

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN**

MURIEL DE PAULI

**ESTUDO DE MULTICAMADAS AUTO-ORGANIZADAS DE ÁCIDOS
FOSFÔNICOS POR DIFRAÇÃO DISPERSIVA EM ENERGIA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Angelo Malachias de Souza
Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Granado

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pela aluna Muriel de Pauli e orientada pelo Prof. Dr. Angelo Malachias de Souza.



CAMPINAS, 2012.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP

P283e Pauli, Muriel de, 1988-
Estudos de multicamadas auto-organizadas de ácidos
fosfônicos por difração dispersiva em energia / Muriel de
Pauli. -- Campinas, SP : [s.n.], 2012.

Orientadores: Angelo Malachias de Souza, Eduardo
Granado Monteiro da Silva.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Difração dispersiva de energia. 2. Moléculas orgânicas
auto-organizadas. 3. Radiação sincrotrônica. I. Souza,
Angelo Malachias de. II. Silva, Eduardo Granado Monteiro,
1974- III. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Física "Gleb Wataghin". IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Study of self-assembled multilayers of phosphonic acids by energy
dispersive diffraction

Palavras-chave em inglês:

Energy dispersive diffraction

Self-assembled organic molecules

Synchrotron radiation

Títuloção: Mestre em Física

Banca Examinadora:

Angelo Malachias de Souza [Orientador]

Harry Westfahl Junior

Iris Concepción Linares de Torriani

Data da Defesa: 16-02-2012

Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **MURIEL DE PAULI – R.A. 100758** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 16 / 02 / 2012.

COMISSÃO JULGADORA:

Angelo Malachias de Souza

Prof. Dr. Angelo Malachias de Souza
Orientador da Candidata - DF/UFMG

Harry Westfahl Junior

Prof. Dr. Harry Westfahl Junior – ABTLuz

Iris Concepción Linares de Torriani

Profa. Dra. Iris Concepción Linares de Torriani
DFMC/IFGW/UNICAMP

**Dedico este trabalho a minha amada
sobrinha Gabrielli de Pauli que estará
sempre presente em nossos corações.**

Agradecimentos

Agradeço a todos que participaram comigo das dificuldades e alegrias durante a realização deste trabalho. Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais José e Salete pelo apoio durante todos esses anos e pelo incentivo em minha busca profissional, cada vez mais longe de casa. Aos meus irmãos Cyndi e William pelas conversas via internet. Ao meu namorado Marcos pelo imenso apoio e paciência durante esses dois anos distante, você mais do que ninguém sabe como essa conquista é importante para mim.

Ao meu orientador Dr. Angelo Malachias pela ajuda incondicional em todos os momentos da realização deste trabalho. Gostaria de agradecer não somente ao auxílio prestado nesse trabalho, mas a todo conhecimento que tenho certeza que será de grande valia em minha carreira profissional.

Aos meus co-orientadores: do LNLS, Dr. Carlos Pérez, por ter tornado possível a montagem de difração dispersiva de raios-x utilizada na linha XRF e pelo interesse constante no trabalho; e da Unicamp, Prof. Dr. Eduardo Granado, pela disponibilidade em me auxiliar em questões institucionais. Prof. Bernardo Neves e Mariana Prado, pelas discussões científicas, principalmente acerca de processos de preparação de amostras.

Aos colegas do Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS): Rafael Marcondes, Antônio, Luciane, Pablo muito obrigado pela companhia e ajuda de vocês. Aos pesquisadores, técnicos e funcionários do LNLS que sempre estiveram dispostos a me auxiliar nas etapas deste trabalho. Gostaria de agradecer principalmente aqueles que estiveram mais próximo no cotidiano das medidas nas linhas de difração de raios-x – Douglas, Henrique, Beatriz e Adalberto (que me auxiliaram no uso das linhas XRD1 e XRD2), na linha de fluorescência – Diogo (XRF), o pessoal da linha de espalhamento – Harry, Mateus, Leide, Rodrigo, Thiago e Jean (SAXS1) e Márcio Paduan (SOL). Além disso, gostaria de agradecer a equipe do laboratório de Microfabricação – Maria Helena e Ângelo Gobbi (LMF), Microscopia de Força Atômica – Vinícius e Lucas (MTA) e do laboratório de Apoio aos Usuários – Simone.

Agradeço a Fundação de Apoio a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao LNLS pelo auxílio financeiro.

Resumo

Esta dissertação trata do estudo estrutural e termodinâmico de sistemas orgânicos auto-organizados utilizando diferentes técnicas de espalhamento de raios-x. Multicamadas auto-organizadas de dois tipos de moléculas de ácidos fosfônicos foram analisadas: para o OPA [Ácido octadecilfosfônico – $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_{17}\text{PO}(\text{OH})_2$] e para o OcPA [Ácido octilfosfônico – $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_7\text{PO}(\text{OH})_2$]. Utilizando a fonte do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) realizamos um conjunto de experimentos para investigar a organização lamelar e planar destas moléculas em função da temperatura. Medidas de difração convencional permitiram introduzir modelos de empilhamento capazes de identificar a coexistência de diferentes configurações de ordenamento e modificações nas mesmas em função da temperatura. Uma vez estabelecidos estes modelos fizemos uso da técnica de difração de raios-x dispersiva em energia, ainda pouco utilizada no Brasil, para obter informações detalhadas sobre o volume relativo de material ordenado com cada uma das configurações encontradas, identificando aquelas que são termicamente mais estáveis. O padrão de organização das moléculas no plano foi também investigado realizando-se medidas em geometria de transmissão de raios-x. Reunindo as informações descritas acima construímos um diagrama de fase ilustrando o ordenamento lamelar e planar das moléculas em função da temperatura. Além disso, fizemos um estudo do comportamento crítico das configurações de ordenamento nas vizinhanças da transição ordem-desordem para cada tipo de molécula e acerca da organização de curto e longo alcance das moléculas nas multicamadas. Os resultados preliminares são apresentados no fim deste trabalho.

Palavras-chave: Difração de raios-x, transição de fase, ácidos fosfônicos

Abstract

This thesis comprises structural and thermodynamic studies on self-assembled organic systems using synchrotron x-ray scattering techniques. Multilayers obtained from self-organization of phosphonic acid molecules were analyzed for two different compounds: the octadecylphosphonic acid [OPA – $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_{17}\text{PO}(\text{OH})_2$] and the octylphosphonic acid [OcPA – $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_7\text{PO}(\text{OH})_2$]. Using the source of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS) we have performed an ensemble of experiments to investigate their lamellar and in-plane order of these molecules and their behavior. Conventional angle-resolved X-ray diffraction measurements were analyzed using kinematical models and allowed to verify the coexistence of distinct lamellar configurations as well as to track changes as the temperature rises. Once structural parameters were determined from the established models, detailed information about the relative volume of each lamellar configuration was retrieved using energy-dispersive X-ray diffraction, a technique still poorly explored in Brazil. This allowed identifying the most stable configurations at high temperatures. The in-plane order of molecules was also studied using x-ray transmission geometry via a wide-angle x-ray scattering setup. Gathering the above mentioned information we have built phase diagrams depicting the lamellar and planar packing of OPA and OcPA molecules as a function of temperature. Finally, we have performed a study of the critical behavior of the ordered configurations in the vicinity of order-disorder transition temperatures for each molecule. The preliminary results explained in the final chapter of this work shed light into the short- and long-range order behavior of the two systems.

Keywords: X-ray diffraction, phase transition, phosphonic acids.

Sumário

Resumo

Abstract

Capítulo 1 – Introdução a sistemas orgânicos auto-organizados	1
1.1 – Sistemas auto-organizados na natureza	1
1.2 – Sistemas auto-organizados de interesse tecnológico	3
1.3 – Ácidos fosfônicos e suas características	4
1.4 – Breve revisão da organização de camadas de ácidos fosfônicos em 7 superfícies planas	
Capítulo 2 – Técnicas experimentais	11
2.1 – Microscopia de Força Atômica	11
2.2 – Difração de raios-X com feixe monocromático (DRX)	14
2.3 – Difração dispersiva em energia (DDX)	18
2.4 – Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) e alto ângulo (WAXS)	28
Capítulo 3 – Evolução térmica do ordenamento lamelar e planar em ácidos fosfônicos	31
3.1 – Difração monocromática em função da temperatura	31
3.2 – Corroboração da técnica de DDX	37
3.3 – Difração dispersiva e evolução térmica	45
3.4 – Ordenamento planar	52
3.5 – Diagrama de fase	56
Capítulo 4 – Comportamento crítico e ordem de longo/curto alcance	60
4.1 – Comportamento crítico	60
4.2 – Ordenamento curto/longo alcance	64

Capítulo 5 – Conclusão	78
Referências	82
Apêndice A – Publicações que não estão relacionados com a dissertação	87

Lista de Figuras

1.1	Exemplo de moléculas orgânicas auto-ordenadas na natureza. A membrana celular é formada por bicamadas de fosfolipídios. Fonte: Enciclopédia Britânica, 2007.	2
1.2	Principais métodos de deposição utilizados para moléculas orgânicas em solução. (a) <i>Dip coating</i> , (b) <i>Spread coating</i> e (c) <i>Spin coating</i> .	3
1.3	Exemplos da estrutura de dois dispositivos eletrônicos que utilizam moléculas orgânicas – diodo orgânico emissor de luz e transistor orgânico, respectivamente.	4
1.4	Representação da estrutura e dos elementos químicos que compõem as moléculas de OPA e OcPA, respectivamente. A molécula de OPA possui 25Å, enquanto que a molécula de OcPA possui 13Å de comprimento.	5
1.5	Moléculas orgânicas anfífilas em solução formando aglomerados conhecidos como vesículas. A cabeça hidrofílica é representada pela cor vermelha e a cauda hidrofóbica em azul.	6
1.6	Formas possíveis de ordenamento das moléculas de OPA e OcPA. Em (a) monocamada e em (b) bicamada de moléculas orgânicas. O padrão de ordenamento é definido por fatores externos.	6
1.7	Bicamadas inclinadas de OPA formando um ângulo de 47° com relação a normal.	8
1.8	Em (a) caso onde não ocorre o inter-travamento dos grupos metis que compõem as caudas das moléculas apesar dessas estarem inclinadas e em (b) o ângulo de inclinação do ordenamento das moléculas favorece o inter-travamento. Fonte: Barrena, 1999	9
2.1	(a) Componentes responsáveis pelo funcionamento da técnica de AFM. (b) Esquema ilustrando a aquisição e conversão do sinal de topografia. Fonte: [Fontes06]	11
2.2	Imagens de AFM de multicamadas de (a) OPA e (b) OcPA em temperatura ambiente. (c) Perfil da periodicidade superficial para OPA mostrando a presença de bicamadas ordenadas perpendicularmente ao substrato. Em (d) bicamadas de OcPA ordenadas formando um ângulo de 34° em relação a normal.	13
2.3	Representação esquemática do setup ótico das linhas de luz XRD1 e XRD2 utilizadas nas medidas de difração monocromática.	15
2.4	(a) Representação esquemática da refletividade de raios-x em um filme depositado sobre substrato. (b) Padrão de refletividade de raios-x para um filme de camada simples de HfO ₂ . (c) Representação de uma amostra de multicamadas de Al ₂ O ₃ /HfO ₂ (repetição de bicamadas). (d) Padrão de refletividade para a amostra da figura (c) com 8 bicamadas.	16
2.5	Medida de difração monocromática em amostra com multicamadas de (a) OPA e em (b) OcPA. Diferentes periodicidades de ordenamento são observadas.	17
2.6	Esquema ilustrando a difração de fótons com diferentes energias. Os picos de difração são observados para as energias que satisfazem a lei de Bragg.	19
2.7	(a) Representação do setup experimental utilizado nas medidas de difração dispersiva em energia. (b) Imagem do setup instalado na linha XRF do LNLS.	20
2.8	Representação do espectro de energia do feixe branco disponível no LNLS. O espectro final é dado pelo produto entre o espectro dos dipolos e a absorção do ar.	20
2.9	Medida de DDX em amostra de referência composta de 40 bicamadas de Si/Mo. Na figura é possível observar a relação entre a energia e a componente vertical do vetor transferência de momento q_z .	22
2.10	Comparação das medidas de difração monocromática e difração dispersiva em energia. Os picos de difração são mais alargados na difração dispersiva evidenciando dados com menor resolução.	23
2.11	Dependência da eficiência do detector na aquisição dos dados em função da energia. Na faixa de energia destacada em vermelho a eficiência mantém-se acima de 0,9.	24
2.12	Comparação para diferentes tempos de aquisição de dados em uma amostra composta de multicamadas de OPA a temperatura ambiente.	25
2.13	Desvantagens da técnica de DDX. Em (a) a representação de uma medida ilustrando a presença	26

	de pile-ups. Fonte: [Pietsch04]. Na figura (b) vemos a dependência da atenuação com relação à energia.	
2.14	Relação entre a geometria e a região mapeada em q_z . Uma maior janela de espaço recíproco é mapeada em q_z para maiores valores da condição $\theta-2\theta$.	27
2.15	Medidas de DDX para multicamadas dos dois ácidos a temperatura ambiente. Em (a) OPA, condição $2,5^\circ/5^\circ$ e em (b) OcPA, condição $3,5^\circ/7^\circ$.	27
2.16	Imagens de AFM em (a) amostra de multicamadas de OPA com empacotamento cúbico no plano e em (b) amostra de monocamada de OPA com empacotamento hexagonal. Fonte: [Neves01].	28
2.17	Esquema do setup experimental utilizado na realização das medidas de SAXS/WAXS. Após o feixe incidir sobre a amostra, os raios transmitidos são coletados simultaneamente por dois detectores posicionados para baixo (SAXS) e alto (WAXS) ângulo.	29
3.1	Fator de forma para duas configurações diferentes de ordenamento das bicamadas de OPA. Na curva contínua em vermelho a periodicidade de 50Å (bicamada vertical) e na curva pontilhada em azul a configuração de 34Å (bicamadas inclinadas).	33
3.2	Fator de estrutura para bicamada de OPA. A linha contínua ilustra o fator de estrutura da bicamada ordenada verticalmente (50Å) enquanto a linha pontilhada representa o fator de estrutura da bicamada inclinada (34Å).	34
3.3	Distribuição da densidade eletrônica para uma molécula de OPA. A densidade utilizada nas simulações do fator de estrutura é uma densidade relativa representada pela soma dos números atômicos de grupos de átomos	35
3.4	Ajuste teórico dos dados experimentais para uma amostra de bicamadas de (a) OPA e (b) OcPA a temperatura ambiente. O ajuste é baseado no modelo cinemático e os parâmetros obtidos são apresentados na tabela I.	36
3.5	Desenho ilustrando o forno utilizado nas medidas de difração convencional. O forno é capaz de atingir temperaturas de até 300°C com precisão de $0,1^\circ\text{C}$.	37
3.6	Medidas de difração monocromática para selecionadas temperaturas. Modificações nos picos de difração apontam para as variações no ordenamento das bicamadas de OPA em função da temperatura.	38
3.7	Medidas de difração dispersiva em energia em multicamadas de OPA evidenciando as modificações no ordenamento em função da temperatura.	40
3.8	Área normalizada do pico posicionado em $q_z = 0,250\text{Å}^{-1}$ em função do tempo de exposição necessário para as medidas de uma amostra a temperatura ambiente. No <i>inset</i> é visto a curva completa para um período de tempo superior ao da realização das medidas juntamente com o ajuste polinomial realizado.	41
3.9	Correção da degradação nos dados de área integrada para o pico $q_z = 0,250\text{Å}^{-1}$ para a rampa de temperaturas utilizada durante as medidas, em função do tempo de exposição. Os símbolos abertos representam os dados brutos de área integrada enquanto os símbolos sólidos correspondem aos dados corrigidos pela degradação.	43
3.10	Comparação entre os dados de DRX e DDX. Em (a) o pico posicionado em $q_z=0,250\text{Å}^{-1}$ – configuração de 50Å . Em (b) para o pico posicionado em $q_z=0,180\text{Å}^{-1}$ – configuração de 34Å .	44
3.11	Medidas de EDX para amostra de multicamadas de OPA em função da temperatura. Os picos de difração correspondendo às periodicidades de ordenamento encontradas são identificados por símbolos. $\circ=d1=50\text{Å}$, $\square=d2=42\text{Å}$, $\Delta=d3=34\text{Å}$.	46
3.12	(a) Área integrada em função do tempo de exposição para o pico posicionado em $q_z=0,250\text{Å}^{-1}$. (b) Área integrada corrigida pelas medidas de degradação para o mesmo pico, no <i>inset</i> é visto a correção para a parte final da curva.	47
3.13	Fração de volume ordenado de cada configuração para a amostra de multicamadas de OPA, em (a) configuração vertical, (b) configuração inclinada por um ângulo de 34° , (c) inclinada pelo ângulo de 47° . Os detalhes das temperaturas de ordem-desordem são destacados para cada uma das configurações.	48
3.14	Medidas de DDX para amostra de multicamadas de OcPA em função da temperatura. Em	50

	temperatura ambiente é observado a coexistência de três diferentes periodicidades, os picos de difração referentes a cada periodicidade são identificados pelos símbolos.	
3.15	Área integrada em função da temperatura. Em (a) para o pico posicionado em $q_z=0,485\text{Å}^{-1}$ – periodicidade d1. Em (b) a curva para o pico $q_z=0,506\text{Å}^{-1}$ – periodicidade d2 – e em (c) a evolução da área para o pico em $q_z=0,586\text{Å}^{-1}$ – periodicidade d3.	51
3.16	Medidas de WAXS para uma amostra de multicamadas de OPA. Medida indicando empacotamento planar hexagonal e cúbico para as temperaturas de 45°C (curva superior) e 94°C (curva inferior), respectivamente.	53
3.17	Evolução dos picos de espalhamento para uma amostra de multicamadas de OPA. Para temperaturas baixas o pico posicionado em $q_{//}=1,33\text{Å}^{-1}$ é mais intenso, com o aumento da temperatura o pico em $q_{//}=1,40\text{Å}^{-1}$ torna-se mais significativo.	54
3.18	Área integrada em função da temperatura para amostra de multicamadas de OPA. O empacotamento hexagonal no plano é predominante a baixas temperaturas. Em 83°C ocorre a transição do empacotamento hexagonal para cúbico. Em temperaturas altas tem-se a predominância do empacotamento cúbico.	55
3.19	Diagrama de fase para as moléculas de OPA ilustrando a evolução das configurações de ordenamento em função da temperatura.	57
3.20	Diagrama de fase para as moléculas de OcPA. A fração ordenada das configurações de ordenamento presente na amostra varia conforme a temperatura aumenta.	58
4.1	Análise do expoente crítico da transição ordem-desordem para as configurações de ordenamento das amostras de multicamadas de OPA. Em (a) para a configuração d1=50Å, (b) d2=42Å e em (c) para a configuração d3=34Å.	62
4.2	Expoentes críticos da transição ordem-desordem para as configurações de ordenamento das multicamadas de OcPA. Em (a) o ajuste próximo a temperatura de transição ordem-desordem e o expoente crítico obtido da configuração d1. Em (b) e (c) o ajuste aos dados experimentais e os expoentes críticos obtidos para as configurações d2 e d3, respectivamente.	63
4.3	Esquema ilustrando a direção das varreduras em θ utilizadas neste trabalho. A linha pontilhada em vermelho ilustra o mapeamento transversal (varredura θ) enquanto que a linha em azul ilustra a direção de uma varredura em $q_{//}$ para q_z fixo que queremos aproximar pela medida de refletividade difusa descrita anteriormente.	66
4.4	(a) Melhor ajuste realizado para varreduras em $q_{//}$ no pico posicionado em $q_z=0,589\text{Å}^{-1}$ de uma amostra de multicamadas de OcPA. (b) Comparação entre diferentes valores de decaimento de correlação. (c) Diferença das curvas simuladas com comprimentos de correlação lateral distintos. (d) Ajustes com valores de rugosidade média diferente.	68
4.5	Ajuste dos dados de $q_{//}$ para os picos representando as três configurações de ordenamento observadas nas amostras de multicamadas de OPA a temperatura ambiente. Em (a) o ajuste para $q_z=0,367\text{Å}^{-1}$, (b) para o pico $q_z=0,406\text{Å}^{-1}$ e em (c) para o pico em $q_z=0,918\text{Å}^{-1}$.	69
4.6	Ajuste dos dados de refletividade difusa para picos representando as três diferentes configurações observadas nas amostras de multicamadas de OcPA a temperatura ambiente. Em (a) o ajuste de $q_{//}$ para o pico posicionado em $q_z=0,589\text{Å}^{-1}$, em (b) para o pico $q_z=0,725\text{Å}^{-1}$ e em (c) para $q_z=0,761\text{Å}^{-1}$.	70
4.7	Varreduras selecionadas ao longo de $q_{//}$ em função da temperatura para amostra de multicamadas de OPA para o pico posicionado em $q_z=0,367\text{Å}^{-1}$. Os ajustes são representados pelas linhas sólidas. As curvas foram deslocadas verticalmente para melhor visualização.	71
4.8	Evolução do decaimento de correlação lateral para as três configurações de ordenamento para amostra de OPA. Em (a) para a configuração d3, pico $q_z=0,367\text{Å}^{-1}$, em (b) para a configuração d2, pico $q_z=0,406\text{Å}^{-1}$ e em (c) configuração d1, pico $q_z=0,918\text{Å}^{-1}$.	72
4.9	Comprimento de correlação lateral para diferentes temperaturas obtido pelo ajuste de $q_{//}$ para três picos representando as configurações observadas para multicamadas de OPA. Em (a) configuração d3=34Å, (b) configuração d2=48,9Å e em (c) configuração d1=50Å.	73
4.10	Evolução das curvas de $q_{//}$ em função da temperatura para o pico posicionado em $q_z=0,589\text{Å}^{-1}$. As curvas foram deslocadas verticalmente para melhor visualização.	74

4.11	Evolução do parâmetro de decaimento de correlação em função da temperatura para os domínios laterais das configurações observadas nas multicamadas de OcPA. O comportamento para a configuração d3 é mostrado em (a). Enquanto que a evolução de h para as configurações d1 e d2 são mostrados em (b) e (c), respectivamente.	75
4.12	Evolução do comprimento de correlação lateral em função da temperatura para as três configurações de ordenamento do OcPA. Em (a) configuração d3, em (b) configuração d1 e em (c) configuração d2.	76
5.1	Comparação do ordenamento de moléculas com comprimento da cadeia carbônica diferente. Cadeias mais curtas privilegiam a interação cabeça-cabeça, enquanto que em moléculas compridas a interação entre as cadeias carbônicas é mais significativa. Fonte: Spori, 2007.	79

Capítulo 1

Introdução a sistemas orgânicos auto-organizados

Diversos sistemas encontrados na natureza possuem uma característica comum: são formados por estruturas capazes de se auto-organizar. Bicamadas lipídicas [Schnur93], cristais moleculares, cristais líquidos [Whitesides02], nano-tubos inorgânicos [Liu11] são exemplos de sistemas que apresentam essa característica.

Em definição, sistemas auto-organizados são sistemas que formam estruturas complexas ordenadas devido à associação espontânea entre seus componentes. No caso de moléculas orgânicas, a interação não-covalente entre as moléculas é o fator responsável pela organização em estruturas bem definidas [Whitesides91]. As interações podem ser do tipo ligação de hidrogênio ou interação de Van der Waals, que apesar de serem ligações consideradas relativamente fracas em escala atômica resultam em estruturas mesoscópicas e macroscópicas estáveis.

Essa interessante propriedade apresentada por algumas moléculas orgânicas despertou o interesse por parte dos cientistas na direção de entender os princípios físicos relacionados com tal fenômeno. Nesse sentido, incontáveis trabalhos foram publicados nas últimas décadas com o objetivo de entender o processo de organização e também estudar maneiras de aplicação de moléculas orgânicas auto-organizadas no desenvolvimento de novos materiais e dispositivos.

Com o avanço tecnológico, o estudo de sistemas em escala micro e nanométrica teve grande desenvolvimento. As técnicas de caracterização disponíveis atualmente fornecem grande possibilidade de medidas e análises no intuito de entender quais são os componentes de cada sistema e de que forma estes são estruturados.

1.1 Sistemas auto-organizados na natureza

Moléculas orgânicas auto-organizadas são encontradas na natureza em diversos sistemas, algumas constituindo estruturas sólidas e rígidas e em outros casos formando aglomerados de moléculas em meio aquoso. Essas estruturas podem ser responsáveis pela

formação de estruturas biológicas maiores – como o caso da membrana celular – ou ainda responsáveis pela manutenção e reconstrução dessas estruturas.

São exemplos de sistemas que apresentam auto-organização na natureza: (1) Moléculas fosfolípídicas (classe especial de lipídios) são macromoléculas compostas por um radical fosfato (hidrofilico) e por cadeias de ácido graxo (hidrofóbicas). A membrana plasmática e todas as outras membranas celulares são formadas por bicamadas lipídicas, conforme ilustrado na figura 1.1 [Schnur93]; (2) as fibras da seda, capazes de se ordenar formando estruturas com vários metros de comprimento embora uma única fibra tenha apenas um micrometro [Zhang01]; (3) a dupla hélice do DNA, com estruturas que podem atingir 1,2cm de extensão embora cada nucleotídeo que constitui a organização possui apenas 0,34nm de tamanho [Dunham99]; (4) as fibras de colágeno, que constituem o maior componente da pele de muitos animais; (5) as fibras de queratina, encontradas em lã, cabelos, chifres, teias de aranha [Feughelman02]; (6) os sistemas de proteínas presentes na biomineralização de conchas (7) dentes de mamíferos que são construídos primeiramente devido à auto-organização de proteínas que tem a função de realizar a síntese de cálcio necessária na biomineralização [Martin07].

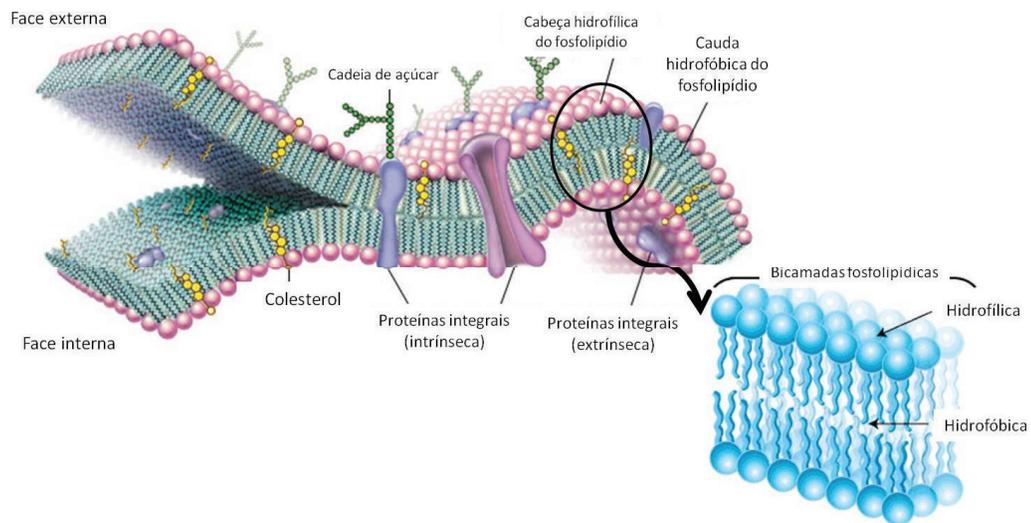


Figura 1.1 - Exemplo de moléculas orgânicas auto-ordenadas na natureza. A membrana celular é formada por bicamadas de fosfolípídios. Fonte: Enciclopédia Britânica, 2007.

Tendo em vista a grande variedade de sistemas orgânicos auto-organizados na natureza, inúmeros estudos têm sido desenvolvidos com o intuito de entender e manipular

moléculas com essas características. Nas próximas seções serão discutidos os principais meios de deposição e algumas aplicações tecnológicas para moléculas orgânicas auto-organizadas, em especial para as moléculas de ácidos fosfônicos estudadas neste trabalho.

1.2 Sistemas auto-organizados de interesse tecnológico

Diversos dispositivos ópticos e eletrônicos utilizando moléculas orgânicas têm sido estudados nos últimos anos [Nie08, Klauk10, Chueh09, Tokudome11]. A capacidade de auto-organização possibilita a fabricação de estruturas com ordem de longo alcance, poucas falhas estruturais, bom recobrimento e controle de espessura.

Várias técnicas de deposição foram desenvolvidas tendo em mente a otimização do processo de deposição e a qualidade das estruturas formadas. As técnicas de deposição mais utilizadas e mais simples para moléculas orgânicas auto-organizadas são realizadas através da diluição das moléculas em algum solvente (vários tipos de solvente podem ser utilizados como água, etanol, propanol). Três das principais técnicas de deposição utilizam soluções: (a) *Dip coating* que consiste na imersão do substrato na solução contendo as moléculas orgânicas que se deseja depositar, como representado na figura 1.2(a); (b) *Spread coating* que é o gotejamento da solução contendo as moléculas sobre o substrato, figura 1.2(b), e; (c) *Spin coating* onde após o gotejamento da solução sobre a superfície, o substrato é rotacionado com velocidade angular constante permitindo a homogeneização da solução sobre a superfície, figura 1.2(c).

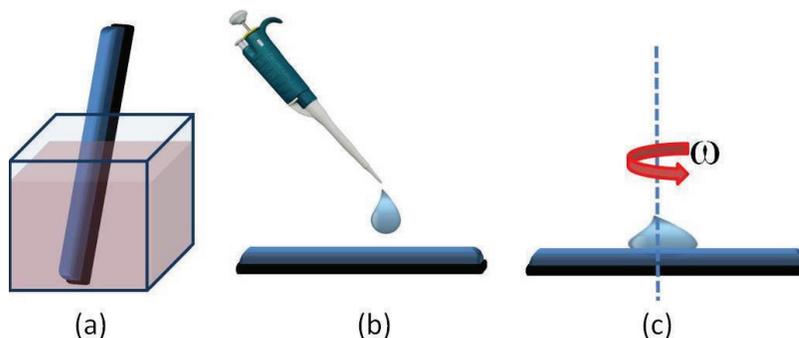


Figura 1.2 - Principais métodos de deposição utilizados para moléculas orgânicas em solução. (a) *Dip coating*; (b) *Spread coating* e (c) *Spin coating*.

Além disso, a superfície do substrato pode ser modificada ou funcionalizada para garantir a ligação das moléculas com o mesmo, dependendo do recobrimento que se queira obter [Chitre05, Sinapi08]. Esse processo pode ser realizado utilizando produtos químicos – como ácidos – ou ainda por processos físicos – como bombardeamento iônico.

Como exemplo de dispositivos ópticos e eletrônicos que utilizam moléculas orgânicas pode-se destacar: diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), células fotovoltaicas [Zhou11], transistores orgânicos – onde moléculas orgânicas anfífilas, incluindo ácidos fosfônicos, são utilizadas como camada dielétrica – [Klauk10], sensores biológicos [Matew02], fotoretistores utilizados para produzir padrões em circuitos integrados e ainda filmes poliméricos para isolamento e armazenamento de informação [Swalen87]. Na figura 1.3 são mostrados dois exemplos desses dispositivos que utilizam moléculas orgânicas, diodo orgânico emissor de luz e transistor orgânico.

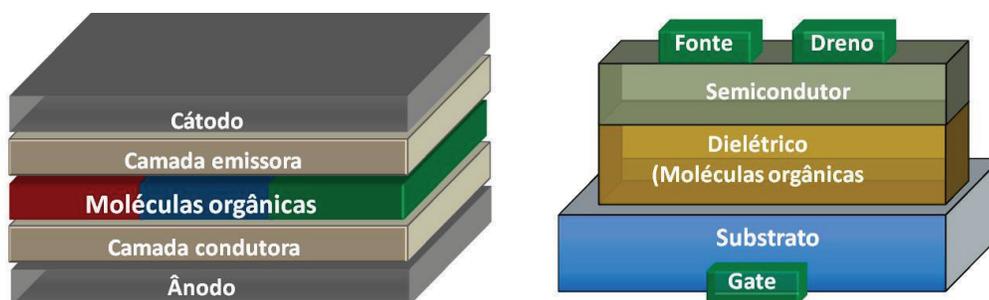


Figura 1.3 – Exemplos da estrutura de dois dispositivos eletrônicos que utilizam moléculas orgânicas – diodo orgânico emissor de luz e transistor orgânico, respectivamente.

1.3 Ácidos fosfônicos e suas características

Os ácidos fosfônicos são moléculas anfífilas, formadas por uma cabeça hidrofílica (radical fosfato) e cauda hidrofóbica (grupo metil). Duas diferentes moléculas foram estudadas nesse trabalho: uma com cadeia carbônica longa - Ácido Octadecilfosfônico (OPA) $[\text{CH}_2(\text{CH}_3)_{17}\text{PO}(\text{OH})_2]$ - e outra com cadeia curta – Ácido Octilfosfônico (OcPA) $[\text{CH}_2(\text{CH}_3)_7\text{PO}(\text{OH})_2]$, conforme pode ser visto na figura 1.4. A diferença entre estas duas moléculas é o comprimento da cadeia carbônica, dessa forma, a molécula de OPA possui 25Å de comprimento enquanto a molécula de OcPA possui 13Å.

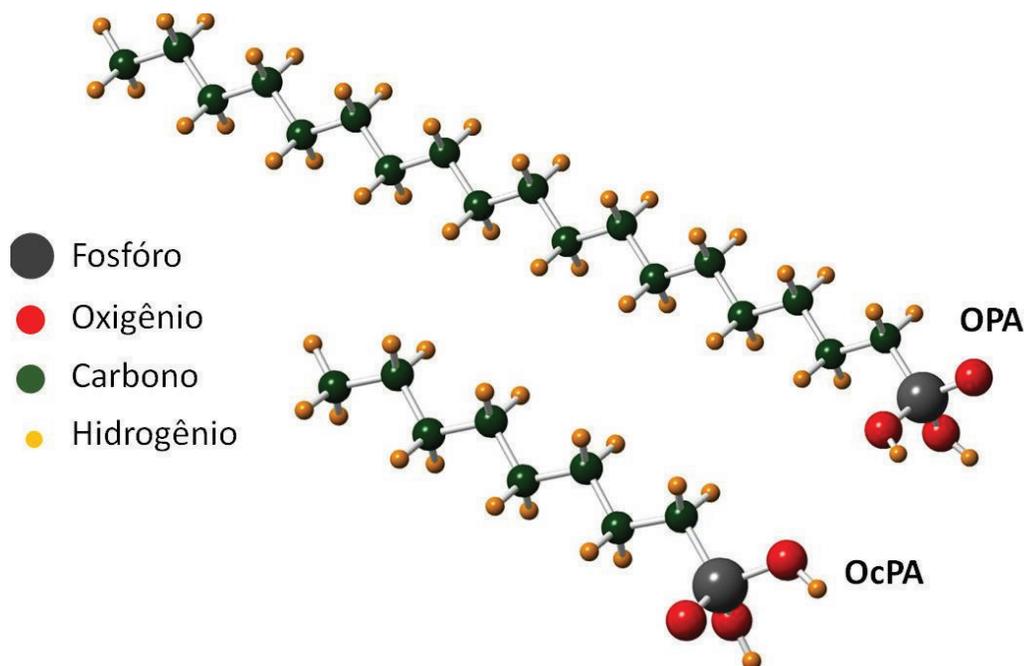


Figura 1.4 – Representação da estrutura e dos elementos químicos que compõem as moléculas de OPA e OcPA, respectivamente. A molécula de OPA possui 25Å, enquanto que a molécula de OcPA possui 13Å de comprimento.

Devido ao seu formato e características químicas, estas moléculas têm a capacidade de se ordenar espacialmente, formando padrões de organização cristalinos tanto verticalmente (ordenamento lamelar) como também no plano (ordenamento planar). Além disso, essas moléculas possuem grande aplicabilidade: como constituinte da fórmula de cola para vidros, revestimento protetor [McIntyre05] ou ainda podem ser aplicadas na fabricação de dispositivos orgânicos e em alguns casos compatibilizando compostos inorgânicos e orgânicos [Klauk10].

Quando as moléculas anfífilas são dissolvidas em um solvente como etanol, elas se organizam em aglomerados conhecidos como vesículas. A formação dessas estruturas ocorre principalmente devido ao caráter anfílico das moléculas, ou seja, as vesículas são formadas para proteger o grupo metil (hidrofóbico) do contato com o solvente polar, a cabeça hidrofílica da molécula fica posicionada na camada externa da estrutura, como esquematizado na figura 1.5. Após a solução ser depositada sobre um substrato sólido e o solvente ser evaporado, as vesículas se rompem e estruturas ordenadas bem definidas podem ser observadas dependendo do substrato utilizado.

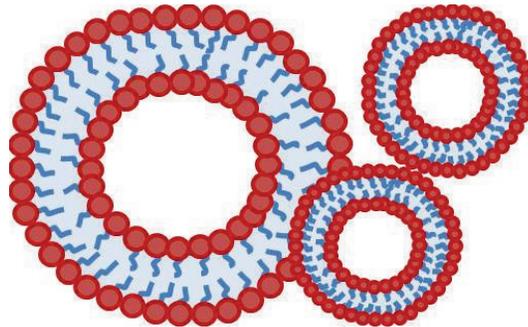


Figura 1.5 - Moléculas orgânicas anfífilas em solução formando aglomerados conhecidos como vesículas. A cabeça hidrofílica é representada pela cor vermelha e a cauda hidrofóbica em azul.

O modo como as moléculas se organizam está relacionado com fatores extrínsecos tais como (a) solvente utilizado: possibilidade do solvente ser polar ou apolar; (b) concentração da solução: existe a possibilidade de usar soluções concentradas ou diluídas; (c) característica do substrato: a superfície do substrato onde a solução é depositada pode ser hidrofóbica ou hidrofílica ou ainda pode passar por algum tratamento de passivação para facilitar a ligação das moléculas com o substrato; (d) tratamento pós-deposição: aquecimento da amostra, lavagem ou corrosão seletiva são exemplos de tratamentos que podem ser realizados após a deposição da solução sobre o substrato.

As moléculas de OPA e OcPA podem se auto-organizar de formas distintas: o padrão de ordenamento lamelar observado pode ser de (1) monocamada – uma única molécula posicionada sobre o substrato [Klauk10] – conforme figura 1.6(a); (2) em monocamadas empilhadas (uma molécula em cima da outra – mantendo a mesma orientação) [Neves01] ou ainda em (3) bicamada ou bicamadas empilhadas (a repetição do ordenamento é de duas moléculas – a orientação apresentada é cabeça-cauda-cauda-cabeça) [Gisele03], figura 1.6(b).

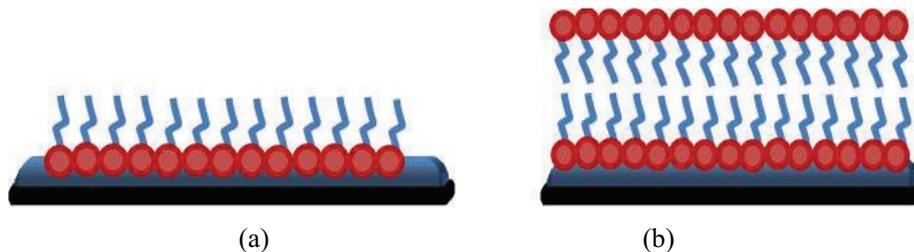


Figura 1.6 - Formas possíveis de ordenamento das moléculas de OPA e OcPA. Em (a) monocamada e em (b) bicamada de moléculas orgânicas. O padrão de ordenamento é definido por fatores extrínsecos.

1.4 Breve revisão da organização de camadas de ácidos fosfônicos em superfícies planas

A possibilidade de ordenamento de ácidos fosfônicos em superfícies planas tem sido intensivamente estudada nos últimos anos. Uma série de trabalhos foram desenvolvidos no sentido de entender os mecanismos responsáveis pelo ordenamento das moléculas orgânicas. Diferentes técnicas de deposição e substratos com características distintas foram investigados. Nessa seção será apresentada uma breve discussão dos trabalhos disponíveis na literatura relacionados à deposição e ordenamento de camadas de ácidos fosfônicos.

A deposição de ácidos fosfônicos sobre substrato de óxido de estanho (ITO – Indium Tin Oxide) é discutido na referência [Losego11]. O método de deposição utilizado foi o *dip coating*, o substrato foi mergulhado na solução contendo as moléculas orgânicas dissolvidas em solução de etanol de 1mM. Após a imersão as amostras foram lavadas com etanol e tetrahidrofurano e secas em um fluxo de nitrogênio. Como resultado do processo de deposição obteve-se a formação de monocamada ordenada lateralmente sobre o substrato.

Nas referências [Dubey2006, Hanson03] é descrita a deposição de moléculas orgânicas sobre substrato de óxido de silício com óxido nativo (SiO₂). Dubey et al. descreve a deposição de moléculas de ácido octadecilfosfônico utilizando o método de deposição *dip coating*. O solvente é evaporado em temperatura ambiente e as amostras são aquecidas em um forno a temperatura de 140°C pelo período de 48 horas. Para obter a formação de monocamadas, após o procedimento de recozimento as amostras são lavadas em uma série de solventes orgânicos para remover qualquer material extra que tenha ficado sobre a camada de moléculas orgânicas sobre o substrato. Para a obtenção de amostras com multicamadas o processo de deposição segue os mesmos passos descritos anteriormente, no entanto, não é realizada a lavagem da amostra. Hanson et. al. também descreve a preparação de monocamadas de OPA sobre substrato de silício com óxido nativo. O método utilizado é o mesmo que o descrito por Dubey et. al., após a imersão do substrato na solução de THF (1mM) com 50mL de altura, o solvente é deixado evaporar pelo período de 3 horas. Após a evaporação, a amostra é aquecida por dois dias à temperatura de 140°C, obtendo ao final do processo de deposição monocamadas de ácidos fosfônicos. Outros substratos foram utilizados no estudo de monocamadas ordenadas dentre os quais destacamos, mica plana

[Woodward96], óxido de titânio (TiO_2) [Silverman05], óxido de alumínio (Al_2O_3) [Hauffman08], óxido de zircônio (ZrO_2) [Reven95].

Na referência [Fontes05, Fontes03] Fontes et. al. descrevem a possibilidade de organizar multicamadas de moléculas de OPA, OcPA e TPA (ácido tetradecilfosfônico) mediante deposição via *spread coating* com tempo de cobertura de 3s. Tal processo leva a formação de bicamadas empilhadas dessas moléculas orgânicas. Além disso, Nie et. al. [Nie02] apresentaram a possibilidade de depositar multicamadas de OPA sobre substrato de silício. O método de deposição utilizado foi *spread coating* com concentração da solução de 5mM. Após a deposição a amostra foi aquecida a 50-60°C por 30s utilizando um módulo termoelétrico.

Além do ordenamento das bicamadas empilhadas que acontece na direção perpendicular a superfície do substrato, estudos anteriores realizados em bicamadas de OPA mostram a possibilidade do ordenamento das moléculas acontecer de tal forma que as bicamadas apresentem um ângulo de inclinação com relação a normal, conforme ilustrado na figura 1.7. A periodicidade das bicamadas observadas nesse caso é de 34Å correspondendo a 47° de ângulo de inclinação com relação a normal [Fontes03].

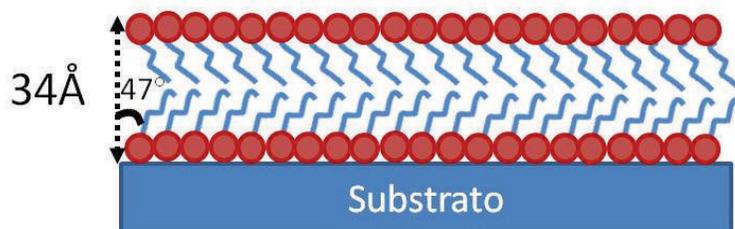


Figura 1.7 - Bicamadas inclinadas de OPA formando um ângulo de 47° com relação a normal.

O ordenamento de moléculas formando um determinado ângulo com relação à normal pode favorecer a interação entre as cadeias carbônicas devido à possibilidade de intertravamento (*interlock*) dos grupos metil (CH_2) que compõem a cauda das moléculas (ver [Barrena99]). No entanto, este intertravamento só acontece para específicos ângulos de inclinação. Na figura 1.8(a) pode ser visto um ordenamento onde não ocorre o intertravamento das cadeias carbônicas apesar das moléculas estarem inclinadas. Na figura 1.8(b) é visto a representação de um ordenamento onde ocorre o intertravamento das cadeias carbônicas devido à geometria de posicionamento das moléculas, onde um grupo metil localiza-se próximo ao espaço vago de um grupo metil de uma molécula vizinha. O

intertravamento das cadeias carbônicas possibilitaria então uma redução da energia de configuração das moléculas devido à maior interação entre as cadeias carbônicas, conduzindo a um ordenamento mais estável e cristalino.

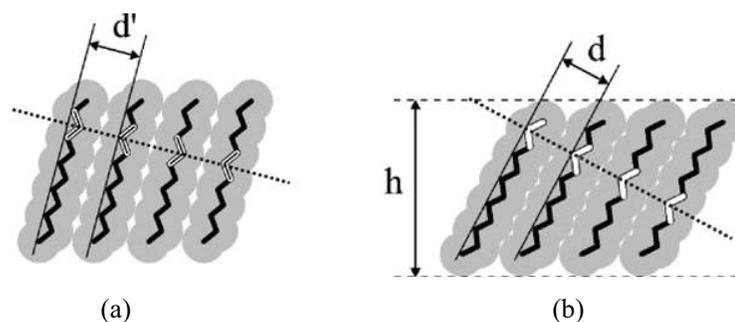


Figura 1.8 – Em (a) caso onde não ocorre o inter-travamento dos grupos metil que compõem as caudas das moléculas apesar dessas estarem inclinadas e em (b) o ângulo de inclinação do ordenamento das moléculas favorece o inter-travamento. Fonte: [Barrena99].

Além do ordenamento lamelar, estudos realizados utilizando microscopia de força atômica evidenciaram a organização planar das moléculas de OPA. Em temperatura ambiente e utilizando pressão dois diferentes ordenamentos foram observados: empacotamento hexagonal e empacotamento cúbico [Neves01].

Para as moléculas de OPA e OcPA, tanto o ordenamento lamelar quanto o ordenamento planar sofrem modificações em função da temperatura. No entanto, na literatura são apenas apresentados trabalhos abordando as modificações estruturais em função da temperatura utilizando microscopia de força atômica como técnica de análise, ou seja, têm-se apenas informações do ordenamento superficial para moléculas de OPA [Fontes03].

Em geral, estudos acerca da auto-organização de ácidos fosfônicos têm se baseado em evidências indiretas (RMN, infravermelho) [Reven95,Reven00] ou relativas à organização superficial das moléculas (AFM, STM) [Fontes03, Neves01]. Dessa forma, observamos a necessidade de uma investigação aprofundada das modificações no ordenamento utilizando técnicas que permitam o estudo da organização da amostra como um todo. Neste trabalho, as técnicas de difração de raios-x monocromática (DRX) e medidas de SAXS/WAXS foram utilizadas para estudar o ordenamento lamelar e planar, respectivamente, das moléculas de OPA e OcPA. Além disso, medidas de difração dispersiva em energia (DDX) foram realizadas permitindo o acompanhamento preciso das modificações estruturais em função da

temperatura e a obtenção dos parâmetros críticos relacionados com a transição ordem-desordem de cada configuração apresentada pelas moléculas de OPA e OcPA.

Capítulo 2

Técnicas experimentais

Entre as técnicas disponíveis para caracterização de sistemas orgânicos ordenados, difração e refletividade de raios-x estão entre os métodos que apresentam resultados estruturais quantitativos mais precisos. Entretanto, para a realização de estudos detalhados é necessário por vezes a combinação de diferentes técnicas. Neste trabalho utilizamos inicialmente microscopia de força atômica (AFM) para observar a formação de estruturas ordenadas – bicamadas empilhadas – sobre o substrato. Além disso, difração e refletividade de raios-x resolvida em ângulo (utilizando radiação monocromática) foram realizadas em amostras com bicamadas de OPA e OcPA com o intuito de compreender o ordenamento lamelar dessas moléculas. Difração dispersiva em energia, técnica pouco explorada no Laboratório Nacional de Luz Síncroton foi utilizada para fornecer difratogramas em curto intervalo de tempo e dessa forma, possibilitar o acompanhamento preciso das modificações na organização lamelar das moléculas de OPA e de OcPA em função da temperatura do sistema. Finalmente, medidas de SAXS/WAXS foram realizadas a fim de observar a organização planar dessas moléculas. A combinação destes resultados permite obter um cenário completo – explorado no capítulo 3 – acerca das configurações estruturais das moléculas estudadas.

2.1 Microscopia de Força Atômica

A técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM – Atomic Force Microscopy) fornece informações sobre a topografia da superfície, evidenciando o empilhamento das moléculas orgânicas. O mapeamento da superfície é realizado através de uma sonda ($\sim 100 \text{ \AA}$ de raio na extremidade da sonda) posicionada sobre uma alavanca (com cerca de 100 a 200 μm de comprimento) que varre a superfície da amostra como representado na figura 2.1(a).

As forças de interação entre a sonda e a amostra induzem modificações na deflexão da alavanca. A deflexão é monitorada por um foto-detector conforme a sonda faz a varredura da superfície da amostra. A variação do sinal no detector é convertida por um computador na informação de variação de altura na amostra e assim é possível construir um

mapa de topografia da superfície da amostra. Na figura 2.1(b) vemos um esquema ilustrando os componentes responsáveis pela aquisição e conversão do sinal de topografia.

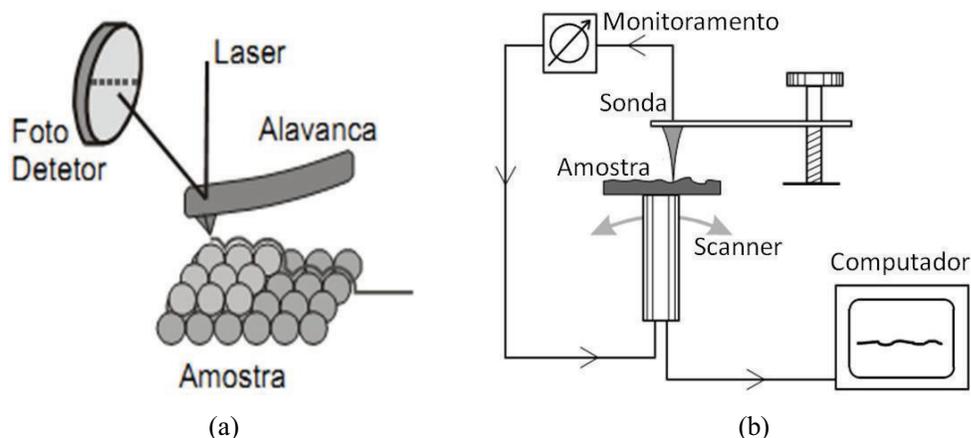


Figura 2.1 – (a) Componentes responsáveis pelo funcionamento da técnica de AFM. (b) Esquema ilustrando a aquisição e conversão do sinal de topografia. Fonte: [Fontes06]

Dependendo da distância entre a sonda e a amostra, as forças de interação podem ser atrativas ou repulsivas. Três modos de operação podem ser utilizados dependendo do caráter da interação: Modo Contato, com interação repulsiva entre a sonda e a amostra; modo Não-Contato, interação atrativa; e modo Contato Intermitente, sendo o regime ora atrativo, ora repulsivo. Cada modo deve ser utilizado de acordo com as características da superfície e as propriedades que se quer analisar.

Para confirmar a presença de bicamadas empilhadas sobre o substrato, amostras de OPA e de OcPA foram analisadas utilizando medidas de AFM realizadas em um microscópio da marca Veeco Nanoscope IIIa do grupo MTA do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Para a realização das medidas foi utilizado o modo contato intermitente já que o modo contato pode causar danos para a amostra (arraste de material), e por outro lado, o modo não-contato não é capaz de fornecer boa resolução das medidas dos ácidos fosfônicos.

Amostras de multicamadas de cada um dos dois ácidos foram preparadas utilizando o método de deposição *spread coating* (discutido no capítulo 1). As moléculas foram dissolvidas em uma solução concentrada de etanol (5mM). A solução foi gotejada sobre o substrato de silício (100) com uma camada de 2~3nm de óxido nativo (SiO₂) utilizando uma pipeta micrométrica, em passos de 1µl. O volume total de solução depositado

varia de acordo com a técnica que será utilizada. Neste caso observamos que o padrão de organização em multicamadas não se alterou em função da quantidade de material depositada, mas apenas a intensidade do sinal de técnicas como difração de raios-x. A solução foi evaporada lentamente pela circulação de gás nitrogênio puro (99,99%).

Imagens de AFM de multicamadas de OPA e OcPA em temperatura ambiente são vistas nas figuras 2.2(a) e 2.2(b), respectivamente. As duas imagens possuem área de $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$. Através da análise do perfil de altura é possível obter informações sobre a periodicidade do ordenamento lamelar na superfície. Nas figuras 2.2(c) e 2.2(d) são mostrados os perfis de altura extraídos ao longo das linhas pontilhadas nas imagens de AFM de cada uma das multicamadas. Na figura 2.2(c) observa-se que o perfil tem periodicidade de 50\AA , evidenciando a presença de bicamadas de OPA (o comprimento da molécula é de 25\AA) empilhadas perpendicularmente ao substrato.

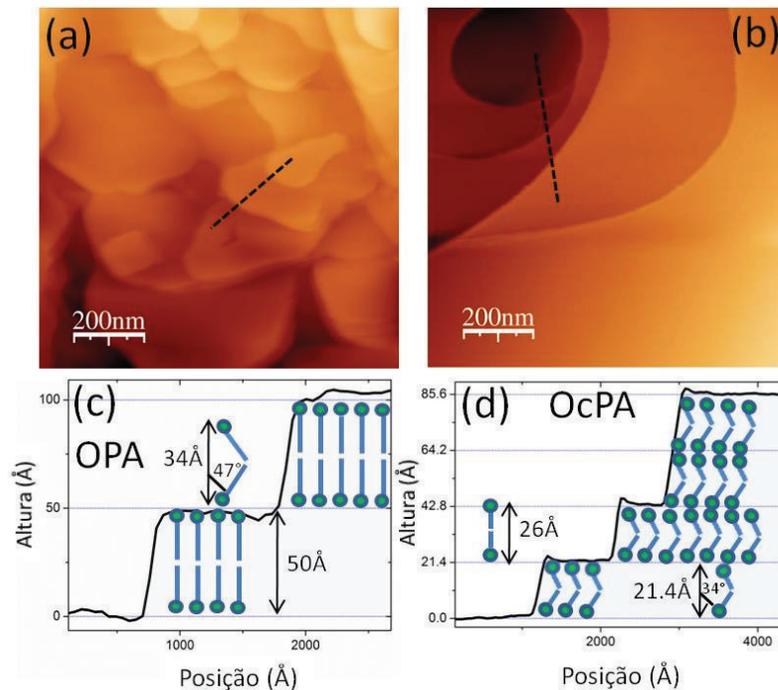


Figura 2.2 – Imagens de AFM de multicamadas de (a) OPA e (b) OcPA em temperatura ambiente. (c) Perfil da periodicidade superficial para OPA mostrando a presença de bicamadas ordenadas perpendicularmente ao substrato. Em (d) bicamadas de OcPA ordenadas formando um ângulo de 34° em relação a normal.

Na figura 2.2(d) observamos o perfil para uma amostra composta de bicamadas de OcPA – linha pontilhada na figura 2.2(b). A periodicidade observada é de 21,4Å. Para uma organização com bicamadas de OcPA (cujo comprimento da molécula é de 13Å) orientadas perpendicularmente ao substrato a periodicidade esperada é de 26Å, dessa forma, o perfil de altura indica a presença de bicamadas ordenadas inclinadas formando um ângulo de 34° em relação a normal à superfície.

2.2 Difração de raios-X com feixe monocromático (DRX)

Análises de AFM restringem-se apenas ao mapeamento superficial da amostra. Para estudar o ordenamento de multicamadas orgânicas é necessário o uso de uma técnica que permita observar e quantificar a periodicidade de ordenamento em todo o volume depositado.

Medidas de difração monocromática de raios-x (DRX) em geometria coplanar foram utilizadas para obter informações sobre a configuração lamelar nas amostras dos dois ácidos estudados. O método usual para realizar medidas de difração de raios-x consiste em utilizar um setup resolvido em ângulo. As medidas de difração monocromática deste trabalho foram realizadas nas linhas de luz XRD2 e XRD1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. A ótica de cada uma destas linhas é semelhante, e composta por um espelho de Rh, um monocromador onde a definição da energia a ser utilizada é realizada por dois cristais de silício (111). O feixe na posição da amostra possui tamanho de 2mm (horizontal) x 0,7mm (vertical). Além disso, as linhas são equipadas com um difratômetro de (4+2 círculos) (XRD2) e 3 círculos (XRD1) que permitem a movimentação θ -2 θ da amostra e de um detector. Um esquema mostrando o setup ótico das linhas de luz XRD1 e XRD2 é visto na figura 2.3.

O feixe monocromático incide sobre a amostra e os raios refletidos são coletados pelo detector. Na figura 2.4 é apresentado um esquema ilustrando a refletividade dos raios-x em um filme depositado sobre o substrato. Sendo \mathbf{k}_i e \mathbf{k}_f o momento dos fótons da radiação incidente e refletida, respectivamente, o vetor transferência de momento após o espalhamento é dado por $\mathbf{q}=\mathbf{k}_f-\mathbf{k}_i$. O ângulo de incidência dos raios sobre a amostra e o ângulo de espalhamento são iguais.

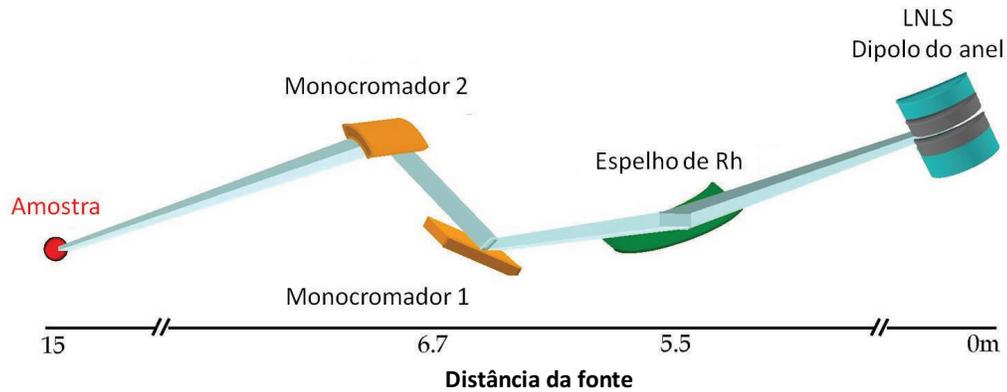


Figura 2.3 – Representação esquemática do setup óptico das linhas de luz XRD1 e XRD2 utilizadas nas medidas de difração monocromática.

Para a realização das medidas é utilizada a geometria especular (ou coplanar), ou seja, o ângulo de incidência (θ – ângulo da amostra) e o ângulo de espalhamento (2θ – ângulo do detector) são variados simultaneamente, mantendo a relação $\theta=2\theta/2$ [Als-Nielsen01]. Assim temos informações da componente vertical do vetor transferência de momento $\mathbf{q}=\mathbf{q}_z$ sendo $\mathbf{q}_x=\mathbf{q}_y=0$.

Medidas de refletividade de raios-x fornecem informações estruturais a respeito das interfaces com diferentes densidades eletrônicas existentes na amostra. No caso de amostras de filmes com camada simples, ilustrado na figura 2.4(a), o perfil de refletividade possui um padrão conforme o observado na figura 2.4(b). A intensidade total dos raios refletivos é obtida pelo somatório das intensidades dos raios refletidos em cada interface da amostra. Devido a diferença de caminho entre os raios refletidos (superfície e interface filme/substrato, por exemplo), os raios sofrem interferência que pode ser construtiva ou destrutiva. Neste caso $q_z=4\pi/\lambda \cdot \text{sen}(2\theta/2)$, quando $q_z=n2\pi/D$ (D é a distância entre interfaces, n um número inteiro) temos como consequência a equação conhecida como lei de Bragg:

$$n \lambda = 2 D \text{sen}(2\theta/2), \quad (1)$$

assim teremos máximos de interferência para múltiplos inteiros de n .

Na figura 2.4(c) temos a representação de uma amostra de multicamadas, constituída por bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ empilhadas sobre substrato de silício (ver apêndice A). A medida de refletividade de uma amostra de multicamadas para 8 bicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ é mostrada na figura 2.4(d), podemos perceber que além dos picos de

refletividade observados nas medidas de um filme simples, picos maiores chamados de picos de superestrutura são vistos. Os picos de superestrutura fornecem informações acerca do ordenamento de repetição das bicamadas. No estudo realizado com multicamadas de ácidos fosfônicos, a distância entre os planos equivale à periodicidade de repetição – cabeça-cauda-cauda-cabeça – das bicamadas ordenadas. A intensidade de difração é mostrada em função do vetor transferência de momento $q_z = (4\pi/\lambda) \cdot \text{sen}(2\theta/2)$.

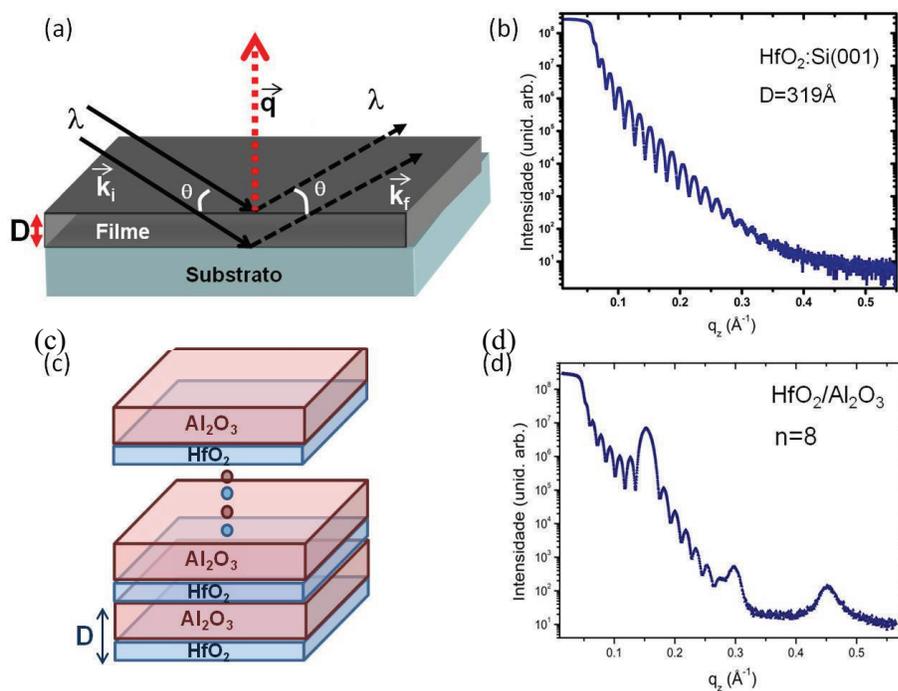


Figura 2.4 – (a) Representação esquemática da refletividade de raios-x em um filme depositado sobre substrato. (b) Padrão de refletividade de raios-x para um filme de camada simples de HfO_2 . (c) Representação de uma amostra de multicamadas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ (repetição de bicamadas). (d) Padrão de refletividade para a amostra da figura (c) com 8 bicamadas.

Na figura 2.5 são apresentadas as medidas de DRX em temperatura ambiente para amostras de multicamadas das duas moléculas estudadas, na figura 2.5(a) para o OPA e na figura 2.5(b) para o OcPA. A energia utilizada foi de 8KeV, correspondendo a um comprimento de onda de $\lambda=1,549\text{\AA}$. Para a realização das medidas de difração monocromática, as amostras foram preparadas, como descrito na seção 2.1, mantendo fixa a quantidade de material depositado, tanto para as amostras de OPA (4 μl) como também para as

amostras de OcPA (9 μ l). Podemos observar que o espaçamento entre os picos de difração (Δq_z) na amostra com multicamadas de OcPA são maiores, evidenciando que as periodicidades lamelares apresentadas pelo ordenamento das moléculas de OcPA são menores (devido às moléculas mais curtas) em relação à periodicidade lamelar observada nas moléculas de OPA. Além disso, analisando a figura podemos afirmar que existem diferentes periodicidades de ordenamento na mesma amostra para os dois ácidos, isso é comprovado pela existência de diferentes intervalos Δq_z entre os picos de difração, como representado na figura 2.5.

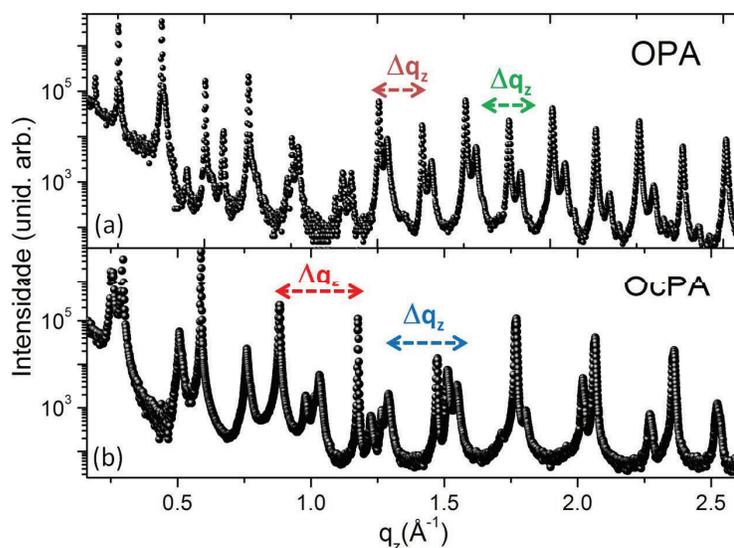


Figura 2.5 – Medida de difração monocromática em amostra com multicamadas de (a) OPA e em (b) OcPA. Diferentes periodicidades de ordenamento são observadas.

A difração convencional é uma técnica que fornece excelente resolução em espaço recíproco, no entanto o movimento dos estágios angulares do difratômetro limita o tempo de aquisição dos dados. Para estudos de sistemas com modificações estruturais devido a algum parâmetro externo é necessário uma técnica semelhante a difração convencional porém, capaz de realizar medidas em pequenos intervalos de tempo.

2.3 Difração dispersiva em energia (DDX)

Embora, medidas de difração de raios-x sejam realizadas convencionalmente utilizando feixe monocromático (energia fixa), medidas de refletividade e difração de raios-x podem ser feitas utilizando feixe policromático (espectro contínuo em energia – também chamado de feixe branco). A difração de raios-x utilizando feixe branco é chamada de difração dispersiva em energia (DDX).

Com as medidas de DDX realizadas em uma fonte síncrotron é possível aliar ganho de fluxo – já que o feixe utilizado provém diretamente de um dipolo do anel sem perdas devido a elementos ópticos – e rapidez na detecção dos dados. Devido ao aumento de fluxo de fótons, com essa técnica é possível detectar pequenas quantidades de material ordenado ou ainda trabalhar com compostos orgânicos leves que apresentam fraco espalhamento.

A eficiência na detecção dos dados – todo difratograma é coletado em uma única exposição – é uma característica que faz da técnica de DDX uma ferramenta importante no estudo de sistemas que apresentam modificações estruturais dinâmicas. A possibilidade da realização de investigações *in-situ* também se caracteriza como uma das vantagens dessa técnica, possibilitando obter informações precisas sobre modificações devido a variação de parâmetros externos tais como temperatura, pressão, campo elétrico ou magnético. Diversos trabalhos têm sido desenvolvidos utilizando medidas de DDX para estudar sistemas como: (1) expansão térmica de filmes poliméricos [Pietsch02,Bhattacharya03], (2) transições de fase [Bodenthin02,Rau08, Feyand10], (3) determinação da concentração de componentes químicos [Escarate09,Ballirano06], (4) determinação de stress residual em filme finos [Klaus09], (5) estudo de materiais poli-cristalinos [Kämpfe05].

Em um experimento de difração convencional a energia é mantida fixa e os dois ângulos – amostra e detector – são variados simultaneamente. Nas medidas de difração dispersiva, o ângulo de incidência (ângulo de inclinação da amostra) e o ângulo de espalhamento (ângulo do detector) são mantidos fixos em geometria especular. Assim, na difração dispersiva os picos de difração são observados para energias que satisfazem a lei de Bragg, como $E = hc/\lambda$ e $n\lambda = 2 d \sin\theta$, logo:

$$E = 12,4 n / 2 d \sin\theta. \quad (2)$$

Um esquema ilustrando a difração dispersiva é mostrado na figura 2.6. Fótons de diferentes energias incidem sobre a amostra, no entanto, picos de difração são observados apenas para as energias que satisfazem a relação de Bragg modificada expressa pela eq. (2).

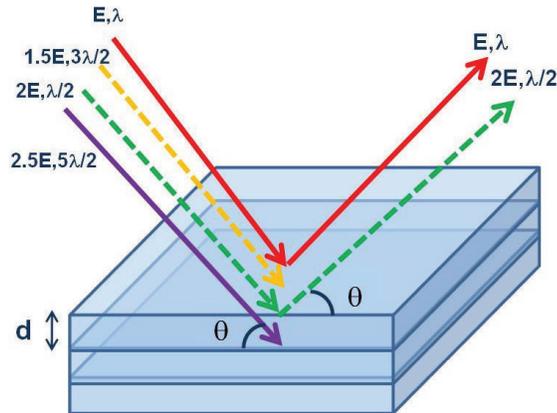


Figura 2.6 – Esquema ilustrando a difração de fótons com diferentes energias. Os picos de difração são observados para as energias que satisfazem a lei de Bragg.

Para a realização dos experimentos de DDX foi desenvolvido um setup que pode ser acoplado à mesa experimental da linha XRF do LNLS, já que essa linha conta com um translador horizontal (perpendicular a direção de propagação do feixe de raios-x) na câmara do monocromador permitindo a troca entre as opções de monocromadores de Si(111) ou Si(220) ou a ausência de cristais para uso do feixe branco. Na representação do setup experimental mostrado na figura 2.7(a) vemos uma câmara onde a amostra é posicionada sobre um resistor de mica, capaz de atingir temperaturas de até 300°C, sendo o sistema equipado com um estágio de rotação para a amostra (ângulo θ). Além disso, é possível que a amostra seja mantida sob atmosfera inerte, evitando ou reduzindo possível degradação. O setup ainda possui um braço 2θ de aproximadamente 1m de comprimento, no qual o detector sensível a energia é acoplado. O detector utilizado foi um Ketec de tecnologia Si-drift, com resolução de 150eV e contagem máxima de 100000 contagens por segundo. O tamanho do feixe na posição da amostra é de 200 μ m x 200 μ m e foi definido por fendas. Na figura 2.7(b) vemos uma fotografia do setup instalado na linha XRF.

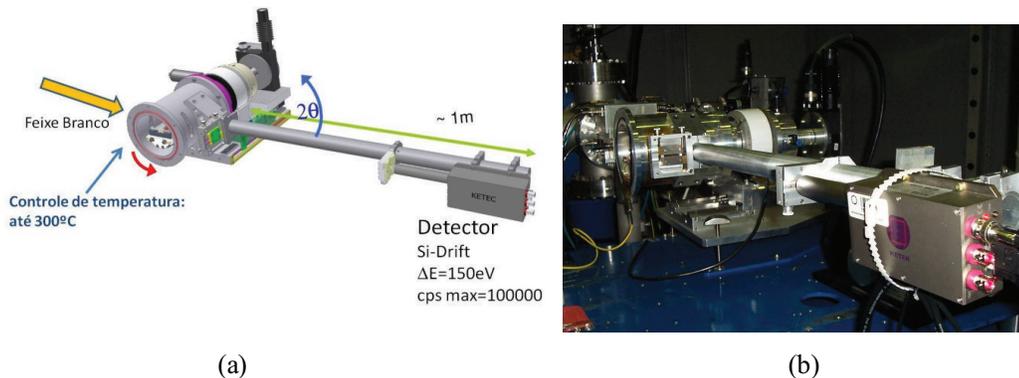


Figura 2.7 – (a) Representação do setup experimental utilizado nas medidas de difração dispersiva em energia. (b) Imagem do setup instalado na linha XRF do LNL.

Para realizar medidas utilizando feixe branco é necessário conhecer o espectro de energia disponível. Na figura 2.8 é possível observar a região disponível de energia para medidas de DDX no LNL (região sob a curva vermelha – 4 a 27KeV) obtida pelo produto entre o espectro disponível a partir do dipolo utilizado (curva preta) e a transmissão do ar (curva azul). Devido à absorção do ar, energias mais baixas não são observadas já que a atenuação é mais forte para energias baixas. Além disso, o espectro de energia dos dipolos limita a janela de medição, pois não se observa energias maiores que ~ 27KeV (baixo fluxo proveniente dos dipolos).

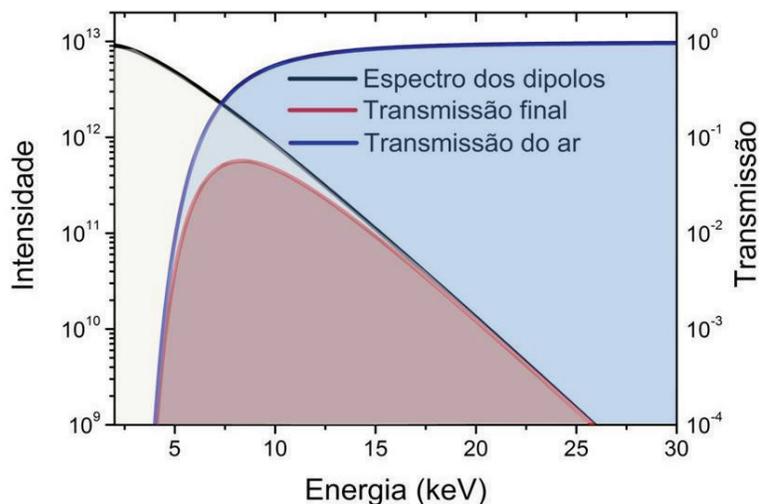


Figura 2.8 – Representação do espectro de energia do feixe branco disponível no LNL. O espectro final é dado pelo produto entre o espectro dos dipolos e a absorção do ar.

Um método utilizado para análise dos dados de DDX em alguns casos específicos como refletividade de filmes finos simples [Pietsch02] consiste na subtração do espectro incidente dos dados obtidos na medida. Esse método de análise é indicado quando a relação entre a intensidade dos picos de difração (ou oscilações de refletividade) e o espectro incidente é pequena, ou seja, quando os picos de difração são pouco destacados do background. No entanto, para subtrair o background (espectro incidente) é necessário conhecer a relação de intensidade incidente em função da energia. Geralmente, uma equação que consiste em uma exponencial dupla é utilizada para representar o espectro observado do feixe branco [Neissendorfer99], sendo sua forma mais usada a seguinte:

$$I_0(E) = K_0 + K_1 \cdot \exp(-aE) \exp(-bE^{-3}), \quad (3)$$

onde K_0 e K_1 são constantes de ajuste. O primeiro termo da exponencial descreve o decaimento dependente da energia que é característico de uma fonte síncrotron. O segundo termo representa a absorção dependente da energia pelo ar e pela janela de berílio (presentes na linha de luz e também na janela do detector). Esse método não foi utilizado nesse trabalho já que as medidas de DDX nos ácidos orgânicos estudados apresentaram picos de difração bastante destacados em relação ao espectro incidente.

Para fazer a calibração do sistema foram realizados dois procedimentos. Inicialmente a calibração foi realizada com uma fonte de radiação selada de Fe-55 que tem linhas de emissão em 5,899KeV (Mn-K α), 6,490KeV (Mn-K β) e 4,120KeV (pico de escape). Desta forma, conhecendo as energias de emissão características é possível fazer a calibração inicial do sistema. Além disso, uma amostra de referência composta de 40 bicamadas de Si/Mo com periodicidade de 71Å (21Å Molibdênio/50Å Silício) foi utilizada. Na figura 2.9 é apresentada a medida de DDX feita na amostra de referência utilizando a geometria $\theta=2^\circ - 2\theta=4^\circ$, os picos de superestrutura da bicamada Mo/Si acontecem para energias específicas que satisfazem a eq.(2). Além disso, é possível observar a relação entre a energia (em KeV) e o vetor de espalhamento vertical, q_z . A relação é dada por:

$$q_z = 4\pi \frac{E}{12.4} \text{sen}\left(\frac{2\theta}{2}\right). \quad (4)$$

Neste caso podemos determinar a periodicidade de repetição das bicamadas analisando o intervalo de Δq_z entre dois máximos ou mínimos consecutivos dos picos de

difração. Para essa amostra o intervalo do vetor de espalhamento é $\Delta q_z=0,0879\text{\AA}$. A periodicidade é dada por:

$$D = \frac{2\pi}{\Delta q_z}. \quad (5)$$

Assim, a periodicidade encontrada para a bicamada de Mo/Si é de $D=71,4\text{\AA}$.

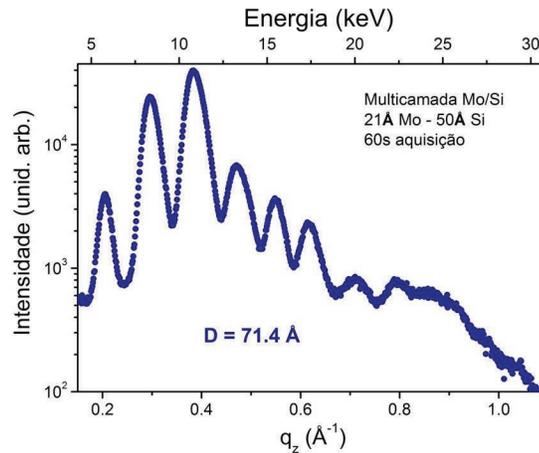


Figura 2.9 – Medida de DDX em amostra de referência composta de 40 bicamadas de Si/Mo. Na figura é possível observar a relação entre a energia e a componente vertical do vetor transferência de momento q_z .

Comparando a difração dispersiva e a difração monocromática é possível perceber que os picos de difração nas medidas resolvidas em energia são alargados se comparados aos das medidas resolvidas em ângulo (difração monocromática), isso se deve principalmente ao fato que a difração dispersiva possibilita apenas medidas com baixa resolução. Na figura 2.10 é possível observar a diferença na largura dos picos de difração obtido pelas duas técnicas.

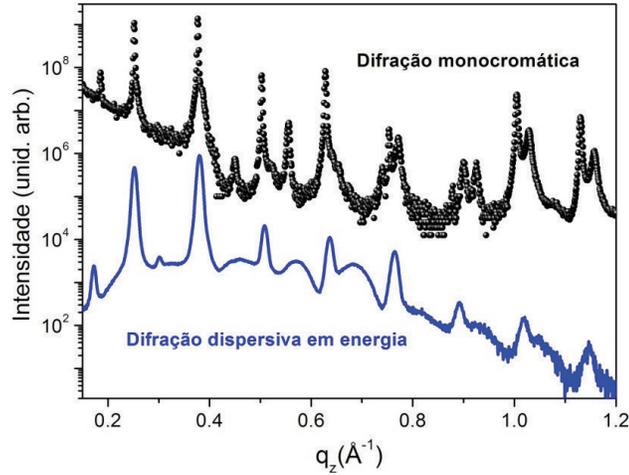


Figura 2.10 – Comparação das medidas de difração monocromática e difração dispersiva em energia. Os picos de difração são mais alargados na difração dispersiva evidenciando dados com menor resolução.

A resolução angular, dada pela precisão dos motores do sistema de medidas e pelas fendas utilizadas para definir o tamanho do feixe de entrada e de saída são da ordem de $\sim 10^{-5}$ para $\Delta\theta$ e $\Delta 2\theta/2$. De acordo com [Pietsch04], a resolução em q_z é dada pela seguinte relação deduzida a partir da lei de Bragg, eq.4:

$$\Delta q_z = \frac{1}{2} E \left(\Delta\theta^2 + \left(\Delta \frac{2\theta}{2}\right)^2 + \left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2 \left(\theta + \frac{2\theta}{2}\right)^2 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

onde $\Delta E/E$ é a resolução do detector $\sim 0,01$, e ainda θ e $2\theta/2 \sim 0,1$. Sendo os dois primeiros termos da relação muito menores em comparação ao terceiro termo, a relação acima pode ser simplificada como [Neissendorfer99]:

$$\Delta q_z \approx \Delta E \cdot \theta = \left(\frac{12,4}{\Delta\lambda}\right) \cdot \theta \quad . \quad (7)$$

Dessa forma, a resolução nas medidas de difração dispersiva em energia é controlada essencialmente pela resolução do detector.

Outra característica importante do detector é a variação da eficiência de detecção em função da energia, vista na figura 2.11. Em uma faixa de energia que varia de 2,5 a 11,5KeV a eficiência mantém-se aproximadamente constante com valor acima de 0,9. Para energias maiores a eficiência diminui bastante. Na figura 2.11 também se vê uma medida de

difração dispersiva realizada em amostra de multicamadas de OPA evidenciando que vários picos de difração estão dentro da faixa onde a eficiência do detector é máxima. A recomendação é que esses picos sejam preferencialmente utilizados em análises comparativas já que possuem as mesmas condições de aquisição pelo detector. Os outros picos também possuem informação sobre a configuração do ordenamento, porém estão localizados em regiões de diferentes valores de eficiência resultando em uma variação na intensidade dos dados medidos devido ao detector e não aos dados em si. Pode-se, entretanto, comparar com segurança a área dos picos localizados em uma mesma posição do espectro, como será o caso das medidas descritas no capítulo 3, em que a área de um mesmo pico é monitorada em função da temperatura da amostra.

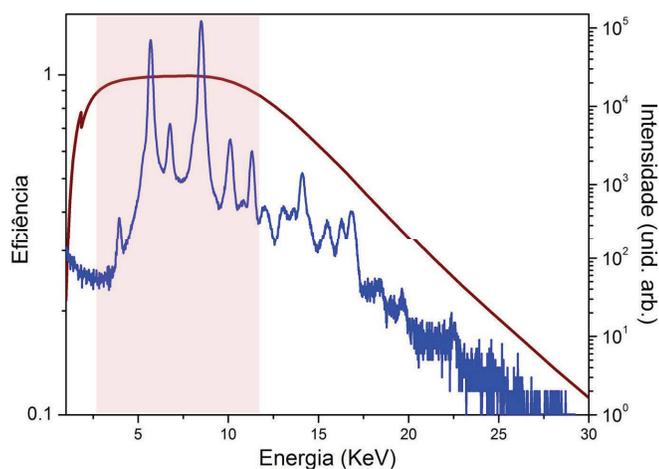


Figura 2.11 – Dependência da eficiência do detector na aquisição dos dados em função da energia. Na faixa de energia destacada em vermelho a eficiência mantém-se acima de 0,9.

Como mencionado anteriormente, a grande vantagem de utilizar a técnica de DDX está relacionada com o curto intervalo de tempo na aquisição dos dados. Com essa técnica é possível obter um difratograma em poucos segundos, na figura 2.12 são vistos difratogramas coletados com diferentes tempos de aquisição para uma amostra composta de multicamadas de OPA em temperatura ambiente. A geometria do setup experimental para a realização dessas medidas foi a geometria 3° - 6° para os ângulos de incidência e de espalhamento, respectivamente.

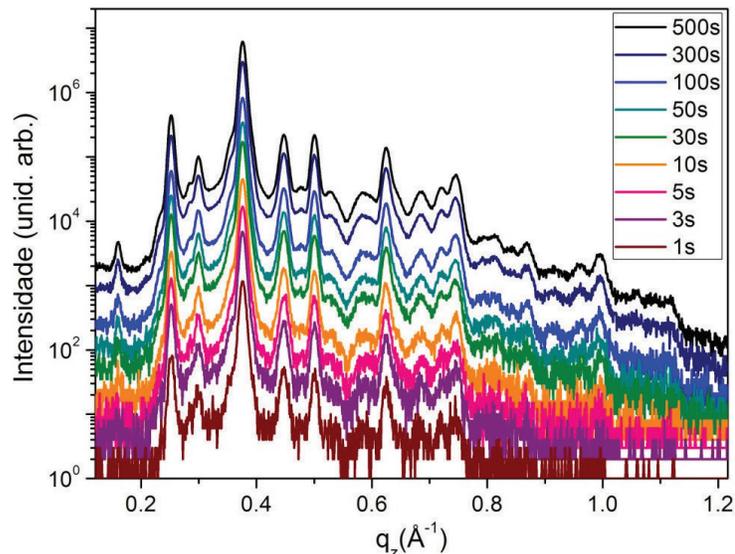


Figura 2.12 - Comparação para diferentes tempos de aquisição de dados em uma amostra composta de multicamadas de OPA a temperatura ambiente.

Na figura acima observamos que apenas 1 segundo é suficiente para observar os picos de difração mais intensos relacionados às periodicidades das bicamadas no ordenamento do ácido fosfônico estudado. Por outro lado, na aquisição dos dados em intervalos de tempos maiores como para os intervalos mais longos que 30s a relação sinal-ruído melhora significativamente.

Com a possibilidade de realizar medidas em curtos intervalos de tempo surge a oportunidade de estudar a dinâmica de organização de alguns sistemas de uma forma mais precisa e sistemática. Em sistemas que apresentam modificações estruturais em função da temperatura, como os ácidos orgânicos estudados nesse trabalho, essa técnica possibilita a realização de medidas com passos de temperatura pequenos favorecendo o estudo preciso das variações na estrutura à medida que a temperatura é variada.

No entanto, como toda técnica de caracterização a difração dispersiva também possui algumas desvantagens. Uma delas é a possibilidade de haver “*pile-ups*”, artefatos eletrônicos gerados por linhas de fluorescência, conforme ilustrado na figura 2.13(a), limitando assim o uso de amostras com elementos químicos que possuam linhas de fluorescências na faixa de energia disponível não é indicado [Pietsch04]. Além disso, a absorção é dependente da energia, ou seja, quando um filtro é colocado em frente ao feixe, a atenuação é mais eficiente para energias mais baixas e menos eficiente para energias altas. Na figura 2.13(b) pode ser visto a diferença de atenuação para energias baixas e altas.

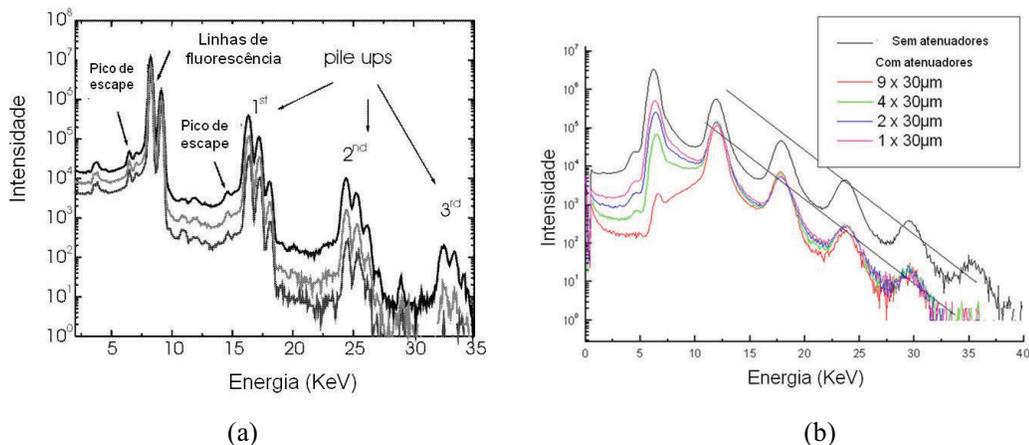


Figura 2.13 – Desvantagens da técnica de DDX. Em (a) a representação de uma medida ilustrando a presença de *pile-ups*. Na figura (b) vemos a dependência da atenuação com relação à energia. Fonte: [Pietsch04].

A aquisição dos dados pode ser otimizada dependendo da configuração angular utilizada na realização das medidas, sempre mantendo a geometria especular. A região mapeada em q_z é definida através dos ângulos de incidência e de espalhamento [Bhattacharya03]. Na figura 2.14 podemos observar medidas realizadas utilizando diferentes geometrias desde a condição $\theta=1^\circ/2\theta=2^\circ$ até a condição $\theta=3,5^\circ/2\theta=7^\circ$. Como podemos observar maiores valores de $\theta-2\theta$ acarretam no alargamento da região mapeada em q_z , por outro lado com ângulos menores é possível observar mais detalhes dos picos de difração localizados em valores de q_z baixos. Para ângulos mais baixos os picos ficam mais distantes em energia enquanto que para ângulos altos ocorre o contrário, os picos estão mais próximos. Dessa forma, a resolução Δq_z obtida para condições de difração com valores altos de θ e 2θ é menor que para θ e 2θ baixos, de acordo com a eq. 6.

Observando a figura 2.14 optamos por realizar medidas de DDX nas amostras de OPA mantendo a geometria $2^\circ-4^\circ$ ou $2,5^\circ-5^\circ$ (curvas em verde e azul, respectivamente) em que é possível observar bem os picos de difração (a separação entre os picos é boa com razoável intensidade em regiões de interesse para análise) e ter uma boa amostragem de picos dentro da faixa de eficiência máxima do detector.

Para as amostras de OcPA utilizamos a geometria $3,5^\circ-7^\circ$. As moléculas de OcPA são mais curtas em comparação com as moléculas de OPA, dessa forma, os picos de difração em espaço recíproco são mais separados por isso optamos por utilizar ângulos maiores de incidência e de espalhamento, permitindo observar um conjunto maior de picos.

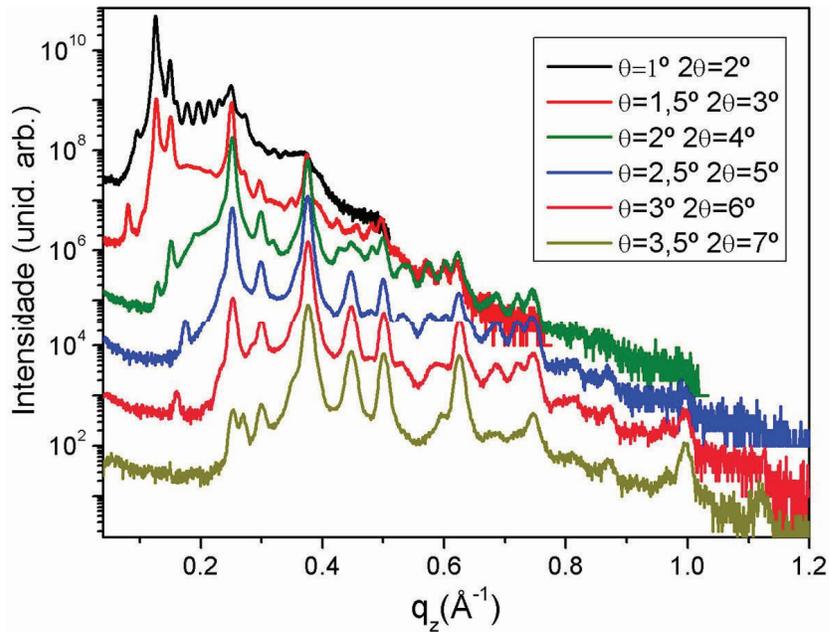


Figura 2.14 – Relação entre a geometria e a região mapeada em q_z . Uma maior janela de espaço recíproco é mapeada em q_z para maiores valores da condição θ - 2θ .

Na figura 2.15 apresentamos duas medidas de difração dispersiva, em (a) para uma amostra de OPA e em (b) uma amostra de OcPA. As duas medidas foram realizadas em temperatura ambiente e mantendo a geometria acima descrita para os dois ácidos, OPA ($2,5^\circ/5^\circ$) e para o OcPA ($3,5^\circ/7^\circ$). A intensidade é dada em função do vetor de espalhamento vertical. O tempo de aquisição dos dados foi de 50s.

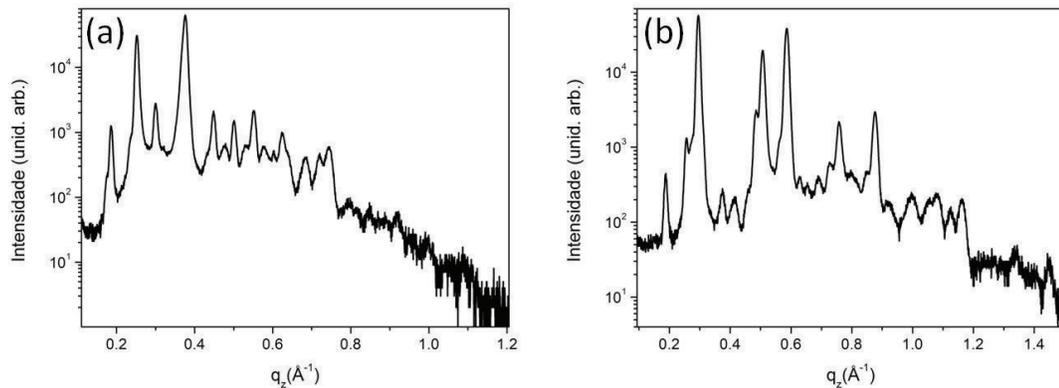


Figura 2.15 – Medidas de DDX para multicamadas dos dois ácidos a temperatura ambiente. Em (a) OPA, condição $2,5^\circ$ – 5° e em (b) OcPA, condição $3,5^\circ$ – 7° .

2.4 Espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) e alto ângulo (WAXS)

Além de estudar como acontece o ordenamento lamelar das bicamadas para os dois ácidos estudados – OPA e OcPA – realizamos medidas para entender como acontece a organização dessas moléculas no plano. O ordenamento planar foi estudado através de medidas de Espalhamento de raio-x a baixo ângulo (SAXS) e Espalhamento de raio-x a alto ângulo (WAXS), utilizando uma geometria de transmissão.

O ordenamento planar das moléculas de OPA foi investigado anteriormente através de medidas de AFM [Neves01]. Para uma amostra composta de multicamadas de OPA observou-se a organização planar das moléculas em um padrão de empacotamento cúbico, conforme figura 2.16(a). Para o caso de amostras compostas por apenas uma monocamada de OPA foi observada uma configuração planar diferente com o ordenamento hexagonal visto figura 2.16(b). As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e utilizando uma força constante (pressão) na sonda de AFM [Neves01]. O estudo realizado refere-se apenas ao ordenamento planar superficial (última camada de moléculas) visto que apenas medidas de AFM foram realizadas.

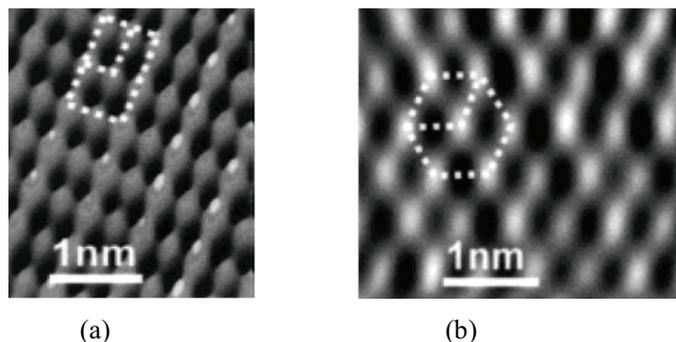


Figura 2.16 – Imagens de AFM em (a) amostra de multicamadas de OPA com empacotamento cúbico no plano e em (b) amostra de monocamada de OPA com empacotamento hexagonal. Fonte: [Neves01].

Informações sobre o ordenamento planar das moléculas em toda a amostra podem ser obtidas através de medidas de transmissão de raios-x, mais especificamente SAXS/WAXS. Com medidas de SAXS é possível investigar a existência de aglomerados maiores, com cerca de 10nm de tamanho, como por exemplo, a formação de micelas pelas

moléculas orgânicas. E com as medidas de WAXS obtemos informações sobre o ordenamento planar das moléculas (parâmetro de rede no plano).

As medidas de SAXS e WAXS foram realizadas simultaneamente na linha de luz SAXS1 do LNLS. Um esquema ilustrando o setup experimental é visto na figura 2.17. A geometria de transmissão é utilizada nas medidas, sendo imperativo o uso de um substrato fino (mica). Dois detectores são utilizados, um posicionado a uma maior distância da amostra no eixo de propagação do feixe incidente – difração a baixo ângulo – e outro detector responsável pela identificação dos raios difratados a altos ângulos que é posicionado acima da direção de propagação do feixe.

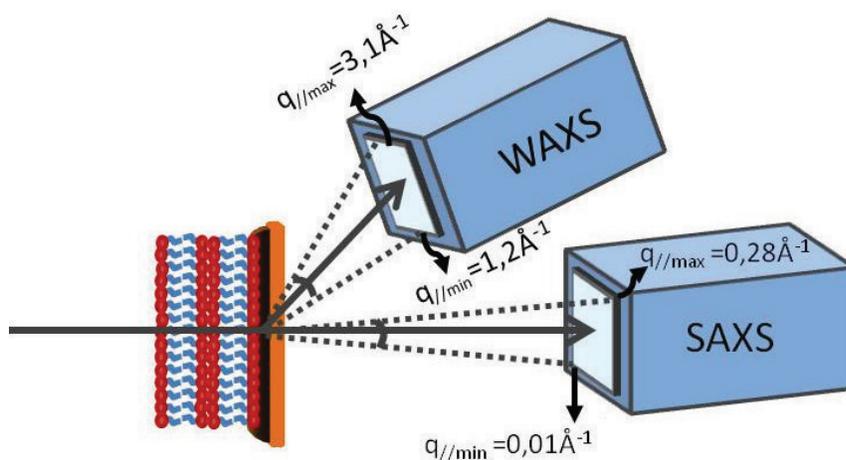


Figura 2.17 – Esquema do setup experimental utilizado na realização das medidas de SAXS/WAXS. Após o feixe incidir sobre a amostra, os raios transmitidos são coletados simultaneamente por dois detectores posicionados para baixo (SAXS) e alto (WAXS) ângulo.

A energia utilizada para a realização das medidas foi $E=9\text{KeV}$, correspondendo a um comprimento de onda $\lambda=1,37\text{nm}$. Um detector Pilatus 100k foi usado para as medidas de WAXS. O detector foi posicionado a distância de 11,7cm da amostra cobrindo uma faixa angular de espalhamento de $\Delta 2\theta=25^\circ$ - de 15° a 40° . A região mapeada em espaço recíproco varia de $q_{//min}=1,20 \text{ \AA}^{-1}$ a $q_{//max}=3,10 \text{ \AA}^{-1}$.

Nas medidas de SAXS foi utilizado um detector Pilatus 300k posicionado a 1m da amostra. A aceitação angular dos dados de SAXS é de $\Delta 2\theta=3,4^\circ$ assim, a região em espaço recíproco varia de $q_{//min}=0,01 \text{ \AA}^{-1}$ até $q_{//max}=0,28 \text{ \AA}^{-1}$.

Para a realização das medidas a solução com as moléculas orgânicas foi gotejada sobre um fino substrato de mica. Como a seção de choque de materiais orgânicos leves é

reduzida, o que resultaria em um sinal de espalhamento menos intenso, a quantidade de material depositada em cada amostra – aproximadamente 50 μ l – precisou ser maior do que a utilizada na preparação das amostras para as medidas de difração.

Capítulo 3

Evolução térmica do ordenamento lamelar e planar em ácidos fosfônicos

Multicamadas dos ácidos fosfônicos auto-organizados estudados nesse trabalho apresentam modificações em seu ordenamento em função da temperatura. Modificações estruturais foram observadas em trabalhos anteriores através de medidas de AFM [Fontes04, Fonte05, Fontes06]. Em amostras compostas de bicamadas de ácidos fosfônicos depositadas em substrato de mica foram observadas alterações distintas no ordenamento lamelar em função da temperatura para as moléculas de OPA e OcPA [Fontes05].

No capítulo 2 foram apresentadas as técnicas utilizadas para estudar o ordenamento lamelar e planar das moléculas, além disso, exemplos de medidas de difração e espalhamento realizadas em amostras em temperatura ambiente foram apresentados e discutidos. Nesse capítulo iremos discutir a evolução térmica das moléculas de OPA e OcPA, ou seja, iremos apresentar as modificações estruturais no ordenamento das moléculas em função da temperatura utilizando as técnicas anteriormente descritas.

3.1 Difração monocromática em função da temperatura

Medidas de difração monocromática em função da temperatura foram realizadas para investigar a evolução térmica no ordenamento das moléculas de ácidos fosfônicos estudadas - OPA e OcPA. As amostras de multicamadas de cada um dos dois ácidos foram preparadas utilizando o método de deposição *spread coating*. As moléculas foram dissolvidas em uma solução concentrada de etanol. A solução foi gotejada sobre o substrato de silício (100) com uma camada de 2~3nm de óxido nativo (SiO_2) utilizando uma pipeta micrométrica, em passos de 1 μl . A solução foi evaporada lentamente pela circulação de gás nitrogênio puro (99,99%). A quantidade de material depositada foi mantida fixa 4 μl de solução para o OPA e 9 μl para o OcPA. Vale ressaltar que não foram observadas alterações significativas quanto ao tipo de ordenamento lamelar e/ou às frações de material ordenado com cada configuração encontrada neste trabalho em função da quantidade de material depositado em uma

multicamada para volumes depositados acima de 1µl de solução concentrada. A deposição de um volume maior de material conduz apenas a um aumento do sinal difratado, indicando que as moléculas interagem entre si em configurações volumétricas, com pouca ou nenhuma influência da superfície. A evolução dos sistemas estudados neste trabalho depende, portanto, das interações molécula-molécula.

Ajustes teóricos utilizando um modelo cinemático foram realizados nas medidas em função da temperatura para obter informações da estrutura do ordenamento das moléculas orgânicas. Parâmetros estruturais tais como periodicidade das bicamadas, rugosidade, comprimento de correlação e número de bicamadas presentes nas amostras são obtidos através do ajuste [Als-Nielsen01].

A intensidade de raios-x espalhados considerada pelo modelo cinemático depende de duas principais contribuições conhecidas como fator de forma e fator de estrutura. O fator de forma fornece informações sobre o tamanho e forma do material, é dado pelo quadrado da somatória sobre todas as bicamadas que compõem a configuração de ordenamento, conforme descrito na equação abaixo:

$$If = \left| \sum_{m=1}^{NC} e^{i \cdot m \cdot q_z \cdot d \cdot \cos(\varphi)} \right|^2, \quad (8)$$

onde NC é o número de bicamadas, q_z é o vetor de espalhamento vertical, $d \cos(\varphi)$ é a periodicidade do ordenamento em bicamadas, sendo d o comprimento da bicamada e φ o ângulo de inclinação da bicamada em relação a normal. Na figura 3.1 é apresentada uma medida de difração monocromática a temperatura ambiente (pontos pretos) para uma amostra com bicamadas de OPA. O fator de forma para duas periodicidades distintas é apresentado com a intenção de observarmos a diferença no padrão dos picos de difração dependendo da configuração de ordenamento das bicamadas. Na curva contínua em vermelho é simulada a periodicidade de 50Å, relacionada com a bicamada ordenada verticalmente e na curva pontilhada em azul é apresentado o fator de forma para a periodicidade de 34Å correspondendo a configuração das bicamadas inclinadas, formando um ângulo de 47° com a normal.

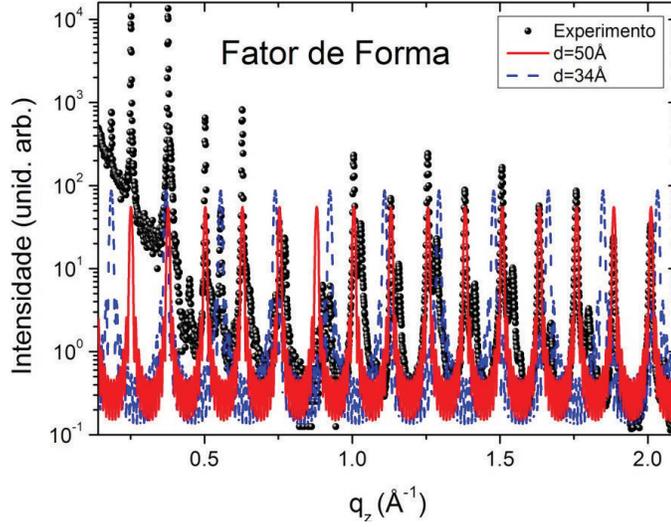


Figura 3.1 – Fator de forma para duas configurações diferentes de ordenamento das bicamadas de OPA. Na curva contínua em vermelho a periodicidade de 50Å (bicamada vertical) e na curva pontilhada em azul a configuração de 34Å (bicamadas inclinadas).

O fator de estrutura fornece informações sobre o empacotamento atômico do material. A equação que descreve o fator de estrutura para uma bicamada é dada por:

$$I_e = \left| \sum_{k=0}^{NA} Z_k e^{i \cdot q_z \cdot (y_f - y_k) \cdot \cos(\varphi)} + \sum_{k=0}^{NA} Z_k e^{i \cdot q_z \cdot (y_k + y_f + \delta) \cdot \cos(\varphi)} \right|^2, \quad (9)$$

onde Z_k é a densidade eletrônica relativa (pode ser representada pelo número atômico Z), q_z o vetor de espalhamento vertical, y_k a posição por átomo ou grupo de átomos e φ o ângulo de inclinação com relação a normal. Sabemos, por experimentos anteriores [Fontes03] corroborados pelos nossos resultados, que o sistema é formado pelo empilhamento de bicamadas fosfônicas. Como uma bicamada é composta por duas moléculas a equação acima é descrita por dois termos, cada um representando uma molécula. Além disso, δ representa a distância entre as moléculas. O somatório é realizado sobre todos os átomos que compõem a molécula, NA . Na figura 3.2 é vista uma simulação do fator de estrutura para a bicamada de OPA ordenada verticalmente (50Å) e para a bicamada inclinada (34Å). Podemos observar que a contribuição do fator de estrutura no ajuste teórico está relacionada com a modulação dos picos, ou seja, o fator de estrutura fornece a relação entre as intensidades dos diferentes picos de difração.

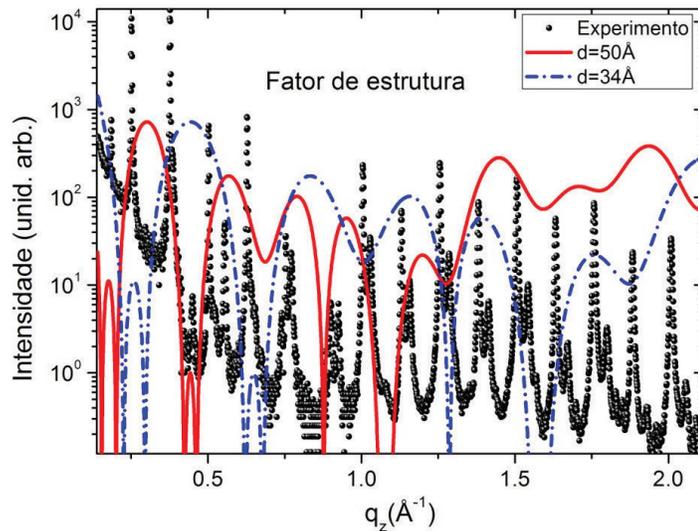


Figura 3.2 – Fator de estrutura para bicamada de OPA. A linha contínua ilustra o fator de estrutura da bicamada ordenada verticalmente (50Å) enquanto a linha pontilhada representa o fator de estrutura da bicamada inclinada (34Å).

A densidade eletrônica utilizada na eq.(9) é uma densidade eletrônica relativa, onde utilizamos a soma dos números atômicos por grupo de átomos simplificando a possibilidade de utilizar cada átomo isoladamente. Assim, para uma molécula de OPA temos uma distribuição de densidade em que os grupos de átomos localizados nas posições identificadas pela variável y_k possuem uma determinada densidade eletrônica, conforme relacionado na figura 3.3. Na posição inicial (y_1) é considerado a densidade eletrônica dos átomos de hidrogênio localizados na extremidade da molécula. Em seguida temos o grupo de átomos da cabeça fosfônica (átomos de fósforo e oxigênio). Para a cadeia carbônica a densidade mantém-se constante representando o grupo CH_2 e finalizando com a densidade eletrônica de um átomo de hidrogênio localizado na outra extremidade da molécula (y_f). As posições atômicas foram extraídas de bases de dados sobre o composto [ChemicalBook, ChemSpider].

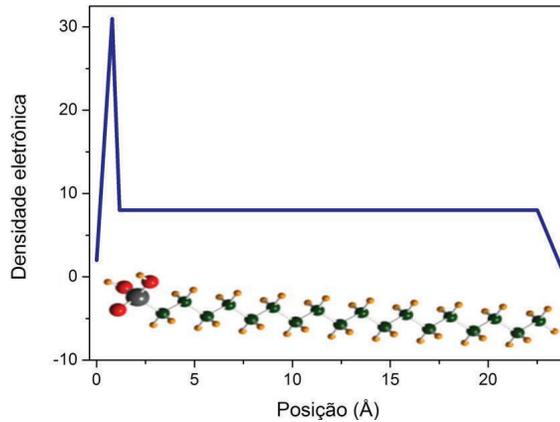


Figura 3.3 – Distribuição da densidade eletrônica para uma molécula de OPA. A densidade utilizada nas simulações do fator de estrutura é uma densidade relativa representada pela soma dos números atômicos de grupos de átomos.

A intensidade total difratada é dada pelo produto entre o fator de forma (I_f) e o fator de estrutura (I_e). Além disso, a intensidade total depende de mais um termo relacionado com a rugosidade interfacial média (σ) entre as bicamadas orgânicas (atuando como o fator de atenuação de Debye-Waller estático):

$$I_{\text{total}} = \frac{e^{-(q_z \cdot \sigma)^2}}{q_z^2} I_f \cdot I_e \quad (10)$$

No caso de existir mais de uma configuração de ordenamento, a intensidade final neste modelo é dada pela soma incoerente das intensidades das periodicidades que coexistem, cada uma com fração de volume relativo α_n , ou seja, a intensidade final para uma amostra com três diferentes configurações de ordenamento é dada por:

$$I_{\text{sistema}} = \alpha_1 I_{\text{total}_1} + \alpha_2 I_{\text{total}_2} + \alpha_3 I_{\text{total}_3} \quad (11)$$

Na figura 3.4(a) é apresentado o ajuste teórico descrito para uma amostra de OPA a temperatura ambiente. Os ajustes foram realizados utilizando um script desenvolvido no software Mathematica, considerando o modelo cinemático, eqs. (8), (9) e (10). Como pode ser observado, o ajuste possui algumas diferenças com relação aos dados experimentais, no entanto, o objetivo do trabalho não é reproduzir perfeitamente os dados de difração monocromática e sim obter os parâmetros relacionados com o ordenamento lamelar dos

ácidos fosfônicos. Para a amostra de OPA foram observadas três diferentes configurações de ordenamento a temperatura ambiente. Na tabela I são apresentados os dados de espessura de cada uma das configurações (d_n), o ângulo de inclinação da bicamada para cada configuração e a fração de volume relativo (α_n) obtidos com o ajuste. Na figura 3.4(b) é visto o ajuste para uma amostra de multicamadas de OcPA, também a temperatura ambiente, seguindo o modelo de ajuste descrito anteriormente.

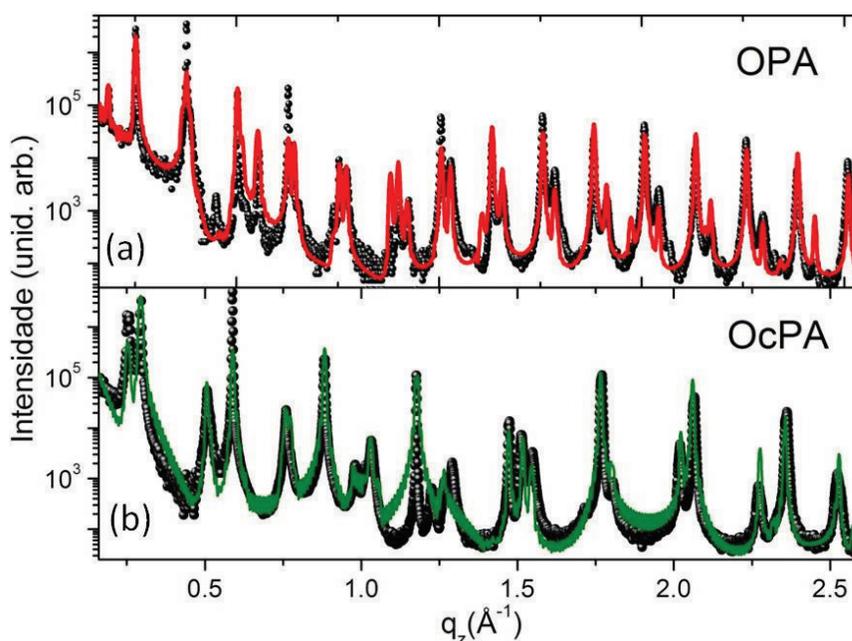


Figura 3.4 – Ajuste teórico dos dados experimentais para uma amostra de bicamadas de (a) OPA e (b) OcPA a temperatura ambiente. O ajuste é baseado no modelo cinemático e os parâmetros obtidos são apresentados na tabela I.

Tabela I – Parâmetros obtidos utilizando o ajuste teórico descrito anteriormente para amostra de multicamadas de OPA e OcPA a temperatura ambiente.

Material	d1(Å)	φ_1	α_1	d2(Å)	φ_2	α_2	d3(Å)	φ_3	α_3
OPA	50,0	0°	0,890	48,9	12°	0,050	34,0	47°	0,060
OcPA	25,9	5°	0,008	24,8	17°	0,062	21,5	34°	0,930

3.2 Corroboração da técnica de DDX

Conforme discutido no capítulo anterior, apesar do método de DRX fornecer medidas com excelente resolução em espaço recíproco é inviável a realização de um conjunto grande de medidas para diferentes temperaturas (pequenos passos de temperaturas). Em sistemas onde o tempo de aquisição é um parâmetro crucial a difração dispersiva em energia é considerada uma técnica importante no mapeamento das modificações.

Para a realização das medidas de difração monocromática em função da temperatura um forno existente no LNLS foi acoplado a linha de luz XRD2 do LNLS. O forno possui uma resistência capaz de atingir temperaturas de até 300°C com precisão de 0.1°C. Além disso, possui um sistema de circulação de gás permitindo que a amostra seja mantida sobre atmosfera inerte. Na figura 3.5 pode ser observado um desenho ilustrando o forno utilizado nas medidas de DRX. Uma seta indica onde a amostra é posicionada e como o feixe monocromático incide sobre ela.

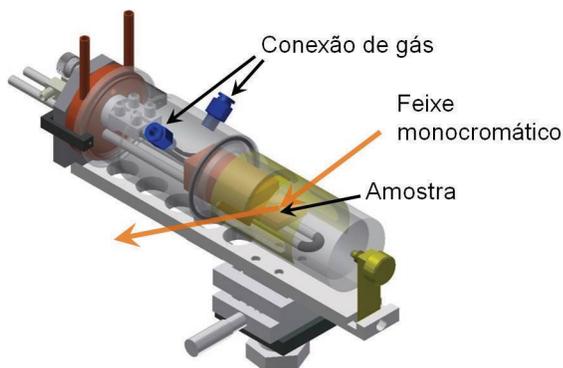


Figura 3.5 - Desenho ilustrando o forno utilizado nas medidas de difração convencional. O forno é capaz de atingir temperaturas de até 300°C com precisão de 0.1°C.

Nas medidas realizadas nas amostras de multicamadas de OPA podemos observar que o padrão de ordenamento das moléculas varia para diferentes temperaturas. Na figura 3.6 são apresentadas medidas de difração para amostra de multicamadas de OPA. Apesar das medidas serem realizadas com passos de 5°C, na imagem são apresentadas apenas as medidas para as temperaturas nas quais se observa modificações significativas nos picos de difração. Ajustes teóricos foram realizados para todas as temperaturas e são mostrados por linhas vermelhas na figura juntamente com os dados experimentais.

Para a medida realizada a temperatura ambiente (25°C), a amostra de OPA apresenta a coexistência de três diferentes periodicidades. Faixas verticais foram utilizadas para marcar três picos correspondendo a cada uma das periodicidades observadas, dessa forma, é possível acompanhar as modificações no ordenamento à medida que a temperatura aumenta. As periodicidades estão diretamente relacionadas com diferentes ângulos de ordenamento lamelar das moléculas. A periodicidade $d_1=50\text{Å}$ representa a configuração vertical, enquanto as periodicidades $d_2=48,9\text{Å}$ e $d_3=34\text{Å}$ estão relacionadas com as periodicidades das bicamadas inclinadas por ângulos de 12° e 47° , respectivamente. Para a temperatura de 80°C observamos o desaparecimento dos picos de difração relacionados com a periodicidade d_2 . A periodicidade d_1 desaparece para temperatura de 92°C , restando em temperaturas mais alta apenas a configuração d_3 . A configuração de ordenamento mais estável para altas temperaturas é a configuração de 34Å . Para temperaturas acima de 102°C observamos um perfil de refletividade, as oscilações são espaçadas por $\Delta q_z \sim 0.13\text{Å}^{-1}$ e de acordo com a eq.(5), temos que a espessura da camada é de $\sim 48\text{Å}$, relacionada com a existência de uma única bicamada sobre o substrato.

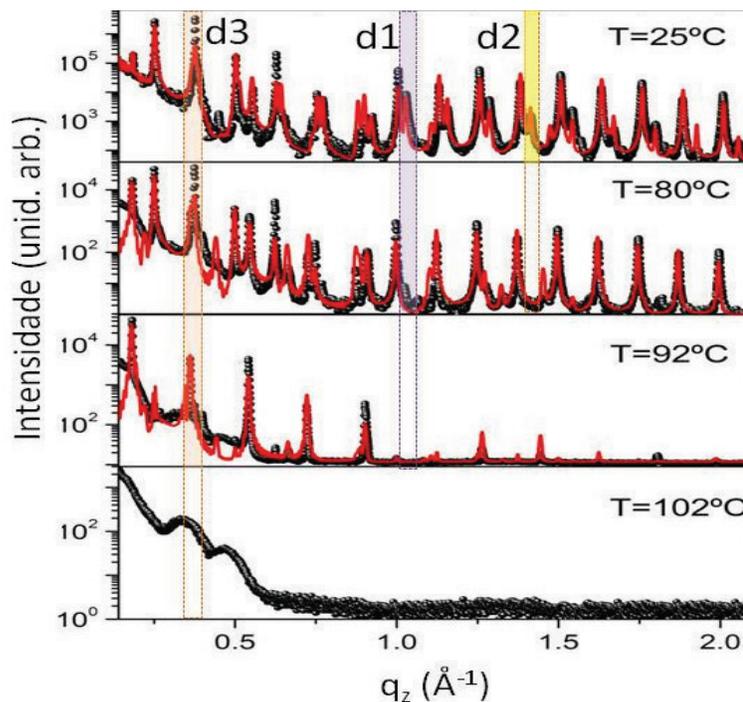


Figura 3.6 – Medidas de difração monocromática para selecionadas temperaturas. Modificações nos picos de difração apontam para as variações no ordenamento das bicamadas de OPA em função da temperatura.

Com o intuito de verificar a similaridade dos dados obtidos pelas técnicas de DRX e DDX, medidas em amostras de OPA foram realizadas em função da temperatura.

Para a realização das medidas de DDX a preparação das amostras manteve o mesmo procedimento utilizado nas medidas de difração monocromática. No entanto, para as medidas de DDX a quantidade de material depositado foi diferente do que o utilizado nas amostras analisadas por difração convencional, para as amostras de OPA foram utilizados 2 μ l de solução e para as amostras de OcPA foram utilizados 9 μ l. O substrato utilizado foi o silício (100) com óxido nativo SiO₂. A diferença na quantidade de material depositado para as medidas de DDX e DRX deve-se ao fato que maior quantidade de material depositado fornece maior intensidade integrada nos picos de difração e, dessa forma, pode ocasionar saturação do detector em medidas de DDX. Para evitar o problema de saturação do detector utilizamos menor quantidade de material depositado para as amostras analisados por DDX já que foi verificado anteriormente que a qualidade do ordenamento das bicamadas não é alterado pela quantidade de material depositado.

As medidas de difração dispersiva foram realizadas no modo “*Single-Bunch*” de funcionamento do anel. Nesse modo de funcionamento a corrente no anel de armazenamento é 50 vezes menor do que a corrente utilizada no modo normal de funcionamento. Dessa forma, a intensidade do feixe é reduzida, e em consequência a degradação das amostras diminui consideravelmente.

As medidas nas amostras de OPA foram realizadas com passos de temperatura de 0,3°C, variando da temperatura ambiente (25°C) a 103°C (somando um total de 260 aquisições). Como a temperatura é elevada em passos pequenos, o processo de aquecimento é próximo ao equilíbrio térmico, permitindo a descrição quantitativa do sistema em cada estado. As amostras foram mantidas sob atmosfera de nitrogênio. A geometria utilizada nessas medidas foi de $\theta=2^\circ$ - $2\theta=4^\circ$ e o tempo de cada aquisição de 50s com intervalos de termalização de 60s entre os passos de temperatura. Na imagem 3.7 são vistas algumas das curvas correspondendo a diferentes temperaturas, ilustrando as modificações na configuração dos picos de difração à medida que a temperatura aumenta. Podemos observar que enquanto alguns picos de difração desaparecem outros picos tornam-se relativamente mais significativos.

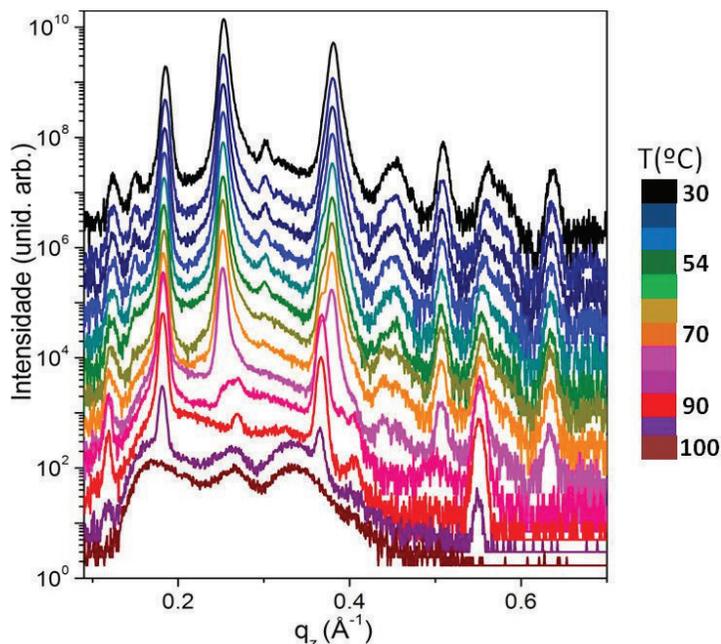


Figura 3.7 – Medidas de difração dispersiva em energia em multicamadas de OPA evidenciando as modificações no ordenamento em função da temperatura.

Três diferentes periodicidades são observadas a temperatura ambiente. O pico de difração posicionado em $q_z=0,300\text{\AA}^{-1}$ é relacionado com a periodicidade de 42\AA . Essa periodicidade desaparece em torno de 70°C e não foi observada nas medidas de DRX, provavelmente porque a quantidade de moléculas ordenadas mantendo essa configuração é minoritária e não pode ser detectada pela técnica de difração convencional. Por outro lado, a periodicidade $d_2=48,9\text{\AA}$ observada pelas medidas de DRX não é detectada por DDX utilizando a geometria $2^\circ\text{-}4^\circ$ devido ao fato de o parâmetro de rede da molécula de OPA ser relativamente grande e as medidas de DDX fornecerem baixa resolução nos dados experimentais. Na figura 2.14 é possível observar a existência do pico relacionado com a configuração d_2 nas medidas realizadas com geometria $1^\circ\text{-}2^\circ$ e $1,5^\circ\text{-}3^\circ$, no entanto, não usamos essas configurações de medida porque não existem picos suficientes para análise. As periodicidades $d_1=50\text{\AA}$ e $d_3=34\text{\AA}$ são as mesmas periodicidades observadas nas medidas de DRX. O pico de difração em $q_z=0,250\text{\AA}^{-1}$ desaparece a 83°C e está relacionado com a periodicidade d_1 . Apenas a bicamada inclinada com periodicidade d_3 – pico em $q_z=0,185\text{\AA}^{-1}$ – permanece até 98°C . Em temperaturas mais altas nós observamos um perfil de refletividade evidenciando a existência de uma camada residual sobre o substrato, com espessura de $\sim 48\text{\AA}$, relacionado com uma bicamada, conforme observado nas medidas de DRX.

Para quantificar as modificações no ordenamento das moléculas orgânicas escolhemos um pico e analisamos a variação da área integrada em função do aumento de temperatura, dessa forma, obtemos informações da evolução do volume relativo de cada configuração. Embora a comparação direta dos volumes absolutos entre as configurações do sistema seja demasiado complexa, podemos normalizar a área de um dado pico e usá-la para a análise do volume relativo de cada configuração separadamente.

Para as medidas apresentadas nessa seção foi observada apreciável degradação das amostras no momento de realização do experimento, devido primordialmente ao método de preparação. Dessa forma, medidas de difração dispersiva em função do tempo foram realizadas com o objetivo de quantificar a degradação sofrida pelas amostras. A área do pico de difração posicionado em $q_z=0,250\text{\AA}^{-1}$ – relacionado com a configuração de 50\AA – foi monitorada em função do tempo para acompanhar a variação do volume relativo dessa configuração. O resultado dessa análise para o período de tempo necessário para a realização das medidas em uma amostra é visto na figura 3.8. No *inset* podemos observar o resultado da análise seguido do ajuste polinomial para a curva de degradação para um intervalo de tempo superior a 25000s.

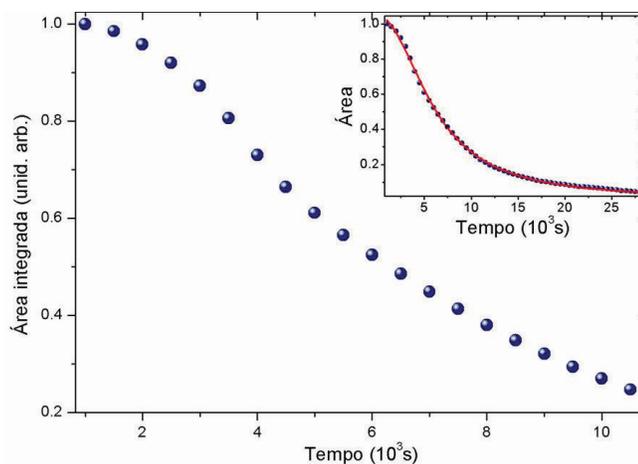


Figura 3.8 – Área normalizada do pico posicionado em $q_z=0,250\text{\AA}^{-1}$ em função do tempo de exposição necessário para as medidas de uma amostra a temperatura ambiente. No *inset* é visto a curva completa para um período de tempo superior ao da realização das medidas juntamente com o ajuste polinomial realizado.

Podemos observar na figura acima que durante 10000s (período de tempo necessário para a realização das medidas dos ácidos fosfônico em função da temperatura)

existe um decaimento na curva de área integrada, para esse tempo a diminuição foi de aproximadamente 70% em comparação com o valor inicial. Devido ao considerável decaimento do volume de material ordenado foi adotado um método de correção dos dados experimentais.

Para considerarmos a degradação das amostras nos dados de área integrada, uma função polinomial foi fitada nos dados de degradação em função do tempo de exposição (*inset* figura 3.8). O ajuste foi utilizado para fazer a correção da área do pico $q_z=0,250\text{\AA}^{-1}$ - representando a configuração de 50\AA . O resultado desse procedimento pode ser observado na figura 3.9, onde os símbolos abertos representam os dados brutos de área integrada e os símbolos sólidos correspondem aos dados corrigidos pela degradação. A relação entre a temperatura da amostra e o tempo de exposição pode ser observada relacionando o eixo superior e inferior da figura.

Sabemos, entretanto, que a degradação é dependente da temperatura da amostra e a correção realizada dos dados experimentais não reflete exatamente a degradação da amostra em função da temperatura. No entanto, como a diferenciação dos dados relacionados com a degradação em específico e com o aquecimento da amostra (modificações na fração de volume ordenado) não é possível para todas as temperaturas utilizadas, o método de correção utilizado representa uma aproximação pelo perfil de degradação devido à incidência do feixe branco à temperatura ambiente. Por outro lado, uma comparação da análise de degradação à temperatura ambiente e a 60°C mostra que os efeitos da exposição contínua ao feixe branco são mais pronunciados que os efeitos de uma longa permanência em temperaturas mais altas. A aproximação da degradação total pela degradação à temperatura ambiente é capaz de corrigir grande parte das distorções na área integrada dos picos, tendo em vista o tempo reduzido de permanência da amostra a cada passo de temperatura.

Como pode ser visualizado na figura abaixo a correção dos dados experimentais resulta no aumento da área integrada, sendo mais relevante a diferença nas intensidades após 2000 segundos de realização das medidas. Com a correção dos dados experimentais o decaimento da curva torna-se mais suave até aproximadamente 7000s e cai rapidamente após esse período.

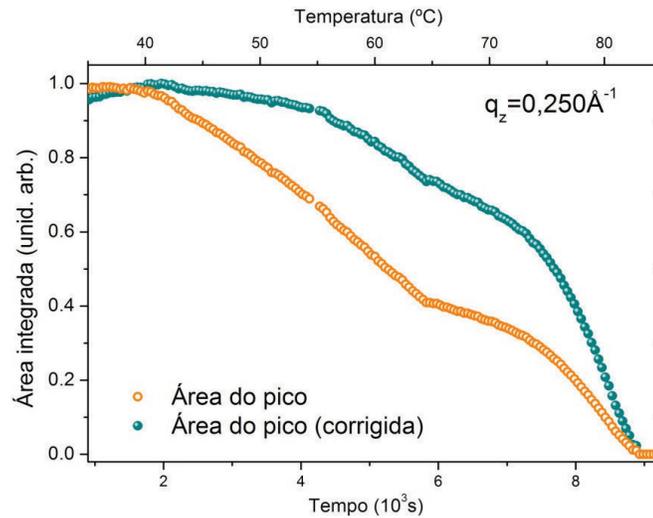


Figura 3.9 – Correção da degradação nos dados de área integrada para o pico $q_z=0,250\text{\AA}^{-1}$ para a rampa de temperaturas utilizada durante as medidas, em função do tempo de exposição. Os símbolos abertos representam os dados brutos de área integrada enquanto os símbolos sólidos correspondem aos dados corrigidos pela degradação.

Com o procedimento de correção adotado observamos que os resultados das medidas de DDX estão em concordância com os resultados obtidos pela difração convencional (onde os danos por degradação são desprezíveis). A comparação da área dos picos para os dados de DDX e de DRX são vistos na figura 3.10 para as duas principais configurações de ordenamento observadas nas amostras de OPA. Nas figuras 3.10(a) e (b) são apresentadas a comparação das medidas realizadas pelas duas técnicas para os picos posicionados em $q_z=0,250\text{\AA}^{-1}$ (configuração de 50\AA) e $q_z=0,180\text{\AA}^{-1}$ (configuração de 34\AA), respectivamente. As medidas de DRX, representadas pelos símbolos abertos, foram realizadas para aproximadamente 20 temperaturas, e representam a tendência geral da evolução térmica. Como as medidas de difração convencional necessitam de um longo tempo de aquisição, foram realizados passos de temperatura maiores, variando de 10°C a 2°C , com uma rampa de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ e tempo de termalização de 2 minutos para cada temperatura. Esse procedimento pode implicar em um desvio dos resultados obtidos nas medidas de DDX para temperaturas mais baixas, pois a estabilidade térmica não é plenamente alcançada em regiões onde passos de temperatura muito grandes foram utilizados. Intervalos grandes de termalização não foram utilizados, pois o tempo de varredura em DRX já é demasiadamente longo e a realização de

medidas como esta não permitiria que a obtenção do conjunto de dados fosse concluída utilizando tempos de termalização muito maiores que os utilizados.

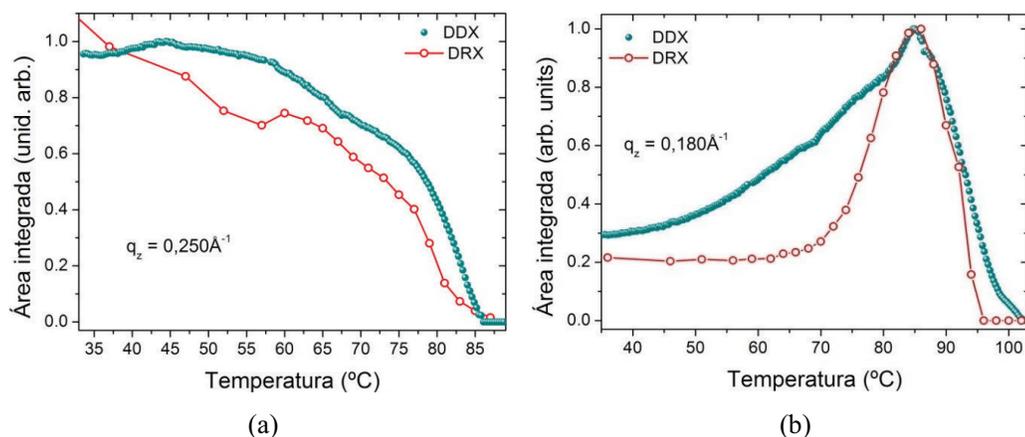


Figura 3.10 – Comparação entre os dados de DRX e DDX. Em (a) o pico posicionado em $q_z=0,250 \text{ \AA}^{-1}$ – configuração de 50 \AA . Em (b) para o pico posicionado em $q_z=0,180 \text{ \AA}^{-1}$ – configuração de 34 \AA .

Observamos que os dados de DRX e DDX vistos na figura 3.10 (a) para o pico em $q_z=0,250 \text{ \AA}^{-1}$ – configuração vertical – apresentam comportamento similar em função da temperatura. A área do pico – normalizado para cada método pelo máximo da intensidade – exibe valores altos para temperaturas abaixo de 65 °C e decai monotonicamente para temperaturas altas até que a transição ordem-desordem é alcançada em $\sim 85 \text{ °C}$. As diferenças qualitativas entre os resultados dos dois métodos podem estar relacionadas ao tempo de termalização insuficiente da medida de DRX e à aceitação angular fornecida por cada técnica. Pequenos desvios na distância ou em ângulos afetam fortemente a condição de Bragg nas medidas de DRX (maior resolução) e possuem efeito menos pronunciado nas medidas de DDX, onde as condições de difração são satisfeitas para diferentes energias – dentro de 150 eV de resolução do detector – e dessa forma, acrescentam intensidade a área dos picos.

As diferenças na aceitação angular podem ser observadas nos dados de DDX para o pico em $q_z=0,180 \text{ \AA}^{-1}$, mostrado na figura 3.10(b). Para temperatura entre 50 °C e 75 °C , a mobilidade das moléculas conduz para uma pequena variação na posição ou flutuações angulares, fazendo com que a intensidade dos dados de DRX sejam menores, por outro lado, no setup de DDX essas pequenas variações são toleradas acrescentando intensidade aos dados. Além disso, a figura 3.10(b) mostra um considerável aumento da área para temperaturas acima de 70 °C . A ordem das bicamadas inclinadas de OPA persiste até 97 °C .

Apesar das restrições de cada técnica podemos afirmar que os resultados obtidos com a técnica de DDX são compatíveis com os resultados obtidos por difração convencional.

Além disso, observamos que nas medidas iniciais em multicamadas de OPA as amostras apresentaram acentuada degradação durante a realização das medidas. A possibilidade da degradação estar relacionada exclusivamente com a incidência do feixe branco foi descartada já que todas as medidas foram realizadas no modo “*Single-Bunch*”, com baixa intensidade do feixe.

Dessa forma, a origem da acentuada degradação poderia estar vinculada ao processo de deposição das multicamadas de ácidos fosfônicos. Com a otimização do processo de deposição foi possível a obtenção de amostras com volume muito reduzido de solvente ou água depositado entre as bicamadas. Com maior tempo de secagem foi possível obter amostras com efeitos de degradação desprezíveis, esses resultados serão apresentados na próxima seção, onde uma análise mais completa é realizada.

3.3 Difração dispersiva e evolução térmica

Para realizar um estudo detalhado da evolução térmica do ordenamento dos ácidos fosfônicos, medidas de DDX foram realizadas em amostras compostas de multicamadas de OPA e OcPA. As amostras utilizadas para as medidas discutidas nessa seção foram depositadas seguindo o procedimento descrito na seção anterior, no entanto, o tempo de secagem da solução sobre o substrato foi maior em comparação com as amostras utilizadas nas medidas anteriores. O acréscimo no tempo de secagem reflete no aumento da qualidade das amostras e pode ser comprovado pela baixa degradação durante as medidas de DDX.

Para as amostras de multicamadas de OPA foram realizadas medidas de DDX em função da temperatura. A temperatura foi variada de 35°C a 84°C com passos de temperatura de 0,8°C e de 84°C a 104°C com passos de 0,1°C (totalizando 260 aquisições). O tempo de aquisição de cada medida foi de 50s com intervalo de termalização de 60s. A geometria utilizada foi a $\theta=2,5^\circ$ - $2\theta=5^\circ$. Na figura 3.11 são apresentadas algumas dessas medidas realizadas para diferentes temperaturas. Os picos de difração são posicionados exatamente nas mesmas posições em q_z que as medidas apresentadas na seção anterior, ou seja, o ordenamento das bicamadas de OPA são os mesmos. Alguns picos são destacados na figura e serão discutidos a seguir. Os picos posicionados em $q_z=0,180\text{\AA}^{-1}$ e $q_z=0,367\text{\AA}^{-1}$, marcados

com triângulos (Δ), representam a periodicidade $d_3=34\text{\AA}$, relacionado com as bicamadas inclinadas por um ângulo de 47° . A configuração de ordenamento com as bicamadas ordenadas na vertical, periodicidade $d_1=50\text{\AA}$, é representada pelos picos em $q_z=0,250\text{\AA}^{-1}$, $q_z=0,376\text{\AA}^{-1}$, marcados com círculos (o). E ainda os picos em $q_z=0,300\text{\AA}^{-1}$ e $q_z=0,450\text{\AA}^{-1}$, marcados com quadrados (\square), correspondem a periodicidade $d_2=42\text{\AA}$

Com o aumento da temperatura o padrão dos picos de difração muda. As temperaturas de ordem-desordem para todas as configurações são semelhantes às encontradas nas medidas anteriores. Os picos relacionados com a periodicidade d_2 desaparecem aproximadamente a 65°C . A 83°C temos o desaparecimento da periodicidade d_1 (bicamada na vertical), restando apenas a configuração das moléculas inclinadas d_3 até temperaturas mais altas. Em 98°C temos a transição ordem-desordem do sistema.

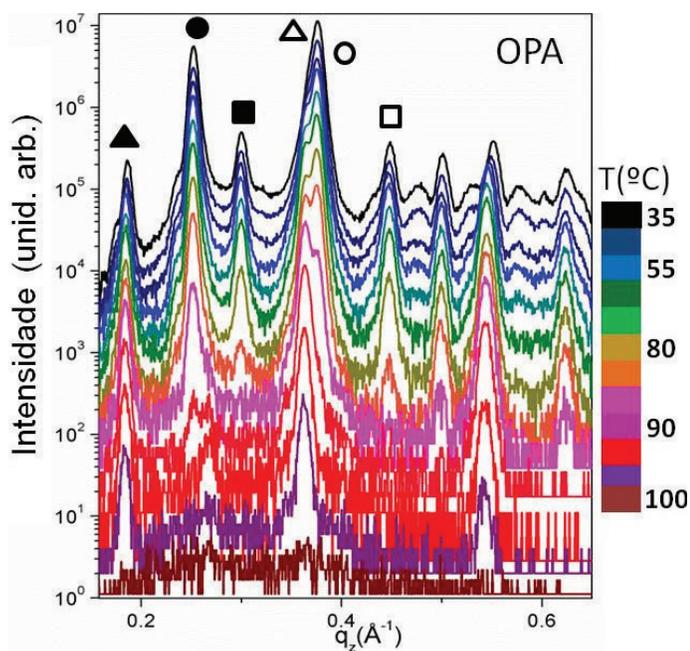


Figura 3.11 – Medidas de DDX para amostra de multicamadas de OPA em função da temperatura. Os picos de difração correspondendo às periodicidades de ordenamento encontradas são identificados por símbolos. $\circ=d_1=50\text{\AA}$, $\square=d_2=42\text{\AA}$, $\Delta=d_3=34\text{\AA}$.

Medidas para verificar a degradação das amostras foram realizadas seguindo os procedimentos discutidos na seção anterior. Como a fração de volume das configurações é obtido pela área integrada dos picos de difração que correspondem a cada configuração, com os dados da área integrada em função do tempo para temperatura ambiente temos informações

das modificações estruturais na amostra e assim é possível determinar se ocorreu ou não degradação na amostra. Na figura 3.12(a) é apresentada a área do pico posicionado em $q_z=0,250\text{\AA}^{-1}$. O decaimento da curva é mais suave do que o observado na figura 3.8 para a primeira série de amostras. Para o tempo de medida da rampa de evolução térmica dos ácidos fosfônicos – aproximadamente 10000s – a curva apresenta decaimento de 35% em comparação ao valor inicial enquanto que na medida discutida na seção anterior o decaimento para esse mesmo tempo foi de 70%. No *inset* é mostrado a curva para o intervalo de tempo de exposição superior a 30000s.

A correção dos dados da área integrada foi realizado baseando-se em um ajuste realizado nos dados da área em função do tempo. Os dados da área integrada em função do tempo foram corrigidos pelos dados de degradação para o pico $q_z=0,250\text{\AA}^{-1}$ e são mostrados na fig. 3.12(b). Como pode ser visto na figura, as diferenças de intensidade entre os dados brutos de área integrada (símbolos vazios) e os dados corrigidos (símbolos sólidos) são bastante reduzidos. No *inset* é visto a correção de degradação para a parte final da curva de área integrada.

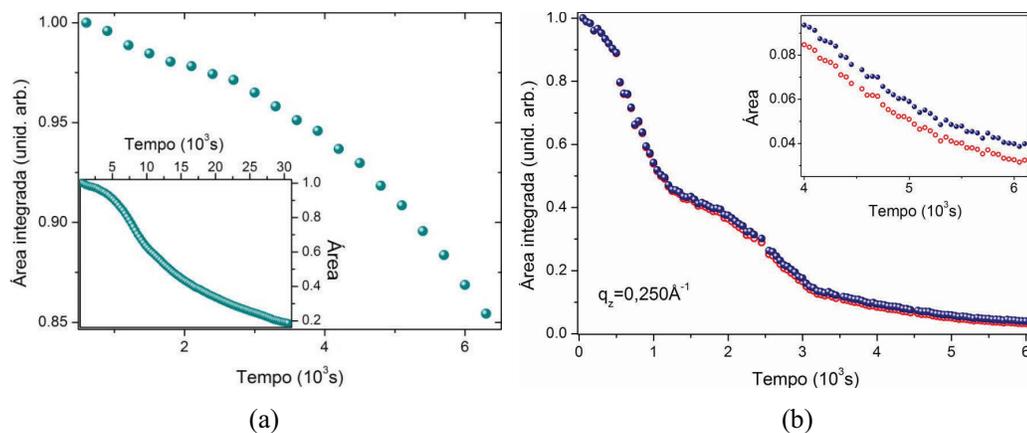


Figura 3.12 – (a) Área integrada em função do tempo de exposição para o pico posicionado em $q_z=0,250\text{\AA}^{-1}$. (b) Área integrada corrigida pelas medidas de degradação para o mesmo pico, no *inset* é visto a correção para a parte final da curva.

O volume relativo para cada configuração de ordenamento das bicamadas de OPA da fração ordenada em função da temperatura é apresentado na figura 3.13 para os picos marcados com os símbolos sólidos na figura 3.11. Na fig. 3.13(a) tem-se um gráfico da área integrada do pico de difração relacionado com $d_1=50\text{\AA}$. Podemos observar que a fração de

volume diminui monotonicamente em função da temperatura até a transição ordem-desordem para cada uma das configurações. No gráfico em detalhe são vistos os dados de área integrada nas vizinhanças da temperatura de ordem-desordem desta configuração, $T_{1c}=83,1^{\circ}\text{C}$. A área normalizada do pico analisado para $d_2=42\text{\AA}$ é vista na figura 3.13(b), a fração de volume para essa configuração é extremamente reduzida comparada com as outras periodicidades (10 vezes menor que o volume da periodicidade d_3) e apresenta uma transição abrupta próximo a 65°C . O *inset* mostra a temperatura crítica $T_{2c}=65,1^{\circ}\text{C}$. A área do pico, relacionado com a periodicidade d_3 é apresentada na figura 3.13(c), o volume de material ordenado para essa configuração diminui suavemente com o aumento da temperatura. No *inset* do gráfico vemos em detalhes a área do pico próximo a temperatura de ordem-desordem e a transição para desordem do sistema completo que ocorre em $T_{3c}=98,3^{\circ}\text{C}$. Após essa temperatura não é observado ordenamento lamelar nas multicamadas de OPA. O experimento de avaliação das áreas dos picos de DDX para a rampa de temperaturas foi repetido para 3 amostras, conduzindo a resultados muito semelhantes.

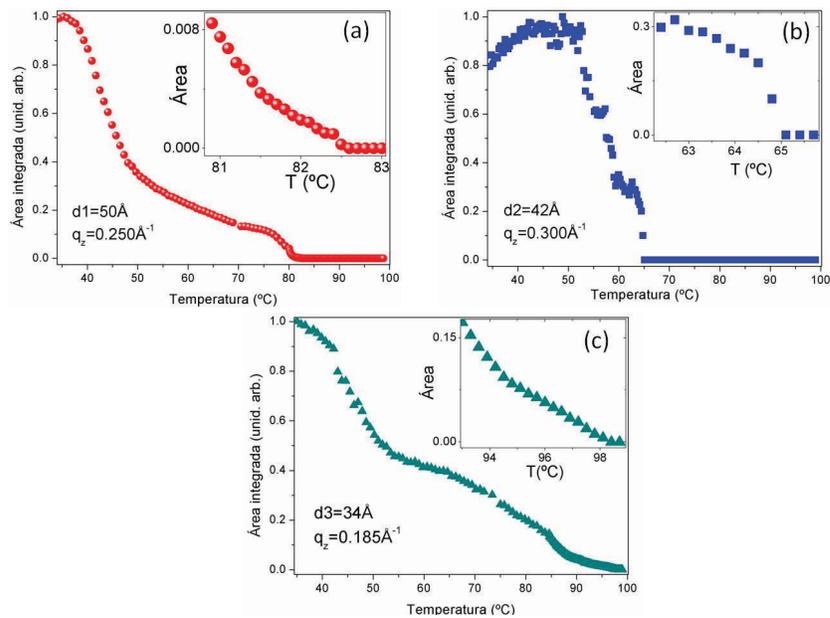


Figura 3.13 – Fração de volume ordenado de cada configuração para amostra de multicamadas de OPA, em (a) configuração vertical, (b) configuração inclinada por um ângulo de 34° , (c) inclinada pelo ângulo de 47° . Os detalhes das temperaturas de ordem-desordem são destacados para cada uma das configurações.

O resultado obtido evidencia novamente (como na seção anterior) o fato que a configuração d3 (34Å) é energeticamente mais estável com relação às configurações d1 e d2.

Medidas de DDX também foram realizadas para multicamadas de OcPA. Duas rampas de temperaturas foram utilizadas: de 45°C a 75°C com passos de 0,8°C e de 75°C a 100°C com passos de 0,1°C (totalizando 312 aquisições). Como a molécula de OcPA possui comprimento da cadeia carbônica menor, escolhemos a condição de geometria para a realização da medida com $\theta=3,5^\circ$ - $2\theta=7^\circ$, aumentando assim a região de espaço recíproco mapeada. Tempos de aquisição de 50s por temperatura foram usados com intervalos de termalização de 60s. Na figura 3.14 são mostradas algumas curvas ilustrando a evolução dos picos de difração em função da temperatura. Três diferentes periodicidades de ordenamento foram observadas nas amostras de OcPA a temperatura ambiente, concordando com as medidas de DRX.

Na figura são destacados alguns picos que representam a coexistência das periodicidades. Os picos de difração posicionados em $q_z=0,295\text{\AA}^{-1}$ e $q_z=0,586\text{\AA}^{-1}$ – identificado por triângulos (Δ) são relacionados com a periodicidade $d_3=21,5\text{\AA}$ e não são observados para temperaturas maiores que 84°C. Os picos relacionados com as outras duas periodicidades permanecem até temperaturas maiores. Os picos em $q_z=0,255\text{\AA}^{-1}$ e $q_z=0,485\text{\AA}^{-1}$, marcados com um círculo (o), representam o ordenamento de bicamadas de OcPA na vertical com periodicidade $d_1=25,9\text{\AA}$. Além disso, os picos em $q_z=0,375\text{\AA}^{-1}$ e $q_z=0,506\text{\AA}^{-1}$, identificados com um quadrado (\square), são relacionados com a configuração inclinada $d_2=24,8\text{\AA}$ de ordenamento das bicamadas. Em 98,5°C nós observamos a transição ordem-desordem para as multicamadas de OcPA, após essa temperatura não é mais observado sinal de difração referente ao ordenamento lamelar da amostra.

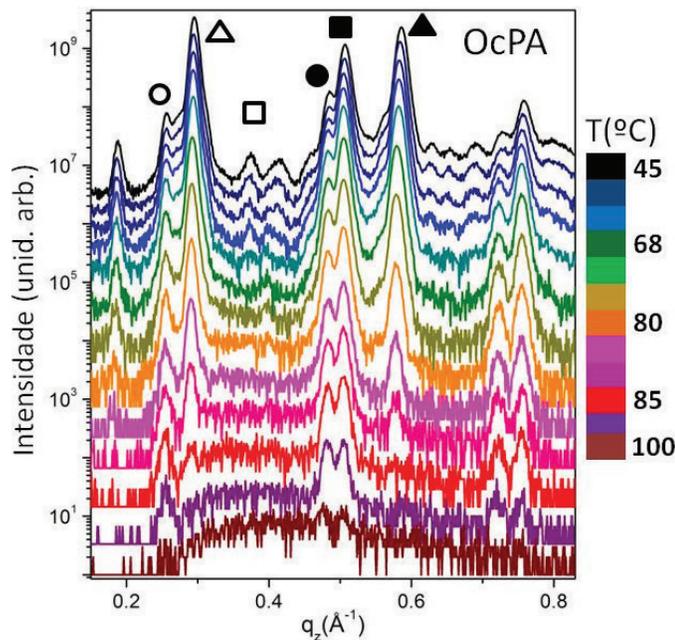


Figura 3.14 – Medidas de DDX para amostra de multicamadas de OcPA em função da temperatura. Em temperatura ambiente é observado a coexistência de três diferentes periodicidades, os picos de difração referentes a cada periodicidade são identificados pelos símbolos.

Como as moléculas de OcPA são menores possuem periodicidade de ordenamento das bicamadas menores em comparação com as moléculas de OPA, dessa forma, os picos de difração são mais espaçados e é possível distinguir entre periodicidades com valores próximos, como no caso das periodicidades d_1 e d_2 onde a diferença é de $1,1\text{Å}$.

Análises da área integrada dos picos de difração em função da temperatura também foram realizadas para as amostras de multicamadas de OcPA. Com a informação da evolução do volume de material ordenado em função do aumento da temperatura podemos observar as modificações estruturais sofridas pelas moléculas. Na figura 3.15 são apresentados os dados de área integrada para os picos marcados com os símbolos sólidos na figura 3.14. A área do pico de difração de periodicidade d_1 (marcado com um círculo sólido) é apresentada na figura 3.15(a). A transição ordem-desordem para essa configuração acontece em $T_{1c}=98,6^\circ\text{C}$ como pode ser observado no *inset* da figura. Na figura 3.15(b) vemos a evolução do volume relativo para a periodicidade d_2 , com temperatura de ordem-desordem também em $T_{2c}=98,6^\circ\text{C}$. A área integrada do pico de difração correspondendo a periodicidade d_3 é apresentada na figura 3.15(c), com temperatura crítica em $T_{3c}=83,9^\circ\text{C}$. Podemos observar

que para todos os picos a curva de área integrada diminui suavemente em função da temperatura. O experimento foi repetido em 3 amostras, conduzindo a resultados semelhantes.

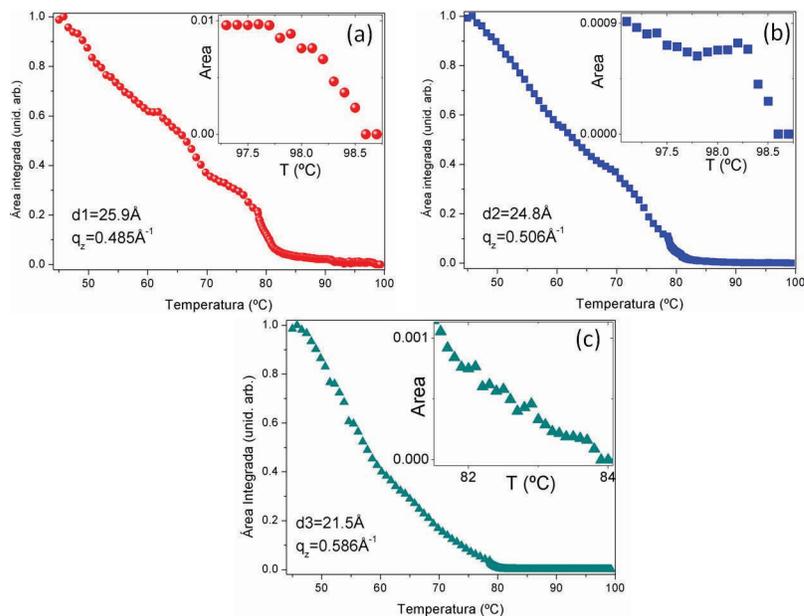


Figura 3.15 – Área integrada em função da temperatura. Em (a) para o pico posicionado em $q_z=0,485\text{\AA}^{-1}$ – periodicidade d_1 . Em (b) a curva para o pico $q_z=0,506\text{\AA}^{-1}$ – periodicidade d_2 – e em (c) a evolução da área para o pico em $q_z=0,586\text{\AA}^{-1}$ – periodicidade d_3 .

Na tabela II apresentamos um resumo das periodicidades observadas para as amostras de multicamadas de OPA e OcPA bem como a temperatura de transição para cada configuração de ordenamento obtida pela técnica de DDX. Para a amostra de OPA observamos a existência de uma configuração de ordenamento mais estável em temperaturas altas (configuração d_3) enquanto que para o OcPA temos a existência de duas configurações mais estáveis (d_1 e d_2). No caso das moléculas de OPA a configuração mais estável é a que apresenta maior ângulo de inclinação das bicamadas em relação à normal, já para as moléculas de OcPA as configurações mais estáveis são as que apresentam menores ângulos de inclinação.

Tabela II – Periodicidades do ordenamento lamelar observadas por medidas de DDX juntamente com as temperaturas de transição ordem-desordem de cada configuração.

Material	d1(Å)	ϕ_1	T _{1c} (°C)	d2(Å)	ϕ_2	T _{2c} (°C)	d3(Å)	ϕ_3	T _{3c} (°C)
OPA	50,0(6)	0°	83,1	42,0(6)	12°	65,1	34,0(6)	47°	98,3
OcPA	25,9(6)	5°	98,6	24,8(6)	17°	98,6	21,5(6)	34°	83,9

Medidas de DDX em função da temperatura forneceram informações das modificações do empacotamento lamelar para multicamadas de OPA e OcPA. Entretanto, tais transições podem também estar relacionadas com modificações no ordenamento planar. Informações do ordenamento das moléculas no plano podem ser obtidas através de medidas de transmissão de raios-x, essas medidas serão discutidas na seção seguinte.

3.4 Ordenamento planar

Informações sobre o ordenamento das moléculas orgânicas no plano podem ser obtidas através de medidas de transmissão de raios-x, mais especificamente espalhamento de raios-x a baixo ângulo (Small angle x-ray scattering – SAXS) e espalhamento de raios-x a altos ângulos (Wide angle x-ray scattering – WAXS) conforme discutido no capítulo anterior.

Utilizando o setup apresentado no capítulo anterior, medidas de WAXS na região de $q_{\text{min}}=1,20\text{Å}^{-1}$ até $q_{\text{max}}=3,10\text{Å}^{-1}$ foram realizadas em função da temperatura para multicamadas de OPA e OcPA. Passos de temperatura de 5°C foram utilizados até 65°C enquanto medidas com passo de 2,5°C foram adquiridas até 120°C. Para cada medida foram realizadas 5 aquisições de 500s com tempo de termalização de 100s cada e posteriormente foi realizada a integração (*cake*) das aquisições utilizando o software Fit2D.

O empacotamento planar pode ser determinado pela sequência dos picos nas curvas de WAXS. No caso do empacotamento cúbico a posição em q_{\parallel} dos picos de espalhamento acontece para múltiplos inteiros do primeiro pico, enquanto que para o empacotamento hexagonal a sequência dos picos segue a regra: 1: $2^{1/2}$: $3^{1/2}$: 2: $5^{1/2}$: $6^{1/2}$ [Narayanan08].

Na figura 3.16 são apresentadas curvas de WAXS para uma amostra de multicamadas de OPA para duas temperaturas distintas. Podemos observar a existência de

diferentes picos de espalhamento. Na curva superior, medida em 45°C, a posição do primeiro pico acontece para $q_{//}=1,33\text{\AA}^{-1}$ e os picos seguintes seguem a sequência de $q_{//}$ descrita para o ordenamento hexagonal. Ainda, na curva superior podemos observar um pico em $q_{//}=1,40\text{\AA}^{-1}$ que não pertence a sequência descrita para o ordenamento hexagonal. Para a outra curva, com temperatura de 94°C, podemos perceber que o pico posicionado em $q_{//}=1,40\text{\AA}^{-1}$ torna-se mais intenso, e ainda um segundo pico é localizado em uma posição equivalente a um múltiplo inteiro do primeiro evidenciando a existência do ordenamento cúbico no plano.

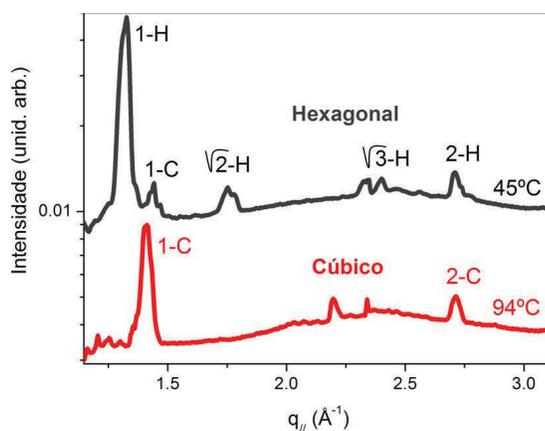


Figura 3.16 – Medidas de WAXS para uma amostra de multicamadas de OPA. Medida indicando empacotamento planar hexagonal e cúbico para as temperaturas de 45°C (curva superior) e 94°C (curva inferior), respectivamente.

Na figura 3.17 são vistas medidas de WAXS para diferentes temperaturas detalhando os dois principais picos em $q_{//}=1,33\text{\AA}^{-1}$ e $q_{//}=1,40\text{\AA}^{-1}$. Para baixas temperaturas é possível observar que o primeiro pico é mais intenso, indicando que um maior volume das moléculas possui empacotamento hexagonal. Conforme a temperatura aumenta a configuração dos picos muda. A intensidade do primeiro pico relacionado com o empacotamento hexagonal diminui e ocorre o aumentando da intensidade do segundo pico (empacotamento cúbico). Para altas temperaturas ($T>80^{\circ}\text{C}$) os picos que representam o empacotamento cúbico tornam-se mais significativos.

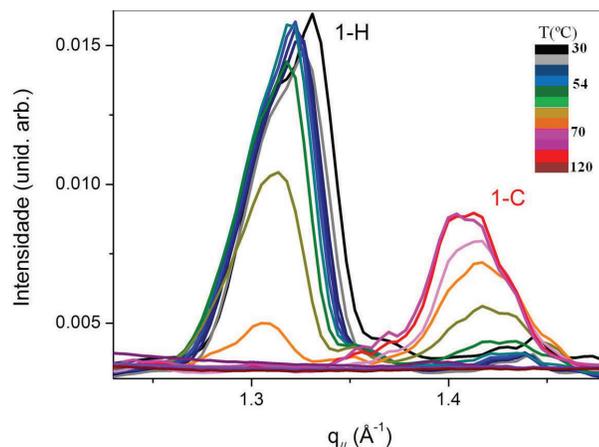


Figura 3.17 – Evolução dos picos de espalhamento para uma amostra de multicamadas de OPA. Para temperaturas baixas o pico posicionado em $q_{//}=1,33\text{\AA}^{-1}$ é mais intenso, com o aumento da temperatura o pico em $q_{//}=1,40\text{\AA}^{-1}$ torna-se mais significativo.

Com a análise da área sob os dois picos destacados na figura 3.17 é possível acompanhar as modificações no ordenamento planar das moléculas de OPA em função da temperatura. Para baixas temperaturas as moléculas de OPA são ordenadas em empacotamento hexagonal com $d_{\text{hex}}=4,72\text{\AA}$ com uma pequena população de moléculas apresentando empacotamento cúbico, conforme visto na figura 3.18. A área ocupada por uma molécula na configuração do empacotamento hexagonal é de $19,29\text{\AA}^2$ e como para baixas temperaturas o ordenamento predominante é o das moléculas ordenadas verticalmente o volume ocupado por uma molécula é de $482,35\text{\AA}^3$. Para temperatura próxima a 82°C ocorre a transição do empacotamento hexagonal para empacotamento cúbico. Entre 75°C e 85°C é observada uma faixa de coexistência das duas estruturas de ordenamento no plano. Para altas temperaturas o empacotamento cúbico prevalece com $d_{\text{cub}}=4,48\text{\AA}$, permanecendo até 110°C . Para a configuração cúbica a área ocupada por uma molécula é de $20,07\text{\AA}^2$ e sendo bicamadas inclinadas o ordenamento lamelar preferencial para altas temperaturas, o volume para o empacotamento cúbico é de $341,2\text{\AA}^3$. Assim, após a transição de fase o volume ocupado por uma molécula tem uma redução de 30% em comparação com o valor do volume ocupado por uma molécula no empacotamento hexagonal (baixas temperaturas). A configuração de empacotamento cúbico com moléculas inclinadas, obtida através do possível intertravamento das cadeias carbônicas, permite uma maior interação entre as moléculas e, por sua vez, maior estabilidade.

A temperatura de transição ordem-desordem planar para moléculas de OPA acontece para temperaturas maiores do que a observada para o ordenamento lamelar, indicando que a ordem intra-lamelar permanece enquanto ocorre desordem do empilhamento [Cavalcanti06]. As medidas de SAXS não mostraram a formação de micelas ou qualquer outro arranjo em escala nanométrica para as moléculas de OPA para todas as temperaturas estudadas incluindo as temperaturas após a transição ordem-desordem.

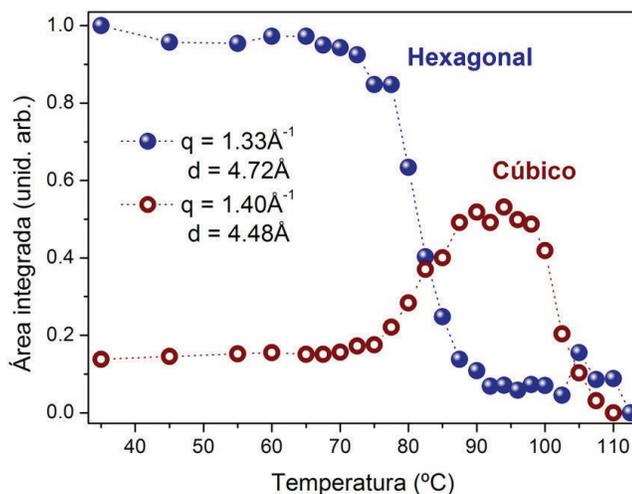


Figura 3.18 – Área integrada em função da temperatura para amostra de multicamadas de OPA. O empacotamento hexagonal no plano é predominante a baixas temperaturas. Em 83°C ocorre a transição do empacotamento hexagonal para cúbico. Em temperaturas altas tem-se a predominância do empacotamento cúbico.

Medidas similares foram realizadas em multicamadas de OcPA para obter a configuração planar das moléculas, no entanto, nenhuma estrutura bem definida foi observada. As interações da cadeia carbônica nas moléculas de OcPA são reduzidas se comparadas com as moléculas de OPA (cadeia carbônica comprida) e pode resultar em configurações menos organizadas no plano [Spori07]. Sendo o tamanho dos domínios de ordenamento no plano menores ocorre a perda de registro ao longo da direção perpendicular a superfície, resultando no desaparecimento da organização planar de longo alcance. Nas medidas de SAXS para as moléculas de OcPA também não foram observados a existência de aglomerados micelares.

Unindo as informações do ordenamento lamelar – obtidas por DDX e DRX – com as informações do ordenamento planar – obtidas com WAXS – podemos construir um

diagrama de parâmetro de ordem relativo mostrando a evolução do ordenamento lamelar e planar das moléculas em função da temperatura, os diagramas para os dois ácidos serão apresentados na seção seguinte.

3.5 Diagrama de parâmetro de ordem

Diagramas de parâmetro de ordem (volume relativo de material em cada configuração possível) ilustrando a evolução da fração ordenada de cada uma das configurações (lamelar e planar) presentes nas amostras de OPA e OcPA em função da temperatura podem ser construídos. Diversas amostras (3 amostras de cada material) contendo multicamadas de cada ácido estudado foram mapeadas utilizando a técnica de DDX. Com a análise das medidas foi possível observar que enquanto o volume absoluto de cada configuração ordenada varia de amostra para amostra, diagramas de ordem relativo (considerando a soma de todo volume de material ordenado como a unidade) são muito similares em todas as amostras estudadas.

Para obter os coeficientes de volume relativo α_n , foram realizados ajustes dos dados experimentais obtidos por DRX seguindo o modelo cinemático discutido anteriormente. Os coeficientes obtidos no ajuste foram utilizados como referências iniciais para a intensidade dos picos nas medidas de DDX a temperatura ambiente e a 60°C. A concordância entre a área dos picos normalizados obtidos pelos dois métodos (DRX e DDX) permite estimar o volume relativo com boa precisão para as configurações que não são observadas nas medidas de DRX (como a periodicidade $d_2=42\text{\AA}$ para o OPA).

O diagrama de parâmetro de ordem relativo para as moléculas de OPA é apresentado na figura 3.19. Para baixas temperaturas podemos observar a coexistência de três periodicidades de ordenamento lamelar. O arranjo das moléculas para essas temperaturas segue o empacotamento hexagonal no plano. A fração ordenada de cada configuração das moléculas de OPA varia conforme a temperatura aumenta. A periodicidade de 42\AA apresenta menor fração de volume relativo, os dados de área integrada representados para essa configuração foram multiplicados por um fator 5 para melhor visualização. Provavelmente a configuração de 42\AA é uma configuração metaestável desaparecendo em temperatura mais baixa que as outras configurações, $T_{2c}=65,1^\circ\text{C}$. A fração de volume de moléculas ordenadas

com periodicidade de 50Å é dominante para baixas temperaturas e rapidamente diminui após a temperatura de 75°C, desaparecendo em $T_{1c}=83,1^{\circ}\text{C}$. A transição ordem-desordem da configuração de 50Å coincide com a transição do empacotamento planar, o ordenamento das moléculas deixa de ser hexagonal e torna-se cúbico. A transição do ordenamento no plano é indicada no diagrama por linhas verticais pontilhadas. Na região entre as linhas pontilhadas é observada a coexistência dos dois tipos de empacotamentos – hexagonal e cúbico.

Para altas temperaturas podemos observar apenas a configuração de ordenamento lamelar das bicamadas inclinadas com periodicidade de 34Å. A temperatura de ordem-desordem acontece em $T_{3c}=98,3^{\circ}\text{C}$ (após essa temperatura o sistema é desordenado na direção fora do plano). As moléculas que se encontram na configuração de 34Å permanecem ordenadas a temperaturas mais altas muito provavelmente devido ao intertravamento dos grupos CH_2 nas caudas das moléculas de OPA [Fonte03, Spori07].

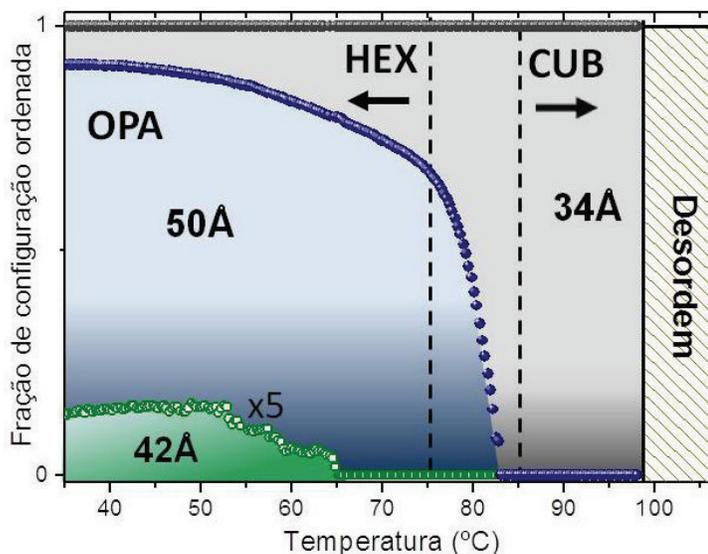


Figura 3.19 – Diagrama de parâmetro de ordem para as moléculas de OPA ilustrando a evolução das configurações de ordenamento em função da temperatura.

O diagrama de parâmetro de ordem relativo para multicamadas de OcPA é visto na figura 3.20. Para baixas temperaturas é possível observar a coexistência de três periodicidades com diferentes frações ordenadas. A configuração de 21,5Å é a fração dominante para baixas temperaturas, desaparecendo totalmente em $T_{3c}=83,9^{\circ}\text{C}$ após decair por um intervalo de 5°C. O intervalo de decaimento da fração ordenada para essa configuração é mais estreito que o intervalo apresentado pela transição entre as configurações

de 50Å e 34Å para as moléculas de OPA e pode indicar interação mais fraca entre as cadeias carbônicas das moléculas de OcPA nas fases ordenadas a baixa temperatura.

As outras duas configurações observadas permanecem até altas temperaturas. Frações ordenadas com periodicidades de 24,8Å e 25,9Å são observadas mais significativamente no intervalo de temperatura entre 82,0°C e 98,6°C. Embora a bicamada na vertical seja extremamente minoritária para baixas temperaturas essa configuração torna-se dominante para temperaturas maiores que 85°C. Em bicamadas de OcPA as configurações mais estáveis possuem portanto periodicidades com pequeno ou zero de ângulo de inclinação com relação a normal – periodicidades d1 e d2. Isso ocorre provavelmente devido a interação cabeça-cabeça ser mais significativa em comparação com as moléculas de OPA. Como moléculas de OcPA possuem a cadeia carbônica mais curta, o empacotamento com grande inclinação – que conduz ao *interlock* das cadeias carbônicas – não é favorecido com respeito as configurações ordenadas onde as cabeças das moléculas adjacentes podem se ligar, levando a um menor ângulo de inclinação com respeito a superfície normal.

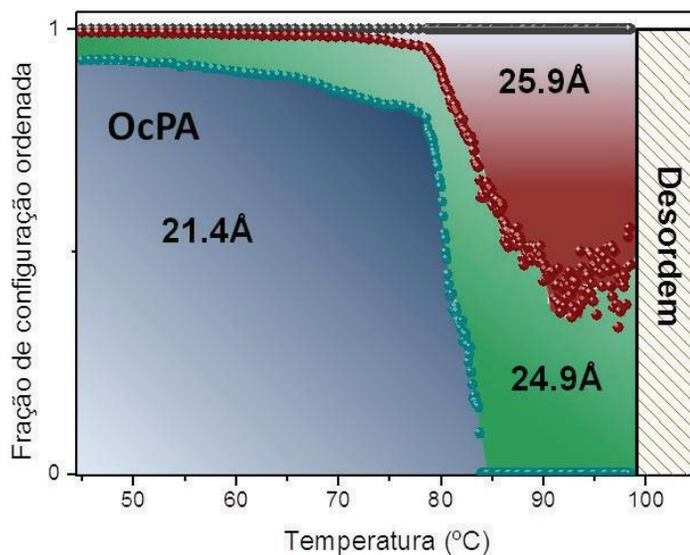


Figura 3.20 – Diagrama de parâmetro de ordem para as moléculas de OcPA. A fração ordenada das configurações de ordenamento presente na amostra varia conforme a temperatura aumenta.

Com as informações de área integrada em função da temperatura podemos observar que cada uma das configurações de ordenamento – para os dois ácidos estudados – decaí de forma distinta. A análise da área integrada próximo a transição ordem-desordem para

cada uma das configurações fornece informações relevantes sobre questões termodinâmicas apresentadas pelo sistema. No próximo capítulo será discutida a análise realizada nas proximidades das transições ordem-desordem para cada uma das configurações. Além disso, serão apresentadas medidas realizadas para entender a evolução da organização lateral para as moléculas de OPA e OcPA.

Capítulo 4

Comportamento crítico e ordem de curto/longo alcance

Este capítulo contém resultados de uma análise preliminar do estudo dos expoentes críticos obtidos próximo às transições ordem-desordem para as configurações observadas nas amostras de OPA e OcPA. Além disso, será apresentado um estudo acerca do ordenamento de curto/longo alcance dos domínios formados pelas moléculas no plano, a investigação é realizada baseando-se em um modelo desenvolvido por Sinha e colaboradores [Sinha88] que fornece informações como tamanho lateral dos domínios, comprimento de correlação de tais domínios e a rugosidade média no plano. Os resultados aqui apresentados se caracterizam como uma tentativa de interpretação dos resultados de difração de raios-x convencional para o padrão de ordenamento de curto e longo alcance dos sistemas de multicamadas de ácidos fosfônicos (bicamadas ordenadas empilhadas) discutidos nos capítulos anteriores.

4.1 Comportamento crítico

O estudo dos parâmetros críticos envolvidos nas transições ordem-desordem possibilita o entendimento dos fenômenos termodinâmicos que ocorrem nas proximidades de temperaturas de transição entre estados de um determinado sistema. Inúmeros trabalhos anteriores utilizando a técnica de DRX descrevem o comportamento crítico de diferentes propriedades em uma vasta gama de materiais próximos a temperatura de ordem-desordem, seja ela magnética ou estrutural, na escala atômica, microscópica ou macroscópica [Granado06, Stine89, Whitesides02]. Na referência [Larochelle06] – um trabalho padrão para a abordagem descrita nesta seção – Larochelle et. al. descrevem a evolução do expoente crítico com relação à variação na quantidade (volume) de cristais líquido presentes na amostra. A transição de segunda ordem, de uma fase nemática (ordem na direção dos eixos

das moléculas) para uma configuração esmética (moléculas paralelas organizadas em camadas), é avaliada utilizando leis de potência, sendo que para este caso específico o expoente crítico varia conforme o aumento da desordem do sistema.

Em outro trabalho recente, [Benz08] é discutido um panorama geral sobre o uso de leis de potência na análise de sistemas compostos por moléculas orgânicas. O estudo da distribuição das moléculas e do tamanho dos domínios formados são alguns exemplos de aplicação deste tipo de análise.

No capítulo 3 foi visto que amostras de multicamadas de ácidos fosfônicos – OPA e OcPA – possuem cada uma três diferentes configurações de ordenamento lamelar a temperatura ambiente e, com o aumento da temperatura essas configurações desaparecem gradativamente sem indicação de transições entre configurações ordenadas. Para temperaturas próximas à temperatura de transição ordem-desordem de cada configuração realizamos uma análise utilizando a seguinte relação entre a área integrada do pico e a temperatura:

$$A = (T_c - T)^{2\nu} \quad , \quad (12)$$

onde T_c é a temperatura crítica e ν o expoente crítico. Esta relação é utilizada quando a transição é de segunda ordem. Transições descontínuas são chamadas de transições de primeira ordem [Salud09] enquanto que nas transições de segunda ordem a transição acontece de forma contínua.

A análise da transição ordem-desordem para as configurações de ordenamento observadas para a amostra de OPA é vista na figura 4.1. Nas figuras 4.1(a)-(c) são apresentadas as análises do expoente crítico para as configurações $d_1=50\text{\AA}$, $d_2=42\text{\AA}$ e $d_3=34\text{\AA}$, respectivamente. A curva inteira de área integrada em função da temperatura é vista na figura 3.13 do capítulo anterior para os três picos que representam cada uma das configurações observadas. Na figura 4.1(b) é visto a análise realizada para a configuração d_2 onde podemos observar que a transição ordem-desordem apresenta comportamento semelhante a uma transição descontínua (transição de primeira ordem) e nesse caso a eq.(12) não pode ser utilizada, porém mantemos o ajuste aos dados experimentais para que a comparação com as outras configurações de ordenamento fosse possível. O valor do expoente crítico obtido para a configuração d_2 é bem menor que o obtido para as outras duas configurações, $\nu_2=0,13$, indicando novamente que a transição é de primeira ordem. A transição ordem-desordem para essa configuração acontece à temperatura mais baixa,

$T_{2c}=65,1^{\circ}\text{C}$, do que para as outras periodicidades indicando a metaestabilidade térmica dessa organização. Além disso, a diferença no comportamento da transição ordem-desordem para a configuração de 42\AA pode ser mais um indício que essa configuração possui um ordenamento que apresenta fraca interação entre as moléculas, impossibilitando que estas mantenham o ordenamento quando submetidas à alta temperatura. A transição ordem-desordem para as configurações d1 e d3 acontece de forma mais suave do que a transição da configuração d2. Para a configuração d1 (bicamada vertical) a temperatura da transição ordem-desordem é $T_{1c}=83,1^{\circ}\text{C}$, o expoente crítico obtido, com o ajuste utilizando a eq.(12), foi $\nu_1=0,63$ conforme visto na figura 4.1(a). A configuração mais estável termicamente (permanece até temperaturas mais altas) é a configuração d3 (bicamada inclinada) que apresenta expoente crítico com valor de $\nu_3=0,77$ e permanece até a temperatura de transição em $T_{3c}=98,3^{\circ}\text{C}$, figura 4.1(c). Para esta configuração a interação entre as cadeias carbônicas é forte – devido á possibilidade de intertravamento (*interlock*) das moléculas –, fazendo com que tal arranjo possua maior estabilidade térmica.

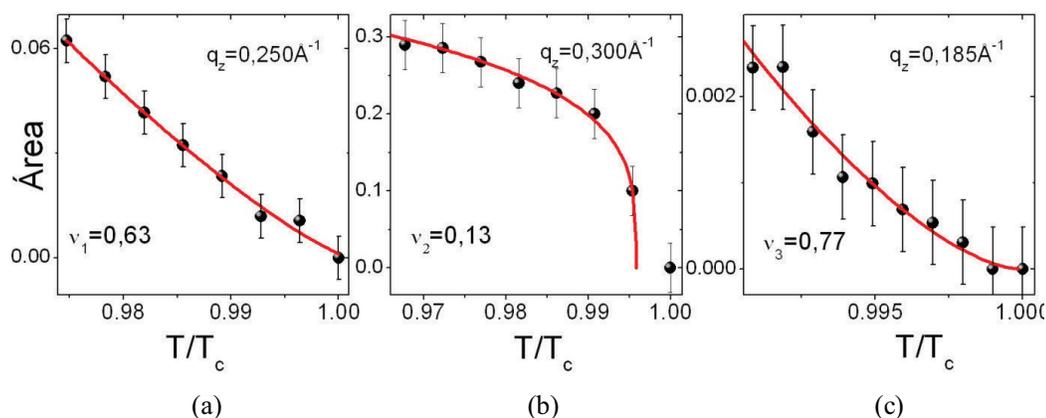


Figura 4.1 – Análise do expoente crítico da transição ordem-desordem para as configurações de ordenamento das amostras de multicamadas de OPA. Em (a) para a configuração d1=50Å, (b) d2=42Å e em (c) para a configuração d3=34Å.

Para a amostra de multicamadas de OcPA realizamos análise semelhante para obter o expoente crítico para a transição ordem-desordem de cada configuração observada. Os expoentes críticos obtidos e os ajustes realizados utilizando a eq.(12) são vistos na figura 4.2. A transição das configurações d1=25,9Å e d2=24,8Å acontece de forma mais abrupta enquanto a transição ordem-desordem da configuração d3=21,5Å acontece mais suavemente. Conforme discutido no capítulo 3, a configuração d3 – configuração que apresenta maior

ângulo de inclinação das moléculas – é menos estável termicamente do que as outras duas configurações observadas, sendo que esta desaparece em $T_{3c}=81^\circ\text{C}$. Inversamente ao observado para o OPA o expoente crítico para a transição da configuração d3 apresenta valor bem acima do que o obtido para as outras transições, como pode ser visto na figura 4.2(c), $v_3=0,86$. As configurações d1 e d2 apresentam transição ordem-desordem com comportamento semelhante a uma transição descontínua (transição de primeira ordem), dessa forma, os expoentes críticos obtidos com a eq.(12) foram mantidos apenas para comparação com a configuração d3 que apresenta transição contínua (transição de segunda ordem). Os expoentes críticos obtidos para as configurações d1 e d2 foram $v_1=0,11$ e $v_2=0,13$, respectivamente (portanto incompatíveis com transições contínuas).

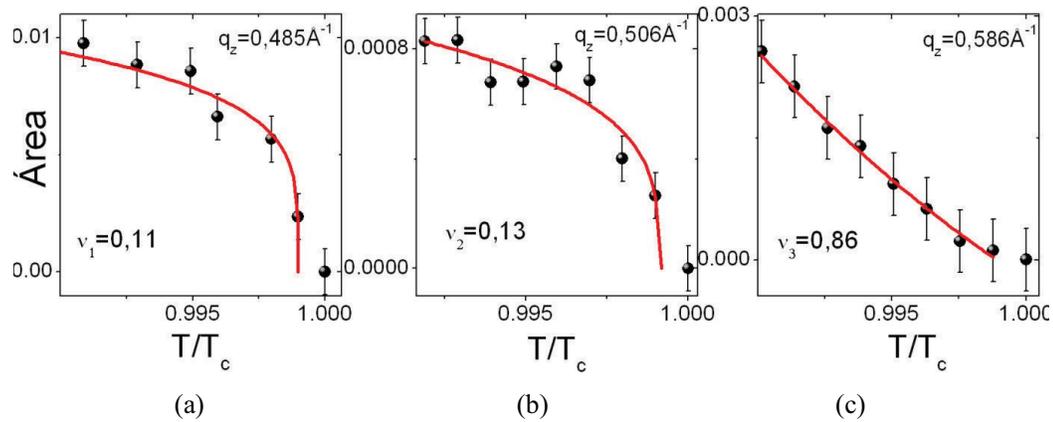


Figura 4.2 – Expoentes críticos da transição ordem-desordem para as configurações de ordenamento das multicamadas de OcPA. Em (a) o ajuste próximo a temperatura de transição ordem-desordem e o expoente crítico obtido da configuração d1. Em (b) e (c) o ajuste aos dados experimentais e os expoentes críticos obtidos para as configurações d2 e d3, respectivamente.

Comparando o comportamento das transições ordem-desordem das configurações de multicamadas de OPA e OcPA, bem como o expoente crítico das transições para cada configuração podemos observar que as configurações mais estáveis termodinamicamente para o OPA apresentam transição suave enquanto que para o OcPA a transição das configurações que permanece até temperaturas mais altas acontece abruptamente. Além disso, os valores dos expoentes críticos das configurações d1 e d3 (mais estáveis) para o OPA são maiores ($v_1=0,63$ e $v_3=0,77$) em comparação com a configuração que desaparece a temperaturas mais baixas ($v_2=0,13$). Para o OcPA acontece o contrário, as configurações mais estáveis apresentam

baixos valores de expoente crítico ($v_1=0,11$ e $v_2=0,13$) em comparação com a configuração de ordenamento predominante a temperaturas baixas mas que desaparece primeiro ($v_2=0,86$).

Como discutido no capítulo 3, a estabilidade térmica lamelar das bicamadas de OPA depende fortemente das interações das caudas, enquanto para as moléculas de OcPA as interações cabeça-cabeça são determinantes. Pode-se sugerir, neste caso, que maiores valores do expoente crítico estejam relacionados com maior interação das caudas das moléculas (só possível em OcPA com maior inclinação), enquanto os menores expoentes podem denotar uma maior interação cabeça-cabeça devido à reduzida interação das caudas (caso das configurações mais verticais nas moléculas mais curtas de OcPA) ou da impossibilidade de intertravamento em configurações para moléculas de cauda mais longa (OPA).

Além de analisar o comportamento crítico das transições ordem-desordem para os dois ácidos estudados, na próxima seção mostraremos o estudo da evolução da organização lateral das moléculas orgânicas, ou seja, serão apresentados os resultados obtidos com o intuito de entender em que faixa de temperatura o ordenamento dos domínios no plano é de curto ou longo alcance.

4.2 Ordenamento longo/curto alcance

Diversos estudos foram desenvolvidos a alguns anos com o intuito de compreender a estrutura inter-lamelar de filmes compostos por multicamadas [Geer93, Swaldding94]. Na referência [Geer93] Geer et al. descrevem os resultados obtidos em uma investigação acerca das modificações na estrutura inter-lamelar de um polímero com características de cristais líquidos. A variação na rugosidade entre as camadas que compõem o filme ocorre conforme a espessura total do filme é variada. O estudo apresentado é baseado em medidas de raios-x realizadas ao longo de direções não especulares (refletividade ou difração difusa). Encontrou-se que as flutuações entre os domínios que compõem o filme são relacionadas primordialmente com a rugosidade entre as camadas e não com flutuações térmicas. Para realizar a análise dos dados experimentais foi utilizado um modelo anteriormente proposto na referência [Sinha88]. Outro trabalho investigando filmes de multicamadas de polímeros líquido-cristalino é descrito na referência [Geer95]. O filme estudado é de polisiloxano e 70% dos sítios de siloxano são ocupados por grupos metil. Utilizando medidas em condição não especular é possível obter informações acerca do

comprimento de correlação da rugosidade entre as camadas. O resultado obtido com essa investigação é que o comprimento de correlação varia inversamente à rugosidade média do filme de multicamadas.

As moléculas orgânicas se organizam formando domínios laterais (aglomerados de moléculas com interação com as moléculas vizinhas), que podem se estruturar em arranjos específicos como visto pelas medidas de WAXS no capítulo 3. Em uma mesma amostra pode-se observar a existência de inúmeros domínios com tamanhos variados com um tamanho médio que pode ser medido experimentalmente. O comprimento de um domínio lateral é conhecido como comprimento de correlação, e relaciona-se com a distância máxima ao longo da qual as moléculas são capazes de interagir com moléculas vizinhas agrupando-se para formar estruturas de mesma organização.

Para acessar as informações acerca da organização lateral das moléculas é necessário a realização de medidas de refletividade (difração para o caso de altos valores de q) difusa de raios-x. A medida é realizada utilizando o setup experimental da difração monocromática, descrito no capítulo 2. Basicamente, a medida consiste na realização de varreduras transversais. Um determinado pico em q_z é escolhido para que uma varredura transversal seja feita. O ângulo de espalhamento (detector) é mantido fixo enquanto que o ângulo da amostra é variado. Na figura 4.3 é visto um esquema mostrando o corte transversal no mapa de espaço recíproco. A linha pontilhada em vermelho ilustra o resultado experimental da varredura em θ . No entanto, com as medidas realizadas pretendemos nos aproximar de uma varredura a q_z constante ilustrada pela linha pontilhada em azul que é uma aproximação.

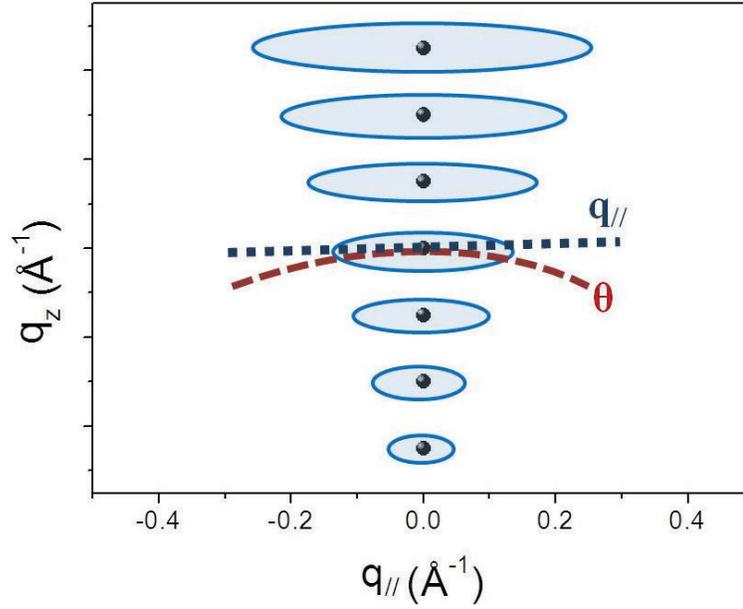


Figura 4.3 – Esquema ilustrando a direção das varreduras em θ utilizadas neste trabalho. A linha pontilhada em vermelho ilustra o mapeamento transversal (varredura θ) enquanto que a linha em azul ilustra a direção de uma varredura em $q_{//}$ para q_z fixo que queremos aproximar pela medida de refletividade difusa descrita anteriormente.

O modelo teórico utilizado para realizar os ajustes dos dados experimentais é apresentado na referência [Sinha88] e não será discutido em detalhes aqui. O modelo baseado na aproximação de Born para o espalhamento (único evento de espalhamento) considera que para a condição especular existe uma lei de potência em $q_{//}$. O expoente envolvido na lei de potência é relacionado com a rugosidade da superfície. Além disso, o modelo considera um comprimento de corte eficaz da rugosidade, ou seja, o comprimento de correlação de um dado valor de rugosidade (dentro de um domínio médio).

A equação obtida para este modelo é descrita pela somatória do número de camadas, n :

$$I(q_{//}) = \frac{1}{q_z^2} \left\{ 2\pi\delta(q_z) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\sigma^2 q_z^2)^n}{n!} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-n\left(\frac{|x|}{\xi}\right)^{2h}} e^{-iq_{//}x} \right\}, \quad (13)$$

onde σ é a rugosidade média, q_z é o vetor de espalhamento vertical, $q_{//}$ é o vetor de espalhamento no plano e ξ é o comprimento de correlação no plano. O expoente h caracteriza o decaimento de correlação no plano, para maiores valores do expoente a perda de correlação

é mais pronunciada. O primeiro termo da eq.(13) representa a resolução experimental. A direção x fornece informações acerca da direção do plano da interface das lamelas no espaço real.

Para a realização dos ajustes experimentais foram seguidas algumas etapas. Inicialmente, ajustes utilizando a eq.(10) do capítulo 3 foram realizados em medidas especulares para os ácidos fosfônicos, conforme visto no capítulo anterior. Esse procedimento é necessário já que com esse ajuste é possível obter informações sobre a rugosidade média do filme (σ). Nas medidas de difração difusa, fixamos o parâmetro σ e o ajuste utilizando a eq.(13) é realizado variando apenas dois parâmetros, h e ξ .

O ajuste teórico utilizando a eq.(13) de uma amostra de multicamadas de OcPA pode ser visto na figura 4.4. Para exemplificar o ajuste realizado, foi escolhido o pico posicionado em $q_z=0,586\text{\AA}^{-1}$, que representa a configuração inclinada de ordenamento das bicamadas de OcPA, $d_3=21,5\text{\AA}$. Na figura 4.4(a) é mostrado o melhor ajuste obtido e os parâmetros utilizados no ajuste. Para a configuração d_3 foi encontrado com o ajuste das medidas especulares que a rugosidade média do filme é $\sigma=1,2\pm 0,1\text{\AA}$. O comprimento de correlação lateral, $\xi_3=340\pm 3\text{\AA}$, e o expoente de decaimento da correlação no plano, $h_3=0,66\pm 0,02$, foram obtidos através do ajuste utilizando a eq.(13). Na figura 4.4(b) é visto o ajuste para diferentes valores de h , evidenciando a diferença nas curvas obtidas pela variação do expoente de decaimento de correlação. Três valores distintos são mostrados: $h=0,56$, $h=0,66$ e $h=0,76$. Como pode ser observado na figura, menores valores do expoente refletem em decaimentos mais suaves enquanto que maiores valores estão relacionados com curvas de decaimento mais pronunciado. A comparação entre três diferentes valores de comprimento de correlação é vista na figura 4.4(c). Podemos perceber que o parâmetro ξ representa a relação entre a intensidade máxima e mínima dos dados experimentais. Maiores valores de ξ representam picos mais íngremes (mais finos), já valores menores de comprimento de correlação representam picos mais alargados. Além disso, na figura 4.4(d) temos a comparação entre diferentes valores de rugosidade média. O valor de rugosidade obtido com o ajuste dos dados de DRX foi de $\sigma=1,2\pm 0,1\text{\AA}$, além desse valor dois outros valores são mostrados para ilustrar quais modificações esse parâmetro causa no ajuste. Analisando a figura observamos que as intensidades das curvas variam para diferentes valores de rugosidade, isso ocorre já que a rugosidade é proporcional a intensidade, conforme eq.(13). Para o ajuste, o parâmetro de rugosidade não causa muitas modificações na curva, dessa

forma, podemos minimizar o número de parâmetros de ajuste recorrendo aos ajustes preliminares utilizando as varreduras longitudinais (θ - 2θ) medidas por DRX.

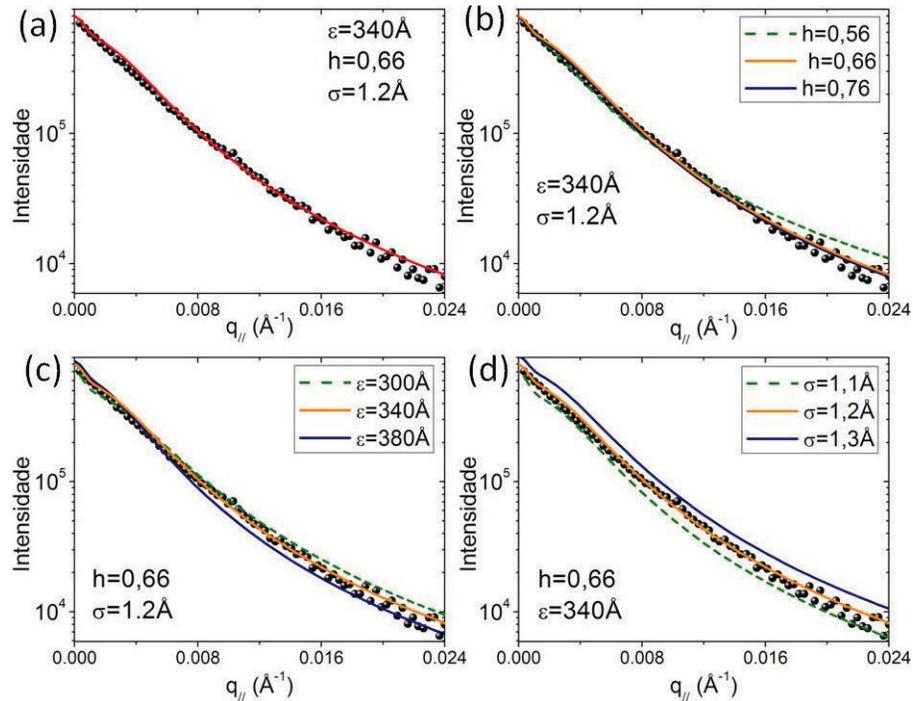


Figura 4.4 – (a) Melhor ajuste realizado para varreduras em $q_{||}$ no pico posicionado em $q_z=0,589\text{\AA}^{-1}$ de uma amostra de multicamadas de OcPA. (b) Comparação entre diferentes valores de decaimento de correlação. (c) Diferença das curvas simuladas com comprimentos de correlação lateral distintos. (d) Ajustes com valores de rugosidade média diferente.

As medidas de refletividade difusa foram realizadas em 2 diferentes picos de cada configuração de bicamadas para as amostras de multicamadas de OPA e de OcPA (2 amostras de cada ácido fosfônico). Para as amostras de OPA foram mapeados os picos posicionados em $q_z=0,552\text{\AA}^{-1}$ e $q_z=0,918\text{\AA}^{-1}$ referentes a configuração d1. Para a configuração d2 foram mapeados os picos $q_z=0,406\text{\AA}^{-1}$ e $q_z=0,677\text{\AA}^{-1}$. E ainda, os picos $q_z=0,367\text{\AA}^{-1}$ e $q_z=0,912\text{\AA}^{-1}$ foram estudados para investigar o comportamento da configuração d3. Na figura 4.5 são vistos os ajustes para um dos picos de cada configuração nos dados experimentais a temperatura ambiente. Para os três ajustes foram utilizados o valor de rugosidade média $\sigma=1,1\pm 0,1\text{\AA}$ obtido pelo ajuste das varreduras longitudinais (θ - 2θ). Na fig. 4.5(a) podemos observar o ajuste realizado (linha contínua) aos dados experimentais (pontos) para o pico em $q_z=0,367\text{\AA}^{-1}$ representando a configuração de ordenamento d3, os parâmetros do ajuste são

$h_3=0,26\pm0,01$ e $\zeta_3=85\pm3\text{\AA}$. Para o pico posicionado em $q_z=0,406\text{\AA}^{-1}$, o ajuste pode ser observado na figura 4.5(b), os parâmetros obtidos são $h_2=0,26\pm0,01$ e $\zeta_2=63\pm3\text{\AA}$ para a configuração $d_2=48,9\text{\AA}$. O ajuste do pico representando a configuração d1 é visto na figura 4.5(c), para realizar o ajuste ao pico posicionado em $q_z=0,918\text{\AA}^{-1}$ foram utilizados os parâmetros $h_1=0,25\pm0,01$ e $\zeta_1=35\pm3\text{\AA}$.

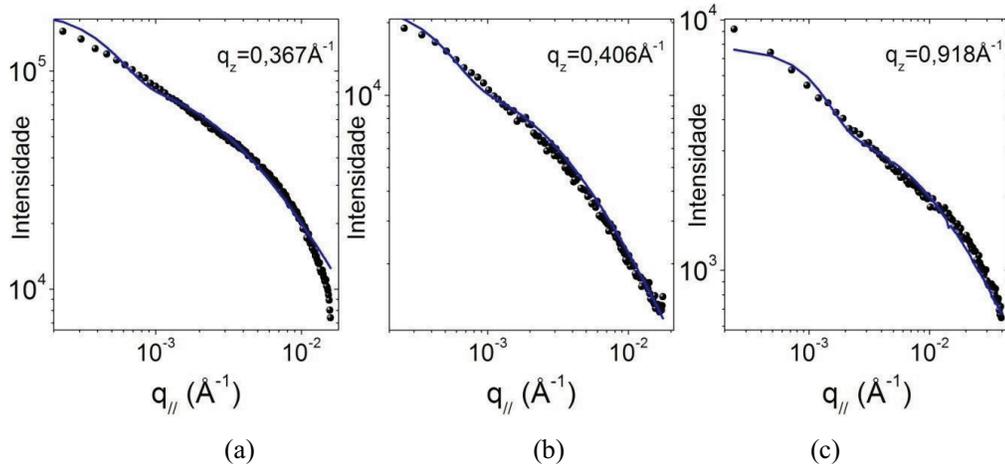


Figura 4.5 – Ajuste dos dados de $q_{||}$ para os picos representando as três configurações de ordenamento observadas nas amostras de multicamadas de OPA a temperatura ambiente. Em (a) o ajuste para $q_z=0,367\text{\AA}^{-1}$, (b) para o pico $q_z=0,406\text{\AA}^{-1}$ e em (c) para o pico em $q_z=0,918\text{\AA}^{-1}$.

Para o OcPA foi realizado o mesmo procedimento. Os picos analisados da configuração d1 foram $q_z=0,485\text{\AA}^{-1}$ e $q_z=0,725\text{\AA}^{-1}$. Para a configuração d2 foram analisados os picos posicionados em $q_z=0,506\text{\AA}^{-1}$ e $q_z=0,761\text{\AA}^{-1}$ e finalmente, os picos em $q_z=0,589\text{\AA}^{-1}$ e $q_z=0,883\text{\AA}^{-1}$ foram analisados representando a configuração d3. Na figura 4.6 são apresentados os ajustes de três picos, cada um representando uma configuração de ordenamento das multicamadas de OcPA a temperatura ambiente. A rugosidade média para os três ajustes foi de $\sigma=1,2\pm0,1\text{\AA}$. Na fig. 4.6(a) é visto o ajuste dos dados de refletividade difusa de um pico pertencente a configuração $d_3=21,5\text{\AA}$, os parâmetros do ajuste são $h_3=0,66\pm0,02$ e $\zeta_3=340\pm3\text{\AA}$. O ajuste do pico representando a configuração d1= $25,9\text{\AA}$ é ap na figura 4.6(b), os parâmetros utilizados no ajuste são $h_1=0,32\pm0,01$ e $\zeta_1=105\pm3\text{\AA}$. E ainda, o ajuste do pico representando a configuração $d_2=24,8\text{\AA}$ com os parâmetros $h_2=0,62\pm0,02$ e $\zeta_2=240\pm4\text{\AA}$ é visto na figura 4.6(c).

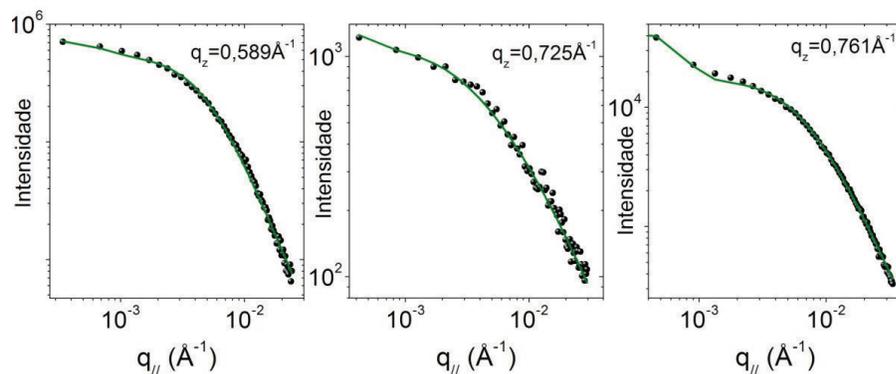


Figura 4.6 – Ajuste dos dados de refletividade difusa para picos representando as três diferentes configurações observadas nas amostras de multicamadas de OcPA a temperatura ambiente. Em (a) o ajuste de $q_{//}$ para o pico posicionado em $q_z=0,589\text{\AA}^{-1}$, em (b) para o pico $q_z=0,725\text{\AA}^{-1}$ e em (c) para $q_z=0,761\text{\AA}^{-1}$.

Com o intuito de entender a evolução da organização lateral das moléculas em função da temperatura, a análise da refletividade difusa foi realizada variando a temperatura da amostra. As amostras foram aquecidas utilizando o forno mostrado na figura 3.5, seguindo uma rampa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, com tempo de termalização de cerca de 2min para cada temperatura. As amostras foram preparadas conforme os procedimentos descritos para as medidas de DRX, discutidos no capítulo 3.

Para a medida realizada nas amostras de multicamadas de OPA, a temperatura foi variada com passos de 10°C entre 35°C e 65°C , de 2°C entre 65°C e 75°C e com passo de 1°C entre 75°C e 97°C , totalizando 31 aquisições. Na figura 4.7 vemos algumas dessas aquisições realizadas com temperaturas diferentes juntamente com os ajustes feitos para os perfis em $q_{//}$ utilizando a eq.(13), para o pico posicionado em $q_z=0,367\text{\AA}^{-1}$ que representa a configuração de ordenamento d3. O gráfico é apresentado em escala log-log para facilitar a visualização da diferença no comportamento das curvas à medida que a temperatura aumenta. Como pode ser visto na figura o ajuste é bom para $q_{//}$ pequeno, no entanto para $q_{//}$ grande existe uma diferença entre os dados experimentais e o ajuste. A diferença nos valores experimentais e do ajuste para $q_{//}$ grande estão provavelmente relacionados com a aproximação das varreduras em θ de um varredura real em $q_{//}$. A seguir serão discutidos os parâmetros obtidos com os ajustes e a evolução desses em função da variação de temperatura.

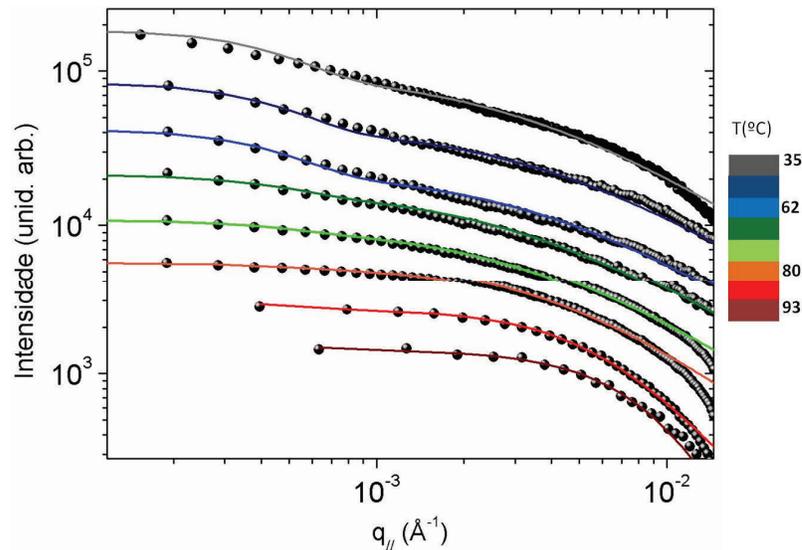


Figura 4.7 – Varreduras selecionadas ao longo de $q_{||}$ em função da temperatura para amostra de multicamadas de OPA para o pico posicionado em $q_z=0,367\text{Å}^{-1}$. Os ajustes são representados pelas linhas sólidas. As curvas foram deslocadas verticalmente para melhor visualização.

Como visto na figura 4.7 as curvas de $q_{||}$ apresentaram modificações em função da temperatura, ou seja, os parâmetros de ajuste precisaram ser modificados para que as curvas teóricas se ajustem aos dados experimentais. Como discutido anteriormente, o parâmetro de rugosidade média foi mantido fixo em todos os ajustes para a amostra de multicamadas de OPA, $\sigma=1,1\text{Å}$. Além disso, como temos mais dois parâmetros livres para o ajuste precisamos dar preferência para a fixação de algum deles, de acordo com a referência [Geer93] é conveniente tentar manter o parâmetro de decaimento de correlação, h , fixo enquanto o ajuste é realizado variando inicialmente o parâmetro de comprimento de correlação lateral, ζ .

Os dados da evolução do decaimento de correlação, parâmetro h , são vistos na figura 4.8 para os três picos analisados para a amostra de OPA. Podemos observar que para os três picos o comportamento de h em função da temperatura é semelhante. Os valores de h mantêm-se praticamente constantes a temperaturas baixas e sofrem um aumento para temperaturas mais altas. A variação no comportamento acontece principalmente em temperaturas próximas a 85°C , nessa temperatura observamos variação na organização lamelar e planar para as moléculas de OPA, como observado anteriormente pelo diagrama de parâmetro de ordem da figura 3.19. Na figura 4.8(a) vê-se a evolução do decaimento da correlação lateral para o pico posicionado em $q_z=0,367\text{Å}^{-1}$, representando a configuração de ordenamento com bicamadas inclinadas por um ângulo de 47° , $d_3=34\text{Å}$. Na figura 4.8(b)

temos a relação de h em função da temperatura para o pico $q_z=0,406\text{\AA}^{-1}$ da configuração d2. A evolução de h para a configuração d1 é visto na figura 4.8(c), com a evolução do decaimento da correlação lateral para o pico $q_z=0,918\text{\AA}^{-1}$.

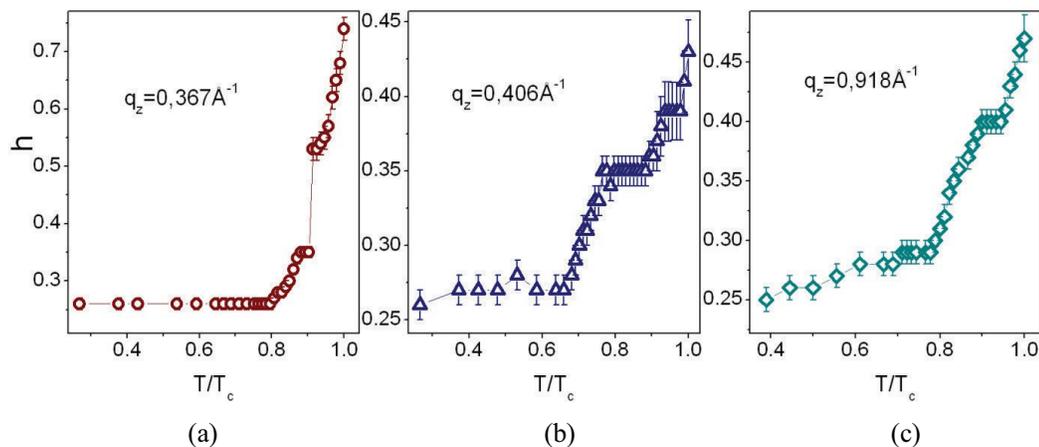


Figura 4.8 – Evolução do decaimento de correlação lateral para as três configurações de ordenamento para amostra de OPA. Em (a) para a configuração d3, pico $q_z=0,367\text{\AA}^{-1}$, em (b) para a configuração d2, pico $q_z=0,406\text{\AA}^{-1}$ e em (c) configuração d1, pico $q_z=0,918\text{\AA}^{-1}$.

O comprimento de correlação lateral também varia em função da temperatura. Na figura 4.9 são apresentados os gráficos da evolução de ξ à medida que a temperatura aumenta. Podemos observar na figura que para as três configurações os valores de comprimento de correlação apresentam redução entre as temperaturas de 35°C e 60°C , seguido de um aumento considerável no tamanho de correlação para as temperaturas mais altas. Essa tendência não é observada de forma muito clara para a configuração d2, mostrada na figura 4.9(b). O comportamento um pouco diferente do observado para as outras configurações pode estar relacionado com o fato que a configuração de $48,9\text{\AA}$ é a configuração que apresenta menos estabilidade térmica e isso pode estar relacionado com as variações no comprimento de correlação do domínio lateral das moléculas organizadas com essa configuração. Além disso, podemos observar que o tamanho do comprimento de correlação lateral da configuração de 50\AA (bicamada na vertical) é bem menor em comparação com as outras configurações para todas as temperaturas, figura 4.9(c), indicando que a configuração planar observada em moléculas inclinadas é mais estável que as configurações planares para moléculas com cadeias longas verticalmente alinhadas. Apesar da configuração d1 ser predominante a baixas temperaturas, figura 3.19, o valor reduzido de ξ indica que essa configuração é formada por

pequenos domínios laterais. Na figura 4.9(a) podemos observar valores elevados de ξ para temperaturas altas, indicando grandes domínios laterais para a configuração de 34Å que é a configuração que apresenta maior estabilidade térmica para altas temperaturas. Os ajustes foram realizados até as temperaturas onde picos de ordenamento lamelar eram observados, indicando assim a presença de ordenamento das moléculas. A tendência é que após a perda de ordenamento o comprimento dos domínios laterais seja zero, ou seja, ξ tende a zero após a transição ordem-desordem que é indicado pela redução dos valores de ξ para a última temperatura medida.

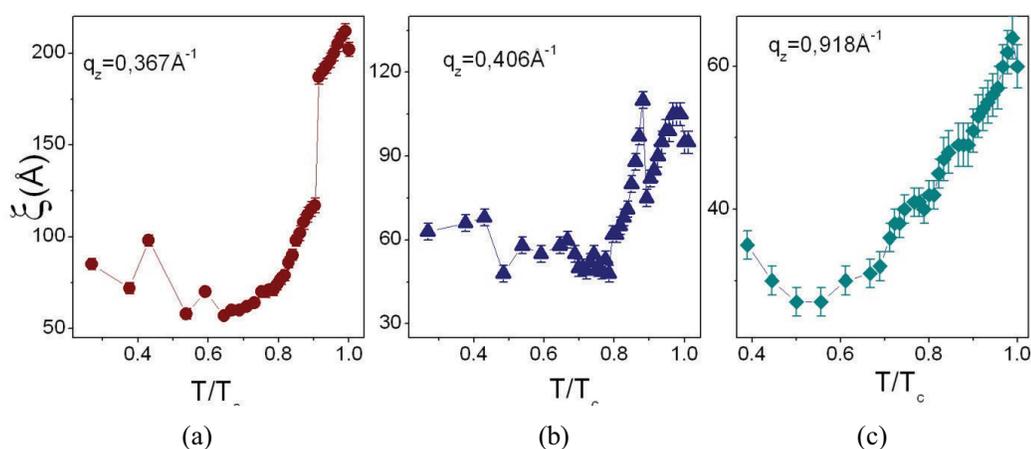


Figura 4.9 – Comprimento de correlação lateral para diferentes temperaturas obtido pelo ajuste de $q_{//}$ para três picos representando as configurações observadas para multicamadas de OPA. Em (a) configuração $d_3=34\text{Å}$, (b) configuração $d_2=48,9\text{Å}$ e em (c) configuração $d_1=50\text{Å}$.

Na figura 4.10 é vista a análise realizada em função da temperatura realizada para amostra de multicamadas de OcPA. Para as medidas deste ácido fosfônico a temperatura foi variada com passos de 2°C entre 30°C e 94°C, perfazendo um total de 64 aquisições. Na figura 4.8 são vistos apenas algumas das aquisições feitas com temperaturas diferentes, seguidas pelo ajuste, realizadas no pico posicionado em $q_z=0,589\text{Å}^{-1}$, representando a configuração da bicamada $d_1=21,5\text{Å}$ de OcPA inclinada por um ângulo de 34° com relação a normal. A evolução dos parâmetros utilizados nos ajustes será discutida em seguida.

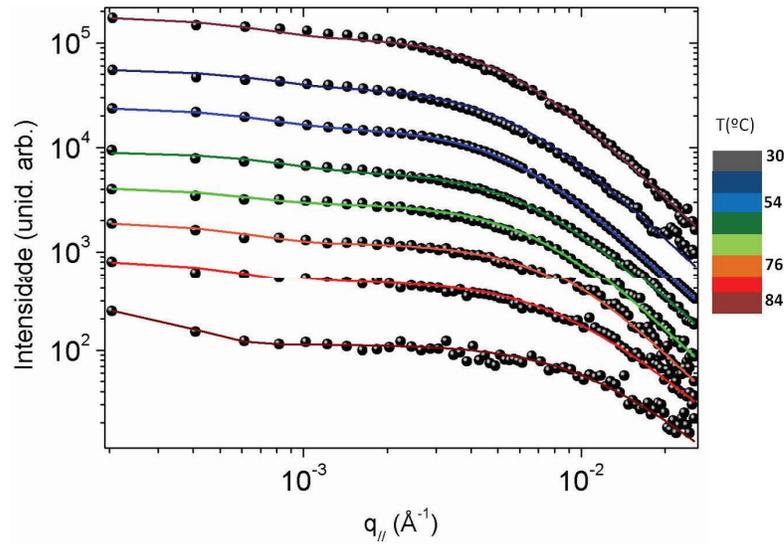


Figura 4.10 – Evolução das curvas de $q_{||}$ em função da temperatura para o pico posicionado em $q_z=0,589\text{\AA}^{-1}$. As curvas foram deslocadas verticalmente para melhor visualização.

Nos ajustes para as curvas de $q_{||}$ para as amostras de multicamadas de OcPA o parâmetro de rugosidade média foi mantido fixo (segundo o procedimento realizado para as amostras de multicamadas de OPA), $\sigma=1,2\text{\AA}$ e os parâmetros de decaimento de correlação e comprimento de correlação lateral foram variados. Na figura 4.11 são vistos os gráficos mostrando a evolução do decaimento de correlação em função da temperatura para os três picos mapeados em $q_{||}$ representando as três configurações de ordenamento para o OcPA. Podemos observar que as configurações d3 e d2, vistos nas figuras 4.11(a) e 4.11(c), respectivamente, apresentam comportamento semelhante, o valor de h é mantido praticamente constante para temperaturas baixas e decresce abruptamente por volta dos 80°C. Para a configuração d1 (a mais estável termodinamicamente), figura 4.11(b) o comportamento de h é contrário ao observado para as outras configurações, para temperaturas baixas h mantém-se constante e cresce rapidamente por volta da temperatura de 65°C.

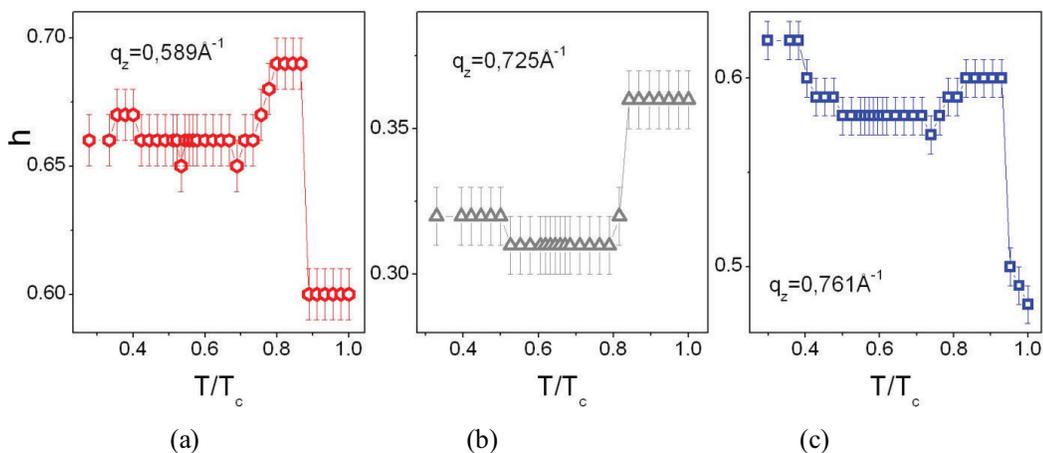


Figura 4.11 – Evolução do parâmetro de decaimento de correlação em função da temperatura para os domínios laterais das configurações observadas nas multicamadas de OcPA. O comportamento para a configuração d3 é mostrado em (a). Enquanto que a evolução de ξ para as configurações d1 e d2 são mostrados em (b) e (c), respectivamente.

O comprimento de correlação lateral para os domínios de ordenamento das bicamadas de OcPA podem ser vistos na figura 4.12. Ao contrário do comportamento observado para o OPA, aqui vemos que para todas as configurações que com o aumento da temperatura o tamanho dos domínios de organização lateral das moléculas diminuem. No entanto, podemos observar que o tamanho dos domínios para as moléculas de OcPA é inicialmente maior do que o tamanho dos domínios de organização das moléculas de OPA. A diferença de tamanho dos domínios pode ser comprovada com as imagens de AFM, figura 2.2, onde vemos que as moléculas de OPA formam uma quantidade maior de degraus com áreas pequenas, enquanto que as moléculas de OcPA se organizam formando estruturas mais compactas. Na figura 4.12(a) observamos a evolução do comprimento de correlação para a configuração d3=21,5Å, predominante a temperatura ambiente. A configuração d3 é a que apresenta maior valor de ξ a temperatura ambiente decaindo gradualmente até aproximadamente 90°C, essa temperatura é apenas um pouco acima da transição ordem-desordem lamelar para essa configuração (83,9°C). A evolução do tamanho dos domínios laterais para a configuração d1=25,9Å é vista na figura 4.12(b). E ainda, na figura 4.12(c) temos a evolução de ξ para a configuração d2=24,8Å, onde observamos um decaimento suave dos valores de ξ até aproximadamente 80°C, seguida de um decaimento abrupto atingindo tamanhos de domínio de 55Å. Após a transição ordem-desordem o valor do comprimento de correlação lateral é zero, pois não existe mais ordem no sistema.

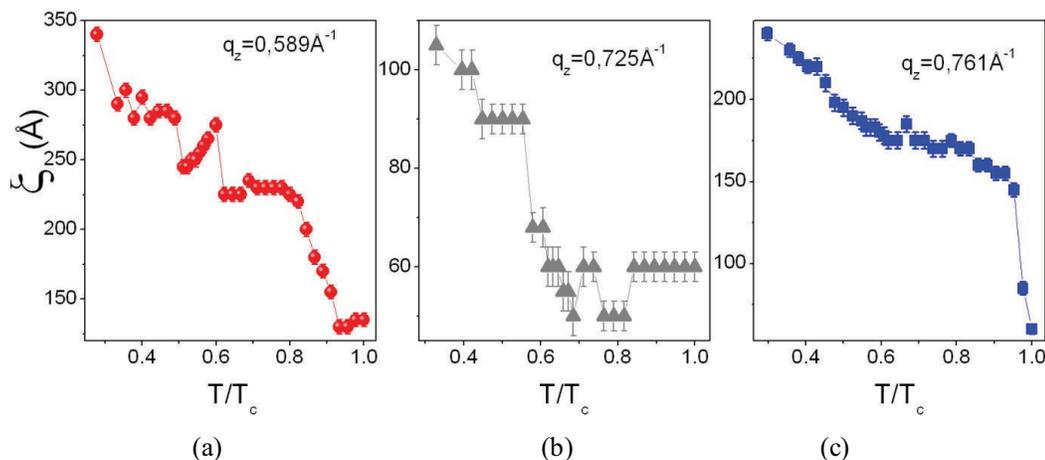


Figura 4.12 – Evolução do comprimento de correlação lateral em função da temperatura para as três configurações de ordenamento do OcPA. Em (a) configuração d3, em (b) configuração d1 e em (c) configuração d2.

Levando-se em consideração o comportamento observado nas amostras de OPA e OcPA com relação aos parâmetros de decaimento de correlação e comprimento de correlação lateral podemos afirmar que a evolução da organização das duas moléculas é distinta. Enquanto as moléculas de OPA apresentam aumento no decaimento de correlação lateral medida que a temperatura aumenta, as moléculas de OcPA tem o decaimento de correlação reduzido. Valores maiores do parâmetro h representam perda pronunciada do registro da organização intra-lamelar, isso significa que o sistema está mais próximo da desordem. Dessa forma, podemos afirmar que as moléculas de OPA possuem melhor ordenamento a temperaturas baixas e conforme a temperatura aumenta a tendência é o ordenamento piorar até a temperatura de transição ordem-desordem. Para o OcPA, ocorre o contrário, para baixas temperaturas tem-se altos valores de decaimento de correlação indicando desordem na organização intra-lamelar, com o aumento da temperatura ocorre a redução dos valores desse parâmetro indicando uma melhora no ordenamento das moléculas. Na tabela III é apresentado um resumo dos parâmetros obtidos pelo ajuste para o OPA e OcPA a temperatura ambiente e o comportamento desses parâmetros conforme a temperatura aumenta.

Tabela III – Decaimento de correlação e comprimento de correlação lateral para as configurações observadas nas amostras de OPA e OcPA a temperatura ambiente e o comportamento desses parâmetros à medida que a temperatura aumenta.

Material	h_1	$\xi_1(\text{Å})$	T↑	h_2	$\xi_2(\text{Å})$	T↑	h_3	$\xi_3(\text{Å})$	T↑
OPA	0,25(1)	35(3)	$h_1 \uparrow \xi_1 \uparrow$	0,26(1)	63(3)	$h_2 \uparrow \xi_2 \uparrow$	0,26(1)	85(3)	$h_3 \uparrow \xi_3 \uparrow$
OcPA	0,32(1)	105(3)	$h_1 \downarrow \xi_1 \downarrow$	0,62(2)	240(4)	$h_2 \uparrow \xi_2 \downarrow$	0,66(2)	340(3)	$h_3 \downarrow \xi_3 \downarrow$

As moléculas de OPA apresentam em baixas temperaturas a predominância da configuração de ordenamento vertical (baixo ξ) e para altas temperaturas a predominância de organização é de moléculas inclinadas (aumento de ξ). Por outro lado, as moléculas de OcPA apresentam ordenamento inclinado para temperatura baixas (alto ξ) e organização quase vertical (redução de ξ) para temperaturas mais altas. Dessa forma, podemos afirmar que as moléculas que apresentam inclinação possuem a capacidade de formar domínios de organização maiores do que os formados por moléculas na vertical ou com pouca inclinação.

Capítulo 5

Conclusões gerais

Neste trabalho mostramos a possibilidade de uso da técnica de Difração dispersiva em energia (DDX) na análise de materiais orgânicos que apresentam modificações estruturais em função da temperatura. Através de análises sistemáticas comparando os dados de Difração convencional (DRX), que é uma técnica bastante utilizada e reconhecida, e dados de DDX foi possível observar a validade e qualidade dos dados obtidos pela técnica dispersiva em energia. Apesar de fornecer menor resolução que a obtida por difração monocromática, a técnica de DDX possibilitou o acompanhamento preciso das modificações estruturais no sistema devido a possibilidade de realização de medidas em intervalos de tempo reduzidos.

As moléculas dos ácidos fosfônicos estudados – OPA e OcPA – formam estruturas ordenadas verticalmente (lamelar) e no plano. Com a análise sistemática da configuração estrutural em função da temperatura foi possível observar as modificações no sistema. Multicamadas de moléculas de OPA e OcPA apresentaram, cada uma, três diferentes configurações de ordenamento lamelar a temperatura ambiente. Com o aumento da temperatura algumas dessas periodicidades de ordenamento desaparecem evidenciando a metaestabilidade da organização enquanto outras configurações que podem ser consideradas mais estáveis permaneceram a altas temperaturas. Transições ordem-desordem foram observadas para cada uma das configurações. Para a molécula de OPA em temperaturas mais baixas observamos a predominância do ordenamento vertical das bicamadas (50Å). A configuração de ordenamento que apresentou ordem até temperaturas mais altas foi a configuração de 34Å relacionada com a organização inclinada das bicamadas formando um ângulo de 47° com a normal. Já para as moléculas de OcPA observamos comportamento contrário, em temperatura ambiente a configuração predominante foi a configuração das bicamadas inclinadas (21,5Å) e para temperaturas mais altas somente as configurações de ordenamento lamelar com bicamadas posicionadas verticalmente ou com pequeno ângulo de inclinação permaneceram ordenadas (25,9Å e 24,8Å).

A distinção na evolução do ordenamento lamelar para as duas moléculas era esperado e está relacionado com o comprimento das caudas das moléculas. Sendo a molécula de OPA mais longa do que a molécula de OcPA é possível que a configuração mais estável

seja a configuração inclinada devido a interação entre as cadeias carbônicas das moléculas. E como a molécula de OcPA possui cadeia carbônica menor em comparação com o OPA a interação cadeia-cadeia fica prejudicada, sendo assim, a interação entre as cabeças das moléculas torna-se mais significativa. Na literatura é possível encontrar trabalhos sobre o ordenamento de monocamadas de ácidos fosfônicos comparando o comprimento da cadeia carbônica. Na referência [Spori07] Spori et. al. mostram que em moléculas com cadeias mais longas ocorre um aumento na interação de Van de Waals entre as cadeias resultando em ordenamento mais cristalino, conforme pode ser observado na figura 5.1. Para o caso de moléculas curtas, o ordenamento das cabeças é mais significativo do que a da cauda.

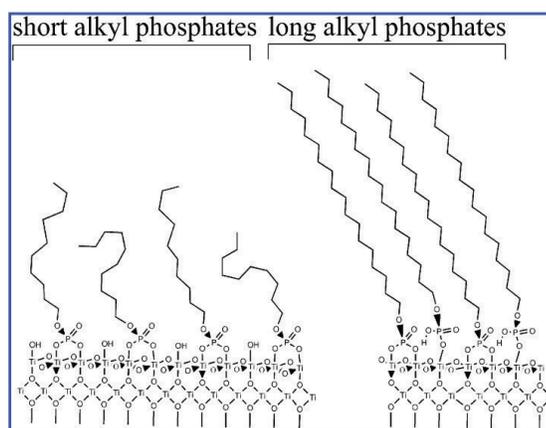


Figura 5.1 – Comparação do ordenamento de moléculas com comprimento da cadeia carbônica diferente. Cadeias mais curtas privilegiam a interação cabeça-cabeça, enquanto que em moléculas compridas a interação entre as cadeias carbônicas é mais significativa. Fonte: Spori, 2007.

Com relação ao ordenamento planar observou-se uma transição de empacotamento para as moléculas de OPA em função da temperatura. Em baixas temperaturas foram observados padrões de espalhamento relacionado com o empacotamento hexagonal das moléculas. Por volta dos 83°C observamos uma transição de ordenamento das moléculas que passaram a apresentar um empacotamento cúbico. O intervalo de temperatura da transição planar coincide com a reorganização lamelar das moléculas de OPA. O volume ocupado pelas moléculas com empacotamento cúbico é cerca de 30% menor do que o ocupado quando as moléculas apresentavam ordem planar hexagonal. Além disso, a temperatura de transição ordem-desordem planar para moléculas de OPA acontece para

temperaturas maiores do que a observada para o ordenamento lamelar, indicando que a ordem intra-lamelar permanece enquanto ocorre desordem do empilhamento.

Para as moléculas de OcPA nenhuma estrutura bem definida foi observada no ordenamento planar. A justificativa para isso está mais uma vez relacionada com o tamanho da molécula, pois as interações da cadeia carbônica nas moléculas de OcPA são reduzidas podendo resultar em configurações menos organizadas no plano.

Unido as informações de ordenamento lamelar e planar das moléculas foi possível a construção de diagramas de parâmetro de ordem, conforme mostrado no capítulo 3. Os diagramas possibilitam a visualização da evolução do ordenamento das moléculas em função da temperatura indicando quais configurações de ordenamento estão presentes e ilustrando o desaparecimento de ordem das moléculas.

Com as medidas apresentadas no capítulo 4 foi possível obtermos resultados preliminares acerca do comportamento crítico das transições ordem-desordem para cada uma das configurações observadas nas amostras. Com a análise dos valores dos expoentes críticos ligados a transição ordem-desordem de cada configuração é possível comprovar a relação entre os valores do expoente crítico obtido com uma lei de potência aplicada à área integrada dos picos de DDX e a estabilidade térmica do ordenamento das moléculas. Menores valores de expoente foram observados para as configurações mais verticais nas moléculas de OcPA enquanto valores maiores de expoente podem estar relacionados com maior interação e possível intertravamento entre as caudas das moléculas, que é o caso das moléculas inclinadas. Este resultado pode também indicar que nas configurações mais verticais das moléculas de OcPA e na configuração de 42Å das moléculas de OPA as caudas de parte da fração de moléculas com estas configurações podem não estar perfeitamente esticadas, como ilustrado para as moléculas de OcPA na figura 5.1.

Finalmente, com a análise preliminar realizada nas medidas dos cortes transversais dos picos de Bragg em função da temperatura foi possível obter informações sobre a organização lateral das moléculas de OPA e OcPA. Através dos ajustes realizados obtivemos os valores de comprimento de domínio lateral (ξ) e expoente de decaimento do domínio lateral (h). As moléculas de OPA apresentaram aumento no decaimento de correlação lateral em função da temperatura evidenciando o fato que estas moléculas possuem melhor ordenamento a temperaturas mais baixas. Para o OcPA observou-se comportamento contrário, em baixas temperaturas obtivemos altos valores indicando desordem na organização intra-lamelar. E ainda, com as análises dos tamanho de domínio lateral foi

possível observar que as configurações de ordenamento inclinadas formam maiores domínios de organização lateral do que os domínios formados pelas moléculas ordenadas verticalmente. Neste caso, há um contraste entre os relativamente grandes valores de ξ obtidos para o OcPA à temperaturas baixas e a ausência de picos na medida de WAXS. Podemos interpretar tal resultado com uma hipótese simples, também baseada na representação da figura 5.1. Mesmo que as cabeças das moléculas de OcPA em cada lamela do sistema de multicamadas podem encontrar-se regularmente distribuídas no plano, produzindo domínios homogêneos de densidade de carga, suas caudas podem apresentar configurações diversas, em que as possibilidades de disposições (desde totalmente esticadas até parcialmente dobradas) não permite observar domínios estruturalmente empacotados nas medidas de WAXS.

Referências

[Als-Nielsen01] ALS-NIELSEN, J., McMORROW, D. *Elements of modern X-ray physics*, Wiley, New York (2001).

[Ballirano06] BALLIRANO, P.; CAMINITI, R.; SADUN, C.; CARACCILOLO, G. The Use of Energy Dispersive X-ray Diffraction (EDXD) for the Investigation of the Structural and Compositional Features of Old and Modern Papers. Multivariate Analysis and Chemometrics applied to Environment and Cultural Heritage, Nemi (RM), Italy, 2-4 October 2006.

[Barrena99] BARRENA, E.; KOPTA, O. D. F.; CHARYCH, D. H.; SALMERON, M. Relationship between friction and molecular structure: Alkylsilane lubricant films under pressure. *Phys. Rev. Lett.* v. 82, p. 2880-2883, 1999.

[Benz08] BENZ, Ryan W.; SWAMIDASS, S. Joshua; BALDI, Pierre. Discovery of Power-Laws in Chemical Space. *J. Chem. Inf. Model.* v. 48, p. 1138–1151, 2008.

[Bhattacharya03] MURKHERJEE, M.; BHATTACHARYA, M.; SANYAL, M. K.; GEUE, Th. ; GRENZER, J.; PIETSCH, U. Energy dispersive x-ray reflectivity technique to study thermal properties of polymer films. *Journal of Appl. Phys.* v. 94, p. 2882-2887, 2003.

[Bhodentin02] BODENTHIN, Y.; GRENZER, J.; LAUTER, R.; PIETSCH, U.; LEHMANN, P.; KURTHB, D. G; MÖHWALD, H. Temperature- and time-resolved X-ray scattering at thin organic films. *J. Synchrotron Rad.* v. 9, p. 206-209, 2002.

[Chitre05] CHITRE, K.; YANG, Q.; SALAMI, T.O.; OLIVER, S. R.; CHO, J. CHO. Microstructure and Mechanical Properties of Ceramic/Self-Assembled Monolayer Bilayer Coatings. *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, v. 34 n. 5, p. 528-533, 2005.

[ChemicalBook] Chemical Book. Site: www.chemicalbook.com.br.

[ChemSpider] ChemSpider, The free chemical database. Site: www.chemspider.com.

[Chueh09] CHUED, Chu-Chen; HIGASHIHARA, Tomoya; TSAI, Jung-Hsun; UEDA, Mitsuru; CHEN, Wen-Chang. All-conjugated diblock copolymer of poly (3-hexylthiophene)-block-poly (3-phenoxyethylthiophene) for field-effect transistor and photovoltaic applications. *Organic Electronics* v. 10, p. 1541–1548, 2009.

[Dubey06] DUBEY, Manish; GOUZMAN, Irina; BERNASEK, Steven L.; SCHWARTZ, Jeffrey. Characterization of Self-Assembled Organic Films Using Differential Charging in X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Langmuir* v. 22, p. 4649 4653, 2006.

[Dunham99] DUNHAM, I, SHIMIZU, N., ROE, B. A., CHISSOE, S. et al. The DNA

sequence of human chromosome 22. *Nature*, v. 402, n. 2, p. 489-495, December 1999.

[Escarate09] ESCÁRATE, P.; BAILO, D.; GUESALAGA, A.; ROSSI ALBERTINI, V. Energy dispersive X-ray diffraction spectroscopy for rapid estimation of calcite in copper ores. *Minerals Engineering* v. 22, p. 566–571, 2009.

[Feughelman02] FEUGHELMAN, Max. Natural Protein Fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 83, p. 489-507, 2002.

[Feyand10] FEYAND, Mark; NÄTHER, Christian; ROTHKIRCH, André; STOCK, Norbert. Systematic and In Situ Energy Dispersive X-ray Diffraction Investigations on the Formation of Lanthanide Phosphonatobutanesulfonates: Ln (O3P-C4H8-SO3) (H2O) (Ln = La-Gd). *Inorg. Chem.* v. 49, p. 11158–11163, 2010.

[Fontes03] FONTES, G. N.; MALACHIAS, A.; PANIAGO, R. M.; NEVES, B. R. A. *Langmuir* v. 19, p. 3345–3349, 2003.

[Fontes04] FONTES, G. N.; MOREIRA, R. L.; NEVES, B. R. A. Thermally induced stacking of octadecylphosphonic acid self-assembled bilayers. *Nanotechnology* 15, 682–686, 2004.

[Fontes05] FONTES, G. N.; NEVES, B. R. A. Effects of Substrate Polarity and Chain Length on Conformational and Thermal Properties of Phosphonic Acid Self-Assembled Bilayers. *Langmuir* 21, 11113-11118, 2005.

[Fontes06] FONTES, G. N. *Sistemas Orgânicos Auto-Construídos Formados por Ligações de Hidrogênio*, 2006. Tese de doutoramento.

[Geer93] GEER, R. E.; SHASHIDHAR, R.; THIBODEAUX, A. F.; DURAN, R. S. X-Ray Diffuse Scattering Study of Static Undulations in Multilayer Films of a Liquid-Crystalline polymer. *Phys. Rev. Lett.* v. 71, p. 1391-1394, 1993.

[Geer95] GEER, R. E.; QADRI, S.B.; SHASHIDHAR, R. Off-specular x-ray scattering in Langmuir-Blodgett multilayers of a liquid-crystalline polymer. *Phys. Rev. E* v.52, p. 671-680, 1995.

[Geer95] GEER, R.E.; SHASHIDHAR. Crossover from static to thermal layer undulations in finite-size liquid-crystalline films. *Phys. Rev. E* v. 51, p.51-R8-R11, 1995.

[Granado06] GRANADO, E.; UCHOA, B.; MALACHIAS, A.; LORA-SERRANO, R.; PAGLIUSO, P. G.; WESTFAHL Jr, H. Magnetic structure and critical behavior of GdRhIn5: Resonant x-ray diffraction and renormalization group analysis. *Phys. Rev. B* v. 74, p. 214428, 2006.

[Hanson03] HANSON, Eric L.; SCHWARTZ, Jeffrey; NICKERL, Bert; KOCH, Norbert; DANISMAN, Mehmet Fatih. Bonding Self-Assembled, Compact Organophosphonate Monolayers to the Native Oxide Surface of Silicon. *J. Am. Chem. Soc.* V. 125, p. 16074

16080, 2003.

[Hauffman08] HAUFFMAN, T.; BLAJIEV, O.; SNAUWAERT, J.; van HAESENDONCH, C.; HUBIN, A.; TERRY, H. Study of the Self-Assembling of n-Octylphosphonic Acid Layers on Aluminum Oxide. *Langmuir* v. 24, p. 13450-13456, 2008.

[Kämpfe05] KÄMPFE, B.; LUCZAK, F.; MICHEL, B.. Energy Dispersive X-Ray Diffraction. *Part. Part. Syst. Charact.* v. 22, p. 391–396, 2005.

[Klauk10] KLAUK, Hagen. *Chem. Soc. Rev.* v. 39, p. 2643–2666, 2010.

[Klaus09] KLAUS, M.; REIMERS, W.; GENZEL, Ch. Application of energy-dispersive diffraction to the analysis of highly inhomogeneous residual stress fields in thin film structures. *JCPDS-International Centre for Diffraction Data ISSN 1097-0002*, p. 429-436, 2009.

[Larochelle06] LAROCHELLE, S.; RAMAZANOGLU, M.; BIRGENEAU, R. J. Effects of disorder on a smectic-A–nematic phase transition. *Phys. Rev. E* 73, p. 060702, 2006.

[Cavalcanti06] CAVALCANTI, L. P.; TORRIANI, I. L. *Eur. Biophys. J.* v. 36, p. 67-71, 2006.

[Losego11] LOSEGO, Mark D.; GUSKE, Joshua T.; EFREMENKO, Alina; MARIA, Jon-Paul; FRANZEN, Stefan. Characterizing the Molecular Order of Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on Indium Tin Oxide Surfaces. *Langmuir* v. 27, p.11883-11888, 2011.

[Liu11] LIU, K.; ZHAO, N.; KUMACHEVA, E. Self-assembly of inorganic nanorods. *Chem. Soc. Rev.* v. 40, p. 656-671, 2011.

[Martin07] MARTIN, J. W. *Concise encyclopedia of the structure of materials*. Elsevier, Oxford, p. 269, 2007

[Matew02] COOPER, Matthew A. Optical biosensors in drug discovery. *Nature Reviews* v. 1, p. 515-528, 2002.

[McIntyre05] McINTYRE, N. S.; NIE, H. - Y.; GROSVENOR, A. P.; DAVIDSON, R. D.; BRIGGS, D. XPS studies of octadecylphosphonic acid (OPA) monolayer interactions with some metal and mineral surfaces. *Surf. Interface Anal.* v. 37, p. 749–754, 2005.

[Narayanan08] Narayanan T. *Soft Matter: Scattering, Imaging and Manipulation*, Springer-Verlag, New York, 2008.

[Neissendorfer99] NEISSENDORFER, F.; PIETSCH, U.; BREZESINSKI, G.; MÖHWALD, H. The energy-dispersive reflectometer/diffractometer at BESSY-I. *Meas. Sci. Techn.* v. 10, p. 354-361, 1999.

- [Neves01] NEVES, B. R. A.; SALMON, M. E.; RUSSEL, P. E.; TROUGHTON Jr, E. B. Spread Coating of OPA on Mica: From Multilayers to Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* 17, 8193, 2001.
- [Nie08] NIE, H.-Y.; WALZAK, M. J.; McINTYRE, N.S. *J. Phys. Chem. B* v.110, p. 21101–21108, 2006.
- [Pietsch02] MUKHERJEE, M.; BHATTACHARYA, M.; SANYAL, M. K.; GEUE, Th.; GRENZER, J.; PIETSCH, U. Reversible negative thermal expansion of polymer films. *Phys. Rev. E* v. 66, p. 061801, 2002.
- [Pietsch04] PIETSCH, U.; HOLY, V.; BAUMBACH, T. *High-Resolution X-ray Scattering: from Thin Films to Lateral Nanostructures*. New York: Springer, 2004.
- [Rau08] RAU, J. V.; GENEROSI, A.; SMIRNOV, V. V.; FERRO, D.; ROSSI ALBERTINI, V.; BARINOV, S. M. Energy dispersive X-ray diffraction study of phase development during hardening of calcium phosphate bone cements with addition of chitosan. *Acta Biomater* v. 4, p. 1089-94, 2008.
- [Reven95] GAO, W.; REVEN, L. Solid-State Nmr-Studies of Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* v. 11, p. 1860-1863, 1995.
- [Salud09] SALUD, J.; CUSMIN, P.; de La FUENTE, M. R.; PÉREZ-JUBINDO, M. A.; LÓPEZ D. O.; DIEZ-BERART, S. Study of the Critical Behavior and Scaling Relationships at the N-to-I Phase Transition in Hexyloxycyanobiphenyl. *J. Phys. Chem. B* v. 113, p. 15967–15974, 2009.
- [Schnur93] SCHNUR, Joel M. Lipid Tubules: A Paradigm for Molecularly Engineered Structures. *SCIENCE*, v. 262, p. 1669-1676, December 1993.
- [Silverman05] SILVERMAN, B.M.; WIEGHAUS, K. A.; SCHWARTZ, J. Comparative properties of siloxane vs phosphonate monolayers on a key titanium alloy. *Langmuir* v. 21, p. 225-228, 2005.
- [Sinapi08] SINAPI, F.; JULIEN, S.; AUGUSTE, D.; HEVESI, L.; DELHALLE, J.; MEKLALIF, Z. Monolayers and mixed-layers on copper towards corrosion protection. *Electrochimica Acta* v. 53, p. 4228–4238, 2008.
- [Sinha88] SINHA, S.K.; SIROTA, E.B.; GAROFF S.; STANLEY, H. B. X-ray and neutron scattering from rough surfaces. *Phys. Rev. B* v.38, p.2297-2311, 1988.
- [Spori07] SPORI, D. M.; VENKATARAMAN, N. V.; TOSATTI, S. G. P.; DURMAZ, F.; SPENCER, N. D.; ZÜRCHER, S. *Langmuir* 2007, 23, 8053-8060.
- [Stine89] STINE, K. J.; GARLAND, C. W. Calorimetric study of nematic to smectic-A

tricritical behavior. *Phys. Rev. A* v. 39, p. 3148-3156, 1989.

[Swaddling94] SWADDLING, P. P.; McMORROW, D. F.; COWLEY, R. A.; WARD, R.C.C.; WELLS, M.R. Determination of the Interfacial Roughness Exponent in Rare-Earth Superlattices. *Phys. Rev. Lett.* v. 73, p. 2232-2235, 1994.

[Swalen87] SWALEN, J. D. et al. *Langmuir* v. 3, p. 932, 1987.

[Tokudome11] TOKUDOME, Y.; FUKUSHIMA, T.; GOTO, A.; KAJI, H. Enhanced hole injection in organic light-emitting diodes by optimized synthesis of self-assembled monolayer. *Organic Electronics* v. 12, p. 1600–1605, 2011.

[Whitesides91] WHITESIDES, G. M.; MATHIAS, J. P.; SETO, C. T. Molecular self-assembly and nanochemistry: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures. *Science* v.254, p.1312-1321, 1991.

[Whitesides02] WHITESIDES, G. M.; GRZYBOWSKI, B. Self-Assembly at All Scales. *Science* v.295, p.2418-2421, 2002.

[Woodward96] WOODWARD, John T.; ULMAN, Abraham; SCHWARTZ, Daniel K. Self-Assembled Monolayer Growth of Octadecylphosphonic Acid on Mica. *Langmuir* v.12, p. 3626-3629, 1996.

[Yan00] YAN, C.; ZHARNIKOV, M.; GÖLZHÄUSER, A.; GRUNZE, M. Preparation and Characterization of Self-Assembled Monolayers on Indium Tin Oxide. *Langmuir* v. 16, p. 6208-6215, 2000.

[Zhang01] ZHANG, S. Molecular Self-Assembly. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier Science, Oxford, p. 5822-5829, 2001

[Zhou11] ZHOU, Y.; CHEUN, H.; CHOI, S.; HERNANDEZ, C. F.; KIPPELEN, B.. Optimization of a polymer top electrode for inverted semitransparent organic solar cells. *Organic Electronics* v.12, p. 827–831, 2011.

Apêndice A

Publicação não relacionada com a dissertação

**Study of roughness evolution and layer stacking faults in short-period atomic
layer deposited HfO₂/Al₂O₃ multilayers**

M. de Pauli, A. Malachias, H. Westfahl Jr., J. Bettini, A. Ramirez,
G. S. Huang, Y. F. Mei, O. G. Schmidt

Study of roughness evolution and layer stacking faults in short-period atomic layer deposited HfO₂/Al₂O₃ multilayers

M. de Pauli,^{1,2} A. Malachias,^{1,a)} H. Westfahl, Jr.,¹ J. Bettini,¹ A. Ramirez,¹ G. S. Huang,^{3,4} Y. F. Mei,^{3,4} and O. G. Schmidt⁴

¹Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Caixa Postal 6192 - CEP 13083-970, Campinas, SP, Brazil

²Instituto de Física Gleb Wataghin - Universidade Estadual de Campinas - CEP 13083-859, Campinas, SP, Brazil

³Department of Material Science, Fudan University, 220 Handan Road, Shanghai 200433,

People's Republic of China

⁴Institute for Integrative Nanosciences, IFW Dresden, Helmholtzstr. 20, D-01069 Dresden, Germany

(Received 3 December 2010; accepted 15 January 2011; published online 22 March 2011)

In this work we study the evolution of roughness in interfaces of HfO₂/Al₂O₃ multilayers by x-ray reflectivity. It was found that, besides the reduced adatom surface mobility during atomic layer deposition, an improvement of the interface quality can be achieved upon the stacking of several layers. Although the low roughness of the initial surface could not be recovered, there was a considerable improvement of surface/interface quality along the deposition process. In particular, variations on the growth temperature were not able to tailor the surface quality, if compared to the stacking process. Finally, transmission electron microscopy analysis has shown that local defects can take place among nearly perfect interfaces. Such effect must be taken into account for nanometer-scale device fabrication. © 2011 American Institute of Physics. [doi:10.1063/1.3555624]

I. INTRODUCTION

High dielectric constant (high- κ) materials have been intensively studied over the past few years due to their crucial relevance for novel electronic device development. Many new complementary metal-oxide-semiconductor or compact capacitor architectures can be achieved by employing high- κ oxides.^{1,2} By using high- κ materials it is possible to make use of ultra-thin oxide layers for the gate barrier in transistors.³ Atomic layer deposition (ALD) has become the standard growth method for obtaining high- κ oxides with controlled thickness. Key advantages of the method are conformal coverage, low contamination of the deposited material and layer-by-layer deposition on the atomic layer scale.⁴

Metallic oxides such as Al₂O₃ and HfO₂ exhibit high dielectric constants and large energy gaps and are suitable for electronic applications. In spite of its high- κ properties, the efficiency of thin HfO₂ layers to insulate is strongly affected by annealing at large temperatures ($T > 500$ °C).⁵ Such phenomenon takes place due to crystallization, that leads to the reorganization of atoms and the formation of defects. These defects may act as preferential channels for current leaks on a device, compromising its usage.⁶ In such case a simple solution to this deficiency is found by combining different oxide layers. Stacking HfO₂ and Al₂O₃ layers, for instance, can lead to improved thermal stability for devices since alumina remains amorphous up to ~ 1000 °C.^{7,8} Besides electric conductivity properties, thermal conductivity is also affected by increasing the number of interfaces in

a layered system.⁹ Such procedure affects the propagation of phonons that will scatter at the interfaces depending on the differences in elastic properties and densities of vibrational states of the successive layers. Therefore, the number of interfaces – and in some cases the interface roughness quality – are key parameters to tune macroscopic properties.

The relation between layer stacking and interface quality in thin films has been analyzed for different growth methods, such as thermal deposition and sputtering.¹⁰ However, roughness evolution in ALD multilayers still needs further clarification. In the 10–40 Å scale limit, the layer thickness in such stacks approaches the native roughness of the best substrates used for applications. In spite of having a conformal coverage process, the interface roughness may worsen as layers stack, becoming as large as the layer thickness itself.

In this work we have used x-ray reflectivity (XRR) and transmission electron microscopy (TEM) to evaluate interface roughness in a series of HfO₂/Al₂O₃ multilayers. The total of stacked layers and the growth temperature were varied, allowing for understanding variations due to coverage and surface adsorption. The results have shown that roughness decreases with increasing number of stacked layers, but is mainly unaffected by deposition temperature. TEM images show that localized defects can be formed during deposition, in contrast to the statistically averaged XRR results.

II. EXPERIMENTAL

In order to investigate the evolution of roughness and interface quality in ALD multilayers, a complete set of samples was grown on top of Si(001) substrates with native

^{a)}Electronic mail: amalachias@lnls.br.

SiO₂. The native SiO₂ thickness was expected to range in between 15 and 25 Å, and the average roughness of the starting surface was measured by atomic force microscopy (AFM), yielding a value of 2 Å. The ALD oxide deposition took place in a Savannah 100 reactor, where the sample is heated from its back. The carrier gas (N₂) had a fixed flow rate of 20 sccm along the whole process. Trimethyl-aluminum and water, both at room temperature, were used as precursors for Al₂O₃. HfO₂ layers were formed by using tetrakis(dimethylamino)hafnium and water, with the Hf precursor heated at 75 °C. The pulse duration and intervals for all precursors were identical: 0.015 and 30 s, respectively. Such conditions yielded a growth rate of 0.9 Å/cycle for Al₂O₃ and 1 Å/cycle for HfO₂. The total layer thickness of all samples were found to vary within ~2% among the different growth temperatures used, indicating that growth rates remain unchanged in the temperature range explored in this work (see discussions in Sec. IV).

A general layout for multilayer stacks used in this work is shown in Fig. 1(a). The deposition was performed alternating 20 Å Al₂O₃/20 Å HfO₂ layers (nominal thickness), with distinct total stack number (*n*). In the first growth series, hereafter called series A, the substrate temperature was fixed to 140 °C, and *n* ranged from 2 to 40, with samples at *n*=4, *n*=8, and *n*=20. In the second series – referred as series B – *n* was fixed to 8, while substrate temperatures of 110, 140, and 180 °C were used during growth. From such parameters, the A series was designed to investigate the evolution of interface properties with respect to the total amount of layers deposited. In the B series, the temperature variation was used to modify the

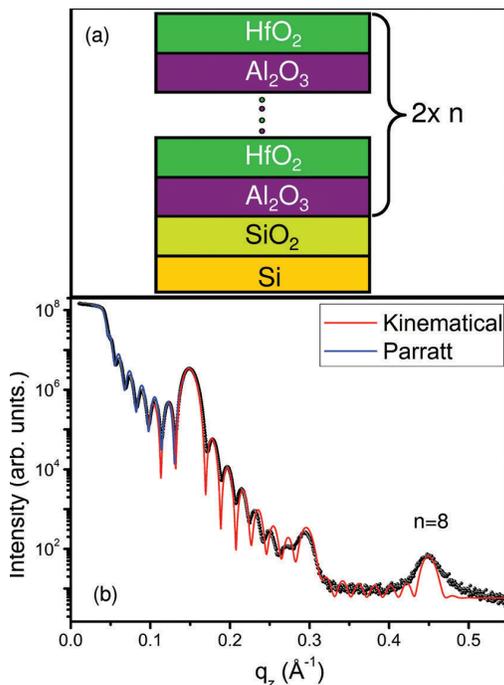


FIG. 1. (Color online) (a) Layer stack layout for ALD deposition in both grown sample series. (b) XRR measurements for the *n*=8 (*T_g*=140 °C) sample (dots), with fits using the kinematical model (solid line in high-*q* region) and the Parratt model (solid line in low-*q* region).

precursor surface kinetics, allowing to infer changes in the interface quality due to growth conditions.

X-ray reflectivity (XRR) measurements were performed at the XRD1 beamline of the Brazilian Synchrotron Light Laboratory (LNLS). In this beamline, a monochromatic x-ray beam is obtained from a Si(111) double crystal monochromator. The energy was fixed to 8 keV, and a 220 μm collimated beam at the vertical direction (scattering plane) was employed. For the XRR measurements the long axis of the studied samples (2 cm) were aligned along the beam direction, allowing for easier illumination corrections.¹¹ In our setup, the specular reflectivity signal was measured up to $2\theta = 8^\circ$, where the intensity reaches a constant background level.

TEM analyses were performed in a JEM3010-UHR microscope, working at 300 keV. Only the *n*=40 sample was submitted to TEM evaluation, which was performed in an ion milled cross-sectioned sample. The interface evolution along the 40 Al₂O₃/HfO₂ bilayer repetitions was regarded as a systematic representative of the layer stacking for sample series A.

III. X-RAY REFLECTIVITY MODEL

For the layer stacks used here, the sample with maximum thickness used correspond to *n*=40, where a total of 1600 Å of material was deposited. For such conditions, a kinematic model for XRR was employed in order to describe the main features of the measured data. Such approach has the advantage of being more sensitive to electronic density variations¹² and allows for obtaining correct parameters of thickness, electronic density and roughness, with a direct visualization of the influence of each of these parameters in the curve fitting.

The kinematic reflectivity model takes into account the difference in electronic density among layers. Considering the thickness (*d_j*), roughness (*σ_j*), and electronic density (*ρ_j*) for the *j* *th* layer, the general equation describing the reflectivity from a multilayer stack can be expressed as¹²

$$I \propto |r\phi(q)|^2 = r^2 \left| \sum_{j=1}^N (\rho_j - \rho_{j+1}) e^{-iQ\sum_j d_j} e^{-(Q\sigma_j)^2/2} \right|^2, \quad (1)$$

where the summation is performed over the total of layers *N* in each sample (*N* = 2*n* + 1, considering the SiO₂ layer). The Fresnel reflectivity of a bare substrate is taken into consideration by the term *r*.¹³ A typical result from such kinematical model is shown by the solid red line in Fig. 1(b), where a XRR measurement performed at the *n*=8 sample is shown (dots).

The kinematical model provides a good fitting at high scattering angles. However, since it lies in Born approximation theory, it deviates considerably from the experimental profile close to the critical angle of total external reflection.^{12,13} In order to fit this low angle region of the curve, the Parratt recursive model with the Nevot-Croce approximation¹⁴ for roughness has been used. In this case, the structural parameters were not fitted but were taken exactly from the kinematical approach. Since the Nevot-Croce correction to

the Fresnel coefficient works well for $q_z\sigma < 1$ (Ref. 15) and according to our kinematical fitting $\sigma = 5\text{--}10$ Å, there is a small region of overlap around $q_z = 0.1$ Å⁻¹ where the two approximations match. The good matching between the different approximations and the experimental data shows the reliability of the fitting performed using kinematical approach. At large q_z values the Parratt model cannot be used to fit the results due to the high layer roughness/thickness ratio. The complete description of the Parratt model can be found in Refs. 12 and 16.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

In order to obtain structural parameters from the XRR measurements, the analysis of reflectivity profiles from samples in series A and B was initially performed using the kinematical model. In our fits, the roughness of both HfO₂/Al₂O₃ and Al₂O₃/HfO₂ interfaces was considered to be the same for all interfaces along the whole stack. Similarly, the electronic density and thickness for all HfO₂ and Al₂O₃ layers was kept fixed for each compound in our system. Such constraints, allowed for a considerable reduction of the free fitting parameters, providing average information for the multilayer. Although this information cannot be regarded as locally correct for each interface/layer, it allows to understand deviations in the behavior of the ensemble of interfaces as well as to find out whether the system evolved into nonhomogeneous configurations.

In Fig. 1(b) the XRR data of the $n = 8$ sample for series A is shown (dots) with the corresponding best kinematical fit (low q_z region). Some information can be directly obtained from the measured data. The short period oscillations, that account for the total thickness of the multilayer are spaced by $\Delta q_z \sim 0.0177$ Å⁻¹, leading to a total thickness $D = (2\pi/\Delta q_z) \sim 355$ Å. Such value is compatible with the sum of nominal average 20 Å-thick Al₂O₃ or HfO₂ layers that form the multilayer stack, sitting on top of a ~ 20 Å thick native SiO₂ layer. Besides the short period oscillations, satellite peaks are observed at specific q_z positions, which represent constructive interference among all Al₂O₃/HfO₂ bilayers. From the position of the first satellite and the difference Δq_z from successive satellites, one obtains an average bilayer thickness $d \sim 42$ Å, also consistent with the nominal deposited thickness.

From the kinematical fit to the XRR profile, consistent information of the layer thickness, roughness and electronic density is extracted. In the case of Fig. 1(b), the layer thicknesses were found to be $d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 21.6$ Å, $d_{\text{HfO}_2} = 20.1$ Å, and the average multilayer interface roughness could be evaluated as $\sigma_{\text{AlHf}} = 5.9$ Å. Table I summarizes all fitting parameters for the samples of series A. Using the parameters obtained via kinematical model into the Parratt model, we were able to capture the behavior of the low- q_z region of the curve, proving the robustness of our approach.

For the analysis of all samples in both series A and B, the electronic densities were kept fixed, with values $\rho_{\text{Si}} = 0.699$ e⁻/Å³, $\rho_{\text{SiO}_2} = 0.648$ e⁻/Å³, $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.738$ e⁻/Å³, and $\rho_{\text{HfO}_2} = 2.740$ e⁻/Å³, for the Si substrate, SiO₂ native layer, Al₂O₃ and HfO₂ layers, respectively. In all fits the roughness of the SiO₂/Al₂O₃ interface was fixed at 2 Å, matching the

TABLE I. Thickness and roughness parameters obtained from XRR analysis of the multilayers from the sample series A, varying the number of HfO₂/Al₂O₃ bilayers for a fixed temperature $T_g = 140^\circ\text{C}$. The error bars for SiO₂ layer thickness in which a star is shown (*) cannot be determined since the multilayer is much thicker than the SiO₂ layer.

Number of bilayers	$d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ Å	d_{HfO_2} Å	d_{SiO_2} Å	σ_{AlHf} Å	σ_{HfAr} Å
$n = 2$	22.3 (4)	18.7 (5)	12 (2)	8.9 (2)	10.4 (3)
$n = 4$	22.1 (2)	20.0 (2)	11 (1)	5.2 (2)	6.6 (2)
$n = 8$	21.6 (3)	20.1 (2)	12 (1)	5.9 (3)	7.6 (4)
$n = 20$	22.9 (2)	19.4 (2)	11 (*)	5.7 (2)	7.5 (3)
$n = 40$	21.8 (2)	20.2 (2)	12 (*)	5.5 (2)	7.0 (3)

roughness obtained by AFM for the starting growth surface. Such figures are within 1% variation with respect to the electron densities obtained from room temperature phase unit cells for bulk materials. This indicates that although the deposited layers are amorphous—as measured by x-ray diffraction (not shown here)—they do not exhibit vacancies that could lead to mass density reduction, pointing out to a scenario compatible with conformal growth.

Figure 2(a) shows reflectivity profiles for samples of series A with $n = 2$ and $n = 4$. For the $n = 2$ case, one cannot distinguish satellite peaks, since the total amount of stacked layers is very reduced. The profile is then dominated by the oscillations that correspond to the total thickness D . For $n = 4$, satellites start to appear, indicating that the layers in

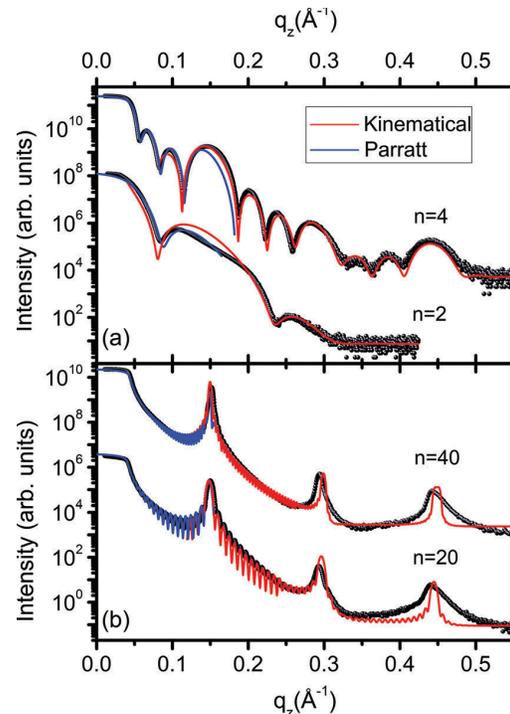


FIG. 2. (Color online) (a) XRR measurements for $n = 2$ and $n = 4$ ($T_g = 140^\circ\text{C}$) samples (dots), (b) XRR measurements for $n = 20$ and $n = 40$ ($T_g = 140^\circ\text{C}$) sample (dots). In both figures fits using the kinematical model (red solid line, high- q region) and the Parratt model (blue solid line, low- q region) are shown.

the stack are very similar in thickness, presenting well defined interfaces (low roughness). This is in fact observed in the behavior of the σ_{AlHf} parameter for this sample in Table I, which exhibits its lower value for the whole series.

X-ray reflectivity results for stacks of several layers – $n = 20$ and $n = 40$ – are shown in Fig. 2(b). It can be noticed that, while the XRR model nicely describe all features of $n = 2, 4, 8$, there are deviations from the model to the measured data at high order satellites. These deviations suggest that fluctuations in interface roughness may arise along the layer stack, leading to a worse average value of σ_{AlHf} in $n = 20, 40$, with respect to $n = 4$. Such nonhomogeneity cannot be captured by our model, since it would require the introduction of z -dependent layer thickness and roughness variables. Since XRR measurements present a phase problem – meaning one cannot clearly distinguish a system in which rougher layers come first from a system in which rougher layers are on the top of the stack – we believe a variable roughness/thickness model would introduce strong ambiguities in the data analysis. However, the sum of Al_2O_3 and HfO_2 layer thickness obtained by our model for all stacks of series A exhibit only small variations, about 2% with respect to the average value for the whole series, indicating that thickness fluctuations are unlikely to happen as stacking proceeds. This is not the case for the average interface roughness for the samples listed in Table I, where strong variations are seen. The evolution of roughness in sample series A will be further explored by comparing XRR and TEM results in the end of this section.

In order to investigate the effect of different growth temperatures on the interface roughness for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ multilayers, we have performed XRR measurements in samples with $n = 8$ grown at 110°C , 140°C , and 180°C . The results are shown in Fig. 3. It is clearly seen in these results that although the first satellite peak and its vicinity have the same shape for all samples, drastic changes are observed in the second satellite peak. While such feature is very well defined in the sample grown at 180°C , it vanishes at the sample grown at 110°C . This behavior was captured by the model fitting. Similarly to the first series, the electronic density of all compounds were kept constant, with the same values used for $n = 2, 4, 8, 20, 40$ with $T_g = 140^\circ\text{C}$.

From Table II, that summarizes the results for the $n = 8$ temperature series B, some conclusions can be drawn. High growth temperature (180°C) produces a multilayer with reduced interface roughness, most probably due to the enhanced mobility of the precursor molecules on the surface. This allows for more uniform coverage since local energy minima for adsorption can be achieved more efficiently. In the sample grown at 110°C the thickness of both Al_2O_3 and HfO_2 was found to be the same, which accounts for the suppression of the second satellite in the XRR curve (the Fourier transform of a perfect square wave exhibits only odd maxima). A more pronounced thickness difference is observed as the growth temperature rises until 180°C . This is shown by the raising of the second satellite, and may imply that the growth conditions are being shifted from a thermodynamic window that favors the adsorption of the HfO_2 precursor, toward a condition that favors the reaction of trimethyl-alumi-

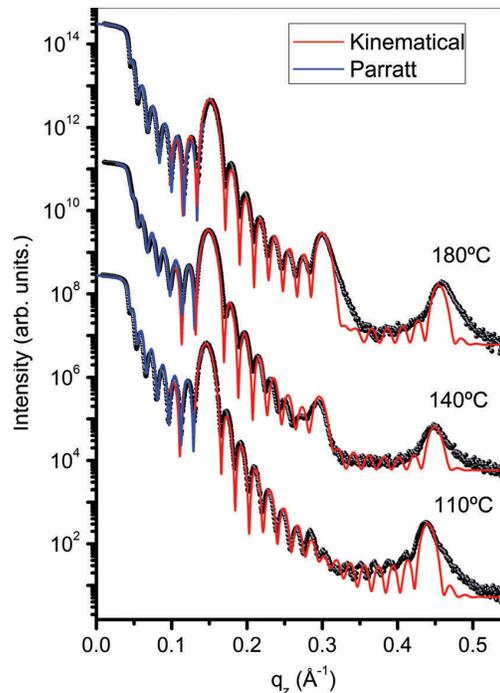


FIG. 3. (Color online) Measured x-ray reflectivity curves (dots) for $n = 8$ multilayers grown at 110°C (bottom), 140°C (middle), and 180°C (top). The solid red ($q < 0.15\text{\AA}^{-1}$) and blue ($q > 0.15\text{\AA}^{-1}$) lines are fits using the kinematical and Parratt model, respectively. The results from these fits are shown in Table II.

num (Al_2O_3 precursor). The position of the third satellite peak, more sensitive to deviations in the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ bilayer thickness is shifted, directly evidencing that thicker bilayers are obtained at 110°C – $d_{\text{bilayer}} = 42.7\text{\AA}$ – while larger growth temperatures produce thinner bilayers: $d_{\text{bilayer}} = 41.7\text{\AA}$ for 140°C and $d_{\text{bilayer}} = 41.3\text{\AA}$ for 180°C .

For the sample series B the evaluation of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ interface roughness evidences a reduced variation with respect to sample series A. As discussed above, surface precursor mobility is enhanced at high deposition temperatures for the series. The result obtained by back heating, used during the synthesis, may be comparable to indirect heating of the reactor chamber since a long thermalization time takes place prior to the layer deposition and no relevant thermal gradient is expected in the vicinity of our thin samples (substrate thickness $< 1\text{mm}$). Thermally induced changes in roughness are hence expected only due to the time interval in which samples stayed inside the reactor, and will be

TABLE II. Thickness and roughness parameters extracted from XRR fits to sample series B, with $T_g = 110, 140,$ and 180°C for a fixed number of $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ bilayers $n = 8$.

Temperature of deposition ($^\circ\text{C}$)	$d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (\AA)	d_{HfO_2} (\AA)	d_{SiO_2} (\AA)	σ_{AlHf} (\AA)	σ_{HfAr} (\AA)
110	21.4 (3)	21.3 (3)	12 (1)	5.6 (2)	7.1 (5)
140	21.6 (2)	20.1 (3)	12 (1)	6.0 (3)	8.2 (4)
180	22.5 (3)	18.8 (2)	12 (1)	5.5 (2)	6.8 (3)

discussed in the following paragraphs. Finally, changes in thermal conductivity are expected for multilayer stacks with large number of periods.⁹ Such issue is of crucial interest for applications in which the interface roughness may be affected by a high local current density that can induce temperature gradients on a device. In such scenario, recrystallization processes are the main source of local defects, since the re-arrangement of atoms from the initially amorphous layers very often leads to faults, dislocations and in some cases mixing. The atom mobility necessary for this local rearrangement is achieved at $\sim 500^\circ\text{C}$ for HfO_2 (Ref. 5) and $\sim 1000^\circ\text{C}$ for Al_2O_3 .^{7,8} Therefore, at the temperatures used during the synthesis no pronounced mixing of layers – that would indicate larger mobility – was observed (see microscopy results below). Large roughness changes would then be expected only in conditions in which the local temperature approaches the recrystallization for one of the compounds.

Although the x-ray reflectivity analysis provides unambiguous average values of roughness and thickness for the multilayer stacks studied here, it does not give a direct view of the interface morphology. Up to the present point, we were able to detect variations in the interface quality as deposition parameters changed, but local inhomogeneities such as stacking defects cannot be captured by our models. In order to search for these inhomogeneities TEM measurements were carried out. Figure 4(a) shows a TEM image with a large field of view for sample with $n=40$, $T_g = 140^\circ\text{C}$. One can notice the strong contrast from the dark layers – larger electronic density, corresponding to HfO_2 – to the bright layers (Al_2O_3) in the stack. A close look at this sample can shed light into the roughness in the sample series in which n ranges from 2 to 40. The first layers, which are deposited on top of the Si/SiO_2 substrate shows flatter interfaces with respect to the upper layers. This is in agreement with the measured AFM roughness for the starting surfaces ($\sigma_{\text{substrate}} = 2 \text{ \AA}$) and with the larger average roughness from the $\text{HfO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ interfaces determined by XRR. However, this does not reflect on a better roughness for the $n=2$ sample. We speculate that the annealing of the lower interfaces during the deposition of $n=40$ layers (the sample growth takes about 10 hs) the bottom interfaces have enough energy and time to better adapt to the improved substrate roughness.

One sees that upper layers exhibit a larger fluctuation of interface position with respect to the bottom layers. From the TEM results one also observes that in-plane variations of the layer interface position are reduced at the initial (bottom) layers as compared to the uppermost layers. The larger periodicity in interface fluctuation along the in-plane direction for the upper layers may have a crucial influence in the decrease of average interface roughness observed in XRR for the $n=40$ sample, since locally these interfaces will be less abrupt than the interfaces for the middle of the stack (corresponding to smaller n values). The inset of Fig. 4 shows a Fourier transform of the multilayer image, exhibiting well defined subsidiary satellites which correspond to a periodic system in the growth direction with a periodicity of 42 \AA , matching the bilayer periodicity observed by x-rays.

Figure 4(b) shows a zoom in the region limited by the dashed box in Fig. 4(a). In this region one observes a stack-

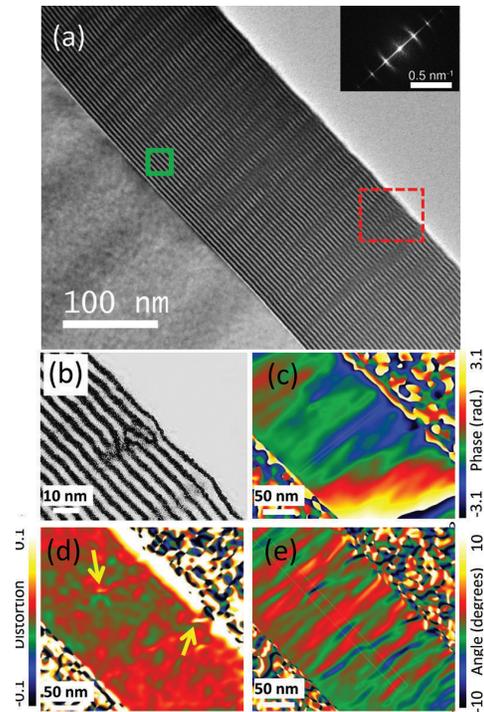


FIG. 4. (Color online) (a) TEM image of a cross-section of the $n=40$ multilayer. The inset shows a Fourier transform for panel (a). The detail of a stacking defect marked by a red dashed box in (a) is shown in (b). (c) Geometrical phase image using a mask comprising the first fast Fourier transform satellite periodicity and the range inside the green dotted square shown in (a) as reference. The spatial resolution was set to 13 nm. (d) Distortion map on the bilayer spacing, obtained from (c). (e) Fringes rotation map obtained from (c).

ing defect of the layers. In this stacking defect, the sequence of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HfO}_2$ layers along four periods does not match locally the expected multilayer profile. This kind of defect was observed at different positions of the $n=40$ sample, which was studied by TEM. Although the density of these defects is not representative to cause changes in the XRR measurements, it can affect the performance of devices in which a reduced number of very thin alternated layers are used to provide hybrid characteristics such as good electric insulation and mechanical robustness. Therefore, the deposition of several layers can be used to avoid this kind of stacking fault in systems that require high reliability of the oxide material properties.

Besides the local stacking defects shown in Fig. 4(b), fluctuations in periodicity and local layer alignment with respect to a reference can be extracted by geometric phase analysis (GPA) of TEM images. This method has been successfully used to study strain and defects in crystalline lattices^{17,18} but can also be applied to understand variation in nm-modulated systems like ours. Figure 4(c) shows the phase analysis for the central subset of sample range shown in Fig. 4(a), using a mask corresponding to the frequency of the first satellite of the fast Fourier transform image and the position marked by a solid line square (green) in Fig. 4(a) as reference. Such reference region is obtained from the

analyzed image and was carefully chosen for having a minimum geometrical phase change, i.e., reduced variations in periodicity and rotation. In this case the phase mapping resolution in real space is set to 13 nm, and from the different tones on Fig. 4(c) one can observe smooth changes in the multilayer periodicity that take place in the same length scale of the chosen phase window. Therefore, besides local stacking defects and layer roughness, fluctuations on the bilayer periodicity, which involves the thickness, are present along the interface direction.

Based on the phase mapping, it is possible to obtain a fringe distortion (or deformation) and rotation maps with respect to the selected reference region, which are shown in Fig. 4(d) and 4(e), respectively, for the same sample region. In such fringe distortion map the fluctuations in the fringes periodicity along both the interface and the stacking directions are clearly observed. The distortion map reveals the presence of two defects, marked by arrows. One of these defects could be easily found in the original image, as shown in Figs. 4(a)–(b), while the other just became clear under GPA analysis. The slope of layers also changes within the sample, as captured by fringes rotation analysis of Fig. 4(e). Such changes may arise from the conformal covering obtained during ALD growth. Punctual changes in thickness are continuously buried by new conformally deposited layer as the stacking proceeds. The effect of such procedure is the generation of layers in which the local alignment to the substrate interface reference line is distorted. Angular tilts of $\pm 10^\circ$ are observed in Fig. 4(e). Such tilting of layers is already qualitatively observed in the angular broadening of the

first satellite of the Fourier transform inset of Fig. 4(a) with respect to the main periodicity direction, which indicates a variation of the slope of the interfaces with respect to the average slope.

The ability of the GPA method to reveal stacking defects in this multilayer system can be better appreciated in Fig. 5. From the stacking sequence of Fig. 5(a) one cannot directly tell whether a thickness fluctuation is effectively taking place in any region of the image. Finding such fluctuation becomes even harder due to the roughness of the layers. However, by performing GPA analysis on Fig. 5(a), a large region where the bilayer thickness becomes different from the reference state is observed.

V. CONCLUSION

Atomic layer deposition of oxide materials has become a standard technique for deposition of thin oxide films for electronic device research and industrial processes. Despite of its great achievements of coverage uniformity and scale-up processes, the complexity of ALD-based devices is continuously increasing. Many of the foreseeing applications will have constraints that go beyond the simple requirements of homogeneous coverage and conformality. As the layer thicknesses reduce to explore surface/interface effects the relevance of parameters such as roughness and thickness fluctuation becomes crucial.

As discussed here, despite of presenting constant thickness, ALD short-period multilayers exhibit global and local changes in roughness and layer interface alignment, among other parameters. For instance, the average roughness of the $n=2$ bilayer sample studied in this work was much larger than the values obtained for larger stacking sequences (A series), indicating that the stacking process and longer annealing/growth time plays a role on interface smoothening. The $n=8$ bilayers temperature series (B series) explored in this work also points out that although ALD depositions take place at considerably low temperatures, as compared to MBE/CVD/sputtering processes, the interface quality can be slightly improved under fine tuning of deposition parameters. It has also been shown here that for conditions in which the roughness and thickness fluctuations are close to the layer thickness values, the exact Parratt model for reflectivity does not describe correctly the average behavior of the system. Such average evaluation is crucial since the possibility of using a z -dependent roughness profile introduces too many variables to XRR analysis, which may lead to unreliable results.

From the TEM observation and GPA analysis of multilayer local configuration one can infer that devices based on local properties may respond differently from those in which the behavior of the ensemble is dominant. For such nanotech-devices where short-period layers would be used, stacking defects and local thickness/layer alignment distribution can strongly affect properties of interest. It is crucial, therefore, to investigate both the evolution of stacking effects on layer quality, as well as substrate surface-dependent parameters that may propagate inhomogeneities on multilayer growth.

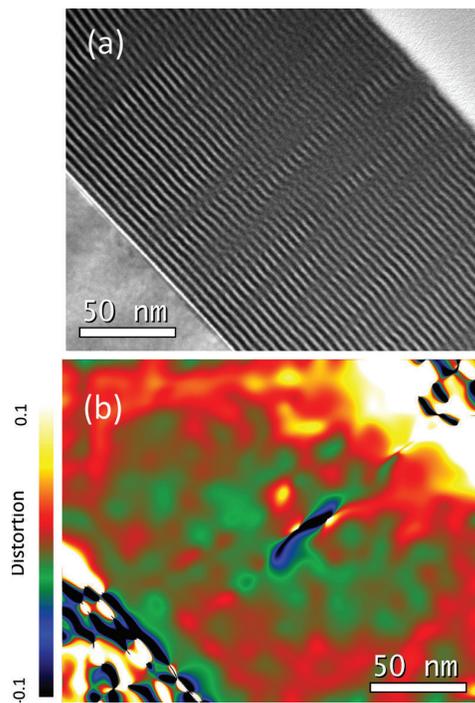


FIG. 5. (Color online) (a) TEM image a different region of the $n=40$ multilayer. (b) Bilayer spacing distortion, clearly showing a region with periodicity fluctuation with respect to the rest of the multilayer image.

M. de Pauli acknowledges FAPESP project 2009/11875-2 and the CNPq/LNLS summer internship program. A. Malachias acknowledges FAPESP project 2009/09027-3. Y.F. Mei acknowledges the support from the National Natural Science Foundations of China.

- ¹C. J. Först, C. R. Ashman, K. Schwarz, and P. E. Blöch, *Nature* **427**, 53 (2004).
- ²C. C. B. Bufon, J. D. C. Gonzalez, D. J. Thurmer, D. Grimm, M. Bauer, and G. Schmidt, *Nano Lett.* **10**, 2506 (2010).
- ³L. Niinistö, M. Ritala, and M. Leskelä, *Mater. Sci. and Eng.* **841**, 23 (1996).
- ⁴M. Leskelä and M. Ritala, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 5548 (2003).
- ⁵S. W. Jeong, H. J. Lee, K. S. Kim, M. T. You, Y. Roh, T. Noguchi, W. Xianyu, and J. Jung, *Thin Solid Films* **515**, 526 (2006).
- ⁶G. D. Wilk, R. M. Wallace and J. M. Anthony, *J. Appl. Phys.* **89** 5243 (2001).
- ⁷M. Liu, G. He, L. Q. Zhu, Q. Fang, G. H. Li, and L. D. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 6206 (2006).
- ⁸R. Katamreddy, R. Inman, G. Jursich, A. Soulet, and C. Takoudis, *Acta Materialia* **56**, 710 (2008).
- ⁹R. M. Costescu, D. G. Cahill, F. H. Fabreguette, Z. A. Sechrist, and S. M. George, *Science* **303**, 989 (2004).
- ¹⁰R. Paniago, R. Forrest, P. C. Chow, S. C. Moss, S. S. P. Parkin, and D. Cookson, *Phys. Rev. B* **56**, 13442 (1997).
- ¹¹U. Pietsch, V. Holy, and T. Baumbach, *High-Resolution X-Ray Scattering: From Thin Films to Lateral Nanostructures* (Springer-Verlag, New York, 2004).
- ¹²J. Als-Nielsen and D. MacMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics* (Wiley, Chichester, 2001).
- ¹³H. Dosch, *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces: Evanescent x-ray and Neutron Scattering*, Springer Tracts in Modern Physics Vol. 126 (Springer, Berlin, 1994).
- ¹⁴P. Croce and L. Nevot, *Revue Phys. Appl.* **11**, 113 (1976).
- ¹⁵S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley, *Phys. Rev. B* **38**, 2297 (1988).
- ¹⁶L. G. Parratt, *Phys. Rev.* **95**, 359 (1954).
- ¹⁷M. J. Hÿtch, J. M. Putaux, and M. J. Penisson, *Nature* **423**, 270 (2003).
- ¹⁸M. J. Hÿtch, E. Snoeck, and R. Kilaas, *Ultramicroscopy* **74**, 131 (1998).