



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE GRADO

GRADO EN FÍSICA

Determinación de la influencia de la porosidad de una membrana en su rugosidad mediante AFM

Autor:

Daniel Pinilla García

Tutor/es:

Dña. Laura Palacio Martínez

D. Pedro Prádanos del Pico

RESUMEN

En este trabajo se exponen los resultados del trabajo experimental sobre el estudio de la rugosidad de unas membranas con un microscopio de fuerza atómica (AFM). El objetivo de este estudio es determinar cómo influye la presencia de microporos en la fractalidad de una superficie polimérica. Se estudiará más en profundidad los cambios en las proximidades del poro. El método de medida utilizado es el de contacto intermitente o tapping.

ABSTRACT

In this work the results of the experimental work on the study of the roughness of some membranes with an atomic force microscope (AFM) are exposed. The objective of this study is to determine how the presence of micropores influences the fractality of a polymeric surface. Changes in the vicinity of the pore will be studied more in depth. The measurement method used is intermittent contact or tapping.

INDICE

1. - INTRODUCCIÓN	4
2. - DESARROLLO TEÓRICO	5
2.A. -Microscopía de fuerza atómica	5
2.A.1. – Teorías de contacto	
2.A.2. - Introducción histórica a la microscopía	
2.A.3. - Modos de funcionamiento del AFM	
2.B. - Rugosidad	12
2.B.1. – Modelo de Greenwood y Williamson	
2.B.2 - Fractales y exponente de Hurst	
2.B.3 -Teoría de Persson y estudio de la rugosidad mediante el PSD	
3. - DESARROLLO EXPERIMENTAL	26
3.A. - Materiales	
3.B.- Desarrollo de las medidas	31
3.C.- Tratamiento de los datos	32
4. - CONCLUSIONES	42
5. - APLICACIONES	43
6. – REFERENCIAS	44
ANEXO I: Ruido medición	45
ANEXO II :Tablas valores	48

1. - INTRODUCCIÓN

La creación y mejora de nuevos materiales es, en la actualidad, una rama que impulsa notablemente el desarrollo de nuevas tecnologías. A medida que se han ido mejorando la capacidad para el estudio de estas superficies a nivel microscópico, se han podido optimizar dichos materiales, siendo por tanto de especial relevancia las técnicas de caracterización. En concreto la caracterización superficial de materiales permite conocer parámetros que influyen en el comportamiento y su aplicación. En nuestro caso, nos vamos a centrar en la rugosidad. El material analizado será la superficie de membranas de policarbonato y poliéster que contiene poros del orden de algunas décimas de micra.

Caracterizar la rugosidad de una superficie y optimizar los métodos para reducirla es interesante en diferentes campos. Poder dar un valor al grado de rugosidad óptimo para cierta aplicación permite reducir costes ya que existe una relación directa entre el grado de acabado y el tiempo necesario para lograrlo.

En el ámbito industrial tenemos varios ejemplos. En los motores de combustión interna la rugosidad debe ser tanto menor cuanto mayor sean las condiciones de carga. La efectividad de una película de aceite en la lubricación de dos piezas en movimiento será nula si su espesor es menor que la profundidad de la rugosidad, ya que habrá contacto de metal con metal y a medida que la rugosidad disminuye el coeficiente de transmisión de calor aumenta debido a que es mayor el área de contacto (Mecánica).

Normalmente los parámetros tradicionales para caracterizar la rugosidad (R_q y R_a) son suficientes para estos propósitos y se miden con rugosímetros. Determinaciones de la Rugosidad mediante un AFM analizando el PSD de una muestra se utiliza para dispositivos en los que se necesita una gran exigencia en los acabados de los materiales. Un ejemplo es que fue la tecnología utilizada para analizar la rugosidad en el ``LIGO´´, un observatorio de detección de ondas gravitatorias (Christopher J. Walsh, 1999).

La microscopía de fuerza atómica también es empleadas para estudiar la topografía superficial de materiales con resolución espacial a escala atómica. Una descripción cuantitativa de la morfología en superficies rugosas de películas delgadas es importante debido a que muchas propiedades físicas y químicas tales como propiedades eléctricas, ópticas y tribológicas de recubrimientos están son debidas a ella (E. Restrepo-Parra1, 2007).

Esta técnica también de especial interés en el desarrollo de nuevos materiales. En el caso de las membranas utilizadas conocer su rugosidad puede ser útil para mejorar su durabilidad ya que cuanto más rugoso más fácil es que se adhiera suciedad a su superficie.

La tecnología de membrana es hoy en día una tecnología en auge debido que permite la separación de elementos en los procesos industriales sin la utilización de químicos. Esta técnica de separación tiene aplicaciones en múltiples campos como pueden ser la industria alimentaria, la petroquímica o la farmacéutica.

Existen diferentes teorías sobre rugosidad, las principales, en orden cronológico, son la teoría de Hertz, la teoría de Greenwood y Williamson y la teoría de Persson.

La teoría de Persson es la más avanzada, ya que contempla que las irregularidades en una superficie se dan a diferentes escalas introduciendo el concepto de *fractalidad*. Frente a otras formas más tradicionales de dar un valor de rugosidad basadas en dar cuenta de las diferencias de alturas en una superficie, el concepto de fractalidad, como se explica a largo del desarrollo teórico, calcula la correlación entre las diferentes escalas para dar un valor de rugosidad. Esta información quedará condensada en un parámetro denominado *dimensión fractal*.

A partir de las medidas realizadas en el laboratorio de la topografía de la superficie de las membranas se obtendrá un valor de su dimensión fractal. Dichas imágenes topográficas se han realizado con un microscopio de fuerza atómica (AFM), que es un dispositivo mecánico óptico con el que se puede visualizar muestras de dimensiones nanométricas.

Con el fin de profundizar en la relación entre la rugosidad y la dimensión fractal, se analizarán los valores en zonas de la membrana cercanas a los poros y zonas libres de poro. Se trabajará con membranas de dos materiales distintos (polietileno y policarbonato) y con dos tamaños de poro diferentes en cada una de ellas.

2.– DESARROLLO TEÓRICO

Este apartado se va a dividir en dos partes. La primera parte se dedicará a la microscopía de fuerza atómica (AFM). Se empezará haciendo una introducción histórica a las teorías de contacto entre superficies y se terminará explicado el método de medida utilizado (modo tapping). En la segunda parte se describirán las diferentes teorías de rugosidad y a partir de ellas se explicará la relación entre la dimensión fractal de una muestra y su rugosidad.

2.A. – Microscopía de fuerza atómica

2.A.1. – Teorías de contacto

Cuando dos cuerpos se encuentran muy próximos entre sí se establecen unas fuerzas de interacción mutua. Las fuerzas que actúan principalmente en el contacto son las fuerzas adhesivas debidas a las fuerzas de Van der Waals que provocan atracción o repulsión entre dos cuerpos en contacto. Se producen en los cuerpos cuyos átomos se encuentran a distancias del orden molecular o incluso mayores. Desde un punto de vista macroscópico, estas fuerzas de contacto son relativamente

débiles y su fuerza decae rápido a medida que la distancia aumenta, no obstante, tienen un rol esencial en muchas aplicaciones técnicas, siendo especialmente relevantes en el AFM.

Las fuerzas de Van der Waals son mucho más débiles que la fuerza electromagnética, aunque decaen mucho más lentamente con la distancia que ésta. Debido al gran número de moléculas que existen en la superficie entre dos cuerpos, los cuerpos deberían por lo general adherirse. No ocurre así y es debido a que la rugosidad de los cuerpos y las imperfecciones de estos reducen enormemente el área de contacto.

Los primeros en estudiar las fuerzas entre superficies fueron I. E. Dzyaloshinskii, E. M. Lifschitz y L. P. Pitaevskii (Popov, 2009). Estos desarrollaron una extensa teoría sobre las fuerzas de Van der Waals. Entre sus conclusiones determinaron que dependían significativamente de la constante dieléctrica de los cuerpos y del medio entre ellos, si la constante dieléctrica del medio era más pequeña que la constante dieléctrica de ambos cuerpos los cuerpos se atraían, en caso contrario, se repelían.

En 1882 Heinrich Hertz (Popov, 2009) estudió el problema del contacto entre dos cuerpos elásticos con superficies curvas. La teoría Hertziana fue la primera teoría donde se contemplan que las superficies tienen irregularidades. A partir de los estudios de Hertz surgieron los diferentes estudios de rugosidad, pero, no fue hasta la primera mitad del siglo XX donde Bowden y Tabor (Popov, 2009) estudiaron en profundidad la importancia de la rugosidad superficial en el contacto entre dos cuerpos. Aunque esta teoría supuso un avance conceptual para el estudio de superficies en contacto algunas conclusiones que sostenía eran erróneas. Según ella, el área real de contacto cumple la relación $\Delta A \sim F^{2/3}$ que contradice lo observado en la experimentación; además, contradice que la fuerza debida a la fricción es proporcional a la fuerza normal.

Posteriormente Coulomb (Popov, 2009) también estudio el comportamiento entre superficies rugosas en contacto. Coulomb entendía que la fricción entre dos superficies se debía al contacto de las microrugosidades de ambas superficies. Coulomb observó que para mover un cuerpo que se encuentra presionado contra una superficie, debe ser superada la fricción estática y, que una vez se encontraba en movimiento, era sometido a una fuerza opuesta a su movimiento (D^a María Fe Laguna Heras (coordinadorD. Juan Antonio Porro González, 2020). Dedujo que en ambos casos la fuerza que se oponía al movimiento era proporcional a la fuerza normal y, que a pesar de lo que puede parecer de forma más intuitiva, el cociente entre dichas fuerzas era muy débilmente dependiente de la rugosidad de los materiales y del área aparente de contacto. También observó cierta dependencia logarítmica con el tiempo de contacto entre los cuerpos ya que éste aumentaba a medida que el tiempo que permanecían pegados en reposo aumentaba.

Con el desarrollo tecnológico ha sido posible la creación de métodos experimentales para investigar los procesos de fricción en la escala atómica. El modelo de Tomlinson es un modelo simple que surgió para explicar dichos procesos. Fue sugerido por Prandtl (Popov, 2009) en 1928 para describir las deformaciones plásticas en cristales y es utilizado como la base de muchas investigaciones.

Para desarrollar el modelo, Prandtl consideró las rugosidades del cuerpo como masas puntuales moviéndose unidimensionalmente en un potencial periódico con cierto número de onda sobre el que actúa una fuerza externa y sufre una amortiguación proporcional a la velocidad.

Dedujo que las ecuaciones con las que represento el sistema tienen solución para cierta fuerza $F \leq N$, siendo N la amplitud de la fuerza producida por el potencial periódico, por lo que la fuerza de fricción estática en este modelo es $F_S = N$. Para una fuerza mayor, no es posible el equilibrio y el cuerpo entra en movimiento.

En este modelo, todo movimiento macroscópico del cuerpo, desde un punto de vista microscópico, es una superposición de una velocidad constante y una oscilación periódica. Al aplicar sobre el cuerpo una fuerza tangencial, su velocidad cambia lentamente de cero a un valor máximo mayor que la fuerza de fricción estática y disminuye después. A medida que se va incrementando la fuerza el cuerpo realiza unas oscilaciones microscópicas hasta alcanza la fuerza crítica, a partir de la cual, comienza a moverse con una velocidad finita. Si la fuerza disminuye, el cuerpo puede continuar moviéndose cuando actúan sobre él fuerzas menores que la fuerza de fricción estática debido a que contiene cierta energía cinética que le permite superar las crestas del potencial periódico. A partir de cierta velocidad crítica, el movimiento macroscópico se detiene y solo hay oscilaciones microscópicas alrededor de un mínimo potencial antes de detenerse como se observa en la *Figura 1*.

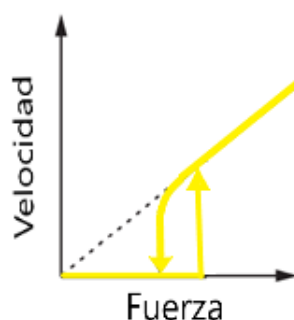


Figura 1: Comportamiento de la velocidad de un cuerpo como función de la fuerza tangencial aplicada.

Para explicar los diferentes coeficientes de rozamiento estático y cinético Tomlinson y Prandtl determinaron que para cada tipo amortiguación aparecen dos fuerzas críticas. En la *Figura 2* se muestra como las curvas separan tres regiones cuyo comportamiento es diferente. Para $F > F_2$ no hay solución de equilibrio y el cuerpo se mueve sin restricción. Para $F < F_1$ el cuerpo permanece parado y para $F_1 > F > F_2$ el cuerpo puede permanecer en movimiento o parado dependiendo de las condiciones iniciales. Esta región no existe si la amortiguación es mayor a una amortiguación crítica.

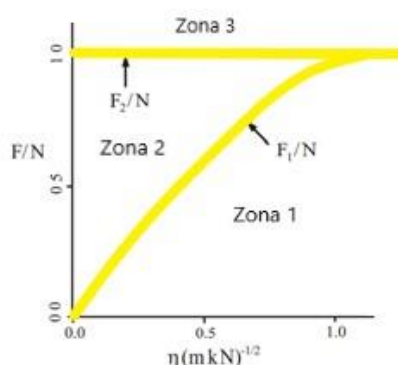


Figura 2: Dos fuerzas críticas, F_1 y F_2 , en función del coeficiente de amortiguación η la masa de la partícula m , el número de onda k y la amplitud de la fuerza asociada a el potencial periódico .

Este modelo simplista, que da cuenta de dos de las propiedades fundamentales descritas por Coulomb (Popov, 2009). Se puede considerar una idea similar a la ley de Coulomb aplicada a escala atómica, las irregularidades en este caso serían sustituidas por un potencial periódico.

2.A.2. - Introducción histórica a la microscopía

Después de más de tres siglos de utilización del microscopio óptico en el siglo XX se vio la necesidad de mayor resolución. En ese momento la resolución del microscopio era ya proporcional a la longitud de onda con la que se ilumina la muestra. El intento de mejorar la resolución y los estudios cuánticos sobre la dualidad de la materia dio paso a la creación de los microscopios electrónicos a mediados del siglo XX.

Debido a la creciente necesidad de obtener una todavía mayor resolución que la permitida por los microscopios electrónicos y con más avances teóricos en la cuántica, en particular, en el campo de la física nuclear, Gerd Binnig y Christoph Gerber desarrollaron en 1985 el microscopio de efecto túnel (Binnig G., 1983).

Gracias a las teorías de contacto entre una punta y una superficie a nivel atómico desarrolladas a partir del modelo Prandtl - Tomlinson y, fruto de las investigaciones de Gerd Binnig y Christoph Gerber sobre el microscopio de efecto túnel, se creó en 1986 el microscopio de fuerza atómica de la mano de científicos de IBM (Binnig G.m, 1986).

En la actualidad, las técnicas más utilizadas para analizar la rugosidad de la superficie cuando se requiere una gran precisión son tanto la microscopía de fuerza atómica como las técnicas de light scattering. Ambas estudian la topología en diferentes escalas con ayuda de espectros de rugosidad. Como se ha dicho en este trabajo solo se utiliza microscopía de fuerza atómica. Sus principales inconvenientes están relacionados principalmente con la curvatura de la superficie y el ruido electrónico. Por otro lado, es la única técnica que permite la caracterización precisa de la rugosidad cerca de la escala atómica (C. Deumie', 1996).

Descripción del dispositivo

Un AFM es un sensor mecánico - óptico capaz de detectar fuerzas del orden de nanonewtons. Consta de un brazo o brazo flexible, "cantiléver" de 100 a 200 micras de largo y con una punta perpendicular al brazo en la dirección de flexión. Al acercarse a la superficie de la muestra las fuerzas de corto alcance entre la punta y la muestra producen una flexión en la palanca, funcionando el cantiléver como un transductor. Son diversas las fuerzas que contribuyen a esta flexión de la palanca; fuerzas de atracción de Van der Waals, fuerzas de repulsión atómica y fuerzas de capilaridad (ambientes húmedos y condensación de otros gases y vapores).

Para medir las pequeñas desviaciones que se producen en el brazo flexible se utiliza un haz láser. El haz láser incide en el brazo (*Figura 3a*) y se refleja hacia el centro de cuatro fotodiodos, sistema sensible a la posición por la diferencia de intensidad que llega a cada uno de ellos. Esto permite registrar las diferentes alturas de la superficie barrida (*Figura 3b*). Usando un circuito de retroalimentación que controla la posición de la muestra mediante un escáner piezoeléctrico, ajusta el centro del eje de ordenadas a la topografía de la superficie. Con ello se consigue obtener una gran resolución en las imágenes.

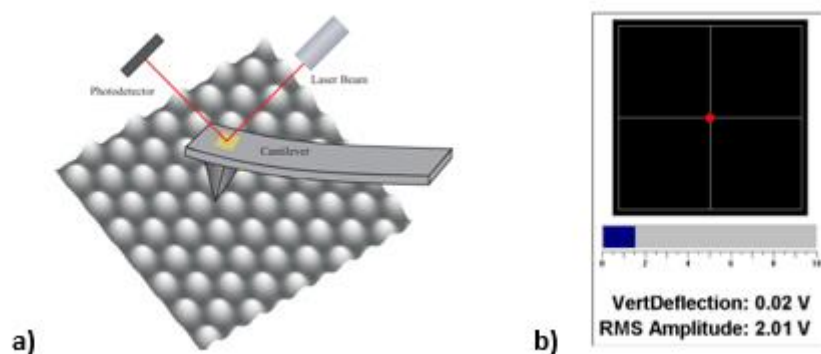


Figura 3: en la parte de la izquierda se observa como el haz laser se refleja en la punta del cantilever y llega al fotoreceptor, en la parte de la derecha observamos los cuatro fotodetectores (Inc, 2004).

El cabezal y los diferentes sensores están conectados a un procesador que permite la visualización y ajustes de la medición desde el ordenador. El microscopio también consta de un microscopio óptico auxiliar para realizar las observaciones de forma directa, posicionar la punta o elegir la zona a medir. En la siguiente imagen tomada de la superficie de una muestra (*Figura 4*), podemos observar la gran resolución de las medidas tras realizar con el software del AFM un mapa 3D.

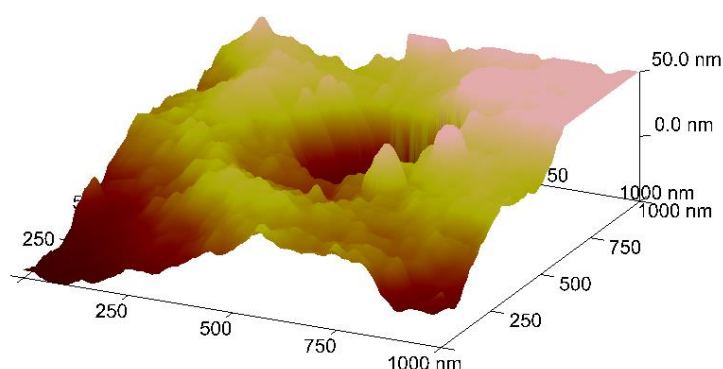


Figura 4: Imagen de un poro obtenida con el software "Nanoscope V613r1"

Los avances en la calidad y precisión de las medidas obtenidas por el AFM han sido en gran medida debidos a las mejoras en la fabricación del cantiléver. Los brazos flexibles se producen sobre obleas de silicio debido a sus buenas propiedades mecánicas (el silicio tiene un módulo de Young muy

elevado, próximo al del acero inoxidable). Para su fabricación se utilizan moldes (micro máscaras de resina o aluminio) donde se adhieren los materiales. La parte posterior de los micro brazos puede tener capa de oro o aluminio de unas decenas de nm de espesor para optimizar su reflectancia al haz del láser.

Unos de los aspectos más importantes en la resolución de las imágenes obtenidas por AFM es la agudeza de la punta. Las primeras utilizadas por los precursores del AFM consistieron en pegar un diamante sobre pedazos de papel de aluminio. En la actualidad, los acabados se realizan mediante la técnica FIB (emisión de iones desde un filamento de tungsteno). Al aplicar alta tensión electrostática entre el filamento y un electrodo de extracción se consigue que el líquido forme un cono muy afilado (Gaudó, 2005). Las mejores puntas con radio de curvatura se encuentran alrededor de los 5 nm.

2.A.3. - Modos de funcionamiento del AFM

Con el AFM se pueden realizar diferentes modos de medida, que se dividen en dos grupos según si la punta está continuamente en contacto con la superficie (modos estáticos) o no (modos dinámicos). El modo dinámico a su vez engloba los modos de no contacto y el de contacto-intermitente o tapping. En los modos de contacto (zona de repulsión en la curva de fuerzas de interacción atómica) se mide la desviación de la palanca de su posición mientras que, en los modos dinámicos, ya sea el modo de no contacto o el modo de contacto intermitente, se excita la palanca en su estado resonante y se detecta la variación de los parámetros que caracterizan a las vibraciones, como pueden ser, la amplitud y la fase.

Modo de contacto

La medida se realiza en modo de contacto cuando la palanca está permanentemente muy próxima a la superficie y se desvía debido a la interacción con los diferentes accidentes topográficos. Cuando el cantiléver empuja a la punta contra la muestra, este se flexiona forzando a los átomos de la punta y muestra a permanecer muy próximos. La fuerza total que ejerce la punta sobre la muestra es la suma de las fuerzas de capilaridad y de flexión del cantiléver, y debe equilibrar a la fuerza repulsiva de interacción atómica. En este modo se mide directamente dicha deflexión que se asocia con un voltaje eléctrico en el fotodetector. La fuerza total que se ejerce sobre la muestra varía entre 10^{-8} N y 10^{-6} N.

Generalmente, en vez de medir la desviación en el fotodiodo para cada punto de la superficie, se varía la fuerza ejercida sobre la palanca para corregir las desviaciones con un sistema de retroalimentación. En este caso la imagen de la superficie la obtendríamos relacionando cada punto con la fuerza suministrada. Este método es utilizado por ser más preciso y evita que la superficie llegue a chocar abruptamente con el material.

Modo no contacto

Uno de los problemas que presenta el modo de contacto es el deterioro que ocasiona en algunas muestras y en la punta por el arrastre continuo de la propia punta sobre la superficie de la muestra. Para solventar este problema se emplea el modo de no contacto.

En el modo de no contacto la palanca oscila cerca de su frecuencia de resonancia junto a la superficie de la muestra a una distancia comprendida entre 10 y 100 Å. El cantiléver vibra a frecuencias de 100 a 400 kHz (frecuencia natural del cantiléver) y conforme se acerca la punta a la superficie se detectan cambios en dicha frecuencia con los que se va generando una imagen de la superficie. Un circuito de retroalimentación preciso de alta velocidad evita que el microbrazo se estrelle contra la muestra evitando el deterioro de la punta o del material, ya que, cuando la punta se acerca a la superficie, disminuyen las oscilaciones.

En la *Figura 5* podemos ver cómo cambia la dirección del haz de luz láser al reflejarse en la palanca para dos posiciones de la oscilación:

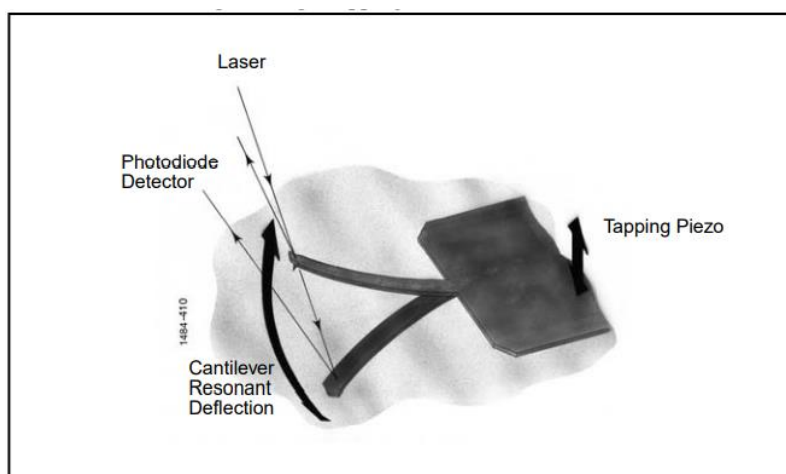


Figura 5: punta del cantiléver; dos posiciones de la oscilación en el modo de no contacto (Inc, 2004).

La sensibilidad de la técnica proviene de la frecuencia de resonancia del cantiléver. La fuerza que ejerce la punta sobre la muestra es muy pequeña, 10^{-12} N. Otras ventajas, aparte de que no existe modificación ni contaminación de la muestra, es que se pueden medir diferentes gradientes de fuerza (magnética, electrostática, etc.). La desventaja principal es que para resoluciones altas se requiere que la punta se sitúe muy cerca de la superficie; el barrido ha de ser muy lento para no perder el “contacto” con la superficie; la oscilación de la punta se puede ver frenada por la existencia de capas de agua/contaminación y estas gotas de agua se confunden con la topografía de la muestra.

Modo de contacto intermitente o modo tapping

Ésta será la técnica utilizada en nuestras mediciones. En el modo de contacto intermitente, al igual que el modo de no contacto, la palanca oscila justo por encima de la superficie tocándola de modo intermitente, en este caso las oscilaciones son mucho mayores que en el modo de no contacto. La variación de la amplitud de oscilación de la punta, debida a la amortiguación sobre la superficie, es lo que se utiliza como señal de control. Al igual que en el modo de no contacto se refleja en la parte posterior de la palanca un rayo láser y es recibido por un fotodiodo segmentado (ver figura 3, parte derecha) que proporcionan una medida muy sensible de la deflexión. El valor cuadrático medio de la señal de deflexión correspondiente a la amplitud de la oscilación y los cambios en esta amplitud se controlan por el sistema de retroalimentación para escanear la superficie de la muestra. En la *Figura 6* podemos ver, al igual que ocurría en el modo de no contacto, cómo cambia la dirección del haz de luz láser al reflejarse en la palanca para dos posiciones de la oscilación, pero en este caso más cerca de la superficie:

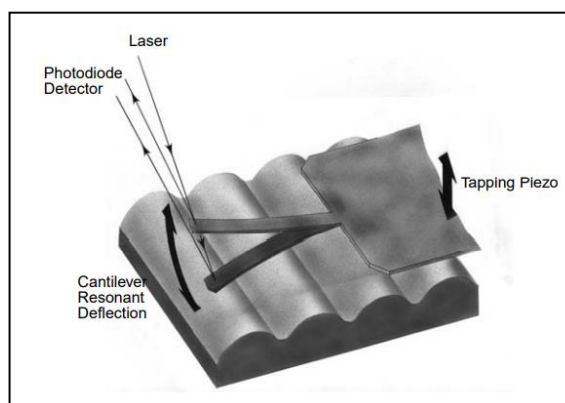


Figura 6: punta del cantiléver; dos posiciones de la oscilación en el modo de contacto intermitente (Inc, 2004).

Esta técnica se utiliza cuando no se quiere deteriorar la superficie de la muestra o se trabaja con fuerzas tan débiles que se hace imposible usar el modo de fuerza constante, pero se necesita más resolución que la proporcionada por la técnica de no contacto. Al ser las oscilaciones mucho más grandes permite monitorizarlas con el circuito de control siendo este el modo que permite mucho más control en el escaneo de la superficie consiguiendo realizar el escaneo de la superficie a una velocidad mucho mayor que en el modo de no contacto. Esta técnica evita las fuerzas de laterales y de fricción típicas del AFM. Otra ventaja sobre el modo de no contacto es que permite una gran velocidad en el escaneo de la superficie. El inconveniente de estas grandes oscilaciones es que el deterioro de la punta se produce a una gran velocidad disminuyendo la resolución de la medida.

2.B. – Rugosidad

Conocer la rugosidad de una superficie es muy relevante en los procesos industriales y tiene una gran influencia en diversos fenómenos físicos como pueden ser la fricción, desgaste, sellado,

adhesión y contactos térmicos y eléctricos. El área real de contacto entre dos superficies está directamente relacionada con su rugosidad y, junto a la tensión máxima, determinan la tasa de desgaste de los materiales en un proceso, la velocidad de ensuciamiento de un material y la fricción entre dos cuerpos; todo ello es vital en el tiempo de vida útil de los mecanismos.

Estudiar la rugosidad de una superficie es dar información de forma sintetizada del perfil de alturas en dicha superficie en función de la posición. Como no se puede dar el valor exacto de todos los picos se tiene que buscar un parámetro que nos de esta información. A este parámetro se le denomina **rugosidad** y lo utilizaremos para relacionar su topología microscópica con propiedades macroscópicas. La elección de este parámetro es complicada ya que se puede perder mucha información en el proceso de condensar todos esos datos obtenidos a escala nanométrica en un solo valor

Históricamente los dos parámetros más utilizados para dar un valor de la rugosidad son R_q y R_a , definidos de la siguiente manera:

Rugosidad media cuadrática (R_q): Está definido como la raíz cuadrada de la media de los cuadrados de las ordenadas del perfil efectivo en relación con la línea media en un módulo de medición.

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum z_i^2}{N}} \quad \text{Ec.1}$$

Rugosidad media aritmética (R_a): Se define como la media aritmética de los valores absolutos de las coordenadas de los puntos del perfil de rugosidad en relación con la línea media dentro de la longitud de medición.

$$R_a = \frac{1}{L} \sum |z(x) - z_{media}| \quad \text{Ec.2}$$

2.B.1. – Modelo de Greenwood y Williamson

Los modelos de rugosidad históricamente utilizados han sido los de:

- Hertz
- Greenwood y Williamson
- Persson.

En los dos primeros, la hipótesis principal es que la rugosidad sólo se da a una escala espacial y aproximan la superficie a un conjunto de pequeñas esferas estudiando la deformación debida a la fuerza producida entre ellas mientras que la teoría de Persson tiene en cuenta que, dentro de cada irregularidad o zona aparentemente lisa, puede haber rugosidades a una escala más pequeña.

Las formas de proceder en cada teoría son diferentes. En la teoría de Greenwood y Williamson se intenta resolver el problema de fricción entre dos superficies a partir de unas aproximaciones sobre la forma de la superficie, mientras que en la teoría de Persson la distribución de alturas de la superficie se supone aleatoria y busca las correlaciones entre los diferentes órdenes de rugosidad.

Modelo de Greenwood y Williamson

El modelo Greenwood y Williamson fue propuesto en 1966 por J.A. Greenwood y J.B.P. Williamson (J. A. Greenwood, 1966) para intentar solventar los fallos del modelo de Hertz. Este modelo supone que los radios de curvatura de todos los picos de una superficie rugosa se pueden tratar como si fueran iguales y considera que sus alturas están distribuidas aleatoriamente en torno a un valor promedio (Figura 7).

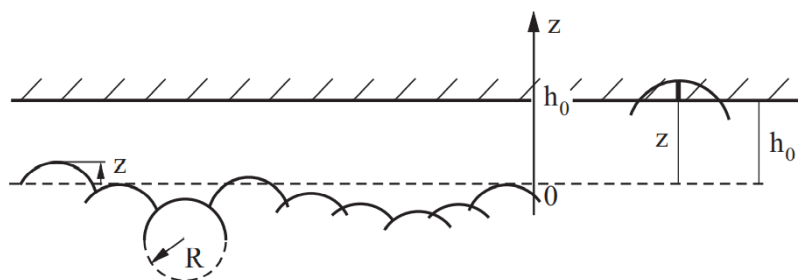


Figura 7: Esquema explicativo de la medición de los picos respecto de la altura promedio.

Este modelo se ajusta mejor a una superficie real que el modelo de Hertz ya que este consideraba que la superficie se podía asemejar a un conjunto de esferas de mismo radio y con su centro en el mismo eje (Figura 8).



Figura 8: Esquema comparativo de los modelos de Hertz y de Greenwood-Williamson.

Greenwood y Williamson consideraron los picos de contacto están lo suficientemente distanciados entre sí, de tal manera que las deformaciones de cada pico pueden considerarse independientes. De esta forma, lo importante no es conocer la posición de los picos con exactitud, si no, conocer la distribución de alturas (z) de los picos.

Consideraron la probabilidad de encontrar un pico en el intervalo $z, z + dz$ igual a $\Phi(z)dz$, siendo $\Phi(z)$ la función que da cuenta de la distribución probabilística de las alturas. Si el número total de picos es N_0 , el número de asperezas en dicho intervalo es $N_0\Phi(z)dz$.

Como los picos están distribuidos de forma aleatoria en torno a un valor promedio, la función que describe el perfil de alturas se aproxima a una distribución normal, por tanto, se tiene:

$$\Phi(z) = \left(\frac{1}{2\pi l^2}\right)^{1/2} e^{-\frac{z^2}{2l^2}} \quad \text{Ec.3}$$

Siendo l la raíz media cuadrática de la distribución de alturas. Este parámetro es lo que consideran rugosidad:

$$l = \sqrt{\langle Z^2 \rangle} \quad \text{Ec.4}$$

2.B.2 - Fractales y exponente de Hurst

Antes de hablar de la teoría de Persson es conveniente describir lo que es un fractal y el exponente de Hurst, ya que son importantes en el desarrollo teórico de este trabajo y en la teoría de Persson.

El término fractal fue introducido Benoît Mandelbrot en 1975 para intentar correlacionar las irregularidades que se dan en los objetos a diferentes escalas, es decir, buscar posibles relaciones matemáticas entre las irregularidades de un objeto y las irregularidades que se daban dentro de esas irregularidades, lo que consideramos una escala diferente. La idea básica que subsistía detrás era que, en ciertos objetos, existe cierta autosimilaridad o invariabilidad de escala, aunque acabó teniendo un significado más general.

La mayor contribución cualitativa del concepto de fractal fue a la medición de objetos, ya que se estudió como variaba las medidas de un objeto dependiendo de la escala a la que se midiera. Para ilustrar esta idea usaremos el siguiente ejemplo. Si medimos el perímetro de un lago desde un mapa obtenemos una medida menor que si lo medimos desde su orilla ya que las irregularidades en el perímetro del lago no se distinguen en el mapa. Si queremos realizar una medida más precisa deberíamos reducir la escala para tener en cuenta más irregularidades y esto se puede hacer de forma indefinida hasta las dimensiones atómicas. Por ejemplo, en un lago, para conocer la longitud de su contorno se debe definir en que consiste realizar su medida. Históricamente el problema de definir que es una medida se ha solventado introduciendo el concepto de dimensión, de esta manera surge el concepto de dimensión fractal.

La dimensión fractal se puede entender como un número que sirve para cuantificar el grado de irregularidad y fragmentación de un conjunto geométrico o de un objeto natural. Existen varios tipos de dimensión fractal, entre las más utilizadas se encuentran la dimensión de similaridad, la

dimensión de Box Counting y la dimensión de Hausdorff-Besicovitch (GONZÁLEZ, 1999). Todas estas dimensiones concuerdan con el objetivo de encontrar que tanto espacio ocupa el objeto y su relación con la invariancia de la escala.

Vamos a definir varios tipos de dimensión para ver sus diferencias e ilustrar mejor el concepto de dimensión fractal:

- Dimensión Topológica (D_t) que se define de forma recurrente. Se considera que un punto por definición tiene dimensión cero. Para separar una línea en dos partes desconectadas se necesitaría retirar un punto; de esta forma la dimensión topológica de una línea es la dimensión topológica del punto más uno, es decir dimensión uno. Para separar un plano en dos partes desconectados sería necesario una línea, por tanto, en este caso la dimensión sería uno más uno, o sea, dos. Y del mismo modo se obtendría que la dimensión topológica de la esfera es tres.
- También existe la dimensión de Inmersión o dimensión Euclidiana (D_i) que se define como un espacio matemático que debe cumplir una serie de axiomas. Para no entrar en detalles matemáticos, que están fuera de los objetivos de este trabajo, intuitivamente la entendemos como el menor espacio en que el objeto puede estar inmerso, por ejemplo, un alambre recto tiene D_t uno y D_i uno, si lo doblamos en forma de aro tendrá D_t uno y D_i dos, y si lo doblamos en forma de espiral cilíndrica tendrá D_t uno y D_i tres.

Para definir la dimensión fractal utilizaremos la forma utilizada por Felix Hausdorff en 1917, aunque fue estudiada mucho más extensivamente por Abram Besicovitch y es conocida como la Dimensión de Hausdorff - Besicovit o dimensión de medida de Hausdorff – Besicovit (GONZÁLEZ, 1999). Hausdorff explicó que si queremos medir una recta y para ello escogemos una escala ε , su longitud L vendrá definida por:

$$L = N(\varepsilon)\varepsilon.$$

donde $N(\varepsilon)$ es el número de veces que la escala ε es aplicada. En el caso de la *Figura 9*, la longitud sería aproximadamente cinco ε .



Figura 9: división de una recta en segmento según la unidad “ε”.

En el caso de un área se tiene: $A(\varepsilon) = N(\varepsilon)\varepsilon^2$

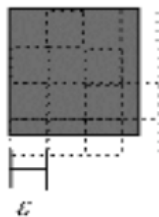


Figura 10: división de una figura bidimensional en cuadrados de lado la unidad ϵ .

Y análogamente para un volumen $V(\epsilon) = N(\epsilon)\epsilon^3$.

De las figuras 9 y 10 se deduce que al reducir la escala ϵ la medida se vuelve más precisa. Por tanto, podemos definir, de forma genérica, la medida $M = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} N(\epsilon)\epsilon^{D_m}$ donde D_m es la dimensión del instrumento de medida; si estamos midiendo con rectas $D_m = 1$, y en el caso de planos $D_m = 2$.

Evaluando $N(\epsilon)$ tenemos que, en el caso de una recta, a medida que ϵ disminuye, el número de intervalos $N(\epsilon)$ necesarios para cubrir toda la figura aumenta en razón inversa, o sea, para una recta se tiene $N(\epsilon) \sim \epsilon^{-1}$; para un plano $N(\epsilon) \sim \epsilon^{-2}$ y de forma general $N(\epsilon) \sim C \epsilon^{-D_b}$ donde C es una constante de proporcionalidad. Entonces, usando ϵ como escala relativa, $\epsilon = \epsilon'/L$ y sustituyendo, se obtiene:

$$M = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} C \epsilon^{(D_m - D_b)} \quad \text{Ec.5}$$

Es decir, la medida sólo será definida para $D_m = D_b$, pues para $D_m > D_b$, en el límite de $\epsilon \rightarrow 0$ la medida será cero, y para $D_m < D_b$ infinito. Esta conclusión es razonable, pues al intentar medir una recta con planos obtendremos área cero, y en el caso inverso obtendremos longitud infinita. La dificultad está en medir con irregularidades a diferentes escalas. Al intentar medir su contorno con segmentos de tamaño ϵ , a medida que se disminuye, se encuentran más detalles; de esta forma su longitud será infinita, por lo tanto, su dimensión D_b no puede ser un número entero. Por tanto, podemos definir que un objeto es considerado fractal cuando su dimensión de medida, D_b es mayor que su dimensión topológica D_t y menor que su dimensión de inmersión D_i .

En D_b aparece la idea de ocupación del espacio. A medida que D_b aumenta, el grado de relleno del espacio desorden o irregularidad, también aumenta como algo continuo, pudiendo asumir valores no enteros. Todo ello difiere de la idea común clásica sobre dimensión geométrica o Euclidiana. Por lo tanto, al determinar la dimensión fractal de un objeto, estamos obteniendo información acerca de su capacidad de ocupación del espacio.

Exponente de Hurst

El coeficiente o exponente de Hurst fue estudiado inicialmente por Harold Edwin Hurst como elemento para distinguir series fractales. Éste apareció al intentar cuantificar el grado de

independencia de las series de tiempo. De forma general, este parámetro es un valor numérico que da una medida del nivel de autocorrelación en una serie de datos.

Para encontrar dicho parámetro en una serie de datos, en un principio temporal, con "M" valores, Hurst definió los rendimientos como el cociente entre dos puntos consecutivos de la serie (Delgado, 2011). A partir de aquí vamos a continuar su desarrollo. Definimos una nueva serie temporal con los rendimientos logarítmicos, reduciendo la serie original a una nueva serie de tamaño $N = M$ donde cada rendimiento está definido por:

$$N_i = \log\left(\frac{M_{i+1}}{M_i}\right) ; i = 1,2,3,\dots,N \quad \text{Ec.6}$$

Este periodo de tiempo N se divide en A subperiodos contiguos de longitud n , tal que $A * n = N$. Si nombramos cada uno de los subgrupos I_a y a cada elemento en I_a , es etiquetado $N_{k,a}$, tal que $k = 1,2,3,\dots,n$. Para cada subperiodo I_a de longitud n , el valor promedio estará definido por la siguiente expresión:

$$e_a = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n N_{k,a} \quad \text{Ec.7}$$

Las diferencias de cada elemento $N_{k,a}$ con respecto a la media para cada subperiodo I_a se van sumando para obtener la serie de tiempo acumulada definida como:

$$X_{k,a} = \sum_{i=1}^k (N_{i,a} - e_a) \quad \text{Ec.8}$$

El rango RI_a se define como la diferencia entre el valor máximo y el valor mínimo de $X_{k,a}$ para cada subperiodo I_a :

$$RI_a = \text{Max}(X_{k,a}) - \text{Min}(X_{k,a}) \quad \text{donde } 1 \leq k \leq n \quad \text{Ec.9}$$

Se calcula la desviación estándar para cada periodo I_a :

$$SI_a = \left(\frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (N_{k,a} - e_a)^2\right)^{1/2} \quad \text{Ec.10}$$

Para cada periodo I_a , su rango RI_a se normaliza dividiendo por su desviación estándar muestral SI_a correspondiente. Por lo tanto, el rango reescalado para cada subperiodo I_a es igual a RI_a / SI_a . Como tenemos periodos continuos de longitud, tomamos el valor promedio R/S que queda definido como:

$$(R/S)_n = 1/A \sum_{a=1}^A (RIa / SIa)$$

Ec.11

Incrementamos el tamaño del subperiodo n al siguiente valor posible empezando con el valor más pequeño y se repiten los pasos del hasta $n = (M-1)/2$.

Finalmente, si aplicamos una regresión de mínimos cuadrados de $\log(R/S)_n$ frente $\log(n)$, la ordenada al origen es el $\log(c)$ y la pendiente de la ecuación es la estimación del exponente Hurst H . Este procedimiento también se puede aplicar a series que no sean temporales para conocer su autocorrelación.

Posteriormente al trabajo realizado por Harold Edwin Hurst, Benoit B. Mandelbrot generalizó su trabajo y lo llamó análisis de rango reescalado. Mandelbrot demostró que el valor del exponente de Hurst se encuentra acotado entre 0 y 1. Entre sus conclusiones obtuvo que dependiendo de los valores del coeficiente de Hurst podemos saber la naturaleza del proceso. Si $H = 0.5$ implica un proceso completamente aleatorio e independiente, con ausencia de correlación entre los incrementos de la señal. Si $0.5 < H \leq 1$ implica series de tiempo que muestran procesos persistentes o correlacionados (un periodo de crecimiento es seguido de otro análogo) y presentan un aspecto suave. Un $H = 1$ indicaría un comportamiento determinístico conocido como Ruido Negro. Si $0 \leq H < 0.5$ corresponde a un comportamiento de anti-persistencia o anti-correlacional en la serie de tiempo (un periodo de crecimiento es seguido de otro de decrecimiento) que se caracteriza por un mayor contenido de alta frecuencia. Un incremento en los sucesos del pasado supone un descenso en los sucesos futuros y viceversa. Un sistema anti-persistente tiende a regresar constantemente al lugar de procedencia y tienen la particularidad de ser señales muy irregulares. A este tipo de comportamientos se le conoce también como Ruido Rosa.

Como hemos dicho el exponente de Hurst también se puede utilizar para correlacionar series de datos no temporales. En el caso que nos atañe, el exponente de Hurst nos va a servir para relacionar los datos de una medida tomados a diferentes escalas y determinar la dimensión fractal, ya que la dimensión fractal y el exponente de Hurst están relacionados.

Para ver como se relacionan utilizamos el siguiente argumento: Supongamos un volumen de dimensión euclídea n , tal que $V = L^n$. La dimensión fractal está relacionada directamente con el número de cubos de tamaño Δ necesarios para cubrir dicho volumen cuando el tamaño Δ tiende a cero. El número de cubos depende de la dimensión fractal de esta manera: $N(\Delta)\Delta \rightarrow 0 \propto \Delta^{-D_f}$. Para cubrir el volumen L^n necesitamos un número de cubos igual a $\left(\frac{L}{\Delta}\right)^n$ esto es, para un espacio de dimensión n , la dimensión fractal será mayor o igual que n . Para cualquier subdominio Δ^n tendremos una coordenada z que será la altura y nos dará valores $\Delta z \propto \Delta^H$ por autoafinidad. Más concretamente: $z(x_1, \dots, x_n)$ tal que $\Delta z = z(x_1 \Delta L, \dots, x_n \Delta L) = (\Delta L)^H z(x_1, \dots, x_n) = K \left(\frac{\Delta}{L}\right)^H$ donde K son los valores de las alturas z restringidos al cubo Δ^n . Todavía queda por cubrir una dimensión, la de alturas z , y para ello es necesario un número de cubos igual a $\left(\frac{\Delta z}{\Delta}\right) \propto \Delta^{H-1}$. Por tanto, el número total de cubos para cubrir el volumen n -dimensional es proporcional a Δ^{H-1-n} . Todo ello resulta en $D_f = n + 1 - H = 3 - H$ para el caso de una superficie $n = 2$, y $D_f = n + 1 - H = 2 - H$ para el caso unidimensional. La dimensión fractal y el exponente de Hurst quedarían relacionados de la siguiente manera para 1 dimensión y dos dimensiones euclídeas:

Caso	Dimensión fractal
1D	$D_f = 2 - H$
2D	$D_f = 3 - H$

Tabla 1: Dimensión fractal en función del exponente de Hurst para 1D y 2D

Por ejemplo, en una línea costera, si $H = 0,5$, entonces $D = 1,5$, lo que significa que los dos valores coinciden con un proceso aleatorio e independiente. Para valores que se encuentren entre $0,5 > H > 1$, es decir, series de tiempo persistentes, la dimensión fractal se acercara a una línea con un aspecto de suavidad y menos picos que un proceso aleatorio; para una serie que tome valores entre $0 < H < 0,5$, es decir, una serie antipersistente, la dimensión fractal arrojará un valor mayor que la anterior y tomará un aspecto más puntiagudo e irregular que un proceso aleatorio, con tendencia a acercarse cada vez más a una superficie.

El coeficiente de Hurst también aparece en el estudio matemático de las superficies autosimilares. Este tipo de superficies son superficies fractales por la propia naturaleza de su definición.

$$\frac{1}{\lambda^H} h(x, y) = n\left(\frac{x}{\lambda}, \frac{y}{\lambda}\right) \quad \text{con } H \in [0,1] \quad \text{Ec.12}$$

Para el caso $H = 1$ son las conocidas como superficies autoafines.

En nuestro caso obtendremos el exponente de Hurst de una serie de datos que no es temporal y a partir de este determinaremos la dimensión. En el siguiente apartado hablaremos de la teoría de Persson sobre la rugosidad en superficies. En ella aparece el exponente de Hurst al introducir las superficies autosimilares.

2.B.3 Teoría de Persson y estudio de la rugosidad mediante el PSD

Este apartado del desarrollo teórico nos va a servir para justificar teóricamente el tratamiento de los datos que usamos para determinar el exponente de Hurst y la dimensión Fractal. Para ello partiremos de los supuestos de la teoría de Persson sobre la rugosidad. Previamente, vamos a explicar lo que es el PSD (Power espectral density), ya que haremos uso de ello.

Densidad de potencia espectral (PSD)

La densidad espectral de una señal es una función que nos informa de cómo está distribuida dicha señal sobre las distintas frecuencias de las que está formada. Si descomponemos la señal como una suma de ondas sinusoidales mediante la transformada de Fourier, y representamos la amplitud de

dichas ondas en función de la frecuencia, el área bajo la curva por unidad de frecuencia es dicha densidad espectral. Es usual aplicar dicha transformación a su valor medio cuadrático obteniendo el PSD o densidad de potencia espectral.

En nuestro caso lo que consideramos como señal es el perfil de alturas de la superficie y el PSD nos proporciona una representación de la amplitud de la rugosidad de una superficie en función de su frecuencia espacial. La frecuencia espacial es la inversa de la longitud de onda características de la rugosidad. Como la potencia es la amplitud de la rugosidad al cuadrado, las unidades del PSD para una imagen topográfica son longitud al cuadrado.

Al escanear la superficie obtenemos un perfil de alturas "digitalizado", es decir, formado por un conjunto de valores discretos. La distribución de frecuencias para un perfil digitalizado de longitud L , que consta de N puntos muestreados a intervalos de d_0 , se aproxima mediante la siguiente expresión (Inc, 2004):

$$PSD(f) = \frac{2d_0}{N} \left| \sum_{n=1}^N e^{\frac{i^2\pi}{N}(n-1)(m-1)} z(n) \right|^2 \quad \text{con } f = \frac{m-1}{Nd_0} \quad \text{y } f \in \left[\frac{1}{L}, \frac{N/2}{L} \right] \quad \text{Ec. 13}$$

En términos prácticos, el algoritmo utilizado para obtener la PSD depende de elevar al cuadrado la FFT de la imagen (transformada discreta de Fourier) para derivar la potencia. Una vez que se obtiene la potencia, P , se puede usar para derivar varios valores similares a PSD de la siguiente manera:

$$1D \text{ PSD} = \frac{P}{\Delta f} \quad \text{Ec.14}$$

$$1D \text{ isotrópico PSD} = \frac{P}{2\pi f} \quad \text{Ec.15}$$

$$2D \text{ isotrópico PSD} = \frac{P}{2\pi f(\Delta f)} \quad \text{Ec.16}$$

Los términos que se utilizan en los denominadores anteriores se obtienen muestreando progresivamente datos desde el centro FFT bidimensional de la imagen, como podemos ver en la siguiente figura:

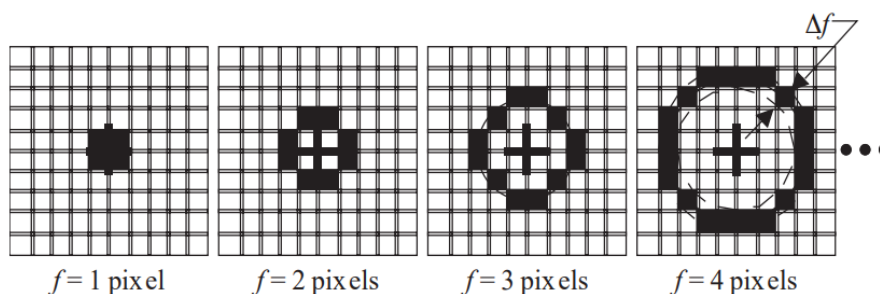


Figura 11: Imagen explicativa sobre el muestreo progresivo de los datos.

Cada muestreo da un valor para una frecuencia determinada f . Dado que las muestras se toman desde el centro de la imagen, la frecuencia de muestreo está limitada por $\frac{N}{2L}$, donde N es el tamaño de escaneo en píxeles.

Dado que la rugosidad RMS es la raíz cuadrada de la integral de la PSD, en algunos intervalos de frecuencia o longitud de onda, se puede obtener la rugosidad de una superficie cuando se tiene el PSD.

Vamos a ver un ejemplo de las ventajas de obtener la rugosidad de un material mediante el PSD, para ello nos serviremos de la *Figura 12*. La superficie de la imagen A de la *Figura 12* se representa con un perfil de alturas cuya PSD tiene valores elevados en las frecuencias altas mientras que la *imagen B* de la misma figura representa una superficie que tiene la misma altura promedio que la *imagen A*, pero con las irregularidades distribuidas en intervalos mayores (de baja frecuencia). En términos de rugosidad media y RMS, ambas superficies son igualmente rugosas. Por lo tanto, mediante el PSD, se pueden diferenciar características de la rugosidad de la superficie que no éramos capaces de diferenciar con los parámetros tradicionales R_q y R_a .

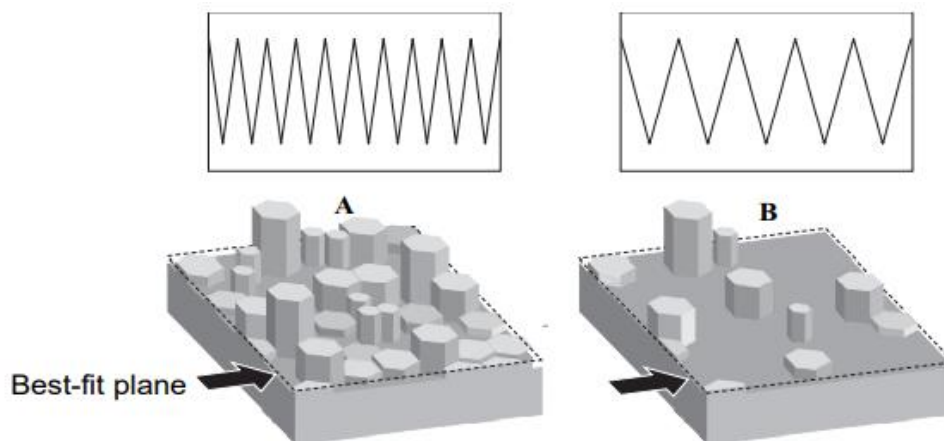


Figura 12: Comparativa del PSD obtenido de dos superficies con rugosidades diferentes (Inc, 2004).

Como hemos visto, el PSD es muy útil en el análisis de la topología de una superficie ya que revela características periódicas de esta que de otro modo podrían parecer "aleatorias" y proporciona una representación gráfica de cómo se distribuyen dichas características (M. Bethencour, 1998). Se utiliza cada vez más como una herramienta de metrología para evaluar superficies extremadamente planas, como pueden ser el silicio pulido o epitaxial. Generalmente, se espera que la superficie de trabajo se ajuste a ciertos PSD umbrales para superar cierto criterio de suavidad. La principal ventaja obtenida sobre las especificaciones RMS tradicionales es que la planitud PSD está calificada a través de toda la gama espectral de interés. Por ejemplo, se pueden especificar umbrales espectrales en cierto rango de frecuencias concretas obviando otras que no nos tienen porque repercutir.

Teoría de Persson

Cuando nos referimos a la teoría de Persson nos referimos a algunas de las ideas desarrolladas por Bo. N.J. Persson, miembro del "Peter Grünberg Institute" (PGI), por ser esta la forma en la que se la ha denominado en parte de la bibliografía utilizada para desarrollar este TFG (Jaime Virgilio Colchero Paetz, 2008). Como ya se ha mencionado anteriormente, contempla que la rugosidad se produce a varias escalas y una forma de caracterizarla es estudiando la correlación entre ellas.

A partir de aquí vamos a justificar el tratamiento que hacemos y la fórmula que utilizamos para obtener el exponente de Hurst. Hemos seguido el desarrollo expuesto en la tesis de máster de Inés Nieto Carvajal "Medida del espectro de la rugosidad y de la dimensión fractal a escalas nano y micrométricas mediante técnicas AFM" que se apoya en la teoría de Persson.

Partiendo de una superficie que tiene una distribución de alturas Gaussiana descrito su perfil de alturas por la función $z = \vec{x}$ con $\vec{x} = (x, y)$ vector bidimensional del plano $z = 0$ tal que $\langle h \rangle = 0$ y $\langle (h - \langle h \rangle)^2 \rangle$ es mínimo. Vamos a considerar que, si podemos describir esta superficie mediante funciones de correlación, la forma que toma la representación gráfica de la *Figura 13*.

Expresamos los datos en función de su PSD:

$$PSD(\vec{q}) = FT(\langle h(\vec{x})h(0) \rangle) \quad \text{Ec.17}$$

Y el perfil de alturas en función de su serie de Fourier toma la forma:

$$h(\vec{x}) = \sum_q B(q) e^{i[\phi(\vec{q} \cdot \vec{x})]} \quad \text{Ec.18}$$

Siendo $B(q)$ el coeficiente de cada onda en el desarrollo de Fourier y donde \vec{q} alberga los vectores cuyas componentes son múltiplos enteros de $2\pi/L$. Ya que h es real podemos aplicar las siguientes simetrías: $B(\vec{q}) = B(-\vec{q})$ y $\Phi(-\vec{q}) = -\Phi(\vec{q})$. Además, si $\Phi(\vec{q})$ son variables aleatorias independientes tenemos que los promedios dependen sólo de la diferencia entre vectores de este modo; $PSD(\vec{x}_1 - \vec{x}_2) = \langle h(\vec{x}_1)h(\vec{x}_2) \rangle$. Suponiendo esto podemos escribir el espectro de potencias de la rugosidad de la superficie como sigue:

$$PSD(\vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int PSD(\vec{x}) e^{i\vec{q}\vec{x}} d^2x = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \langle h(\vec{x})h(0) \rangle \cdot e^{i\vec{q}\vec{x}} d^2x \quad \text{Ec.19}$$

Siguiendo el desarrollo de la tesis de Inés Nieto Carvajal (Jaime Virgilio Colchero Paetz, 2008) en el que expresa el término de dentro de la integral en función de sus coeficientes de su serie de Fourier y la resuelve valiéndose de la definición de la delta de Kronecker de se obtiene:

$$PSD(\vec{q}) = \frac{A}{(2\pi)^2} |B(\vec{q})|^2 \quad \text{Ec.20}$$

Esta fórmula relaciona los coeficientes de la serie de Fourier del perfil de alturas en función del PSD. Despejando tenemos relacionada la serie de Fourier con la densidad espectral de potencia. En concreto, la función de autocorrelación es la transformada de Fourier de la densidad espectral:

$$B(\vec{q}) = \frac{2\pi}{L} \sqrt{PSD(\vec{q})} \quad \text{Ec.21}$$

Donde $L = \sqrt{A}$. Si suponemos superficies isotrópicas se cumplirán las siguientes condiciones:

$$\begin{cases} B(\vec{q}) = B(q) \\ PSD(\vec{q}) = PSD(q) \end{cases} \quad \text{Ec.22}$$

Vamos a ver ahora qué forma tiene el espectro de potencias de una superficie fractal autoafín. De forma general hemos visto:

$$PSD(\vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \langle h(\vec{x}) h(0) \rangle \cdot e^{-i\vec{q}\vec{x}} d^2x \quad \text{Ec.23}$$

Si tomamos una diferente magnificación definiendo $\vec{x} = \frac{\vec{x}'}{\lambda}$ y sustituimos en la expresión anterior tenemos:

$$PSD(q) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \lambda^{-2} \left\langle h\left(\frac{\vec{x}'}{\lambda}\right) h(0) \right\rangle \cdot e^{-i\vec{q}\vec{x}'} d^2x' \quad \text{Ec.24}$$

Elegimos $\lambda = q$ y tomamos $\hat{q} = \frac{\vec{q}}{q}$ siendo por lo tanto $|\hat{q}| = 1$

$$PSD(q) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int \lambda^{-2-2H} \left\langle h(\vec{x}') h(0) \right\rangle \cdot e^{-i\hat{q}\vec{x}'} d^2x' \quad \text{Ec.25}$$

que lo hemos obtenido debido a que $\left\langle \left(\lambda^H h\left(\frac{\vec{x}'}{\lambda}\right) \right) \left(\lambda^H h\left(\frac{\vec{x}}{\lambda}\right) \right) \right\rangle = \left\langle h(\vec{x}') h(\vec{x}) \right\rangle$ y finalmente tenemos:

$$PSD(q) = q^{-2\left(\frac{1}{2}+H\right)} \frac{1}{(2\pi)^2} \int \left\langle h(\vec{x}') h(0) \right\rangle \cdot e^{-i\hat{q}\vec{x}'} dx' \quad \text{Ec.26}$$

Si tomamos logaritmos en los dos lados podemos separar "q" de "x'" como logaritmo del producto.

La gráfica mostrada en la *Figura 13* es, por lo dicho, la forma que adopta la densidad espectral de rugosidad para las superficies isotrópicas autoafines en representación bilogarítmica $\log(PSD(q))$ frente a $\log(q)$. En este gráfico el exponente de $PSD(q)$ corresponde a la pendiente a de la recta dada por:

$$\log(\text{PSD}(q)) = a \cdot \log(q) + \log(q_0)$$

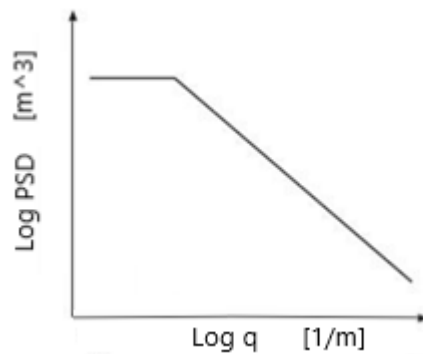
Ec.27

Figura 13: Representación gráfica bilogárptica del PSD frente a la frecuencia espacial

Donde la pendiente "a" es:

$$a = -2\left(\frac{1}{2} + H\right)$$

Ec.28

y despejando:

$$H = -\frac{1}{2}(a + 1)$$

Ec.29

En la siguiente tabla se resumen las fórmulas, calculado el PSD en una y dos dimensiones, para obtener el exponente de Hurst y la dimensión fractal:

Caso	Exponente de PSD(q)	Dimensión fractal
1D	$a = -2\left(H + \frac{1}{2}\right)$	$D_f = 2 - H$
2D	$a = -2(H + 1)$	$D_f = 3 - H$

Tabla 2: Tabla resumen fórmula para obtener el exponente de Hurst y la dimensión fractal a partir de la pendiente.

La rugosidad la obtendremos como la suma del PSD a todas las frecuencias.

3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este apartado vamos a describir los materiales utilizados, el proceso de medida, el análisis de los datos además de exponer los resultados.

3.A. Materiales

Membranas

Como se ha explicado a lo largo del TFG vamos a trabajar con diferentes membranas de tamaños de poro de unas décimas de micra (membranas diseñadas para procesos de microfiltración). Una membrana es un elemento estructural, por lo general, con cierta elasticidad y espesor bajo, que actúa como capa separación o adhesión entre dos sustancias o secciones. Su finalidad es dejar pasar ciertas sustancias y restringir el paso otras funcionando como filtros.

Existen una gran variedad de membranas según sus propiedades materiales de fabricación u otros criterios que se utilicen para distinguirlas. Según su estructura microscópica se distingue entre las porosas y no porosas y según su estructura macroscópica entre laminares y tubulares, entre otras posibles clasificaciones.

En los ensayos se han empleado dos tipos de membranas Cyclopore™ suministradas por la casa Whatman (Whatman Ltd.). Su formato son discos de 47 mm de diámetro fabricados de dos materiales distintos: policarbonato (PC) y poliéster (PE).

Para generar los poros en estas membranas se realiza un bombardeo de estos materiales con partículas de diferentes tamaños. Esto hace que sean poros prácticamente cilíndricos y perpendiculares a la superficie. Su método de fabricación es el revelado de trazas nucleares (o su término inglés *track-etching*). En este método, el agente inductor de los poros son iones pesados creados por una fuente de especial radiofrecuencia y, posteriormente acelerados mediante un ciclotrón de alta energía. Se ha trabajado con dos tamaños de poro nominales en ambos materiales: 0.4 μm y 0.6 μm .

Según las especificaciones del fabricante, se trata de membranas altamente selectivas, debido a que la distribución de poros es estrecha y muy reproducible. Su carácter es hidrofílico, debido a que tienen un recubrimiento de polivinil pirrolidona, en el caso de las membranas de PC.

Cuando decimos membranas porosas hay diferentes formas de definir la porosidad de una estructura. Se define porosidad volúmica como el volumen vacío en la estructura de un material por unidad de volumen total de cuerpo (considerando espacios vacíos y llenos). Deben contabilizarse todos los espacios vacíos presentes: abiertos y cerrados, accesibles y no accesibles. En nuestro caso, como estamos haciendo un estudio superficial vamos a calcular la porosidad superficial entendida ésta como el área vacía frente al área total geométrica de la muestra.

Microscopio de fuerza atómica

Las imágenes de las superficies de las membranas han sido obtenidas de Nanoscope Multimode IIIa® de Digital Instruments (Veeco Metrology Inc., Santa Barbara, CA, USA).

Este microscopio ofrece la posibilidad de operar en los tres modos descritos previamente: contacto, no contacto e intermitente o tapping.

El equipo consta de dos partes principales; el microscopio (*Figura 15*) con el que se realizan las mediciones y el controlador (*Figura 14*) que conecta el software del ordenador con el microscopio.

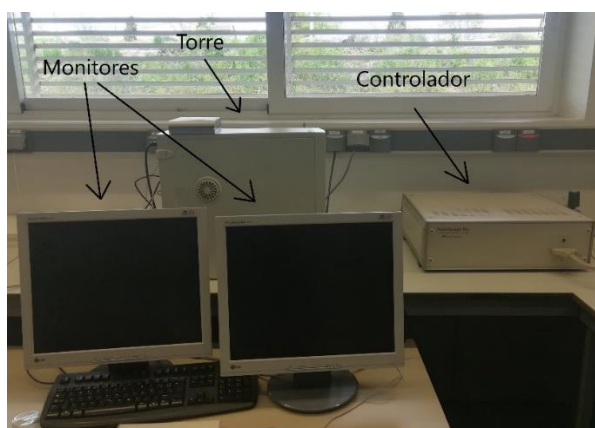


Figura 14: Fotografía tomada en el laboratorio del controlador y el ordenador utilizados para manejar el microscopio.

El microscopio se encuentra encima de una mesa neumática para que las medidas no se vean alteradas por vibraciones de origen externo como podemos observar en la siguiente imagen:

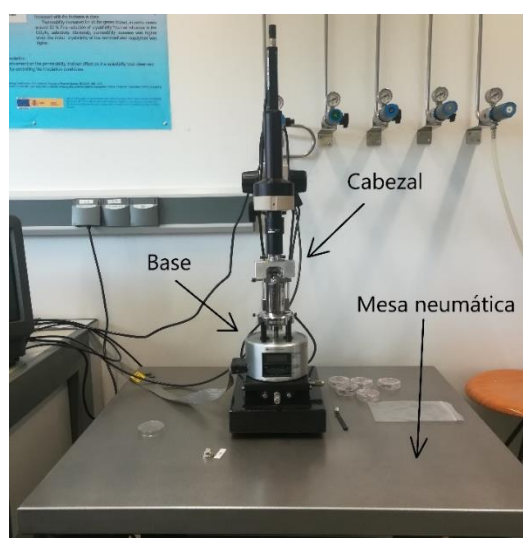


Figura 15: Fotografía del microscopio tomada en el laboratorio del microscopio. En ella podemos observar la mesa mecánica que lo sostiene.

Para realizar las mediciones se coloca la muestra en la cabeza que es donde se encuentra el tip. En la cabeza también se encuentra el detector en un lateral junto con sus tornillos de ajuste y, en su parte superior, contiene el diodo láser, también con sus tornillos de ajuste.

La cabeza se coloca sobre un escáner con el que se controlan los movimientos de la punta sobre la superficie como se muestra en la siguiente imagen:

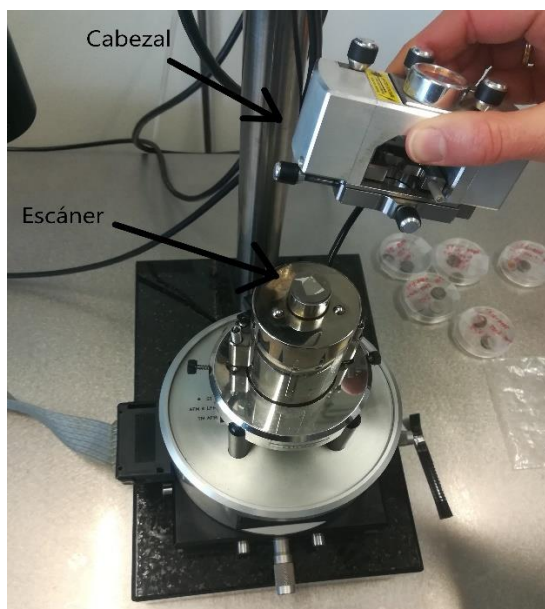


Figura 16: Fotografía del escáner donde se coloca la cabeza.

El escáner consiste en un tubo con tres electrodos piezoeléctricos independientes, uno para cada eje, que controlan el movimiento de la muestra debajo la punta mientras la punta permanece estacionaria. El equipo permite emplear varios tipos de escáner acoplándose verticalmente. En este caso se dispuso de un escáner tipo "E" evitando así movimientos laterales no deseados y permite una localización más fácil del tip en una zona determinada. El área máxima de barrido es de $15\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$.

Puntas

Las puntas o *tips* empleadas para el modo tapping, son de silicio con un recubrimiento en la parte posterior de $50 (\pm 10)$ nm de aluminio (Modelo OTESPA7). Sus dimensiones son $140\text{-}180\ \mu\text{m}$ de largo y $48\text{-}52\ \mu\text{m}$ de ancho. A continuación, se muestra una imagen:

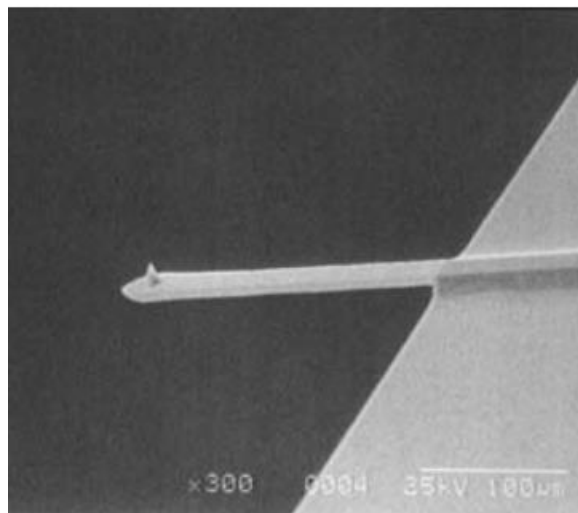


Figura 17: Fotografía de una punta en el borde del brazo flexible (Scanning Probe Microscope Training Notebook, 2003)

Software

Hemos utilizado dos programas para el desarrollo de este trabajo. Para controlar el AFM y realizar el análisis de las imágenes y medidas del PSD de los datos, hemos utilizado el “NanoScope v6.13 Software”. También se ha trabajado con una versión de este programa offline para poder utilizarlo en casa, la versión “V613r1” que al tratar los datos difieren un poco de la versión del ordenador del laboratorio. En la *Figura 18* se muestran dos mapas de la superficie, uno según los valores de las alturas y otro según las variaciones de fase en las oscilaciones del modo tapping.

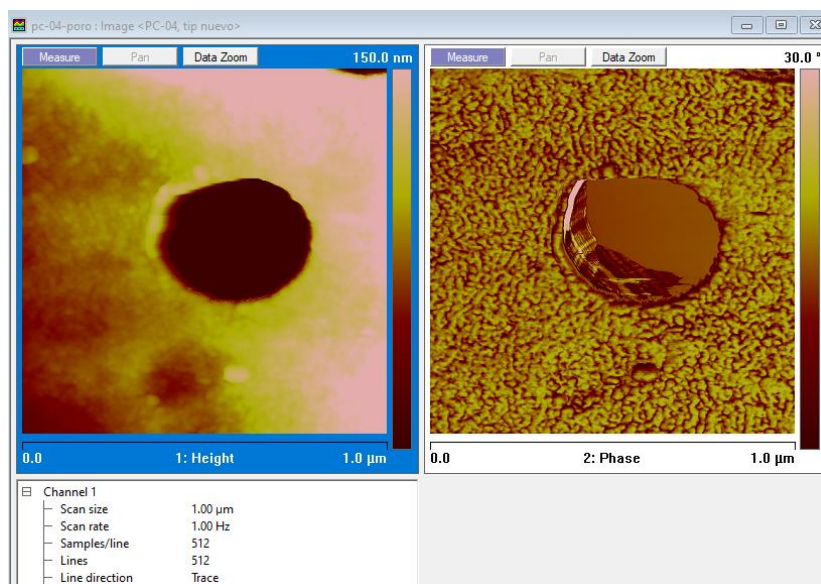


Figura 18: A la izquierda valores de las alturas y a la derecha variaciones de fase

En la *Figura 19* vemos un ejemplo del tratamiento de datos por parte del software. En el siguiente apartado se explica cómo se trabaja con los datos.

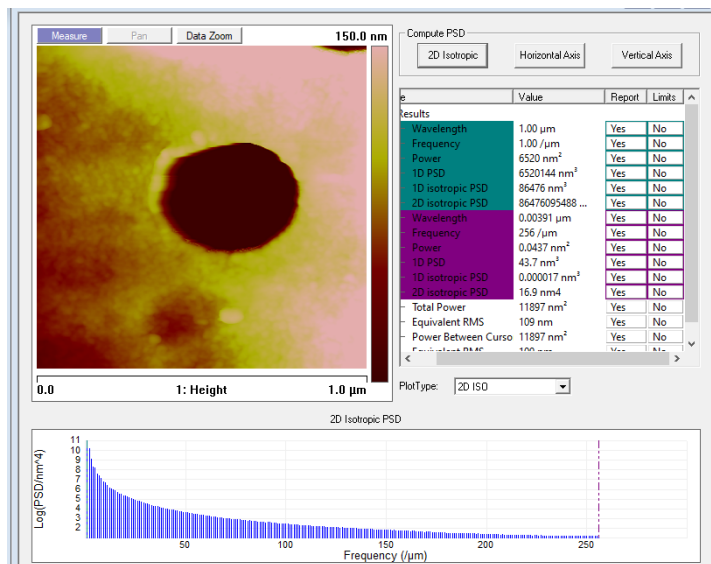


Figura 19: tratamiento de datos con el `NanoScope v6.13 Software`.

Una vez exportados los datos trabajamos con un programa de desarrollo propio (*Figura 20*), con el que generamos las gráficas y obtenemos los datos necesarios. Este programa ha sido creado con el desarrollador de interfaces `app designer` del entorno de `Matlab` versión `R2019a`. Inicialmente, para verificar el programa se hicieron simultáneamente los cálculos con `Excel`, que resultaba más laborioso. Matlab es proporcionado por la UVA.

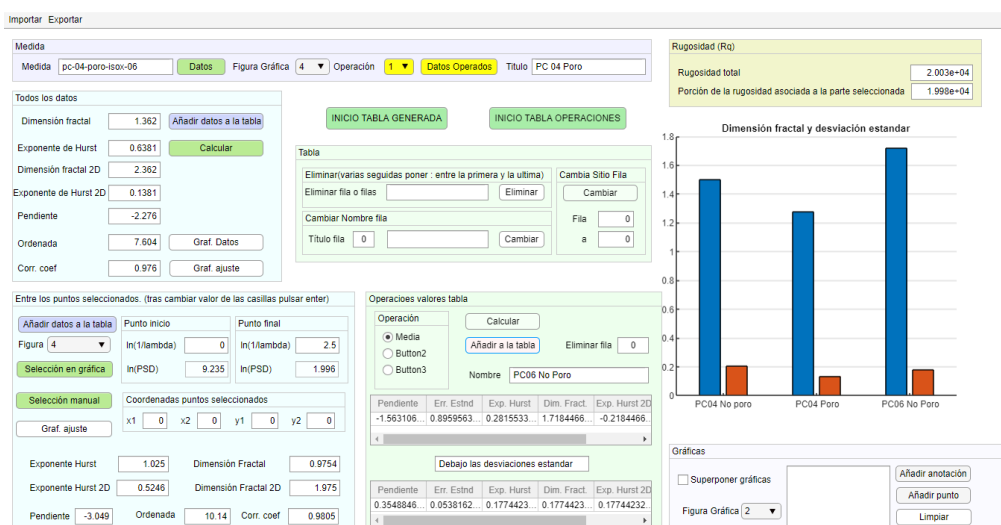


Figura 20: Interfaz gráfica creada con `app. Designer` de `Matlab`

3.B. Desarrollo de las medidas

Siguiendo el proceso ordinario, se realizaron las medidas de las muestras. Con ayuda del microscopio óptico se busca una zona adecuada de la superficie, con o sin poro. Quizás esta es la parte más laboriosa del proceso de medición, pues no siempre era fácil aislar un poro y conseguir que este se sitúe en el centro de la imagen. Esta dificultad es debida a que los poros son muy pequeños y existe cierto grado de imprecisión a la hora de mover la punta de una zona a otra.

Para escanear la superficie la punta sigue líneas paralelas en una determinada dirección. Recorre cada línea dos veces, ida y vuelta, y pasa a la siguiente línea. Puedes elegir el espaciado entre ellas seleccionando el número de líneas que quieres que recorra en la imagen, cuanto más líneas selecciones, mayor es la resolución. Nosotros hemos elegido 512 líneas, el máximo posible, en nuestra superficie de una micra, con ello conseguimos una gran resolución. Entre los parámetros que podemos ajustar para realizar las medidas es interesante mencionar que podemos ajustar el par de fuerza (a través de distintos parámetros) que ejerce el brazo flexible sobre la punta. De esta forma podemos reducir las oscilaciones del modo tapping y llevar la punta más pegada a la superficie. Con ello conseguimos que las mediciones de ida y vuelta en la punta se asemejen mucho.

Antes de realizar el escaneo de una zona realizamos un escaneo de un punto de área cero para obtener el ruido de fondo en las medidas, de esta forma pudimos comprobar que es de un orden de magnitud diferente al de las medidas y no nos interfiere en las cuentas a la hora de obtener la dimensión fractal.

Una de las complicaciones que pueden aparecer cuando aumentamos el área que escaneamos es la posible acumulación de energía electrostática en la punta, haciendo que se modifiquen las medidas. Para evitarlo aumentamos el área de escaneado lentamente.

Tras realizar una medida se realiza una imagen de la superficie medida. En la *Figura 21* vemos un ejemplo de una medida realizada en una zona con un poro con un diámetro en torno a $0,4 \mu\text{m}$ en una membrana de policarbonato. El software que nos proporciona la imagen es el "NanoScope v6.13 Software" pero en la versión con la que trabaja el microscopio.

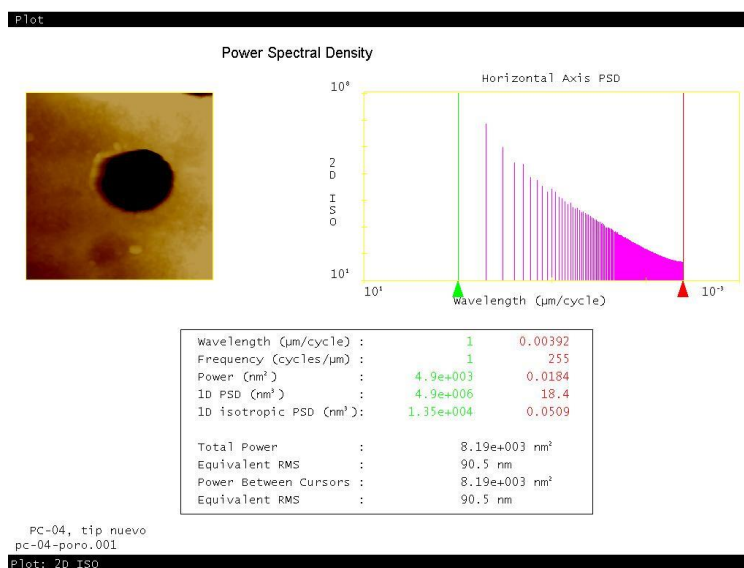


Figura 21. Imagen obtenida tras realizar un análisis con el software del laboratorio.

3.C.- Tratamiento de los datos

Una vez obtenidas las imágenes el escáner de la superficie, se utilizó el software del microscopio para calcular la rugosidad y el PSD como se podía observar en la *Figura 13*.

Antes de calcular el PSD realizamos un suavizado o "Flatten" sobre el mapa obtenido de la superficie. El "Flatten" elimina las características no deseadas de las líneas de escaneo, como consecuencia del ajuste del motor para mantener la distancia entre la punta y la superficie. El suavizado es útil antes de realizar un análisis de la imagen cuando la imagen muestra una inclinación, un arqueado o un ruido de baja frecuencia, que aparece como cambios horizontales o rayas en la imagen. En las imágenes de la *Figura 22* podemos ver cómo cambia el mapa de una superficie cuando realizamos un "flatten" sobre ella.

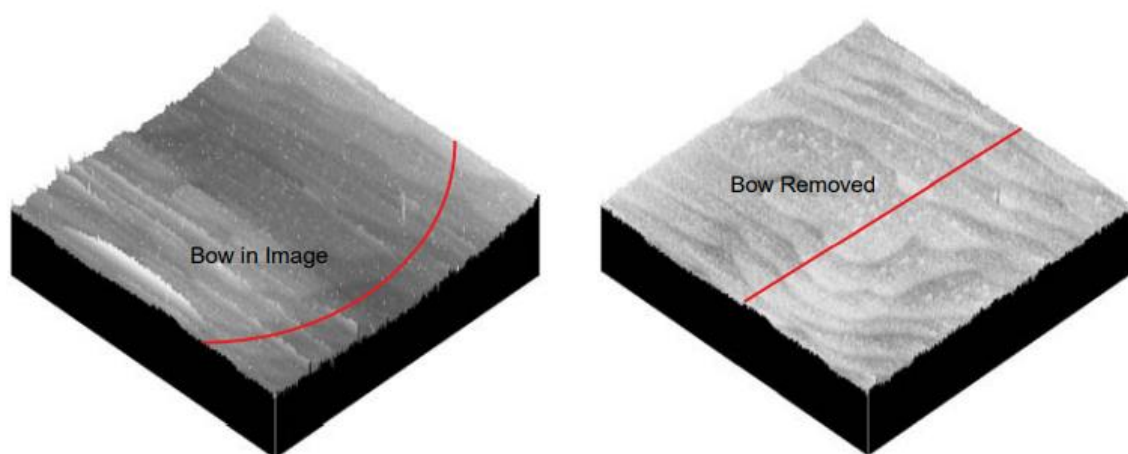


Figura 22: Imagen mapa de la superficie sin flatten (izquierda) y con flatten (derecha)

Cada línea se ajusta individualmente a los datos del centro (orden 0) y elimina la inclinación (primer orden), o arco de segundo o tercer orden. Para ello calcula el polinomio del orden especificado que mejor se ajuste a partir de cada línea de datos y luego lo resta. En la siguiente tabla se resume los ajustes que podemos realizar.

Orden	Polinomio	Explicación
0	$z = a$	Centra los datos a lo largo de cada línea
1	$z = a + b \cdot x$	Centra los datos y elimina la inclinación de cada línea (calcula y elimina a y $b \cdot x$)

2	$z = a + b \cdot x + c \cdot x^2$	Centra los datos y elimina la inclinación y el arco, calculándolo en aproximación de mínimos cuadrados de segundo orden.
3	$z = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + d \cdot x^3$	Centra los datos y elimina la inclinación y el arco, calculándolo en aproximación de mínimos cuadrados de tercer orden.

Tabla 3: Tipos de "flatten" que el programa permite realizar

Hemos elegido realizar la corrección de primer orden cuyo resultado es eliminar la inclinación de la superficie.

El siguiente paso es calcular el PSD. La densidad espectral de potencia es un gráfico de la densidad, en el espacio de frecuencias espaciales, del espectro de potencia. Sus unidades son longitud al cuadrado dividido por una frecuencia espacial unidimensional, que es la longitud al cubo.

Se puede calcular el PSD en una dimensión (1D) o dos dimensiones (2D). Antes de explicar las diferencias entre realizarlo en 1D o 2D vamos a describir el recorrido que realiza la punta del AFM al escanear la imagen. La punta recorre una línea en dirección del eje X, llamado eje rápido, y vuelve al punto de inicio por la misma línea antes de pasar a la siguiente línea que escanea, paralela a la primera, hasta que recorre toda el área y genera un mapa de alturas de la superficie. Por tanto, el intervalo temporal entre la medición de dos puntos contiguos del eje Y, llamado eje lento, es mucho mayor que los medidos en el eje rápido y la correlación es menor. Al realizar el cálculo del PSD en 2D, coge cuadrados del mapa de alturas de lado diferentes longitudes de onda espaciales. Al realizarlo en 1D coge líneas de longitud diferentes longitudes de onda a lo largo de la dirección seleccionada, que puede ser la dirección del eje X o del eje Y.

Nosotros hemos elegido el análisis en 1D a lo largo del eje rápido debido a que es la que mejor se ajusta a la topografía de la superficie por la forma que tiene el AFM de realizar las medidas. Es por ello que, aunque la superficie de las membranas es isótropa, encontramos una diferencia entre el PSD de cada eje como podemos ver en la siguiente imagen.

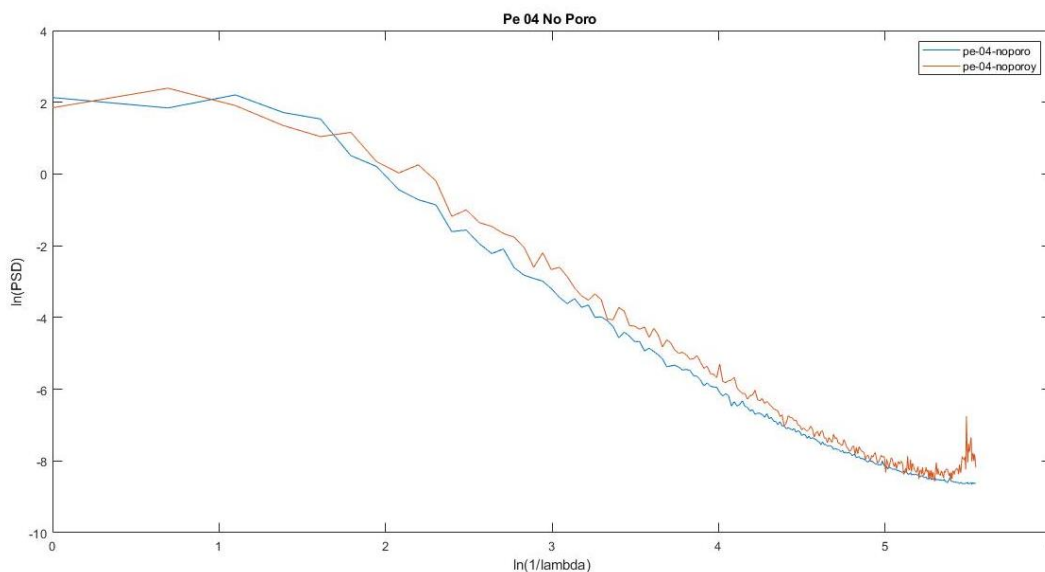


Figura 23: Comparación al realizar el PSD de los diferentes ejes de la medida en una zona sin poro de una membrana de PE. En azul se muestra

En la Figura 24 podemos observar la diferencia en el ruido de cada eje. Como se ha explicado esto es debido a la diferencia temporal entre las mediciones de los puntos contiguos en el eje lento.

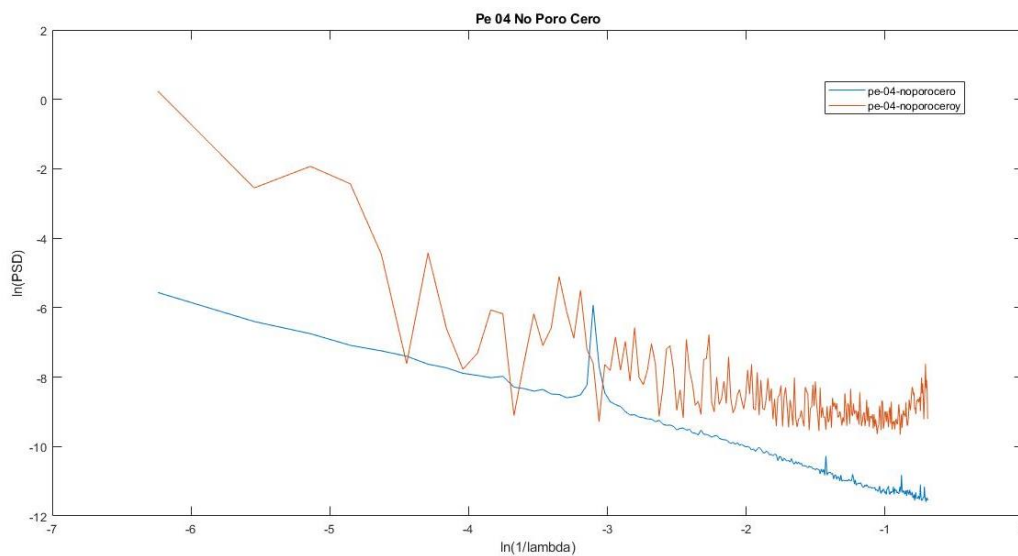


Figura 24: Representación gráfica del ruido en una medida de una zona sin poro en una membrana de PE al realizar el análisis en dirección del eje rápido (línea azul) y del ruido eje lento (línea marrón).

Una vez realizado el PSD con el programa exportamos los datos para su análisis. El programa nos entrega dos columnas de datos, una con el valor del PSD y otra con su longitud de onda

correspondiente. Los datos los calcula según *Ec.13* del apartado del PSD. Los datos exportados los tratamos con una interfaz de desarrollo propio, descrita previamente.

Mediante dicha aplicación podemos importar los datos y generar gráficas para su visualización. En el eje de abscisas representamos el logaritmo de la inversa de la longitud de onda y en el eje de ordenadas representamos el logaritmo del PSD. Con esta representación obtenemos gráficas como la siguiente:

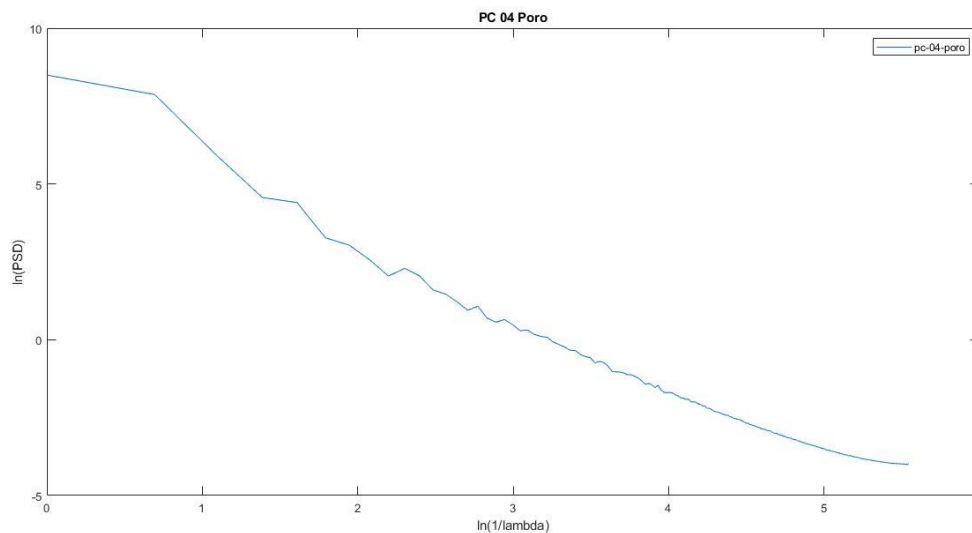


Figura 25: Representación bilogarítmica del PSD frente a la inversa de la longitud de onda espacial. Los datos se han obtenido de una membrana de policarbonato en una zona con un poro cuyo diámetro es de 0,4 micras.

Para comprobar que el ruido de fondo no afecta a las mediciones representamos de la misma manera la medida del ruido de fondo (en rojo) y la comparamos con la medida de la superficie (en azul) como se muestra en la siguiente imagen:

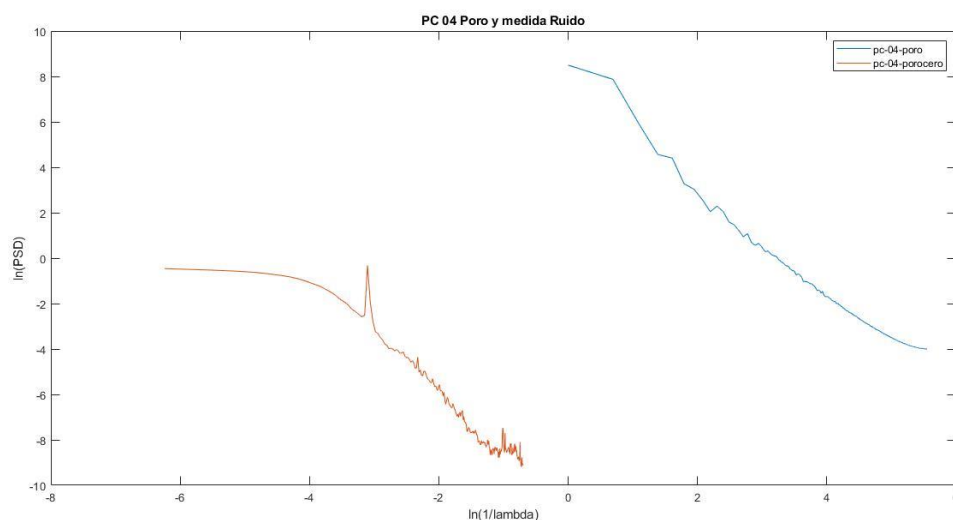


Figura 26: Representación gráfica de una medida de una membrana (líneas azul) de y del ruido al realizar dicha medida (línea marrón). La zona medida contenía un poro de 0,4 micras de diámetro.

Al ser la representación logarítmica, si las gráficas se encuentran en diferentes zonas como en la *Figura 26*, se desprecia este error debido a que es muy pequeño. En todas las medidas ha ocurrido esto (Ver gráficas *Anexo I*), por tanto, no ha sido necesario hacer ninguna operación con los datos para eliminar este ruido .

Nuestro objetivo es determinar la dimensión fractal, la cual se obtiene a partir de la pendiente de la recta de la representación anteriormente descrita. La forma en la gráfica concuerda con lo explicado en el apartado ``2.B.3 Teoría de Persson y estudio de la rugosidad mediante el PSD``, estas gráficas son similares a las obtenidas de forma teórica en dicho apartado (*Figura 13*). A partir de la pendiente de la gráfica obtenemos el exponente de Hurst y a partir del exponente de Hurst la dimensión fractal con la justificación expuesta en el desarrollo teórico. Las fórmulas utilizadas son las que aparecen en la *tabla 2* del apartado 2.B.3 para el caso 1D. Expresando directamente la dimensión como función de la pendiente obtenemos la siguiente expresión, que es la utilizada en el programa de ``Matlab``:

$$D_f = \frac{5+a}{2} \quad \text{Ec. 30}$$

La interfaz desarrollada por nosotros nos permite obtener la pendiente en la región de la gráfica que deseamos seleccionar. La pendiente la obtiene mediante una regresión lineal a los datos por la aproximación de mínimos cuadrados. El programa también nos da la correlación con la recta, el exponente de Hurst y la dimensión fractal.

Hemos diferenciado tres zonas principales en el tratamiento de los datos que hemos señalado en la *Figura 27*. Las zonas 1 y 2 tienen explicada su forma en el desarrollo teórico y la zona tres la podemos observar en muchas medidas.

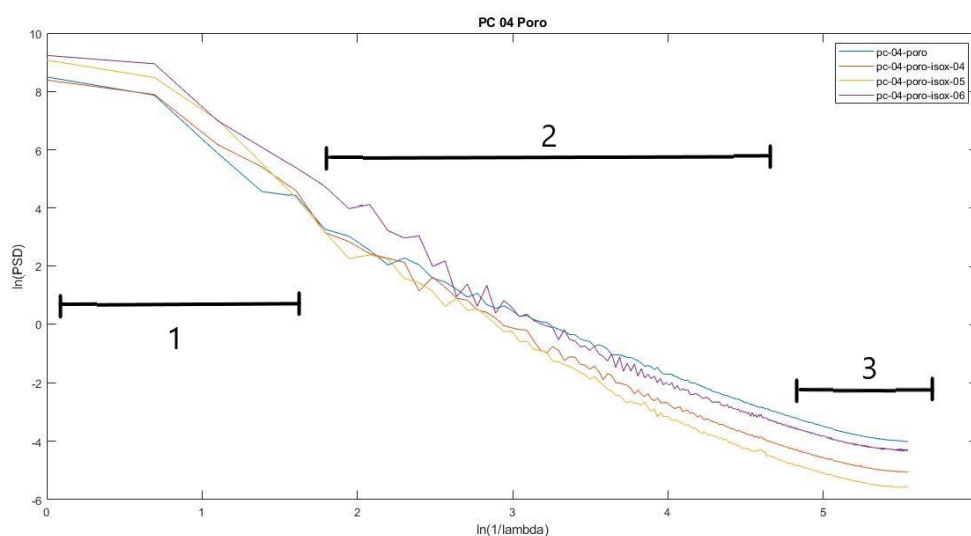


Figura 27: Zonas de la gráfica que aparecen tras representar el PSD de las membranas de policarbonto. Los datos se han obtenido en cuatro zonas diferentes de la membrana. Cada zona contenía un poro cuyo diámetro es de 0,4 micras.

Los límites de cada zona varían un poco dependiendo del tipo de membrana estudiada, pero están siempre cercanos a los siguientes valores:

- Zona 1 , $\ln\left(\frac{1}{\lambda}\right)$ va desde 0 a 1,386 (λ va desde 1 μm a 0,25 μm)
- Zona 2 , $\ln\left(\frac{1}{\lambda}\right)$ va desde 1,609 a 4,8202 (λ va desde 0,2 μm a 0,008065 μm)
- Zona 3 $\ln\left(\frac{1}{\lambda}\right)$ va desde 5,004 a 5,545 (λ va desde 0,006711 μm a 0,003906 μm).

La primera zona donde calculamos la dimensión fractal se muestra la *Figura 28* que llamamos *Intervalo 1*. Los valores de $\ln\left(\frac{1}{\lambda}\right)$ van desde 3,258084538 a 4,912646886 (λ va desde 0,038462 μm a 0,007353 μm). En esta zona es donde, en la mayoría de las medidas, los datos mejor se ajustan a una recta

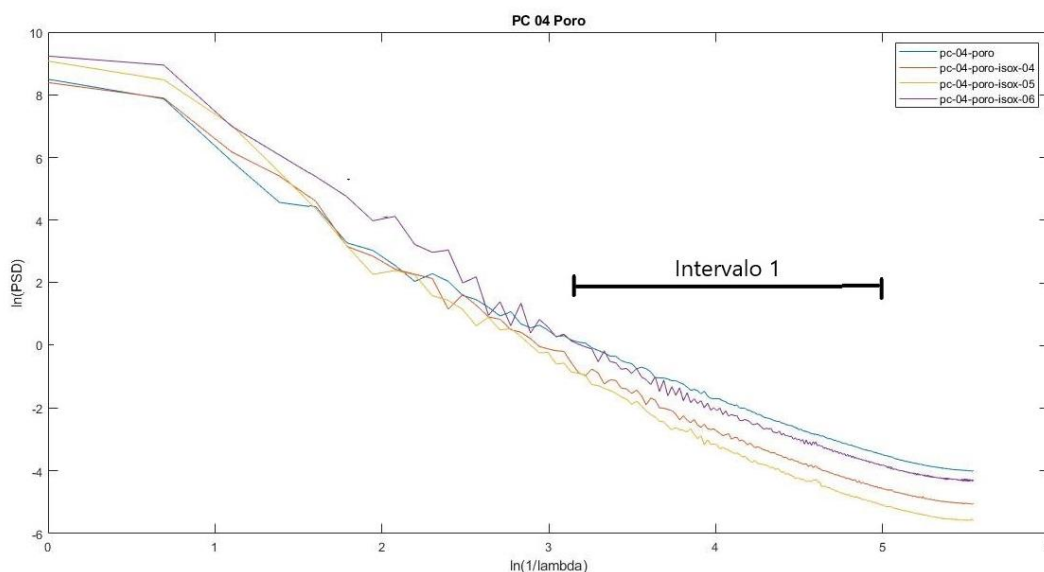


Figura 28: Primera región elegida para el análisis. Los datos se han obtenido de una membrana de policarbonato en cuatro zonas diferentes. Cada zona contenía un poro cuyo diámetro es de 0,4 micras.

Como se ha explicado hemos realizado 4 medidas en el eje X de las zonas con poro y otras 4 de las zonas sin poro para cada membrana. Las tablas con los resultados se muestran en el *Anexo II*. Con el programa desarrollado podíamos hacer una media de los resultados de diferentes medidas y calcular su desviación estándar. Los resultados obtenidos los mostramos en la siguiente tabla:

	pendiente	Corr. Coef.	Exponente de Hurst	Dimensión fractal	des. est. pendiente	des. est. Corr. Coef.	des. est. Exponente de Hurst	des. est. Dimensión fractal
PC 04 No Poro	-2.2700	0.9920	0.6300	1.3700	0.0900	0.0020	0.0500	0.0500
PC 04 Poro	-2.0800	0.9950	0.5400	1.4600	0.0900	0.0020	0.0500	0.0500
Pc 06 No Poro	-2.0400	0.9960	0.5200	1.4800	0.1700	0.0040	0.0900	0.0900
Pc 06 Poro	-2.1300	0.9950	0.5700	1.4300	0.3300	0.0050	0.1700	0.1700
PE 04 No Poro	-2.2800	0.9960	0.6400	1.3600	0.1200	0.0020	0.0600	0.0600
PE 04 Poro	-2.1400	0.9940	0.5700	1.4300	0.1500	0.0080	0.0800	0.0800
PE 06 No Poro	-2.0100	0.9900	0.5000	1.5000	0.2300	0.0080	0.1100	0.1100
PE 06 Poro	-0.4400	0.5400	-0.2800	2.2800	1.5400	0.4200	0.7700	0.7700

Tabla 4: Tabla con los valores medios de los datos analizados y desviaciones estándar de dichas medias del Intervalo 1 de la Figura 28

En el siguiente gráfico de barras podemos ver una media del valor de las dimensiones fractales para cada tipo de medida.

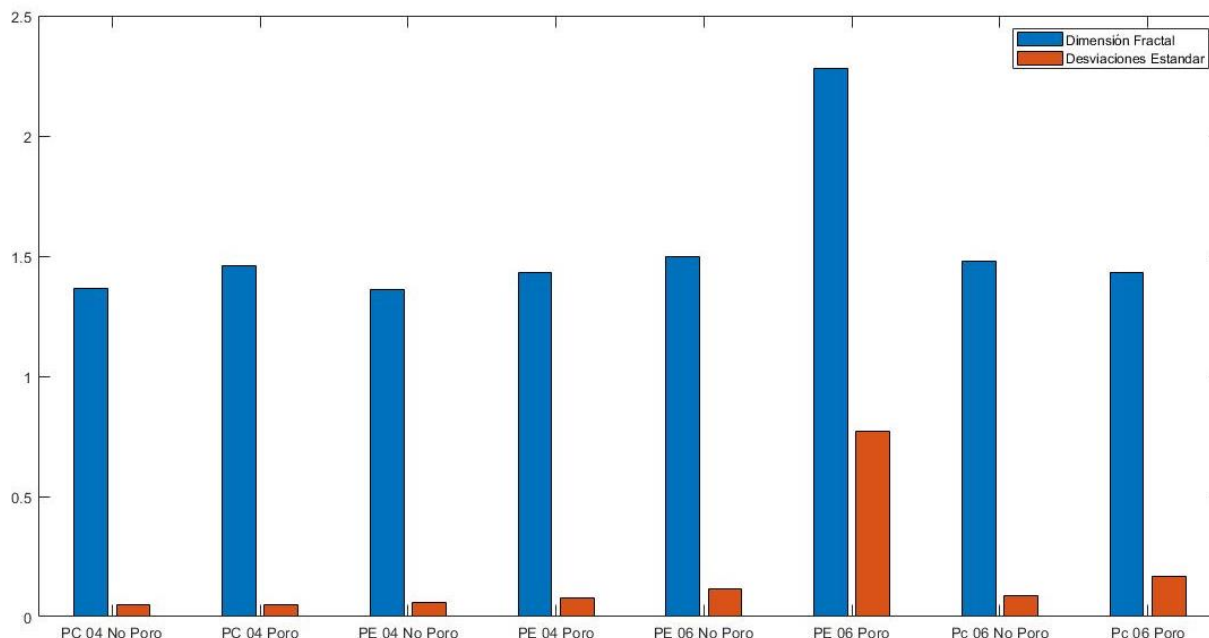


Figura 29: Valores medios de la dimensión fractal de las diferentes membranas para la región 1 de la figura 21. Las medidas han sido realizadas en membranas de policarbonato (PC) y poliéster (PE), en zonas que contenían poro y que no lo contenían. Las membranas tenían diámetros nominales de 4 micrómetros (04) y seis micrómetros (06).

No hemos encontrado una relación que se cumpla para los cuatro tipos de membrana ya que, en algunos casos la dimensión fractal disminuye en las zonas con poro respecto a las zonas sin poro y en otros aumenta, por tanto, hemos realizado el mismo análisis en las diferentes zonas de la Figura 27. Los resultados los exponemos en las siguientes tablas:

	pendiente	Corr. Coef.	Exponente de Hurst	Dimensión fractal	des. est. pendiente	des. est. Corr. Coef.	des. est. Exponente de Hurst	des. est. Dimensión fractal
PC04 No Poro	-2	0.9600	0.5000	1.5000	0.4100	0.0600	0.2000	0.2000
PC04 Poro	-2.4500	0.9300	0.7200	1.2800	0.2700	0.0100	0.1300	0.1300
PC06 No Poro	-1.5600	0.9000	0.2800	1.7200	0.3500	0.0500	0.1800	0.1800
PC06 Poro	-3.1000	0.9800	1.0500	0.9500	0.9400	0.0300	0.4700	0.4700
PE04 No Poro	-0.0600	0.4900	-0.4700	2.4700	0.1700	0.1500	0.0800	0.0800
PE04 Poro	-2.7600	0.9800	0.8800	1.1200	0.7500	0.0100	0.3700	0.3700
PE06 No Poro	-0.4000	0.7900	-0.3000	2.3000	0.1600	0.1300	0.0800	0.0800
PE06 Poro	-1.9300	0.9200	0.4600	1.5400	1.1900	0.0900	0.5900	0.5900

Tabla 5: Tabla con los valores medios de los datos analizados y desviaciones estándar de dichas medias en la zona 1 de la Figura 27

	pendiente	Corr. Coef.	Exponente de Hurst	Dimensión fractal	des. est. pendiente	des. est. Corr. Coef.	des. est. Exponente de Hurst	des. est. Dimensión fractal
PC04 No Poro	-2.5400	0.9950	0.7700	1.2300	0.1500	1.0000e-03	0.0700	0.0700
PC04 Poro	-2.4500	0.9930	0.7300	1.2700	0.2100	0.0040	0.1100	0.1100
PC06 No Poro	-2.3000	0.9960	0.6500	1.3500	0.1600	1.0000e-03	0.0800	0.0800
PC06 Poro	-2.4300	0.9960	0.7100	1.2900	0.5300	0.0030	0.2600	0.2600
PE 04 No Poro	-2.6400	0.9950	0.8200	1.1800	0.1100	1.0000e-03	0.0500	0.0500
PE 04 Poro	-2.3300	0.9940	0.6600	1.3400	0.2000	0.0060	0.1000	0.1000
PE 06 No Poro	-2.4500	0.9920	0.7200	1.2800	0.1700	0.0040	0.0900	0.0900
PE 06 Poro	-1.1300	0.6670	0.0700	1.9300	0.6600	0.3280	0.3300	0.3300

Tabla 6: Tabla con los valores medios de los datos analizados y desviaciones estándar de dichas medias en la región 2 de la Figura 27

	pendiente	Corr. Coef.	Exponente de Hurst	Dimensión fractal	des. est. pendiente	des. est. Corr. Coef.	des. est. Exponente de Hurst	des. est. Dimensión fractal
PC 04 No Poro	-0.9400	0.9550	-0.0300	2.0300	0.0300	0.0300	0.0100	0.0100
PC 04 Poro	-0.9500	0.9810	-0.0200	2.0200	0.0400	0.0070	0.0200	0.0200
PC 06 No Poro	-0.9500	0.9790	-0.0200	2.0200	0.0100	0.0050	0.0100	0.0100
PC 06 Poro	-0.9500	0.9850	-0.0200	2.0200	0.0200	0.0020	0.0100	0.0100
PE 04 No Poro	-1.0300	0.9660	0.0100	1.9900	0.1000	0.0100	0.0500	0.0500
PE 04 Poro	-1.0800	0.9720	0.0400	1.9600	0.1600	0.0110	0.0800	0.0800
PE 06 No Poro	-0.5800	0.6940	-0.2100	2.2100	0.7400	0.2490	0.3700	0.3700

Tabla 7: Tabla con los valores medios de los datos analizados y desviaciones estándar de dichas medias en la región 3 de la Figura 27

En las zonas 2 y 3 (tablas 6 y 7) tampoco hemos encontrado una relación que se cumpla para todos los tipos de membrana. También sucede que en algunos casos la dimensión fractal disminuye en las zonas con poro respecto a las zonas sin poro y en otros aumenta. En la zona 1 (ver *Tabla 5*) sí que hemos observado como la dimensión fractal es menor en las zonas con poro que en las zonas sin poro pero los valores del coeficiente de correlación (*Corr. Coef.*) difieren de lo que cabría esperar en el ajuste a una recta (0.49 , 0.79 en algunos casos).

Vamos a analizar por qué los coeficientes de correlación no son los esperados. El número total de datos entregados por el software del AFM y, por tanto, puntos que representamos en la gráfica, son 255 (esto viene determinado por la frecuencia de Nyquist asociado a nuestro muestreo de 512 líneas en la imagen), uno para cada frecuencia espacial λ . Cada uno de los valores λ_n de la frecuencia espacial los podemos obtener según la siguiente serie:

$$\lambda_n = \lambda_0/n \quad \text{con } n = 1,2, \dots, 255 \quad \text{Ec.31}$$

Siendo λ_0 la longitud del lado de la imagen (cuadrada) escaneada, que es un micrómetro. Por tanto, la zona 1 de la *Figura 27* solo tiene cuatro puntos, lo que podemos considerar un valor pequeño en esta situación para realizar una regresión lineal con coeficientes de correlación elevados.

Otro inconveniente para seleccionar una zona de análisis es la dificultad para encontrar un punto para separar las diferentes zonas debido a las diferencias entre cada una de las medidas.

Si representamos de forma conjunta las curvas de las imágenes con poro y sin poro, se observa como las gráficas de las medidas con poro están por encima. Además, para los valores más bajos de $1/\lambda$, disminuye más rápidamente el valor del PSD en las zonas donde hay poro (ver *Figura 30*).

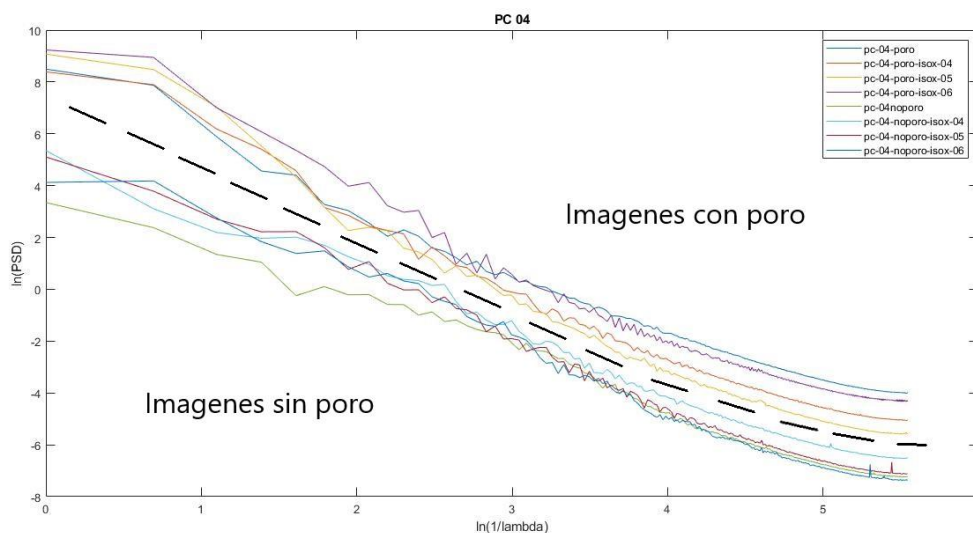


Figura 30: Comparación del PSD para las zonas de una membrana con poro y sin poro. Los datos se han obtenido de una membrana de policarbonato en ocho zonas diferentes. Cuatro contenían un poro de 0,4 micras de diámetro y cuatro no contenían poro.

Por ello elegimos el *Intervalo 2* de la Figura 31, entre 0 y 2,5 (λ va desde 1 μm a 0,083333 μm), para ver las diferencias en la dimensión fractal entre las imágenes con poro y sin poro. En esta zona están contenidas las longitudes de onda espaciales del orden del diámetro del poro.

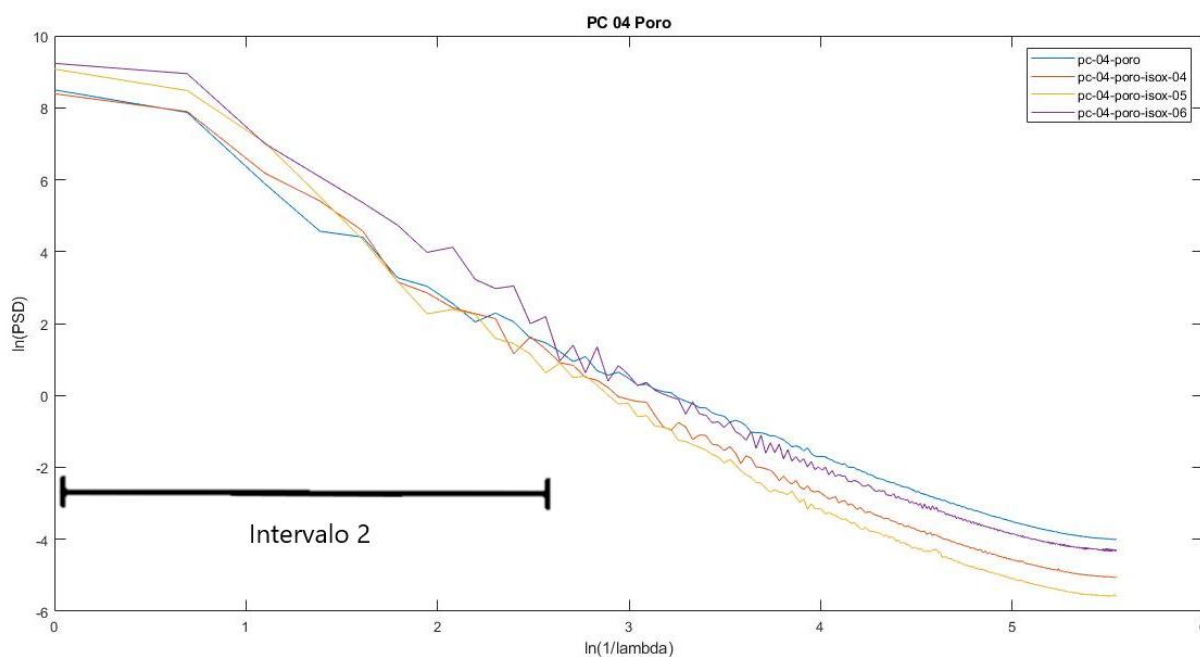


Figura 31: Región final elegida para el análisis. Las medidas se han realizado en una membrana de policarbonato en cuatro zonas diferentes. Cada zona contenía un poro cuyo diámetro es de 0,4 micras.

Los datos obtenidos del análisis del *Intervalo 2* los podemos observar a continuación:

	Pendiente	Corr. Coef.	Exp. Hurst	Dim. Fractal	Desv. est. pendiente	Desv. est. Corr. Coef.	Desv. est. Exp. Hurst	Desv. est. Dim. fractal
PC04 No Poro	-1.9540	0.9805	0.4770	1.5230	0.1856	0.0063	0.0928	0.0928
PC04 Poro	-3.2233	0.9808	1.1117	0.8883	0.2891	0.0031	0.1446	0.1446
PC06 No Poro	-2.0487	0.9728	0.5244	1.4756	0.1889	0.0140	0.0944	0.0944
PC06 Poro	-3.2306	0.9892	1.1153	0.8847	0.5961	0.0141	0.2980	0.2980
PE04 No Poro	-1.6942	0.8800	0.3471	1.6529	0.0866	0.0245	0.0433	0.0433
PE04 Poro	-2.9138	0.9893	0.9569	1.0431	0.5199	0.0059	0.2599	0.2599
PE06 No Poro	-1.9632	0.9152	0.4816	1.5184	0.2118	0.0177	0.1059	0.1059
PE06 Poro	-2.3692	0.9799	0.6846	1.3154	0.6953	0.0185	0.3477	0.3477

Tabla 8: Tabla con los valores medios de los datos analizados y desviaciones estándar de dichas medias en la región Intervalo 2 de la Figura 31

Como podemos ver, en dicho intervalo se cumple para los cuatro tipos de membrana, que la dimensión fractal en las zonas sin poro es mayor que en las zonas con poro. En el gráfico de barras de la Figura 32 se puede observar. Las barras azules se refieren a la dimensión fractal y las barras naranjas son la desviación estándar de las medidas que se han utilizado para obtener la media.

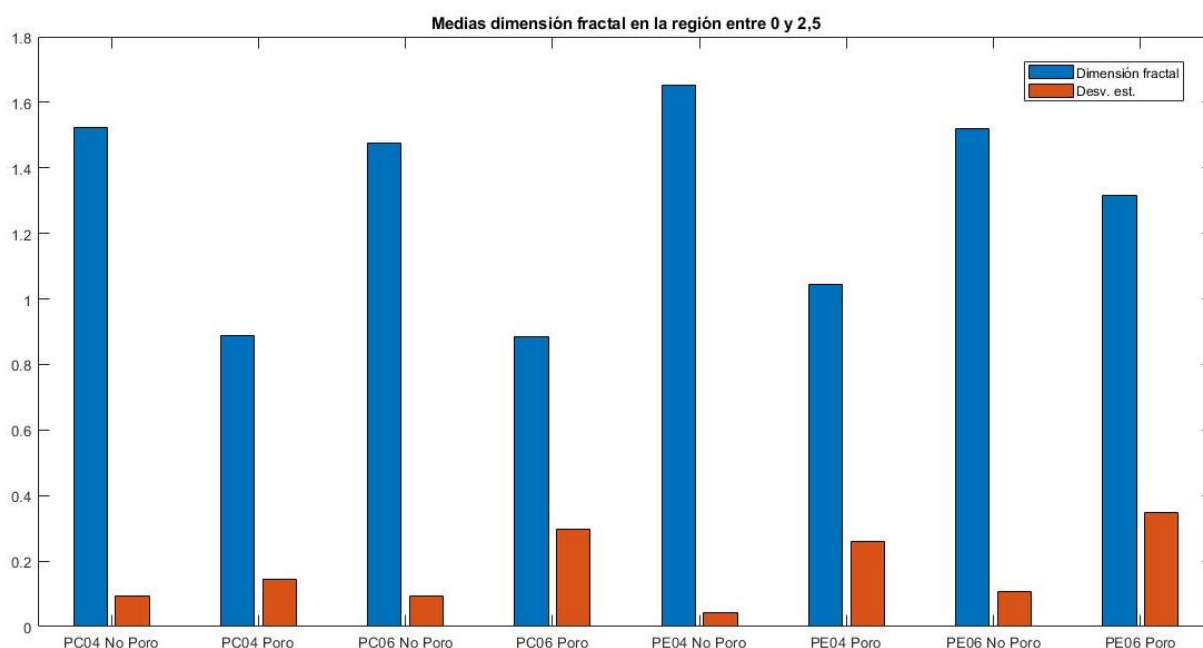


Figura 32: Valores medios de la dimensión fractal de las diferentes membranas para la región elegida. Las medidas han sido realizadas en membranas de policarbonato (PC) y poliéster (PE), en zonas que contenían poro y que no lo contenían. Las membranas tenían diámetros de 4 micras (04) y seis micras (06).

Podemos observar una clara diferencia en la dimensión fractal, lo que significa un cambio en la rugosidad, entre las zonas con poro y sin poro para esta región. Como hemos explicado en el desarrollo teórico una mayor dimensión fractal en una superficie la relacionamos con una mayor

complejidad en su topografía. Sin embargo, en las zonas con poro, las que podemos considerar como una irregularidad en la superficie de la membrana, la dimensión fractal es menor.

Además, podemos observar cómo las membranas de PE tienen una mayor fractalidad frente a las membranas de PC que asociamos a unos valores de rugosidad R_q más altos que hemos podido corroborar como se muestra en la siguiente tabla:

Nombre Muestra	R_q (nm)
PC 003	3.51
PC 013	3.43
PC 015	3.98
PE 011	4.78
PE 013	4.30
PE 015	4.04

Tabla 9: Tabla con los valores de rugosidad R_q de diferentes muestras. En la columna de la izquierda el nombre de la muestra. Si empieza por Pc son de policarbonato y si empieza por PE son de poliéster.

Como podemos ver en la siguiente imagen el área del poro ocupa gran parte de la superficie escaneada.

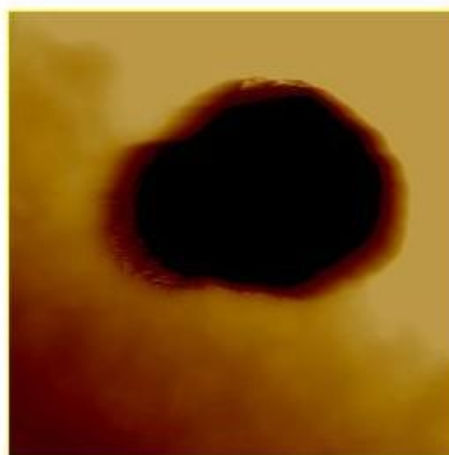


Figura 33: Imagen de una zona de una membrana de PE con un poro. El área de dicha zona es de una micra cuadrada y el diámetro del poro de 0,6 micras.

Cuando la punta mide dentro del poro no interacciona con la superficie, registra un valor constante de la altura, como si dentro del poro tuviésemos una superficie plana. Al ser el valor del área del poro tan elevado en relación con el área escaneada, obtenemos un valor menor de la dimensión fractal en las medidas con poro.

4. - CONCLUSIONES

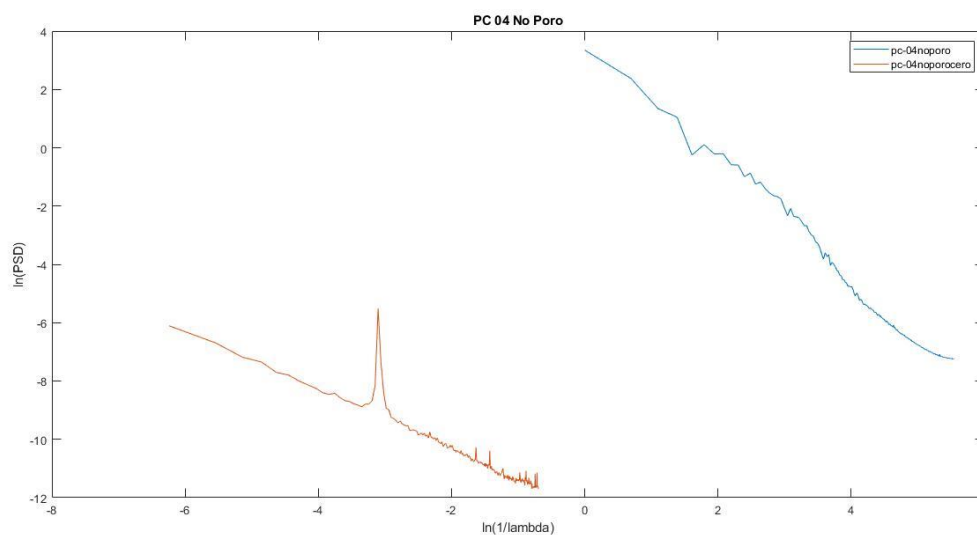
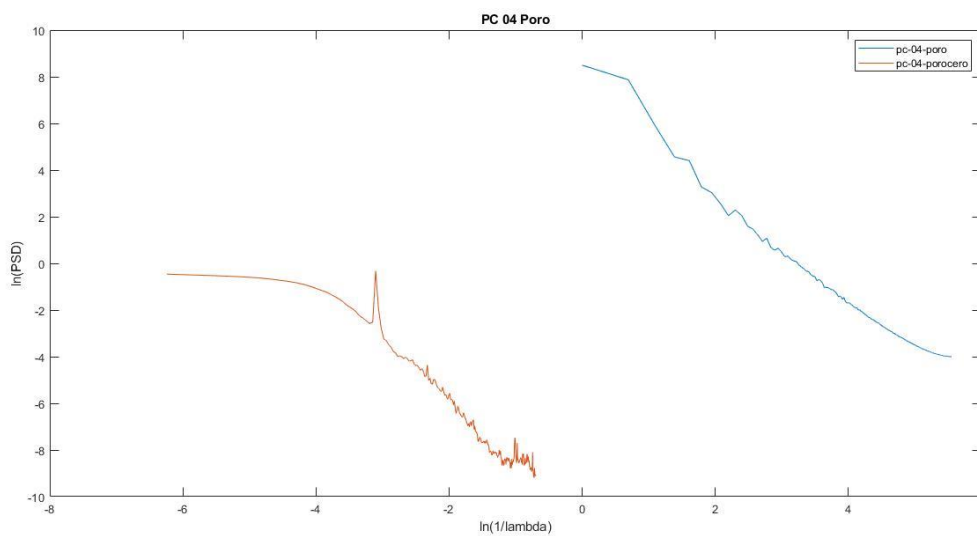
1. - Se ha observado, en los diferentes tipos de membrana, entre las zonas con poro y sin poro una diferencia en la dimensión fractal que asociamos a una diferencia de la rugosidad en el rango del espectro elegido. La dimensión fractal disminuye cuando hay presencia de poro. Posiblemente porque estamos restando una parte de área superficial en la que la punta no interacciona con la muestra. Además, hemos podido observar (como es lógico, aunque da cuenta de la gran precisión del AFM y el PSD para este tipo de propósitos), que las diferentes medidas se asemejan más entre ellas en las zonas sin poro ya que los poros no son círculos perfectos y pueden tener pequeñas variaciones en el diámetro.
2. - Las zonas con poro tienen unos valores de R_q mayores. El PSD en un punto de la gráfica es proporcional a la rugosidad de la zona cuadrada de lado λ , siendo λ la inversa de la frecuencia. Es proporcional debido a que la rugosidad total es el área bajo la curva y en cada punto se normaliza según el número de puntos totales que tenga la curva. Como podemos ver en la *Figura 30* las curvas de las gráficas de las medidas tomadas en las zonas con poro están por encima de las de las zonas sin poro. Como el número de puntos es el mismo en las diferentes mediciones de una misma membrana podemos corroborar unos valores de R_q mayores.
3. – Las membranas de PE tiene unos valores de rugosidad R_q mayores que las membranas de PC. Esto concuerda con unos valores de la dimensión fractal mayor que indican un carácter tridimensional mayor.

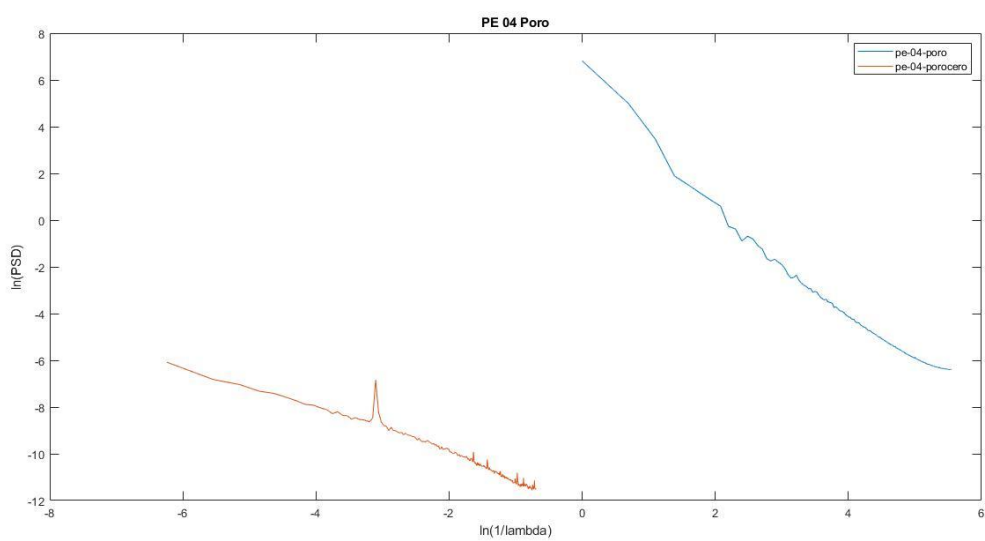
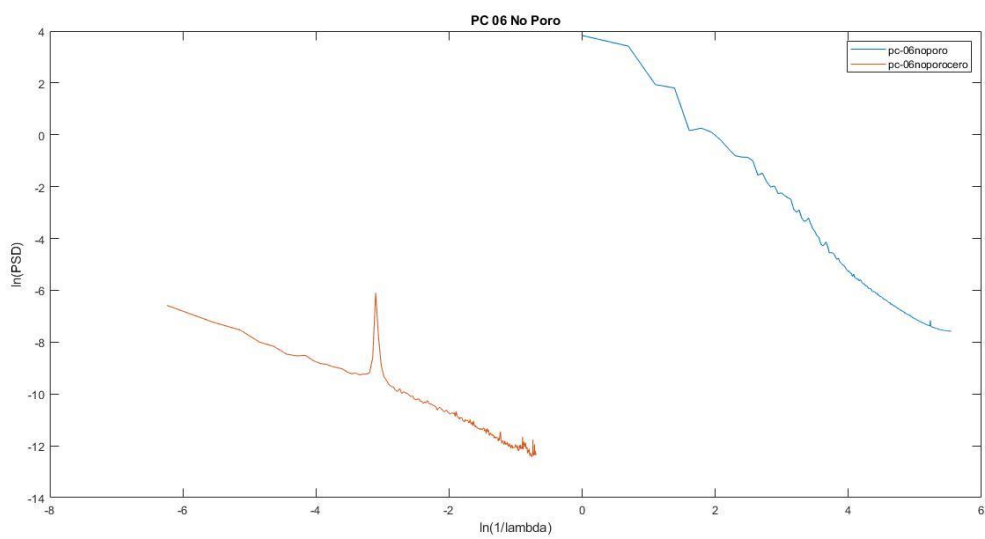
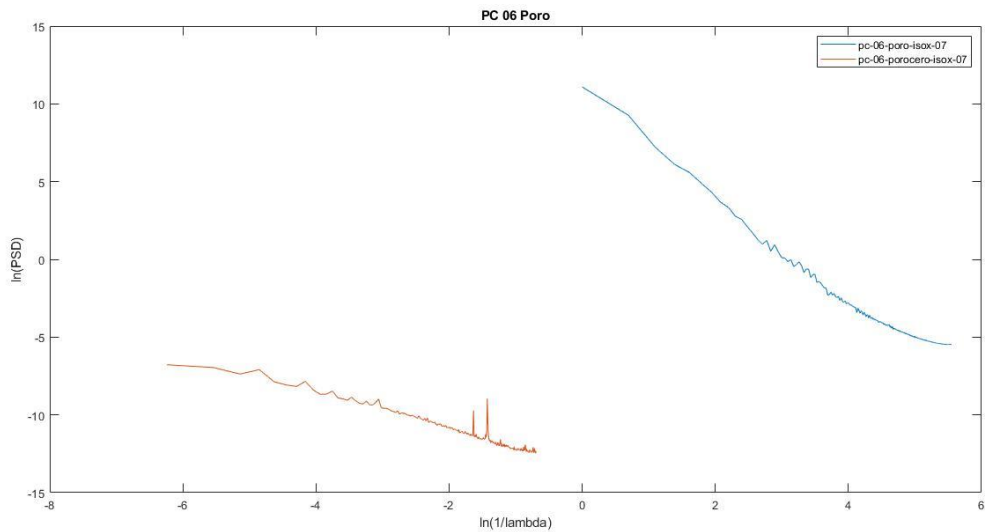
6. - REFERENCIAS

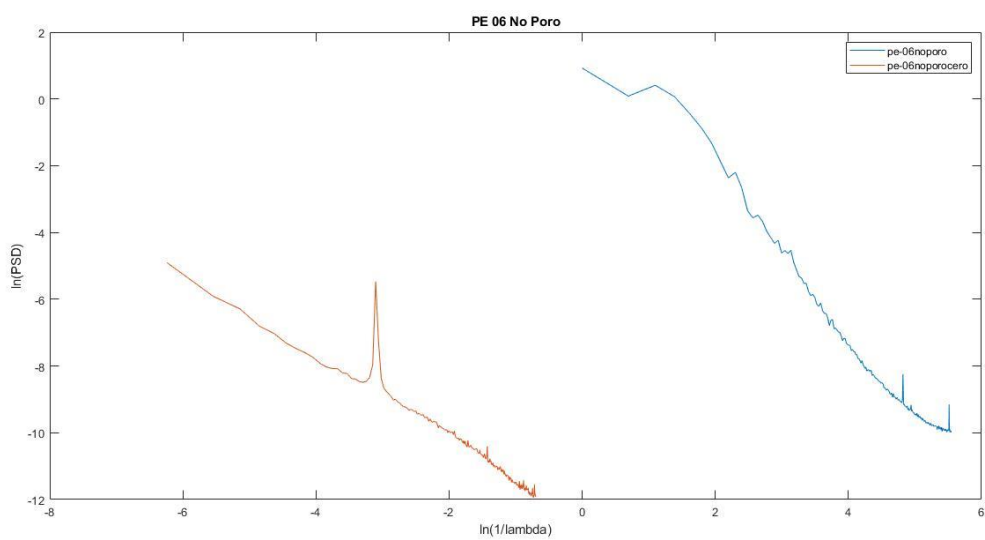
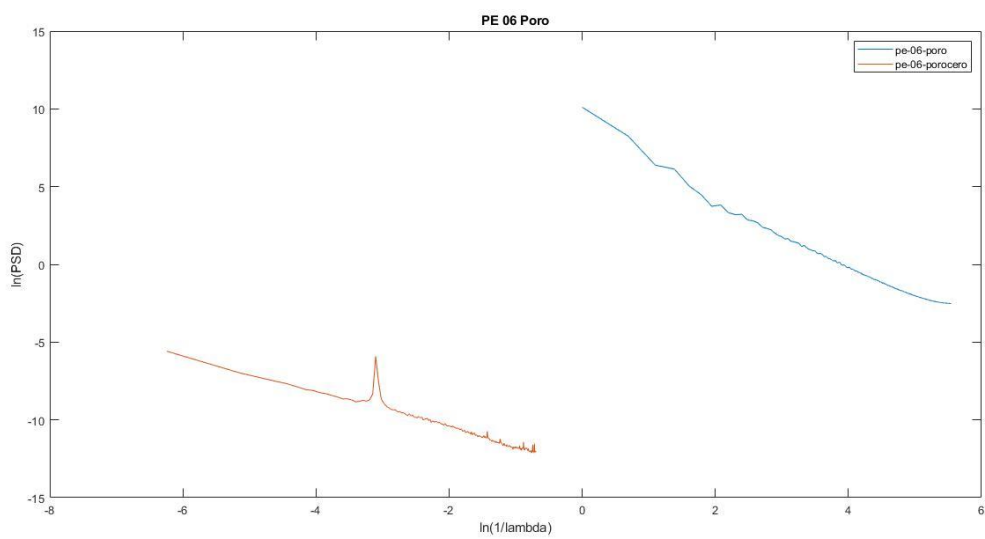
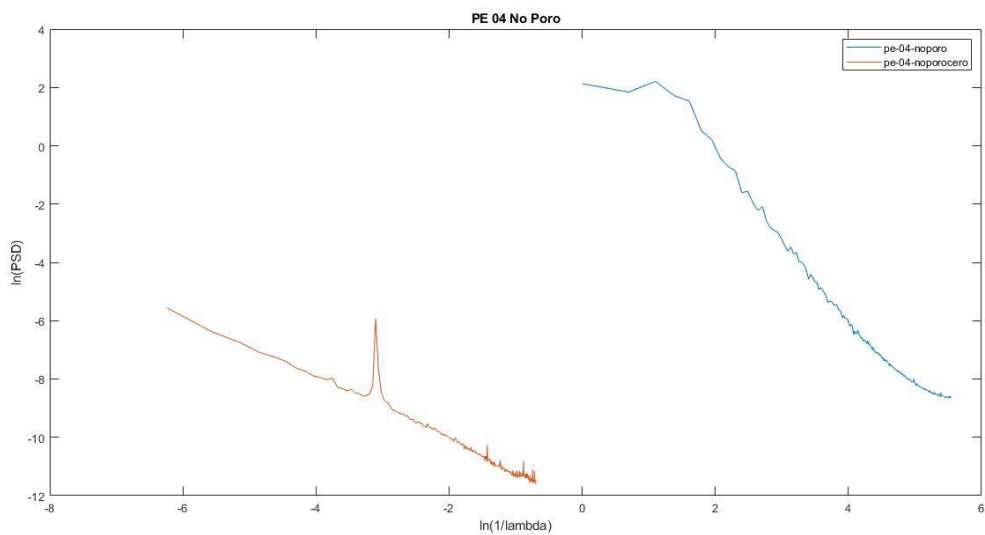
- Binning G., R. H. (1983). Scanning tunneling microscopy. *Surface science* 126, 233-244.
- Binning G.m, Q. C. (1986). Atomic Force Microscope. *Phys. Rev Lett*,56, 930 - 933.
- C. Deumie', R. R. (1996, October). Multiscale roughness in optical multilayers: atomic force microscopy and light scattering.
- Christopher J. Walsh, A. J. (1999 , August). Power spectral density analysis of optical substrates for gravitational-wave interferometry.
- D^a María Fe Laguna Heras (coordinadorD. Juan Antonio Porro González, D. R. (2020 , SEPTIEMBRE). *faii.industriales.upm*. Retrieved from [http://faii.industriales.upm.es/docencia/ asignaturas/FG1\(GITI\)/PRACTICA%20%20-%20Curso%202020-21%20-%20ONLINE.pdf](http://faii.industriales.upm.es/docencia/ asignaturas/FG1(GITI)/PRACTICA%20%20-%20Curso%202020-21%20-%20ONLINE.pdf)
- Delgado, O. Y. (2011). ESTIMACIÓN DEL EXPONENTE DE HURST Y LA DIMENSIÓN FRACTAL DE UNA SUPERFICIE TOPOGRÁFICA A TRAVÉS DE LA EXTRACCIÓN DE PERFILES.
- E. Restrepo-Parra1, ,. J.-R.-O.-F. (2007, Abril). APLICACIÓN DE LA DIMENSIÓN FRACTAL PARA LA DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES MORFOLÓGICAS EN SUPERFICIES DE MATERIALES .
- Gaudó, M. V. (2005). *Diseño y fabricación de sistemas micro / nano electromecánicos integrados monolíticamente para aplicaciones de sesnsores de masa*. Bellaterra.
- GONZÁLEZ, V. M. (1999). Teoría fractal y efecto de cambio de escala: aplicación al estudio de la porosidad del suelo .
- Inc, V. I. (2004). Título: NanoScope Software 6.13 User Guide.
- Ivette G. Sandoval-Olvera, P. G.-M.-V.-R. (2019, October). Morphological, Electrical, and Chemical Characteristics of Poly(sodium 4-styrenesulfonate) Coated PVDF Ultrafiltration Membranes after Plasma Treatment.
- J. A. Greenwood, J. B. (1966, Diciembre 6). *royalsocietypublishing*. Retrieved from <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1966.0242>:
<https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rspa.1966.0242>
- Jaime Virgilio Colchero Paetz, I. N. (2008, Junio). Medida del espectro de la rugosidad y de la dimensión fractal a escalas nano y micrométricas mediante técnicas AFM (Microscopio de fuerzas atómicas). Murcia.
- M. Bethencour, F. B.-C. (1998, mayo). *Aplicación del análisis de Fourier al estudio de perfiles de rugosidad de muestras erosionadas*. Retrieved from <http://revistademetalurgia.revistas.csic.es>.
- Mecánica, G. T. (n.d.). Rugosidad Superficial.
- Popov, V. L. (2009). *Contact Mechanics and Friction*. Berlín: Springer.
- Scanning Probe Microscope Training Notebook. (2003). Bruker.

ANEXO I: RUIDO MEDICIÓN

En este anexo se muestran gráficas con un ejemplo de cada tipo de medida junto a sus correspondientes medidas de ruido. Con ellos podemos observar con el ruido no influye en nuestras mediciones del espectro de rugosidad debido a la gran diferencia de orden de magnitud.







ANEXO II: TABLAS VALORES

	filas	ordenada	pendiente	Corr. Coef.	Abscisa inicial	Abscisa final	Exponente de Hurst 1D	Dimensión fractal 1D
pc-04noporo	1	3.6683	-2.0577	0.9898	0	5.5452	0.5289	1.4711
pc-04-noporo-isox-04	2	4.5831	-2.1032	0.9882	0	5.5452	0.5516	1.4484
pc-04-noporo-isox-05	3	4.6569	-2.2341	0.9872	0	5.5452	0.6171	1.3829
pc-04-noporo-isox-06	4	4.6411	-2.2793	0.9854	0	5.5452	0.6396	1.3604
pc-04-poro	5	6.7111	-2.0273	0.9859	0	5.5452	0.5136	1.4864
pc-04-poro-isox-04	6	6.7777	-2.2541	0.9801	0	5.5452	0.6270	1.3730
pc-04-poro-isox-05	7	6.9712	-2.3978	0.9770	0	5.5452	0.6989	1.3011
pc-04-poro-isox-06	8	7.8043	-2.2762	0.9780	0	5.5452	0.6381	1.3619
pc-06noporo	9	3.8027	-2.1577	0.9876	0	5.5452	0.5789	1.4211
pc-06-noporo-isox-07	10	4.0022	-1.9502	0.9904	0	5.5452	0.4751	1.5249
pc-06-noporo-isox-08	11	4.4888	-2.0796	0.9881	0	5.5452	0.5398	1.4602
pc-06-noporo-isox-09	12	4.6399	-1.9249	0.9912	0	5.5452	0.4624	1.5376
pc-06-poro	13	7.9936	-1.8920	0.9890	0	5.5452	0.4460	1.5540
pc-06-poro-isox-07	14	8.3902	-2.6570	0.9774	0	5.5452	0.8285	1.1715
pc-06-poro-isox-08	15	7.2790	-2.4322	0.9759	0	5.5452	0.7161	1.2839
pc-06-poro-isox-09	16	9.7039	-1.9017	0.9882	0	5.5452	0.4508	1.5492
pe-04noporo	17	3.5186	-2.3058	0.9850	0	5.5452	0.6529	1.3471
pe-04-noporo-isox-01	18	4.0130	-2.2516	0.9888	0	5.5452	0.6258	1.3742
pe-04-noporo-isox-02	19	3.6789	-2.2050	0.9851	0	5.5452	0.6025	1.3975
pe-04-poro	20	4.2445	-2.0160	0.9846	0	5.5452	0.5080	1.4920
pe-04-poro-isox-01	21	4.8177	-2.2708	0.9936	0	5.5452	0.6354	1.3646
pe-04-poro-isox-02	22	2.8200	-2.1547	0.9907	0	5.5452	0.5774	1.4226
pe-04-poro-isox-03	23	7.5855	-2.3727	0.9805	0	5.5452	0.6863	1.3137
pe-06noporo	24	1.9936	-2.2574	0.9882	0	5.5452	0.6287	1.3713
pe-06-noporo-isox-07	25	2.1786	-2.1040	0.9800	0	5.5452	0.5520	1.4480
pe-06-noporo-isox-08	26	1.4809	-1.8770	0.9613	0	5.5452	0.4385	1.5615
pe-06-noporo-isox-09	27	1.5654	-2.0336	0.9789	0	5.5452	0.5168	1.4832
pe-06-poro	28	7.7935	-1.9456	0.9886	0	5.5452	0.4728	1.5272
pe-06-poro-isox-07	29	5.5956	-1.9652	0.8206	0	5.5452	0.4826	1.5174
pe-06-poro-isox-08	30	0.0498	-0.7558	0.4077	0	5.5452	-0.1221	2.1221
pe-06-poro-isox-09	31	2.6374	-1.5979	0.7633	0	5.5452	0.2990	1.7010

	filas	ordenada	pendiente	Corr. Coef.	Abscisa inicial	Abscisa final	Exponente de Hurst 1D	Dimensión fractal 1D
pc-04noporo	1	3.4010	-1.7267	0.9909	0	1.3863	0.3633	1.6367
pc-04-noporo-isox-04	2	5.1596	-2.5231	0.9816	0	1.3863	0.7815	1.2385
pc-04-noporo-isox-05	3	5.1422	-2.1240	0.9975	0	1.3863	0.5620	1.4380
pc-04-noporo-isox-06	4	4.5257	-1.6383	0.8671	0	1.3863	0.3192	1.6808
pc-04-poro	5	8.9444	-2.8187	0.9369	0	1.3863	0.9093	1.0907
pc-04-poro-isox-04	6	8.7178	-2.2015	0.9408	0	1.3863	0.6007	1.3993
pc-04-poro-isox-05	7	9.4773	-2.4524	0.9300	0	1.3863	0.7262	1.2738
pc-04-poro-isox-06	8	9.6603	-2.3216	0.9155	0	1.3863	0.6608	1.3392
pc-06noporo	9	4.0189	-1.5980	0.9346	0	1.3863	0.2990	1.7010
pc-06-noporo-isox-07	10	3.8270	-1.0604	0.8211	0	1.3863	0.0302	1.9698
pc-06-noporo-isox-08	11	5.1657	-1.8821	0.8924	0	1.3863	0.4411	1.5589
pc-06-noporo-isox-09	12	5.0795	-1.7119	0.9357	0	1.3863	0.3559	1.6441
pc-06-poro	13	10.3890	-3.3067	0.9966	0	1.3863	1.1533	0.8467
pc-06-poro-isox-07	14	11.3076	-3.6346	0.9891	0	1.3863	1.3173	0.8827
pc-06-poro-isox-08	15	10.6806	-3.7548	0.9881	0	1.3863	1.3774	0.6226
pc-06-poro-isox-09	16	11.0104	-1.7203	0.9358	0	1.3863	0.3601	1.6399
pe-04noporo	17	2.1158	-0.1798	0.4631	0	1.3863	-0.4101	2.4101
pe-04-noporo-isox-01	18	2.8311	-0.1274	0.6533	0	1.3863	-0.4363	2.4363
pe-04-noporo-isox-02	19	2.1771	0.1349	0.3658	0	1.3863	-0.5675	2.5675
pe-04-poro	20	7.0396	-3.4585	0.9867	0	1.3863	1.2293	0.7707
pe-04-poro-isox-01	21	5.3923	-2.1798	0.9859	0	1.3863	0.5899	1.4101
pe-04-poro-isox-02	22	3.6769	-2.0509	0.9755	0	1.3863	0.5255	1.4745
pe-04-poro-isox-03	23	10.5008	-3.3518	0.9716	0	1.3863	1.1759	0.8241
pe-06noporo	24	0.7962	-0.5336	0.8008	0	1.3863	-0.2332	2.2332
pe-06-noporo-isox-07	25	1.9442	-0.3568	0.9130	0	1.3863	-0.3216	2.3216
pe-06-noporo-isox-08	26	1.4728	-0.1950	0.6114	0	1.3863	-0.4025	2.4025
pe-06-noporo-isox-09	27	1.5756	-0.5243	0.8379	0	1.3863	-0.2379	2.2379
pe-06-poro	28	10.1307	-3.0427	0.9874	0	1.3863	1.0213	0.9787
pe-06-poro-isox-07	29	3.0701	-0.9729	0.9224	0	1.3863	-0.0136	2.0136
pe-06-poro-isox-08	30	2.5822	-0.8348	0.7913	0	1.3863	-0.0826	2.0826
pe-06-poro-isox-09	31	5.4214	-2.8615	0.9904	0	1.3863	0.9307	1.0693

	filas	ordenada	pendiente	Corr. Coef.	Abscisa inicial	Abscisa final	Exponente de Hurst 1D	Dimensión fractal 1D
pc-04nopo	1	4.8252	-2.3768	0.9932	1.6094	4.8040	0.6884	1.3116
pc-04nopo-isox-04	2	5.8762	-2.4706	0.9956	1.6094	4.8040	0.7353	1.2647
pc-04nopo-isox-05	3	5.9504	-2.6101	0.9952	1.6094	4.8040	0.8050	1.1950
pc-04nopo-isox-06	4	6.1480	-2.7080	0.9942	1.6094	4.8040	0.8540	1.1480
pc-04-poro	5	6.9679	-2.1453	0.9972	1.6094	4.8040	0.5726	1.4274
pc-04-poro-isox-04	6	7.4180	-2.4900	0.9935	1.6094	4.8040	0.7450	1.2550
pc-04-poro-isox-05	7	7.5250	-2.6238	0.9942	1.6094	4.8040	0.8119	1.1881
pc-04-poro-isox-06	8	8.3887	-2.5540	0.9876	1.6094	4.8040	0.7770	1.2230
pc-06nopo	9	4.9417	-2.4923	0.9953	1.6094	4.8040	0.7461	1.2539
pc-06nopo-isox-07	10	4.8040	-2.1859	0.9948	1.6094	4.8040	0.5929	1.4071
pc-06nopo-isox-08	11	5.3922	-2.3542	0.9955	1.6094	4.8040	0.6771	1.3229
pc-06nopo-isox-09	12	5.3964	-2.1533	0.9974	1.6094	4.8040	0.5766	1.4234
pc-06-poro	13	8.1894	-1.9838	0.9993	1.6094	4.8040	0.4919	1.5081
pc-06-poro-isox-07	14	9.5312	-3.0394	0.9929	1.6094	4.8040	1.0197	0.9803
pc-06-poro-isox-08	15	7.9943	-2.7027	0.9928	1.6094	4.8040	0.8514	1.1486
pc-06-poro-isox-09	16	9.8802	-1.9905	0.9976	1.6094	4.8040	0.4952	1.5048
pe-04nopo	17	5.1361	-2.7600	0.9964	1.6094	4.8040	0.8800	1.1200
pe-04nopo-isox-01	18	5.0777	-2.5576	0.9947	1.6094	4.8040	0.7788	1.2212
pe-04nopo-isox-02	19	5.0593	-2.5950	0.9936	1.6094	4.8040	0.7975	1.2025
pe-04-poro	20	4.4759	-2.1294	0.9966	1.6094	4.8040	0.5647	1.4353
pe-04-poro-isox-01	21	4.5917	-2.2193	0.9857	1.6094	4.8040	0.6096	1.3904
pe-04-poro-isox-02	22	3.5453	-2.3820	0.9982	1.6094	4.8040	0.6910	1.3090
pe-04-poro-isox-03	23	8.1252	-2.5863	0.9950	1.6094	4.8040	0.7931	1.2089
pe-06nopo	24	3.5450	-2.6914	0.9968	1.6094	4.8040	0.8457	1.1543
pe-06nopo-isox-07	25	3.2529	-2.4344	0.9901	1.6094	4.8040	0.7172	1.2828
pe-06nopo-isox-08	26	2.9118	-2.3071	0.9889	1.6094	4.8040	0.6535	1.3485
pe-06nopo-isox-09	27	2.6183	-2.3613	0.9907	1.6094	4.8040	0.6806	1.3194
pe-06-poro	28	7.8688	-2.0087	0.9990	1.6094	4.8040	0.5044	1.4956
pe-06-poro-isox-07	29	1.1087	-0.6572	0.3981	1.6094	4.8040	-0.1714	2.1714
pe-06-poro-isox-08	30	1.3103	-1.2759	0.8979	1.6094	4.8040	0.1380	1.8620
pe-06-poro-isox-09	31	-1.2747	-0.5871	0.3716	1.6094	4.8040	-0.2065	2.2065

	filas	ordenada	pendiente	Corr. Coef.	Abscisa inicial	Abscisa final	Exponente de Hurst 1D	Dimensión fractal 1D
pc-04nopo	1	-2.0956	-0.9423	0.9835	4.9972	5.5012	-0.0289	2.0289
pc-04nopo-isox-04	2	-1.1811	-0.9796	0.9767	4.9972	5.5012	-0.0102	2.0102
pc-04nopo-isox-05	3	-2.0171	-0.9331	0.9369	4.9972	5.5012	-0.0335	2.0335
pc-04nopo-isox-06	4	-2.3455	-0.9180	0.9228	4.9972	5.5012	-0.0410	2.0410
pc-04-poro	5	1.2802	-0.9664	0.9865	4.9972	5.5012	-0.0168	2.0168
pc-04-poro-isox-04	6	0.2059	-0.9630	0.9847	4.9972	5.5012	-0.0185	2.0185
pc-04-poro-isox-05	7	-0.2046	-0.9864	0.9825	4.9972	5.5012	-0.0068	2.0068
pc-04-poro-isox-06	8	0.5984	-0.8991	0.9716	4.9972	5.5012	-0.0505	2.0505
pc-06nopo	9	-2.3977	-0.9491	0.9761	4.9972	5.5012	-0.0255	2.0255
pc-06nopo-isox-07	10	-1.1205	-0.9563	0.9826	4.9972	5.5012	-0.0218	2.0218
pc-06nopo-isox-08	11	-1.2064	-0.9686	0.9733	4.9972	5.5012	-0.0157	2.0157
pc-06nopo-isox-09	12	-0.4020	-0.9456	0.9828	4.9972	5.5012	-0.0272	2.0272
pc-06-poro	13	3.1355	-0.9459	0.9862	4.9972	5.5012	-0.0270	2.0270
pc-06-poro-isox-07	14	-0.1544	-0.9770	0.9823	4.9972	5.5012	-0.0115	2.0115
pc-06-poro-isox-08	15	-0.2113	-0.9574	0.9849	4.9972	5.5012	-0.0213	2.0213
pc-06-poro-isox-09	16	4.7596	-0.9388	0.9866	4.9972	5.5012	-0.0306	2.0306
pe-04nopo	17	-3.5402	-0.9326	0.9762	4.9972	5.5012	-0.0337	2.0337
pe-04nopo-isox-01	18	-1.7342	-1.1357	0.9664	4.9972	5.5012	0.0679	1.9321
pe-04nopo-isox-02	19	-2.4310	-1.0155	0.9564	4.9972	5.5012	0.0077	1.9923
pe-04-poro	20	-1.1485	-0.9610	0.9835	4.9972	5.5012	-0.0195	2.0195
pe-04-poro-isox-01	21	-0.2058	-1.3168	0.9661	4.9972	5.5012	0.1584	1.8416
pe-04-poro-isox-02	22	-3.0457	-1.0136	0.9597	4.9972	5.5012	0.0068	1.9932
pe-04-poro-isox-03	23	0.6480	-1.0106	0.9800	4.9972	5.5012	0.0053	1.9947
pe-06nopo	24	-4.5274	-0.9913	0.9895	4.9972	5.5012	-0.0043	2.0043
pe-06nopo-isox-07	25	-3.7206	-0.9464	0.9898	4.9972	5.5012	-0.0268	2.0268
pe-06nopo-isox-08	26	-10.9060	0.5254	0.3717	4.9972	5.5012	-0.7627	2.7627
pe-06nopo-isox-09	27	-4.1345	-0.9150	0.7651	4.9972	5.5012	-0.0425	2.0425
pe-06-poro	28	2.8397	-0.9811	0.9856	4.9972	5.5012	-0.0095	2.0095
pe-06-poro-isox-07	29	20.3580	-4.9148	0.9587	4.9972	5.5012	1.9574	0.0426
pe-06-poro-isox-08	30	68.4678	-13.6091	0.9902	4.9972	5.5012	6.3046	-4.3046
pe-06-poro-isox-09	31	11.7509	-3.4547	0.7352	4.9972	5.5012	1.2274	0.7726

	filas	ordenada	pendiente	Corr. Coef.	Abscisa inicial	Abscisa final	Exponente de Hurst 1D	Dimensión fractal 1D
pc-04nopo	1	4.7609	-2.3593	0.9904	3.2581	4.9126	0.6797	1.3203
pc-04nopo-isox-04	2	4.4740	-2.1408	0.9940	3.2581	4.9126	0.5704	1.4296
pc-04nopo-isox-05	3	4.4384	-2.2545	0.9933	3.2581	4.9126	0.6273	1.3727
pc-04nopo-isox-06	4	4.4716	-2.3162	0.9919	3.2581	4.9126	0.6591	1.3419
pc-04-poro	5	6.2562	-1.9760	0.9986	3.2581	4.9126	0.4880	1.5120
pc-04-poro-isox-04	6	5.7579	-2.0980	0.9951	3.2581	4.9126	0.5495	1.4505
pc-04-poro-isox-05	7	5.7285	-2.2020	0.9944	3.2581	4.9126	0.6010	1.3990
pc-04-poro-isox-06	8	6.2645	-2.0539	0.9938	3.2581	4.9126	0.5269	1.4731
pc-06nopo	9	4.0245	-2.2760	0.9901	3.2581	4.9126	0.6380	1.3620
pc-06nopo-isox-07	10	3.6327	-1.9105	0.9993	3.2581	4.9126	0.4552	1.5448
pc-06nopo-isox-08	11	4.1287	-2.0591	0.9944	3.2581	4.9126	0.5295	1.4705
pc-06nopo-isox-09	12	4.3993	-1.9200	0.9984	3.2581	4.9126	0.4600	1.5400
pc-06-poro	13	7.7049	-1.8690	0.9994	3.2581	4.9126	0.4345	1.5655
pc-06-poro-isox-07	14	7.5688	-2.5733	0.9879	3.2581	4.9126	0.7866	1.2134
pc-06-poro-isox-08	15	5.9238	-2.2159	0.9937	3.2581	4.9126	0.6080	1.3920
pc-06-poro-isox-09	16	9.3977	-1.8762	0.9993	3.2581	4.9126	0.4381	1.5619
pe-04nopo	17	3.6903	-2.4175	0.9953	3.2581	4.9126	0.7088	1.2912
pe-04nopo-isox-01	18	3.6748	-2.2277	0.9973	3.2581	4.9126	0.6139	1.3861
pe-04nopo-isox-02	19	3.3738	-2.1992	0.9944	3.2581	4.9126	0.5996	1.4004
pe-04-poro	20	3.5713	-1.9160	0.9991	3.2581	4.9126	0.4580	1.5420
pe-04-poro-isox-01	21	4.4027	-2.1786	0.9918	3.2581	4.9126	0.5893	1.4107
pe-04-poro-isox-02	22	2.8957	-2.2264	0.9969	3.2581	4.9126	0.6132	1.3868
pe-04-poro-isox-03	23	6.6664	-2.2412	0.9970	3.2581	4.9126	0.6206	1.3794
pe-06nopo	24	2.0773	-2.3433	0.9913	3.2581	4.9126	0.6716	1.3284
pe-06nopo-isox-07	25	1.2538	-1.9641	0.9952	3.2581	4.9126	0.4820	1.5180
pe-06nopo-isox-08	26	1.0778	-1.8752	0.9953	3.2581	4.9126	0.4376	1.5624
pe-06nopo-isox-09	27	0.4664	-1.8551	0.9793	3.2581	4.9126	0.4276	1.5724
pe-06-poro	28	7.5371	-1.9292	0.9991	3.2581	4.9126	0.4646	1.5354
pe-06-poro-isox-07	29	4.0437	-1.3558	0.4655	3.2581	4.9126	0.1779	1.8221
pe-06-poro-isox-08	30	-4.0224	0.0041	0.0035	3.2581	4.9126	-0.5020	2.5020
pe-06-poro-isox-09	31	-10.2469	1.5206	0.6840	3.2581	4.9126	-1.2603	3.2603

	filas	ordenada	pendiente	Corr. Coef.	Abscisa inicial	Abscisa final	Exponente de Hurst 1D	Dimensión fractal 1D
pc-04noporo	1	4.7809	-2.3593	0.9904	3.2581	4.9126	0.6797	1.3203
pc-04-noporo-isox-04	2	4.4740	-2.1408	0.9940	3.2581	4.9126	0.5704	1.4296
pc-04-noporo-isox-05	3	4.4384	-2.2545	0.9933	3.2581	4.9126	0.6273	1.3727
pc-04-noporo-isox-06	4	4.4716	-2.3162	0.9919	3.2581	4.9126	0.6581	1.3419
pc-04-poro	5	6.2562	-1.9760	0.9986	3.2581	4.9126	0.4880	1.5120
pc-04-poro-isox-04	6	5.7579	-2.0990	0.9951	3.2581	4.9126	0.5495	1.4505
pc-04-poro-isox-05	7	5.7285	-2.2020	0.9944	3.2581	4.9126	0.6010	1.3990
pc-04-poro-isox-06	8	6.2645	-2.0539	0.9938	3.2581	4.9126	0.5269	1.4731
pc-06noporo	9	4.0245	-2.2760	0.9901	3.2581	4.9126	0.6380	1.3620
pc-06-noporo-isox-07	10	3.8327	-1.9105	0.9993	3.2581	4.9126	0.4552	1.5448
pc-06-noporo-isox-08	11	4.1287	-2.0591	0.9944	3.2581	4.9126	0.5295	1.4705
pc-06-noporo-isox-09	12	4.3993	-1.9200	0.9984	3.2581	4.9126	0.4600	1.5400
pc-06-poro	13	7.7049	-1.8690	0.9994	3.2581	4.9126	0.4345	1.5655
pc-06-poro-isox-07	14	7.5688	-2.5733	0.9879	3.2581	4.9126	0.7866	1.2134
pc-06-poro-isox-08	15	5.9238	-2.2159	0.9937	3.2581	4.9126	0.6090	1.3920
pc-06-poro-isox-09	16	9.3977	-1.8762	0.9993	3.2581	4.9126	0.4381	1.5619
pe-04-noporo	17	3.6903	-2.4175	0.9953	3.2581	4.9126	0.7088	1.2912
pe-04-noporo-isox-01	18	3.6748	-2.2277	0.9973	3.2581	4.9126	0.6139	1.3861
pe-04-noporo-isox-02	19	3.3738	-2.1992	0.9944	3.2581	4.9126	0.5996	1.4004
pe-04-poro	20	3.5713	-1.9160	0.9991	3.2581	4.9126	0.4580	1.5420
pe-04-poro-isox-01	21	4.4027	-2.1786	0.9818	3.2581	4.9126	0.5893	1.4107
pe-04-poro-isox-02	22	2.8957	-2.2264	0.9969	3.2581	4.9126	0.6132	1.3868
pe-04-poro-isox-03	23	6.6664	-2.2412	0.9970	3.2581	4.9126	0.6206	1.3794
pe-06noporo	24	2.0773	-2.3433	0.9913	3.2581	4.9126	0.6716	1.3284
pe-06-noporo-isox-07	25	1.2538	-1.9641	0.9952	3.2581	4.9126	0.4820	1.5180
pe-06-noporo-isox-08	26	1.0778	-1.8752	0.9953	3.2581	4.9126	0.4376	1.5624
pe-06-noporo-isox-09	27	0.4864	-1.8551	0.9793	3.2581	4.9126	0.4276	1.5724
pe-06-poro	28	7.5371	-1.9292	0.9991	3.2581	4.9126	0.4646	1.5354
pe-06-poro-isox-07	29	4.0437	-1.3558	0.4655	3.2581	4.9126	0.1779	1.8221
pe-06-poro-isox-08	30	-4.0224	0.0041	0.0035	3.2581	4.9126	-0.5020	2.5020
pe-06-poro-isox-09	31	-10.2469	1.5206	0.6840	3.2581	4.9126	-1.2603	3.2603

	filas	ordenada	pendiente	Corr. Coef.	Abscisa inicial	Abscisa final	Exponente de Hurst 1D	Dimensión fractal 1D
pc-04noporo	1	3.3418	-1.7804	0.9820	0	2.4849	0.3902	1.6098
pc-04-noporo-isox-04	2	4.8387	-1.9074	0.9794	0	2.4849	0.4537	1.5463
pc-04-noporo-isox-05	3	5.2898	-2.2170	0.9880	0	2.4849	0.6085	1.3915
pc-04-noporo-isox-06	4	4.6797	-1.9111	0.9727	0	2.4849	0.4556	1.5444
pc-04-poro	5	9.0388	-3.0220	0.9852	0	2.4849	1.0110	0.9890
pc-04-poro-isox-04	6	9.3000	-3.1773	0.9793	0	2.4849	1.0886	0.9114
pc-04-poro-isox-05	7	10.1299	-3.6449	0.9782	0	2.4849	1.3225	0.6775
pc-04-poro-isox-06	8	10.1365	-3.0491	0.9805	0	2.4849	1.0246	0.9754
pc-06noporo	9	4.2614	-2.1470	0.9769	0	2.4849	0.5735	1.4265
pc-06-noporo-isox-07	10	4.3540	-1.7937	0.9525	0	2.4849	0.3969	1.6031
pc-06-noporo-isox-08	11	5.3414	-2.2272	0.9772	0	2.4849	0.6136	1.3864
pc-06-noporo-isox-09	12	5.2983	-2.0269	0.9848	0	2.4849	0.5135	1.4865
pc-06-poro	13	10.0478	-2.8362	0.9948	0	2.4849	0.9181	1.0819
pc-06-poro-isox-07	14	11.3715	-3.6807	0.9976	0	2.4849	1.3403	0.6597
pc-06-poro-isox-08	15	10.7073	-3.7971	0.9963	0	2.4849	1.3985	0.6015
pc-06-poro-isox-09	16	11.4449	-2.6086	0.9681	0	2.4849	0.8043	1.1957
pe-04-noporo	17	3.2227	-1.6865	0.8854	0	2.4849	0.3432	1.6568
pe-04-noporo-isox-01	18	3.9772	-1.7845	0.9014	0	2.4849	0.3922	1.6078
pe-04-noporo-isox-02	19	3.4408	-1.6118	0.8532	0	2.4849	0.3059	1.6941
pe-04-poro	20	6.8196	-3.1452	0.9935	0	2.4849	1.0726	0.9274
pe-04-poro-isox-01	21	5.6873	-2.5422	0.9805	0	2.4849	0.7711	1.2289
pe-04-poro-isox-02	22	3.8901	-2.4321	0.9918	0	2.4849	0.7160	1.2840
pe-04-poro-isox-03	23	10.5648	-3.5359	0.9914	0	2.4849	1.2680	0.7320
pe-06noporo	24	1.6409	-1.6649	0.9192	0	2.4849	0.3324	1.6676
pe-06-noporo-isox-07	25	3.1313	-2.0770	0.9196	0	2.4849	0.5385	1.4615
pe-06-noporo-isox-08	26	2.7635	-1.9672	0.8902	0	2.4849	0.4836	1.5164
pe-06-noporo-isox-09	27	2.6192	-2.1439	0.9319	0	2.4849	0.5719	1.4281
pe-06-poro	28	10.0158	-2.9864	0.9930	0	2.4849	0.9932	1.0068
pe-06-poro-isox-07	29	3.5315	-1.7110	0.9760	0	2.4849	0.3555	1.6445
pe-06-poro-isox-08	30	3.2248	-1.8261	0.9552	0	2.4849	0.4130	1.5870
pe-06-poro-isox-09	31	5.4991	-2.9533	0.9952	0	2.4849	0.9766	1.0234