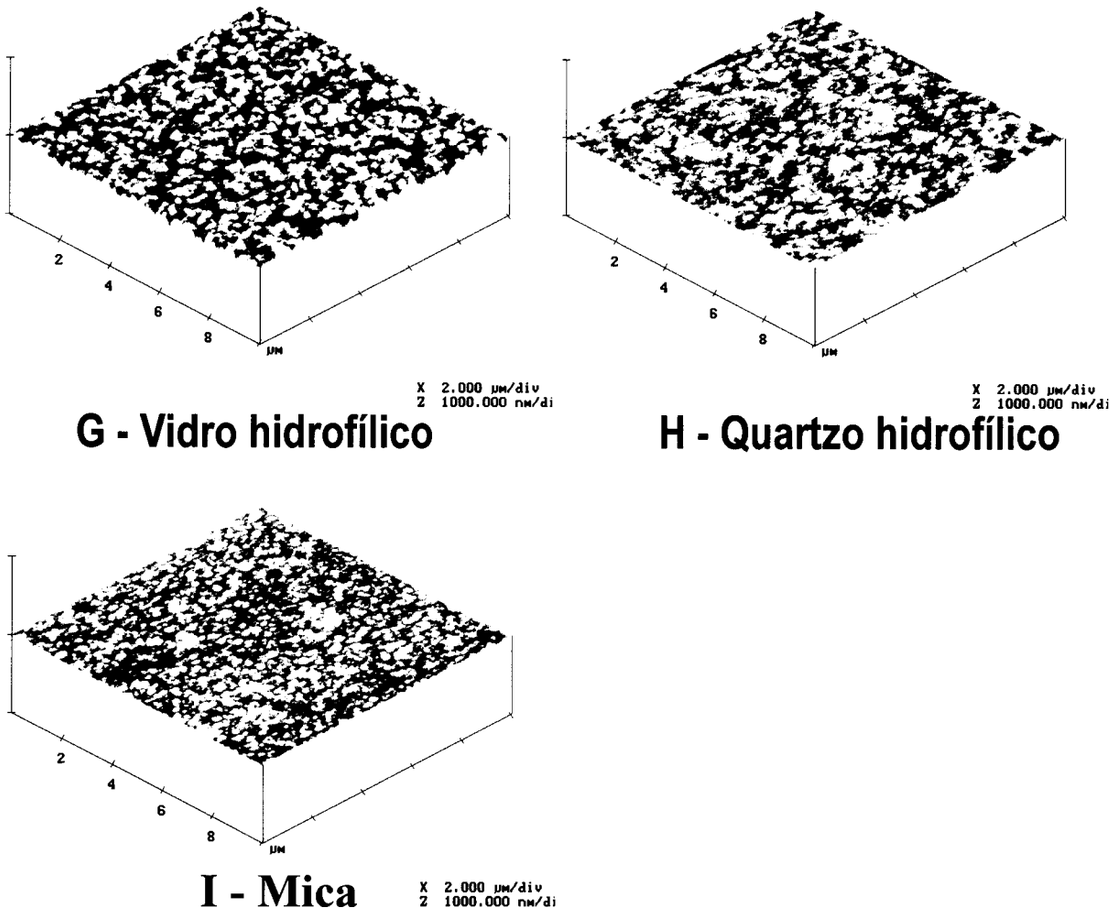


Figura 5.3 – Imagens de microscopia de força atômica mostrando o depósito de polianilina obtidos por espalhamento fluido simples sobre substratos de vidro hidrofílico (G), vidro hidrofóbico (H) e mica (I).

Com estes dados podemos concluir que o substrato de mica é o ideal do ponto de vista da uniformidade para a deposição de PANI usando-se o método do espalhamento fluido simples. Os substratos de vidro hidrofílico e quartzo hidrofílico são apropriados, com a restrição de apresentarem efeitos de borda nas extremidades do substrato. Ouro e ITO oferecem uma boa formação de filme, porém com uniformidade deficiente e rugosidade não uniforme. Os substratos de silício e vidro hidrofóbico são inadequados.

5.4 Filmes de Polianilina depositados por centrifugação (spin coating)[2]

Para uma boa fixação do substrato de vidro sobre a base rotativa do equipamento de "spin coating", a base foi recoberta com um filme de polietileno, no centro do qual foi feito um furo para a comunicação com o vácuo. Para a verificação da aderência do substrato na base, o mesmo foi colocado para rodar nas mesmas condições em que, posteriormente, seria realizada a deposição do filme. Garantida esta aderência, cada filme foi preparado. A primeira rotação realizada foi a 1500 rpm. Nesta rotação, o substrato permanecia com uma fase líquida visível de solução. Passou-se, então, para uma rotação de 3000 rpm e o filme resultante se mostrou uniforme, com exceção dos quatro cantos do vidro quadrado. Realizou-se mais dois experimentos com rotações de 5000 e 8000 rpm. Além dos filmes se apresentarem uniformes, neste caso, não houve sobras nos cantos das amostras. Escolhemos a rotação de 8000 rpm por possibilitar a confecção de um filme mais fino. Com uma micropipeta calibrada para 5μl gotejamos a solução de PANI a 1% em NMP até recobrir totalmente o substrato. Ligamos a rotação com aceleração de 10 rps^2 e deixamos rotacionando durante 30 s. A amostra foi colocada em uma estufa a 30°C durante 4 horas para a eliminação total do solvente.

A observação ao microscópio óptico, figura 5.4, dos depósitos de PANI sobre os diversos substratos mostra que todos os depósitos apresentavam uniformidade, exceção feita ao substrato de silício que apresentou um aglomerado muito grande na porção central, figura 5.4d. Assim, decidimos verificar esta uniformidade em nível micrométrico utilizando o microscópio de força atômica.

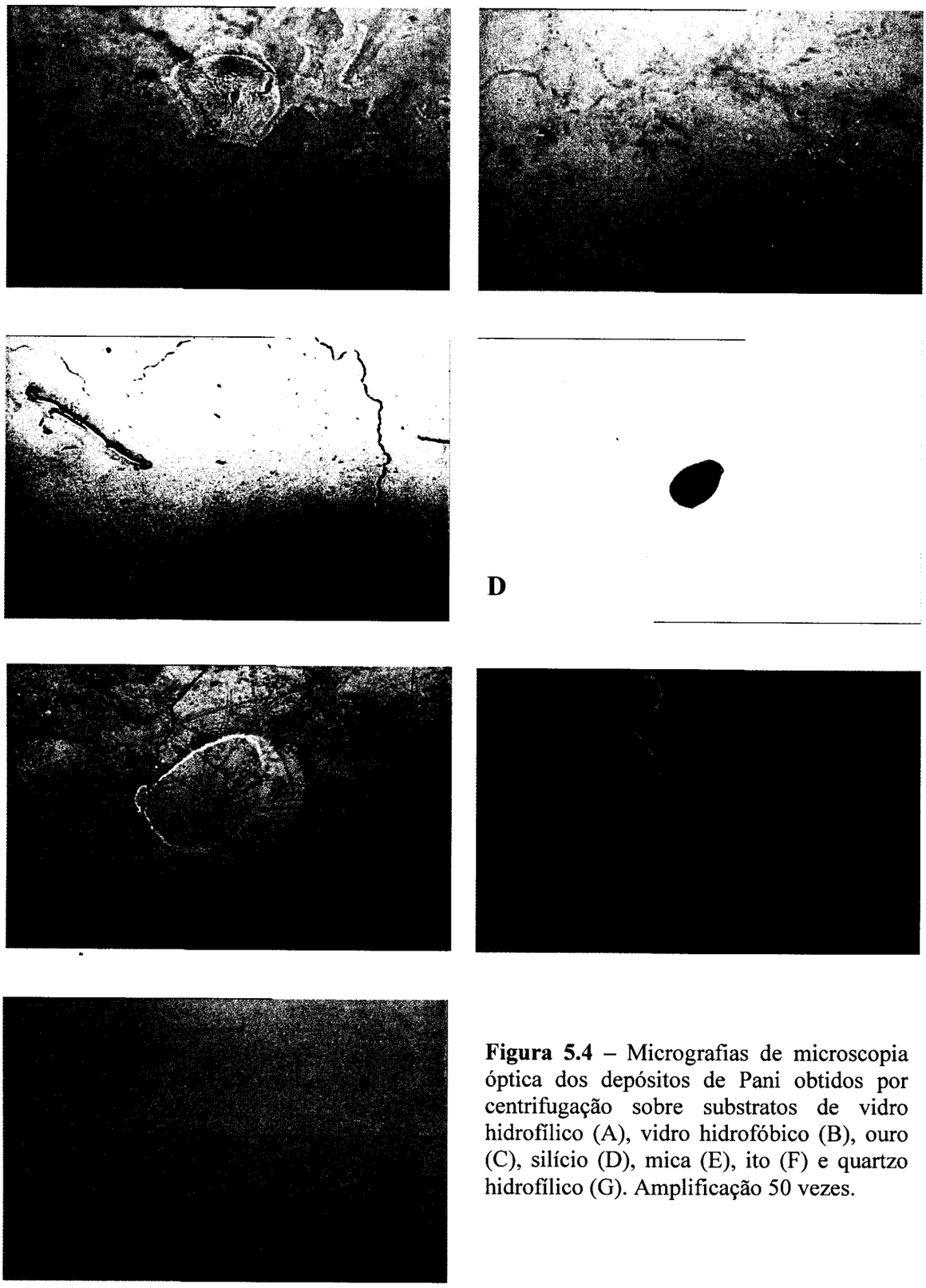


Figura 5.4 – Micrografias de microscopia óptica dos depósitos de Pani obtidos por centrifugação sobre substratos de vidro hidrofílico (A), vidro hidrofóbico (B), ouro (C), silício (D), mica (E), ito (F) e quartzo hidrofílico (G). Amplificação 50 vezes.

A análise por AFM mostrou uma grande diversidade de morfologia dos depósitos de polianilina realizados utilizando-se a técnica de centrifugação. Apenas na amostra de mica observou-se a formação de uma camada completa e contínua de PANI, sendo que todos os outros substratos apresentaram a formação de depósitos em formas variadas de ilhas. O tamanho das ilhas assumem magnitude desde 2,69μm no caso do quartzo hidrofílico e até 10 nm para o caso do vidro hidrofóbico e do silício que apresentaram depósito disperso. A análise por AFM mostrou que, nesses substratos, o processo de centrifugação imprime uma orientação radial nos filmes formados.

Observando-se a figura 5.5 notamos que o depósito de PANI sobre o substrato de mica apresenta-se em formato de glóbulos, com dimensão média de 100 nm. A rugosidade rms é por volta de 18 nm, porém, na porção mais uniforme a rugosidade é de cerca de 10 nm.

Se tomarmos a rugosidade média medidas por AFM dos depósitos de PANI sobre os demais substratos que possuem aglomerados descontínuos, estaremos incorrendo no erro de considerar parte da rugosidade do substrato, uma vez que este ocupa uma porção da imagem obtida.

Para melhor caracterizar os depósitos de PANI obtidos por centrifugação, e uma vez que, com exceção da mica, os depósitos de PANI ocuparam apenas parte da área dos substratos, decidimos verificar a quantidade de depósito (volume (μm^3)) e a área ocupada por este depósito. Esta análise é possível através da utilização de um programa residente ao equipamento.

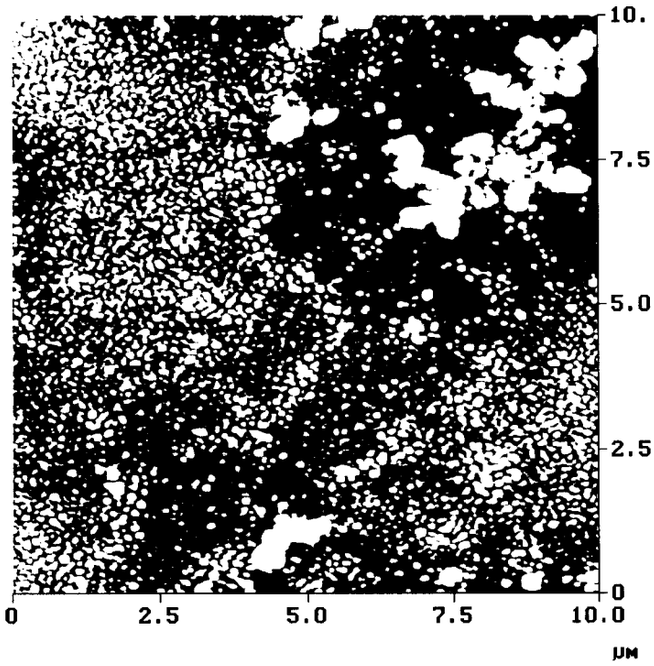


Figura 5.5 – Imagem de AFM do filme de Pani depositado por centrifugação sobre substrato de mica.

O programa secciona o filme com um plano horizontal iniciando pelo pico de máximo até o nível onde se alcança o substrato, e realiza o cálculo do volume e da área projetada acima deste plano, ou seja do volume e da área ocupada pelo filme de PANI. Como referência foi estabelecido que o plano horizontal atinge o substrato na altura de duas vezes a rugosidade média do substrato.

A figura 5.6 e a tabela 5.4 mostram o resultado desta análise. Notamos que o depósito de PANI sobre vidro hidrofílico, figura 5.6a1 e 5.6a2, é o que ocupa a maior área, 48,77%, dentre estes substratos. O substrato de quartzo hidrofílico, figura 5.6b1 e 5.6b2 é o que retém o maior volume de PANI, 0,710μm^3 , conferindo a maior espessura média, 23,89 nm, dentre as ilhas depositadas. Nos substratos de ITO, figura 5.6c1 e 5.6c2, e ouro, figura 5.6d1 e 5.6d2, a PANI se apresenta, em aglomerados de forma circular, ocupando uma porção da área; são superior a 29% do total e com altura média não superior a 4,3 nm. Os aglomerados de PANI formados sobre os substratos de silício, figura 5.6f1 e 5.6f2, e vidro hidrofóbico, figura 5.6e1 e 5.6e2, mostram uma nítida influência da força centrífuga na acomodação dos aglomerados, que se alinham na direção do raio de giro do substrato. Embora a área ocupada pelos aglomerados no substrato de vidro hidrofóbico seja o dobro do silício, vidro hidrofóbico 39% e silício 23%, o volume retido pelo substrato de silício é muito menor conferindo uma substancial diferença de espessura entre os aglomerados dos dois substratos ou seja, vidro hidrofóbico 3,9 nm e silício 1,1 nm.

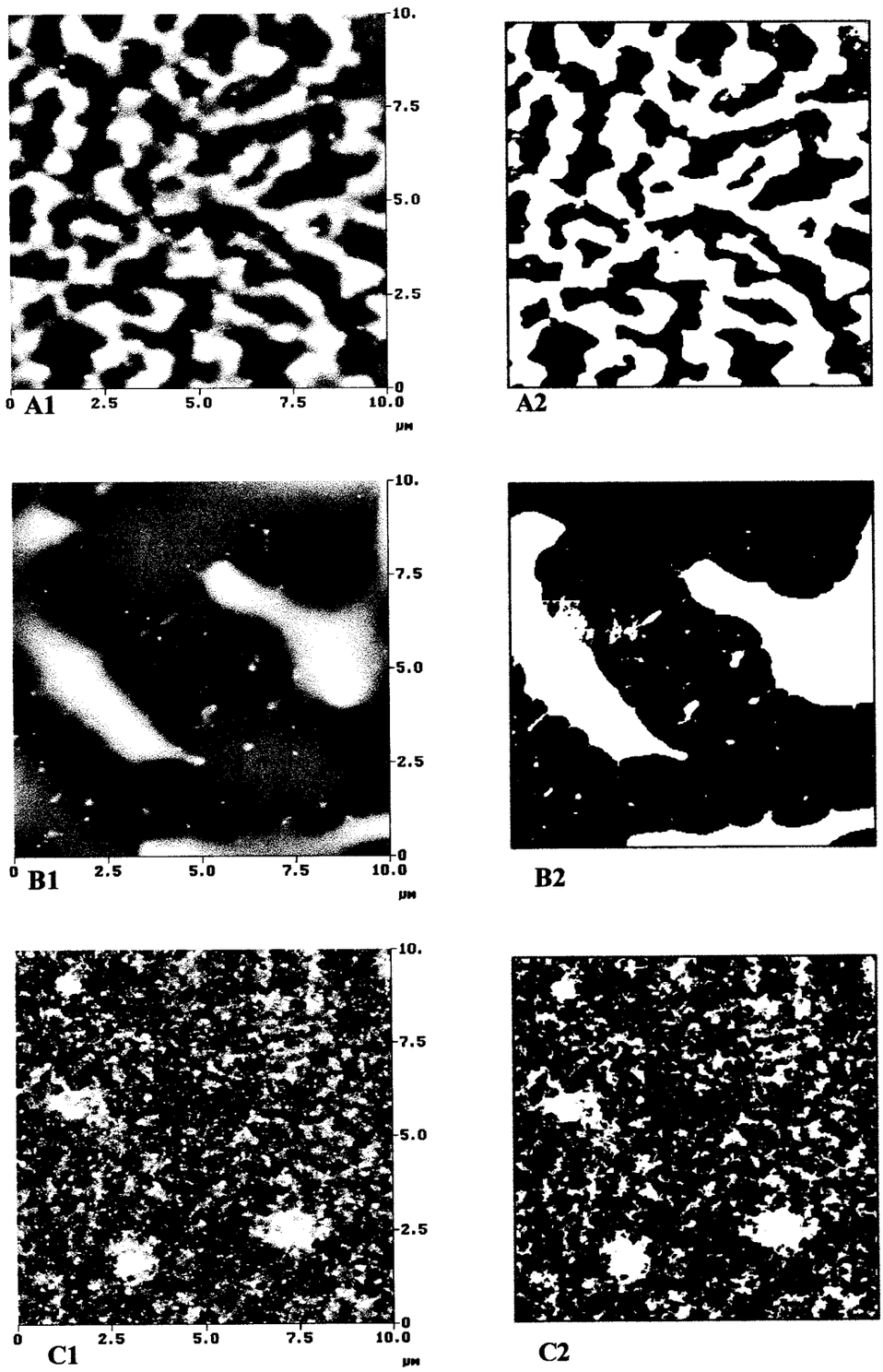


Figura 5.6 – Micrografias AFM dos aglomerados de Pani formados a partir da deposição pelo processo de centrifugação sobre substratos de vidro hidrofílico (A1-imagem, A2-área projetada), quartzo hidrofílico (B1-imagem, B2-área projetada) e ITO (C1-imagem, C2-área projetada).

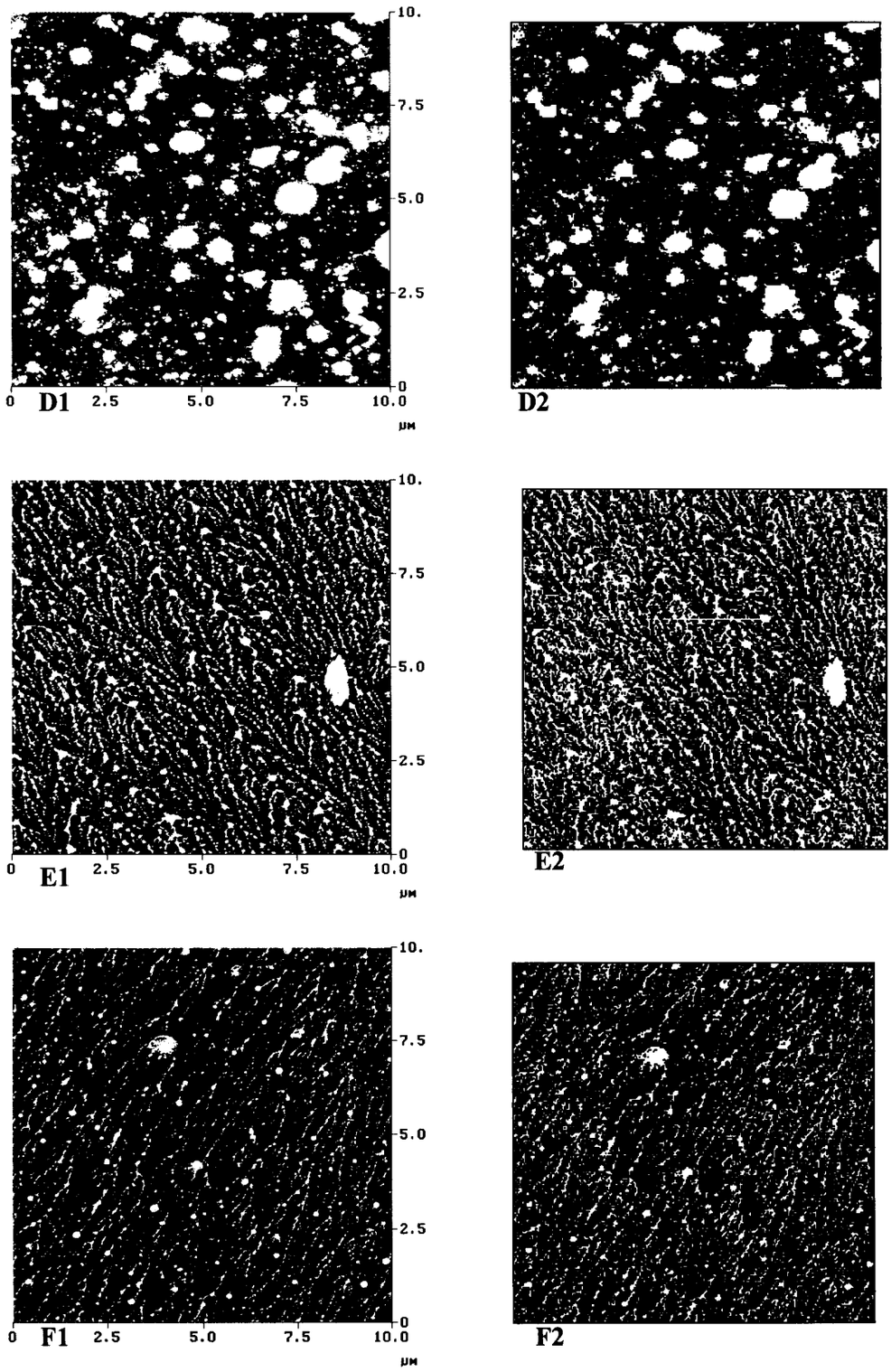


Figura 5.6 – Micrografias AFM dos aglomerados de Pani formados a partir da deposição pelo processo de centrifugação sobre substratos de ouro (D1-imagem, D2-área projetada), vidro hidrofóbico (E1-imagem, E2-área projetada) e silício (F1-imagem, F2-área projetada).

Tabela 5.4 - Valores da rugosidade do substrato e do filme de polianilina depositado por centrifugação, volume depositado e área ocupada pela deposição para vários substratos.

Substrato	Volume (μm^3)	Área projetada (μm^2)	% da área total	Espessura média (nm)	Rugosidade do filme de PANI (nm)	Rugosidade do substrato (nm)
Mica	-	-	-	-	18,24	0,4
Vidro hidrofílico	0,392	49,77	49,77	8,1	9,10	1,2
Quartzo hidrofílico	0,710	29,71	29,71	23,9	14,35	0,9
ITO	0,064	26,87	26,87	2,3	2,93	2,1
Ouro	0,123	28,49	28,49	4,3	5,52	1,3
Silício	0,032	23,71	23,71	1,1	1,36	0,5
Vidro hidrofóbico	0,153	39,13	39,13	3,9	4.20	0,4

5.5 Filmes de Polianilina depositados por auto montagem (self-assembly)[3]

5.5.1 Filmes sobre vidro hidrofóbico, silício e mica.

Investigamos inicialmente a deposição de PANI em substratos de vidro hidrofóbico, silício e mica mergulhando os substratos em solução de PANI/NMP a 0,01% durante 15 minutos. Os filmes foram lavados em NMP e secados com jato de nitrogênio. Ao microscópio óptico observou-se que os substratos não apresentaram mudanças. A observação no AFM, no entanto, mostrou que os substratos sofreram algum depósito, embora estes depósitos se apresentassem em forma de partículas muito esparças como pode ser visto na figura 5.7 para o caso do silício.

5.5.2 Filmes sobre vidro hidrofílico (vhi)

Com a intenção de obtermos depósitos de filmes mais uniformes, testamos o depósito em um novo substrato e alteramos o tempo de deposição. Realizamos o experimento, utilizando vidro hidrofílico mergulhado em solução de PANI/NMP a 0,01% utilizando tempos de depósitos maiores ou seja: 2 horas, 4 horas e 6 horas. Os substratos não apresentaram depósitos quando observados ao microscópio óptico, e ao AFM se apresentaram não uniformes como mostrado na figura 5.8 para a amostra com tempo de depósito de 6 horas.

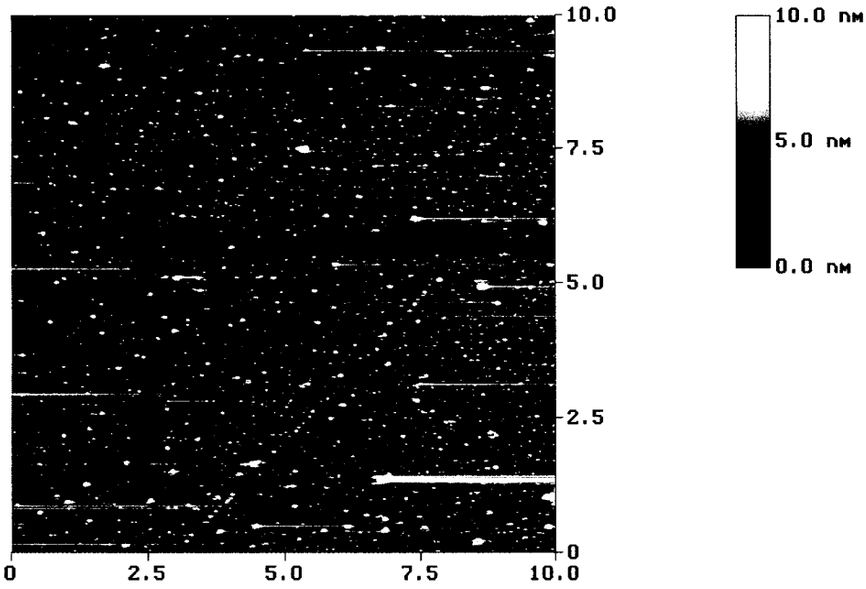


Figura 5.7 – Micrografia AFM dos aglomerados de Pani formados a partir da deposição pelo processo de auto montagem durante 15 minutos sobre substrato de silício.

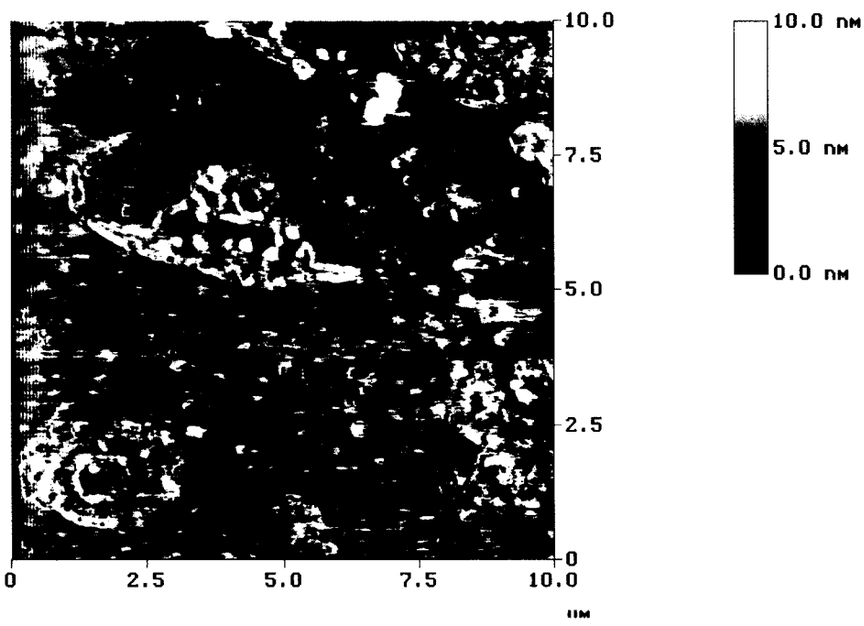


Figura 5.8 – Micrografia AFM dos aglomerados de Pani formados a partir da deposição pelo processo de auto montagem durante 6 horas sobre substrato de vidro hidrofílico.

5.5.3 Filmes sobre vidro hidrofóbico com solução mais concentrada usando intervalos a partir de 2 horas

Decidimos então, modificar dois fatores que pudessem melhorar o depósito do filme e que possibilitassem a obtenção de um filme mais espesso. Alteramos a concentração da solução que anteriormente era de 0,01 e passamos a utilizar uma solução de PANI/NMP a 0,1% e tempos de depósito com intervalos de 2 em 2 horas até 10 horas. Realizamos o teste, então, usando intervalos de 10 em 10 horas até observarmos depósito visível. Todas as amostras retiradas antes do tempo de 70 horas não apresentaram nenhum depósito visível ao microscópio óptico, apresentando o mesmo aspecto da amostras do experimento anterior. A amostra com 70 horas apresentou um depósito extremamente espesso de coloração azulada muito escura. A observação ao AFM mostrou a formação de um filme com rugosidade extremamente elevada como pode ser visto na figura 5.9 para a amostra com depósito de 70 horas. Nota-se que a ponta de prova não atinge as partes mais profundas da rugosidade, pois o cantilever toca a superfície da amostra antes da ponta de prova. Esta amostra só poderia ser reconstruída no AFM utilizando-se uma ponta de prova com razão altura/base muito elevada.

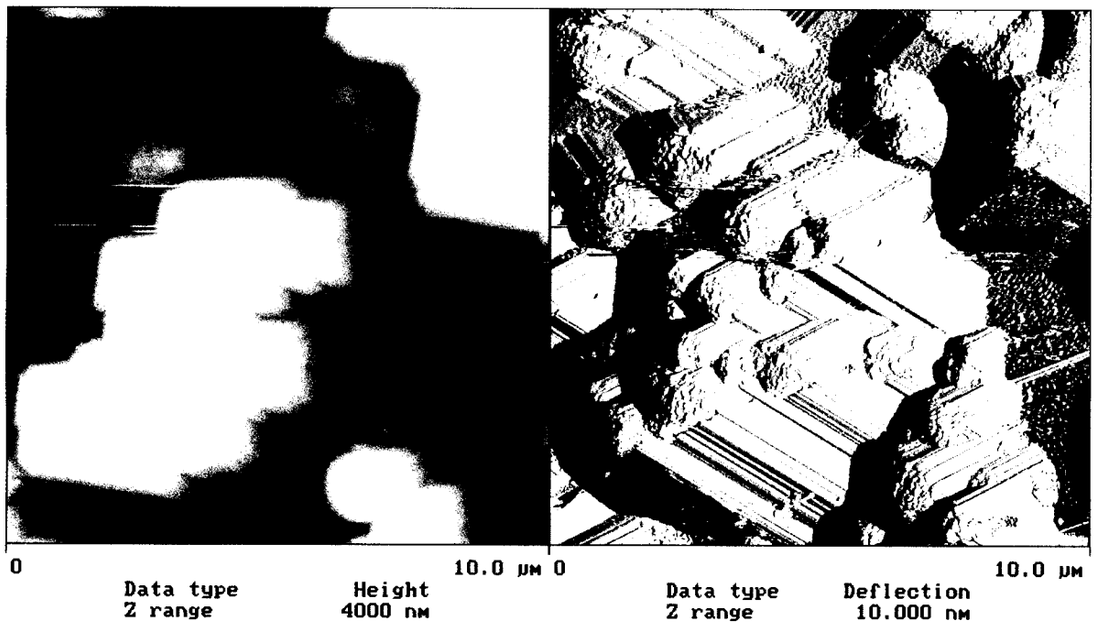
5.5.4 Filmes sobre vidro hidrofóbico com solução menos concentrada e tempos longos

Na tentativa de conseguirmos um depósito menos rugoso voltamos a utilizar a solução de PANI/NMP a 0,01% para o depósito em vidro hidrofóbico, em intervalos de 24 horas. O substrato só começa a apresentar um depósito visível de filme, a partir de

144 horas como mostrado na figura 5.10. O filme se apresenta uniforme e espesso embora a rugosidade seja muito elevada.

5.5.5 Filmes sobre mica com solução 0,01% variando o tempo de depósito

Os experimentos anteriores nos mostraram a necessidade de se investigar a formação inicial dos filmes, desde os primeiros segundos de sua formação. Para esta nova etapa escolhemos o substrato de mica por ser o mais uniforme e de menor rugosidade dentre os substratos até aqui utilizados. Realizamos experimentos utilizando solução de PANI/NMP e realizando a auto montagem em tempos variados a partir de 1 segundo até 1000 segundos. Para este caso dos depósitos sobre mica, a observação ao microscópio óptico mostra que ocorre a adsorção sobre o substrato de aglomerados não uniformes ao longo da superfície da amostra. Para os experimentos utilizando o AFM foram escolhidas sempre as regiões que se apresentassem mais uniformes. A figura 5.11 mostra a evolução dos depósitos em diferentes tempos de auto montagem. Nota-se que a quantidade de aglomerados grandes dispersos sobre a superfície aumenta com o aumento do tempo.



135 **Figura 5.9** – Micrografia AFM de um filme espesso de PANI formados a partir da deposição pelo processo de auto montagem em solução de PANI/NMP a 0,1% durante 70 horas sobre substrato de vidro hidrofílico.

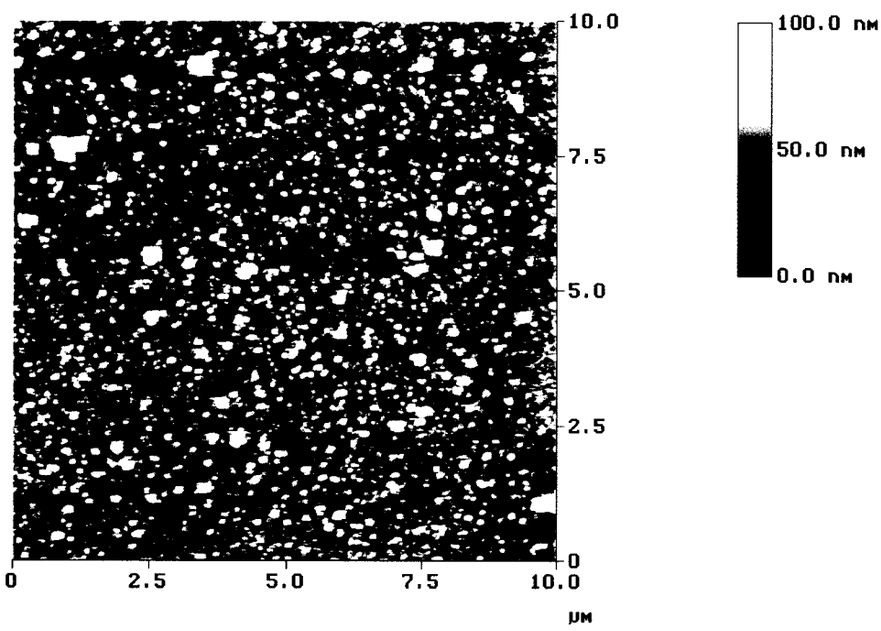


Figura 5.10 – Micrografia AFM de um filme espesso de PANI formados a partir da deposição pelo processo de auto montagem em solução de PANI/NMP a 0,01% durante 144 horas sobre substrato de vidro hidrofóbico.

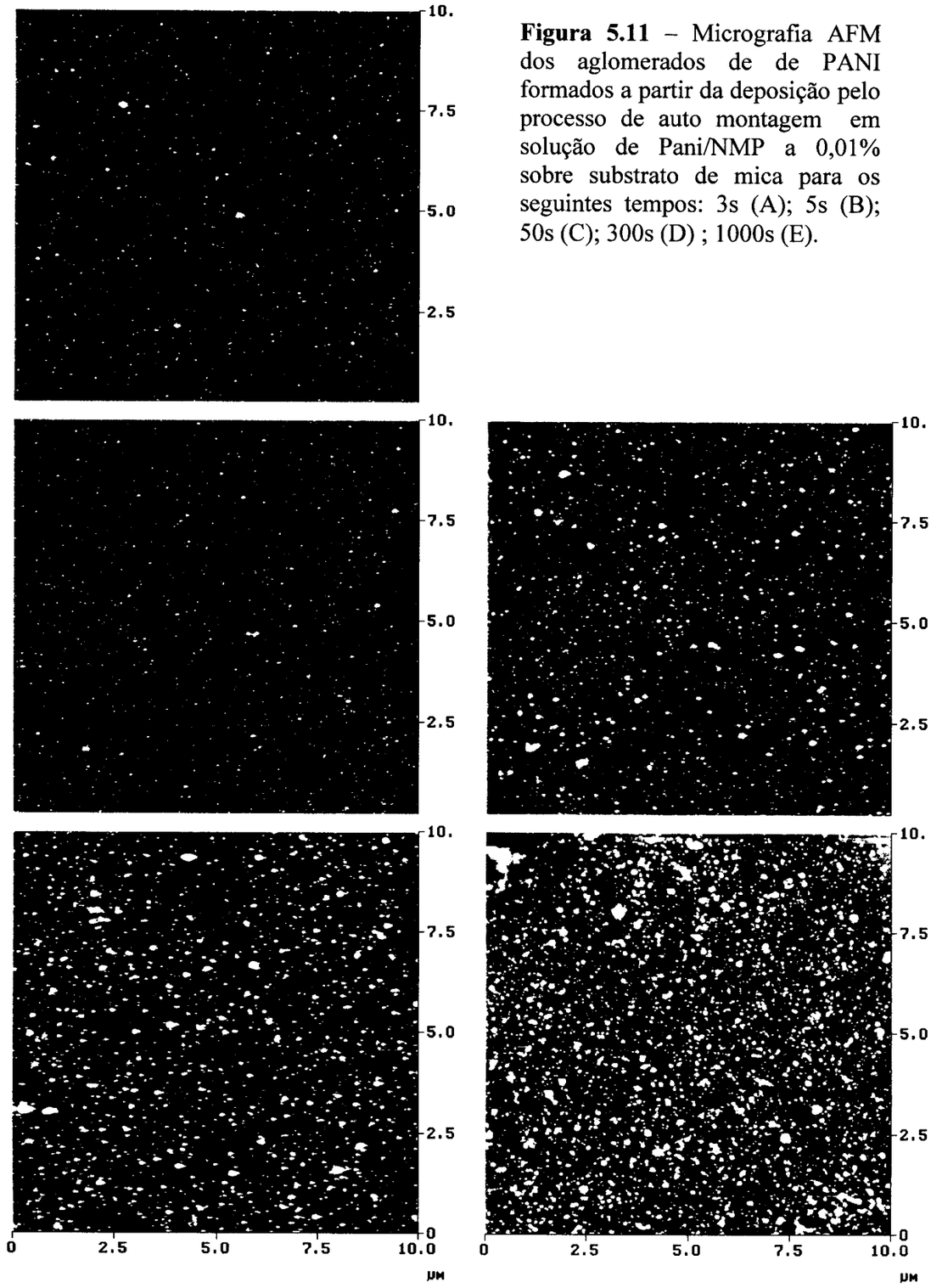


Figura 5.11 – Micrografia AFM dos aglomerados de de PANI formados a partir da deposição pelo processo de auto montagem em solução de Pani/NMP a 0,01% sobre substrato de mica para os seguintes tempos: 3s (A); 5s (B); 50s (C); 300s (D) ; 1000s (E).

5.6 Filmes de Polianilina depositados por processo eletroquímico[4]

Para realizar este experimento tivemos que utilizar um substrato condutor. Dentre os substratos já apresentados neste trabalho a escolha recaiu sobre o substrato de ITO. Neste experimento, foram produzidos filmes eletrodepositados usando métodos de depósitos por voltametria cíclica. O substrato de ITO foi lavado em solução de água régia sob ultrasom durante dez minutos. Este banho foi diluído com água miliQ e deixado neste banho até o momento da utilização. Antes de ser colocado na célula eletroquímica o substrato de ITO foi jateado com água miliQ e nitrogênio gasoso para secagem total. Utilizamos contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de calomelano.

No primeiro experimento, preparamos uma solução de anilina a 0,05mol/litro em HCl 1 molar. Realizamos o experimento para 1, 2 e 3 ciclos. A figura 5.12 mostra as diferenças entre estes depósitos. Nota-se que a granulometria diminui com o número de ciclos e que os núcleos inicialmente arredondados começam a apresentar forma de bastonetes. Devido à elevada rugosidade destes depósitos decidimos alterar a concentração da solução para 0,01mol/litro em HCl 1 molar e repetimos o experimento para 1,2 e 3 ciclos. O resultado é apresentado na figura 5.13. onde notamos que os núcleos formados são maiores que os da solução 0,05M e também, mais arredondados. Na solução 0,01M não se nota a tendência de diminuição no tamanho dos núcleos, diferentemente do que ocorre na solução 0,05M.

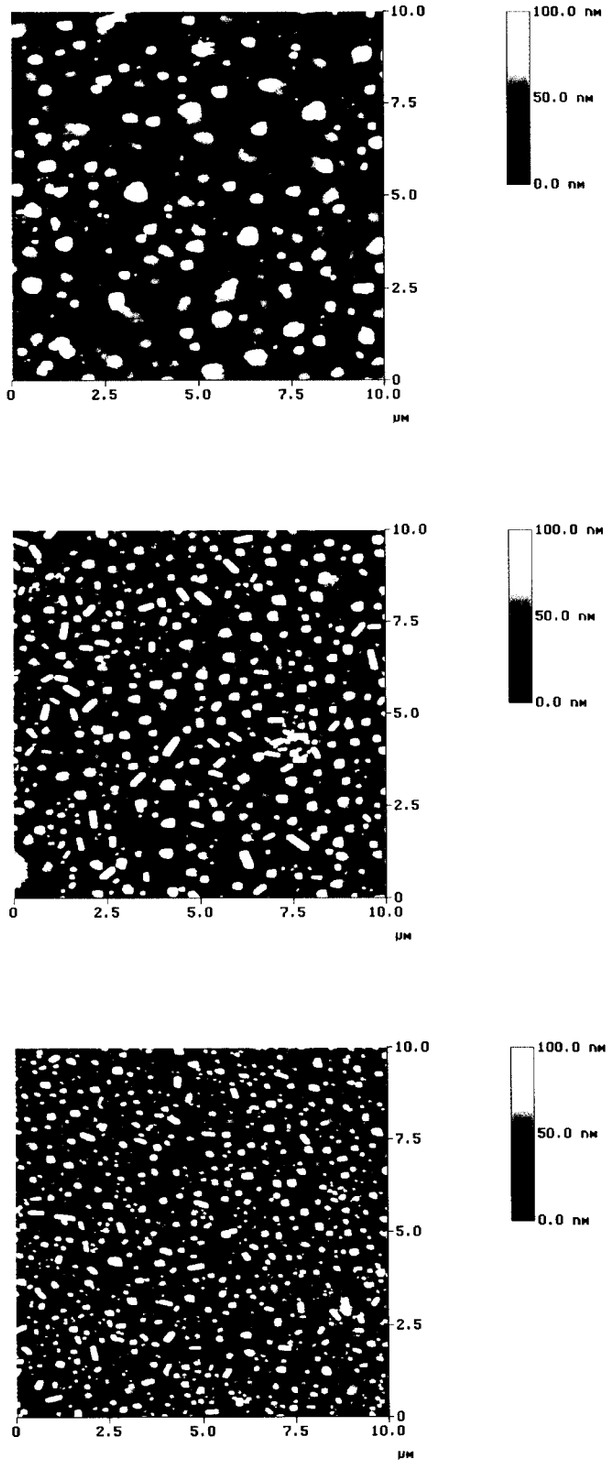


Figura 5.12 – Micrografia AFM de um filme de PANI formados a partir da deposição pelo processo de voltametria cíclica em solução 0,05mol/litro de anilina em HCl 1 molar para 1 ciclo (A), 2 ciclos (B) e 3 ciclos (C).

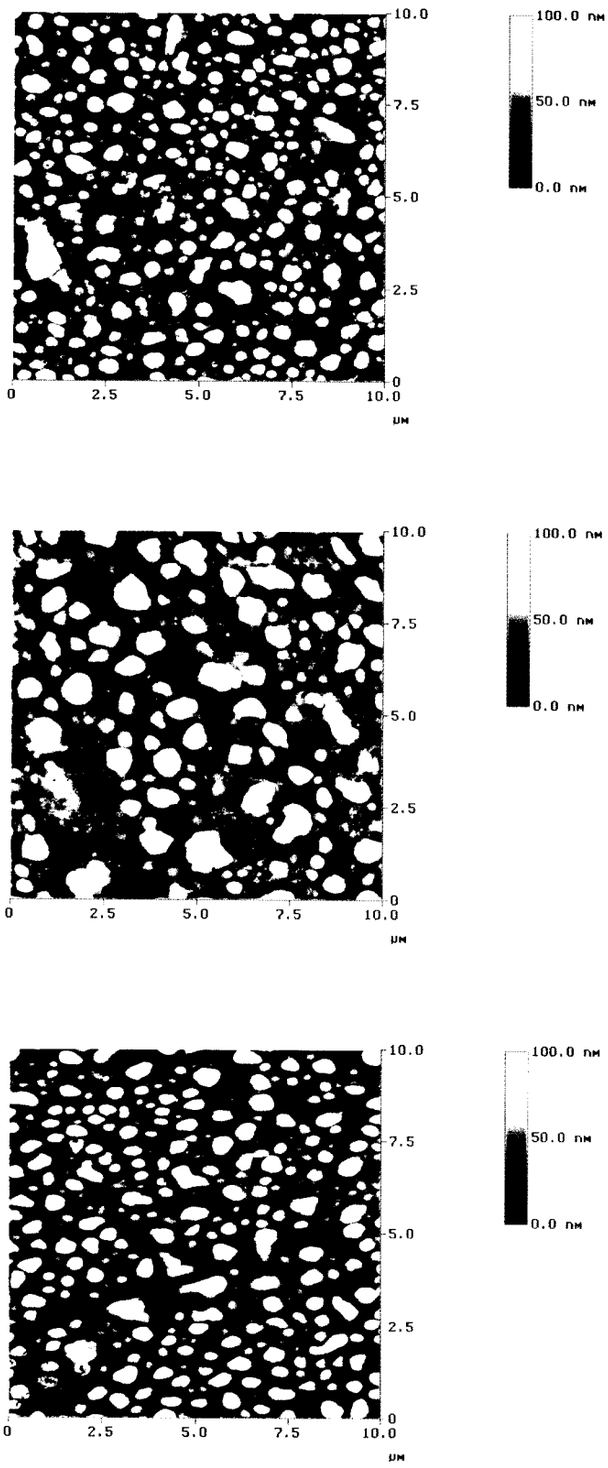


Figura 5.13 – Micrografia AFM de um filme de PANI formado a partir da deposição pelo processo de voltametria cíclica em solução 0,01mol/litro de anilina em HCl 1 molar para 1 cilho (A), 2 ciclos (B) e 3 ciclos (C).

5.7 Bibliografia

[1] PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; BALOGH, D.T.; FARIA, R. M., Morfological characterization of polyaniline films by atomic force microscopy, *Acta Microscopica,* v.8, supplement A, p. 281, 1999.

[2] PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; BALOGH, D. T.; FARIA, R. M., Caracterização de depósito de polianilina por centrifugação (spin coating) usando microscopia de força atômica, XXIII ENFMC, Caxambu, 2000.

[3] PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; BALOGH, D. T., KLEINKE, M. U.; FARIA, R. M., Characterization of polyaniline self assembled films by atomic force microscopy, MICROMAT, Águas de São Pedro, 2000.

[4] PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; EIRAS, C.; KLEINKE, M. U.; FARIA, R. M., Characterization of electrochemistry deposited polyaniline films by atomic force microscopy, CBECIMAT, Águas de São Pedro, 2000.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

CAPÍTULO 6

DISCUSSÃO

6.1 Introdução

A análise das imagens e dos resultados apresentados no capítulo 5 nos permite avaliar a potencialidade da técnica de AFM no estudo de morfologia de filmes finos poliméricos. Entretanto, a análise visual não permite a quantificação de parâmetros que confiram uma classificação metodológica às superfícies. Neste capítulo aplicaremos, com relativo rigor, as análises matemáticas na medida de rugosidade e na sua dependência com a escala de medidas. Interessante seria também realizar um estudo detalhado da modificação da superfície durante o crescimento dos filmes. Infelizmente, por dificuldades experimentais intrínsecas ao processo de fabricação dos filmes, forçosamente obedecedor de várias etapas (síntese, polimerização, solução e deposição), esse estudo se mostrou de difícil controle. Para algumas imagens foram apresentados os valores da rugosidade média quadrática, parâmetro esse, que faz uma

avaliação média acerca da topografia da superfície e muitas vezes pode esconder diferenças significativas entre as superfícies.

Serão usados os gráficos de rugosidade em função da escala, espectro de potência, integral do espectro de potência e curvas envelope de histogramas de altura, as quais, apartir daqui, por simplificação denominaremos simplesmente de histograma de alturas. Os parâmetros tais como o expoente de rugosidade, expoente do espectro de potência e a dimensão fractal serão calculados para comparar algumas superfícies.

6.2 Análise usando histograma de alturas

Antes de apresentarmos um tratamento mais quantitativo das imagens de PANI, depositadas nos diferentes substratos, vamos mostrar graficamente a morfologia dos filmes produzidos. Isto nos dará uma visão mais clara da qualidade dos filmes, e será o critério de seleção para os filmes a serem estudados pelos modelos de evolução de rugosidade em função de escala e em função de freqüência.

Os filmes de PANI obtidos por centrifugação (spin-coating) apresentaram, conforme o substrato, morfologias muito diferentes entre si, conforme já apresentados nas Figuras 5A a 5F. Com exceção do substrato de mica, os outros filmes não recobriam por completo o substrato. No histograma de alturas apresentado na Figura 6.1 podemos notar alguns destes aspectos. Notamos que existe uma concentração muito grande de partículas com alturas pequenas para o caso do silício e do vidro hidrofóbico. No caso do silício estas partículas possuem alturas inferiores às alturas das amostras sobre vidro hidrofóbico.

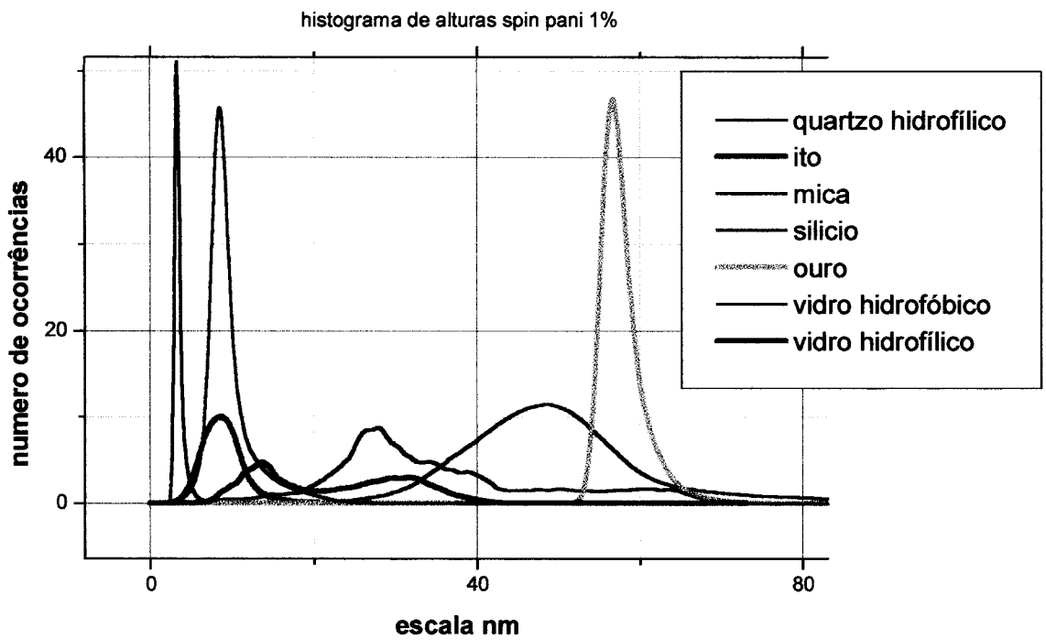


Figura 6.1 – Histograma de alturas para os filmes de PANI formados por centrifugação sobre diversos substratos

O histograma do filme sobre ITO mostra alturas no mesmo intervalo que o vidro hidrofóbico, porém em número inferior de partículas. Para o filme sobre ouro, o histograma mostra uma concentração em uma faixa de alturas muito superiores aos demais substratos, embora a dimensão das partículas se concentrem, também, em uma faixa estreita. Os histogramas dos outros três substratos; dos filmes sobre mica, vidro hidrofílico e quartzo hidrofílico apresentam uma maior distribuição na dimensão das partículas (banda larga). Na mica só uma banda larga está presente, enquanto que nos substratos hidrofílicos notamos a presença de duas bandas relativamente largas.

Os substratos hidrofóbicos apresentaram bandas estreitas no histograma de alturas e os substratos hidrofílicos apresentaram bandas largas. No caso do vidro hidrofílico e quartzo hidrofílico, as duas bandas estão associadas a duas regiões distintas que foram formadas: uma região corresponde às partículas de pequena dimensão e a outra às alturas dos aglomerados formados.

Por outro lado, as deposições por outros processos (espalhamento fluido, auto montagem e eletroquimico) mostram boa uniformidade e bom recobrimento dos substratos.

6.3 Análise dos filmes de PANI usando o gráfico de rugosidade x escala

Analisamos diversos filmes de PANI usando a curva de rugosidade x escala, a qual permite verificar a rugosidade de saturação do filme para uma determinada escala, e ainda, verificar em que escala esta saturação começa a ocorrer. A medida da rugosidade em função da escala permite como visto no capítulo 4, através de sua curva, obter o expoente de rugosidade (α) e o comprimento característico (ξ) sendo este último, diretamente associado à correlação entre as partículas que formam o filme. É bom ressaltar que em nosso caso, escala é definida pelo comprimento de varredura da ponta de prova sobre a amostra. Da região inclinada da curva, podemos tirar o expoente de rugosidade (α) e da interseção entre a região horizontal e a inclinada obtemos um comprimento característico (ξ). A figura 6.2 ilustra como se extrai esses parâmetros do gráfico de rugosidade x escala.

6.3.1 Espalhamento fluido

A figura 6.3 mostra a curva de rugosidade x escala obtida para os filmes de PANI formados por espalhamento fluido, ilustrados através das imagens de microscopia de força atômica mostradas nas figuras 5.3A até 5.3I. Através deste gráfico calculamos o expoente de rugosidade α, o qual apresentou variações desde 0,51, para o filme sobre substrato de mica e até 0,82 para o substrato de ouro (região espessa). Estes resultados estão anotados na tabela 6.1. A tabela 6.1 mostra também os valores da dimensão fractal obtidos pela expressão 4.10 que apresentou variação desde 2,18 até 2,49. Notamos também, que a saturação da rugosidade dos filmes de PANI ocorreu em valores diferentes para cada um dos substratos; estando entre 210 nm sobre o substrato de mica e 400 nm sobre o substrato de ouro (região espessa).

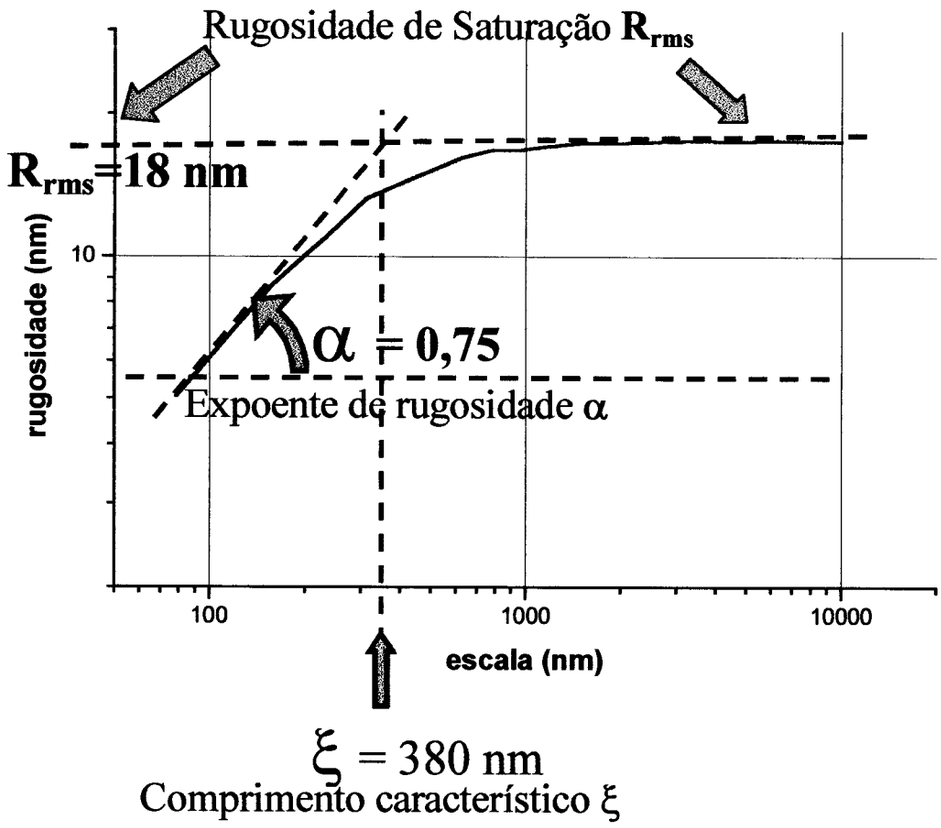


Figura 6.2 – Ilustração dos principais parâmetros obtidos através do gráfico de rugosidade versus escala

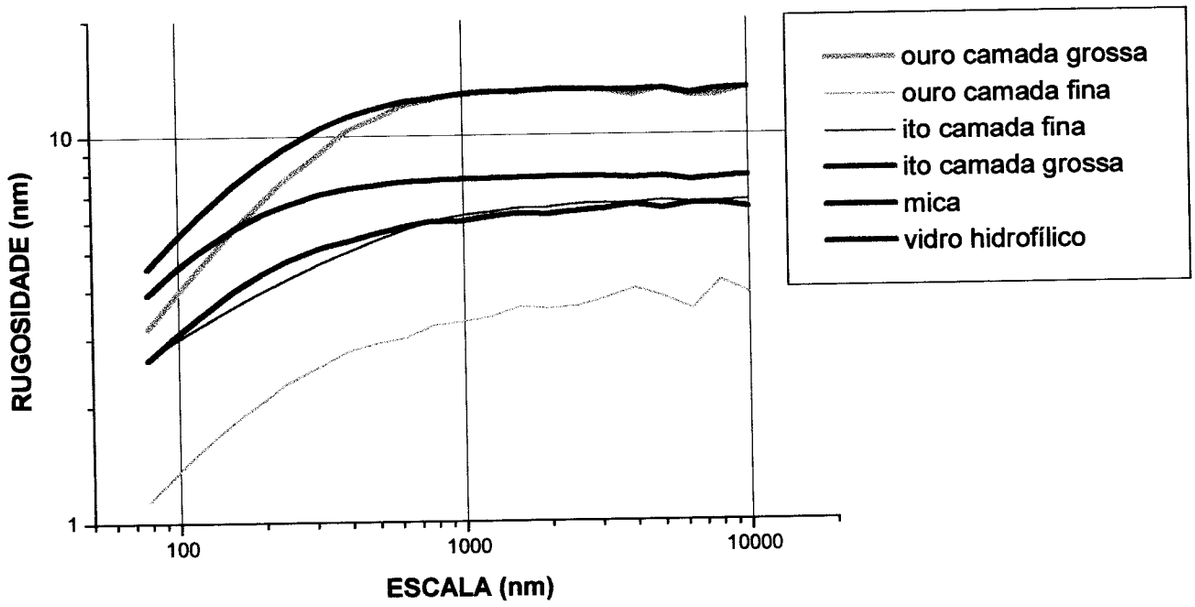


Figura 6.3 – Gráfico de rugosidade versus escala para filmes de PANI depositados por espalhamento fluido sobre diversos substratos.

Tabela 6.1 – Valores do expoente de rugosidade, da dimensão fractal e do comprimento de característico dos filmes de PANI depositados por espalhamento fluido.

substratos	H_α	D_α	ξ (nm)
vidro hidrofílico	0,67	2,33	310
ouro camada grossa	0,82	2,18	400
ouro camada fina	0,64	2,36	316
mica	0,51	2,49	210
ito camada grossa	0,55	2,45	270
quartzo hidrofílico	0,61	2,39	320

Não foram calculados os valores de α e D_α para os substratos de vidro hidrofóbico, ITO camada fina e silício uma vez que não houve formação de filme completo sobre estes substratos, e como será mostrado no item 6.4 estes filmes não apresentam uma parte retilínea no gráfico da integral do espectro de potência.

6.3.2 Auto-montados

A figura 6.4 mostra o gráfico de rugosidade x escala para os filmes depositados por auto montagem sobre mica em solução de PANI/MNP a 0,01% para os tempos de 50, 300 e 1000 segundos, conforme já descrito no item 5.5.5. O substrato de mica foi o único que permitiu deposição de filme com boa conformidade pelo processo de auto montagem. Na figura 6.4 se observa que a rugosidade de saturação é bem diferente para cada um dos tempos, aumentando com o aumento do tempo de deposição e que apesar de não tão bem definido, o comprimento de correlação também é diferente.

Os valores do comprimento de correlação apresentados na tabela 6.2, variam desde 360 nm para o filme depositado em 300 segundos e até 550 nm para o filme depositado em 50 segundos.

. O expoente de rugosidade e a dimensão fractal não foram calculados para os filmes depositados por auto montagem, uma vez que estes filmes parecem não apresentar comportamento fractal no intervalo de escala onde os mesmos foram analisados, de acordo com o método da integral do espectro de potência que será mostrado no item 6.4.

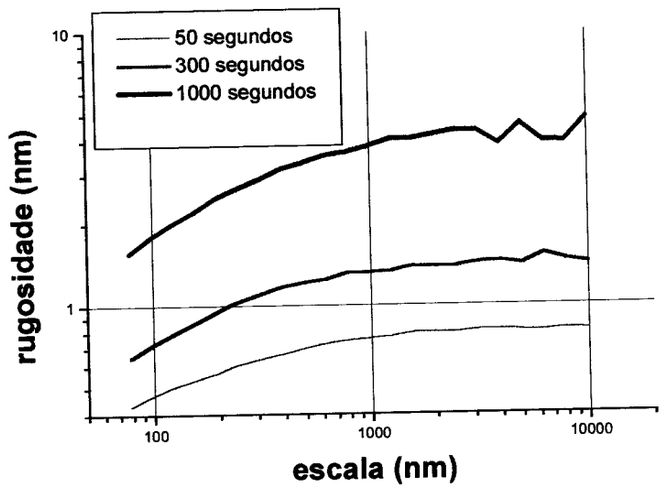


Figura 6.4 – Gráfico de rugosidade versus escala para filmes de PANI depositados por auto montagem sobre mica.

Tabela 6.2 – Valores do comprimento característico dos filmes de PANI depositados por auto montagem sobre mica

tempo	ξ (nm)
50 s	550
300 s	360
1000 s	510

Provavelmente, a incoerência observada na evolução de ξ com o tempo de deposição é devido a fenômenos de dessorção, pois observamos que o crescimento dos aglomerados obedecem uma dinâmica cíclica, isto é, com crescimento seguido de uma diminuição em sua dimensão, para posteriormente voltar a crescer.

6.3.3 Eletroquímica

O gráfico de rugosidade x escala dos filmes de PANI depositados eletroquimicamente sobre substrato de ITO são mostrados na figura 6.5 para solução 0,01M e na figura 6.6 para solução 0,05M. Estes filmes apresentaram comportamento diferente dependendo da concentração de anilina presente na solução. Nos filmes crescidos em solução 0,01M para 1, 2 e 3 ciclos de voltametria houve saturação da rugosidade em um valor igual para os três filmes em torno de 20 nm. O valor semelhante da rugosidade de saturação para os três filmes formados em solução 0,01M pode ser visto na figura 6.5. Outra constatação importante é que a dimensão fractal e o expoente de rugosidade não sofrem grande alteração, permanecendo o expoente de rugosidade ao redor de 0,74 e a dimensão fractal ao redor de 2,26, como mostra a tabela 6.3. Os valores do comprimento de correlação calculados, entre 450 nm e 700 nm, para estes filmes, mostram a dependência direta destes valores com o tamanho lateral das estruturas encontradas na figura 5.13.

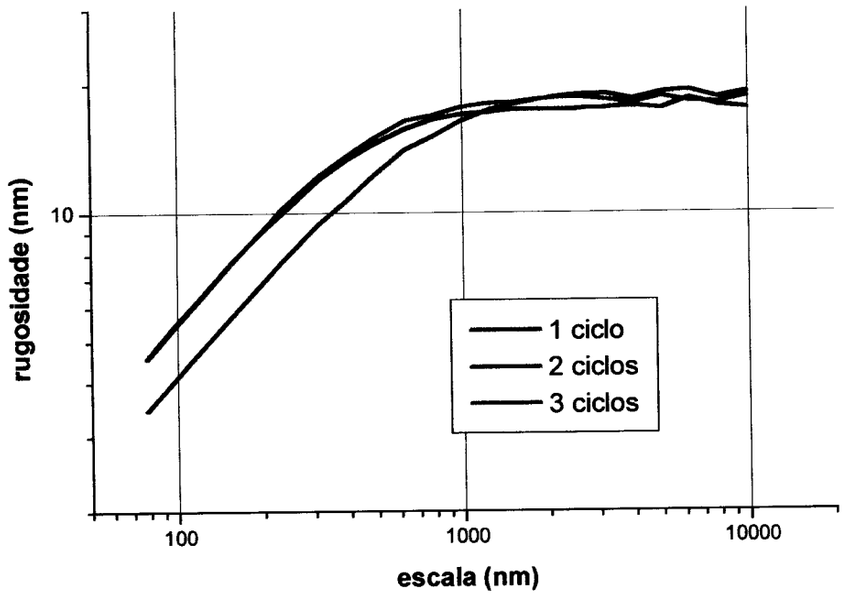


Figura 6.5 – Gráfico de rugosidade versus escala para filmes de PANI depositados eletroquimicamente em solução 0,01M.

Tabela 6.3 – Valores do expoente de rugosidade, da dimensão fractal e do comprimento característico dos filmes de PANI depositados eletroquimicamente em solução 0,01M

Número de ciclos	H_α	D_α	ξ (nm)
1 ciclo	0.73	2,27	450
2 ciclos	0.74	2,26	700
3 ciclos	0.75	2,25	500

Os filmes de PANI crescidos em solução 0,05 M apresentaram rugosidade de saturação próxima a 20 nm para os filmes formados com 1 e 2 ciclos, e de 13 nm para o filme de 3 ciclos como pode ser visto na figura 6.6. A tabela 6.4 mostra que o valor de escala ξ onde esta saturação ocorre, varia de 300 nm para o filme formado em três ciclos até 550 nm para o filme formado em 1 ciclo. Aqui também há uma relação direta entre o valor do comprimento de correlação apresentado na tabela 6.4 e o tamanho lateral das estruturas mostradas na figura 5.12. A dimensão fractal se alterou crescentemente desde 2,18 para o filme de 1 ciclo até 2,32 para o filme de 3 ciclos como pode ser visto na tabela 6.4.

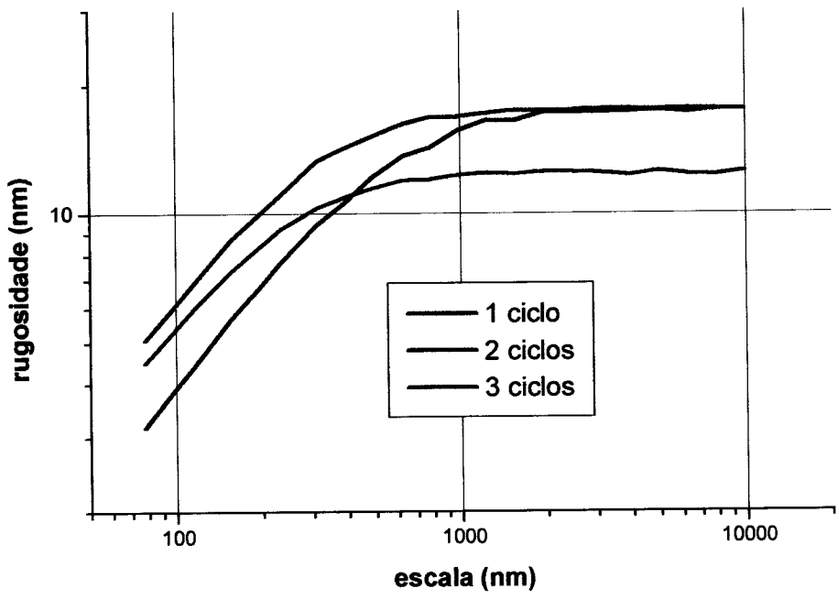


Figura 6.6 – Gráfico de rugosidade versus escala para filmes de PANI depositados eletroquimicamente em solução 0,05M.

Tabela 6.4 – Valores do expoente de rugosidade, da dimensão fractal e do comprimento característico dos filmes de PANI depositados eletroquimicamente em solução 0,05M.

Número de ciclos	H_α	D_α	ξ (nm)
1 ciclo	0.82	2.18	550
2 ciclos	0.75	2.25	380
3 ciclos	0.68	2.32	300

6.4 Análise dos filmes de PANI usando o espectro de potência

Faremos agora a análise de alguns filmes de PANI depositados pelos diferentes processos usando-se o modelo de espectro de potência já definido no Capítulo 5. A intenção aqui é investigar a existência de uma região retilínea no gráfico da integral do espectro de potência. A existência desta região retilínea comprova que a superfície possui um comportamento fractal auto-afim.

6.4.1 Espalhamento fluido

A análise usando-se a integral do espectro de potência mostra que muitos filmes de PANI preparados por espalhamento fluido possuem um intervalo retilíneo na curva, e assim podemos afirmar que a superfície apresenta um comportamento auto-afim. Isto foi observado para os filmes formados sobre vários substratos cujos espectros de potência são mostrados na figura 6.7 e sua integral na figura 6.8. Para alguns substratos o gráfico da integral do espectro de potência não apresentou a região retilínea e portanto, nesse caso, não há fractalidade auto-afim. Observando-se as figuras referentes a estes substratos, mostradas no capítulo 5, notamos que correspondem a substratos onde o recobrimento de PANI não foi completo.

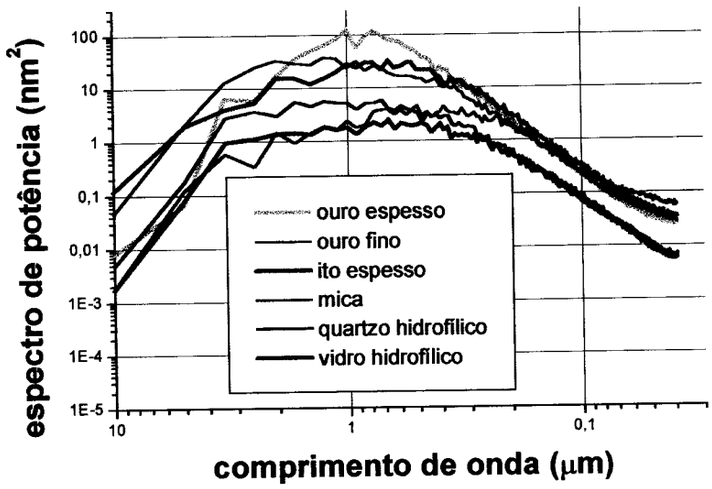


Figura 6.7 – Gráfico do espectro de potência versus comprimento de onda para filmes de PANI depositados por espalhamento fluido.

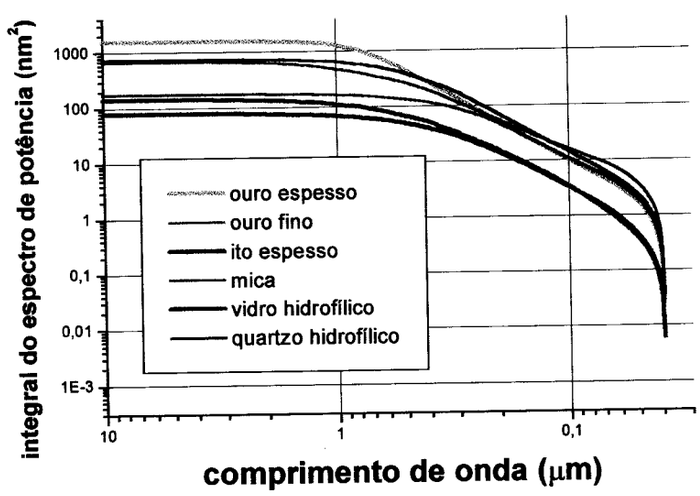


Figura 6.8 – Gráfico da integral do espectro de potência versus comprimento de onda para filmes de PANI depositados por espalhamento fluido.

A figura 6.9 mostra a integral do espectro de potência para os filmes de PANI sobre ITO (camada espessa) e ITO (camada fina). Podemos notar que a curva referente à camada fina de PANI não apresenta nenhum intervalo retilíneo, enquanto que para a camada grossa existe uma nítida região retilínea no intervalo de comprimentos de onda entre 80 nm e 300 nm.

A tabela 6.5 mostra o resultado do cálculo do expoente H_{PSD} para os filmes de PANI preparados por espalhamento fluido usando o espectro de potência apresentado na figura 6.7 e a dimensão fractal calculada.

Notamos que o expoente H_{PSD} varia desde -2,13 para o quartzo hidrofílico até -3,39 para o filme espesso de PANI sobre ouro. A dimensão fractal varia desde 2,31 até 2,94 (ver tabela 6.5).

Comparando estes valores, com aqueles encontrados usando o expoente de rugosidade notamos que a análise através do espectro de potência tende a superestimar a dimensão fractal em cerca de 50% para os substratos hidrofílicos e de 17% para os substratos com depósito metálico (ito e ouro) conforme mostrado na tabela 6.6. Para o substrato de mica a dimensão fractal é muito próxima nos dois cálculos. É importante ressaltar que existem cerca de 5 modelos para obter a dimensão fractal de superfícies, e que sempre há discrepâncias entre os valores obtidos[1].

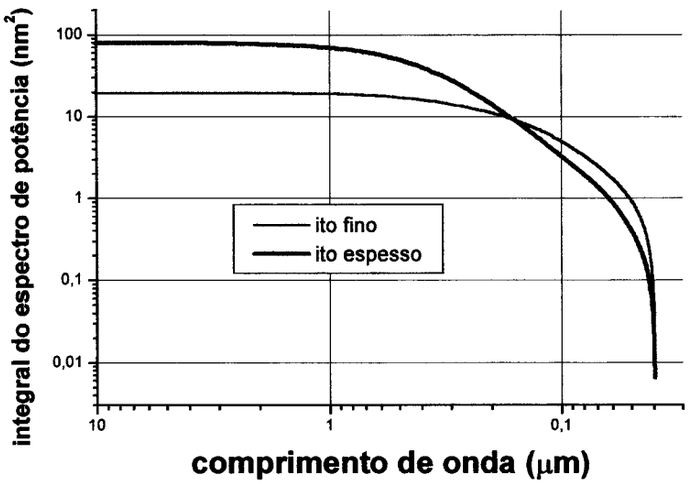


Figura 6.9 – Gráfico da integral do espectro de potência versus comprimento de onda para filmes de PANI depositados por espalhamento fluido sobre ITO camada grossa e ITO camada fina.

Tabela 6.5 – Valores do expoente H_{PSD} no espaço de Fourier e da dimensão fractal dos filmes de PANI depositados por espalhamento fluido.

substrato	H_{psd}	D_{psd}
Vidro hidrofílico	-2,38	2,33
Ouro filme espesso	-3,39	2,31
Ouro filme fino	-2,86	2,57
Mica	-3,10	2,45
Ito filme grosso	-2,79	2,61
Quartzo hidrofílico	-2,13	2,94

Tabela 6.6 – Comparação entre os valores da dimensão fractal calculada usando o expoente de rugosidade e o espectro de potência.

Substrato	D_α	D_{psd}	$[(D_{psd} - D_\alpha) \times 100]$ %
Vidro hidrofílico	2,33	2,81	48
Ouro filme espesso	2,18	2,31	13
Ouro filme fino	2,36	2,57	21
Mica	2,49	2,45	-4
Ito filme grosso	2,45	2,61	16
Quartzo hidrofílico	2,39	2,94	55

6.4.2 Auto-montados

As figuras 6.10 e 6.11 mostram, respectivamente, os gráficos do espectro de potência e sua integral em função do comprimento de onda para os filmes de PANI sobre mica formados por auto-montagem em solução 0,01 % de PANI/NMP para os tempos de 50 s, 300 s e 1000 s.

O primeiro aspecto a ser destacado é a inexistência de uma região linear nas curvas de 50 s e 300 s. Assim não é possível definir uma região onde esses filmes tenham comportamento auto-afim e portando estas superfícies não apresentam fractalidade. Já no filme formado durante um tempo de 1000 segundos existe uma região linear muito pequena na curva da integral do espectro de potência no intervalo de 50 nm a 300 nm. Portanto não é possível calcular o expoente H_{PSD} e a dimensão fractal para esta superfície usando o gráfico do espectro de potência mostrado na figura 6.10 uma vez que a região linear é muito inferior a uma década.

6.4.3 Eletroquímica

As figuras 6.12 e 6.14 mostram o espectro de potência e as figuras 6.13 e 6.15 a integral do espectro de potência dos filmes de PANI formados por processo eletroquímico.

A primeira constatação apresentada nas Figuras 6.13 e 6.15 é que todos os filmes depositados por processo eletroquímico possuem fractalidade auto afim, uma vez que existem porções de reta nos gráficos da integral do espectro de potência em função do comprimento de onda para todos os filmes de PANI depositados por esse processo.

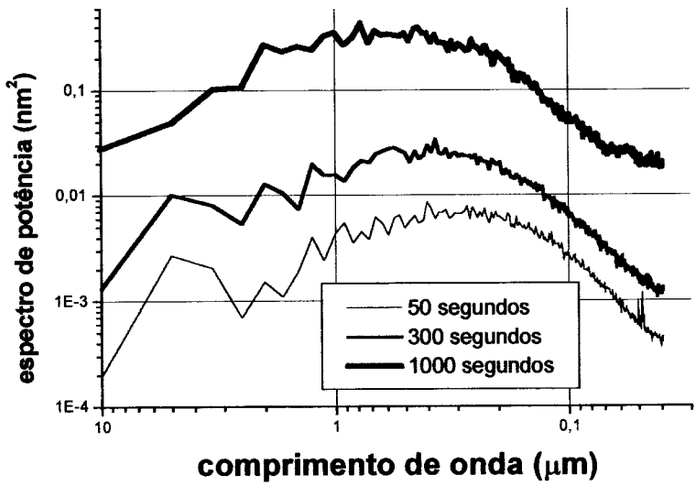


Figura 6.10 – Gráfico do espectro de potência versus comprimento de onda para filmes de PANI depositados por auto montagem.

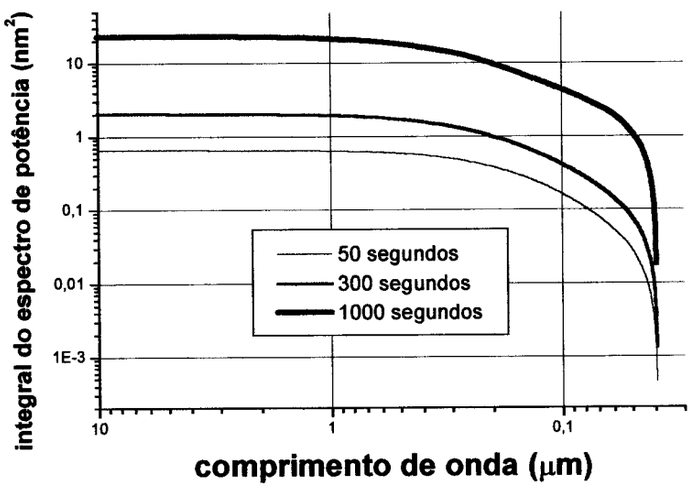


Figura 6.11 – Gráfico da integral espectro de potência versus comprimento de onda para filmes de PANI depositados por auto montagem.

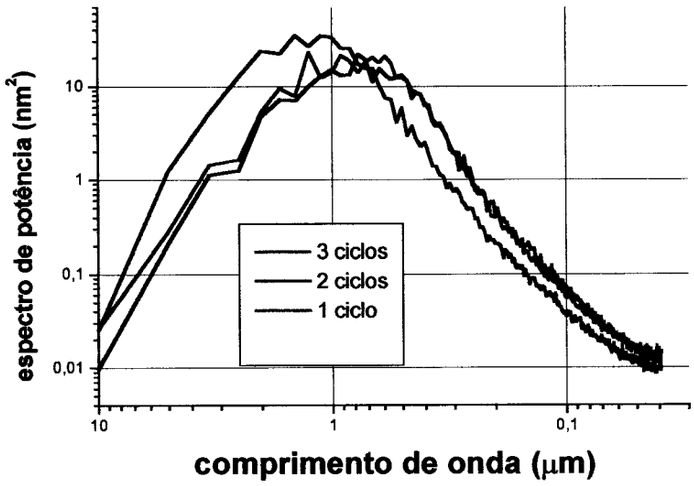


Figura 6.12 – Gráfico do espectro de potência versus comprimento de onda para filmes de PANI depositados eletroquimicamente em solução 0,01M.

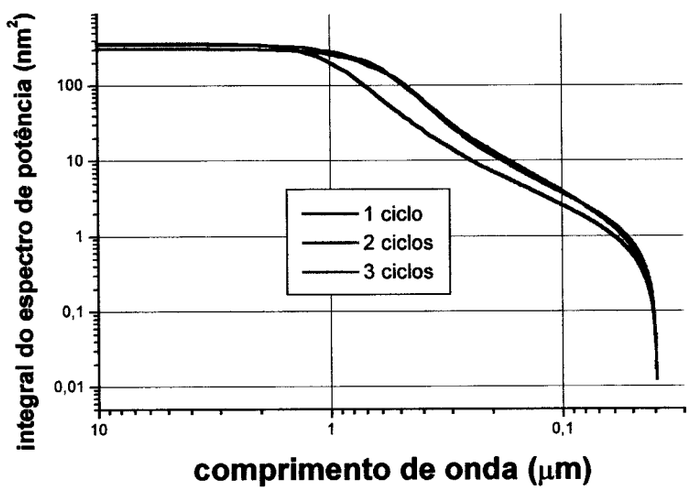


Figura 6.13 – Gráfico da integral espectro de potência versus comprimento de onda para filmes de PANI depositados eletroquimicamente em solução 0,01M.

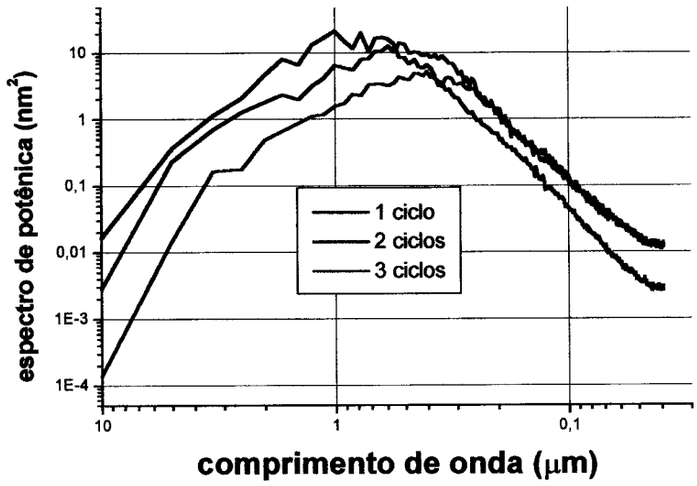


Figura 6.14 – Gráfico do espectro de potência versus comprimento de onda para filmes de PANI depositados eletroquimicamente em solução 0,05M.

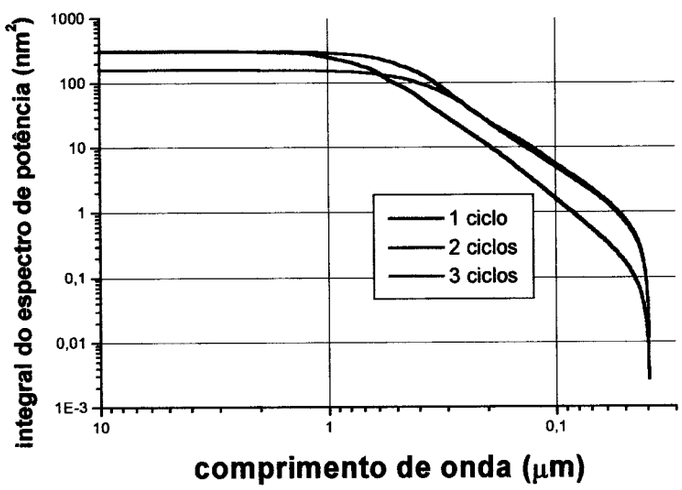


Figura 6.15 – Gráfico da integral espectro de potência versus comprimento de onda para filmes de PANI depositados eletroquimicamente em solução 0,05M.

Notamos no gráfico da figura 6.13 referente a amostra formada em solução 0,01M que existe uma porção retilínea no intervalo entre 60 nm e 200 nm. Usando o gráfico apresentado na figura 6.12 calculamos a dimensão fractal que varia desde 2,54 para o filme crescido durante um único ciclo e até 2,26 para o filme crescido durante 3 ciclos. Nota-se que a dimensão fractal é decrescente com o número de ciclos como apresentado na tabela 6.7.

Comparando estes resultados de análise do espectro de potência com os resultados da análise usando o gráfico de rugosidade x escala notamos que em ambos a dimensão fractal é decrescente com o número de ciclos, embora no cálculo com o espectro de potência esta tendência de decréscimo seja mais acentuada. A tabela 6.8 mosta a comparação entre os dois resultados onde se nota que para 1 ciclo a diferença é de 27% enquanto que para 3 ciclos essa diferença cai para apenas 1%.

O gráfico 6.15, da integral do espectro de potência para as superfícies formadas por processo eletroquímico em solução 0,05M, mostra uma região retilínea entre 50 e 300 nm, indicando o comportamento auto afim do filme de PANI formado neste processo. O cálculo da dimensão fractal destes filmes usando o gráfico apresentado na figura 6.14 resultou em uma variação entre 2,26 para o filme de 1 ciclo e 2,37 para o filme de 2 ciclos, não havendo nenhuma tendência de acréscimo ou decréscimo da dimensão fractal como mostrado na tabela 6.9.

A comparação com os resultados obtidos através do gráfico de rugosidade x escala mostra que o valor da dimensão fractal é ligeiramente maior no cálculo que usa o espectro de potência como pode ser notado na tabela 6.10.

Tabela 6.7 – Valores do expoente H_{PSD} no espaço de Fourier e da dimensão fractal dos filmes de PANI depositados eletroquimicamente usando solução a 0,01M.

Número de ciclos	H_{PSD}	D_{PSD}
1	-2,92	2,54
2	-3,25	2,38
3	-3,48	2,26

Tabela 6.8 – Comparação entre os valores da dimensão fractal calculada usando o expoente de rugosidade e usando o espectro de potência para os filmes de PANI depositados eletroquimicamente usando solução de 0,01M.

Número de ciclos	D_α	D_{PSD}	$[(D_{PSD} - D_\alpha)] \times 100]$ %
1	2,27	2,54	27
2	2,26	2,38	12
3	2,25	2,26	1

Tabela 6.9 – Valores do expoente H_{PSD} no espaço de Fourier e da dimensão fractal dos filmes de PANI depositados eletroquimicamente usando solução a 0,05M.

Número de ciclos	H_{PSD}	D_{PSD}
1	-3,49	2,26
2	-3,26	2,37
3	-3,33	2,34

Tabela 6.10 – Comparação entre os valores da dimensão fractal calculada usando o expoente de rugosidade e usando o espectro de potência para os filmes de PANI depositados eletroquimicamente usando solução de 0,05M.

Número de ciclos	D_α	D_{psd}	$[(D_{psd} - D_\alpha) \times 100]$ %
1	2,18	2,26	7
2	2,25	2,37	12
3	2,32	2,34	2

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

6.5 Bibliografia

[1] RUSS, J. C., *Fractal Surfaces,* New York and London, Plenum Press, 1994.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÃO

A primeira observação que ficou evidenciada foi o fato de que a técnica de microscopia de força atômica é uma poderosa ferramenta na análise da morfologia superficial de filmes finos poliméricos depositados sobre substratos (evidenciado nos trabalhos publicados em periódicos[1, 2, 3, 4]).

No caso dos filmes analisados neste trabalho, ou seja de filmes finos de PANI não dopada, foi possível a utilização do microscópio de força atômica operando no modo contato para a análise de todos os filmes finos formados através de quatro processos diferentes. O AFM permite detectar descontinuidades e defeitos em filmes poliméricos aparentemente contínuos e também visualizar filmes contínuos que aparentemete não haviam sido depositados.

A técnica de microscopia de força atômica mostrou que como nenhuma outra técnica de microscopia atualmente conhecida, a obtenção de um filme fino polimérico de boa qualidade é fortemente influenciado por: a) processo de deposição escolhido; b) preparação e ou funcionalização escolhida para o substrato; c) característica da solução polimérica.

Pudemos ainda obter as seguintes conclusões relativas aos processos utilizados para formação de filmes de PANI/NMP: a) dos filmes formados por centrifugação, apenas o substrato de mica apresentou recobrimento uniforme e contínuo[5]; b) os filmes formados por espalhamento fluido recobrem os substratos porém apresentam espessuras variadas e morfologias diversas dependendo do substrato[6]; c) apenas o substrato de mica apresentou formação de filme fino e relativamente uniforme usando o processo de auto montagem, sendo que outros substratos mostraram formação de filmes muito espessos ou descontínuos[7]; d) os filmes formados por deposição eletro-química de anilina sobre ITO são contínuos e a morfologia evolui com o tempo de depósito[8].

Os modelos usados para análise morfológica de superfícies inorgânicas obtidas através de microscopia de força atômica ou microscopia de tunelamento e que estão baseados nos gráficos de rugosidade x escala e do espectro de potência foram usados com sucesso para análise de superfícies poliméricas[9] e mostramos que é possível a utilização dos mesmos para obtenção de parâmetros que permitem a comparação quantitativa da morfologia das superfícies, através dos valores de expoente de rugosidade, comprimento característico de correlação e de dimensão fractal.

O comprimento característico obtido através do gráfico de rugosidade x escala permite realizar uma comparação quantitativa relacionada às dimensões laterais das estruturas presentes na superfície do filme fino polimérico.

O gráfico da integral do espectro de potência também mostra ser uma ferramenta poderosa na detecção da existência de intervalos de fractalidade na superfície dos filmes poliméricos cujas superfícies foram obtidas através da microscopia de força atômica.

A dimensão fractal calculada através do expoente de rugosidade e do expoente no espaço de Fourier, embora apresentando um certo grau de discrepância entre si, permitem avaliar tendências de modificação na morfologia das superfícies.

7.1 Trabalhos futuros

Um dos trabalhos que naturalmente segue o desenvolvimento dessa tese é a implementação do método "salsicha de Minkowski" para cálculo da dimensão fractal.

Desenvolvimento do modelo PLSA (power-law sequential adsorption)[10] para estudo de filmes auto-montados.

A análise de filmes ordenados depositados pela técnica de Langmuir-Blodgett.

A análise de dinâmica de crescimento de filmes de PANI por auto montagem em superfícies de vidro funcionalizadas com outros radicais químicos.

Estudar influência do ângulo de contato na adsorsão e crescimento dos filmes de PANI por auto-montagem.

7.2 Bibliografia

[1] HERRMANN, P. S. P.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; BERNARDES FILHO, R.; JOB, A. E.; COLNAGO, L. A.; FROMMER, J. E.; MATTOSO, L. H. C., Microscopia de Varredura por Força: uma Ferramenta Poderosa no Estudo de Polímeros, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* – Out/Dez, 1997.

[2] CONSTANTINO, C. J. L.; DHANABALAN, A.; COTTA, M. A.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; CURVELO, A. A. S.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N., Atomic Force Microscopy (AFM) Investigation of Langmuir-Blodgett (LB) Films of Sugar Cane Bagasse Lignin, *Holzforschung,* v.54(1), p.55, 2000.

[3] MENDONÇA, C.R.; DHANABALAN, A.; BALOGH, D. T.; MISOGUTI, L.; DOS SANTOS JUNIOR, D. S.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; GIACOMETTI, J. A.; ZILIO, S. C.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N., OPTICALLY Induced Birefringence and Surface Relief Gratings in Composit Langmuir-Blodgett (LB) Films of Poly{4'-[[2-(methacryloyloxy)ethyl]ethylamino]-2-chloro-4nitroazobenzene] (HPDER13) and Cadmium Stearate, *Macromolecules,* v.32, p.1493, 1999.

[4] LOBO, R. F. M.; PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; RAPOSO, M.; FARIA, R. M.; OLIVEIRA JUNIOR, O. N., In situ thickness measurements of ultra-thin multilayer polymer films by atomic force microspopy, *Nanotechnology,* v.10, p.389, 1999.

[5] PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; BALOGH, D. T.; FARIA, R. M., Caracterização de depósito de polianilina por centrifugação (spin coating) usando microscopia de força atômica, XXIII ENFMC, Caxambu, 2000.

[6] PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; BALOGH, D.T.; FARIA, R. M., Morfological characterization of polyaniline films by atomic force microscopy, *Acta Microscopica,* v.8, supplement A, p. 281, 1999.

[7] PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; BALOGH, D. T., KLEINKE, M. U.; FARIA, R. M., Characterization of polyaniline self assembled films by atomic force microscopy, MICROMAT, p44 Águas de São Pedro, 2000.

[8] PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; EIRAS, C.; KLEINKE, M. U.; FARIA, R. M., Characterization of electrochemistry deposited polyaniline films by atomic force microscopy, CBECIMAT, p180, Águas de São Pedro, 2000.

[9] PEREIRA-DA-SILVA, M. A.; FARIA, R. M., Estudo de filmes finos políméricos usando caracterizaçãi paramétrica de imagens obtidas pela técnica de microscopia de força atômica, SICEM, São Carlos, 2000.

[10] BIHAM, O.; MALCAI, O.; LIDAR(HANBURGER), D. A.; AVNIR, D., Patern formation and a clustering transition in power-law sequential adsorption, *Physical Review E,* v.59, n.5, p.R4713, 1999.

ANEXO 1

ARTIGOS PUBLICADOS

Nanotechnology 10 (1999) 389–393. Printed in the UK PII: S0957-4484(99)02629-X

In situ thickness measurements of ultra-thin multilayer polymer films by atomic force microscopy

R F M Lobo†, M A Pereira-da-Silva, M Raposo†, R M Faria and O N Oliveira Jr‡

Instituto de Física de São Carlos, USP, CP 369, 13560-970 São Carlos, SP, Brazil

E-mail: chu@ifsc.sc.usp.br (O N Oliveira Jr)

Received 8 March 1999

Abstract. A method for direct *in situ* thickness measurements of ultra-thin soft polymer films is presented in which an atomic force microscope (AFM) tip is used to create a furrow in the film, whereby the thickness is determined by scanning the sample across the furrow with the AFM. The sample does not need to be moved since the scratching and the measurements are performed with the same apparatus. This 'furrow method' is applied to layer-by-layer polymer/polyelectrolyte ultra-thin films onto hydrophilic glass and silicon wafer substrates. This procedure is made possible because the polymeric film is less stiff than the substrates and the silicon tip. Results for 10–12-bilayer films are comparable to those obtained from profilometry, whose accuracy is only reasonable for films with more than ten bilayers. Taken together, the AFM and profilometer results show that film thickness increases linearly with the number of bilayers. Furthermore, the film thickness does not seem to depend on the substrate used but only on the number of bilayers deposited.

1. Introduction

Measuring the thickness of ultra-thin films in a range below 50 nm is a challenging task for which no well-established experimental procedure exists. X-ray diffraction, ellipsometry, surface plasmon resonance, white-light interferomety, capacitance measurements and mechanical profilometry have been used so far, but they either gradually lose sensitivity in the submicrometric range and/or require the measurement of other physical quantities [1, 2]. For example, optical techniques such as ellipsometry and surface plasmon resonance have the advantage of being non-destructive but they measure the optical thickness (or optical path length) that is equal to the metric thickness multiplied by the refractive index. White-light interferometry has also been used for polymer films [3], but it has a poor lateral resolution [4]. Capacitance measurements of a metal/insulator/metal structure as a function of the number of monolayers yield the dielectric thickness (metric thickness/relative permittivity). Combinations of techniques have also been employed, where the film thickness of transparent multilayers was obtained from spectroscopic ellipsometry (SE) in the refractive and transmittance modes and atomic force microscopy (AFM) roughness measurements. Such a procedure is restricted to transparent films, and also requires an optical theoretical model for the thickness to be calculated from the experimental data [5]. Normal-incidence spectral reflectometry (SR) in combination with AFM roughness measurements were used to determine film thickness and the results were compared with transmission electron microscopy (TEM) measurements. The SR data can yield very accurate surface roughness and total film thickness values [6]. TEM measurements have the inconvenience of requiring pre-treatment of the samples, in addition to the difficulties in determining the film boundary. Within the accuracy limit dictated by the mentioned uncertainties, SE and TEM measurements are generally in reasonable agreement. There is also good correlation between the SE roughness results and the root mean square roughness (Rrms) measured by AFM for all scan window sizes [7]. The disadvantage of the measurements using AFM roughness values lies in the dependence on the tip shape and scan window size.

Significant discrepancies were reported between thickness values obtained by ellipsometry and TEM, as in thin anodic oxides on GaAs [8]. Usually TEM data are considered to provide the most reliable thickness values. However, the procedure to obtain TEM cross sections—by cleaving or ion milling—may affect the measuring accuracy. This occurred for GaAs because the As-grown oxide layer is volatile and prone to dissolution in many common solvents. The problem was obviated by directly measuring the oxide thickness using photomasking and local etching of the thin anodic oxide layer on GaAs, followed by determination of the film thickness by AFM [8]. However, a limiting factor for the ap-

† On leave of absence from: Departamento de Física, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2825 Monte Caparica, Portugal.
‡ Author to whom correspondence should be addressed.

Holzforschung
54 (2000) 55–60

Atomic Force Microscopy (AFM) Investigation of Langmuir-Blodgett (LB) Films of Sugar Cane Bagasse Lignin

By C.J.L. Constantino[1], A. Dhanabalan[1], M.A. Cotta[2], M.A. Pereira-da-Silva[1], A.A.S. Curvelo[3] and O.N. Oliveira Jr[1].

[1] Instituto de Física de São Carlos, USP, São Carlos, SP, Brazil
[2] Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, Campinas, SP, Brazil
[3] Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos, SP, Brazil

Keywords

Langmuir-Blodgett Films
Atomic Force Microscopy
Lignins
Bagasse lignin

Summary

The morphological features of Langmuir-Blodgett (LB) films of pure lignin extracted from sugar cane bagasse and composites of lignin and cadmium stearate have been investigated using atomic force microscopy (AFM). Results indicated that despite the non-amphiphilic nature of lignin and associated relatively poor stability and transferability of the lignin monolayer, the surface of the film is smooth at the micron level and comparable to that of LB films from typical amphiphilic compounds. Distinct domain structures from lignin and cadmium stearate could be visualized in the composite LB film even in one monolayer thick LB films. The mean surface roughness increases with increasing numbers of layers.

Introduction

The Langmuir-Blodgett (LB) technique, owing to its ability to provide ordered and controllable molecular assemblies, has been widely used for studying simple molecules in supramolecular structures and for producing functional thin films for various applications. The LB technique is traditionally associated with amphiphilic molecules, but it has also been used to obtain ordered ultra thin films of different non-amphiphilic molecules such as polymers and bio macromolecules (Roberts 1990; Petty 1996). There are few reports on the monolayer characteristics of lignins on the water surface (Luner and Kempf 1970; Baumberger *et al.* 1997), including our own work on monolayer characteristics and on LB films of lignins extracted from various plant sources using different extraction processes (Oliveira *et al.* 1994; Constantino *et al.* 1996). Such studies are expected to provide a means to understand the organization of these biopolymers at the molecular level. Results obtained with monolayer experiments (both surface pressure and surface potential isotherms) have indicated that the lignins do not form a true monomolecular layer at the air-water interface; instead they form a multilayer stack. Despite its relatively poor stability, as observed through hysteresis experiments, the lignin monolayer can be uniformly transferred as an LB film, as inferred through the linear increase of thickness with the number of layers in ellipsometry measurements (Constantino *et al.* 1996). Using the mixed LB film approach in which the lignin is co-spread with cadmium stearate, both stability and transferability are enhanced significantly (Constantino *et al.* 1998).

To the best of our knowledge, there are only few reports describing the atomic force microscopic (AFM) characterization of lignins in the form of evaporated films on a freshly cleaved graphite surface (Shevchenko *et al.* 1996; Shevchenko *et al.* 1998). As far as LB films are concerned, this is the first report on AFM results for lignins. The present study comprises AFM investigations of LB films of pure lignin extracted from sugar cane bagasse by the acetosolv extraction process and composite LB films of lignin and cadmium stearate. For the sake of comparison, we have also obtained AFM images of an LB film of pure cadmium stearate.

Experimental

The lignin used in the present study was extracted from sugar cane bagasse by the acetosolv process (93% acetic acid, 6.8% water and 0.2% hydrochloric acid). The detailed extraction procedure is available in Botaro *et al.* (1993). The number average molecular weight of the lignin, as determined by high performance size exclusion chromatography, was about 1600 g/mol with a polydispersity of 1.16. Stearic acid (Aldrich) was used as received without any further purification. The monolayer studies and the LB deposition were carried out with a KSV-5000 LB instrument kept in a class 10.000 clean room. Ultra pure water obtained from a RO60 Millipore filter connected to a Milli-Q water purification system was used for preparing the subphase. For obtaining monolayers of pure cadmium stearate, pure lignin and a mixture of cadmium stearate and lignin (50:50 by weight), we have used chloroform, tetrahydrofuran (THF) and a mixture of THF-chloroform (5:95 by volume) respectively as the spreading solvents. The concentration in all these cases was about 1.0 mg/ml. The pure lignin monolayer was obtained by spreading the lignin solution on the pure water surface. However, the pure cadmium stearate and the mixed monolayers were obtained by spreading the corresponding spreading solutions on the surface of water containing cadmium chloride (4×10^{-4} M) and sodium bicarbonate (5×10^{-5} M)

© Copyright 2000 Walter de Gruyter · Berlin · New York

Optically Induced Birefringence and Surface Relief Gratings in Composite Langmuir−Blodgett (LB) Films of Poly[4′-[[2-(methacryloyloxy)ethyl]ethylamino]-2-chloro-4-nitroazobenzene] (HPDR13) and Cadmium Stearate

C. R. Mendonça, A. Dhanabalan, D. T. Balogh, L. Misoguti, D. S. dos Santos, Jr., M. A. Pereira-da-Silva, J. A. Giacometti, S. C. Zilio, and O. N. Oliveira, Jr.*

Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP-369, 13560−970, São Carlos, SP, Brazil

Received October 22, 1998; Revised Manuscript Received January 5, 1999

ABSTRACT: Photoinduced trans−cis−trans isomerization, optical storage, and surface relief gratings are demonstrated in mixed Langmuir−Blodgett (LB) films of poly[4′-[[2-(methacryloyloxy)ethyl]ethylamino]-2-chloro-4-nitroazobenzene] (HPDR13) and cadmium stearate (CdSt). The trans−cis−trans photoisomerization of the azobenzene chromophores from HPDR13 in the mixed LB film was achieved with a circularly polarized laser light. The birefringence induced by a linearly polarized laser light decreased with the number of layers and increased with the weight percentage of HPDR13 in the mixed LB film. The surface relief gratings recorded by exposing the mixed LB film to an interference pattern produced by the laser light were visualized through atomic force microscopy (AFM). Interestingly, it seems that the nonphotoactive CdSt domains have also migrated along with HPDR13 while recording the surface relief gratings.

Introduction

Azobenzene functionalized polymers are candidate materials for constructing various molecules based optical devices, exploiting features from nonlinear optics,[1−3] optical switching,[4,5] optical storage,[6−10] surface relief gratings,[11−14] holograms,[15−16] optical modulators,[17] and command surfaces for aligning liquid crystals.[18−20] One of the main properties to be exploited is the photoinduced reversible trans−cis−trans isomerization of the azobenzene group, which is usually completely feasible and reversible in the solution phase,[21] but not so straightforward in the solid state owing to the need of a "free volume" around the azo group.[22] The trans−cis−trans isomerization induced by a circularly polarized laser may be applied in optical switching, while the photoisomerization accompanied by molecular reorientation induced by a linearly polarized light can be useful for optical storage applications. Surface relief gratings can be produced by isomerization of the azobenzene chromophore, which is accompanied by large-scale migration of the molecule, induced by an interference pattern.

For polymers with covalently attached azobenzene chromophores, in particular, the trans−cis conversion and its reversibility have been studied as a function of several factors: type of substituent attached to the azobenzene ring,[23] nature of the parent polymer,[7] and the presence of spacer groups[24] and of interactive neighboring groups.[25] Among them, the proper choice of substituents is of prime importance for fine-tuning the optical characteristics of the azobenzene chromophore. For instance, stable cis and trans isomers can be obtained with azobenzenes with no active substituents, which is useful for optical switching.[26] Azobenzenes attached to push−pull substituents, on the other hand, exhibit fast trans−cis photoisomerization and cis−trans thermal conversion, which can be conveniently used in optical storage applications and in the creation of surface relief gratings.[26]

In addition to the search for novel materials displaying the required optical properties for a specific application, one important issue is related to the degree of control in molecular structures, which is not offered by the conventional casting and/or spin coating fabrication methods of polymeric films. For instance, Natansohn et al.[27] have emphasized the influence of film thickness on the optical storage properties of cast polymeric films containing azobenzene. In sufficiently thick samples, the intensity of the writing beam may vary substantially throughout the film, which affects the writing time needed to reach maximum birefringence, resulting in an uneven writing. Such problems may be alleviated if a technique such as the Langmuir−Blodgett (LB) method[28] is employed, since great control of film thickness and surface uniformity are provided. The LB technique has been used for producing amphiphilic azobenzene-containing films for optical switching[4,29] and mixed LB films of disperse red-19 isophorone polyurethane and cadmium stearate whose optical storage characteristics were investigated.[29] To our knowledge, no attempts have been reported aimed at building surface relief gratings out of LB films from azobenzene-containing polymers.

In the present work, we report on the photoisomerization, optical storage, and optically induced surface relief gratings of thin films of homopolymer of methacrylate derivative of disperse red-13, poly[4′-[[2-(methacryloyloxy)ethyl]ethylamino]-2-chloro-4-nitroazobenzene] (HPDR13) produced via the LB technique. For obtaining good quality LB films, we employed the mixed LB film approach in which HPDR13 was co-deposited with cadmium stearate, as this methodology has proven to produce uniform and reproducible ultrathin films of polymeric materials.[30−32] The monolayer characteristics

* To whom correspondence should be addressed. Fax: 0055 016 271 3616. E-mail: chu@ifsc.sc.usp.br.

10.1021/ma981644i CCC: $18.00 © 1999 American Chemical Society
Published on Web 02/18/1999

ANEXO 2

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

[Painel - 14:00]

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLÍMEROS CONDUTORES

RAQUEL LEITE MELLO, LUIZ FELIPE DE SOUZA COELHO
Instituto de Física - UFRJ
RENATA ANTOUN SIMÃO, MARYSILVIA FERREIRA
Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais/COPPE - UFRJ

Filmes de *poli(o−metoxianilina)* (POMA), produzidos pela técnica de "spin-coating" e dopados, tiveram suas propriedades estudadas. Primeiramente foi montado e calibrado um sistema para medir a espessura dos filmes através da transmissão ótica, sendo utilizados um laser HeNe e filmes-padrão com espessura medida usando um profilômetro. Posteriormente foi efetuada a dopagem desses filmes por imersão em ácido clorídrico e em ácido canforsulfônico (CSA). Os filmes foram analisados, antes e depois da dopagem, por Microscopia de Força Atômica (AFM) e por Microscopia Ótica. Antes da dopagem verificou-se, por AFM, a existência de estruturas regulares com profundidade em torno de 200 Angstroms. O processo de dopagem resultou no preenchimento parcial destas depressões. A microscopia ótica em filmes dopados com CSA evidenciou a existência de regiões dopadas e não dopadas, sendo que nas primeiras apareciam estruturas em forma de linhas. Na análise por AFM verificou-se que estas linhas tinham altura e largura em torno de 1000 Angstroms e comprimentos da ordem de dezenas de microns. Estas linhas, inexistentes nos filmes dopados com HCl, aparentemente estão associadas à supersaturação da solução ácida, podendo ser removidas em lavagens posteriores. Apoio: FUJB, CNPq e FAPERJ

[Painel - 14:00]

CARACTERIZAÇÃO DE DEPÓSITO DE POLIANILINA POR CENTRIFUGAÇÃO (SPIN COATING) USANDO MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

MARCELO DE ASSUMPÇÃO PEREIRA-DA-SILVA, DEBORA TEREZIA BALOGH, ROBERTO MENDONÇA FARIA
Instituto de Física de São Carlos - Universidade de São Paulo

O depósito foi realizado por centrifugação a 5000 rpm utilizando uma solução de polianilina a 1% em NMP e colocados para secar a 30°C durante 4 horas. A observação ao microscópio óptico mostra que todos os depósitos apresentavam uniformidade, exceção feita ao substrato de silício que apresentou um aglomerado muito grande na porção central. Quando observados por microscopia de força atômica (AFM), alguns substratos apresentaram depósito não uniforme. Notamos que o depósito de Pani sobre vidro hidrofílico é o que ocupa a maior área dentre estes substratos. O quartzo hidrofílico é o que retém o maior volume de Pani, conferindo a maior espessura média, dentre as ilhas depositadas. No ITO e ouro, a Pani se apresenta em aglomerados de forma circular ocupando uma boa fração da área total. Os aglomerados de Pani formados sobre os substratos de silício e vidro hidrofóbico, mostram uma nítida influência da força centrifuga na acomodação dos aglomerados que se alinham na direção do raio de giro do substrato. A análise por AFM mostrou uma grande diversidade de morfologia de polianilina depositadas pela técnica de centrifugação. Apenas no substrato de mica foi observado a formação de uma camada completa e contínua de Pani, sendo que todos os outros substratos apresentaram a formação de depósitos em formas variadas de ilhas. O tamanho das ilhas assumem magnitude desde 2,7μm no caso do quartzo hidrofílico até 10 nm para o caso do vidro hidrofóbico e do silício que apresentaram depósito disperso. A análise por AFM mostrou que o processo de centrifugação imprime um depósito na direção do raio no caso dos substratos de silício e vidro hidrofóbico.

[Painel - 14:00]

CARACTERIZAÇÃO EM REGIME ALTERNADO DE POLÍMEROS CONDUTORES

HELINANDO PEQUENO DE OLIVEIRA, CELSO PINTO DE MELO
Departamento de Física - Universidade Federal de Pernambuco
FRANCISCO LUIZ DOS SANTOS
Universidade Católica de Pernambuco

Esse estudo tem por objetivo realizar a caracterização elétrica de polímeros condutores (especificamente filmes de polipirrol sintetizado eletroquimicamente) em regime alternado, considerando intervalos entre 1MHz e 1GHz, além do limite de baixas freqüências (100Hz a 100KHz). Para o limite de altas freqüências o equipamento utilizado é um analisador de impedância enquanto que no outro utilizamos um medidor LCR. Para a realização de tais medidas utilizamos o polímero condutor como o dielétrico de um capacitor de placas paralelas e então passamos a caracterizar grandezas como o ângulo de fase e a impedância ativa e reativa ao longo dos diferentes intervalos de freqüência considerados. Nossa preocupação inicial em tal processo de caracterização era a de eliminar por completo a influência da indutância dos cabos utilizados sobre a resposta do sistema (o que certamente minimizaria a resposta reativa, pois a impedância passaria a variar proporcionalmente com freqüência do sinal injetado, minimizando o efeito da capacitância do material, o que é tipicamente da ordem de pF). Dos resultados obtidos podemos observar que a resistência do material varia com o inverso da freqüência (f) do sinal injetado, enquanto que a ca-

Acta Microscopica, Vol. 8 Supplement A October 1999
Proc. XVII Congress of the Brazilian Society for Microscopy and Microanalysis and X Congress of the Brazilian Society for Cell Biology

MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF POLYANILINE FILMS BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

M. A . Pereira-da-Silva*, D.T. Balogh and R. M. Faria
Instituto de Física de São Carlos, USP, CP 369 13560-970 São Carlos, SP, Brasil
*E-mail: maps@ifsc.sc.usp.br (M. A. Pereira-da-Silva)

A detailed study of polyaniline layers deposited by casting method on different substrata were carried out by Atomic Force Microscopy (AFM) and optical microscopy. The used substrata were very smooth plates of gold (Au), indium tin oxide (ITO), hydrophilic glass (Vhi), hydrophobic glass (Vho), mica (Mi), hydrophilic quartz (Qhi), and silicon (Si), all with 8 x 8 mm to facilitate the experimental observations. The polyaniline was dissolved in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), 0.1 g of Pani in 100 ml of NMP, and stirred magnetically for 48 hours, and then filtered in paper filter and in 0.5 μm micropore filter. The casting process was accomplished using a micropipette that facilitates the leak of 5 μliters on each substratum. In both ITO and Au substrata the solution drop occupies at about 70 % of the whole substratum area, while for Vho and ITO this percentage decreases to 40 %. On the other hand, the drop covers the whole substratum when they are constituted by Vhi, Qhi, and Mi. In the particular case of Mi, part of the solution overflowed the substratum. After the casting procedure the samples were placed in an oven at 30 °C for 72 hours to eliminate the solvent.

Each produced sample was, then, examined by optical microscopy to evaluate how uniform the deposited film was. By the film coloration it was possible to evaluate the thickness of the films when deposited on Au and ITO. Aggregates were formed, after the solvent evaporation, when Si and Vho substrata were used. In Vhi, Mi, and Qhi the films appear to be very uniform along the whole substratum. The films were then analyzed by AFM, in the presence of air, by contact mode with a silicon nitrite cantilever of triangular shape, using a Nanoscope IIIa Multimode of Digital Instrument. For the analysis it was used a 10 x 10 μm scale, but it is important to remark that the roughness depends on the used scale. Figure 1 shows the topological profile of Pani films deposited, respectively, onto Au, Mi, Vhi and Vho substrata. In Figure 2 the 3D image shows that while in Au an uniform film is formed, in Vho dispersed clusters are observed. Table 1 lists the roughness root square mean (Rrms) of both the used substrata and the layer Pani film deposited on each one. On Si and Vho there is no film formation, but instead only dispersed aggregates (small clusters) were observed. From the AFM analysis it was observed, that on such substrata, only 3 % of the area were covered by these clusters. In the other substrata good films were formed exhibiting different Rrms. Its roughness, however, were at least one order of magnitude higher than that of the substrata. It means that apparently the films does not follow influence of the substrata. AFM analysis corroborate the uniformity of the films produced over the Vhi, Mi, and Qhi substrata. However, for Au and ITO substrata it was observed different values of Rrms along the produced film. As mentioned above the coloration of the films in Au and ITO are related to its thickness. We observed, as shown in Table 1, that the Rrms in these substrata is higher, thicker the film is.

From these data one may conclude that Vhi, Mi, and Qhi are appropriate substrata for the deposition of Pani films obtained by the casting method. Au and ITO provide film formation but with deficient uniformity in the thickness and in the roughness.

(1.19 M) with Al2O3 membrane as reference electrode. The results depicted interdiffusion of electrodeposited metal and substrate.

RE013-029 - CHARACTERIZATION OF POLYANILINE SELF ASSEMBLED FILMS BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

Pereira-da-Silva, M.A.(1); Balogh, D.T.(1); Kleinke, M.U.(2); Faria, R.M.(1)
(1)USP - IFSC (2)UNICAMP - IFGW

This work report on the preparation and characterization of thin polymeric films obtained by the self assembly process. For obtaining the self assembly films the substrata are immersed in a polymeric solution during some time and then dried. In this work we will characterize the surface of the thin polymeric films using the atomic force microscope (AFM), fractal concepts and scale laws. We used mica substratum, which we immersed in polyaniline/NMP solution at 0,01%(weight/volume) during time intervals starting from 1 second. The AFM images showed the existence of a very thin film starting from 5 seconds of deposition and the increase of the number of agglomerates in function of the immersion time. The plot of roughness versus scale showed that exists a saturation of the roughness starting from the scale of 2 microns indicating the dimension of the scale starting from which the roughness should be measured. The plot of the integral of the power spectrum versus the inverse of the scale (wave length) showed that most of the surfaces doesn't present fractal behavior, although, for long time intervals (1000 seconds) a straight portion equivalent to a decade in this spectrum already exists.

RE013-030 - SCANNING ELECTRON AND ATOMIC FORCE MICROSCOPIES OF ORGANIC-INORGANIC HYBRID MATERIALS DERIVED FROM EPOXY RESIN.

Canto, C.A.F.(1); Radovanovic, E.(2); Yoshida, I.V.P.(1)
(1)UNICAMP - IQ - DQI (2)UNICAMP - IQ - DFQ

Hybrid organic-inorganic materials have been investigated due to their potential to generate new materials, with new applications in many fields such as optics, electronics, ionics, mechanics and biology. The properties of these hybrids are dependent on the nature of the organic and inorganic components and the link strength between them. Epoxy resins are interesting organic component due to their high chemical and corrosion resistance, good mechanical and thermal properties, adhesion to various substrates and low shrinkage upon cure. In this study hybrid materials were prepared as transparent self-supported film, by sol-gel process, from 4,4'-diaminodiphenylmethane or oligomeric epoxy resin conveniently functionalized with trialkoxysilane, in the presence, or not, of silanol terminated poly(dimethylsiloxane). These hybrids were characterized by FTIR, TGA, DSC, DRX and SAXS techniques. Their cryogenic fracture surfaces were analyzed by field emission scanning electron microscopy (FESEM), which revealed the homogeneity of these materials. The surface of the films was characterized by atomic force microscopy (AFM), revealing different surface morphologies. These morphologies varied from highly smooth surfaces to large-scale surface roughness of ridge-and-valley structures, which could be correlated to the nature of the precursors.

RE013-031 - STUDY ON POLYCARBONATE/POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) BLENDS COMPATIBILIZED WITH FUNCTIONALIZED-ETHYLENE COPOLYMERS

Fernandes, M.J.A.(1); Dias, M. L.(1)
(1)IMA-UFRJ

Compatibilization of incompatible blends leading to useful polymer alloy is an attractive route to obtain polymeric materials with improved properties. In this work the compatibilization of poly(ethylene terephthalate) with polycarbonate using functionalized-ethylene copolymers (PEF) was studied by scanning electron microscopy (SEM). The choice of these copolymers as compatibilizer was dictated by the possibility of reactions of PET and PC wiht reactive groups of the copolymers and the low cost of the commercial product. PET/PC 75/25 blends using post-consumer PET from soft drink bottles and post-industrial PC (CD grade) was prepared in a torque rheometer Haake. The concentration of the compatibizer was varied from 1 to 10 wt%. Ethylene-methacrylic acid copolymer (PEF-H) and its analogous partially neutralized with zinc (PEF-Zn) were used. SEM was carried out in liquid nitrogen fractured samples of the blends. Fracture surfaces were covered with a gold-palladium alloy prior to examination. The micrographs of the PET/PC 75/25 blends showed that addition of PEF-Zn leads to formation of a third phase in the blends. A sharp interface with no apparent adhesion between the matrix and spheres formed by PEF-Zn was observed. The addition of 1 to 10 wt% of PEF-Zn does not show any change in the interface. For the PET/PC 75/25 blends with PEF-H as compatibilizing agent the same morphological behavior was noted. However, when using PEF-H a size reduction of the copolymer phase was observed.

14 - Técnicas de Preparação de Amostras

RE014-002 - THERMOCHEMICAL ETCHING IN THE CEO2-Y2O3 SYSTEM

Silva, C.L. da(1); Souza, D.M.P.F.de (1)
(1)UFSCar - DEMa

Characterization of ceramic microstructures usually involves the polishing and etching of the surface that will be investigated by microscopy techniques. Good quality polishing is essential to preserves the samples characteristics, besides of the effective and uniform etching. Ideally, etching must be efficient to reveal individual grains, different phases, grain boundaries and porosity without modifying the inherent microstructure. Chemical etching and thermal etching are probably the most common techniques. In this work it was observed by SEM second phase after thermal etching on the CeO2-Y2O3 polished surface. Therefore, during this analysis it was not possible to detect when it was formed, that means, during the sintering or during the thermal etching. SEM analysis of the chemical etched samples, acid solution of HF/HNO3, followed by thermal etching, showed that the second phase was formed during the sintering. So, combining the both etching techniques, it was possible to have additional information about the microstructure.

ESTUDO DE FILMES FINOS POLIMÉRICOS USANDO CARACTERIZAÇÃO PARAMÉTRICA DE IMAGENS OBTIDAS PELA TÉCNICA DE MICROCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

MARCELO DE ASSUMPÇÃO P. DA SILVA, ROBERTO M. FARIA
Instituto de Física de São Carlos, USP, Caixa Postal 369
13560-970, São Carlos, SP
maps@if.sc.usp.br

1. INTRODUÇÃO

A morfologia dos filmes finos poliméricos está estreitamente relacionada com as suas propriedades e o controle da morfologia deve melhorar as suas propriedades e consequentemente a eficiências dos dispositivos. De forma geral a morfologia das superfícies é estudada usando a comparação de imagens obtidas por meio de diversas técnicas. Essa comparação se faz, via de regra, qualitativamente.

Neste trabalho apresentaremos algumas técnicas capazes de estudar a morfologia das superfícies utilizando parâmetros quantitativos que possibilitem esta comparação de forma mais objetiva.

A técnica de Microscopia de Força Atômica[1] (AFM – Atomic Force Microscopy) tem sido usada na caracterização de filmes finos poliméricos por possibilitar a identificação de rugosidades da ordem de nanometros[2], distinguir fazes poliméricas com diferentes viscoelasticidades[3], medir espessuras de filmes muito finos[4], e detectar morfologias diferenciadas em filmes fabricados por processo muito distintos tais como espalhamento fluido[5], centrifugação[6], auto montagem[7], deposito eletroquimico[8] e filmes de Langmuir-Blodget[2,3].

As imagens de AFM podem ser representadas no domínio da frequência utilizando a Transformada de Fourier[9] (FT - Fourier Transform) da imagem original. Partindo da FT é possível obter um gráfico da Densidade Espectral de Potência[10] em duas dimensões (2D PSD – Power Spectral Density) em função do comprimento de onda. Calculando-se a curva da integral[11] da 2D PSD em função do comprimento de onda obtém-se uma curva cujas características indicam o caracter auto-afim (self-afine) da superfície analisada[12,13]. Se existir uma dependência linear no gráfico da integral da 2D PSD em pelo menos um intervalo de comprimentos de onda, a superfície possui caráter auto-afim naquele intervalo[14]. Assim é possível calcular a dimensão fractal da superfície naquele intervalo[15].

De outra forma, a dimensão fractal também pode ser obtida da curva de rugosidade em função da escala. Do coeficiente angular da porção inclinada da curva, denominado coeficiente de rugosidade (α), é possível calcular a dimensão fractal[16,17]. Fazendo-se uma interpolação linear da porção inclinada e da porção horizontal da curva e calculando-se a interseção entre elas, encontramos o comprimento característico (ξ) da superfície que está relacionado com características laterais da superfície tais como o tamanho dos aglomerados ou grãos.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foram preparadas amostras de filmes de polianilina sobre substratos de vidro hidrofílico, vidro hidrofóbico, mica, silício, ouro, e ITO (Indium Thin Oxide) usando os métodos de espalhamento flúido, centrifugação, auto montagem e eletroquímico. As superfícies das amostras foram analisadas por microscopia de força atômica no modo contato.

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentaremos aqui os resultados e a discussão dos filmes realizados sobre substrato de ITO. Os resultados referentes aos outros substratos e processos bem como as imagens obtidas no experimento de AFM são apresentados em outra referência[19].

Através do espectro de potência e da integral do espectro de potência notamos que o filme depositado por centrifugação não apresenta nenhuma porção linear na curva, assim não existem intervalos de fractalidade nesta amostra, enquanto que os depósitos realizados por espalhamento fluido e eletroquímico possuem um grande intervalo linear, mostrando o caráter auto-afim desta superfície.

Do gráfico da escala em função da rugosidade para as amostras depositadas por espalhamento fluido e eletroquimica extraímos o coeficiente de rugosidade (α) e o comprimento de correlação (ξ) característico destas superfícies, bem como a dimensão

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

TC405-008 - OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRÓLITOS POLIMÉRICOS CONSTITUÍDOS DE POLI(ÓXIDO DE ETILENO), SÍLICA SOL-GEL E PERCLORATO DE LÍTIO

Zoppi, R.A.(1); Baraúna, G.S.(1); Baldi, L.(2); Gonçalves, M.C.(2)
(1)PUC Campinas - ICBQ (2)UNICAMP - IQ

Poli(óxido de etileno) (PEO) é um polímero muito investigado como matriz solvatante de íons. A obtenção de blendas poliméricas e adição de plastificantes são procedimentos que diminuem o grau de cristalinidade do polímero e aumentam a condutividade iônica do eletrólito. Neste trabalho, foram preparados eletrólitos constituídos de PEO, sílica sol-gel e LiClO4. Além de aumentar a fração amorfa, a sílica pode melhorar as propriedades térmicas e mecânicas do material. Foi usado um copolímero de silicona e PEO (SEO) como compatibilizante. As amostras foram preparadas seguindo-se um planejamento quimiométrico, com adição dos reagentes à uma solução de PEO em THF/água. Foram preparados dois conjuntos de amostras. No conjunto A, a quantidade de PEO em relação à de tetraetoxisilano, SEO e LiClO4 variou de 2.6 a 10%, e no conjunto B variou de 35 a 69%. Foram realizadas medidas de condutividade iônica em função da temperatura, termogravimetria, calorimetria diferencial de varredura (DSC) e microscopia de luz (MO). Foram obtidos eletrólitos com condutividade variando de 10-6 até 10-3S/cm a 25ºC. O aspecto físico e a cristalinidade variaram em função da composição da amostra. No conjunto A, foram obtidos filmes transparentes e flexíveis, géis transparentes e pós brancos. No conjunto B, foram obtidos filmes translúcidos. MO e DSC mostraram que todas as amostras do conjunto A são amorfas. Nas amostras do conjunto B foram visualizados esferulitos típicos da fração cristalina do PEO. Todas as amostras do conjunto B apresentaram um pico endotérmico próximo de 70oC devido à fusão da fração cristalina do PEO. Para amostras com concentração de LiClO4 igual a 25%, além deste foi observado um pico endotérmico próximo de 190oC. As amostras dos dois conjuntos foram estáveis até 250oC.

TC405-010 - CHARACTERIZATION OF ELECTROCHEMISTRY DEPOSITED POLYANILINE FILMS BY ATOMIC FORCE MICROSCOPY

Pereira da Silva, M.A.(1); Eiras, C.(1); Kleinke, M.U.(2); Faria, R.M.(1)
(1)USP - IFSC (2)UNICAMP - IFGW

This work exhibit the synthesis of thin polymeric films obtained by the electrochemistry process of deposition and the characterization using atomic force microscopy (AFM), fractal concepts and scaling laws. The synthesys was accomplished in an aqueous solution of HCl using calomelano as reference electrode and platinum in form of helical thread as counter-electrode, and ITO (Indium Tin Oxide) covered glass as work electrode. The polyaniline was synthesized electrochemically in an aqueous solution of HCl 1M and aniline monomer in the initial concentration of 0,1M and 0,5M using cyclic voltametry method in the interval of 0,1 to 0,9V vs SCE. The results of AFM showed the variation of the morphology of the surfaces for 1, 2 and 3 deposition cycles. The curves of roughness versus scale showed that the saturation of the roughness occur at about 1 micron in the samples prepared with 1, 2 and 3 cycles using the solution of 0,1M. The samples prepared with the solution 0,5M presented saturation of the roughness in different values varying among 500 nm (sample of 3 cycles) up to 2 microns (sample of 1 cycle). The curves of the integral of the power spectrum for the inverse of the scale (wave length) showed the existence of a straight portion of about one decade for the samples prepared with 1, 2 and 3 cycles in the solutions 0,1M and 0,5M. This fact allowed to characterize the surface of the samples using fractal concepts. We calculated the fractal dimension of the samples prepared in the solution 0,01M which possess fractal dimension around 2,6 for 1,2 and 3 cycles, while in the samples prepared in solution 0,05M the fractal dimension develops from 2,1 to 2,3.

TC405-011 - ESTABILIDADE DA DOPAGEM DE COMPÓSITOS DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) E POLIANILINA

Vaz, D.O.(1); Mattoso, L.H.C.(1); Travain, S.A.(2); Giacometti, J.A.(2)
(1)(1)Embrapa-CNPDIA (2)(2)Física-USP

O interesse por materiais compósitos aumentou muito nos últimos 10 anos devido ao fato dos mesmos reunirem as propriedades dos materiais que lhes deram origem, formando um novo material. No presente trabalho, obtivemos compósitos que possuem alta transparência (~80%), flexíveis, leves, condutores de eletricidade (0,3 à 2 S/cm, dependendo do dopante), baixo custo, entre outras propriedades. Estes compósitos foram obtidos por imersão de filmes (14 mícrons) de PET (poli(tereftalato de etileno)) no meio reacional da síntese química diluída à temperatura ambiente da polianilina (PANi). Os compósitos eram sintetizados na forma condutora (dopados com HCl 1 M), a seguir, desdopados com NH4OH 0,1 M e redopados com descarga corona negativa, positiva e com HCl 1 M. Foi testada a estabilidade da dopagem destes materiais com alguns solventes orgânicos, tais como: n,n-dimetilacetamida (DMA), n,n-dimetilformamida (DMF), n-metilpirrolidona (NMP), m-cresol e clorofórmio (CHCl3), bem como em diferentes concentrações de soluções de NH4OH (pH= 5 até pH=9). Foi observado que a PANI das amostras dopadas com descarga corona é um pouco mais solúvel nos solventes orgânicos (~30%) do que a dopada com HCl 1M. Todas as amostras independentemente do tipo de dopante, apresentaram o mesmo comportamento em soluções de NH4OH, ou seja, todas foram desdopadas a partir do pH = 6. As amostras dopadas com descarga corona não apresentaram, praticamente, diferenças entre elas quanto ao comportamento químico. Estes materiais foram caracterizados por medidas de condutividade elétrica (Método de Quatro Pontas), Espectroscopia FTIR, Ultravioleta-visível e Microscopia Eletrônica de Varredura. Observou-se que a camada das amostras dopadas com descarga corona tornou-se mais fina e com menor número de grãos do que as dopadas em HCl 1 M, sendo que a camada das amostras dopadas por descarga corona positiva é mais espessa do que a das dopadas por descarga corona negativa, daí o fato da condutividade elétrica das amostras dopadas por descarga corona apresentarem 0,3 S/cm e das dopadas com HCl 1M, 2 S/cm.

TC405-014 - REMOVAL OF Cd+2 FROM AQUEOUS SOLUTIONS ONTO RETICULATED VITREOUS CARBON COATED ELETRODES

Tramontina, J.(1); Machado, G.(2); Azambuja, D.S.(1); Piatinick, C.M.S.(1); Samios, D.(2)
(1)UFRGS - IQ (2)UFRGS - IQ - LINDIM

Environmental contamination by heavy metals is a widespread problem, with sources of pollution arising from industrial activities. These metals are of significant importance as they are non-biodegradable and once released into the environment, they can only be diluted or transformed, not destroyed. The development of simple methods for removing heavy metals such as Cd+2 in aqueous samples is a relevant field of research. It must be emphasized that Cd+2 is one of the most toxic elements for

ANEXO 3

REFERÊNCIAS DO "DIGITAL INSTRUMENTS BIBLIOGRAPHY DIGEST"

Subject: **RE: Roughness analysis - elaboration**
From: Don Chernoff At ASM <asm@indy.net>
Date: 14 Sep 98 21:56:20
[Bibliography] [Digest]

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA [6] CAPÍTULO 4

Russ Gillmeister asked for further information on this topic:
Is an increaased scan size sampling longer order roughness or does it have something to do with an
inherent AFM property?
-- Response:
Yes and Yes.
First, the specimen properties:
It is a general characteristic of surfaces that roughness increases with scan size. For example, several years ago, Yale Strausser presented a paper in which he showed a Silicon wafer which have various types of roughness features. In the 1 um scan size, he saw very small features (both lateral and vertical dimensions were small) and the Ra value was small. Larger scan sizes revealed wider, taller features. I remember that there were hillocks 10-20 um wide and perhaps 20 nm high.
Last week, in my own lab, I scanned a polymer specimen that had very fine irregular ridges (10 nm wide, 2 nm high, 30-50 nm long). It also had many hillocks 500 nm wide, 10-20 nm high. The Ra values as a function of scan size were:

Scan Size	Ra
1 um	1.7 nm
3 um	3.2 nm
10 um	7.8 nm
30 um	18.1 nm
100 um	16.1 nm

Now, the AFM properties:
Many scanners exhibit bow and hysteresis, which cause large scans of flat and/or planar-tilted surfaces to be non-planar. Even after doing a polynomial plane-fit or flatten operation, the image may be systematically non-planar. In order to decide whether the scanner has created an image artifact, you should translate the specimen by about 1/2 the scan size and scan it again. If the image is curved in the same place, then the scanner is involved. If the curved feature moved the same distance as the sample, then it is a real feature on the surface.
Caution: Do not assume that a Silicon wafer or other polished object is perfectly flat. Many wafers are locally smooth (on small scale) and wavy on a larger scale (as Yale found in his study).
Assuming that you have a satisfactorily flat specimen, then one can measure the effect of uncorrected scanner distortion. In my experience, this effect scales approximately as the square of the scan size. For one scanner that I evaluated some years ago, this effect led to an Ra value of about 1 nm at a 100 um scan size.

Summary/reminder:
Therefore, when comparing different samples, it is important to compare roughness parameters measured at the same scan size. Alternatively or in addition, use the Power Spectral Density and compare roughness power at the same spatial frequency.

regards,

Don Chernoff

Advanced Surface Microscopy, Inc.
6009 KNYGHTON RD.
E-Mail: asm@indy.net
Voice: 317-251-1364

INDIANAPOLIS IN 46220 Toll free: 800-374-8557 (in USA)
web: http://www.a1.com/asm Fax: 317-254-8690
(note: "a1"= letter "a", numeral "1")

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA [6] CAPÍTULO 4

Subject: **Re: What is roughness?**
From: Phil Williams <Phil.Williams@nottingham.ac.uk>
Date: 22 Oct 1997 12:47:22
[Bibliography] [Digest]

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA [7] CAPÍTULO 4

At 12:33 pm +0200 22/10/97, Marco Salerno wrote:
>*Now, none of these definitions corresponds to my intuitive*
>*notion of roughness:*

Marco has re-discovered an interesting point about AFM measurements and the numbers which we use to describe the data.

Mathematically, roughness is (usually) described as the Rq value, or the standard deviation of the height of the sample surface. Thus, this measure of roughness has no spatial information. What people usually think about when they discuss 'roughness' is texture. Texture is the variation of roughness over the sample and changes with the length-scale over which the measurement is made.

An excellent paper that discusses roughness, texture, and fractal dimension (which combines the two), is from Dawn Bonnell (Quantification of topgraphic structure by scanning probe microscopy, J. D. Kiely and D. A. Bonnell, J. Vac. Sci. Technol., B15, 1483).

One may care to think about the fact the SPM usually doesn't measure the roughness of the sample only the roughness of the tip! Contact me (outside of this mailing list) to discuss these ideas in more detail.

Phil

~--
Phil Williams tel: 44 (0)115 9515025
Lecturer in Biophysical Chemistry fax: 44 (0)115 9515110
Laboratory of Biophysics and Surface Analysis
School of Pharmaceutical Sciences
The University of Nottingham, Nottingham NG7 2RD.

Phil.Williams@nottingham.ac.uk http://pharm6.pharm.nottingham.ac.uk/
~--

Subject: **Roughness**
From: SERGEI V KALININ <sergei2@seas.upenn.edu>
Date: 22 May 2000 10:15:36
[Bibliography] [Digest]

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA [16] CAPÍTULO 4

One of the problems with roughness determination is that it is scale dependent, I.e. roughness determined for a small area is generally smaller than roughness determined for large area. For ideal fractal surfaces this dependence does not saturate, I.e. the large the scan, the bigger the roughness. For non-fractal surfaces it does saturate. Particularly, if the surface topography is comprized of a mounds with some characteristic size and the surface is flat on average, scale dependence of roughness saturates above this feature size. Practically it means that for the AFM image roughness estimate is valid only if the feature size is well below image size, otherwise roughness is essentially meaningless. One of the ways to quantofy such "difficult" images is to calculate scale dependent roughness and to look at it's behavior on large lengthscales. If it saturates, the saturation value can be referred as true surface roughness. Acquisition artifacts can also be taken into account, say, for the tilted images roughness will increase linearly with scale.

Strictly speaking, variational roughness can be direcly related to the structure factor of the surface or height-height correlation function by means of a simple integral transformation, so it does not contain any new information compared to these two descriptions.

I would also assume that for the isotropic surface one can reconstruct the total roughness or variational roughness spectra from a set of a line scans, which are less influenced by imaging artifacts. For example, it is likely that the two are proportional with some coefficient, however, I don't have any references to this.

Sergei

Subject: **Re: Image Distortion...**
From: Rob Brigham <brob@cea.com>
Date: 20 Jul 95 11:02:55
[Bibliography] [Digest]

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA [30] CAPÍTULO 4

There is no doubt that the Flatten-Auto and Plane Fit-Auto commands can be powerful tools for removing unwanted spatial noise from AFM images. At the same time they can also remove potentially valuable information from the image. From my experience manipulating Fast Fourier Transforms (FFTs) of images I can decide if what I take out is valuable or not.

I have spent a fair amount of time analyzing polished silicon surfaces with our NanoScope III. These surfaces have low relief and are spatially isotropic. The theoretical FFT of such a surface would show a "fuzz ball" in the center (the center of the FFT encompasses the lowest spatial frequencies comprising the image). The strength of the spatial frequencies drops off away from the center, which is an expression of the fact that, among other things, the highest spatial frequencies are not rendered by the tip (at least not in a 1 micron image). The FFT of a real AFM image typically shows, in addition to the central "fuzz ball", 1) vertical streaks and hot spots resulting from acoustic contamination at specific frequencies (in my case:42 Hz, 27Hz, and 0.7Hz caused by resonance of this building variously driven by the air conditioner on the roof, trucks on the access road, wind, etc.), 2) high frequency electronic noise that is most evident in portions of the FFT outside the "fuzz ball", and 3) image warping caused at least in part by some non-linear components in the piezotube response. The latter show up in an FFT of the raw image as a few hot pixels in the center.

The Flatten-Auto command does an excellent job of removing image warp. The 3rd order flatten is the most powerful but does the most damage to the image. The extent of the damage can be seen in the FFT of the flattened image: the central pixel column is blank, and the amplitude of the adjacent columns is substantially reduced. (An instructive experiment is to compare FFTs of the same raw image after 0-, 1-, 2-, and 3-order flattening). Removal of just a few columns of spatial information causes only a minor loss of image integrity at high frequencies; these columns represent only a small fraction of the high frequency area in the FFT. On the other hand, low frequencies are heavily affected; the lowest frequencies occupy only the center-most pixels of the FFT, and these are strongly attenuated by the Flatten-Auto command.

In many images it is in just these central vertical columns in the FFT where the highest noise contamination lies, so on balance, this kind of aggressive noise removal procedure can be warranted. Put another way, the instrumental configuration has its highest spatial noise at the lowest frequencies: in order to pull useful information from images of very smooth surfaces it may be necessary to throw out all of the low frequency components of an image since the signal-to-noise ratio at the low frequencies is too small. This limitation must be noted if PSD and/or roughness analyses are performed on the processed image, since by removing the longest wavelengths, the spatial bandpass over which the roughness measurement is made becomes restricted.

I have probably rambled on enough. Suffice to say I have found that inspection of FFTs is a useful way to gauge the effect that flattening and other processes have on an image. Also, placement of appropriate pass bands and stop bands on FFTs is a powerful technique for removing noise while minimizing damage to the image.

Rob Brigham

Subject: **RE: flattening when calculating roughness**
From: Jan F Jorgensen <jfj@imagemet.com>
Date: 20 May 2000 12:06:32
[Bibliography] [Digest]

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA [31] CAPÍTULO 4

Hi,
There is no standard yet for preprocessing image data when calculating roughness. When talking 1D profiles in the micrometer and millimeters there are described methods for extracting Form, Waviness and Roughness but they are not applicable for SPM images.
The art is to distinguish the surface roughness from the systematic scanner bow, time domain drift in the Z-direction, noise, the influence from sporadic tip contamination and the slope of the sample. Depending on how the characteristics of the artifacts overlap the true surface roughness it is possible to eliminate them by a number of techniques: Flattening (line by line), Plane Correction (LMS fit to the global Image), Histogram Elevation (each scan line is elevated so that their histograms correlates best), Filtering in the Fourier or spatial domain.
All of the methods will produce lower roughness (RMS) values.
Flattening is a good way to remove the various artifacts and often provide a nice looking image. It is especially good for removal or 1/f noise most apparent in the slow scanning direction or sporadic contamination of the tip (often seen as horizontal stripes or lines). The problem is that it also removes the real surface corrugation in this direction; in the Fourier image you will see that all components on the y-axis are set to zero.
Unless the 1/f noise is big problem I would say that Flattening should not be used, instead a global plane corrections should be applied and our experience is that at 3rd order correction is a good way to compensate for the scanner characteristics. In combination with Histogram Elevation it might also be possible to lower the influence from 1/f noise and sporadic contamination of the tip.
Note, also that also the scanning range will influence the measured roughness because the fractal nature of most surfaces.

My advice would therefore be to make some experiences with different preprocessing techniques and observe how it affects the image and its Fourier transform and also monitor the height distribution histogram, vertical and horizontal profiles and the average x, y profiles. The choice will then be a setup that is a good compromise between the desire to remove all artifacts and to preserve the real surface data. Then use this setup for future measurements so that the results can be compared directly. The important thing is that the measurement conditions are reported along with the roughness results.

Another aspect is the sharpness of the tip, if it is too blond it is not possible to probe the deep valleys or sharp edges. Knowledge about the tip shape is therefore essential for evaluation of the measured roughness!

You can use the Scanning Probe Image Processor, SPIP for evaluating the different preprocessing methods and measure a large number of roughness parameters including fractal dimensions. The new version 1.8 can even characterize your tip and create a Certainty Map indicating positions where the tip Apex cannot probe the surface. It will report the percentage of the image area, which can be probed by the tip apex and therefore considered as "trusted" area. When having pre-knowledge of the tip shape and measuring on a surface structure containing sharper features than the tip it is even possible to compensate partly for the tip shape by "Tip Deconvolution".

A free trial version of The Scanning Probe Image Processor, SPIP(tm) can be downloaded at:
http://www.imagemet.com

Best regards,

Jan F. Jorgensen
Image Metrology
http://www.imagemet.com
jfj@imagemet.com

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA [31] CAPÍTULO 4

-----Original Message-----
From: owner-spm@di.com [owner-spm@di.com]On Behalf Of Stephen McCartney
Sent: 18. maj 2000 21:59
To: spm@di.com
Subject: flattening when calculating roughness

I am imaging a polymer sample with a random spherilitic type morphology where the bundles are around 100-300nm in height. We want to compare various sample roughness using the roughness routine. I have noticed than depending on whether I use 1st order, 2nd order or 3rd order flatenning I get different results in my roughness measurements. Is there a prefered or standard way to flatten samples when calculating roughness? Thanks in advance for your help.

Stephen McCartney
Research Associate
2108 Hahn Hall
Materials Institute
Virginia Tech
Blacksburg, VA 24061-0344
USA

TEL: 540-231-9765
FAX: 540-231-8517