



**Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul**

**FACULDADE DE ENGENHARIA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**EFEITOS DA RADIAÇÃO IÔNICA EM POLÍMEROS SOB  
CONFINAMENTO ESPACIAL EM UMA DIMENSÃO**

**RAQUEL SILVA THOMAZ**

LICENCIADA EM FÍSICA

BACHAREL EM FÍSICA MÉDICA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: RICARDO MEURER PAPALÉO

**TESE PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM ENGENHARIA E  
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**

**Março, 2015**



**Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul**  
FACULDADE DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

## **EFEITOS DA RADIAÇÃO IÔNICA EM POLÍMEROS SOB CONFINAMENTO ESPACIAL EM UMA DIMENSÃO**

**CANDIDATA: RAQUEL SILVA THOMAZ**

Esta Tese de Doutorado foi julgada para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

  
\_\_\_\_\_  
**DR. RICARDO MEURER PAPALÉO - ORIENTADOR**

### **BANCA EXAMINADORA**

  
\_\_\_\_\_  
**DR. FERNANDO LÁZARO FREIRE JUNIOR - DO DEPARTAMENTO DE FÍSICA - PUCRJ**

  
\_\_\_\_\_  
**DR. GERARDO GARCÍA BERMÚDEZ - CNEA**

  
\_\_\_\_\_  
**DRA. NARA REGINA DE SOUZA BASSO - DO PGETEMA/FENG - PUCRS**

**PUCRS**

**Campus Central**

Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 30 - Sala 103 - CEP: 90619-900

Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625

E-mail: [engenharia.pg.materiais@pucrs.br](mailto:engenharia.pg.materiais@pucrs.br)

[www.pucrs.br/feng](http://www.pucrs.br/feng)

Sem o esforço da busca,  
Torna-se impossível a  
Alegria da conquista.

## SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>4</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>6</b>
<b>LISTA DE QUADROS</b> .....	<b>13</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>14</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>15</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS</b> .....	<b>16</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>17</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>18</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>22</b>
2.1. Objetivos Específicos.....	22
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>23</b>
3.1. Filmes finos de polímeros.....	23
3.2. Interação de íons com a matéria .....	24
3.2.1. Resposta de materiais poliméricos à irradiação com íons de alta energia	26
3.2.2. Efeitos da irradiação iônica em materiais nanoestruturados.....	31
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>35</b>
4.1. Preparação das Amostras.....	35
4.2. Irradiação das amostras.....	36
4.3. Caracterização das amostras .....	40
<b>5. MODIFICAÇÕES NA SUPERFÍCIE INDUZIDAS POR ÍONS INDIVIDUAIS</b> .....	<b>43</b>
5.1. Seleção das amostras .....	43
5.2. Uniformidade e rugosidade dos filmes virgens .....	44
5.3. Modificações induzidas pela irradiação normal à superfície.....	47
5.3.1. Modelo da soma de impulsos .....	52
5.3.1.1. Análise da influência dos parâmetros de entrada do modelo.....	59
5.4. Modificações induzidas pela irradiação com ângulo de 79° .....	63
5.5. Curva universal .....	68
5.6. Influência do substrato na dissipação de energia .....	69
<b>6. MODIFICAÇÕES QUÍMICAS INDUZIDAS PELA IRRADIAÇÃO</b> .....	<b>73</b>
6.1. Análises preliminares .....	73

6.1.1. Alterações na morfologia da superfície dos filmes irradiados com íons de Bi de 2,2 GeV .....	73
6.1.2. Alterações na morfologia da superfície dos filmes irradiados com íons de H <sup>+</sup> de 2 MeV .....	77
6.1.3. Redução de espessura dos filmes irradiados com íons de Bi de 2,2 GeV.	80
6.1.4. Redução de espessura dos filmes irradiados com íons de H <sup>+</sup> de 2 MeV...	83
<b>6.2. Espectroscopia de XPS .....</b>	<b>85</b>
6.2.1. Assinalamento dos picos do espectro de XPS do PMMA.....	85
6.2.2. Profundidade de amostragem.....	87
6.2.3. Análises do perfil em profundidade do sinal de XPS dos filmes virgens....	89
6.2.4. Uniformidade da cobertura do filme polimérico.....	91
6.2.5. Carbono adventício.....	92
6.2.6. Efeito da irradiação no sinal de contaminação.....	93
6.2.7. Efeito da irradiação no $\lambda$ .....	95
6.2.8. Efeito da irradiação com íons de Bi de 2,2 GeV .....	97
6.2.9. Efeito da irradiação com prótons de 2 MeV .....	107
6.2.10. Considerações gerais .....	113
<b>6.3. Espectroscopia de FTIR .....</b>	<b>116</b>
<b>6.4. Espectroscopia de UV-Vis.....</b>	<b>118</b>
<b>7. CONCLUSÕES.....</b>	<b>119</b>
<b>8. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>121</b>
<b>9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>122</b>
<b>APÊNDICE I .....</b>	<b>139</b>
<b>APÊNDICE II .....</b>	<b>145</b>
<b>APÊNDICE II .....</b>	<b>148</b>

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1 Imagens de AFM de nanoestruturas criadas na superfície de diferentes materiais devido à irradiação. (a) SrTiO<sub>3</sub> irradiado com íons de Xe de 92 MeV, com ângulo de 1° e 2° com a superfície<sup>40</sup>; (b) Cristais de LiF irradiados com íons de Xe de 1,5 GeV normais à superfície<sup>41</sup>; PMMA bombardeado com íons de Pb de 1 GeV, irradiação normal à superfície.....26
- Figura 3.2 Imagem de AFM de crateras induzidas por bombardeamento de filme de PMMA com íons de Bi de energia 11,1 MeV/u para 0°, 45° e 79°. <sup>47</sup>.....27
- Figura 3.3. Fórmula estrutural do poli(metacrilato de metila) (PMMA). .....28
- Figura 3.4 Imagens de AFM de filmes de PMMA com duas espessuras, bombardeados com incidência normal à superfície com íons de Au<sup>q<sub>ini</sub>+</sup> de 3 MeV/u de diferentes estados de carga. Imagens de a-e referem-se a filmes de 10 nm e de f-j a filmes de 105 nm de espessura<sup>14</sup>. .....34
- Figura 4.1 Esquema das dimensões medidas dos defeitos induzidos pela irradiação com incidência normal à superfície. (a) Imagem de topografia de AFM de uma trilha de superfície; (b) perfil do diâmetro da cratera (*DCRATERA*); (c) perfil da profundidade da cratera *ZCRATERA*; (d) perfil da largura da protuberância (*LPROTUBERÂNCIA*). .....41
- Figura 4.2 Esquema das dimensões medidas dos defeitos induzidos pela irradiação com incidência de 79° em relação à superfície. (a) Imagem de topografia de AFM de uma trilha de superfície; Imagens do perfil (b) da altura do hillock (*HHILLOCK*); (c) do comprimento da cratera (*CCRATERA*); (d) da profundidade da cratera (*ZCRATERA*); (e) da largura da cratera (*LCRATERA*) e; (f) da largura da protuberância (*LPROTUBERÂNCIA*). ....41
- Figura 5.1 Gráfico da espessura do filme de PMMA em função da concentração do material depositado no substrato medida por AFM e por elipsometria... 43
- Figura 5.2 Imagens de AFM para o cálculo da rugosidade de substratos de (a) Si – R<sub>RMS</sub> ~0,13 nm; (b) SiO<sub>2</sub> – R<sub>RMS</sub> ~0,15 nm; (c) Cr – R<sub>RMS</sub> ~2,59 nm. A escala de altura de (a),(b) é de 8 nm e (c) é 20 nm. ....44
- Figura 5.3 Imagens de AFM de filmes de PMMA depositados em substratos de cromo com espessuras de aproximadamente: (a) 2,1 nm; (b) 7 nm; (c) 15 nm; (d) 30 nm; (e) 40 nm; (f) 100 nm. Imagens de 500 nm. ....45
- Figura 5.4 Gráfico da rugosidade dos filmes de PMMA em função da espessura para diferentes substratos. ....45

- Figura 5.5 Imagens topográficas de AFM de filmes ultra finos de PMMA com espessura de (a,d) 1 nm; (b,e) 2 nm e (c,f) 2,8 nm. Filmes (a-c) não irradiados e (d-f) irradiados com íons de  $Au^{eq}$  de 2,2 GeV com ângulo normal à superfície.....46
- Figura 5.6 (a) Imagem de AFM de um filme de PMMA com espessura de 56 nm; (b) Perfil da superfície ao longo da linha AA', onde a distância vertical entre A e B indica profundidade do buraco<sup>133</sup>.....47
- Figura 5.7 Imagens topográficas de AFM de filmes finos de PMMA com diferentes espessuras irradiados com (a) íons de  $Au^{45+}$  de 600 MeV e (b-f) íons de  $Pb^{eq+}$  de 1 GeV, com ângulo normal à superfície.....48
- Figura 5.8 (a) Diâmetro, (b) profundidade e (c) volume médios das crateras formadas por irradiações com 1 GeV Pb com incidência normal à superfície em função da espessura do filme.....50
- Figura 5.9 Gráfico do volume médio das bordas de crateras formadas por irradiações com  $Pb^{eq}$  e  $Au^{eq}$  em função da espessura dos filmes. ....51
- Figura 5.10 Esquema da trilha de impulsos esféricos ao longo do caminho do íon..52
- Figura 5.11 Mapas do momentum  $p_z$  no plano  $\rho$ - $z$  originados do modelo do pulso de pressão para filmes (a) de 100 nm e (b) 10 nm de espessura. Os códigos de cor em indicam o momentum em unidades do modelo e as linhas indicam os pontos de mesmo momentum. Um esquema das coordenadas do sistema é mostrado à direita dos mapas, onde a origem é ponto de penetração do íon na superfície. ....56
- Figura 5.12 Perfis das crateras para diferentes espessuras obtidos (a) de imagens de AFM e (b) para diferentes espessuras pelo modelo analítico do pulso de pressão. ....57
- Figura 5.13 Gráfico do diâmetro da cratera de um filme de  $h=100$  nm em função da difusividade, para diferentes tempos de integração,  $te$ . Em (a,c) cálculo par  $\tau = 30 ps$  a e em (b,d)  $\tau \rightarrow \infty$ . ....60
- Figura 5.14 Gráfico do diâmetro da cratera em função da difusividade, para diferentes espessuras,  $h$ . Em (a,c) cálculo para  $\tau = 30 ps$  e em (b,d) para  $\tau \rightarrow \infty$ . A linha tracejada em (a,c) indica o valor de  $k$  utilizado para a comparação com os dados experimentais na Figura 5.8.....61
- Figura 5.15 Gráfico do (a) diâmetro e (b) volume da cratera em função do tempo de dissipação,  $\tau$ , para diferentes espessuras,  $h$ .....62
- Figura 5.16 Diâmetro da cratera em função da espessura da amostra, calculado pelo modelo do pulso de pressão para diferentes combinações de  $k$  e  $\tau$ .....62

- Figura 5.17 Gráfico do (a) diâmetro e (b) volume da cratera em função da momentum crítico,  $pcC$ , para diferentes espessuras,  $h$ . ..... 63
- Figura 5.18 Imagens topográficas de AFM de filmes finos de PMMA depositado sobre substrato de silício irradiados com íons de  $Au^{eq+}$  de 2,2 GeV com ângulo de  $79^\circ$  em relação à superfície. (a) 60 nm; (b) 26 nm; (c) 20 nm; (d) 15 nm; (e) 10 nm; (f) 5 nm; (g) 3 nm e; (h) 1,4 nm. .... 64
- Figura 5.19 Média da (a) Largura, do (b) comprimento e da (c) profundidade das crateras formadas por irradiações com íons de Au de 2,2 GeV com ângulo de  $79^\circ$  em relação à superfície em função da espessura do filme. .... 65
- Figura 5.20 Médias da (a) altura e (b) comprimento dos *hillocks* formados por irradiações com 2,2 GeV Au com ângulo de  $79^\circ$  em relação à superfície em função da espessura do filme. .... 66
- Figura 5.21 Imagens de AFM de filmes finos de PMMA de espessuras distintas, bombardeados com íons de  $Au^{7+}$  de 20 MeV com ângulo de  $79^\circ$  com relação à superfície da amostra. (a) 2 nm; (b) 4 nm; (c) 6,5 nm; (d) 8 nm; (e) 16 nm; (f) 20 nm; (g) 43 nm e; (h) 64 nm. A escala de altura da imagem (a) é de -2,5 a 2,5 nm e de (b-h) é de -4 a 4 nm. .... 66
- Figura 5.22 Médias das dimensões das trilhas de superfície induzidas em filmes de PMMA por íons de  $Au^{7+}$  de 20 MeV com ângulo de  $79^\circ$  com relação à superfície da amostra. Valores da (a) largura das crateras; (b) comprimento das crateras; (c) altura dos *hillocks* e; (d) comprimento dos *hillocks*. .... 67
- Figura 5.23 Média das dimensões das crateras formadas por irradiações com 1 GeV Pb (normal à superfície), 600 MeV Au (normal à superfície), 2,2 GeV Au (ângulo de  $79^\circ$ ) e 20 MeV Au (ângulo de  $79^\circ$ ) em função da espessura do filme. Largura da cratera (a) e protuberância (b). .... 69
- Figura 5.24 Imagens topográficas de AFM de filmes de PMMA grossos (*bulk*) depositados em substrato de (a) Cr, (b)  $SiO_2$  e (c) Si, irradiados com ângulo rasante de  $79^\circ$  com íons de ouro de 2,2 GeV. .... 69
- Figura 5.25 Imagens topográficas de AFM de filmes finos de PMMA depositado sobre substrato de dióxido de silício irradiados com íons de  $Au^{eq+}$  de 2,2 GeV com ângulo de  $79^\circ$  em relação à superfície. (a) 100 nm; (b) 43 nm; (c) 20 nm; (d) 39 nm; (e) 9,5 nm; (f) 5,3 nm; (g) 4 nm e; (h) 1 nm. .... 70
- Figura 5.26 Imagens topográficas de AFM de filmes finos de PMMA com diferentes espessuras depositados em substrato de cromo. Os filmes foram irradiados com íons de  $Au^{eq}$  de 2,2 GeV com ângulo de  $79^\circ$  em relação à superfície. (a) 100 nm; (b) 30 nm; (c) 16 nm; (d) 9 nm e; (e) 7 nm. .... 71



- Figura 5.27 Média das dimensões das crateras formadas por irradiações com 2,2 GeV Au com ângulo de 79° em relação à superfície em função da espessura do filme. (a) Largura e (b) comprimento das crateras; (c) altura, (d) comprimento e (e) volume dos *hillocks*. ..... 72
- Figura 6.1 Imagens da superfície de filmes de PMMA depositados em silício, com  $h_0$  de 100 nm (a-f) e 20 nm (g-l). Amostras (a) e (g) são imagens de filmes não irradiados. As demais imagens referem-se a amostras irradiadas com íons de 2,2 GeV Bi<sup>eq</sup> com fluências de (b,h)  $5 \times 10^{10}$  íons/cm<sup>2</sup>, (c,i)  $1 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup>, (d,j)  $3 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup>, (e,k)  $5 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> e (f,l)  $7 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup>. A escala de altura das imagens (d) e (j) é de 50 nm. As linhas em vermelho no centro das imagens de AFM indicam as posições nas quais os perfis dispostos ao lado de cada imagem foram traçados. A escala de comprimento de todos os perfis é apresentada no canto inferior direito da imagem, com exceção da escala em z do perfil relativo a imagem (d) que é igual a 24 nm. .... 75
- Figura 6.2 Rugosidade quadrática média de filmes de PMMA com diferentes espessuras em função da fluência para irradiações com 2,2 GeV Bi<sup>eq</sup>. 76
- Figura 6.3 Sequência de imagens de AFM de filmes finos de PMMA. Amostras com espessura inicial de 100 nm (b-e) e 13 nm (g-j) irradiadas com 2 MeV H<sup>+</sup> utilizando diferentes fluências. Imagens (a) e (f) são amostras controle de 100 e 13 nm, respectivamente. .... 77
- Figura 6.4 Rugosidade quadrática de filmes de PMMA com diferentes espessuras em função da fluência para irradiações com H<sup>+</sup> de 2 MeV em (a) temperatura ambiente e a (b) 100° C<sup>60</sup>. .... 78
- Figura 6.5 Espessura de filmes de PMMA bombardeados com 2,2 GeV Bi<sup>eq</sup> em função da fluência de irradiação para filmes com diferentes espessuras iniciais. (a) Valores absolutos de  $h$ ; (b) Valores relativos de  $h(\phi)/h_0$ . Medidas realizadas por AFM. .... 81
- Figura 6.6 Espessura normalizada de filmes de PMMA bombardeados com 2,2 GeV Bi<sup>eq</sup> em função da fluência de irradiação para filmes com diferentes  $h_0$ . Medidas realizadas por elepsometria. .... 81
- Figura 6.7 Espessura de filmes bombardeados com 2 MeV H<sup>+</sup> medidas por AFM em função da fluência de irradiação. .... 84
- Figura 6.8 (a) Espectro do C1s de XPS de um filme de PMMA de  $h \sim 100$  nm depositado sobre silício. As linhas de ajuste das 4 componentes do PMMA são mostradas: C1 (linha vermelha), C2 (linha azul), C3 (linha verde) e C4 (linha magenta); (b) Estrutura química da unidade de repetição do PMMA. .... 85
- Figura 6.9 (a) Espectro O1s de XPS de um filme de PMMA de  $h \sim 100$  nm depositado sobre silício e as linha de ajuste das duas componentes do espectro: O1

- (linha vermelha) e  $O_2$  (linha azul); (b) Estrutura química da unidade de repetição do PMMA..... 86
- Figura 6.10 Espectros  $O_1s$  de XPS de um filme nativo de dióxido de silício (linha preta) e de filmes de PMMA com espessuras de 5 nm (linha vermelha) e 190 nm (linha azul)..... 87
- Figura 6.11 Intensidade da área do espectro  $C_1s$  de XPS de filmes de PMMA em função da espessura do polímero. A linha sólida é dado pela expressão (6.1)..... 88
- Figura 6.12 Intensidade da área do espectro do silício 2p ( $Si_2p$ ) de XPS de filmes de PMMA em função da espessura do polímero. A linha sólida é dado pela expressão (6.2). ..... 89
- Figura 6.13 Perfil de profundidade de XPS de um filme de PMMA de espessura inicial  $h_0=100$  nm. .... 90
- Figura 6.14 Perfil de profundidade de XPS de um filme de PMMA de espessura inicial de 100 nm. Razão das intensidades  $C_3/C_1 + C_2$  e  $C_4/C_1 + C_2$  do espectro  $C_1s$ . .... 90
- Figura 6.15 Espectros de XPS (a)  $C_1s$  e (b)  $Si_2p$  de um filme de PMMA de 190 nm com cobertura inhomogênea coletados em duas posições diferentes. .... 91
- Figura 6.16 Espectro  $C_1s$  de XPS de uma camada de carbono adventício sobre substrato de silício (linha preta). O sinal foi deconvoluído em três componentes,  $C_1$  (carbonos hidrogenados – linha vermelha),  $C_3$  ( $C - O$  – linha azul) e  $C_4$  ( $C = O$  – linha verde). ..... 93
- Figura 6.17 Espectro  $C_1s$  de XPS de amostras controle de PMMA com espessuras entre 3-190 nm e espectro da camada de carbono adventício sobre substrato de silício..... 93
- Figura 6.18 (a) Espectros  $C_1s$  de XPS da camada de carbono adventício de amostras de silício irradiadas com 2,2 GeV Bi com diferentes fluências; (b) Área dos espectros  $C_1s$  de (a) em função da fluência de irradiação. .... 94
- Figura 6.19 Intensidade da área do espectro do silício 2p ( $Si_2p$ ) de XPS de amostras de PMMA irradiadas com 2,2 GeV  $Bi^{eq}$  com diferentes fluências em função da espessura do filme. .... 96
- Figura 6.20 Livre caminho médio ( $\lambda$ ) dos elétrons em PMMA em função da fluência de irradiação com íons de Bi de 2,2 GeV..... 96
- Figura 6.21 Espectros do  $C_1s$  de amostras de PMMA irradiadas com 2,2 GeV Bi. Filmes de PMMA com espessuras iniciais de (a) 100 nm; (b) 20 nm; (c)

13 nm e; (d) 5 nm. O espectro do carbono adventício crescido sobre substrato de silício irradiado com  $7 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> é mostrado na linha magenta. .... 98

Figura 6.22 Área do espectro de XPS do C1s de filmes de PMMA com diferentes espessuras iniciais irradiados com 2,2 GeV Bi<sup>eq</sup> em função da fluência. (a) Área total do espectro C1s; (b) soma das áreas das componentes C1 e C2; (c) área da componente C3; (d) área da componente C4. .... 99

Figura 6.23 Espectros normalizados C1s de XPS de filmes de PMMA de amostras controle e amostras irradiadas com 2,2 GeV Bi<sup>eq</sup> de espessura inicial igual a (a) 100 nm, (b) 50 nm, (c) 30 nm, (d) 20 nm, (e) 13 nm e (f) 5 nm. As fluências estão indicadas em (a) em íons/cm<sup>2</sup>. O espectro C1s da camada de contaminação do substrato de silício irradiado com  $7 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> foi adicionado para comparação com os espectros de PMMA. .... 101

Figura 6.24 Espectros normalizados C1s de XPS de filmes de PMMA de (a) amostras controle e de amostras irradiadas com 2,2 GeV Bi<sup>eq</sup> com fluência de (b)  $5 \times 10^{10}$  íons/cm<sup>2</sup>, (c)  $3 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> e (d)  $7 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup>. Os espectros são referentes a filmes de PMMA de  $h_0$  de 100 nm, 50 nm, 20 nm, 13 nm e da camada de contaminação do substrato de silício. .... 103

Figura 6.25 Razão das intensidades (a)  $C3/C1 + C2$  e (b)  $C4/C1 + C2$  dos filmes de PMMA com  $h_0=13-190$  nm irradiados com 2,2 GeV Bi<sup>eq</sup> em função da fluência de irradiação. As linhas sólidas são ajustes da equação (6.3). .... 104

Figura 6.26 Seções de choque de quebra da ligação (a)  $O - CH_3$  e (b)  $C = O$  em função da espessura. .... 106

Figura 6.27 Espectros normalizados de XPS do C1s de amostras de PMMA irradiadas com 2 MeV H<sup>+</sup> de espessura inicial igual a (a) 4,5 nm, (b) 20 nm e (c) 100 nm. As fluências estão indicadas em (c) em íons/cm<sup>2</sup>. O espectro C1s da camada de contaminação do substrato de silício irradiado com  $2,8 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup> foi adicionado para comparação com os espectros de PMMA. .... 109

Figura 6.28 Espectros normalizados C1s de XPS de filmes de PMMA de (a) amostras controle e de amostras irradiadas com 2 MeV H<sup>+</sup> com fluência de (b)  $6 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup> e (c)  $2,8 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>. Os espectros são referentes a filmes de PMMA com diferentes  $h_0$  de 4,5-100 nm e à camada de contaminação do substrato de silício. .... 111

Figura 6.29 Razão das intensidades (a)  $C3/C1 + C2$  e (b)  $C4/C1 + C2$  dos filmes de PMMA com  $h_0=4,5-100$  nm irradiados com 2 MeV H<sup>+</sup> em função da fluência de irradiação. As linhas sólidas são ajustes da equação (6.3). .... 112

- Figura 6.30 Seções de choque ( $\sigma$ ) de quebra de ligações em função da espessura ( $h$ ).  
..... 113
- Figura 6.31 Estimativa por simulações de Monte Carlo da fração do  $dE/dx$  entregue em uma camada de polímero em função da espessura da camada.... 114
- Figura 6.32 Espectros C1s de XPS de filmes de PMMA com espessura inicial de ~100 nm. Linha preta: filme não irradiado; Linha vermelha: filme irradiado com íons de 2,2 GeV Bi com fluência de  $7 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup>; Linha roxa: filme irradiado com 2 MeV H com fluência de  $6 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>, ..... 115
- Figura 6.33 Espectro de FTIR da região entre 1000-4000 cm<sup>-1</sup> para filmes de PMMA com diferentes espessuras..... 117
- Figura 6.34 Área do pico de absorção da carbonila de filmes de PMMA irradiados com íons de Bi de 2,2 GeV em função da fluência, em (a) área absoluta do pico e em (b) área normalizada pela espessura do filme após a irradiação.117

## LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1 Características dos filmes de PMMA produzidos para os experimentos realizados e parâmetros de irradiação. ....	38
---	----

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 3.1 Valores de energia, velocidade, poder de freamento eletrônico ( $dE/dx_e$ ) e nuclear ( $dE/dx_n$ ), de feixes de íons utilizados para investigação da seção de choque de danos químicos ( $\sigma$ ) em filmes de PMMA. .... 30
- Tabela 4.1 Valores do poder de freamento eletrônico  $dE/dx_e$  e nuclear  $dE/dx_n$  estimados pelo código computacional do SRIM<sup>132</sup>. .... 37
- Tabela 5.1 Parâmetros de entrada utilizados para o cálculo do pulso de pressão.... 55
- Tabela 6.1 Seções de choque da redução de espessura de filmes de PMMA bombardeados com íons de Bi<sup>eq</sup> e H<sup>+</sup>. .... 83

## LISTA DE SÍMBOLOS

$k$	Difusividade
$h$	Espessura
$h_c$	Espessura crítica
$\phi$	Fluência
$\lambda$	Livre caminho médio do elétron
$dE/dx$	Poder de freamento
$(dE/dx)_{efetivo}$	Poder de freamento efetivo
$(dE/dx)_e$	Poder de freamento eletrônico
$(dE/dx)_n$	Poder de freamento nuclear
$R_g$	Raio de giração
$\sigma$	Seção de choque
$1/\tau$	Taxa de dissipação de energia
$T_g$	Temperatura de transição vítrea

## LISTA DE ABREVIATURAS

MWD	Distribuição de peso molecular
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons por raios x
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
UV-Vis	Espectroscopia no ultravioleta visível
SHI	Íons pesados de alta energia
AFM	Microscopia de força atômica
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
R <sub>RMS</sub>	Rugosidade média quadrática



## RESUMO

THOMAZ, Raquel Silva. **Efeitos da radiação iônica em polímeros sob confinamento espacial em uma dimensão**. Porto Alegre. 2015, Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Neste trabalho foram investigados sistematicamente os efeitos de confinamento espacial nas modificações topológicas (transporte de massa e ejeção de partículas) e químicas induzidas por íons pesados de alta energia (de dezenas a milhares de MeV) em filmes finos de poli(metacrilato de metila) ( $1 < h < 360$  nm). As dimensões dos efeitos de superfície induzidos pela irradiação foram caracterizadas por microscopia de força atômica e os resultados mostram claramente o enfraquecimento dos efeitos induzidos pela irradiação quando o comprimento da trilha é reduzido a poucos nanômetros. Desvios do comportamento observado para filmes *bulk* começam em uma espessura crítica  $h_c$  tão grande quanto  $\sim 40$  nm para o volume da protuberância, devido à redução dos efeitos de ação cooperativa de material excitado ao longo da trilha. Entretanto,  $h_c$  é bem menor para efeitos relacionados a eventos próximos à superfície, como o tamanho cratera ( $h_c \sim 10$  nm). Cálculos analíticos pelo modelo do pulso de pressão foram utilizados para investigar aspectos teóricos da transferência de energia íon-material no transporte e dissipação da energia depositada. Os resultados obtidos a partir desses cálculos corroboram com observações experimentais. As modificações químicas foram investigadas através das seções de choque de quebra de ligações, extraídas por espectroscopia de fotoelétrons por raios x. As seções de choque de danos para as ligações carbono-oxigênio, obtidas para irradiações com íons de Bi de 2,2 GeV, são levemente reduzidas para filmes mais finos, enquanto as seções de choque para filmes irradiados com prótons de 2 MeV não mostram diferenças significativas até a espessura mais fina acessível por análise de XPS ( $h \sim 5$  nm). A partir desse conjunto de dados verificou-se o enfraquecimento dos efeitos induzidos pela irradiação em filmes poliméricos sob confinamento espacial em camadas com  $h$  abaixo de um valor crítico  $h_c$ , sendo  $h_c$  dependente do efeito sondado. Não foram observadas diferenças significativas do efeito da espessura para diferentes substratos.

Palavras-Chaves: íons energéticos pesados, confinamento espacial, nanoestruturas orgânicas

## ABSTRACT

THOMAZ, Raquel Silva. **Ion irradiation-induced effects in polymers under spatial confinement in one dimension.** Porto Alegre. 2015, PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

In this study the spatial confinement effects on the topological (mass transport and particle ejection) and chemical modifications of poly(methyl methacrylate) thin films ( $1 < h < 360$  nm) irradiated by swift heavy ions were systematically investigated. The surface track dimensions were characterized by atomic force microscopy and the results show that the surface effects are weakened when the length of the ion track is spatially confined down to few nanometers. The deviation from bulk-like behavior starts at a critical thickness  $h_c$  as large as  $\sim 40$  nm to the ridge volume, due to effects associated to cooperative action of excited material along the track. However,  $h_c$  is much smaller for effects related to events close to the surface, such as the crater size ( $h_c \sim 10$  nm). Analytical calculations based on the pressure pulse model were carried out to investigate theoretical aspects of the ion-matter energy transfer in the transport and dissipation of the deposited energy. The results obtained from these calculations match the experimental observations. Chemical modifications were investigated by quantifying bond breaking rates, extracted by x-ray photoelectron spectroscopy. Cross sections for carbon-oxygen bonds for films under Bi irradiation are slightly smaller for thinner films, whilst for proton irradiation the values do not show substantial difference down to the smallest thickness viable for analysis ( $h \sim 5$  nm). From these set of data it is verified that the ionic irradiation effects on polymer thin films are weakened under spatial confinement into layers with  $h$  below a certain critical value  $h_c$ , dependent on the probed effect. Substantial difference on the surface track dimensions were not observed between the distinct substrates investigated.

Key-words: heavy energetic ions, spatial confinement, organic nanostructures.

## 1. INTRODUÇÃO

A irradiação de sólidos com partículas energéticas, tais como elétrons, íons ou fótons tem sido utilizada como um método de modificação e caracterização de materiais desde de o início do século XX<sup>1</sup>. A pesquisa com íons pesados surgiu após os primeiros trabalhos de E. Rutherford, em experimentos envolvendo partículas alfa<sup>2</sup>, e vem, desde então, sendo estudada. Historicamente, a necessidade de entendimento dos mecanismos de interação e dos danos causados pela radiação na matéria foi o aspecto propulsor de pesquisas nesta área<sup>3</sup>.

Ainda que a palavra danos tenha conotação negativa, a irradiação iônica pode gerar efeitos benéficos no material irradiado. Na indústria microeletrônica, um exemplo de alterações favoráveis da irradiação iônica é a implantação de íons para dopagem de semicondutores. No campo da ótica, a técnica de *ion beam shaping* representa uma técnica inovadora e potente na manipulação da matéria em nanoescala junto a fabricação de compósitos de vidro<sup>4</sup>. Na física médica, encontra-se outro grande exemplo de uso positivo da radiação, a radioterapia com íons de alta energia, com H<sup>+</sup> e C<sup>+</sup>, para tratamento de câncer<sup>5</sup>. Essas e outras aplicações, bem como problemas associados à proteção radiológica, motivaram a busca por uma melhor compreensão da interação e dos efeitos de íons energéticos na matéria. Hoje, após décadas de intensas pesquisas, o problema da interação da irradiação de íons com a matéria é razoavelmente bem compreendido.

O crescente uso da nanotecnologia e o fato de materiais em nanoescala apresentarem propriedades (químicas, elétricas, magnéticas, mecânicas e óticas) diferentes dos materiais macroscópicos<sup>6</sup> fizeram com que a investigação dos efeitos induzidos pela radiação na matéria em nanoescala se continuasse uma importante área de pesquisa. Assim como na matéria macroscópica, tem sido demonstrado que a irradiação em materiais nanoestruturados permite modificar a estrutura e propriedades do material de maneira controlada<sup>3</sup>. Contudo, a irradiação de materiais em nanoescala pode provocar efeitos inesperados e até mesmo contra intuitivos.

Portanto, para utilizar a irradiação de nanoestruturas como uma ferramenta de aperfeiçoamento de sistemas nanodimensionais é necessário um completo entendimento dos efeitos da irradiação nessa escala.

Os recentes experimentos envolvendo a interação da radiação com a matéria em nanoescala podem ser divididos em três subgrupos de acordo com as dimensões de confinamento do material: efeitos em nanoestruturas zero-dimensional (0 D, tais como fulerenos e *clusters*), unidimensionais (1D, como nanotubos e nanofios) e em nanoestruturas bidimensionais, isto é, filmes finos e ultrafinos e grafeno. Alguns dos experimentos interessantes nesta área são, por exemplo, a alteração da morfologia de nanopartículas numa matriz isolante<sup>7; 8; 9</sup>, solda de nanotubos de carbono (CNT)<sup>10</sup>, formação de nanocompartimentos dentro de CNT<sup>11</sup>, *ion beam mixing*<sup>12</sup> em filmes finos, entre diversos outros. Na área de filmes finos as pesquisas estão concentradas em modificações induzidas pela irradiação com íons, por exemplo, na morfologia da superfície, tamanho de grãos e alterações da cristalinidade do material. Poucos são os estudos que comparam os efeitos da irradiação do *bulk* com materiais nanoestruturados, sendo, portanto, ainda limitado o entendimento das diferenças entre a interação da energia do íon em sistemas macro e sistemas confinados.

A interação de um íon energético com certos materiais pode provocar na superfície a ejeção de material e deformação plástica, originando crateras e protuberâncias. Esses efeitos de superfície são chamados na literatura internacional de *surface tracks*. Esses efeitos ocorrem devido à transferência de energia do íon incidente em excitações eletrônicas ao longo da trajetória do projétil. A energia transferida pode ser rapidamente convertida em movimento atômico, criando uma região quase-cilíndrica de defeitos por todo o caminho percorrido pelo íon, chamada de trilha ou traço iônico<sup>13</sup>. A trilha iônica em um filme fino é uma zona de alto confinamento espacial de energia, de geometria quase-cilíndrica.

Estudos recentes do nosso laboratório sobre a interação de íons individuais em filmes finos indicaram que os efeitos de superfície sofrem alterações em função da espessura do material<sup>14</sup>. Esses resultados estimularam novas pesquisas em busca de compreensão dos efeitos de confinamento das trilhas iônicas. Dessa forma, neste trabalho, será investigado de forma sistemática o efeito do confinamento espacial da

trilha iônica, através da análise dos efeitos topográficos de superfície e das modificações químicas no material irradiado.

Este trabalho está estruturado em quatro seções principais. Primeiramente, no capítulo 3, é apresentada uma breve revisão a respeito de filmes finos de polímeros e dos efeitos da irradiação em materiais nanoestruturados, a fim de situar o leitor quanto ao estado da arte dessa área. No capítulo 4, é descrita a metodologia utilizada para a realização dos experimentos, compreendendo a preparação das amostras, condições de irradiação e procedimentos de caracterização física e química. Nos capítulos 5 e 6, são apresentados e discutidos os resultados obtidos para o estudo do efeito de confinamento na morfologia das trilhas de superfície e nas modificações químicas, respectivamente, bem como as dificuldades técnicas encontradas nas análises em decorrência do confinamento espacial. No capítulo 7, são apresentadas as conclusões gerais do trabalho.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho é investigar os efeitos de confinamento espacial das trilhas iônicas produzidas por íons pesados de alta energia em filmes ultrafinos de polímeros.

### 2.1. Objetivos Específicos

- Investigar a influência da espessura nos efeitos topológicos induzidos por íons pesados nos filmes;
- Estudar a influência da espessura dos filmes nos danos químicos induzidos pela irradiação;
- Avaliar a influência do substrato utilizado nos efeitos topológicos e químicos;
- Efetuar cálculos analíticos do modelo de pulso de pressão a fim de investigar aspectos teóricos da transferência de energia íon-material no transporte e dissipação da energia depositada;
- Identificar os mecanismos subjacentes aos efeitos de confinamento observados para a radiação iônica.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. Filmes finos de polímeros

Polímeros são macromoléculas compostas por subunidades estruturais de repetição chamadas de monômeros, que reagem para formar as cadeias poliméricas, e podem ser encontrados em diferentes formas, tais como placas, pellets, fios, etc. Materiais poliméricos tem diversas aplicações não só na forma *bulk*, mas também quando em escala nanométrica, na forma por exemplo, de nanopartículas ou filmes finos. Filmes finos de polímeros produzidos pela técnica de *spin coating*, que permite controlar com certa facilidade a espessura dos filmes depositados sobre um substrato, tem diversas aplicações práticas. O poli(metacrilato de metila) (PMMA), por exemplo, é um polímero utilizado em camadas de recobrimento (*coating*)<sup>15</sup>, filtros<sup>16</sup>, sensores<sup>17</sup>, nanolitografia<sup>18</sup> e membranas<sup>19; 20</sup>.

Existem diversos desafios relacionados à produção de filmes finos poliméricos de alta qualidade. Um exemplo está na produção de filmes com cobertura uniforme do substrato sobre o qual são depositados. Outro desafio, é compreender as propriedades físico-químicas desses materiais, que em função da elevada razão superfície/volume podem ser bastante diferentes daquelas observadas no material *bulk*. Pesquisas indicam a existência de efeitos de espessura nas propriedades de filmes finos poliméricos com espessura ( $h$ ) menor que uma espessura crítica ( $h_c$ ). Nesses estudos, a espessura crítica não foi a mesma para todos os efeitos observados, sendo dependente da propriedade investigada. Algumas características de filmes poliméricos alteradas pelo confinamento espacial são: o raio de giração ( $R_g$ ), o coeficiente de difusão ( $\kappa$ ), a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a densidade do polímero.

O raio de giração de um polímero *bulk*, que varia de fração de nanômetros a 100 nm (de acordo com a massa molecular)<sup>21</sup>, apresenta uma geometria esférica.

Enquanto filmes poliméricos sob confinamento, podem exibir um enovelamento de cadeias achatado na direção da espessura, apresentando diferentes dimensões de  $R_g$  para as direções paralela e perpendicular à superfície do filme<sup>22</sup>.

No caso de filmes finos de PMMA, o coeficiente de difusão para pequenas moléculas diminui drasticamente abaixo de uma espessura de  $\sim 20R_g$ <sup>23</sup>, enquanto a espessura crítica para a mobilidade das cadeias é da ordem de  $5R_g$ <sup>24</sup>. Ainda, a mobilidade das cadeias de PMMA aumenta próximo à superfície e diminui próximo à interface polímero/substrato<sup>25</sup>. Em relação à  $T_g$ , foi observado que o efeito de espessura na  $T_g$  depende da interação polímero/substrato. Em filmes de PMMA sobre substrato de silício a  $T_g$  aumenta para  $h_c < 6R_g$ . Entretanto, para PMMA depositado sobre substrato de ouro a  $T_g$  diminui com a redução da espessura<sup>25; 26</sup>. Já a densidade do filme aumenta na interface polímero/substrato<sup>27</sup> e diminui com a redução da espessura do filme. A redução da densidade também foi observada na superfície do filme<sup>25</sup>.

### 3.2. Interação de íons com a matéria

Ao atingir um material sólido, um íon acelerado transfere de forma gradativa sua energia para o meio<sup>28; 29</sup>. Para definir o grau de modificações geradas por esse íon é utilizado um parâmetro físico conhecido como poder de freamento, que corresponde à perda de energia do íon incidente por unidade de comprimento percorrido –  $dE/dx$ <sup>28; 29</sup>. O poder de freamento total pode ser separado em duas frações: poder de freamento nuclear,  $(dE/dx)_n$ , e eletrônico,  $(dE/dx)_e$ . No caso de íons de alta energia (velocidade do projétil maior que a velocidade de Bohr), a transferência de energia por freamento eletrônico pode ser centena de vezes maior que a transferência de energia por freamento nuclear.

Como resultado da energia depositada pelo projétil no material alvo, especialmente no caso de materiais isolantes, a estrutura do sólido ao longo da trajetória do íon é modificada, criando uma trilha de danos ao longo do caminho do íon. Tipicamente, no caso de íons pesados de alta energia, metade da energia do projétil é armazenada na região central ao longo do caminho do íon<sup>30</sup>. Essa região é conhecida como núcleo da trilha ou infratrilha,  $R_i$ . Parte da energia depositada pelos íons primários é transferida para longe do centro da trilha pelos elétrons secundários



(raios  $\delta$ ). A energia máxima que pode ser transferida para esses elétrons é determinada pela velocidade do projétil. Assim, esses elétrons determinam a extensão radial da trilha do íon. A distância radial percorrida pelos elétrons secundários energéticos pode atingir até centenas de nanômetros e é denominada ultratrilha ou penumbra,  $R_u$ . A densidade de energia depositada no material  $\varepsilon(\rho, z, t)$ , decresce com o aumento da distância radial ( $\rho$ ) do centro do impacto. Segundo o modelo da estrutura da trilha, proposto por Butts & Katz<sup>31</sup> e outros<sup>32; 33; 34</sup>,  $\varepsilon$  decai aproximadamente com o quadrado da distância do centro da trilha ( $1/\rho^2$ ).

O raio da infratrilha é diretamente proporcional a velocidade do íon, enquanto o raio da ultratrilha é proporcional a energia do projétil ( $v^2$ ), portanto, diferentes projéteis tendo a mesma velocidade produzem trilhas de mesmo diâmetro. Entretanto, a densidade de energia na trilha  $\varepsilon(\rho)$  é proporcional ao poder de freamento eletrônico do íon no material alvo. Dessa forma, projéteis com o mesmo  $(dE/dx)_e$ , porém, maior velocidade, induzem a formação de trilhas iônicas de menor densidade de energia<sup>35</sup>.

O modelo de estrutura da trilha considera apenas o transporte de energia via elétrons secundários<sup>33; 36</sup>, contudo, além da difusão desses elétrons, existem outros mecanismos de transporte de energia. Esses mecanismos envolvem a conversão da energia eletrônica em movimento atômico e molecular<sup>37</sup>. Diversos modelos tratam dessa conversão de energia, dentre eles estão: o *thermal spike*, a explosão Coulombiana e o pulso de pressão<sup>38</sup>. Entretanto, o mecanismo exato no qual a energia de excitação é transferida para a rede atômica ainda não é bem conhecida e depende do tipo de material.

O movimento atômico induzido pela passagem do íon pode resultar na ejeção de moléculas da superfície do material e/ou transporte de massa para a superfície ao redor do centro da trilha do íon. Esses rearranjos na superfície do material induzidos por íons individuais são conhecidos como *trilhas de superfície*, que aparecem na forma de cavidades e deformações nanométricas na superfície. Isso ocorre principalmente em isolantes (por exemplo, polímeros, óxidos e cristais iônicos) para os quais a conversão de energia eletrônica em movimento atômico é eficiente e está ligada à alta excitação eletrônica do projétil e à deposição de energia extremamente localizada<sup>39</sup>. Alguns exemplos dessas nanoestruturas são apresentados na Figura 3.1: criação de protuberâncias múltiplas espaçadas por algumas dezenas de nanômetros induzidas

pela a irradiação de filmes de SrTiO<sub>3</sub> com íons individuais de Xe em ângulos rasantes<sup>40</sup> (Figura 3.1a); formação de uma pequena protuberância a cada impacto dos íons na superfície<sup>41</sup> em consequência da irradiação de cristais de LiF com ângulo normal à superfície (Figura 3.1b); formação de crateras cercadas de protuberâncias circulares (Figura 3.1c) induzidas pela irradiação de PMMA com incidência normal à superfície. Assim, observa-se que o formato e o tamanho das trilhas de superfície formadas pela irradiação são dependentes dos parâmetros de irradiação (como energia, íon e ângulo de incidência na superfície), bem como das características do material alvo.

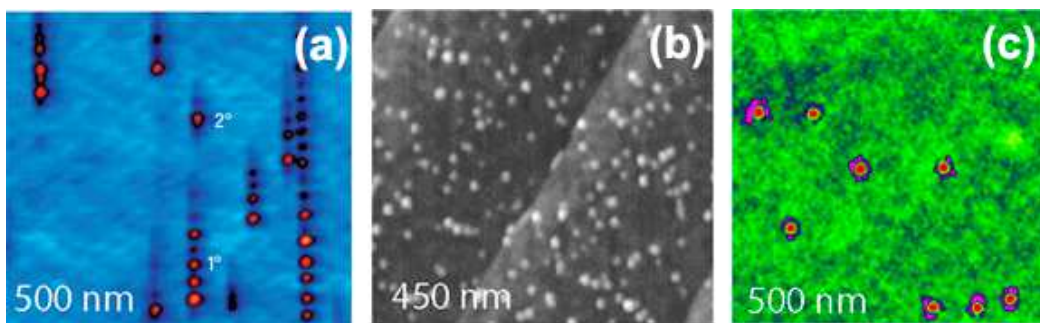


Figura 3.1 Imagens de AFM de nanoestruturas criadas na superfície de diferentes materiais devido à irradiação. (a) SrTiO<sub>3</sub> irradiado com íons de Xe de 92 MeV, com ângulo de 1° e 2° com a superfície<sup>40</sup>; (b) Cristais de LiF irradiados com íons de Xe de 1,5 GeV normais à superfície<sup>41</sup>; PMMA bombardeado com íons de Pb de 1 GeV, irradiação normal à superfície.

### 3.2.1. Resposta de materiais poliméricos à irradiação com íons de alta energia

A passagem de um íon pesado de alta energia em um polímero pode levar a mudanças físico-químicas permanentes ao longo da trilha do íon. A densidade de energia local na trilha iônica formada em um polímero pela irradiação com íons, em um regime no qual a perda de energia é essencialmente eletrônica, é da ordem de 100-1000 eV/nm<sup>3</sup><sup>29</sup>.

Em polímeros irradiados com íons de alta energia, as trilhas de superfície induzidas pelos íons podem ser divididas em duas partes principais: crateras (cavidades) e protuberâncias (deformações plásticas ou material fundido que flui para a superfície)<sup>42</sup>, conforme mostra a Figura 3.2. O tamanho dos defeitos formados pela irradiação depende das características do polímero irradiado, tais como tipo de polímero e massa molecular<sup>43</sup>, assim como dos aspectos referentes aos parâmetros

de irradiação, como temperatura de irradiação<sup>44</sup>, poder de freamento<sup>45</sup>, ângulo de incidência<sup>46; 47</sup>, estado de carga<sup>14</sup> e velocidade<sup>48</sup> do projétil.

O ângulo de incidência é um fator preponderante no formato das crateras e protuberâncias<sup>42</sup>. A Figura 3.2 apresenta uma imagem de AFM de um filme de PMMA de 100 nm bombardeado com íons de Bi de energia de 2,3 GeV para três diferentes ângulos ( $0^\circ$ ,  $45^\circ$  e  $79^\circ$ )<sup>47</sup>. No caso de irradiações com ângulo rasante, a protuberância pode ainda ser dividida em cauda e borda, sendo a cauda alongada na direção do íon incidente.

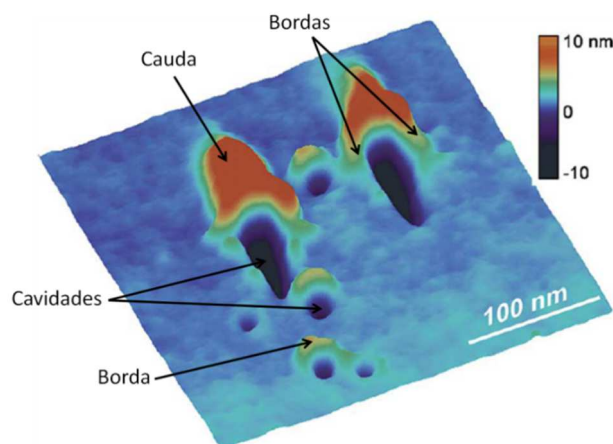


Figura 3.2 Imagem de AFM de crateras induzidas por bombardeamento de filme de PMMA com íons de Bi de energia 11,1 MeV/u para  $0^\circ$ ,  $45^\circ$  e  $79^\circ$ .<sup>47</sup>

As mudanças químicas induzidas pela irradiação com íons envolvem a quebra irreversível de ligações na cadeia principal, que resultam na fragmentação das moléculas; a criação de radicais livres; a formação de ligações químicas entre diferentes moléculas (reticulação intermolecular); e a formação de insaturações e produtos voláteis<sup>49; 50; 51</sup>. Tanto a reticulação como a cisão de cadeias podem ocorrer durante a irradiação e a predominância de um processo sobre o outro depende da estrutura do polímero<sup>52</sup>, da fluência e do poder de freamento.

Na maioria das condições de irradiação, o PMMA exposto a diferentes tipos de irradiação tende em direção à degradação, exceto para irradiações com altos valores de  $dE/dx$  ou altas fluências, onde reticulações podem ser dominantes<sup>52; 53; 54; 55</sup>. A estrutura básica do PMMA pode ser observada na Figura 3.3. A degradação do PMMA causada pela irradiação envolve cisão da cadeia principal e quebra dos grupos pendentes<sup>52; 56; 57; 58</sup>.

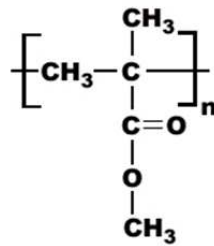


Figura 3.3. Fórmula estrutural do poli(metacrilato de metila) (PMMA).

A propensão à degradação é atribuída ao grupo éster de metila ligado à cadeia principal do PMMA. Grupos pendentes grandes restringem a mobilidade da cadeia e assim dificultam a reticulação. Entretanto, a cisão de cadeias decresce com o aumento da densidade de energia, resultando na maior eficiência da reticulação do polímero em altas densidades de energia<sup>35; 52</sup>. Quando altas doses são alcançadas, a reticulação se torna mais fácil, e novas ligações insaturadas são induzidas na cadeia do polímero devido à perda substancial de heteroátomos<sup>52; 56; 59</sup>. A estabilidade térmica do PMMA também pode sofrer alterações durante a irradiação<sup>60; 61</sup>. Dessa forma, dependendo do íon e energia utilizados para a irradiação do PMMA, mesmo em temperaturas inferiores à temperatura de despolimerização do material, o polímero pode ser suscetível à despolimerização. Portanto, a degradação do polímero pode ocorrer via cisões e reticulações de cadeia e/ou via despolimerização. Com o aumento contínuo da irradiação, o material continua a evoluir, e como consequência, em altas densidades de energia, o filme de PMMA se transforma em carbono amorfo hidrogenado a-C:H<sup>62</sup>. Investigações de irradiações de baixa fluência de PMMA com íons de GeV apontam a formação de compostos aromáticos<sup>63; 64; 65; 66</sup>, que não é observada para baixos valores de  $dE/dx$ <sup>67</sup>.

Outro efeito da irradiação iônica em polímeros é a redução da espessura do material após a irradiação. Filmes de PMMA irradiados com feixes de íons se tornam mais finos após a irradiação<sup>57; 68</sup>. A redução da espessura de PMMA pode ser atribuída ao processo de *sputtering* e ao desgaseificação (emissão de voláteis), seguido de compactação.

A eficiência das modificações causadas pela irradiação de um material pode ser avaliada pela seção de choque do processo de danos ( $\sigma$ ). Essa seção de choque representa o tamanho efetivo da área modificada pelo íon incidente ao redor do seu caminho de penetração e pode ser obtida pelo monitoramento de mudanças nas

propriedades físico-químicas do material em função da fluência. Tipicamente, a magnitude da seção de choque depende da técnica usada para avaliar o dano, isto é, de qual propriedade ou estrutura é sondada (por exemplo, cristalinidade, composição química, propriedade óticas, rendimento dos íons secundários, etc.)<sup>37</sup>. Monitorando as mudanças na intensidade de bandas de infravermelho, Fink<sup>69</sup> encontrou para irradiação de PMMA com íons de B<sup>+</sup> de 2 MeV, seções de choque de  $3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ , correspondendo a um raio de danos de aproximadamente  $5 \text{ \AA}$ . Por outro lado, análises por infravermelho de filmes de PMMA irradiados com íons de Au de 887 MeV indicam uma seção de choque de  $1 \times 10^{-12} \text{ cm}^2$  (raio de  $\sim 56 \text{ \AA}$ )<sup>70</sup>. A Tabela 3.1 apresenta um conjunto de dados de seções de choque de danos químicos induzidos em PMMA *bulk* por diferentes feixes de íons para comparação com os resultados encontrados nesse trabalho para filmes finos.

Tabela 3.1 Valores de energia, velocidade, poder de freamento eletrônico  $(dE/dx)_e$  e nuclear  $(dE/dx)_n$ , de feixes de íons utilizados para investigação da seção de choque de danos químicos ( $\sigma$ ) em filmes de PMMA.

Íon	Energia (MeV)	Velocidade (cm/ns)	$(dE/dx)_e$ (eV/nm)	$(dE/dx)_n$ (eV/nm)	Técnica utilizada	$\sigma$ (cm <sup>2</sup> )	Ref.
<b>Quebra de ligações</b>							
He <sup>+</sup>	5,0	2,6	110	0,1	FTIR <sup>a</sup>	1x10 <sup>-15</sup>	Fink 1994 <sup>69</sup>
He <sup>+</sup>	0,2	0,52	200	1	MWD <sup>a</sup>	9x10 <sup>-14</sup>	Fragala 1997 <sup>53</sup>
He <sup>+</sup>	0,2	0,52	200	1	MWD <sup>a</sup>	3x10 <sup>-13</sup>	Licciardello 1997 <sup>71</sup>
He <sup>+</sup>	1,0	1,2	250	0,7	Erosão de carbono <sup>a</sup>	6x10 <sup>-16</sup>	Calcagno 1992 <sup>72</sup>
He <sup>+</sup>	0,5	0,82	270	0,6	Desidrogenação <sup>a</sup>	3x10 <sup>-15</sup>	Davenas 1990 <sup>62</sup>
Xe <sup>+</sup>	0,7	0,17	580	1220	Desidrogenação	~10 <sup>-15</sup>	Davenas 1989 <sup>73</sup>
B <sup>+</sup>	2,5	1,1	780	2	FTIR <sup>a</sup>	3x10 <sup>-16</sup>	Fink 1994 <sup>69</sup>
Au <sup>eq+</sup>	887,0	4,9	15000	35	FTIR <sup>a</sup>	1x10 <sup>-12</sup>	Hossain 2014 <sup>70</sup>
<b>Formação de ligações</b>							
C <sup>5+</sup>	70,0	5,6	300	0,2	UV-Vis <sup>a</sup>	1x10 <sup>-13</sup>	Singh 2010 <sup>74</sup>
Ne <sup>6+</sup>	145,0	6,2	690	0,4	UV-Vis <sup>a</sup>	4x10 <sup>-13</sup>	Kumar 2011 <sup>75</sup>
Si <sup>8+</sup>	100,0	4,4	1730	1,3	UV-Vis <sup>a</sup>	6x10 <sup>-13</sup>	Kumar 2008 <sup>76</sup>
Au <sup>eq+</sup>	887,0	4,9	15000	35	FTIR <sup>a</sup>	1x10 <sup>-11</sup>	Hossain 2014 <sup>70</sup>
U <sup>eq+</sup>	1980,0	6,7	18000	21	UV-Vis <sup>a</sup>	3x10 <sup>-11</sup>	Hossain 2014 <sup>70</sup>

(a) As seções de choque de danos foram estimadas a partir dos dados apresentados nos artigos referenciados.

### 3.2.2. Efeitos da irradiação iônica em materiais nanoestruturados

Nesta seção serão revisados resultados de pesquisas a respeito de efeitos da irradiação iônica em materiais nanoestruturados, obtidos por experimentação e simulações computacionais. O objetivo dessa revisão é apresentar brevemente o estado da arte da compreensão dos efeitos da irradiação em estruturas sob confinamento espacial. Estudos a respeito da importante área de síntese e formação de nanoestruturas por feixe de íons não serão revisados e podem ser encontrados, por exemplo, nas referências [77; 78; 79; 80]. Os efeitos causados pela irradiação em materiais em nanoescala podem diferir daqueles que ocorrem em macroescala. Essa diferença se dá em função do tamanho reduzido das estruturas, em uma ou mais dimensões, podendo afetar, por exemplo, a dissipação de energia cinética da partícula incidente e a magnitude e evolução dos defeitos gerados<sup>3</sup>.

Em geral, a irradiação de nanopartículas (NPs) com íons de alta energia pode levar ao surgimento de dois tipos de modificações: a fragmentação/crescimento e a deformação das NPs<sup>79; 81; 82; 83; 84</sup>. Nanopartículas metálicas incorporadas em matriz de SiO<sub>2</sub> e sujeitas a irradiação com íons pesados rápidos (*swift heavy ions* – SHI) tornam-se progressivamente alongadas e orientadas paralelamente ao feixe de íons<sup>85</sup>. O processo utilizado na deformação de nanopartículas, com razão de aspecto controlada por meio das condições de irradiação, é conhecido como *ion beam shaping*<sup>79; 83; 85; 86; 87; 88; 89; 90; 91; 92; 93; 94</sup>.

A irradiação de nanotubos de carbono (*Carbon Nanotubes* – CNTs) é de grande interesse visto que a irradiação leva à introdução de modificações na estrutura dos nanotubos, tais como amorfização da estrutura cristalina<sup>95</sup>, formação de nanocompartimentos no interior do nanotubo<sup>96</sup>, expansão de nanotubos de paredes múltiplas<sup>11</sup>, redução do diâmetro do nanotubo. Além de alterações estruturais, estudos recentes revelam uma grande quantidade de efeitos que podem ser induzidos pela irradiação, como por exemplo, a criação de junções e/ou remoção dos nanotubos por *sputtering*<sup>10; 97; 98; 99</sup>, a coalescência e a solda ou corte de CNTs<sup>10; 100</sup>. A formação de tais efeitos depende da conformação dos nanotubos, bem como da energia e da fluência dos íons utilizados na irradiação. Feixes de íons são utilizados ainda como instrumento de fabricação de outras nanoestruturas a partir de nanotubos<sup>101; 102</sup>.

A irradiação de filmes finos com SHI pode induzir uma variedade de alterações nas propriedades estruturais, óticas e elétricas do material<sup>103; 104; 105; 106; 107; 108; 109; 110</sup>.

Os efeitos tradicionais da irradiação com íons são a amorfização, a alteração da rugosidade e morfologia da superfície, a modificação do tamanho dos grãos e o transporte atômico nas interfaces entre filmes ou filme/substrato (*ion beam mixing*)<sup>12; 79; 107; 111; 112</sup>. Além desses efeitos, o aumento da instabilidade da superfície e efeitos de auto-organização também foram observados em filmes finos irradiados com íons pesados de alta energia<sup>113</sup>. Pesquisas recentes nesse campo tratam dos efeitos em filmes finos associados ao processo de *dewetting* induzido pelo bombardeamento com íons perpendicularmente à superfície<sup>12; 113; 114</sup>, além da formação de lamelas, devido a deformações provocadas pela irradiação em ângulos rasantes<sup>12</sup>.

Como mencionado, a alteração da rugosidade e morfologia são efeitos esperados da irradiação iônica de materiais. Entretanto, ao investigar o efeito da irradiação na estabilidade térmica de filmes finos poliméricos, Esteves et al<sup>60</sup> observaram menor evolução da superfície dos filmes de menor espessura, para todas as condições de temperatura e feixe testadas, indicando a importância da interação entre o filme e o substrato (mais detalhes podem ser encontrados no Apêndice I deste trabalho). Ainda comparando o efeito da espessura nos efeitos da irradiação de polímeros, Abel et al<sup>115</sup> observaram que a dessorção de material induzida pela irradiação diminui com o aumento da espessura. Isso ocorre devido ao aprisionamento das moléculas voláteis no filme, em geral, causado pela reação dos radicais livres enquanto as moléculas estão difundindo em direção à superfície.

A partir da revisão de estudos dos efeitos da interação da radiação com íons em materiais nanoestruturados, conclui-se que ainda são poucas as pesquisas que estudam diretamente o efeito do confinamento espacial nas perturbações induzidas pela irradiação, comparando os efeitos observados em *bulk* com os observados em estruturas em nanoescala. Isso porque a investigação do efeito de confinamento é complicada, visto que a redução das dimensões do material é acompanhada de outras alterações na estrutura e propriedades do material, como redução do tamanho de grãos ou alteração das interações elétron-fônon<sup>116</sup>.

Em irradiações com íons de baixa energia, novos efeitos podem ocorrer durante a irradiação de nanoestruturas, visto que o alcance dos íons ou a dimensão das cascatas<sup>117</sup> pode ser comparável ao tamanho dos nanobjetos<sup>118</sup>. Ainda que muitas vezes os efeitos induzidos por íons de baixa energia em materiais em escala



nanométrica sejam similares aos efeitos observados em *bulk*, a dose necessária para tais efeitos pode ser maior devido ao aumento de recombinação dos defeitos<sup>119</sup>. Se as dimensões de um material nanoestruturado ou o tamanho de grão do material é similar ao comprimento de difusão dos defeitos até a interface, então essas interfaces/contornos de grão podem prover locais preferenciais para recombinação dos defeitos. O diâmetro/espessura crítico para o aumento da migração e aniquilação de defeitos depende do comprimento de difusão no material<sup>120; 121; 122; 123</sup>. O confinamento do material pode favorecer também o aumento da mobilidade de defeitos pontuais levando também ao aumento de recombinações dos defeitos<sup>124</sup>. Como consequência desses efeitos, a tolerância do material à irradiação pode aumentar significativamente em materiais de dimensões nanométricas, por exemplo. Por outro lado, o aumento da razão superfície volume pode levar ao aumento de energia livre, alterando fortemente a estabilidade de fase da irradiação<sup>123; 125</sup>. Assim, a irradiação de certas nanoestruturas pode promover amorfização, embora os mesmos materiais *bulk* não sofram amorfização<sup>126</sup>.

Em contrapartida, existem diversos estudos evidenciando que efeitos gerados pela perda de energia eletrônica em materiais inorgânicos são muito mais efetivos em filmes finos e multicamadas do que no material *bulk*. A redução de espessura e/ou tamanho de grão promovem a restrição de movimento dos elétrons excitados em função do espalhamento na interface/contornos de grãos. Dessa forma, o livre caminho médio dos elétrons é reduzido, aumentando a quantidade de energia depositada nessa região confinada, favorecendo o aumento de temperatura e, conseqüentemente, aumento de *sputtering*<sup>104; 116; 127; 128; 129</sup>. Entretanto, Jarvi et al<sup>126</sup> observaram ainda, que existe uma espessura/diâmetro críticos (menores que ~10 nm) para os quais o *sputtering* é menor que em *bulk*, pois o íon passa através do filme/partícula depositando apenas uma pequena quantidade de energia. Quando as dimensões do material aumentam, a deposição de energia se torna mais eficiente, aumentando o *sputtering*.

A princípio, outro fator importante associado à eficiência dos efeitos causados pela irradiação em nanoestruturas é a difusão dos elétrons secundários para fora do material. O escape desses elétrons antes da termalização pode promover a redução da energia depositada nas nanoestruturas.

O estudo da interação da irradiação com íons individuais na matéria orgânica permite a investigação localizada dos efeitos produzidos no material<sup>130</sup>. Dessa forma, é possível estudar diretamente a natureza de mecanismos ligados ao confinamento da radiação e identificar possíveis mudanças na resistência do material à radiação. Num desses estudos, a dependência do estado de carga do projétil incidente na formação de crateras e protuberâncias foi estudada utilizando-se projéteis com diferentes estados de carga iniciais ( $q_{ini}$ )<sup>14</sup>. Para esse estudo, dois grupos de filmes com diferentes espessuras (9-11 e 100-110 nm) foram bombardeados com íons de  $Au^{q_{ini}+}$  de 3 MeV/u com diferentes  $q_{ini}$ . Filmes mais finos apresentam um forte aumento da protuberância em função da  $q_{ini}$ , como pode ser observado na Figura 3.4 (a-e). Já para filmes de 105 nm (*bulk*), a dependência com  $q_{ini}$  é menor, devido à mudança de estado de carga dentro do material, conforme a Figura 3.4 (f-j). Os dados também mostram a influência da espessura dos filmes nas dimensões das trilhas de superfície. Para uma dada  $q_{ini}$ , por exemplo, 35+ (Figura 3.4 b,g), as deformações na superfície são menores nos filmes finos.

Essas observações preliminares da influência da espessura nos efeitos topológicos induzidos por íons pesados nos filmes orgânicos, motivaram a realização de estudos comparando os efeitos da irradiação em materiais *bulk* e em filmes nanométricos orgânicos. Dessa forma, neste trabalho, procurou-se investigar sistematicamente essa problemática, abordando o caso de sistemas orgânicos 2 D, através da avaliação dos efeitos topológicos e efeitos químicos induzidos pela irradiação iônica em função da redução da espessura de filmes poliméricos.

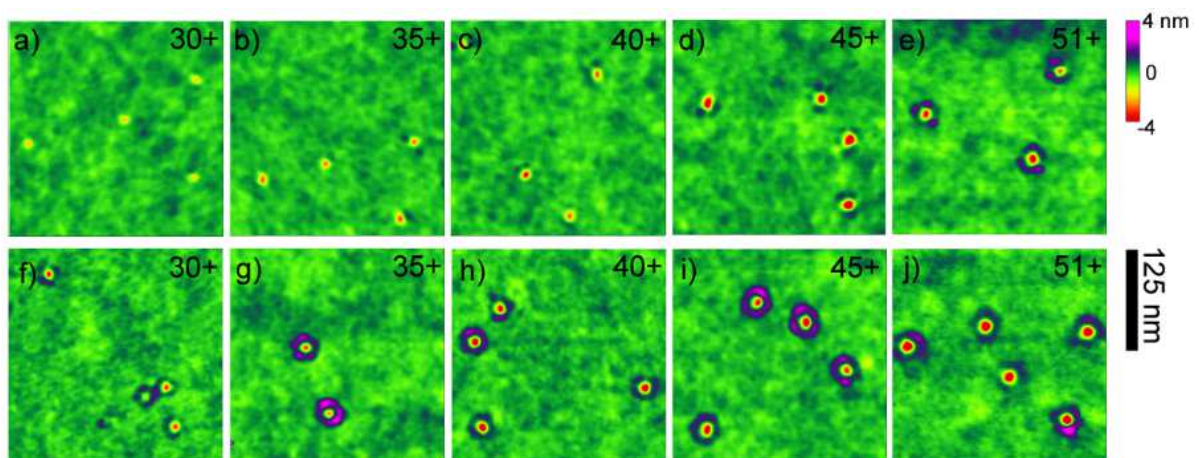


Figura 3.4 Imagens de AFM de filmes de PMMA com duas espessuras, bombardeados com incidência normal à superfície com íons de  $Au^{q_{ini}+}$  de 3 MeV/u de diferentes estados de carga. Imagens de a-e referem-se a filmes de 10 nm e de f-j a filmes de 105 nm de espessura<sup>14</sup>.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

As atividades experimentais desenvolvidas nesse trabalho abrangem a otimização e produção de filmes finos poliméricos, a irradiação dos mesmos com íons de média e alta energia e a caracterização dos efeitos topológicos e químicos induzidos pela irradiação. Parte dessas irradiações e caracterizações foram possíveis em razão de uma bolsa de doutorado sanduíche de duração de um ano do Programa Ciência sem Fronteiras. Esse estágio foi realizado no Laboratório *GS/Helmholtzzentrum für Schwerionenforschung*, em Darmstadt, Alemanha, de setembro de 2012 a agosto de 2013, e viabilizou a utilização de instalações da universidade de Namur, Bélgica.

### 4.1. Preparação das Amostras

As amostras utilizadas para a realização desse trabalho foram preparadas a partir do uso de PMMA. Para produzir os filmes finos de PMMA, o polímero foi dissolvido em um solvente orgânico (anisol) e a solução resultante então depositada sobre um substrato pelo processo *spin coating*<sup>131</sup>. A técnica de recobrimento por *spin coating* permite depositar uma solução sobre um substrato fixado em um suporte que realiza rotações com frequências elevadas. Essa rotação espalha a solução sobre a superfície do substrato, sendo o solvente evaporado e um filme então produzido.

A espessura dos filmes foi controlada pela variação da concentração da solução depositada. Dessa forma, diferentes quantidades de massa do polímero foram dissolvidas e sistematicamente depositadas sobre diferentes substratos. O polímero utilizado foi o PMMA padrão da Agilent, com massa molecular de 130 000 u e 370 000 u, com polidispersividade de 1,05, Foram investigados substratos de silício (com óxido nativo de ~2 nm), dióxido de silício e cromo. A fim de separar possíveis particulados, antes das deposições a solução foi centrifugada a uma velocidade de 5000 rpm durante 3 minutos.

Para as deposições dos filmes, aproximadamente 1 mL de solução era pingado sobre o substrato, anteriormente lavado com álcool etílico. Em seguida, a plataforma era acionada e entrava em rotação com uma velocidade de 3000 rpm por 45 segundos, espalhando uniformemente o filme sobre o substrato. As amostras eram então recozidas por um período de 1 h na temperatura de 100°C, para relaxação da estrutura e eliminação de solvente residual. A espessura dos filmes de PMMA produzidos variou de 1 a 360 nm.

As amostras preparadas conforme referido acima foram posteriormente irradiadas, estando os detalhes das irradiações descritos na seção a seguir.

#### 4.2. Irradiação das amostras

Os filmes finos de PMMA foram irradiados em três institutos de pesquisa distintos: no acelerador Tandetron de 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, utilizando íons de Au<sup>7+</sup> com energia de 18-20 MeV e íons de H<sup>+</sup> de 2 MeV e no acelerador 500 kV utilizando íons de H<sup>+</sup> de 300 keV (Brasil); no acelerador UNILAC do GSI (Alemanha) com íons de Au<sup>eq+</sup> e Bi<sup>eq+</sup> de 2,2 GeV e de Pb<sup>eq+</sup> de 1 GeV; (eq<sup>+</sup> indica uma distribuição de carga próxima ao estado de carga de equilíbrio). Os valores do poder de freamento eletrônico  $(dE/dx)_e$ , e nuclear  $(dE/dx)_n$ , desses íons em PMMA são apresentados na Tabela 4.1. Durante as irradiações, as amostras foram mantidas em vácuo, e irradiadas com íons que incidem sobre a superfície das amostras com ângulos de 0° e 79° em relação à normal da superfície.

Tabela 4.1 Valores do poder de freamento eletrônico  $(dE/dx)_e$  e nuclear  $(dE/dx)_n$  estimados pelo código computacional do SRIM<sup>132</sup>.

Íon	Energia (MeV)	$(dE/dx)_e$ (eV/nm)	$(dE/dx)_n$ (eV/nm)	v (nm/cm)	$R_i$ (nm)	$R_u$ (nm)
H <sup>+</sup>	0,3	63	0,066	0,8	0,4	21
H <sup>+</sup>	2	19	0,013	2,0	0,9	140
Au <sup>7+</sup>	18	2354	540	0,4	0,2	6,4
Au <sup>7+</sup>	20	2538	505	0,4	0,2	7,1
Pb <sup>eq</sup>	923	15740	29	3,0	1,4	312
Au <sup>eq</sup>	2200	13120	12	4,7	2,2	782
Bi <sup>eq</sup>	2200	14090	14	4,6	2,2	740

O Quadro 4.1 apresenta características dos filmes ultrafinos de PMMA produzidos, assim como os parâmetros utilizados na irradiação. Para o estudo dos danos causados por íons individuais utilizou-se irradiações com fluências da ordem de  $10^9$  íons/cm<sup>2</sup>. Para a análise dos efeitos químicos da irradiação dos filmes, as amostras foram irradiadas com fluências mais altas, entre  $10^{10}$  e  $2,8 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>, dependendo dos parâmetros do feixe.

Quadro 4.1 Características dos filmes de PMMA produzidos para os experimentos realizados e parâmetros de irradiação.

$h_0$ (nm)	Substrato	Massa molecular ( $10^3$ g/mol)	Ângulo de irradiação	Íon/Energia (MeV)	Fluência (ions/cm <sup>2</sup> )	Técnica de caracterização
2-50	Si	132	0°	Pb <sup>eq</sup> /923	$2 \times 10^9$	AFM
105	Si	159	0°;79°	Au <sup>45+</sup> /597	$2 \times 10^9$	AFM <sup>a</sup>
10	Si	950	0°	Au <sup>45+</sup> /597	$2 \times 10^9$	AFM <sup>a</sup>
1-32	Si	132	0°;79°	Au <sup>eq</sup> /2200	$2 \times 10^9$	AFM
2-62	Si	370	0°;79°	Au <sup>eq</sup> /2200	$2 \times 10^9$	AFM
2-65	Si	132	79°	Au <sup>7+</sup> /20	$2 \times 10^9$	AFM
1-70	SiO <sub>2</sub>	370	0°	Au <sup>eq</sup> /2200	$2 \times 10^9$	AFM
1-70	SiO <sub>2</sub>	370	79°	Au <sup>eq</sup> /2200	$2 \times 10^9$	AFM
7-100	Cr	370	0°	Au <sup>eq</sup> /2200	$2 \times 10^9$	AFM
7-100	Cr	370	79°	Au <sup>eq</sup> /2200	$2 \times 10^9$	AFM
1-100	Si	370	0°	Au <sup>7+</sup> /18	$5 \times 10^{10}$ - $3 \times 10^{12}$	XPS/AFM
2-120	Si	132	0°	H <sup>+</sup> /2	$1 \times 10^{13}$ - $1 \times 10^{15}$	XPS/AFM
2-62	Si	370	0°	Au <sup>eq</sup> /2200	$1 \times 10^{10}$ - $5 \times 10^{11}$	XPS/AFM
2-62	SiO <sub>2</sub>	370	0°	Au <sup>eq</sup> /2200	$1 \times 10^{10}$ - $5 \times 10^{11}$	XPS/AFM
2-190	Si	132	0°	Bi <sup>eq</sup> /2200	$1 \times 10^{10}$ - $7 \times 10^{11}$	XPS/AFM
26;51	Si	132	0°	H <sup>+</sup> /0,3	$1 \times 10^{13}$ - $5 \times 10^{15}$	XPS/AFM/FTIR

190	Si	132	0°	Bi <sup>eq</sup> /2200	1x10 <sup>10</sup> -7x10 <sup>11</sup>	FTIR
20-100	Si	370	0°	Bi <sup>eq</sup> /2200	1x10 <sup>10</sup> -7x10 <sup>11</sup>	FTIR
4,5-360	Si	370	0°	H <sup>+</sup> /2	1x10 <sup>14</sup> -2,8x10 <sup>15</sup>	XPS/AFM
15-100	Quartzo	370	0°	H <sup>+</sup> /0,3	1x10 <sup>10</sup> -7x10 <sup>15</sup>	UV-Vis/AFM
2-80	Quartzo	370	0°	Au <sup>7+</sup> /18	5x10 <sup>10</sup> -4,5x10 <sup>13</sup>	UV-Vis/AFM
3-50	Quartzo	370	0°	Bi <sup>eq</sup> /2200	1x10 <sup>10</sup> -1,2x10 <sup>11</sup>	UV-Vis/AFM

(a) Esses dados foram retirados de trabalhos anteriores do nosso grupo <sup>14</sup>.

### 4.3. Caracterização das amostras

Os efeitos da irradiação de filmes finos foram investigados de forma sistemática, sendo analisados os danos físicos e químicos induzidos pela irradiação em função da espessura do filme. A técnica empregada para a caracterização da topografia do filme foi a microscopia de força atômica (AFM), enquanto análise química dos filmes foi realizada utilizando as técnicas de espectroscopia de fotoelétrons por raios x (*x-ray photoelectron spectroscopy* – XPS), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia no ultravioleta visível (UV-Vis).

A caracterização dos efeitos de superfície por AFM foi realizada em ar, no modo de contato intermitente (*Tapping Mode*<sup>TM</sup>) e no modo de fase. As imagens foram obtidas com varreduras de  $1\mu\text{m}^2$  e 256 e 512 linhas, com frequência de 1 Hz. As pontas utilizadas foram pontas padrão de silício da *Nanosensors* (raio médio das pontas  $\sim 7$  nm). Teve-se a precaução de utilizar a mesma ponta (ou pelo menos pontas com qualidade similar) para imageamento de um conjunto de amostras cobrindo todas as espessuras. Três equipamentos de AFM foram utilizados para as análises. O primeiro equipamento pertence ao Laboratório de Magnetismo (LAM) do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), modelo *Nanoscope IIIa* (*Digital Instruments*, atual Bruker, EUA), o segundo equipamento foi um *Dimesion 3100* (Bruker) do Centro de Interfaces Inteligentes da Technische Universität Darmstadt (TU Darmstadt) e o terceiro foi um *Dimension Icon* (Bruker) da PUCRS.

A Figura 4.1 apresenta um esquema das dimensões medidas dos defeitos (cratera e protuberância) induzidos pela irradiação com incidência normal à superfície. Já a Figura 4.2 traz uma imagem topográfica de AFM de um defeito de superfície induzido pela incidência de um íon no filme com  $79^\circ$  em relação à superfície e imagens de perfil das dimensões medidas da cratera e protuberância (*hillock*).



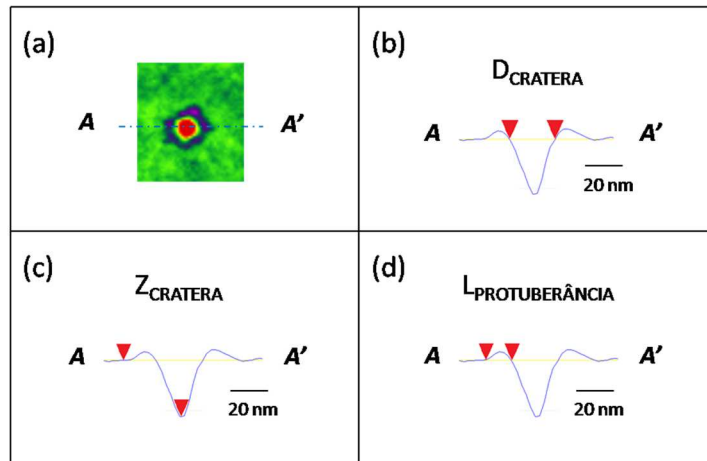


Figura 4.1 Esquema das dimensões medidas dos defeitos induzidos pela irradiação com incidência normal à superfície. (a) Imagem de topografia de AFM de uma trilha de superfície; (b) perfil do diâmetro da cratera ( $D_{CRATERA}$ ); (c) perfil da profundidade da cratera ( $Z_{CRATERA}$ ); (d) perfil da largura da protuberância ( $L_{PROTUBERÂNCIA}$ ).

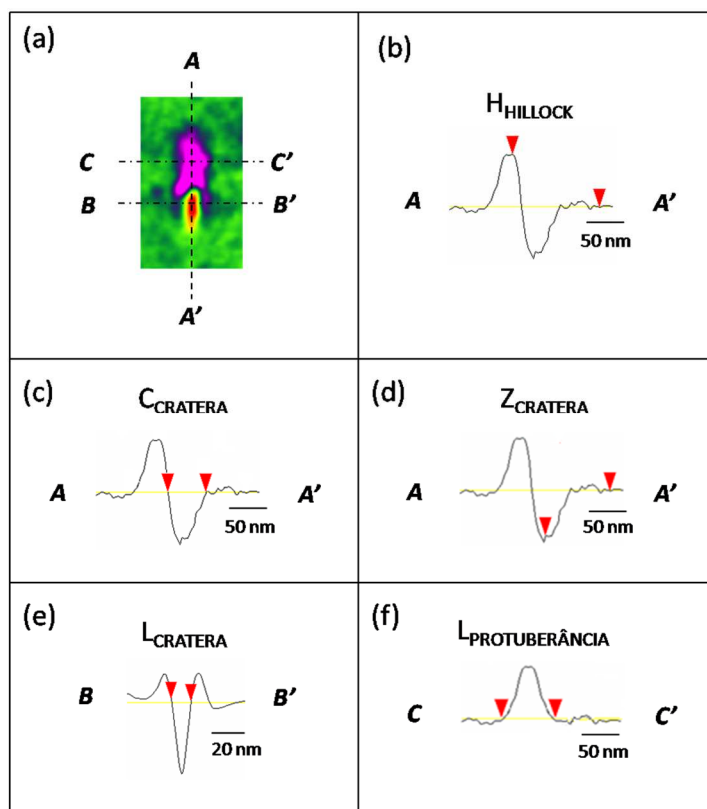


Figura 4.2 Esquema das dimensões medidas dos defeitos induzidos pela irradiação com incidência de  $79^\circ$  em relação à superfície. (a) Imagem de topografia de AFM de uma trilha de superfície; (b) perfil da altura do hillock ( $H_{HILLOCK}$ ); (c) do comprimento da cratera ( $C_{CRATERA}$ ); (d) da profundidade da cratera ( $Z_{CRATERA}$ ); (e) da largura da cratera ( $L_{CRATERA}$ ) e; (f) da largura da protuberância ( $L_{PROTUBERÂNCIA}$ ).

As espessuras dos filmes finos foram determinadas por meio de AFM e elipsometria. Após a caracterização da topografia das amostras, o filme é riscado com uma agulha, a fim de remover material ao longo do risco, promovendo um degrau entre filme e substrato. A diferença de altura entre a superfície do filme e a superfície do substrato fornece a espessura do filme. Imagens de AFM da região de interesse do filme são adquiridas utilizando uma varredura horizontal de  $\sim 40 \mu\text{m}$ . Outra forma de determinar a espessura dos filmes finos utilizada nesse trabalho foi a elipsometria. No Brasil, o elipsômetro utilizado na PUCRS foi um *Sopra GE 5*, enquanto na Alemanha o equipamento disponível era um *Imaging Ellipsometer - Nanofilm EP3*, do grupo de *Macromolecular Chemistry and Paper Chemistry*, da Faculdade de Química da Technische Universität Darmstadt (TU Darmstadt).

A investigação da quebra de ligações químicas em função da espessura das camadas foi realizada utilizando XPS na Universidade de Namur (Bélgica), no grupo *Research Center in Physics of Matter and Radiation – LISE*. As análises por XPS foram realizadas em um espectrômetro ThermoFisher K-alpha. Esse equipamento usa uma fonte de raios x monocromática linha  $K\alpha$  do Al (1486,6 eV) e o diâmetro do *spot* de análise foi de  $250 \mu\text{m}$ . As análises de perfil de profundidade foram realizadas em um ThermoFisher MAGCIS, também utilizando uma fonte de raios x monocromática linha  $K\alpha$  do Al (1486,6 eV). O desbaste da amostra foi realizado com *clusters* de 2000 átomos de argônio com energia de 2000 eV.

As análises por espectroscopia de FTIR *ex situ* foram realizadas no espectrômetro Spectrum 100 PerkinElmer na PUCRS, enquanto caracterizações *in situ* foram realizadas na linha *M-Branch* do GSI, as análises foram realizadas a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  na faixa de 400 a  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . A espectroscopia por ultravioleta foi realizada *ex situ* no Espectrofotômetro *UV-Vis Lambda 950*, PerkinElmer na PUCRS. Todas as análises foram realizadas a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  na faixa de 200 a 1100 nm.

## 5. MODIFICAÇÕES NA SUPERFÍCIE INDUZIDAS POR ÍONS INDIVIDUAIS

Neste capítulo são apresentados resultados das análises das modificações de superfície de filmes finos de PMMA induzidas pela irradiação com íons individuais. Paralelo à descrição dos resultados são apresentados os problemas encontrados na produção de filmes poliméricos finos e ultrafinos e as dificuldades de caracterização de camadas com espessura da ordem de nanômetros.

### 5.1. Seleção das amostras

A Figura 5.1 apresenta um gráfico relacionando as espessuras dos filmes formados com as concentrações do polímero. A espessura dos filmes poliméricos foi determinada a partir das técnicas de AFM e elipsometria, ambas conferindo valores semelhantes para medidas de filmes não irradiados. Os filmes utilizados para análises de danos causados por íons individuais, bem como os filmes preparados para estudo dos danos químicos da irradiação foram selecionados a partir da avaliação da homogeneidade do recobrimento e da homogeneidade da superfície.

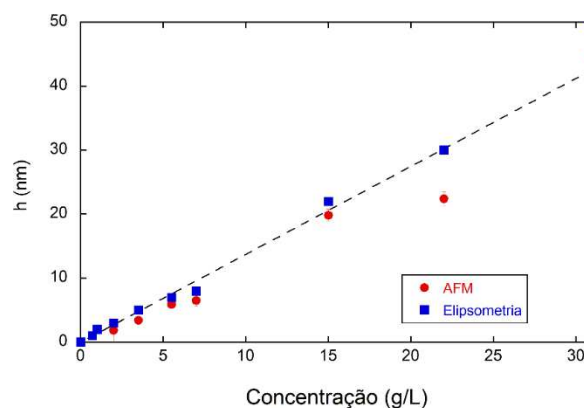


Figura 5.1 Gráfico da espessura do filme de PMMA em função da concentração do material depositado no substrato medida por AFM e por elipsometria.

## 5.2. Uniformidade e rugosidade dos filmes virgens

A rugosidade de um filme fino depende do substrato no qual o filme é depositado, sendo influenciada tanto pela rugosidade do substrato quanto pela interface filme/substrato. Substratos de silício são amplamente utilizados para deposição de filmes poliméricos por *spin coating* devido sua baixa rugosidade. A Figura 5.2a apresenta uma imagem de AFM de  $1 \mu\text{m}^2$  de uma superfície de silício, com uma rugosidade média quadrática ( $R_{\text{RMS}}$ ) de 0,13 nm. O dióxido de silício crescido termicamente em silício é utilizado nesse trabalho como substrato isolante, devido sua baixa condutividade térmica e elétrica e rugosidade semelhante a do silício (Figura 5.2). Entretanto, o cromo, utilizado como substrato condutor apresenta uma superfície bastante rugosa ( $R_{\text{RMS}} \sim 2,59 \text{ nm}$ ), como pode ser observado na Figura 5.2c.

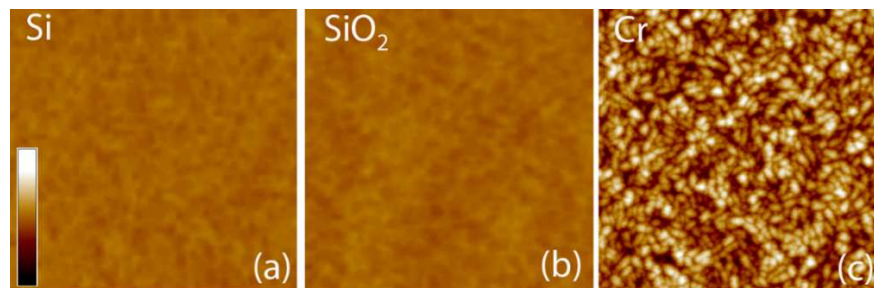


Figura 5.2 Imagens de AFM para o cálculo da rugosidade de substratos de (a) Si –  $R_{\text{RMS}} \sim 0,13 \text{ nm}$ ; (b)  $\text{SiO}_2$  –  $R_{\text{RMS}} \sim 0,15 \text{ nm}$ ; (c) Cr –  $R_{\text{RMS}} \sim 2,59 \text{ nm}$ . A escala de altura de (a),(b) é de 8 nm e (c) é 20 nm.

A Figura 5.3 apresenta imagens de AFM de filmes de PMMA de espessuras distintas depositados em substrato de cromo. Com o aumento da espessura da camada polimérica a rugosidade do filme diminui. Isso ocorre pois filmes mais finos tendem a seguir a rugosidade do substrato de cromo, enquanto em filmes grossos predomina a rugosidade característica do polímero, com  $R_{\text{RMS}}$  semelhante a de filmes depositados sobre silício. Portanto, a rugosidade dos filmes de PMMA depositados sobre cromo, principalmente no caso dos filmes finos, é bem mais alta que a rugosidade dos filmes depositados nos demais substratos, como pode ser observado na Figura 5.4.

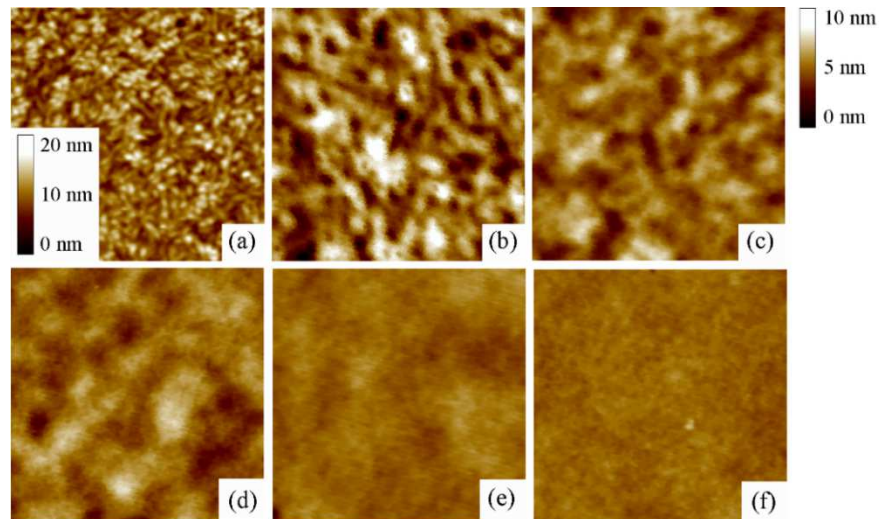


Figura 5.3 Imagens de AFM de filmes de PMMA depositados em substratos de cromo com espessuras de aproximadamente: (a) 2,1 nm; (b) 7 nm; (c) 15 nm; (d) 30 nm; (e) 40 nm; (f) 100 nm.

Imagens de 500 nm.

Filmes finos depositados em silício apresentaram rugosidade de  $\sim 0,25$  nm. Quando a espessura ( $h$ ) é reduzida para  $h < 10$  nm, a superfície torna-se ainda mais suave, alcançando, no caso de filmes ultrafinos, um valor de  $R_{RMS}$  de  $\sim 0,20$  nm. A leve alteração da rugosidade dos filmes de PMMA depositados em substrato de silício em função da espessura pode ser observada na Figura 5.4. Da mesma forma, a caracterização da topografia dos filmes de PMMA depositados em  $\text{SiO}_2$  mostra um aumento bastante suave da rugosidade do filme em função da espessura.

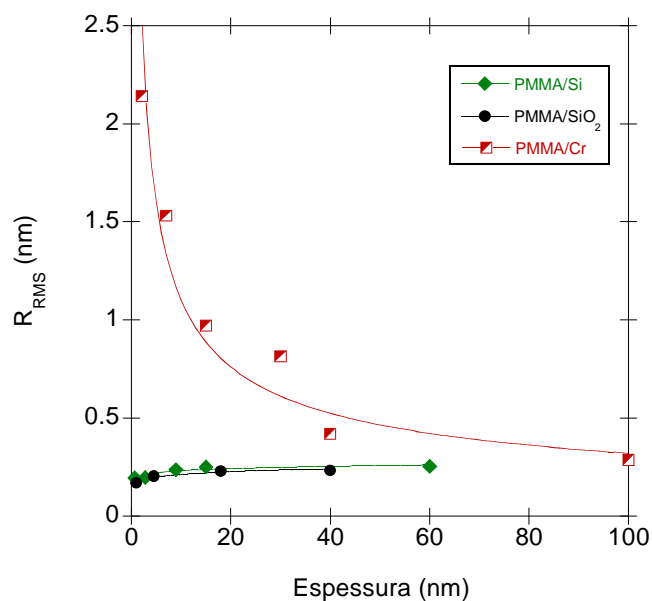


Figura 5.4 Gráfico da rugosidade dos filmes de PMMA em função da espessura para diferentes substratos.

Outro fator de fundamental importância para o nosso estudo é a homogeneidade da cobertura e estabilidade do filme. A Figura 5.5 apresenta imagens de filmes ultrafinos depositados sobre substrato de silício, evidenciando a presença de poros nos filmes de  $h \sim 1-2$  nm (a;b), o que indica que o mesmo não foi recoberto uniformemente. Os filmes de  $h \sim 3$  nm, por outro lado, apresentam uma superfície mais homogênea. A Figura 5.5(d-e) apresenta imagens de AFM de filmes de  $h \sim 1-3$  nm irradiados com íons de  $\text{Au}^{\text{eq}}$  de 2,2 GeV. É fácil perceber a alta dificuldade em distinguir os buracos do filme não irradiado das crateras produzidas pelo impacto dos íons.

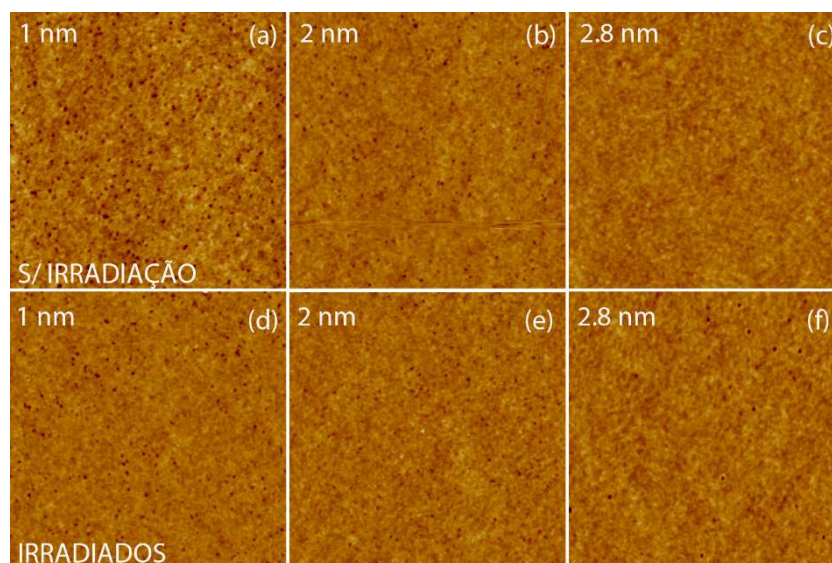


Figura 5.5 Imagens topográficas de AFM de filmes ultra finos de PMMA com espessura de (a,d) 1 nm; (b,e) 2 nm e (c,f) 2,8 nm. Filmes (a-c) não irradiados e (d-f) irradiados com íons de  $\text{Au}^{\text{eq}}$  de 2,2 GeV com ângulo normal à superfície.

Em filmes mais espessos, a frequência de repetição dos buracos ao longo do filme é baixa, todavia eles apresentam diâmetro e profundidade consideravelmente maiores. A Figura 5.6 apresenta um filme de  $h \sim 56$  nm com três buracos no centro da imagem. O diâmetro de tais buracos pode chegar a centenas de nanômetros, enquanto a profundidade é semelhante a espessura da amostra. A partir dessas medidas percebe-se que nessas regiões a ausência de filme acarretará em um substrato descoberto, o que pode influenciar os resultados de XPS, utilizado nas análises químicas.

Assim, experimentos avaliando a qualidade dos filmes em função da espessura, do substrato, do solvente, da temperatura e do tempo de recozimento

foram realizados a fim de produzir filmes de boa qualidade capazes de recobrirem o substrato de maneira mais uniforme possível.

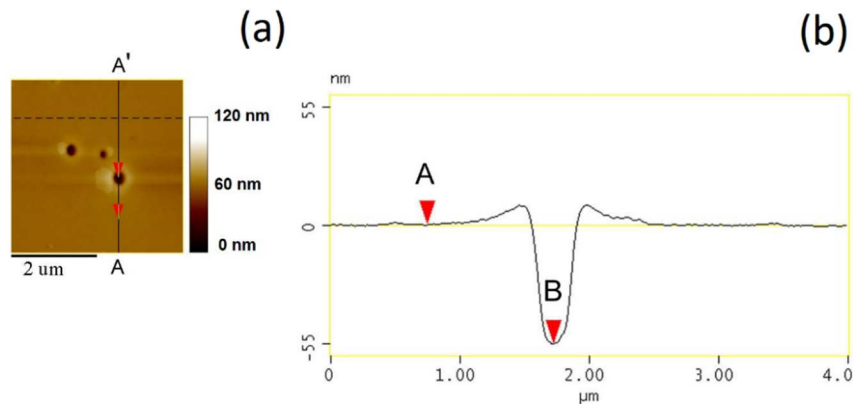


Figura 5.6 (a) Imagem de AFM de um filme de PMMA com espessura de 56 nm; (b) Perfil da superfície ao longo da linha AA', onde a distância vertical entre A e B indica profundidade do buraco<sup>133</sup>.

### 5.3. Modificações induzidas pela irradiação normal à superfície

A Figura 5.7 apresenta uma sequência de imagens de AFM de filmes de PMMA com espessuras distintas, bombardeados com íons de  $\text{Pb}^{\text{eq}+}$  de 4,8 MeV/u e íons de  $\text{Au}^{45+}$  de 600 MeV com incidência normal à superfície. Os dados referentes à irradiação com esses dois íons foram agrupados devido à semelhança entre os valores de poder de freamento eletrônico desses íons. Na Figura 5.7a, crateras circulares cercadas por bordas podem ser observadas. A formação dessas estruturas é a resposta característica de materiais poliméricos ao impacto de íons energéticos devido à ejeção de material e transporte de massa para a superfície<sup>47</sup>. Observa-se que para filmes com espessura menor que  $\sim 40$  nm a protuberância ao redor da cratera começa a diminuir rapidamente. Assim como a borda, o tamanho das crateras, também diminui com a redução da espessura do filme, ainda que de forma mais suave. Para filmes com  $h < 20$  nm, a existência de crateras na superfície dos filmes é evidente, enquanto, bordas, claramente diferenciadas da rugosidade natural do filme, não são mais observáveis. Em filmes tão finos quanto  $h \sim 2$  nm, crateras ainda podem ser identificadas, embora rasas.

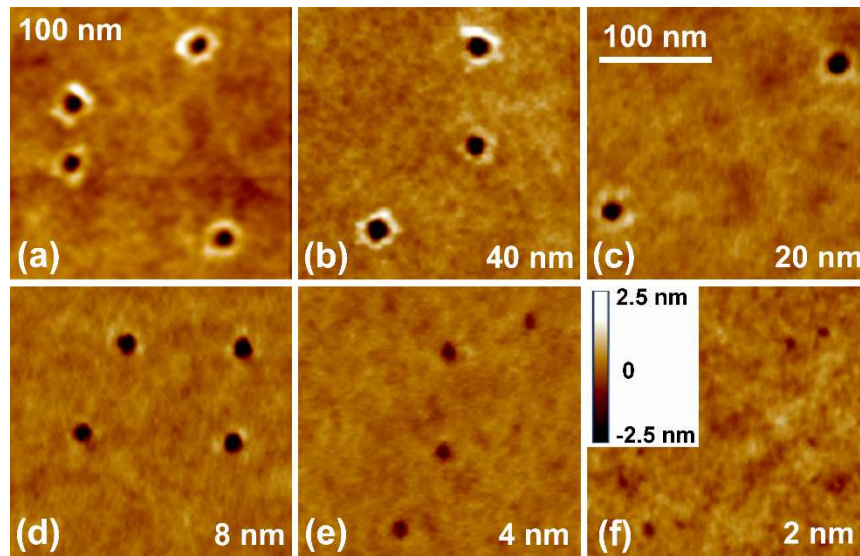


Figura 5.7 Imagens topográficas de AFM de filmes finos de PMMA com diferentes espessuras irradiados com (a) íons de  $\text{Au}^{45+}$  de 600 MeV e (b-f) íons de  $\text{Pb}^{90+}$  de 1 GeV, com ângulo normal à superfície.

A Figura 5.8 apresenta dados quantitativos do diâmetro, profundidade e volume médios das crateras para o caso da irradiação com íons de  $\text{Pb}^{90+}$  e  $\text{Au}^{45+}$  com incidência normal à superfície. Filmes espessos apresentam crateras com diâmetro de  $\sim 19$  nm. Isso só se altera para  $h \lesssim 10$  nm, quando o diâmetro das crateras começa ser levemente reduzido (Figura 5.8a).

A profundidade das crateras ( $Z_{CRATERA}$ ) também é reduzida em filmes com  $h \lesssim 20$  nm (Figura 5.8b). A diminuição da profundidade da cratera com a redução da espessura é esperada, pois à medida que a espessura é reduzida, a quantidade de material disponível para ejeção é cada vez menor. Contudo, observa-se que a profundidade da cratera é menor que a espessura do filme mesmo no caso dos filmes mais finos ( $Z_{CRATERA} = h$ , linha pontilhada na Figura 5.8b). Isso indica que o decréscimo da profundidade da cratera para filmes com  $h \lesssim 20$  nm não é apenas resultado da falta de material para ser ejetado. Ainda, deve-se considerar que parte do material presente no fundo da cratera pode ter origem na relaxação das paredes das crateras<sup>134</sup>.

Imagens de topografia obtidas por AFM são resultado da convolução do perfil da cratera com a forma da ponta de AFM. O diâmetro da cratera não é muito sensível ao raio de curvatura da ponta e, portanto, nessa medida, a origem das barras de erro está na flutuação estatística dos impactos, inerente ao processo de formação das



trilhas de superfície, e nas variações locais da superfície do polímero<sup>48</sup>. A profundidade da cratera, por outro lado, é fortemente dependente do formato da ponta.

O efeito da qualidade da ponta na quantificação da profundidade das crateras foi investigado utilizando pontas de diferentes qualidades (pontas padrão de Si da *Nanosensors*) sob condições similares de operação do AFM. A profundidade de aproximadamente 15 crateras produzidas em um filme de 40 nm de espessura por íons de Pb de 1 GeV foi medida por uma ponta de alta qualidade (*sharp tip*), obtendo  $Z_{CRATERA} \sim (9,7 \pm 0,7)$  nm, enquanto, a medida de profundidade obtida por pontas de qualidade intermediária foi de  $\sim (7,0 \pm 2,1)$  nm. Essas duas medidas de profundidade são apresentadas na Figura 5.8b. Assim, é fácil perceber a forte dependência da profundidade da cratera com a forma da ponta.

O volume das crateras formadas pela irradiação com 1 GeV Bi é apresentado em função da espessura dos filmes na Figura 5.8c. Diferente do diâmetro da cratera, que começa a diminuir apenas para  $h \lesssim 10$  nm, o volume da cratera é reduzido em  $h \lesssim 40$  nm. O volume das crateras foi convertido em massa total ejetada pelo impacto do íon, utilizando a densidade do polímero, e é apresentado na Figura 5.8c junto com o volume em  $nm^3$ . Para os filmes mais espessos, o volume calculado é de  $\sim 2 \times 10^6$  u. Esse volume está de acordo com os valores encontrados na literatura para polímeros *bulk*<sup>48</sup>.

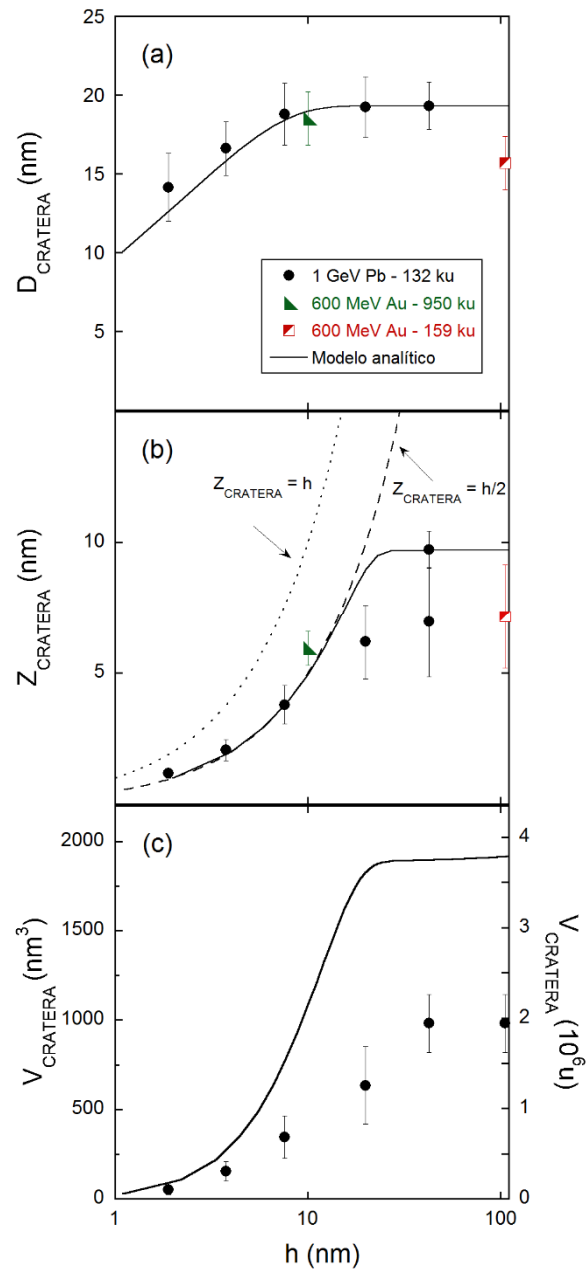


Figura 5.8 (a) Diâmetro, (b) profundidade e (c) volume médios das crateras formadas por irradiações com 1 GeV Pb com incidência normal à superfície em função da espessura do filme.

A Figura 5.9 apresenta o volume da protuberância formada ao redor das crateras induzidas pela irradiação com íons perpendiculares à superfície. No caso das protuberâncias, há uma redução acentuada do volume da borda para filmes com  $h \lesssim 40$  nm.

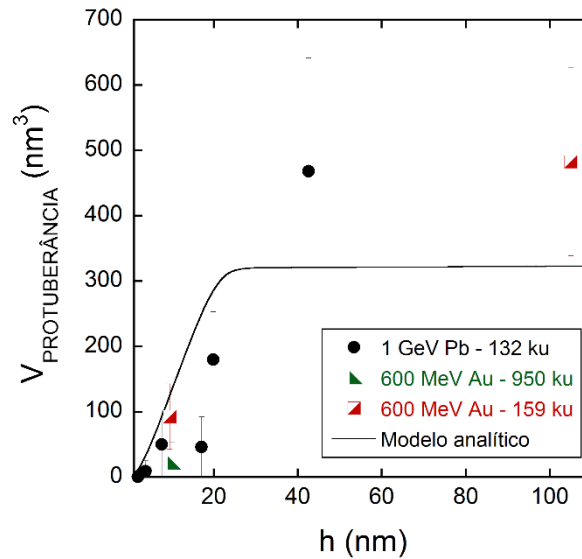


Figura 5.9 Gráfico do volume médio das bordas de crateras formadas por irradiações com  $Pb^{eq}$  e  $Au^{eq}$  em função da espessura dos filmes.

Todas as dimensões das trilhas de superfície apresentadas mostram um comportamento semelhante, isto é, saturação para filmes espessos e redução para filmes com  $h$  abaixo de um valor crítico  $h_c$ . Entretanto,  $h_c$  não é um valor único, mas depende do tipo de efeito:  $h_c \sim 10$  nm para o diâmetro da cratera (Figura 5.8a) e  $h_c \sim 40$  nm para o volume da protuberância (Figura 5.9).

O efeito da espessura na formação das trilhas de superfície pode ser comparado com resultados experimentais e de simulação por dinâmica molecular de Papaléo et. al.<sup>48</sup> e Bringa et. al.<sup>91</sup> na investigação do efeito do  $dE/dx$  (energia depositada) na formação de crateras em polímeros. Esses estudos mostram que a formação das protuberâncias depende mais criticamente da quantidade de energia depositada do que a formação da cratera. Portanto, o efeito da espessura na formação das trilhas de superfície pode ser atribuído à redução da quantidade de energia disponível para a formação das crateras e protuberâncias devido ao confinamento da trilha em uma dimensão. Um modelo analítico simples para estimar como a redução da espessura  $h$  influencia na quantidade de energia disponível para a formação de trilhas de superfície é o modelo do pulso de pressão<sup>38</sup>, que será discutido na próxima seção.

### 5.3.1. Modelo da soma de impulsos

A formação de trilhas de superfície em materiais irradiados com íons altamente energéticos ocorre em resposta ao fluxo de material fluido e às ondas de pressão em direção à superfície, induzidos pela passagem dessas partículas pelo material. No modelo do pulso de pressão, considera-se que a energia de excitação ao longo da trilha do íon é parcialmente transformada em movimento atômico e que as espécies excitadas produzem uma expansão transiente do sólido em função do gradiente de densidade de energia  $-\nabla\varepsilon$ . Esse pulso de pressão pode levar à ejeção de um volume de material caso o impulso seja grande o suficiente. Essas ondas de pressão podem ser descritas por um modelo analítico proposto por Johnson et al<sup>38</sup>, onde a soma de impulsos radiais ao longo da trilha do íon é usada para descrever a ejeção de moléculas na superfície do material (Figura 5.10). A partir desse modelo é possível estimar como a fonte de energia e momentum muda com a redução da espessura  $h$ , permitindo a avaliação/racionalização teórica dos dados experimentais encontrados para os efeitos de confinamento das trilhas iônicas.

Os impulsos individuais são descritos pela densidade de energia local,  $\varepsilon$ , e seu gradiente por  $\nabla\varepsilon$ . Um esquema das coordenadas do sistema é apresentado na Figura 5.10, onde  $r_i$  é a distância da fonte e  $\rho$  é a posição radial perpendicular à trilha.

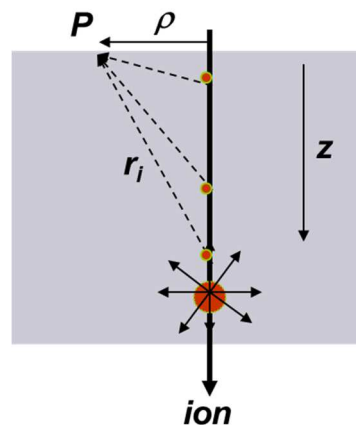


Figura 5.10 Esquema da trilha de impulsos esféricos ao longo do caminho do íon.

Para um impulso esférico, a propagação da energia de uma fonte pontual  $\varepsilon(r_i, t)$ , para uma difusividade  $k$  constante e uma taxa de dissipação de energia  $\tau^{-1}$ , é dada por

$$\varepsilon(r_i, t) = \frac{\Delta E_i}{(\pi \bar{r}^2)^{3/2}} \exp(-r_i^2/\bar{r}^2) \exp(-t/\tau) \quad (5.1)$$

onde  $\bar{r}^2 = r_0^2 + 4\kappa t$ ,  $r_0$  é o raio efetivo da fonte e  $\Delta E_i$  sua energia em  $t = 0$ ,

A densidade de energia total é calculada como a sobreposição de contribuições de cada ponto ao longo da trajetória do íon no eixo  $z$ ,

$$\varepsilon(\rho, z, t, h) = \int_0^h \varepsilon(r_i, t) \frac{dz}{\lambda} = \left[ \frac{dE}{dx} \right]_{efetivo} \frac{1}{\pi \bar{r}^2} e^{-t/\tau} e^{-\rho^2/\bar{r}^2} \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{h-z}{\bar{r}} \right) + \operatorname{erf} \left( \frac{z}{\bar{r}} \right) \right] \quad (5.2)$$

onde  $h$  é a espessura da amostra,  $\lambda^{-1}$  é o número de fontes de energia por unidade de comprimento ao longo da trilha,  $(dE/dx)_{efetivo} \equiv \Delta E/\lambda$  é a quantidade de energia depositada pelo íon que é convertida em movimento atômico. Para altas densidades de energia, o gradiente de energia,  $-\nabla\varepsilon$ , tem valor elevado, originando um pulso de pressão, capaz de deslocar um volume de material se o impulso for suficientemente intenso. O momentum,  $p$ , para um volume molecular,  $n_M^{-1}$ , no tempo  $t_e$  é dado por

$$p(\rho, z, h) = \frac{\beta}{n_M} \int_0^{t_e} -\nabla\varepsilon(\rho, z, t, h) dt \quad (5.3)$$

onde  $\beta$  é uma constante de proporcionalidade dependente do material e  $z$  é a profundidade no filme. Moléculas próximas à superfície, ao receber um impulso maior que o impulso crítico,  $p_c$ , serão ejetadas do material.

A trilha iônica formada pela passagem de um íon de alta energia por um isolante causa uma perturbação transiente nesse material. Materiais em estado de não-equilíbrio, tem valores de difusividade  $k$  e taxa de dissipação  $1/\tau$  diferentes do encontrado para um mesmo material em condições de equilíbrio e não são precisamente conhecidos. Esses parâmetros, assim como outros parâmetros de entrada do modelo, alteram de forma fundamental o resultado dos cálculos do pulso de pressão. Assim, a influência de cada parâmetro foi avaliada sistematicamente e é discutida na seção 5.3.1.1. Entretanto, o objetivo da utilização do modelo do pulso de pressão nesse trabalho não está em encontrar os melhores valores para os parâmetros relacionados à irradiação, e sim, em evidenciar qualitativamente o enfraquecimento do efeito da irradiação iônica em filmes de PMMA com a redução da

espessura. Uma vez que diversos parâmetros de entrada do modelo analítico permitem que um grande número de combinações de parâmetros ajuste os pontos experimentais do diâmetro das crateras, um conjunto de parâmetros determinado com base em valores encontrados na literatura foi utilizado para a comparação com os dados experimentais. A escolha desse conjunto de parâmetros será brevemente discutida abaixo.

A difusividade do PMMA em condições de equilíbrio, é de  $k \sim 0,001 \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>135</sup>. Entretanto, simulações de dinâmica molecular modelando trilhas iônicas em materiais poliméricos indicam nessa situação uma difusividade  $k \sim 0,05 \text{ cm}^2/\text{s}$ <sup>136</sup>. Além disso, sabe-se que a redução da espessura de filmes finos de polímeros também pode levar a diminuição do coeficiente de difusão<sup>23</sup>. Assim, o valor estipulado para a difusividade no modelo do pulso de pressão foi de  $k = 0,002 \text{ cm}^2/\text{s}$  (próximo do valor encontrado para PMMA *bulk* não perturbado<sup>135</sup>). Da mesma forma, a quantidade de energia depositada pelo íon convertida em movimento atômico,  $(dE/dx)_{efetivo}$ , não é claramente definida. Estima-se que para o caso de isolantes, a fração de energia seja de 0,1-0,4<sup>134</sup>. Portanto, um  $(dE/dx)_{efetivo}$  de 5,5 keV/nm foi determinado, considerando a conversão de ~35% do  $dE/dx$  experimental em movimento atômico.

Simulações por dinâmica molecular indicam que o tempo para ejeção e deslocamento de partículas que promovem a formação de crateras é de ~30-50 ps<sup>47</sup>. O valor de dissipação  $\tau = 30 \text{ ps}$  foi determinado para a investigação da dependência das dimensões das crateras com a espessura do filme, de forma a considerar todos os tipos de dissipações envolvidas e limitar a integração dos impulsos dentro do tempo característico de formação das crateras ( $t_e = 3\tau$ ).

O momentum crítico para ejeção ( $p_c^c$ ) é determinado pela energia de coesão do material e foi estimado para o PMMA a partir da sua temperatura de despolimerização ( $T = 220 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Assim,  $p_c^c \cong \sqrt{3MkT}$  é de  $5,8 \times 10^{-23} \text{ kgm/s}$  ou em unidades do modelo do pulso de pressão  $p_c^c \cong 0,4 \text{ eV}/\text{\AA}^4 \cdot \text{fs}$ .

Os parâmetros de entrada no modelo do pulso de pressão utilizados para comparação com os dados experimentais são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Parâmetros de entrada utilizados para o cálculo do pulso de pressão.

$r_0$	1 nm
$(dE/dx)_{efetivo}$	0,35(dE/dx)
$k$	0,002 cm <sup>2</sup> /s
$\tau$	30 ps
$t_e$	3 $\tau$
$p_c^C$	$5,8 \times 10^{-23}$ kgm/s
$\beta$	2/3 = 0,63 <sup>38</sup>
$n_M$	$7,2 \times 10^{21}$ monômeros/cm <sup>3</sup>

A Figura 5.11 apresenta exemplos de mapas 2 D dos impulsos calculados pelo modelo de Johnson et al<sup>38</sup> para filmes de espessura  $h=100$  nm e  $h=10$  nm utilizando os parâmetros da Tabela 5.1. As linhas na Figura 5.11 indicam valores de momentum iguais. O raio da cratera é dado pelo valor  $\rho$  na superfície ( $z = 0$ ), para  $p_z = p_c^C$ , enquanto a profundidade  $Z_{CRATERA}$  é dada pelo valor de  $z$  em  $\rho = 0$  para  $p_z = p_c^C$ , sendo essas dimensões facilmente calculadas para diferentes espessuras  $h$ . Assim, o diâmetro e a profundidade das crateras foram obtidos de mapas de momentum similares aos da Figura 5.11 para filmes de outras espessuras e são apresentados na Figura 5.8a-b como linhas sólidas.

O modelo analítico prediz que em filmes grossos, na condição de saturação (*bulk*), o formato da cratera é uma semiesfera. Portanto, a profundidade de saturação da cratera é de  $D_{CRATERA}/2$ , ou seja,  $Z_{CRATERA}^{SAT}$  é igual ao raio da cratera, como pode ser observado no mapa de momentum do filme de  $h=100$  nm (Figura 5.11a). O  $Z_{CRATERA}^{SAT}$  obtido para o filmes grossos pelo modelo do pulso de pressão é semelhante aos dados observados experimentalmente (Figura 5.8b), isto é,  $(D_{CRATERA}/2) \sim Z_{CRATERA}^{SAT} \sim 8-10$  nm.

Já no mapa de momentum de um filme  $h=10$  nm (Figura 5.11b), é possível observar a simetria do momentum no centro do filme. Acima de  $h/2$ , o momentum resultante empurra as moléculas em direção à superfície (valores de  $p_z$  positivos, Figura 5.11b); em aproximadamente  $h/2$  o momentum resultante é nulo; e na metade inferior do filme, o movimento das moléculas ocorre em direção ao substrato (valores de  $p_z$  negativos, Figura 5.11b). Nas condições de  $(dE/dx)_{efetivo}$  empregadas, como consequência dessa simetria, o limite físico predito pelo modelo para a profundidade

da cratera é de  $Z_{CRATERA} = h/2$  (linha tracejada na Figura 5.8b). Assim, para filmes finos, com  $h \leq 2Z_{CRATERA}^{SAT}$ , a profundidade da cratera diminui rapidamente com a redução da espessura ( $Z_{CRATERA} = h/2$ ). A concordância entre o limite da profundidade da cratera e os dados experimentais é notável, visto que o modelo não considera verdadeiramente transporte de massa. Por exemplo, fluxo de material fundido, que aumentaria a profundidade da cratera, ou a relaxação das paredes das crateras<sup>134</sup>, como discutido anteriormente, que diminuiria a profundidade das crateras.

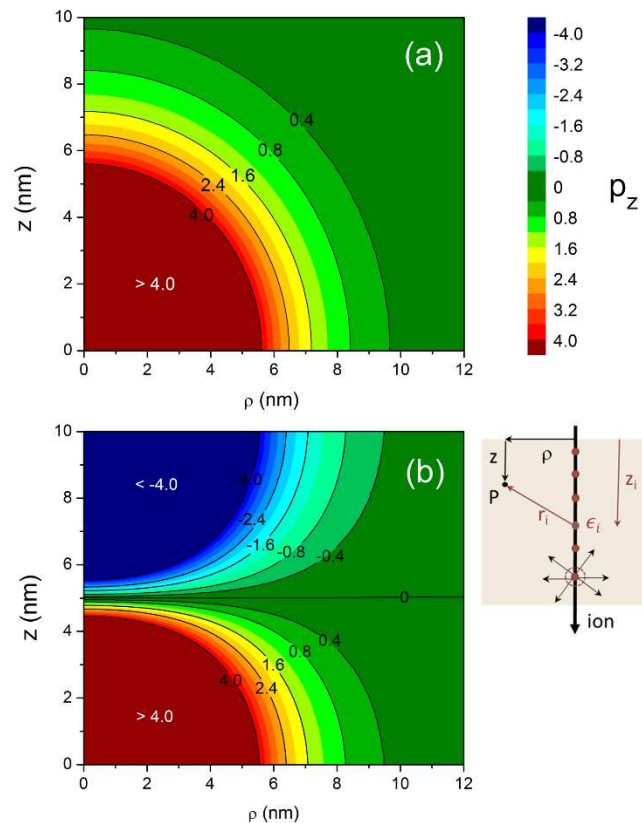


Figura 5.11 Mapas do momentum  $p_z$  no plano  $\rho$ - $z$  originados do modelo do pulso de pressão para filmes (a) de 100 nm e (b) 10 nm de espessura. Os códigos de cores indicam o momentum em unidades do modelo e as linhas indicam os pontos de mesmo momentum. Um esquema das coordenadas do sistema é mostrado à direita dos mapas, onde a origem é ponto de penetração do íon na superfície.

A Figura 5.8e apresenta um exemplo de perfis de crateras extraídos dos mapas de momentum para filmes de diferentes espessuras, onde o eixo  $x$  representa a posição perpendicular à trilha iônica ( $\rho$ ) e o eixo  $y$  a profundidade ( $z$ ). À medida que a espessura do filme é reduzida, os perfis das crateras indicam que as crateras se tornam rapidamente mais rasas, enquanto o diâmetro é apenas levemente diminuído



pela redução da espessura do filme, portanto, o formato da cratera passa de uma semiesfera para algo semelhante uma calota de fundo chato.

É interessante comparar os perfis das crateras obtidos pelo modelo teórico com os perfis experimentais (Figura 5.12). O formato dos perfis do modelo teórico é bastante distinto do formato observado experimentalmente, principalmente, no caso de filmes mais grossos. Um perfil de uma cratera de um filme grosso de  $h=40$  nm ( $D_{CRATERA}/2 = Z_{CRAETRA}^{SAT} = 10$  nm – linha laranja) extraído de um mapa de impulsos foi adicionado aos perfis de crateras obtidos por AFM (Figura 5.12a) para facilitar a comparação com um perfil de uma cratera de um filme de  $h=40$  nm (linha roxa). Assim, é fácil perceber que o volume da cratera medido por AFM é bastante inferior (Figura 5.8c). Utilizando apenas o AFM como ferramenta de caracterização, é difícil determinar se a cratera realmente apresenta o volume indicado pelo AFM ou se está sendo influenciado pelo formato da ponta de AFM. Ainda assim, um acordo qualitativo do efeito da espessura no volume das crateras pode ser observado.

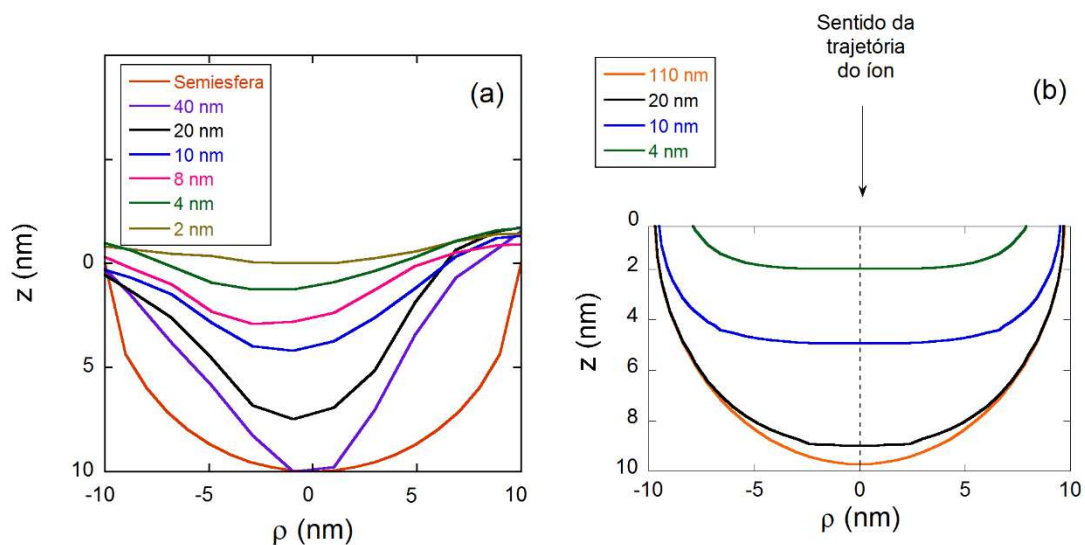


Figura 5.12 Perfis das crateras para diferentes espessuras obtidos (a) de imagens de AFM e (b) para diferentes espessuras pelo modelo analítico do pulso de pressão.

Conclui-se então, que apesar da simplicidade do modelo analítico e dos erros inerentes aos dados experimentais, encontrou-se um bom acordo entre as dimensões da cratera obtidas pelo modelo do pulso de pressão e valores encontrados

experimentalmente, bem como uma clara dependência dessas dimensões com a espessura dos filmes.

O volume experimental da protuberância mostrado na Figura 5.9 é mais difícil de ser comparado diretamente ao modelo do pulso de pressão. Uma aproximação grosseira para o volume da protuberância foi feita assumindo que o volume deslocado é proporcional ao volume de material recebendo um impulso  $p_c^P$  suficientemente grande para deslocar plasticamente o material, mas insuficiente para induzir ejeção, isto é, estimando o volume de material com  $p_z$  por  $p_c^P < p_z < p_c^C$ . O valor do  $p_c^P$  pode ser relacionado com parâmetros do material, tal como, a tensão de ruptura.

O resultado obtido pelo modelo para o volume da protuberância das crateras é apresentado na Figura 5.9 por uma linha sólida. Esses valores são bastante próximos daqueles encontrados experimentalmente considerando a simplicidade do modelo. Tais protuberâncias podem ser originadas por três processos diferentes, que podem atuar simultaneamente: fluxo de material aquecido advindo do centro da trilha (*melt flow*); redeposição de fragmentos de material ejetado, e; pulso de pressão<sup>137</sup>, como indicado por resultados de simulações de dinâmica molecular<sup>134; 138</sup>. Dessa forma, dificilmente o volume das protuberâncias poderia ser calculado de forma precisa apenas utilizando o modelo do pulso de pressão. Entretanto, a redução do volume da protuberância da cratera com a diminuição da espessura, observada experimentalmente, é reproduzida pelo modelo do pulso de pressão.

Em suma, os dados obtidos pelo modelo do pulso de pressão para as dimensões das trilhas de superfície corroboraram com a observação experimental de enfraquecimento dos efeitos da irradiação em filmes sob confinamento espacial. Os efeitos de confinamento observados são atribuídos à redução de fontes de energia de excitação em trilhas iônicas da ordem de poucos nanômetros. Observou-se ainda, que efeitos dependentes da ação cooperativa de fontes de energia ao longo da trilha do íon, como a formação da protuberância, apresentam uma grande espessura crítica ( $h_c$ ), enquanto a suave dependência da espessura nas dimensões da cratera indica que o processo de formação da cratera é dominado por eventos próximos à superfície.

### 5.3.1.1. Análise da influência dos parâmetros de entrada do modelo

Como discutido anteriormente, a quantidade de energia depositada pelo íon e convertida em movimento atômico  $(dE/dx)_{efetivo}$ , bem como a escala radial dessa energia,  $r_0$ , não tem valores bem definidos. Após diversos testes avaliando a influência da aplicação de diferentes frações de  $dE/dx$  no modelo analítico, observou-se que valores diferentes de  $(dE/dx)_{efetivo}$  apenas induzem o aumento ou redução nas dimensões das crateras, sem influenciar a dependência das mesmas com a espessura. No modelo do pulso de pressão considera-se que a energia do íon incidente é depositada ao longo de uma trilha de extensão radial,  $r_0$  – com o poder de freamento igual a  $(dE/dx)_{efetivo}$  – sendo  $r_0$  muito menor que o volume ejetado. A influência do  $r_0$  nos cálculos analíticos foi investigada e os resultados mostraram que pequenas alterações do valor do  $r_0$  (quando da ordem de poucos nanômetros) não influenciam o formato e o volume das crateras. Adaptações do modelo do Johnson et al<sup>38</sup> foram desenvolvidas por Fenyo<sup>139</sup> para trilhas com raios grandes. Entretanto, essas correções não foram realizadas para o modelo utilizado nesse trabalho, e poderiam entrar como uma fonte de erro para o modelo.

A Figura 5.13 apresenta gráficos do diâmetro e do volume da cratera em função da difusividade  $k$  para um filme de espessura de 100 nm para  $\tau = 30 ps$  e  $\tau \rightarrow \infty$ . Observa-se que para difusividades baixas, o volume de material ejetado é pequeno, crescendo com o aumento de  $k$ . Após atingir um volume máximo, a quantidade de material ejetado volta a diminuir para difusividades mais altas. O formato de “sino” observado nas curvas diâmetro/volume *versus*  $k$  pode ser explicado através do efeito da combinação dos processos de dissipação e difusividade. Para difusividades muito baixas o processo de ejeção de material será limitado pelo  $\tau$  e/ou pelo tempo de integração,  $t_e$ . No caso de um  $\tau \rightarrow \infty$ , ou seja, sem dissipação, o tempo de integração,  $t_e$ , será o fator de corte na soma dos impulsos individuais. Por outro lado, para um  $\tau$  baixo, a dissipação promoverá a redução do volume de ejeção. Para difusividades muito altas, o processo de difusão ocorre num intervalo de tempo tão curto que  $p_z$  não é suficiente para ejeção de material.

A Figura 5.13c apresenta um exemplo de  $\tau$  baixo (30 ps), em que a dissipação é o fator de corte no volume de ejeção, sendo a quantidade de material ejetado

independente do tempo de integração. Por outro lado, a Figura 5.13d apresenta um caso onde  $\tau \rightarrow \infty$ , logo, o tempo de integração altera fortemente a quantidade de material ejetado, especialmente para difusividades baixas.

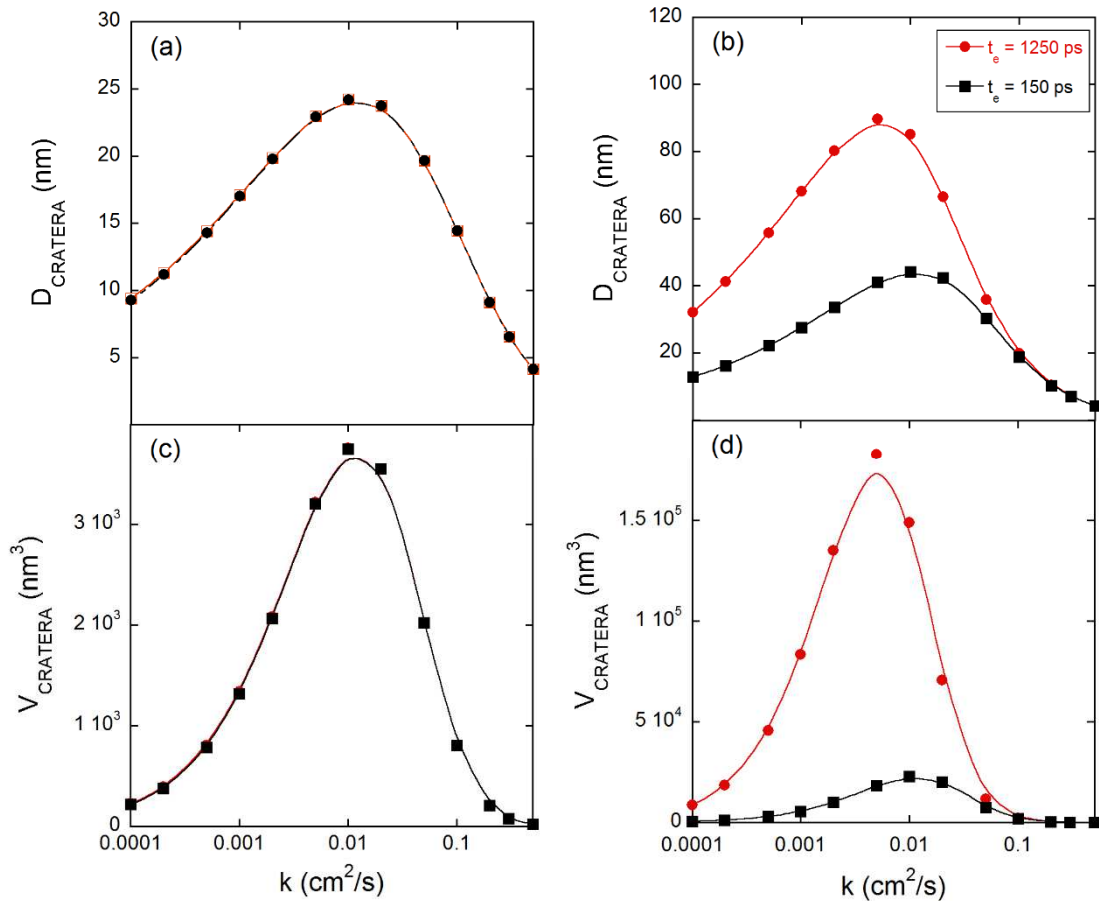


Figura 5.13 Gráfico do diâmetro da cratera de um filme de  $h=100$  nm em função da difusividade, para diferentes tempos de integração,  $t_e$ . Em (a,c) cálculo par  $\tau = 30$  ps a e em (b,d)  $\tau \rightarrow \infty$ .

Como pode ser observado na Figura 5.14, materiais com valores distintos de  $k$  apresentam diferentes espessuras críticas  $h_c$ . A linha tracejada na Figura 5.14a,c indica o valor de difusividade utilizado para a comparação com os dados experimentais na Figura 5.8, ou seja  $k=0,002$   $\text{cm}^2/\text{s}$ . Portanto, observa-se que para maiores valores de difusividade a espessura crítica aumentaria, enquanto materiais com menores valores de difusividade apresentariam um  $h_c$  mais baixo. Entretanto, para os extremos da curva, a quantidade de material ejetado depende fracamente da espessura do filme, tanto para dissipações altas quanto baixas. Para  $\tau=30$  ps e  $k=0,002$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , a espessura crítica é baixa,  $h_c \sim 10$ -20 nm, pois impulsos que vem de regiões mais profundas da amostra são dissipados antes de chegarem à superfície

(Figura 5.14a-c). Entretanto, em um material sem dissipação ( $\tau \rightarrow \infty$ ), todo impulso que chega à superfície com  $p_z > p_c^c$ , dentro do tempo de integração, contribui para a ejeção de material. Logo, para a difusividade de 0,002 cm<sup>2</sup>/s o diâmetro da cratera satura (Figura 5.14b), enquanto a saturação do volume da cratera não foi atingida, Figura 5.14d.

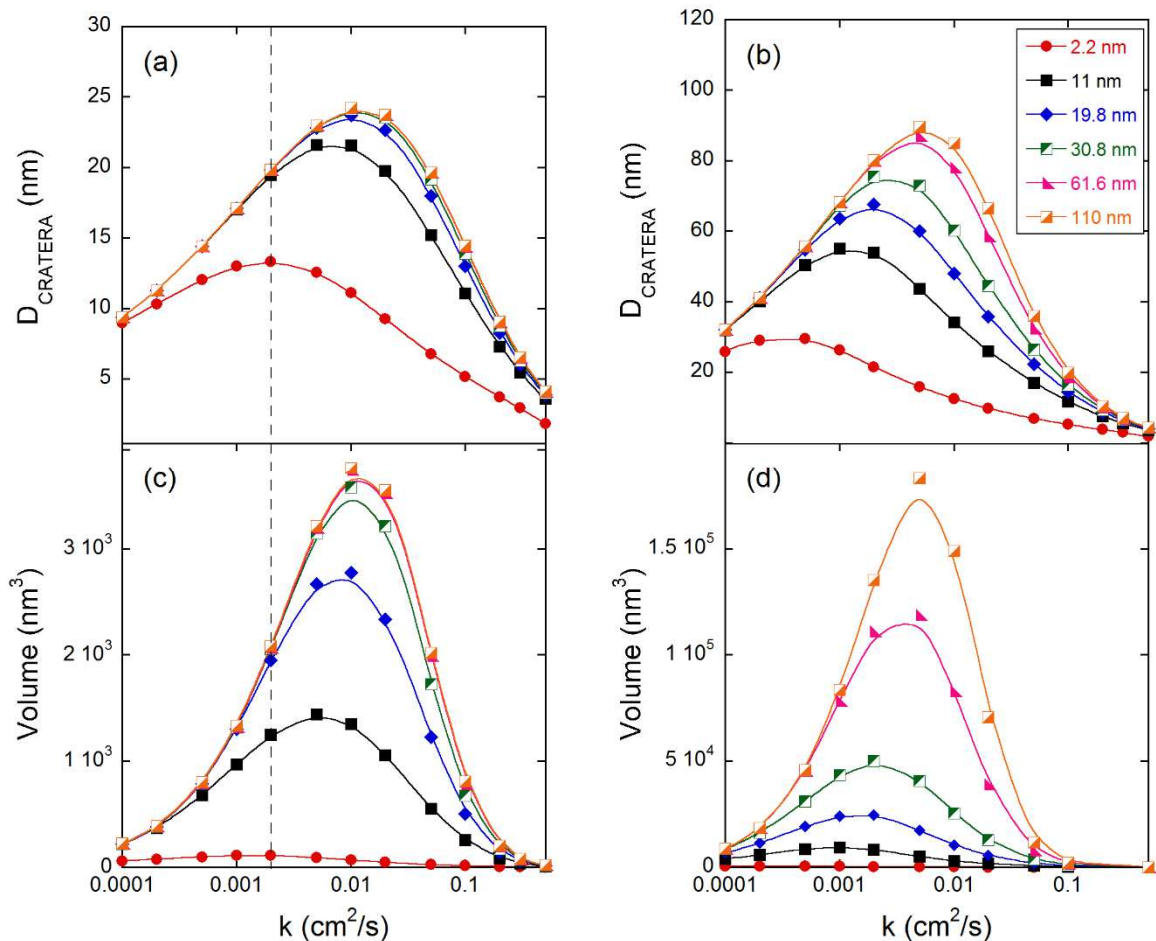


Figura 5.14 Gráfico do diâmetro da cratera em função da difusividade, para diferentes espessuras,  $h$ . Em (a,c) cálculo para  $\tau = 30$  ps e em (b,d) para  $\tau \rightarrow \infty$ . A linha tracejada em (a,c) indica o valor de  $k$  utilizado para a comparação com os dados experimentais na Figura 5.8.

A Figura 5.15 apresenta as dimensões da cratera em função do tempo de dissipação para um coeficiente de difusão constante. Uma vez que o tempo de integração é finito, o volume da cratera cresce com o aumento do  $\tau$ , até saturar. Como visto anteriormente, para valores baixos de  $\tau$ , o volume de material ejetado não depende fortemente da espessura do filme. Entretanto, com o aumento do  $\tau$  a diferença entre o volume ejetado de um filme fino e um filme grosso aumenta progressivamente até um valor limite delimitado pelo tempo de integração.

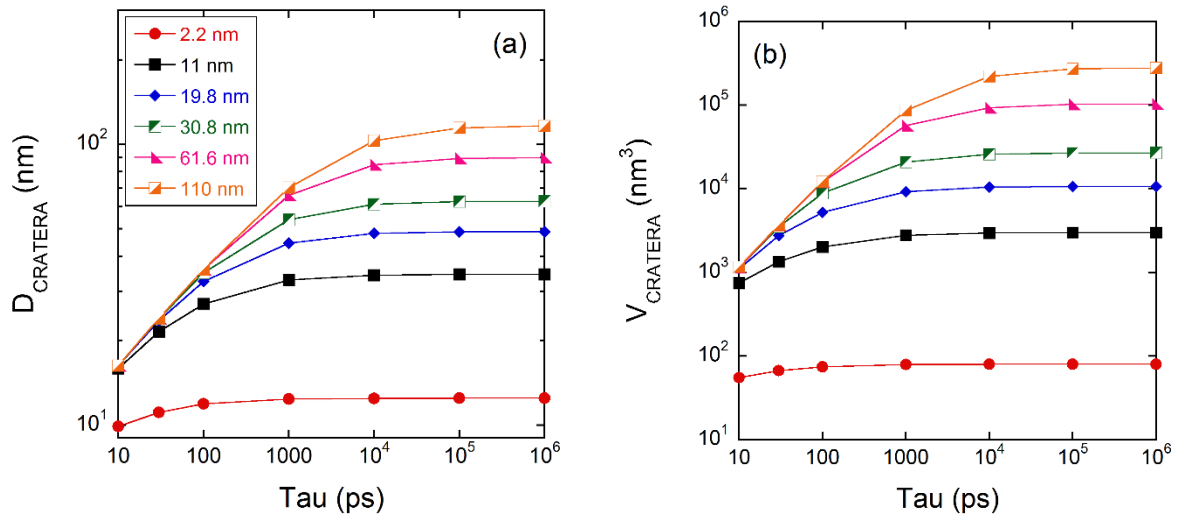


Figura 5.15 Gráfico do (a) diâmetro e (b) volume da cratera em função do tempo de dissipação,  $\tau$ , para diferentes espessuras,  $h$ .

A partir das análises descritas acima percebe-se que as dimensões das crateras, assim como a dependência das dimensões com a espessura, são fortemente alteradas em função do  $\tau$  e de  $k$ . A Figura 5.16 apresenta um gráfico do diâmetro da cratera em função da espessura da amostra para duas combinações de  $\tau$  e  $k$ . Esse exemplo indica que resultados similares podem ser encontrados para diferentes combinações de  $\tau$  e  $k$ , pois ambos os parâmetros controlam a rapidez com que a energia desaparece do sistema.

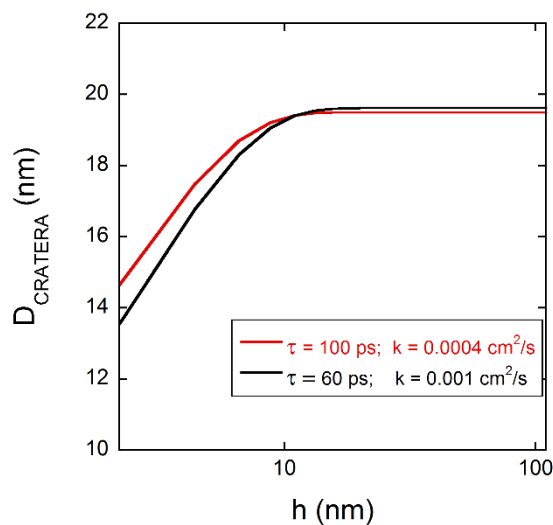


Figura 5.16 Diâmetro da cratera em função da espessura da amostra, calculado pelo modelo do pulso de pressão para diferentes combinações de  $k$  e  $\tau$ .

Pela Figura 5.17, pode-se constatar que o momentum crítico para ejeção de material,  $p_c^C$ , é inversamente proporcional ao volume de material ejetado. Assim, quanto maior for  $p_c^C$ , menor serão as dimensões das crateras (). Na Figura 5.17a, observa-se que para um  $p_c^C$  fixo, o diâmetro da cratera independe da espessura do filme até espessuras tão finas quanto  $h \sim 10 \text{ nm}$ . Por outro lado, o volume da cratera, para um determinado  $p_c^C$ , é fortemente dependente da espessura do filme, que por sua vez é influenciada pelas taxas de dissipação e difusividade do material. Para um  $p_c^C$  baixo em um sistema sem dissipação, a contribuição de impulsos vindo de regiões profundas de amostras grossas será acentuada e limitada apenas pela difusividade e tempo de integração, aumentando intensamente o volume da cratera. Para um  $p_c^C$  baixo, com alta dissipação, o volume da cratera dependerá da combinação entre o efeito da dissipação e da difusividade. Para  $p_c^C$  altos, o volume tende a zero, independentemente da espessura.

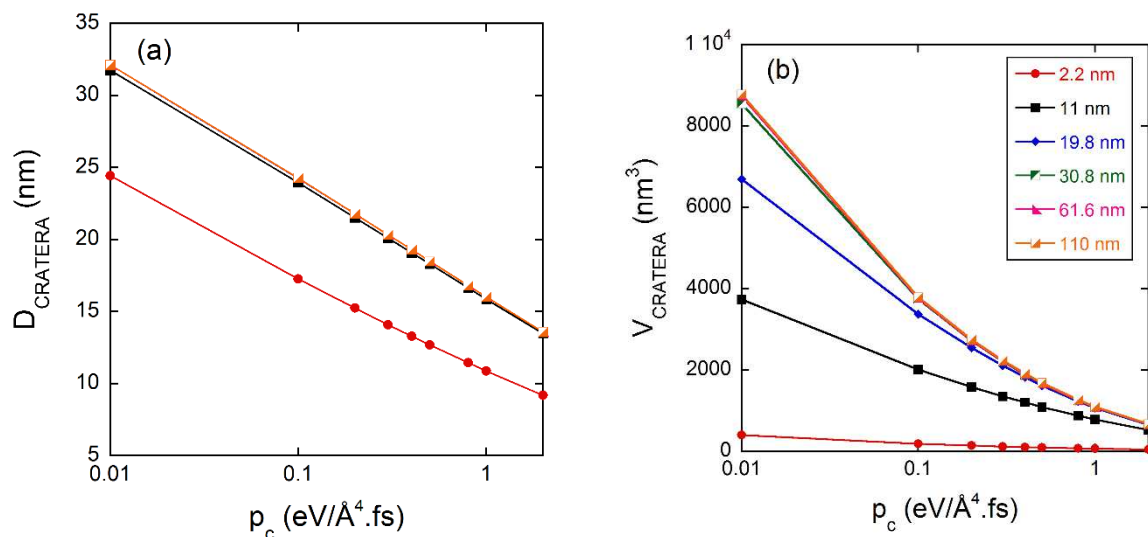


Figura 5.17 Gráfico do (a) diâmetro e (b) volume da cratera em função da momentum crítico,  $p_c^C$ , para diferentes espessuras,  $h$ .

#### 5.4. Modificações induzidas pela irradiação com ângulo de 79°

A Figura 5.18 apresenta uma sequência de imagens de AFM de filmes de PMMA com diferentes espessuras irradiados com íons de Au<sup>eq</sup> de 2,2 GeV com ângulo rasante de 79° em relação à superfície. Em um filme grosso de  $h=60 \text{ nm}$  (Figura 5.7a), a cratera e a protuberância são alongadas na direção do projétil. Em irradiações com ângulos rasantes, por uma questão geométrica, uma região maior de material

recebe um momentum maior que o momentum crítico necessário para ejeção<sup>47</sup>. Com a redução da espessura do filme, observa-se a rápida diminuição do tamanho das protuberâncias, assim como a supressão das protuberâncias para filmes mais finos que  $\sim 10$  nm. As dimensões laterais da cratera também diminuem de tamanho com a redução da espessura, embora, mesmo para filmes tão finos quanto  $h \sim 1,4$  nm a cratera ainda possa ser observada (Figura 5.18h). Portanto, percebe-se que o comportamento das dimensões dessas deformações em função da espessura é bastante similar ao observado para irradiações com incidência normal à superfície.

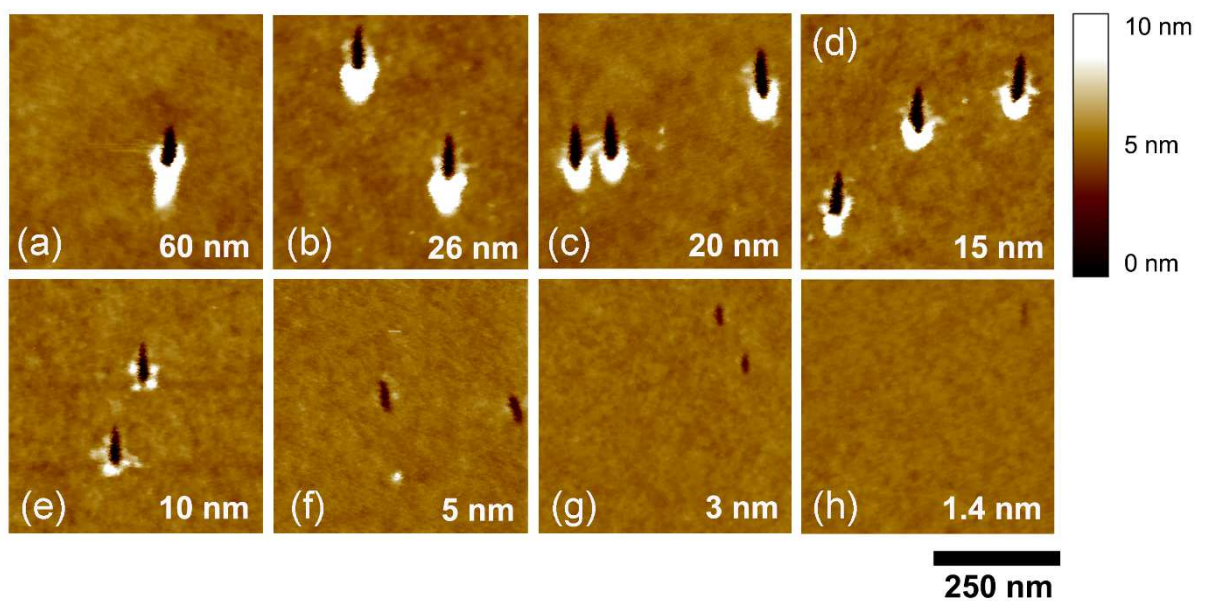


Figura 5.18 Imagens topográficas de AFM de filmes finos de PMMA depositado sobre substrato de silício irradiados com íons de  $\text{Au}^{\text{eq+}}$  de 2,2 GeV com ângulo de  $79^\circ$  em relação à superfície. (a) 60 nm; (b) 26 nm; (c) 20 nm; (d) 15 nm; (e) 10 nm; (f) 5 nm; (g) 3 nm e; (h) 1,4 nm.

A Figura 5.19 apresenta dados quantitativos da largura, comprimento e profundidade da cratera, respectivamente identificados como  $L_{\text{CRATERA}}$ ,  $C_{\text{CRATERA}}$ , e  $Z_{\text{CRATERA}}$  para irradiação com íons de  $\text{Au}^{\text{eq+}}$  com ângulo de  $79^\circ$  em relação à superfície em função da espessura do filme. O comprimento das crateras para filmes espessos foi de  $\sim 73 \pm 5$  nm, enquanto a largura foi de aproximadamente  $23 \pm 2$  nm. Esses valores estão de acordo com valores encontrados na literatura para PMMA *bulk*<sup>42</sup>. Todas as dimensões da cratera diminuem para filmes com  $h < h_c$ . Comparando as dimensões comprimento e largura das crateras, observa-se que  $h_c$  é maior para o comprimento das crateras, e ainda maior para  $Z_{\text{CRATERA}}$ .



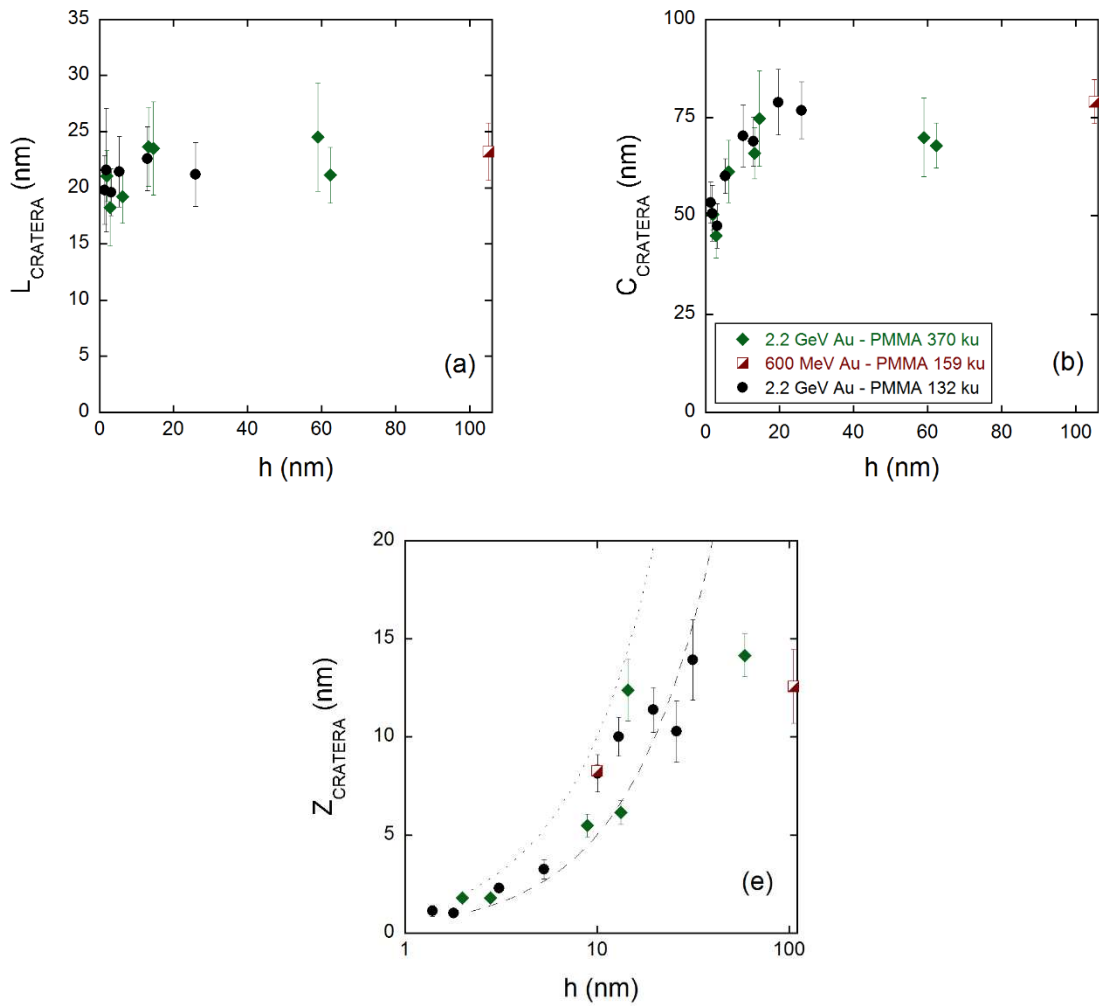


Figura 5.19 Média da (a) Largura, do (b) comprimento e da (c) profundidade das crateras formadas por irradiações com íons de Au de 2,2 GeV com ângulo de  $79^\circ$  em relação à superfície em função da espessura do filme.

A protuberância formada pela irradiação com ângulos rasantes foi chamada de *hillock*. A Figura 5.20 apresenta a altura e o comprimento dos *hillocks* em função da espessura do filme. Para filmes espessos, a altura de saturação dos *hillocks* é de  $(12,1 \pm 0,7)$  nm e o comprimento de  $(97 \pm 6)$  nm. Esses valores estão de acordo com valores encontrados na literatura para PMMA *bulk*<sup>140</sup>. As duas dimensões analisadas para o *hillock* caem fortemente com a redução da espessura do filme, entretanto apresentam  $h_c$  distintos:  $h_c \sim 20$  nm para altura e  $h_c \sim 40$  nm para o comprimento.

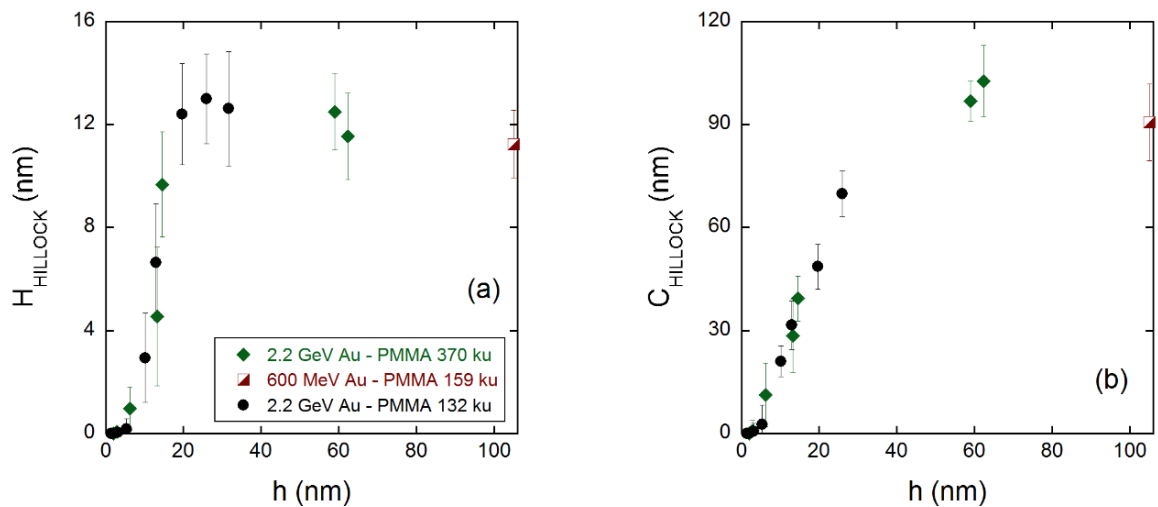


Figura 5.20 Médias da (a) altura e (b) comprimento dos *hillocks* formados por irradiações com 2,2 GeV Au com ângulo de 79° em relação à superfície em função da espessura do filme.

A Figura 5.21 apresenta um conjunto de imagens de AFM de filmes de PMMA de diferentes espessuras irradiados com íons de  $\text{Au}^{7+}$  de 20 MeV com ângulo de 79°. Para o filme de  $h=64$  nm, crateras e protuberâncias alongadas na direção da penetração do íon são observadas. Apesar da diferença de tamanho, o formato dessas estruturas é bastante similar ao formato das trilhas de superfície induzidas por íons de  $\text{Au}^{\text{eq}}$  de 2,2 GeV (Figura 5.7a). Novamente, a diminuição das dimensões das crateras e protuberâncias é observada com a redução da espessura do filme.

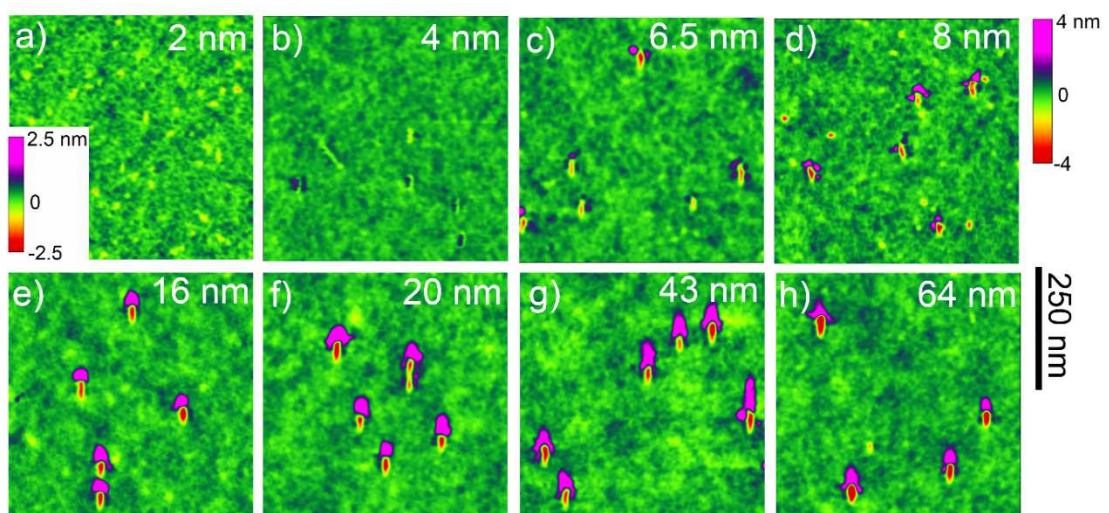


Figura 5.21 Imagens de AFM de filmes finos de PMMA de espessuras distintas, bombardeados com íons de  $\text{Au}^{7+}$  de 20 MeV com ângulo de 79° com relação à superfície da amostra. (a) 2 nm; (b) 4 nm; (c) 6,5 nm; (d) 8 nm; (e) 16 nm; (f) 20 nm; (g) 43 nm e; (h) 64 nm. A escala de altura da imagem (a) é de -2,5 a 2,5 nm e de (b-h) é de -4 a 4 nm.

A Figura 5.22 apresenta as médias dos valores de largura e comprimento das crateras, bem como de altura e comprimento dos *hillocks* formados por irradiações com íons de  $\text{Au}^{7+}$  de 20 MeV. A largura das crateras diminui suavemente com a espessura, passando de  $\sim 20$  nm para  $\sim 15$  nm para o filme mais fino, enquanto a redução do comprimento da cratera é um pouco mais intensa. A redução das dimensões do *hillock* é bem mais acentuada, com  $h_c \sim 16$  nm, tanto para a altura quanto o comprimento do *hillock*. O Apêndice II traz um artigo publicado em periódico internacional aonde esses resultados foram apresentados.

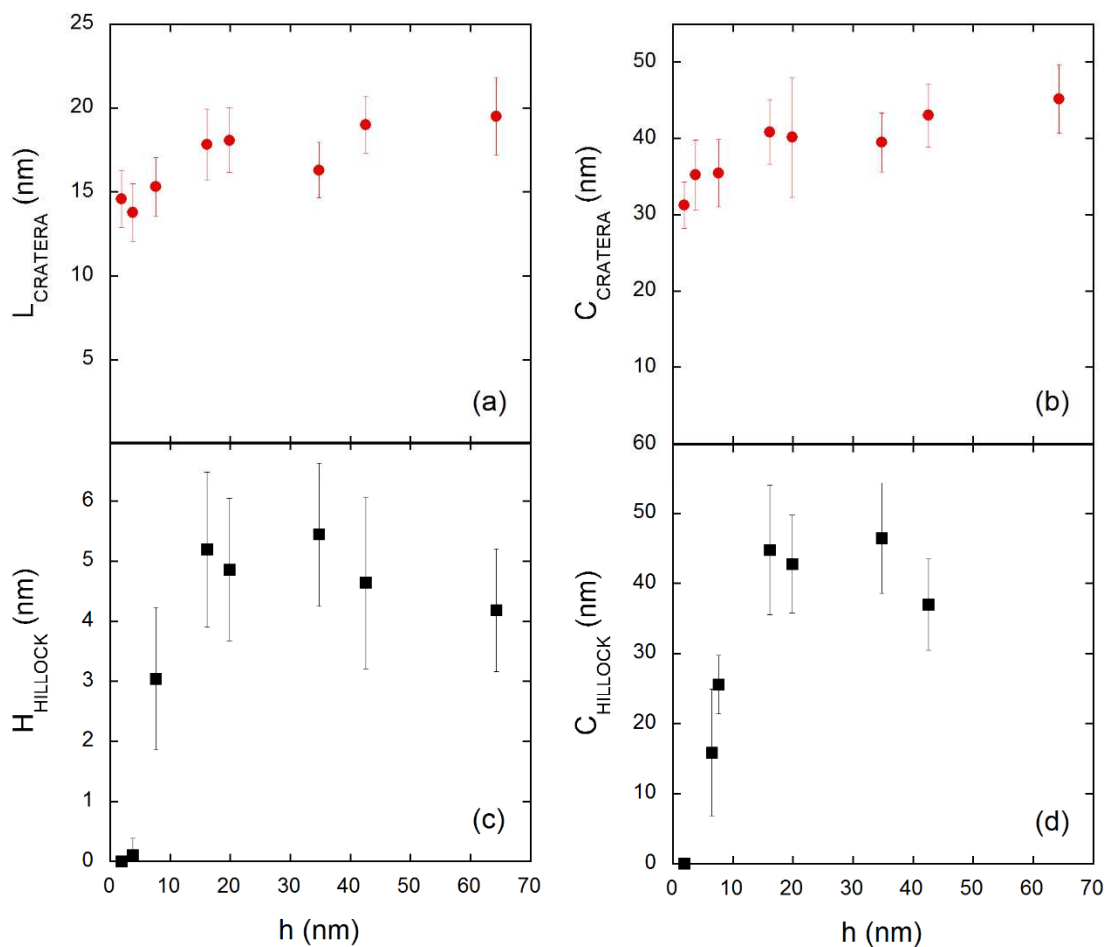


Figura 5.22 Médias das dimensões das trilhas de superfície induzidas em filmes de PMMA por íons de  $\text{Au}^{7+}$  de 20 MeV com ângulo de  $79^\circ$  com relação à superfície da amostra. Valores da (a) largura das crateras; (b) comprimento das crateras; (c) altura dos *hillocks* e; (d) comprimento dos *hillocks*.

Ao comparar as trilhas de superfície produzidas por íons de  $\text{Au}^{7+}$  de 20 MeV (2,5 keV/nm) com as trilhas induzidas pela irradiação com íons de  $\text{Au}^{\text{eq}+}$  de 2,2 GeV (13,1 keV/nm), observou-se a redução das dimensões das crateras e protuberâncias, como esperado, visto a redução de energia depositada. Para filmes com  $h > h_c$ , o

comprimento das protuberâncias é aproximadamente 55% menor em filmes irradiados com íons de  $\text{Au}^{7+}$  de 20 MeV, enquanto a diferença no comprimento da cratera é de apenas ~40%. Para todas as dimensões investigadas, a redução do tamanho das protuberâncias para o menor valor de energia depositada foi bem mais forte que a redução do tamanho da cratera. Tal comportamento foi previamente observado por Papaléo et. al.<sup>48</sup> e Bringa et al.<sup>91</sup>.

Apesar das diferenças observadas entre as dimensões das crateras produzidas por íons com diferentes valores de poder de freamento, o efeito qualitativo da dependência das crateras e protuberâncias em função da espessura dos filmes foi observado para ambos os feixes investigados.

### 5.5. Curva universal

Os valores de largura das crateras e das protuberâncias encontrados para os diversos íons, energias e ângulos de irradiação utilizados nesse trabalho são apresentados na Figura 5.23 em função da espessura dos filmes. Os dados foram normalizados pelo valor de saturação da dimensão medida ( $L^{SAT}$  da cratera ou da protuberância) para facilitar a comparação dos resultados. Apesar da ampla faixa de valores de poder de freamento utilizados (2,5-15,7 keV/nm) e da variação do ângulo de irradiação, tanto a largura das crateras (Figura 5.23a) quanto das protuberâncias (Figura 5.23b) apresentam uma dependência similar com a espessura. Isso indica que a diminuição das dimensões das trilhas iônicas de superfície com a espessura é uma característica aparentemente genérica para íons no regime de freamento eletrônico, sendo relacionada apenas ao confinamento da trilha em uma dimensão.

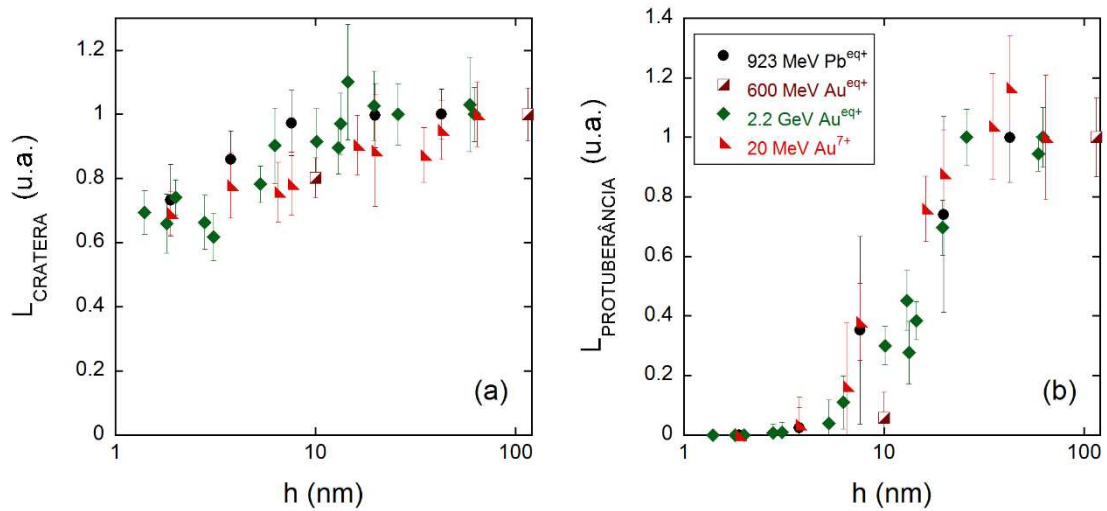


Figura 5.23 Média das dimensões das crateras formadas por irradiações com 1 GeV Pb (normal à superfície), 600 MeV Au (normal à superfície), 2,2 GeV Au (ângulo de 79°) e 20 MeV Au (ângulo de 79°) em função da espessura do filme. Largura da cratera (a) e protuberância (b).

### 5.6. Influência do substrato na dissipação de energia

A influência do substrato na formação das trilhas de superfície foi investigada pela irradiação de filmes de PMMA depositados sobre substratos com diferentes propriedades térmicas e elétricas com 2,2 GeV Au com ângulo de 79° em relação à superfície. A Figura 5.24 apresenta imagens de topografia de AFM de efeitos de superfície induzidos por íons individuais em filmes de PMMA grossos (*bulk*) depositados sobre substrato de cromo, dióxido de silício e silício. Em todas as amostras, independente do substrato, as dimensões das crateras e protuberâncias induzidas pelo impacto dos íons são bastante semelhantes, como esperado.

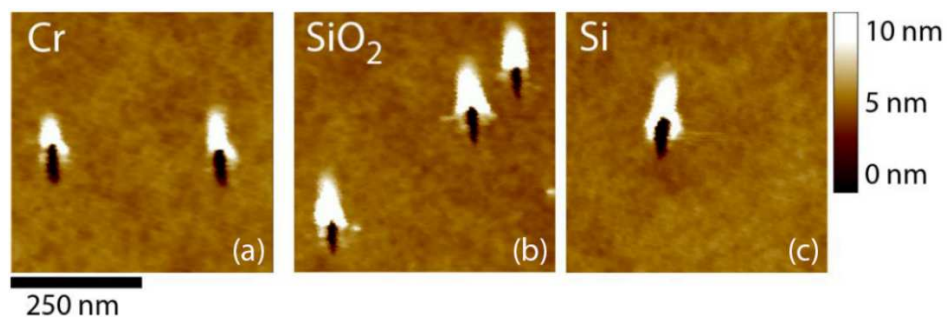


Figura 5.24 Imagens topográficas de AFM de filmes de PMMA grossos (*bulk*) depositados em substrato de (a) Cr, (b) SiO<sub>2</sub> e (c) Si, irradiados com ângulo rasante de 79° com íons de ouro de 2,2 GeV.

A Figura 5.25 apresenta uma seqüência de filmes de PMMA com diferentes espessuras depositados em substrato de dióxido de silício e irradiados com íons de  $\text{Au}^{\text{eq}}$  de 2,2 GeV com ângulo rasante de  $79^\circ$  em relação à superfície. O efeito de espessura observado para esses filmes é bastante similar ao efeito observado para os filmes de PMMA depositados sobre substrato de silício. As dimensões das crateras e protuberância são apresentadas na Figura 5.27.

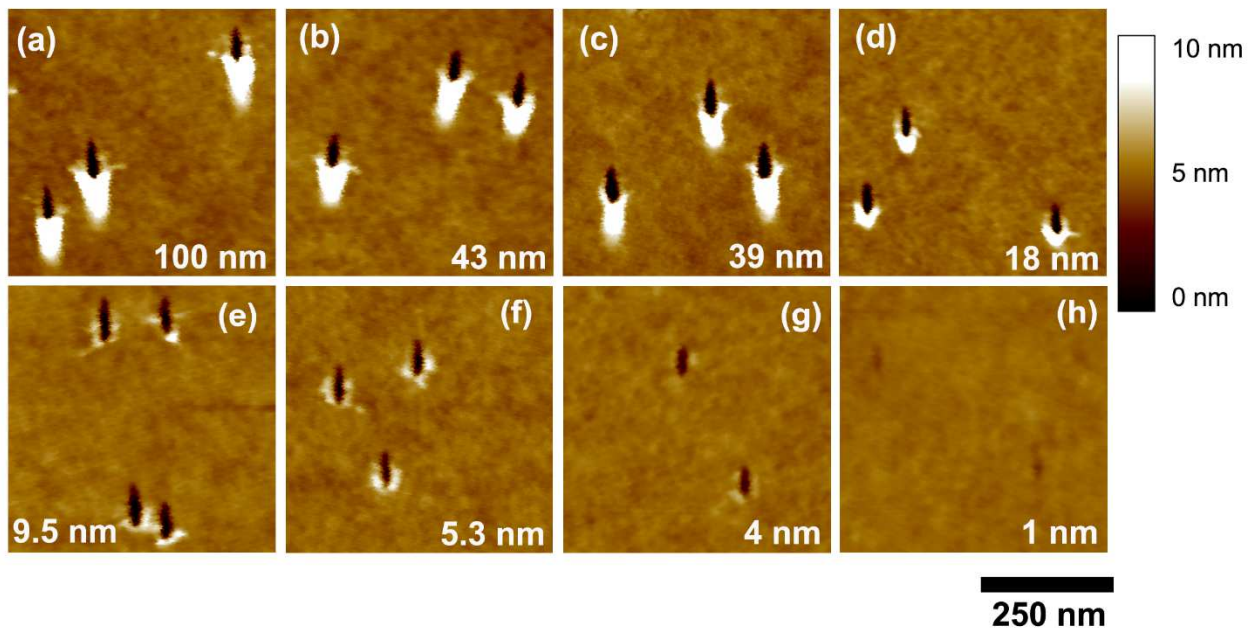


Figura 5.25 Imagens topográficas de AFM de filmes finos de PMMA depositado sobre substrato de dióxido de silício irradiados com íons de  $\text{Au}^{\text{eq}}$  de 2,2 GeV com ângulo de  $79^\circ$  em relação à superfície.

(a) 100 nm; (b) 43 nm; (c) 20 nm; (d) 39 nm; (e) 9,5 nm; (f) 5,3 nm; (g) 4 nm e; (h) 1 nm.

A Figura 5.26 mostra uma seqüência de imagens de AFM de filmes de PMMA de espessuras distintas depositados sobre substrato de cromo. Entretanto, com a redução da espessura do filme de PMMA depositado sobre o substrato de cromo, a rugosidade do filme aumenta fortemente, como discutido no capítulo Materiais e Métodos. Como as dimensões das trilhas de superfície são da ordem de poucos nanômetros, torna-se difícil a utilização do substrato de cromo, pois a rugosidade do filme pode influenciar na medida. Para filmes tão finos quanto 7 nm, as trilhas de superfície são dificilmente diferenciadas da rugosidade do material. Ainda assim, as dimensões das crateras e protuberâncias foram medidas e são apresentadas na Figura 5.27.

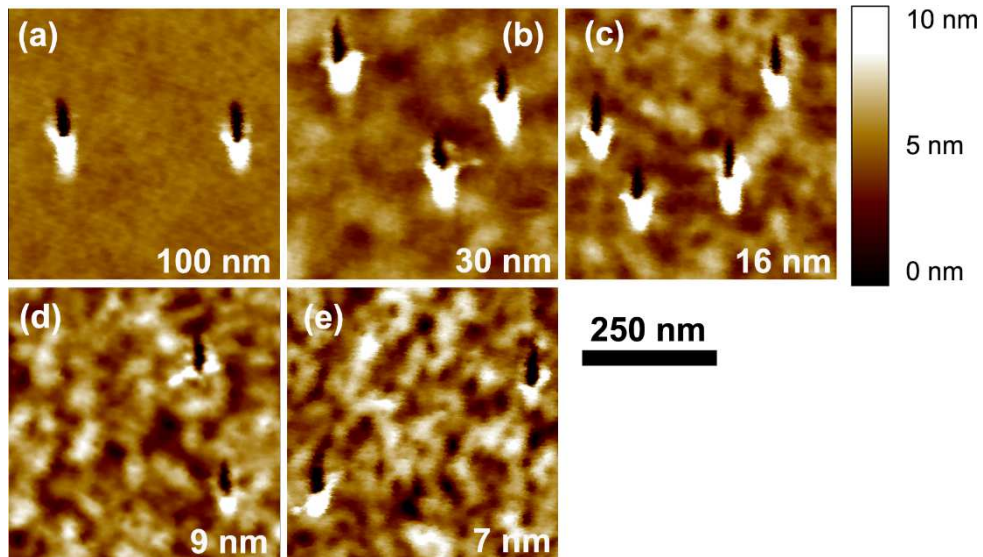


Figura 5.26 Imagens topográficas de AFM de filmes finos de PMMA com diferentes espessuras depositados em substrato de cromo. Os filmes foram irradiados com íons de Au<sup>eq</sup> de 2,2 GeV com ângulo de 79° em relação à superfície. (a) 100 nm; (b) 30 nm; (c) 16 nm; (d) 9 nm e; (e) 7 nm.

A Figura 5.27 apresenta os valores da largura e comprimento das crateras, bem como a altura, o comprimento e o volume dos *hillocks* em função da espessura dos filmes de PMMA depositados sobre substrato de silício, dióxido de silício e cromo. Apesar da dispersão entre os pontos, é possível perceber que não há diferenças significativas entre as dimensões das crateras e dos *hillocks* formados em PMMA depositado sobre diferentes substratos.

Esperava-se que em um filme fino de polímero depositado sobre um substrato isolante, a dissipação da energia depositada pelo íon incidente fosse dificultada, mantendo a trilha aquecida por mais tempo e, conseqüentemente, levando ao aumento das dimensões dessas estruturas.

A ausência de diferenças significativas nas dimensões das trilhas de superfície formadas em filmes de PMMA depositados em substrato de cromo, silício e de dióxido de silício pode ser atribuída à presença de uma camada de óxido nativo sobre os substratos de cromo e de silício (1-3 nm), apontado um baixo comprimento de difusão dos elétrons, resultando numa alta eficiência do acoplamento elétron-fônon. Para testar essa hipótese, as dimensões das crateras e protuberâncias formadas em filmes de PMMA autossustentáveis e em filmes de PMMA depositados sobre substrato de ouro (superfície livre de óxido metálico) serão futuramente analisadas.

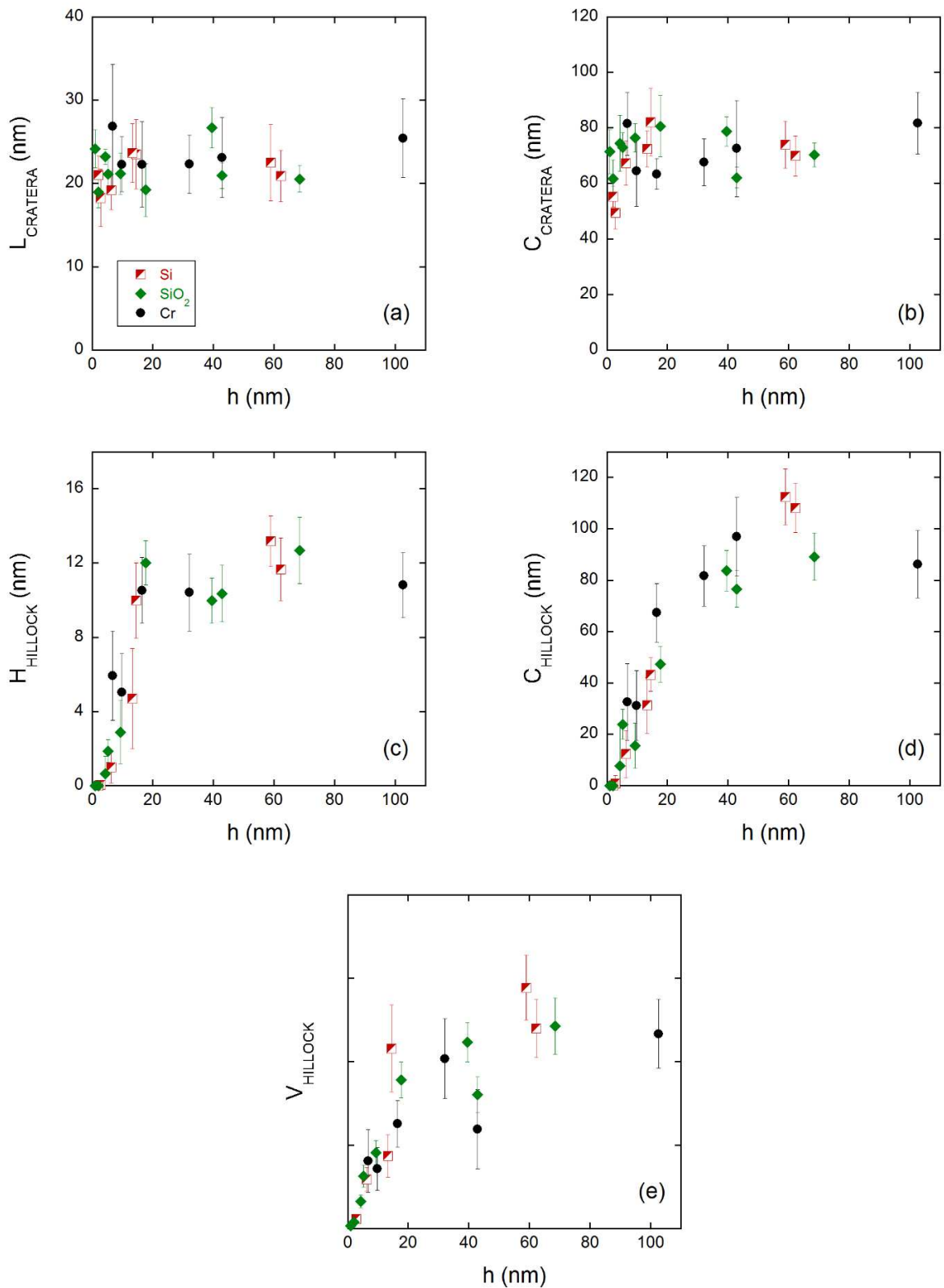


Figura 5.27 Média das dimensões das crateras formadas por irradiações com 2,2 GeV Au com ângulo de  $79^\circ$  em relação à superfície em função da espessura do filme. (a) Largura e (b) comprimento das crateras; (c) altura, (d) comprimento e (e) volume dos *hillocks*.



## 6. MODIFICAÇÕES QUÍMICAS INDUZIDAS PELA IRRADIAÇÃO

As amostras foram irradiadas com incidência normal à superfície, com fluência de irradiação num intervalo de  $\sim 10^{10}$  a  $10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> (dependendo do íon). As técnicas de espectroscopia de XPS, espectroscopia de FTIR e espectroscopia de ultravioleta foram utilizadas para a análise das modificações químicas causadas pela irradiação, permitindo encontrar seções de choque para danos químicos e sua dependência com a espessura dos filmes finos. A capacidade de cada uma dessas técnicas em identificar informações sobre quebras e formações de ligações no caso de filmes ultrafinos foi analisada. Buscou-se, ainda, verificar a influência da interface polímero/substrato nos efeitos químicos da radiação e nos efeitos topográficos associados ao *sputtering* e ao transporte de massa.

### 6.1. Análises preliminares

A quantificação das seções de choque de quebra de ligações químicas em filmes poliméricos finos e ultrafinos envolveu um estudo prévio da redução da espessura e das alterações morfológicas da superfície dos filmes induzidas pelo bombardeamento com íons. Tais alterações podem influenciar fortemente a quantificação dos danos químicos induzidos nos filmes. Foram investigados dois feixes, íons de Bi<sup>eq+</sup> de 2,2 GeV e íons de H<sup>+</sup> de 2 MeV.

#### 6.1.1. Alterações na morfologia da superfície dos filmes irradiados com íons de Bi de 2,2 GeV

A modificação da superfície de filmes de PMMA induzida pela irradiação com íons de Bi<sup>eq</sup> de 2,2 GeV com diferentes fluências pode ser observada na Figura 6.1 para filmes com espessura inicial de 100 e 20 nm. As imagens (a) e (g) apresentam a topografia de amostras controle, isto é, amostras não irradiadas, com rugosidade  $R_{RMS}$  de  $\sim 0,40$  e de  $0,35$  nm, respectivamente. Após a irradiação, a morfologia das amostras

evolui em função da fluência. Para amostras irradiadas com  $5 \times 10^{10}$  íons/cm<sup>2</sup>, é possível observar crateras induzidas por íons individuais com algumas sobreposições. Para maiores doses, a frequência de regiões com sobreposição de crateras ao longo da superfície aumenta intensamente. A profundidade dos buracos formados pela sobreposição de impactos é ainda semelhante à profundidade das crateras formadas por íons individuais ( $Z_{CRATERA}$ ). A partir da fluência de  $3 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup>, as crateras individuais não são mais observadas, dando origem a uma superfície completamente diferente, e apresentando alta frequência de buracos com diâmetro e profundidade bastante elevados, separados por regiões parcialmente planas. Para o filme grosso, os buracos têm diâmetros de até 200 nm e profundidade de ~50 nm, enquanto o filme de  $h_0 \sim 20$  nm, apresenta buracos com até 50 nm de diâmetro e profundidade de ~10 nm. A profundidade desses buracos para todos os filmes analisados tem aproximadamente o valor encontrado para a espessura desses filmes, indicando que os buracos não são apenas alterações na superfície do filme, mas se prolongam ao longo do filme e chegam ao substrato. O espaçamento entre os buracos é bem menor para o filme mais fino, formando algo similar a uma rede conectada de material ao longo da superfície. O efeito da irradiação nesse caso é análogo ao comportamento observado para filmes finos de óxidos sobre silício que sofreram *dewetting* devido à irradiação com SHI<sup>12; 113; 114</sup>. As alterações intensas na morfologia da superfície dos filmes irradiados com  $3 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> foram associadas à alta densidade de ionizações ao longo da trilha do íon e fusão local, que promovem a mobilidade das cadeias e o transporte de material na superfície<sup>60</sup>.

Com o aumento contínuo da fluência, a rugosidade da superfície dos filmes tende a diminuir novamente. O filme de  $h_0 \sim 100$  nm apresenta uma topografia bastante semelhante à amostra controle após a irradiação com  $5-7 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup>. Entretanto, o filme fino irradiado com  $5 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> apresenta uma superfície ainda rugosa com buracos de diâmetro de até 100 nm e profundidade de ~2,5 nm, valor próximo ao valor encontrado para espessura do filme, indicando que o buraco alcança novamente o substrato. A amostra de  $h_0 \sim 20$  nm após a irradiação com  $7 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> apresenta uma superfície coberta por pequenas estruturas. Uma vez que não foi possível medir a espessura do filme por AFM, a remoção completa do material sobre o substrato pode ter ocorrido e a presença dessas estruturas ser atribuída à contaminação da amostra.

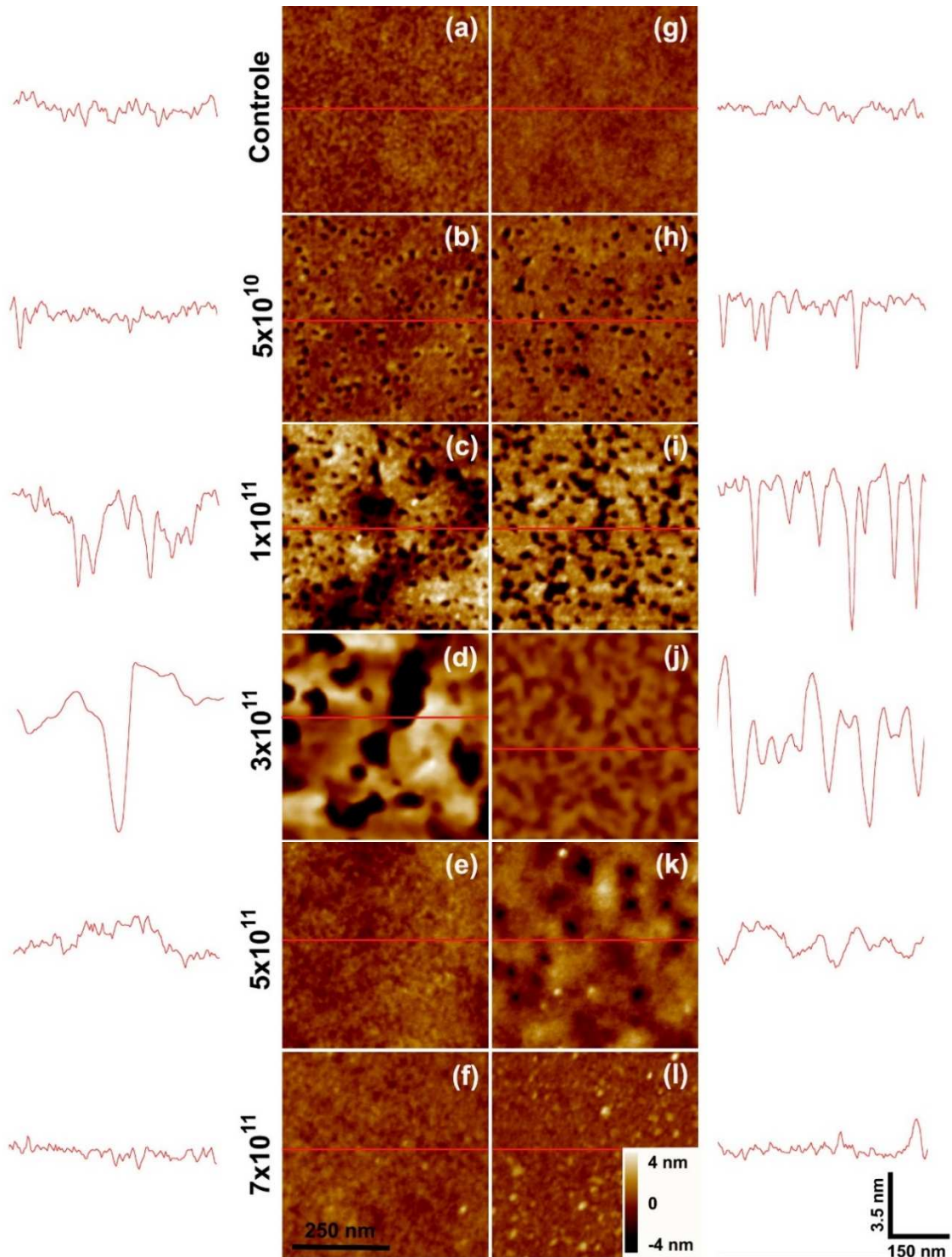


Figura 6.1 Imagens da superfície de filmes de PMMA depositados em silício, com  $h_0$  de 100 nm (a-f) e 20 nm (g-l). Amostras (a) e (g) são imagens de filmes não irradiados. As demais imagens referem-se a amostras irradiadas com íons de 2,2 GeV  $\text{Bi}^{\text{eq}}$  com fluências de (b,h)  $5 \times 10^{10}$  íons/cm<sup>2</sup>, (c,i)  $1 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup>, (d,j)  $3 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup>, (e,k)  $5 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> e (f,l)  $7 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup>. A escala de altura das imagens (d) e (j) é de 50 nm. As linhas em vermelho no centro das imagens de AFM indicam as posições nas quais os perfis dispostos ao lado de cada imagem foram traçados. A escala de comprimento de todos os perfis é apresentada no canto inferior direito da imagem, com exceção da escala em z do perfil relativo a imagem (d) que é igual a 24 nm.

A Figura 6.2 apresenta a rugosidade média  $R_{RMS}$  dos filmes de PMMA irradiados com 2,2 GeV  $Bi^{eq}$ . Amostras de silício também foram irradiadas a fim de possibilitar a comparação entre a superfície do silício e dos filmes de PMMA, sendo esses dados acrescentados no gráfico abaixo. Observa-se um pico na rugosidade das amostras de PMMA irradiadas com fluência de  $3 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup>, chegando a valores de ~13 nm no caso do filme mais espesso. Para doses maiores, a morfologia é suavizada, tendendo a rugosidades de ~0,5 nm. A superfície do silício submetido à irradiação apresenta, por sua vez, um aumento monótono e pequeno da rugosidade com a dose.

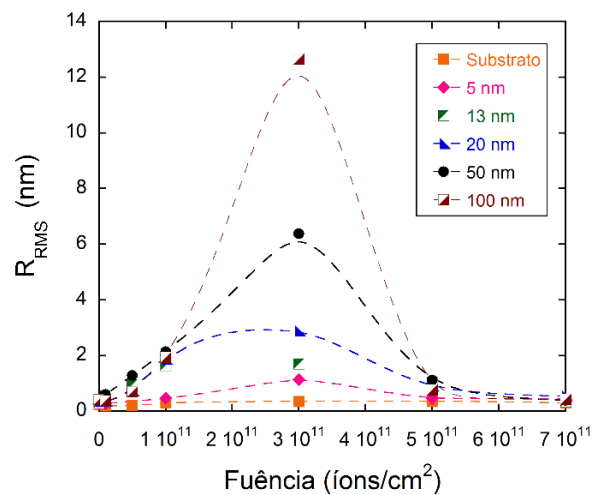


Figura 6.2 Rugosidade quadrática média de filmes de PMMA com diferentes espessuras em função da fluência para irradiações com 2,2 GeV  $Bi^{eq}$ .

O aumento da rugosidade dos filmes irradiados, inicialmente, está associado ao *sputtering* eletrônico, transporte de material da região central da trilha e à desgaseificação<sup>141</sup> do polímero – devido à fragmentação da estrutura polimérica. Outros efeitos da irradiação também podem contribuir com a evolução morfológica do filme, tal como à redução do estresse interno do polímero durante os processos induzidos pela irradiação<sup>51</sup>. A formação de buracos de até 50 nm de profundidade na superfície do polímero, como observado na Figura 6.1d, indica o resultado do escape de produtos da decomposição do polímero em combinação com o *sputtering* de moléculas da superfície.

A redução da rugosidade com o aumento da fluência indica que grande parte do polímero foi removido do substrato e o material remanescente está reorganizado de forma uniforme sobre a superfície do silício. É sabido que o resultado da

degradação do PMMA, após altas doses de irradiação, é a formação de uma camada uniforme de carbono amorfo hidrogenado sem características de PMMA<sup>58; 141; 142</sup>. Para identificar de forma mais precisa a natureza da camada de material remanescente sobre o substrato, a composição química do material resultante deve ser identificada. Algumas informações podem ser obtidas por XPS como discutido na seção seguinte.

### 6.1.2. Alterações na morfologia da superfície dos filmes irradiados com íons de $H^+$ de 2 MeV

A Figura 6.3 apresenta imagens de AFM de filmes de PMMA não irradiados (controle) e irradiados com íons de 2 MeV  $H^+$ , com fluências desde  $1 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup> até um máximo de  $2,8 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>. O efeito da irradiação com íons de 2 MeV  $H^+$  na morfologia da superfície é mínimo para as fluências utilizadas. Diferente das fortes alterações observadas na morfologia da superfície dos filmes irradiados com íons de 2,2 GeV Bi, a topografia das amostras irradiadas com prótons foram apenas levemente alteradas, indicando uma menor contribuição do *sputtering* durante a irradiação dos amostras.

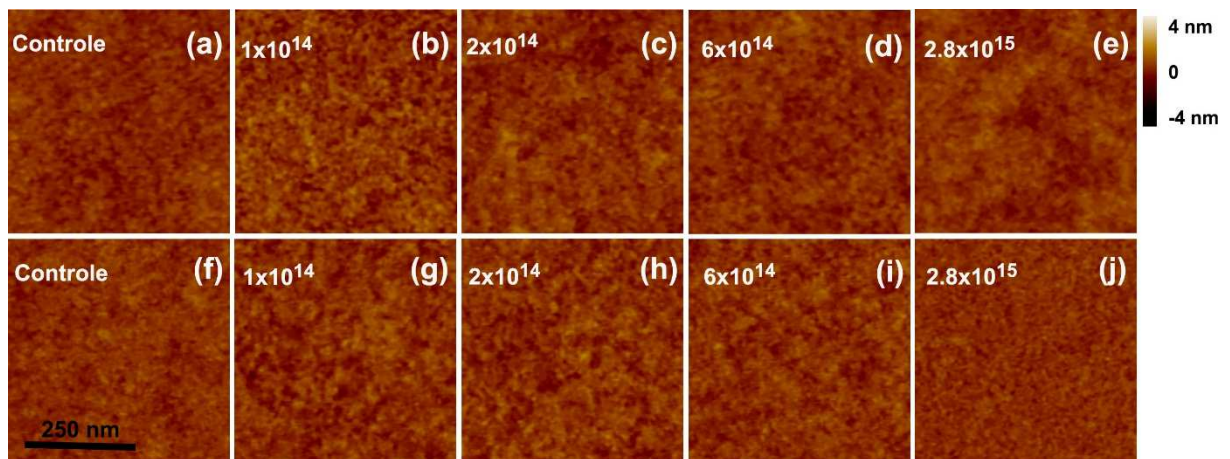


Figura 6.3 Sequência de imagens de AFM de filmes finos de PMMA. Amostras com espessura inicial de 100 nm (b-e) e 13 nm (g-j) irradiadas com 2 MeV  $H^+$  utilizando diferentes fluências. Imagens (a) e (f) são amostras controle de 100 e 13 nm, respectivamente.

O comportamento da rugosidade dessas amostras em função da fluência de irradiação pode ser observado na Figura 6.4a. Inicialmente há um leve aumento da rugosidade para fluências baixas. Com o aumento da fluência, ocorre a redução da

rugosidade para fluências intermediárias e estabilização da rugosidade para fluências altas.

Um leve aumento da rugosidade pode ser observado para fluências baixas em todos os filmes de diferentes espessuras, variando apenas a intensidade da alteração. Para o filme de  $h_0 \sim 100$  nm, por exemplo, a  $R_{\text{RMS}}$  variou de  $\sim 0,25$  nm para  $\sim 0,33$  nm, enquanto o filme de  $h_0 \sim 13$  nm sofreu alteração de apenas  $\sim 10\%$  do valor inicial de rugosidade. Para doses intermediárias, observa-se a redução da rugosidade para todas as espessuras até a fluência de  $1 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>. Com o aumento da fluência, observa-se a estabilização da rugosidade em valores próximos a rugosidade de filmes não irradiados.

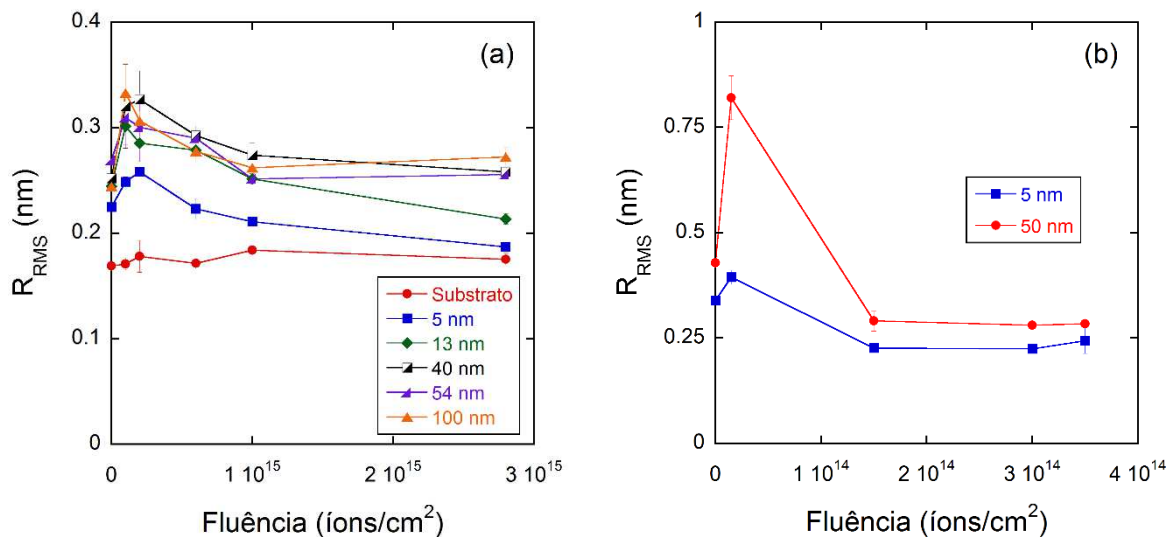


Figura 6.4 Rugosidade quadrática de filmes de PMMA com diferentes espessuras em função da fluência para irradiações com H<sup>+</sup> de 2 MeV em (a) temperatura ambiente e a (b) 100° C<sup>60</sup>.

O leve aumento da rugosidade dos filmes, seguido de redução e estabilização da rugosidade foi observado também por Esteves et.al.<sup>60</sup> ao investigar a estabilidade de filmes finos de PMMA irradiados a 100° C com baixas fluências de 2 MeV H<sup>+</sup>. Entretanto, o pico de máxima rugosidade no caso das amostras aquecidas ocorre em  $1,5 \times 10^{13}$  íons/cm<sup>2</sup>, como pode ser observado na Figura 6.4b, as amostras irradiadas à temperatura ambiente tem esse máximo em  $2 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup> (Figura 6.4a). Esse deslocamento indica que a energia térmica pode servir como catalizador dos processos induzidos pela irradiação com prótons. Esteves et.al.<sup>60</sup> também

observaram uma maior estabilidade em filmes ultrafinos irradiados com próton e com íons de Au.

As possíveis causas da evolução da superfície do polímero frente à irradiação com 2 MeV H<sup>+</sup> não são claras. Primeiramente, para fluências baixas, o aumento da rugosidade ocorre provavelmente devido ao aumento da mobilidade das cadeias<sup>143</sup>. Com o aumento da fluência, as longas cadeias das moléculas de PMMA são fragmentadas em cadeias menores, promovendo a desgaseificação de fragmentos voláteis e a compactação das moléculas poliméricas em volumes menores<sup>144</sup>, suavizando, portanto, a morfologia da superfície dos filmes. A fragmentação das cadeias de PMMA para baixas fluências de irradiação foi observada, por exemplo, por meio da distribuição do peso molecular<sup>59</sup>. Por outro lado, irradiações com fluências maiores que  $\sim 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup> induzem o aumento da eficiência de reticulações de cadeias<sup>57; 145; 146; 147; 148; 149</sup>, formando uma rede tridimensional e, conseqüentemente, alterando a morfologia da superfície para níveis mais altos de rugosidade. O aumento da rugosidade para altas fluências, no entanto, foi observado apenas para amostras mais espessas que 50 nm.

A diferença na evolução da morfologia da superfície dos filmes mais finos pode ser explicada pela redução da mobilidade das cadeias poliméricas (em relação aos filmes mais espessos) devido à interação polímero/substrato. Existe uma forte ligação polar entre a camada de óxido nativo do substrato e o grupo éster de PMMA<sup>150</sup>. Pesquisas indicam que a mobilidade das cadeias pode ser afetada para distâncias de até  $\sim 5R_g$ <sup>24</sup>. Como o raio de giração do PMMA aqui utilizado é de  $\sim 20$  nm<sup>21</sup>, a mobilidade de filmes mais finos que 50 nm pode ser facilmente alterada pela interação polímero/substrato.

Assim como na irradiação com bismuto, as alterações morfológicas da superfície dos filmes irradiados com prótons são originadas de uma combinação entre *sputtering* eletrônico, emissão de produtos voláteis advindos das cisões de cadeias. Assim como no caso do Bi, especula-se que as alterações morfológicas também estão relacionadas com o aumento de mobilidade induzido pela redução do tamanho das cadeias, reorganização e mudanças conformacionais das cadeias poliméricas<sup>151</sup>. Entretanto, as alterações da morfologia da superfície dos filmes de PMMA devido à irradiação com prótons mostram-se bastante distintas daquelas observadas para

irradiação com 2,2 GeV Bi. A alta dependência do *sputtering eletrônico* com o poder de freamento<sup>38</sup> indica uma forte contribuição da ejeção de moléculas por *sputtering* para a alteração da morfologia dos filmes irradiados com 2,2 GeV Bi<sup>eq</sup>, e uma baixa contribuição do *sputtering* para o feixe de 2 MeV H<sup>+</sup>. Os processos associados à trilha iônica dos íons de bismuto parecem aumentar a mobilidade das cadeias e o transporte de material na superfície<sup>60</sup>, promovendo grandes alterações morfológicas, como observado na Figura 6.1. Por outro lado, irradiações com H<sup>+</sup> de 2 MeV produzem um banho de elétrons e favorecem a formação de defeitos pontuais<sup>133</sup>, promovendo apenas modificações suaves na morfologia da superfície dos filmes (Figura 6.3).

### 6.1.3. Redução de espessura dos filmes irradiados com íons de Bi de 2,2 GeV

A Figura 6.5a apresenta a espessura de filmes de PMMA após a irradiação com 2,2 GeV Bi com diferentes fluências, medidas por AFM. A espessura dos filmes decresce continuamente em função da fluência. A espessura de um filme de  $h_0 \sim 190$  nm, após irradiação com  $7 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> é de  $\sim 12$  nm, enquanto a espessura de um filme de  $h_0 \sim 50$  nm passa a ser de  $\sim 2,5$  nm. Para facilitar a comparação entre filmes de  $h_0$  distintas, as espessuras medidas após irradiação foram normalizadas utilizando a razão  $h/h_0$  como apresentado na Figura 6.5b. A partir desse gráfico observa-se que apesar da variação entre os pontos, a taxa de redução da espessura segue tendências semelhantes para os filmes de diferentes  $h_0$ . O intenso desbaste da superfície do polímero frente ao bombardeamento com 2,2 GeV Bi<sup>eq</sup> pode ser relacionado à perda de material induzida pela irradiação. No caso de íons pesados de alta energia, uma grande quantidade de material da superfície é ejetado por *sputtering eletrônico* devido ao alto poder de freamento eletrônico.

Filmes com espessuras entre 3-8 nm também foram irradiados. Entretanto, a medida de espessura foi impraticável para fluências maiores que  $1 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup>, pois os riscos feitos na superfície da amostra não foram detectados nas imagens de AFM. A inexistência do risco nas imagens pode ser advinda tanto da ausência de material (remoção total do material pela irradiação), quanto pelo aumento da dureza do material resultante da irradiação.



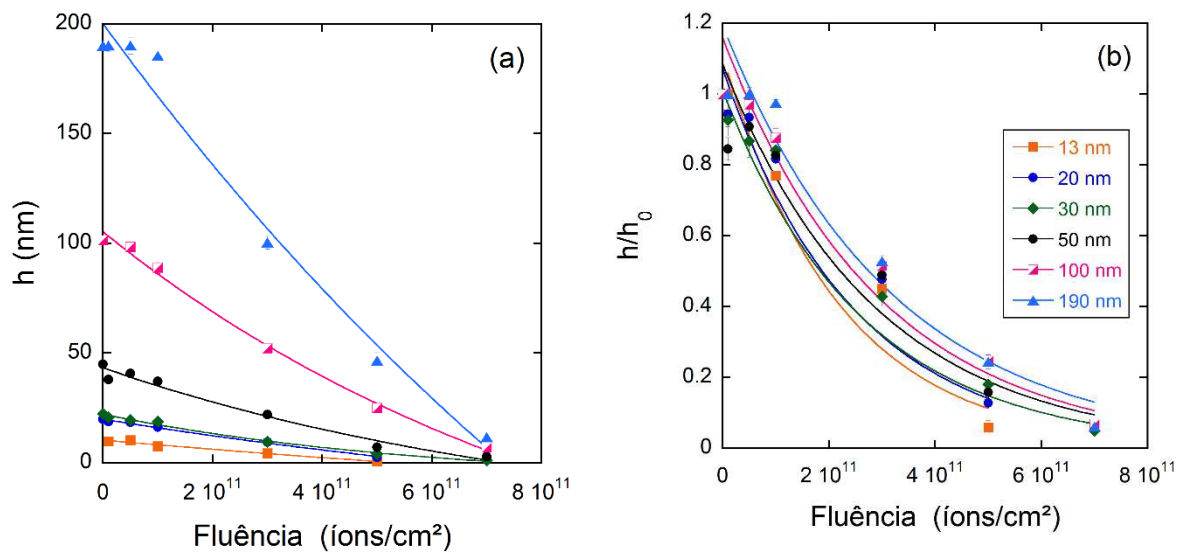


Figura 6.5 Espessura de filmes de PMMA bombardeados com 2,2 GeV Bi<sup>eq</sup> em função da fluência de irradiação para filmes com diferentes espessuras iniciais. (a) Valores absolutos de  $h$ ; (b) Valores relativos de  $h(\phi)/h_0$ . Medidas realizadas por AFM.

As espessuras dos filmes após a irradiação  $h(\phi)$  também foram medidas por elipsometria e são apresentadas (normalizadas por  $h_0$ ) na Figura 6.6. Para filmes com  $h \geq 50$  nm, a evolução da espessura em função da fluência obtida por elipsometria se mostrou bastante semelhante ao comportamento observado por AFM. Entretanto, para o filme de  $h_0 \sim 20$  e 30 nm, os resultados foram inconsistentes com a alta taxa de *sputtering* esperada para o PMMA e com os resultados de AFM.

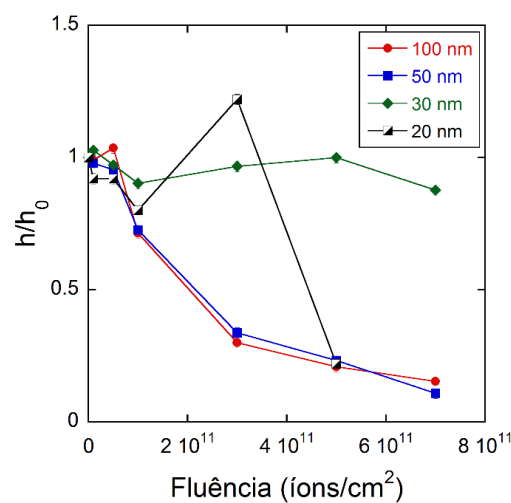


Figura 6.6 Espessura normalizada de filmes de PMMA bombardeados com 2,2 GeV Bi<sup>eq</sup> em função da fluência de irradiação para filmes com diferentes  $h_0$ . Medidas realizadas por elipsometria.

A redução da espessura pode ser acompanhada por efeitos tais como, alteração do índice de refração<sup>145; 152; 153</sup>, densificação do material e a formação de poros. Esse conjunto de mudanças no polímero pode induzir a alterações nas propriedades óticas do filme, provocando erros na medida da espessura por elipsometria<sup>145; 152; 154</sup>. Além dos erros associados aos efeitos da irradiação, as alterações das propriedade óticas do filme decorrentes da redução da espessura<sup>23; 155</sup> e as incertezas relacionadas à interface filme/substrato devem ser consideradas. Portanto, os valores de espessura medidos por elipsometria não foram utilizados para estimativa das medida de espessura de filmes irradiados.

Assim como a elipsometria, o uso do AFM também apresenta certos limites relacionados à evolução da morfologia da superfície de filmes poliméricos devido à irradiação. Os perfis da Figura 6.1 evidenciam a imprecisão na medida de espessura em amostras bastante rugosas. Os buracos observados para certas fluências e desconsiderados nas espessuras irão influenciar fortemente a análise das modificações químicas desses filmes, visto que, a quantificação dos danos químicos depende da área de análise dos filmes.

Apesar de ambas as técnicas utilizadas nesse trabalho para medida de espessura apresentarem limites as medidas por AFM são mais confiáveis. Além disso, a partir das imagens de topografia dos filmes é possível identificar possíveis problemas relacionados à morfologia da superfície. Dessa forma, nesse trabalho, apenas os resultados de espessura obtidos por AFM foram considerados.

Para quantificar e comparar a redução da espessura dos filmes de diferentes espessuras, as curvas de espessura versus fluência foram ajustadas grosseiramente por uma função exponencial onde o coeficiente do expoente da função foi usado como medida da taxa de afinamento do material. Os valores encontrados para as taxas de afinamento são apresentados na Tabela 6.1. Para os filmes mais espessos, as taxas de afinamento indicam um desbaste semelhante entre filmes de espessuras diferentes. Entretanto, filmes com espessura inicial menor que ~20 nm apresentaram uma taxa levemente maior que os filmes mais espessos. Caso a taxa de afinamento para filmes finos fosse relacionada apenas à taxa de *sputtering* de material da superfície, essa dependência com a espessura do filme seria contraditória com o decréscimo do rendimento do *sputtering* observado nos estudos com íons individuais

com a redução da espessura. Entretanto, a irradiação de filmes de PMMA com íons pesados de MeV-GeV induz à perda de material tanto pela ejeção de moléculas da superfície em resposta ao *sputtering* eletrônico como desgaseificação de produtos voláteis da irradiação. Esses processos podem ocorrer simultaneamente durante a irradiação, e resultam, ambos, na redução da espessura inicial do filme ( $h_0$ ), e a preponderância de um efeito sobre o outro dependerá da energia e do íon utilizado. Portanto, o decréscimo na taxa de afinamento para filmes finos poderia ser atribuído ao aumento de desgaseificação nos filmes mais finos.

Tabela 6.1 Seções de choque da redução de espessura de filmes de PMMA bombardeados com íons de Bi<sup>eq</sup> e H<sup>+</sup>.

$h_0$ (nm)	$\sigma$ ( $10^{-12}$ cm <sup>2</sup> ) 2,2 GeV Bi	$h_0$ (nm)	$\sigma$ ( $10^{-16}$ cm <sup>2</sup> ) 2 MeV H
-	-	360	3,4±0,1
190	2,3±0,1	100	4,6±0,1
100	2,8±0,1	74	6,0±0,6
50	2,4±0,1	55	5,7±0,2
30	2,9±0,1	40	7,5±0,7
20	4,1±0,2	20	8,5±1,4
13	4,6±0,3	14	12,0±2,0

#### 6.1.4. Redução de espessura dos filmes irradiados com íons de H<sup>+</sup> de 2 MeV

A Figura 6.7 apresenta a espessura dos filmes de PMMA após a irradiação com H<sup>+</sup> de 2 MeV em função da fluência dos íons para filmes com diferentes espessuras iniciais. Como esperado, o efeito da irradiação é a redução da espessura com o aumento da fluência. Os valores encontrados para as taxas de afinamento para as diferentes espessuras são apresentados na Tabela 6.1. Diferente do caso da irradiação com íons de Bi de 2,2 GeV, na irradiação com prótons é observado que a taxa de afinamento aumenta de forma sistemática para filmes com espessura inicial menor.

Independente da espessura inicial, a redução de espessura das amostras após a irradiação com H<sup>+</sup> de 2 MeV tende a saturar, diferente do que é observado para

filmes irradiados com íons de Bi de 2,2 GeV . Ao contrário dos íons pesados, que promovem a ejeção de material durante a irradiação principalmente por *sputtering*, o efeito essencial da irradiação com prótons para a redução da espessura é o desgaseificação de produtos voláteis advindos das cisões das cadeias laterais do polímero e da consequente compactação do material<sup>56; 57; 59; 147; 156; 157; 158; 159</sup>. Para altas fluências, a probabilidade de um íon incidir em uma região já modificada aumenta, e, conseqüentemente, a produção de moléculas voláteis diminui (tanto devido ao decréscimo da eficiência de cisão quanto pela reticulação de radicais antes da formação das moléculas de gás<sup>146</sup>). A saturação da compactação está em acordo com resultados de análises de gases residuais *in situ* que indicam a redução da taxa de desgaseificação com o aumento da fluência<sup>160</sup>.

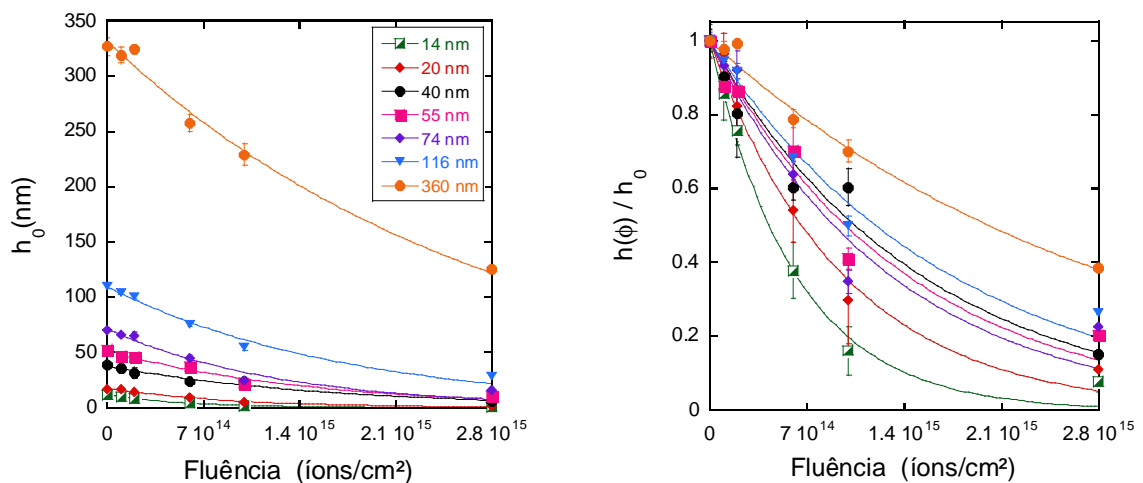


Figura 6.7 Espessura de filmes bombardeados com 2 MeV H<sup>+</sup> medidas por AFM em função da fluência de irradiação.

Pesquisas indicam que a irradiação de filmes *bulk* de PMMA de espessura da ordem de milímetros com prótons, com fluências de  $\sim 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>, promove reduções de  $\sim 0,8$ - $2$   $\mu$ m na superfície do polímero<sup>59; 147; 159</sup>. A redução da espessura em apenas alguns micrômetros, quando o alcance de tais íons é de  $\sim 60$   $\mu$ m, indica que a compactação do PMMA é mais eficiente na superfície do polímero. A maior mobilidade na superfície pode favorecer o rearranjo das moléculas poliméricas, facilitando a formação de redes mais compactas e, conseqüentemente, aumentando a eficiência da redução da espessura do material próximo à superfície<sup>59; 147; 158</sup>. Além disso, a probabilidade de recombinação de radicais ao longo da difusão em direção

da superfície é maior para moléculas de gás vindas de regiões mais profundas da amostra, indicando um maior rendimento de desgaseificação próximo à superfície<sup>115</sup>.

## 6.2. Espectroscopia de XPS

### 6.2.1. Assinalamento dos picos do espectro de XPS do PMMA

A Figura 6.8a apresenta o espectro de XPS do carbono 1s (C1s) de uma amostra de PMMA de ~100 nm de espessura. O pico C1s pode ser resolvido em quatro componentes associadas às seguintes ligações da estrutura do polímero (indicadas na Figura 6.8b): o carbono alifático das ligações ( $C - C$ ;  $C - H$ ), chamado de  $C_1$ , com energia de ligação de 285 eV, o carbono tetrasubstituído,  $C_2$ , em 285,7 eV, o carbono da ligação  $O - CH_3$  ( $C_3$ ) em 286,8 eV e o carbono da carbonila ( $C_4$ ), em 288,9 eV, com a maior energia de ligação.

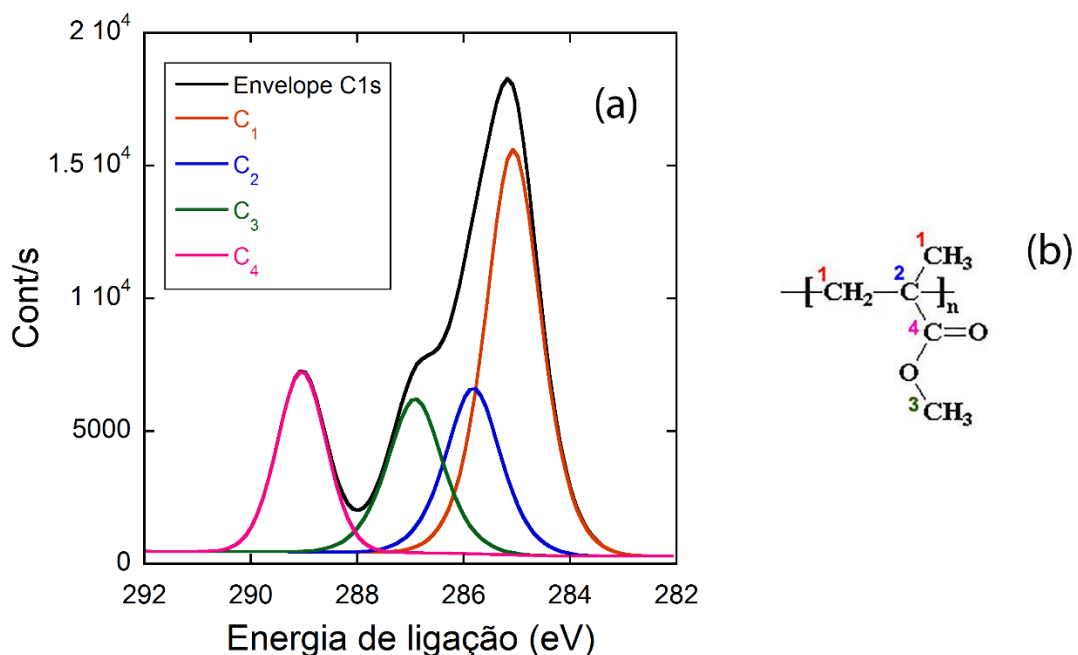


Figura 6.8 (a) Espectro do C1s de XPS de um filme de PMMA de  $h \sim 100$  nm depositado sobre silício. As linhas de ajuste das 4 componentes do PMMA são mostradas:  $C_1$  (linha vermelha),  $C_2$  (linha azul),  $C_3$  (linha verde) e  $C_4$  (linha magenta); (b) Estrutura química da unidade de repetição do PMMA.

O espectro do oxigênio 1s (O1s) referente ao filme de PMMA de 100 nm foi também deconvoluído e os picos resultantes são apresentados na Figura 6.9. O espectro O1s foi ajustado com duas componentes correspondendo ao átomos de

oxigênio ligados à metila,  $O - CH_3$ , (532,2 eV) e o oxigênio da carbonila,  $C = O$  (533,7 eV). O número de componentes, assim como os valores de energia de ligação encontrados para ambos espectros, C1s e O1s, estão de acordo com a literatura<sup>161</sup>; 162.

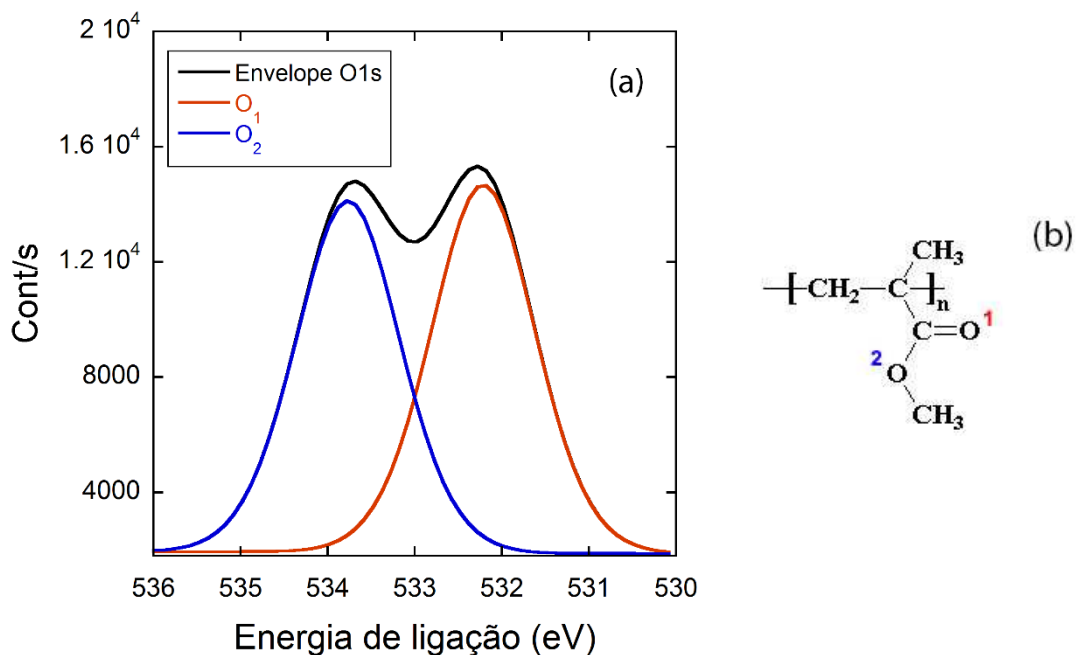


Figura 6.9 (a) Espectro O1s de XPS de um filme de PMMA de  $h \sim 100$  nm depositado sobre silício e as linha de ajuste das duas componentes do espectro:  $O_1$  (linha vermelha) e  $O_2$  (linha azul); (b) Estrutura química da unidade de repetição do PMMA.

O silício utilizado nesse trabalho para a deposição dos filmes de PMMA é coberto por uma camada de óxido de silício nativo de  $\sim 2$  nm. A Figura 6.10 apresenta um espectro O1s de uma amostra de silício com óxido nativo (linha preta) para comparação com o espectro O1s de um filme ultrafino de PMMA (linha vermelha) e um filme *bulk* de PMMA (linha azul). Os espectros foram normalizados para facilitar a observação da posição dos espectros. O espectro O1s do dióxido de silício apresenta uma única componente em  $\sim 532,6$  eV, enquanto para o filme *bulk* o espectro é decomposto em duas componentes. Entretanto, quando a espessura do filme é reduzida, a área do espectro é o resultado da soma da área do filme de PMMA com a área do dióxido de silício. O fato de uma das componentes do espectro O1s do PMMA ter energia de ligação semelhante a do oxigênio do  $SiO_2$  inviabiliza o uso do espectro de oxigênio O1s do PMMA para quantificação química.

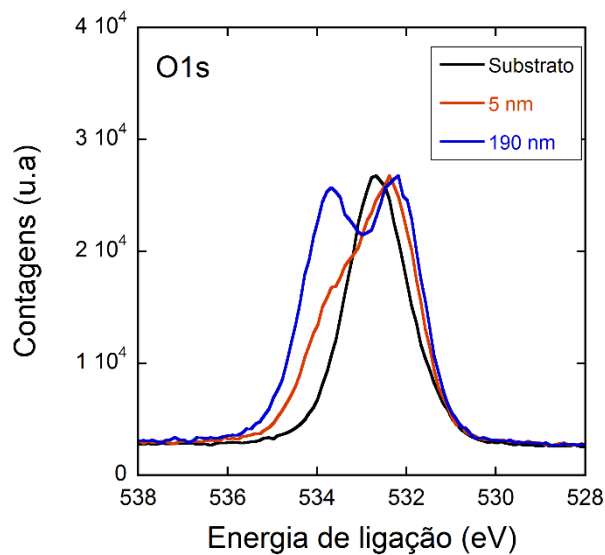


Figura 6.10 Espectros O1s de XPS de um filme nativo de dióxido de silício (linha preta) e de filmes de PMMA com espessuras de 5 nm (linha vermelha) e 190 nm (linha azul).

Convencionalmente, em análises quantitativas por XPS, as intensidades dos espectros são investigadas, avaliando-se o comportamento de uma componente sempre em relação a um pico de referência. Essa metodologia é utilizada a fim de evitar flutuações associadas, por exemplo, à inomogeneidade da superfície, às diferenças de espessura e às instabilidades do espectrômetro<sup>163</sup>. Entretanto, ao utilizar valores relativos, possíveis alterações no material podem ser encobertas, pois dependendo da forma como essas modificações ocorrem na estrutura do material a razão entre componentes pode permanecer a mesma. Portanto, no intuito de minimizar os possíveis erros advindos do uso de intensidades relativas, os valores absolutos de intensidade dos espectros também foram utilizados para uma análise quantitativa dos danos químicos induzidos pela irradiação. Para permitir o uso dos valores absolutos dos espectros, uma análise sistemática do livre caminho médio dos fotoelétrons no PMMA ( $\lambda$ ), da uniformidade e contaminação dos filmes frente à irradiação foi realizada.

### 6.2.2. Profundidade de amostragem

Na Figura 6.11 a área total do espectro C1s é traçada em função da espessura do filme. Esse gráfico evidencia o crescimento exponencial do sinal do carbono em função da espessura do filme,  $I_C(h)$ , típico da técnica de XPS:

$$I_C(h) = I_C^\infty \left[ 1 - \exp\left(\frac{-h}{\lambda}\right) \right] \quad (6.1)$$

onde  $I_C$  é a intensidade medida e  $I_C^\infty$  é a intensidade medida para o material *bulk*.

A partir dos pontos experimentais, a expressão (6.1) foi ajustada à curva, resultando em um valor de  $\lambda=3,9$  nm. O valor encontrado para o livre caminho médio dos elétrons no PMMA está dentro dos valores apresentados na literatura (de 2-4 nm)<sup>164</sup>. A partir do  $\lambda$  encontrado, estima-se que a profundidade de amostragem ( $\sim 3\lambda$ ) é de  $\sim 12$  nm.

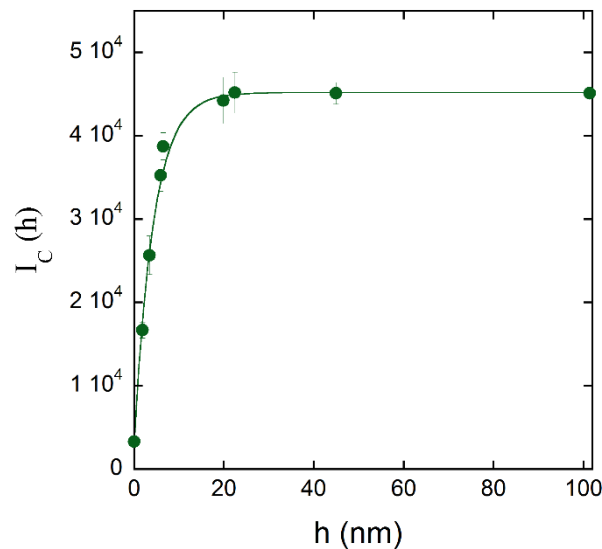


Figura 6.11 Intensidade da área do espectro C1s de XPS de filmes de PMMA em função da espessura do polímero. A linha sólida é dado pela expressão (6.1).

Em princípio, é possível fazer a correção da intensidade do sinal do carbono para diferentes espessuras usando também o sinal de um elemento do substrato

$$I_{Si}(h) = I_{Si}^\infty \left[ \exp\left(\frac{-h}{\lambda}\right) \right] \quad (6.2)$$

onde  $I_{Si}$  é a intensidade medida,  $I_{Si}^\infty$  é a intensidade medida para o silício sem cobertura de PMMA e o  $\lambda$  é o livre caminho médio dos elétrons vindos do silício passando através do PMMA<sup>164; 165</sup>. A Figura 6.12 apresenta a  $I_{Si}$  em função da espessura  $h$ .



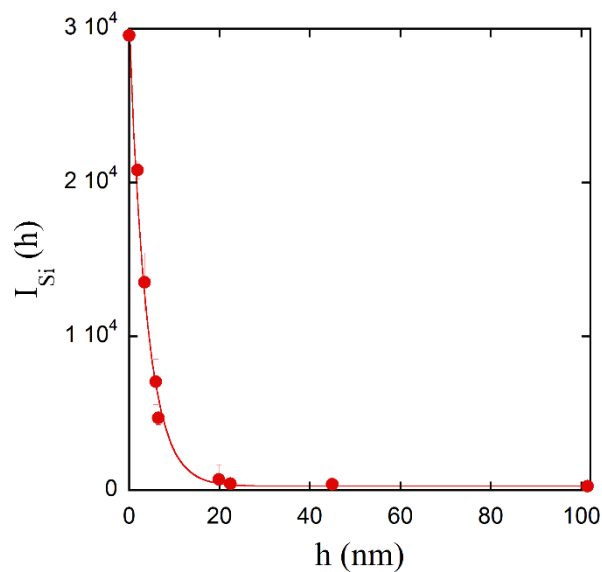


Figura 6.12 Intensidade da área do espectro do silício 2p (Si2p) de XPS de filmes de PMMA em função da espessura do polímero. A linha sólida é dado pela expressão (6.2).

Além das amostras controle, as amostras irradiadas também devem ser corrigidas pela espessura do filme, visto que a irradiação induz a redução da espessura do filme.

### 6.2.3. Análises do perfil em profundidade do sinal de XPS dos filmes virgens

Análises do perfil de profundidade do sinal de XPS foram realizadas usando feixe  $Ar_{2000}^+$  de 2 keV para o desbaste em filmes de 100 nm de espessura a fim de investigar a composição do material em função da profundidade. Na Figura 6.13 observa-se que as áreas do C1s e do O1s se mantêm estáveis ao longo da profundidade do filme até o tempo de *etching* de ~870 s. Nesse estágio de *etching* o sinal do silício não é observado, indicando que a espessura do filme ainda é maior que a profundidade de análise do XPS. A partir de então, o sinal do carbono decai exponencialmente com a espessura, enquanto o sinal do silício aumenta até atingir um valor de saturação. O sinal do oxigênio indica um leve aumento de oxigênio na interface polímero/substrato, seguido de uma suave redução. Os resultados da análise da intensidade total do C1s e do Si2p indicam homogeneidade do polímero desde a superfície até a interface polímero/substrato, sendo o aumento da intensidade do O1s na interface atribuído à presença de contaminação sobre o substrato e, possivelmente, à contribuição do dióxido de silício.

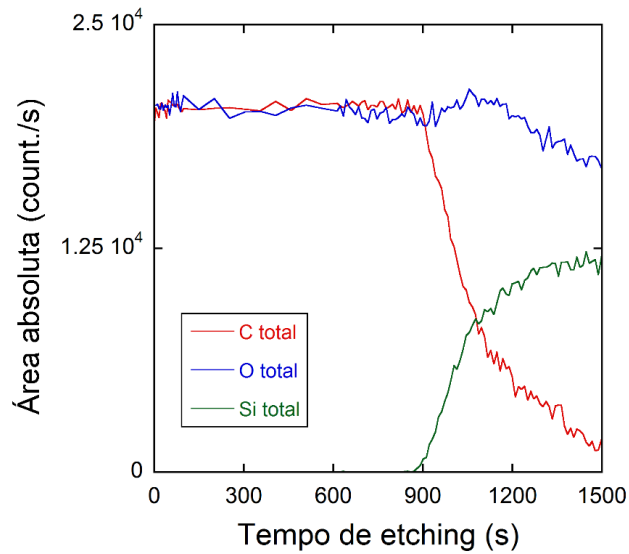


Figura 6.13 Perfil de profundidade de XPS de um filme de PMMA de espessura inicial  $h_0=100$  nm.

Para confirmar a uniformidade do sinal contribuição das componentes  $C_3$  e  $C_4$  em função da profundidade, as intensidades relativas  $C_3/(C_1 + C_2)$  e  $C_4/(C_1 + C_2)$  foram traçadas em função do tempo de *etching*. A Figura 6.14 indica que a proporção entre  $C_3$  e  $C_4$  é a mesma ao longo de todo o filme. Diferente dos estudos realizados por Chehime et al<sup>150</sup>, que indicam orientação preferencial da carbonila na interface polímero/substrato devido a interação do substrato com o PMMA, a análise das componentes  $C_3$  e  $C_4$  em função da profundidade não sugerem efeitos de orientação da interface do sistema analisado.

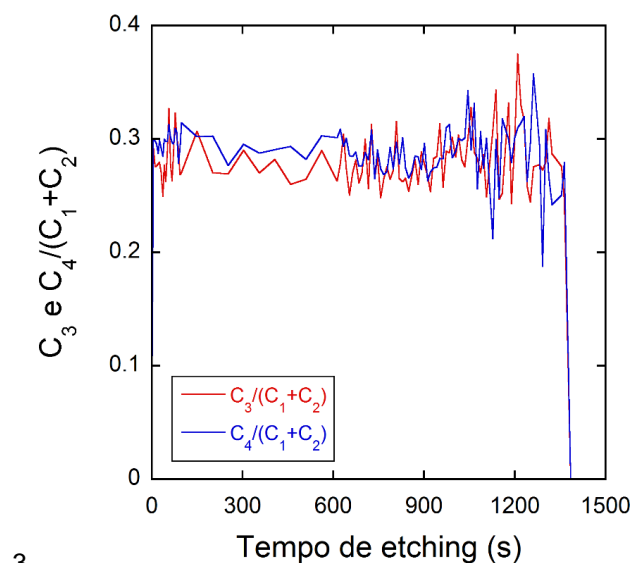


Figura 6.14 Perfil de profundidade de XPS de um filme de PMMA de espessura inicial de 100 nm.

Razão das intensidades  $C_3/(C_1 + C_2)$  e  $C_4/(C_1 + C_2)$  do espectro C1s.

#### 6.2.4. Uniformidade da cobertura do filme polimérico

Imperfeições na cobertura dos filmes devem ser levadas em consideração nas análises quantitativas por XPS. Isso pode resultar na falta de reprodutibilidade e na imprecisão das medidas. Por exemplo, dependendo da qualidade da cobertura do filme de PMMA sobre o substrato, mesmo no caso de filmes com espessuras consideravelmente maiores que  $\sim 3\lambda$ , o sinal do substrato pode ser observado. A Figura 6.15 apresenta espectros de XPS C1s e Si2p de um filme de PMMA espesso de cobertura não-homogênea (buracos ao longo da superfície do filme que podem deixar o substrato exposto). Os espectros exibidos são referentes a duas posições distintas de um filme de espessura de 190 nm depositado sobre substrato de silício. A área total do espectro C1s na posição 2 apresenta um valor 20% menor do que o valor encontrado na posição 1, indicando uma inhomogeneidade na superfície da amostra (Figura 6.15a). Essa observação pode ser confirmada pelo aumento da intensidade da área do espectro Si2p na posição 2 da amostra (Figura 6.15b).

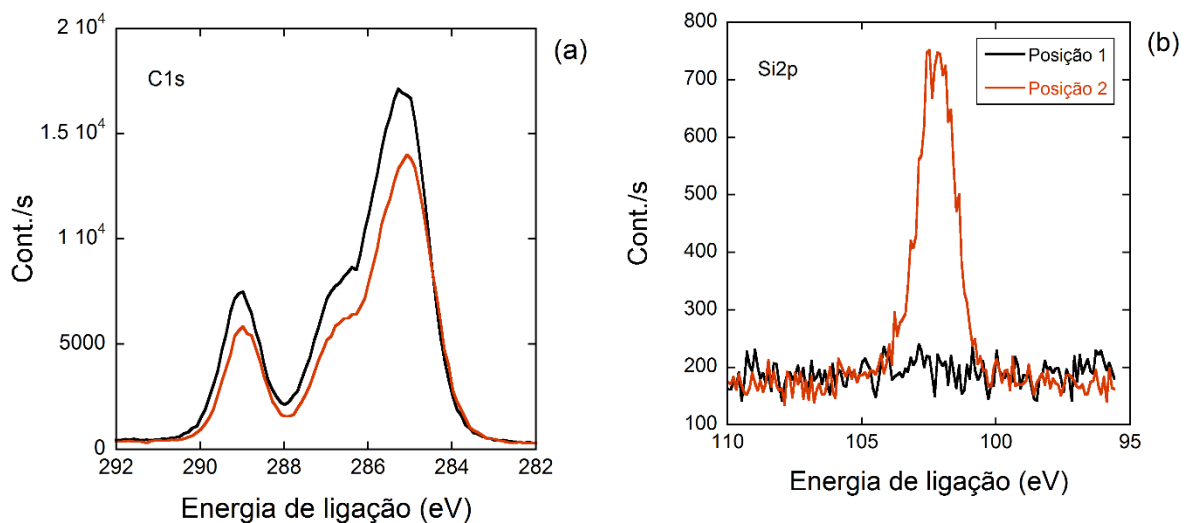


Figura 6.15 Espectros de XPS (a) C1s e (b) Si2p de um filme de PMMA de 190 nm com cobertura inhomogênea coletados em duas posições diferentes.

É muito importante minimizar as flutuações por não-uniformidades para a investigação da evolução do sinal dos materiais devido ao aumento da dose. Portanto, a produção dos filmes utilizados nesse trabalho foi cautelosa, de forma a reduzir ao máximo possível os problemas causados pela falta de homogeneidade.

O aparecimento/aumento do sinal do silício nas amostras irradiadas pode ocorrer também devido à redução da espessura e à alteração da morfologia da superfície descritos anteriormente. A rugosidade de amostras irradiadas pode ser tão alta que nos vales do filme a espessura se torna menor que a profundidade de análise, permitindo o escape dos elétrons oriundos do silício.

#### 6.2.5. Carbono adventício

É esperado encontrar sobre os filmes de PMMA uma fina camada de material rico em carbono, como em geral, é observado em todas as superfícies expostas ao ar. Esta camada de contaminação é conhecida como carbono adventício<sup>166</sup> e apresenta tipicamente espessura de 1-2 nm. A fim de identificar a composição química da camada de contaminação presente em nossas amostras, o espectro C1s de uma amostra de silício sem polímero foi adquirido e é apresentado na Figura 6.16. A camada de carbono adventício encontrada é formada predominantemente pela adsorção de hidrocarbonetos, somado a uma menor proporção de carbonos oxidados. A deconvolução do espectro foi realizada utilizando três componentes,  $C_1$  para os hidrocarbonetos com energia de ligação de 285 eV e  $C_3$  e  $C_4$  para os carbonos ligados a átomos de oxigênio. A fim de viabilizar a comparação do espectro de carbono do PMMA com o espectro do carbono adventício, o ajuste dos dois picos de carbonos oxidados foi sujeito à restrição de energia de ligação encontrada para as componentes  $C_3$  e  $C_4$  do PMMA, isto é,  $O - CH_3$  em  $\sim 286,8$  eV e  $C_4 = O$  em  $\sim 288,9$  eV. A razão das áreas  $C_1:C_3:C_4$  indica a fraca presença de átomos de carbono ligados a oxigênio, especialmente a ligação  $C_4 = O$ , cujo sinal é muito próximo do ruído.

A contribuição do carbono adventício na quantificação das ligações químicas presentes em filmes de PMMA com  $h > 3\lambda$  pode ser considerada como insignificante, como pode ser observado na Figura 6.17. Contudo, para  $h < 3\lambda$ , a contribuição da camada de contaminação começa a crescer. A Figura 6.17 mostra que mesmo para  $h=7$  nm o sinal do PMMA supera fortemente os níveis de contaminação. Entretanto, para o filme de  $h=3$  nm há pouca diferença entre os espectros de PMMA e do carbono adventício. Portanto, filmes com  $h \lesssim 3$  nm não serão usados para as análises quantitativas.

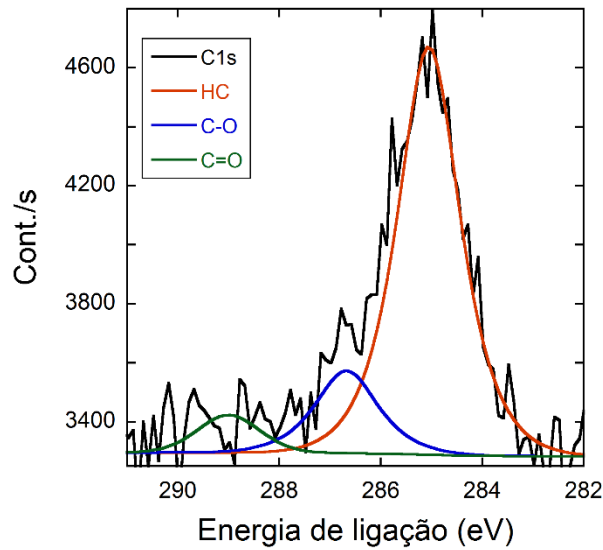


Figura 6.16 Espectro C1s de XPS de uma camada de carbono adventício sobre substrato de silício (linha preta). O sinal foi deconvolvido em três componentes,  $C_1$  (carbonos hidrogenados – linha vermelha),  $C_3$  (C – O – linha azul) e  $C_4$  (C = O – linha verde).

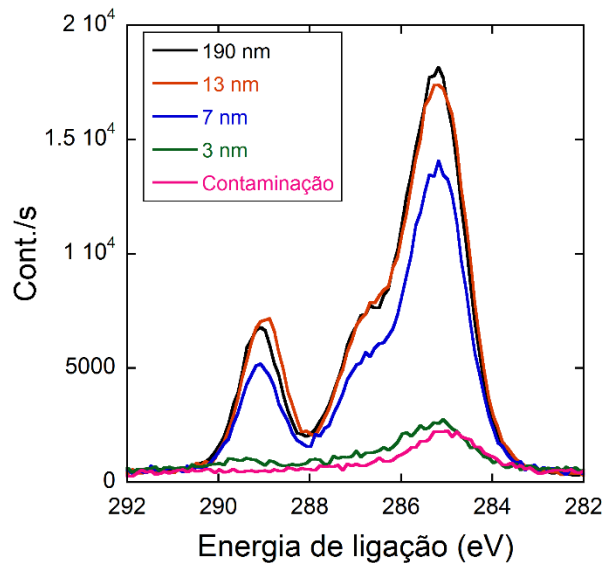


Figura 6.17 Espectro C1s de XPS de amostras controle de PMMA com espessuras entre 3-190 nm e espectro da camada de carbono adventício sobre substrato de silício.

#### 6.2.6. Efeito da irradiação no sinal de contaminação

A fim de identificar o comportamento do carbono adventício em função da fluência de irradiação, amostras de silício foram irradiadas e analisadas por XPS. A Figura 6.18a apresenta espectros de carbono de amostras de silício irradiadas com

íons de  $\text{Bi}^{\text{eq}}$  de 2,2 GeV em diferentes fluências. É possível observar um claro aumento da quantidade de hidrocarbonetos, com pouca alteração dos carbonos ligados a átomos de oxigênio. A intensidade das três componentes do espectro do carbono adventício em função da fluência pode ser observada na Figura 6.18b. As taxas de crescimento das três componentes são semelhantes, indicando que a proporção das diferentes ligações com átomos de carbono da camada de contaminação foi mantida. O crescimento da intensidade do sinal de contaminação pode ser originado pelo aumento da eficiência de adsorção de contaminação da superfície do silício frente ao bombardeio com íons pesados de alta energia.

A análise da camada de contaminação de amostras irradiadas com íons de  $\text{H}^+$  de 2 MeV também foi realizada, visto que o comportamento do carbono adventício pode variar de acordo com o sistema de vácuo utilizado na linha de irradiação, assim como com o íon e a energia do feixe. Apesar de pequenas diferenças observadas, os espectros indicam basicamente materiais com a mesma composição para os dois feixes.

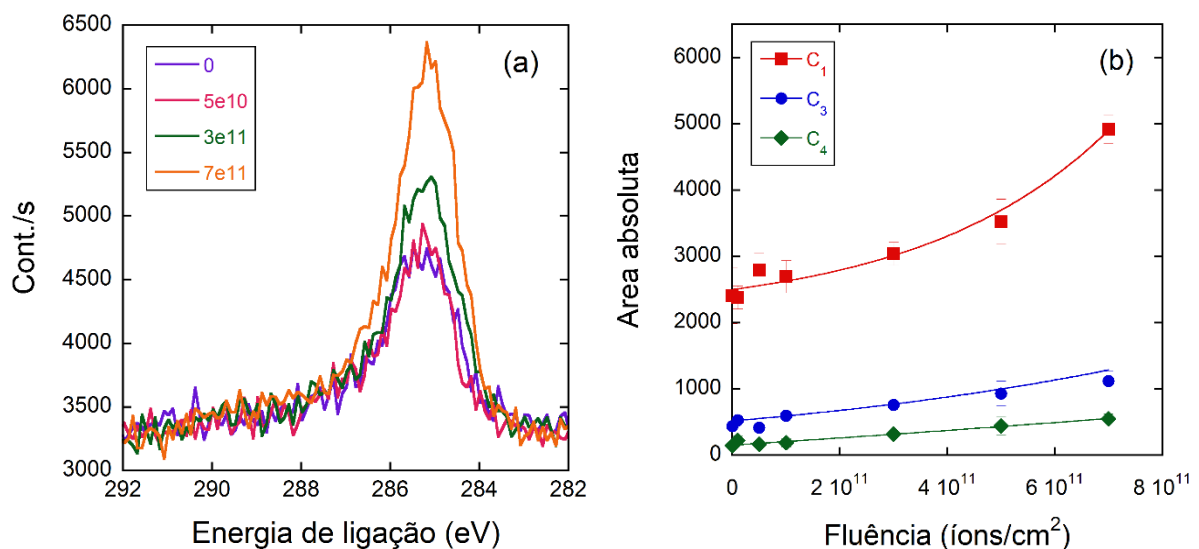


Figura 6.18 (a) Espectros C1s de XPS da camada de carbono adventício de amostras de silício irradiadas com 2,2 GeV Bi com diferentes fluências; (b) Área dos espectros C1s de (a) em função da fluência de irradiação.

A intensidade da área da camada de contaminação poder ser desprezada ao analisar filmes grossos de PMMA. Entretanto, a contribuição da contaminação se torna relevante tanto para filmes finos como para filmes irradiados com alta fluência –

em função da redução de espessura induzida pela irradiação – e deve ser considerada nas análises. O intervalo de espessuras utilizado para as análises quantitativas para as diferentes doses de irradiação será especificado na próxima seção.

#### 6.2.7. Efeito da irradiação no $\lambda$

A intensidade do sinal dos espectros de XPS do C1s dos filmes de PMMA foi corrigida pela espessura utilizando o valor efetivo de  $\lambda$  para cada fluência de irradiação a partir da aplicação da equação (6.2) nos dados experimentais. Para tanto, a intensidade do sinal do silício medida para as diferentes fluências foi traçada em função da espessura dos filmes após a irradiação. O ajuste da equação (6.2) para os pontos da Figura 6.19 não foi tão bom quanto para os filmes virgens. Diversos fatores podem ter dificultado a obtenção de um bom ajuste, como, por exemplo, o erro associado à medida da espessura dos filmes após a irradiação e a grande diferença de rugosidade para as diferentes espessuras. Ainda assim, os ajustes foram razoáveis e os valores de  $\lambda$  extraídos para as diferentes fluências usadas são mostrados na Figura 6.20. Esperava-se um comportamento monótono para essa curva, uma vez que o aumento da fluência favorece a contínua evolução da estrutura química original do polímero, culminando na formação de uma camada de carbono hidrogenada<sup>62; 74</sup>. Entretanto, os diferentes valores de  $\lambda$  flutuam. Ainda assim, percebe-se a tendência de redução do  $\lambda$  para os filmes irradiados. Visto que o livre caminho médio do elétron no carbono é de ~2-3 nm (dependendo da estrutura química do material)<sup>167; 168</sup>, a redução do  $\lambda$  é consistente com a carbonização do material.

As amostras irradiadas com a fluência de  $3 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> desviam mais dessa tendência. Esse ponto pode ser associado à alta porosidade do filme. Amostras irradiadas com a fluência de  $3 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> apresentam buracos profundos ao longo da amostra (Figura 6.1d,j) e devido à falta de cobertura do polímero o substrato de silício pode ficar aparente. Como consequência, a intensidade do sinal do silício aumenta, induzindo a um falso aumento na estimativa do  $\lambda$ .

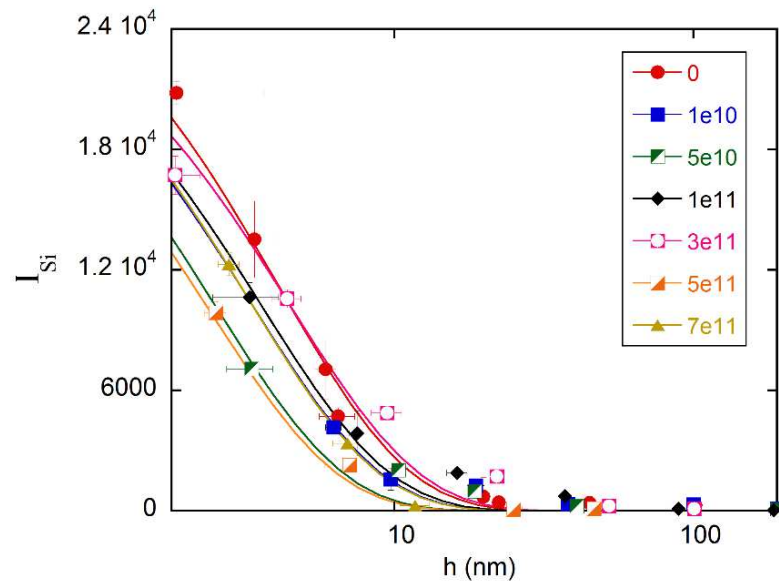


Figura 6.19 Intensidade da área do espectro do silício 2p (Si2p) de XPS de amostras de PMMA irradiadas com 2,2 GeV  $Bi^{2,2}$  com diferentes fluências em função da espessura do filme.

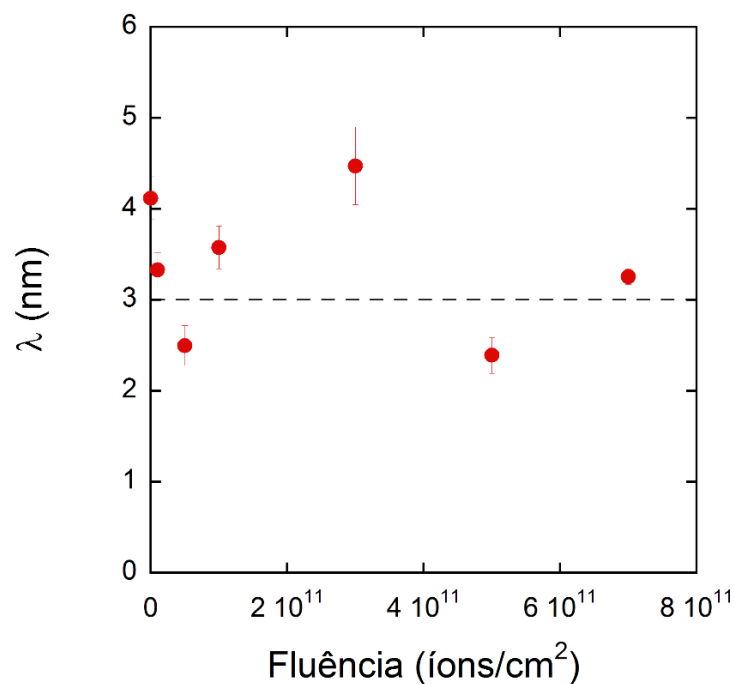


Figura 6.20 Livre caminho médio ( $\lambda$ ) dos elétrons em PMMA em função da fluência de irradiação com íons de Bi de 2,2 GeV.

Os valores absolutos das áreas dos espectros de carbono foram sujeitos à correção da espessura utilizando os valores de  $\lambda$  calculados para cada fluência. Entretanto, não resultou em valores razoáveis de intensidade da área do espectro C1s em função da fluência. Erros associados à medida de espessura, alterações na rugosidade das amostras, porosidade e densidade induzidas pela irradiação em níveis



distintos para cada fluência nos filmes de PMMA, somados às possíveis instabilidades ligadas ao equipamento de XPS, acabaram por inviabilizar o uso dos valores absolutos das áreas dos espectros de XPS.

Dessa forma, os valores de intensidade relativos entre diferentes componentes do espectro foram utilizados a fim de evitar as flutuações advindas tanto das inhomogeneidades da superfície quanto das possíveis diferenças geradas pelo espectrômetro.

#### 6.2.8. Efeito da irradiação com íons de Bi de 2,2 GeV

A Figura 6.21 apresenta espectros de carbono de filmes de PMMA irradiados com 2,2 GeV Bi<sup>eq</sup> com diferentes fluências para quatro espessuras iniciais de filme distintas, entre 100 nm e 5 nm. Foi adicionado a cada gráfico o espectro do carbono adventício formado sobre a superfície de silício após irradiação com a fluência de  $7 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> para permitir a comparação com os espectros de PMMA (linha magenta). Nota-se que a área do espectro do carbono adventício pode ser desprezada para os filmes de  $h_0=100$  nm. Mesmo em altas fluências o valor encontrado para a espessura final do filme foi maior que  $3\lambda$ . Portanto, as variações observadas entre os espectros da Figura 6.21a, tem origem apenas no efeito químico da irradiação, sem serem influenciadas pela espessura do filme.

A área total dos espectros de carbono dos filmes com diferentes espessuras iniciais e da camada de contaminação, foram traçados em função da fluência de irradiação na Figura 6.22a. Para o filme com  $h_0 \sim 190$  nm, a área total do carbono 1s se mantém estável com o aumento da fluência. Na Figura 6.22b, observa-se que a soma das áreas das componentes  $C_1$  e  $C_2$  do espectro C1s do filme de  $h_0 > 100$  nm se mantém estável para todas as fluências, enquanto as áreas das componentes  $C_3$  (Figura 6.22c) e  $C_4$  (Figura 6.22b) decrescem com o aumento da fluência. Esse resultado indica que as ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio são mais estáveis à irradiação que as ligações carbono-oxigênio. A menor estabilidade observada para as componentes  $C_3$  e  $C_4$  está de acordo com a literatura e indica a perda preferencial das cadeias laterais do PMMA<sup>53; 58; 169</sup>.

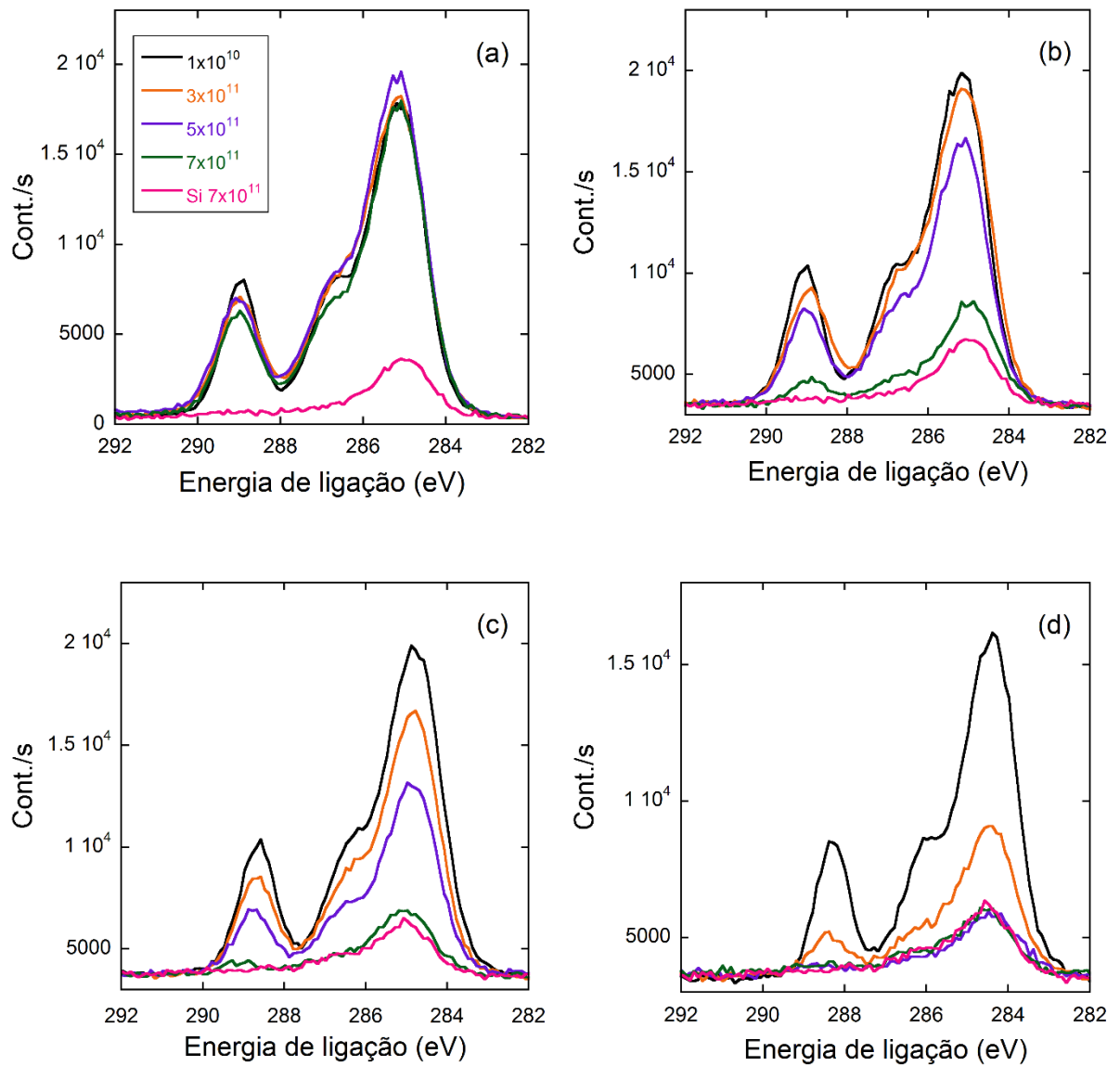


Figura 6.21 Espectros do C1s de amostras de PMMA irradiadas com 2,2 GeV Bi. Filmes de PMMA com espessuras iniciais de (a) 100 nm; (b) 20 nm; (c) 13 nm e; (d) 5 nm. O espectro do carbono adventício crescido sobre substrato de silício irradiado com  $7 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> é mostrado na linha magenta.

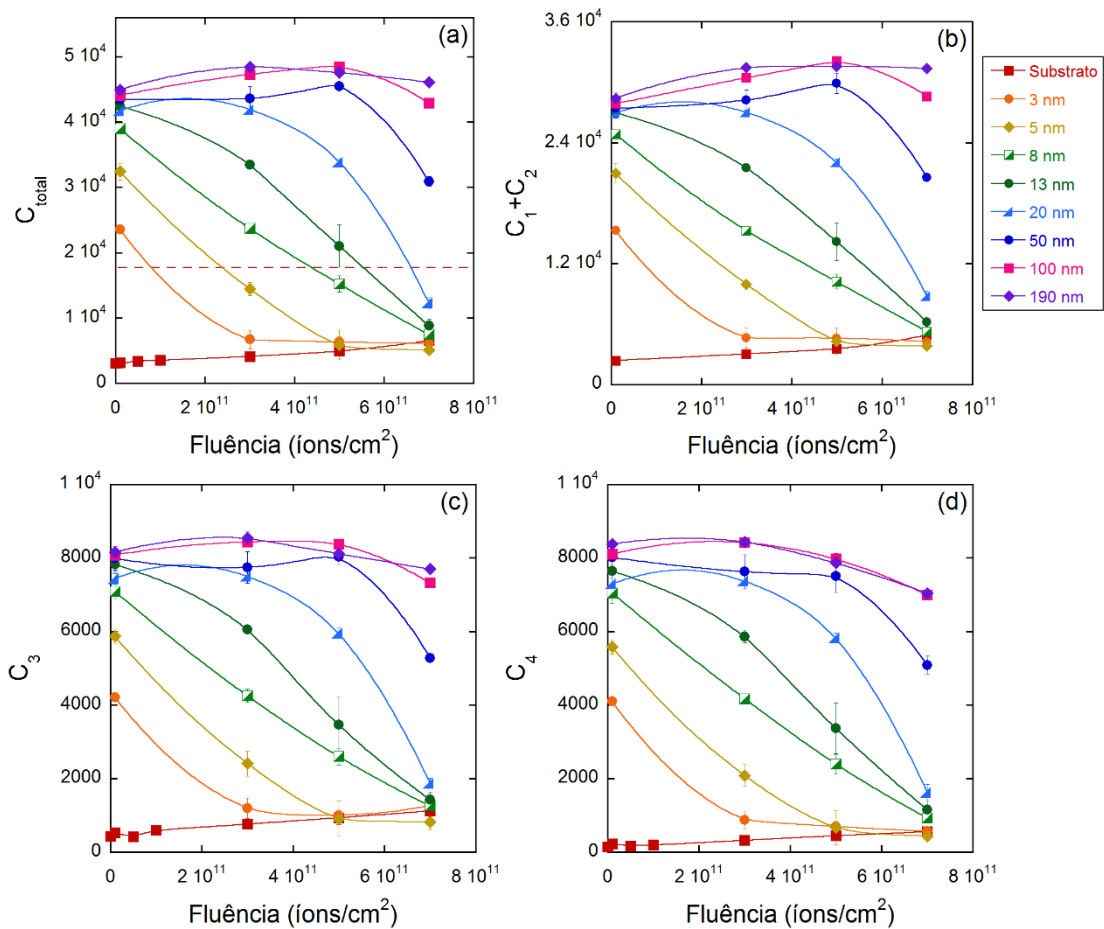


Figura 6.22 Área do espectro de XPS do C1s de filmes de PMMA com diferentes espessuras iniciais irradiados com 2,2 GeV Bi<sup>eq</sup> em função da fluência. (a) Área total do espectro C1s; (b) soma das áreas das componentes  $C_1$  e  $C_2$ ; (c) área da componente  $C_3$ ; (d) área da componente  $C_4$ .

Para filmes mais finos é observada uma redução maior da intensidade de todas as componentes do espectro (Figura 6.21c-d). Isto ocorre, pois filmes com  $h_0 < 100$  nm, quando submetidos à irradiação, atingem rapidamente espessuras menores que  $3\lambda$ . Para filmes com  $h < 20$  nm irradiados com a fluência de  $7 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup>, a maior parte da área do espectro é, provavelmente, referente ao carbono adventício. Na Figura 6.21d, onde  $h_0 \sim 5$  nm, a partir da fluência  $3 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> é difícil distinguir os espectros de PMMA do espectro do carbono adventício.

Devido à inviabilidade de diferenciar a fração da área do espectro do carbono referente ao PMMA e a fração referente à contaminação foi necessário determinar um limite de confiabilidade para pontos com valores de área próximos à área do carbono de contaminação. Portanto, adotou-se um critério exclusão, onde foram retirados da

análise quantitativa todos os pontos referentes a filmes de PMMA com área do espectro do C1s menor que três vezes o valor da área máxima do carbono de contaminação (ou seja, área do carbono em  $7 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup>). A linha vermelha tracejada Figura 6.22a indica esse limite de corte. Como consequência, filmes com espessura inicial menor que ~13 nm não foram utilizados para o caso da irradiação com íons de Bi<sup>eq</sup> de 2,2 GeV e alguns pontos como, por exemplo,  $h_0=20$  nm irradiado com  $7 \times 10^{11}$  Bi/cm<sup>2</sup> foram retirados da análise.

Como a característica principal do espectro de XPS do PMMA é a presença das ligações  $C_3 - O$  e  $C_4 = O$ , as razões  $C_3/(C_1 + C_2)$  e  $C_4/(C_1 + C_2)$  do espectro C1s do PMMA foram utilizadas para a quantificação dos danos químicos da irradiação no polímero. Os espectros C1s dos filmes de PMMA foram normalizados a fim de analisar qualitativamente as alterações químicas induzidas no polímero e auxiliar na interpretação dos dados quantitativos.

A Figura 6.23 apresenta os espectros normalizados do C1s de amostras irradiadas com 2,2 GeV Bi para filmes de PMMA com diferentes espessuras. A normalização do espectro favorece a comparação entre espectros com intensidades distintas. As intensidades relativas  $C_3/(C_1 + C_2)$  e  $C_4/(C_1 + C_2)$  são apresentados na Figura 6.25. O efeito da irradiação observado para os filmes de PMMA é o suave decréscimo das intensidades relativas das ligações  $O - CH$  e  $C = O$  com o aumento da fluência.

Nos espectros da Figura 6.23 pode ser observado que a maioria das amostras controle apresenta uma quantidade de carbono  $C_4$  menor que as amostras irradiadas com  $1 \times 10^{10}$  íons/cm<sup>2</sup>, a origem desse comportamento ainda não foi identificada. A redução das componentes  $C_3$  e  $C_4$ , induzida pela irradiação é bastante suave para filmes mais espessos que ~30 nm, sendo observada claramente apenas para filmes irradiados com  $7 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup>. O formato do espectro de PMMA é conservado mesmo para as fluências mais altas utilizadas nesse trabalho. A estabilidade do espectro do PMMA após altas doses de irradiação é de certa forma inesperado, visto que a degradação do PMMA sob irradiação envolve a quebra de ligações da cadeia principal e dos grupos pendentos da cadeia do polímero<sup>53; 58</sup>.

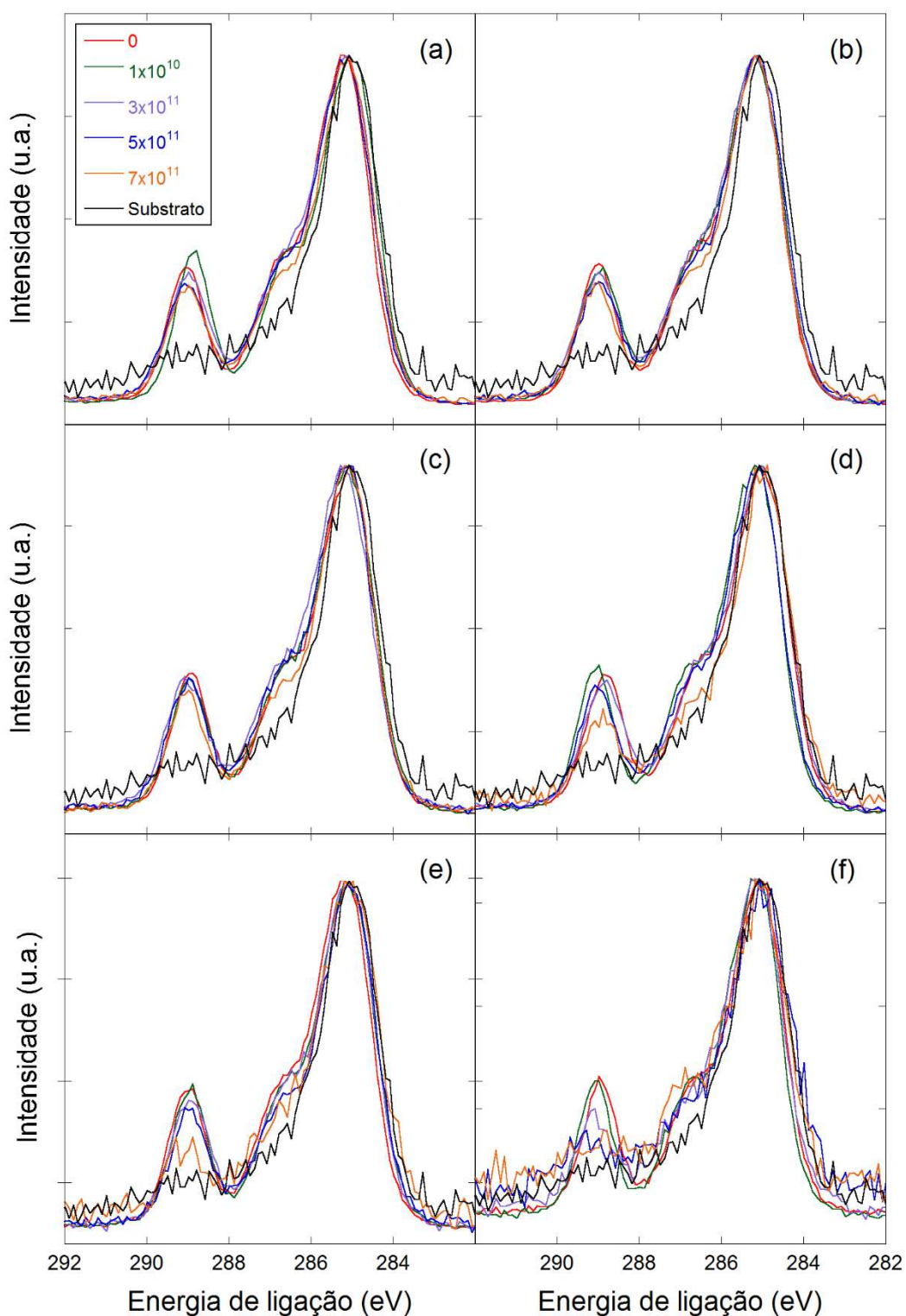


Figura 6.23 Espectros normalizados C1s de XPS de filmes de PMMA de amostras controle e amostras irradiadas com 2,2 GeV  $\text{Bi}^{\text{eq}}$  de espessura inicial igual a (a) 100 nm, (b) 50 nm, (c) 30 nm, (d) 20 nm, (e) 13 nm e (f) 5 nm. As fluências estão indicadas em (a) em  $\text{íons}/\text{cm}^2$ . O espectro C1s da camada de contaminação do substrato de silício irradiado com  $7 \times 10^{11}$   $\text{íons}/\text{cm}^2$  foi adicionado para comparação com os espectros de PMMA.

No espectro C1s do filme com espessura inicial de ~20 nm irradiado com  $7 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> as componentes  $C_3$  e  $C_4$  caíram drasticamente (linha laranja na Figura 6.23d). O espectro desse filme se aproxima do espectro encontrado para a contaminação do substrato de silício irradiado com a mesma fluência (linha preta na Figura 6.23d).

Em filmes com  $h_0 < 20$  nm, a redução de espessura induzida por íons de bismuto de 2,2 GeV é diretamente refletida na diminuição dos picos característicos do PMMA,  $C_3$  e  $C_4$ . A Figura 6.23f apresenta um exemplo da evolução do espectro de um filme com  $h_0 \sim 5$  nm frente à irradiação. Para fluências mais altas que  $1 \times 10^{10}$  íons/cm<sup>2</sup>, não é possível distinguir o sinal do PMMA e o de contaminação.

A Figura 6.24a apresenta espectros normalizados organizados agora por espessura, de amostras controle e irradiadas com três fluências de irradiação diferentes. Os espectros de filmes irradiados com até  $3 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> são semelhantes para todas as espessuras com exceção do filme de  $h_0 \sim 13$  nm, que mostra uma redução levemente mais acentuada da componente  $C_3$ . Os filmes irradiados com fluência de  $7 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> apresentam claramente a presença das ligações  $O - CH$  e  $C = O$  (Figura 6.24d). Entretanto, para os filmes mais finos, os espectros apresentam uma redução maior na intensidade relativa das componentes  $C_3$  e  $C_4$ . A forte alteração do formato dos espectros dos filmes com  $h \leq 20$  nm irradiados com  $7 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> é atribuída à contribuição da contaminação. Esses pontos estão abaixo do limite de corte adotado para as análises quantitativas, considerados na análise qualitativa.

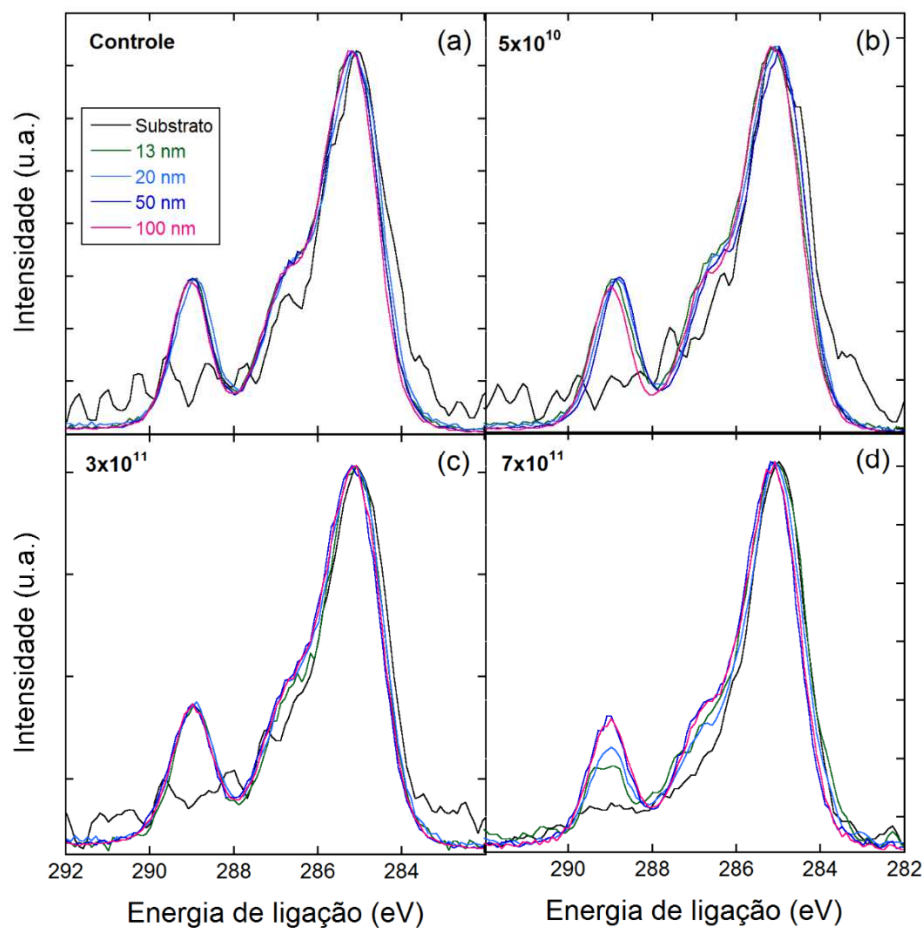


Figura 6.24 Espectros normalizados C1s de XPS de filmes de PMMA de (a) amostras controle e de amostras irradiadas com 2,2 GeV Bi<sup>eq</sup> com fluência de (b)  $5 \times 10^{10}$  íons/cm<sup>2</sup>, (c)  $3 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> e (d)  $7 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup>. Os espectros são referentes a filmes de PMMA de  $h_0$  de 100 nm, 50 nm, 20 nm, 13 nm e da camada de contaminação do substrato de silício.

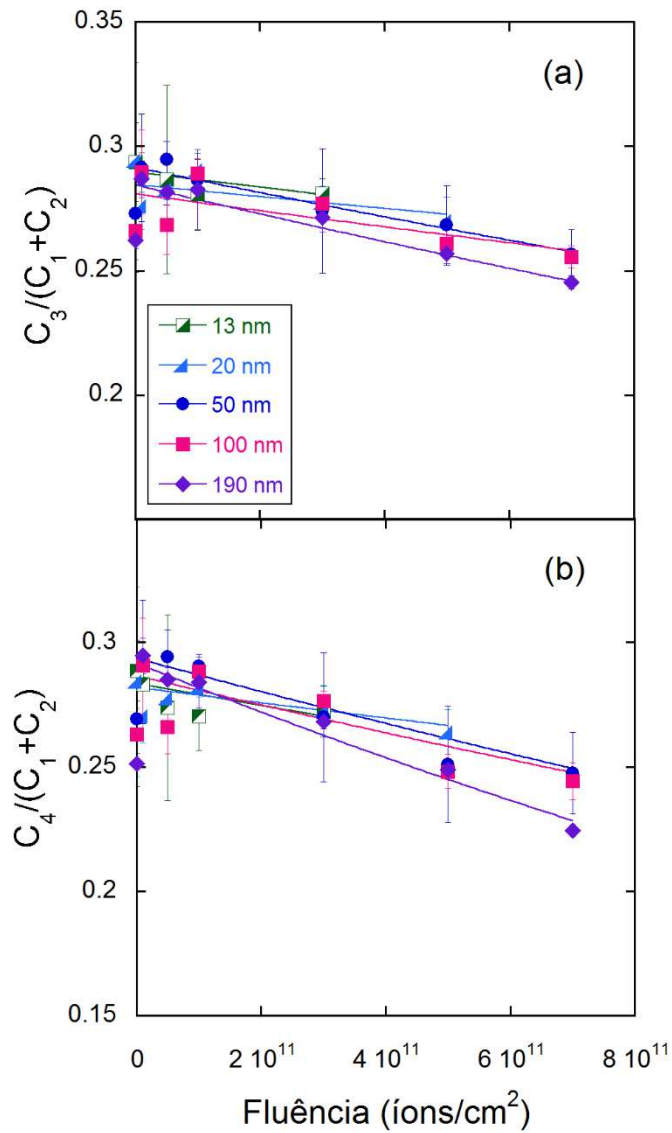


Figura 6.25 Razão das intensidades (a)  $C_3/(C_1 + C_2)$  e (b)  $C_4/(C_1 + C_2)$  dos filmes de PMMA com  $h_0=13-190$  nm irradiados com 2,2 GeV Bi<sup>eq</sup> em função da fluência de irradiação. As linhas sólidas são ajustes da equação (6.3).

A intensidade relativa do  $C_3$  e  $C_4$  em função da fluência foi ajustada por funções exponenciais e são apresentadas como linhas sólidas na Figura 6.25. As seções de choque para danos químicos das ligações  $O - CH$  e  $C = O$  foram extraídas das taxas de decaimento dessas curvas a partir da expressão

$$I(\Phi) = I_0 \exp(-\sigma\Phi) \quad (6.3)$$



onde  $I(\Phi)$  é a intensidade medida para uma dada fluência,  $I_0$  é a intensidade medida para a amostra virgem e  $\sigma$  é a seção de choque para quebra de ligação.

Os valores encontrados para as seções de choque de quebra (desaparecimento) das ligações carbono-oxigênio são apresentados em função da espessura na Figura 6.26. Primeiramente, as seções de choque de quebra das ligações  $O - CH$  e  $C = O$  foram extraídas de ajustes exponenciais para filmes com  $h_0 \geq 13$  nm irradiados com fluências até  $5 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> (quadrados verdes na Figura 6.26). Entretanto, as barras de erros das seções de choques são grandes devido às flutuações de intensidade das componentes  $C_3$  e  $C_4$  para baixas fluências, como mostrado na Figura 6.25. Assim, as seções de choque também foram calculadas descontando os pontos relativos às fluências iniciais. Esse conjunto é referente a filmes com  $h_0 \geq 50$  nm irradiados com fluências entre  $1 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> e  $7 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup> (círculos vermelhos na Figura 6.26). As barras de erro encontradas para esse conjunto de pontos são levemente menores. Entretanto, o comportamento qualitativo dos valores de seção de choque de quebra de ligações em função da espessura é similar para ambos os conjuntos de pontos utilizados. As seções de choque de quebra das ligações  $O - CH$  e  $C = O$  são levemente menores para filmes mais finos, indicando o enfraquecimento dos danos químicos pelo confinamento espacial. Entretanto, devido ao tamanho das barras de erros e a outras dificuldades associadas às medidas, neste momento a existência de tal tendência é apenas uma hipótese, sendo necessárias mais medidas para confirmar ou não essa suposição. O fato de a seção de choque de quebra da ligação  $C = O$  ser levemente maior que a da ligação  $O - CH$  está de acordo com a literatura<sup>53; 67; 170</sup>, que associa essa diferença à degradação preferencial da carbonila.

Os valores encontrados para as seções de choque de danos químicos, da ordem de  $\sim 10^{-13}$  cm<sup>2</sup>, são significativamente inferiores aos resultados publicados recentemente por Hossain et al<sup>70</sup> para quantificação por FTIR dos danos químicos induzidos em PMMA pela irradiação com íons de Au com  $dE/dx \sim 15$  keV/nm ( $\sigma \sim 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>)<sup>70</sup>. Em outros estudos de degradação de polímeros induzida por íons com valores de poder de freamento de 11-19 keV/nm realizados no GSI, Severin<sup>171</sup> encontrou valores de seção de choque de quebra de ligações por análises de FTIR da ordem de  $\sim 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>.

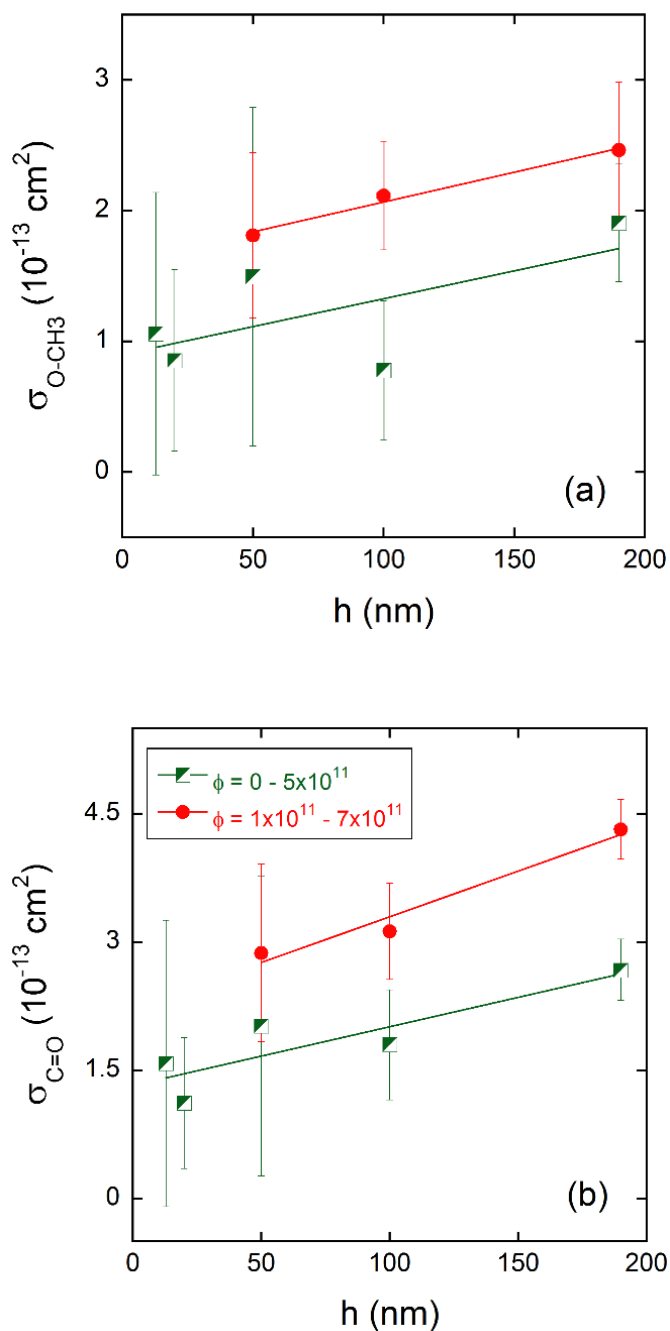


Figura 6.26 Seções de choque de quebra da ligação (a)  $O - CH_3$  e (b)  $C = O$  em função da espessura.

Caso todas as ligações de carbono presentes no PMMA decaíssem com taxas semelhantes frente à irradiação, a diferença entre os valores de seção de choque encontrados nesse trabalho e na literatura poderia ser atribuída ao fato de a “seção de choque relativa” calculada nesse trabalho estar suavizando a evolução dos danos e diminuindo o valor absoluto da seção de choque. Entretanto, foi observado na Figura 6.22, que para os filmes mais grossos, a intensidade das ligações carbono-oxigênio

decai em função da fluência, enquanto as ligações carbono-hidrogênio e carbono-carbono se mostram estáveis em função da irradiação. Portanto, considerando que a estabilidade das ligações  $C_1$  e  $C_2$  observada para os filmes grossos se reproduza também nos filmes finos, a diferença entre os valores de seção de choque encontrados nesse trabalho e na literatura não podem ser referidos à “seção de choque relativa”.

Um fator que geralmente é desconsiderado durante a quantificação de seções de choque de danos químicos é a redução da espessura da amostra induzida pela irradiação. Em técnicas como o FTIR, por exemplo, onde a intensidade de absorção das bandas de vibração é diretamente proporcional à espessura da amostra, negligenciar a correção da intensidade do sinal pela espessura do material subestima os valores de absorção para as amostras mais bombardeadas e, conseqüentemente, aumenta os valores de seção de choque. Baseado nos dados encontrados nesse trabalho, os dados disponíveis hoje na literatura para seções de choque de danos podem estar superestimados em até uma ordem de grandeza.

#### 6.2.9. Efeito da irradiação com prótons de 2 MeV

Filmes de PMMA com espessura de ~4,5-100 nm foram irradiados com  $H^+$  de 2 MeV e analisados por XPS. Ao contrário dos efeitos causados pela alta densidade de energia dos íons de Bi de 2,2 GeV, os prótons induzem principalmente defeitos pontuais ao longo do filme. Além disso, a irradiação com prótons alterou pouco a morfologia da superfície dos filmes (Figura 6.3). Por isso, esperava-se poder usar os valores absolutos das intensidades dos espectros de XPS para a quantificação dos danos químicos. Entretanto, durante as análises, o espectrômetro apresentou instabilidades que inviabilizaram o uso dos valores absolutos. Dessa forma, apenas os espectros normalizados e as intensidades relativas dos filmes de PMMA irradiados com prótons foram utilizados nessas análises.

A Figura 6.27 apresenta espectros normalizados de filmes de PMMA de espessuras distintas irradiados com  $H^+$  de 2 MeV. A redução das componentes atribuídas ao  $O - CH$  e ao  $C = O$  pode ser observada para diferentes espessuras. A espessura final do filme de  $h_0 \sim 100$  nm após irradiação com a maior fluência foi de ~16 nm, indicando que para esses filmes todas as amostras tem espessura superior

a profundidade de análise da técnica, portanto, as alterações observadas na Figura 6.27a tem origem principalmente nas modificações químicas do PMMA. O espectro do carbono adventício apresentado na Figura 6.27 (linha preta) indica a presença de poucas espécies oxidadas. Uma vez que toda a série de filmes com  $h_0 \sim 4,5$  nm tem espessura menor que a profundidade de análise do XPS, a contribuição da contaminação pode alterar de forma significativa o espectro desses filmes (Figura 6.27c). Acompanhando a evolução dos espectros do PMMA para as diferentes fluências na Figura 6.27, além da redução das componentes  $C_3$  e  $C_4$ , observa-se a redução da componente  $C_2$ . Para maiores fluências, todos os espectros, independentemente da espessura, são similares ao espectro do carbono adventício, indicando a carbonização do PMMA irradiado.

A partir dos espectros apresentados na Figura 6.28 foi possível comparar a evolução dos efeitos da irradiação com a fluência para filmes com diferentes espessuras. Apesar das pequenas diferenças observadas entre os espectros de filmes de PMMA de diferentes espessuras mostrados na Figura 6.28, esses espectros indicam que os danos químicos causados pela irradiação com prótons não são dependentes da espessura do filme. Após irradiação com  $6 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>, os espectros estão levemente deslocados, porém, sem maiores diferenças nas intensidades relativas para as diferentes espessuras (Figura 6.28b). Com o aumento da dose de irradiação, os espectros tendem novamente a coincidir uns sobre os outros (Figura 6.28c), observa-se que o material resultante é formado por carbono hidrogenado com a presença de poucas ligações carbono-oxigênio.

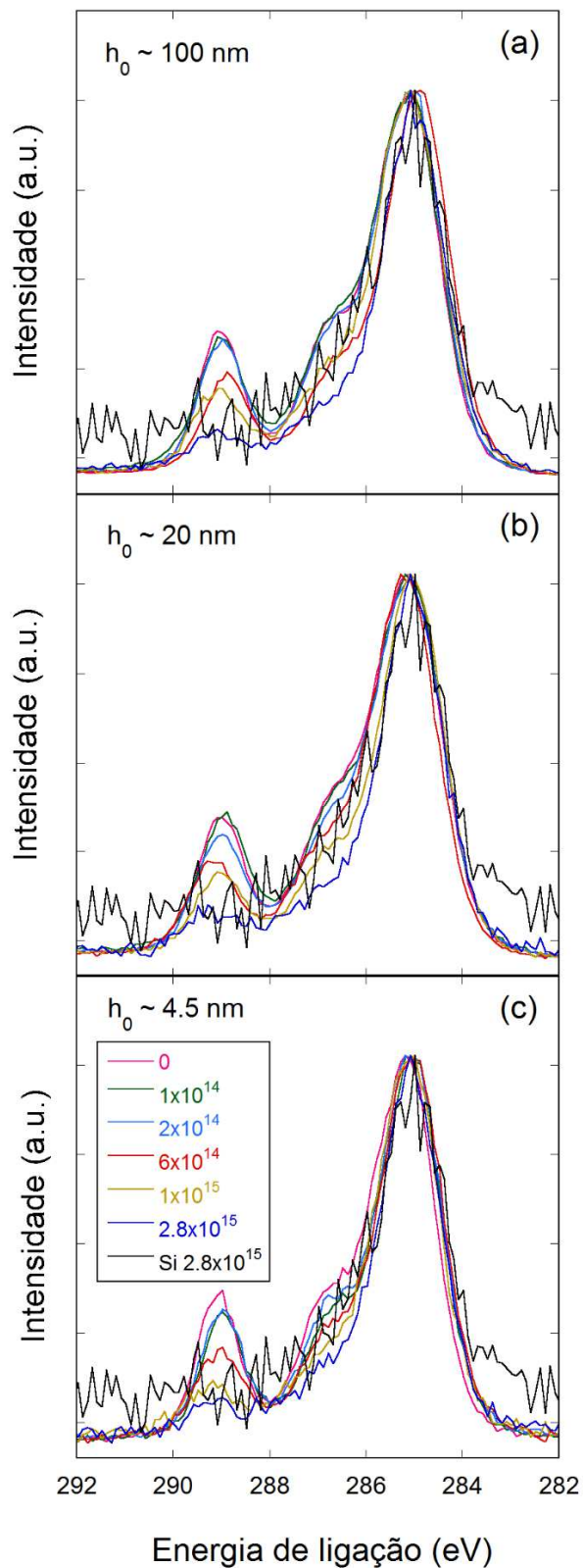


Figura 6.27 Espectros normalizados de XPS do C1s de amostras de PMMA irradiadas com 2 MeV  $H^+$  de espessura inicial igual a (a) 4,5 nm, (b) 20 nm e (c) 100 nm. As fluências estão indicadas em (c) em íons/cm<sup>2</sup>. O espectro C1s da camada de contaminação do substrato de silício irradiado com  $2,8 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup> foi adicionado para comparação com os espectros de PMMA.

A Figura 6.29 apresenta a evolução da intensidade relativa das componentes  $C_3$  e  $C_4$  em função da fluência. As intensidades dos picos  $C_3$  e  $C_4$  apresentam um decréscimo contínuo com o aumento da fluência, sem apresentar diferenças significativas entre filmes de diferentes espessuras dentro das flutuações experimentais. A maior dispersão foi encontrada para filmes irradiados com fluências intermediárias. A redução da dispersão para maiores fluências indica que a intensa modificação do polímero após tais irradiações transforma o material resultante em filmes de composição similar, independentemente da espessura inicial do polímero. Após irradiação com  $2,8 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>, a intensidade da componente  $C_3$ , para todas as espessuras, é de aproximadamente 50% da intensidade da amostra controle. Já a redução máxima da intensidade da componente relativa da carbonila ( $C_4$ ) foi de ~65%.

As linhas sólidas da Figura 6.29a-b são curvas de ajuste da equação (6.3), a partir das quais são extraídas seções de choque para quebra das ligações  $O - CH$  e  $C = O$ . Os valores encontrados para as seções de choque dessas ligações químicas são apresentados na Figura 6.30 em função da espessura do filme. Não é observado no gráfico tendências de redução ou aumento das seções de choque em função da fluência. A média para as seções de choque de quebra das ligações  $O - CH$  e  $C = O$  apresentadas na Figura 6.30 é de  $\sigma = (2,7 \pm 0,5) \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup> e de  $\sigma = (4,3 \pm 0,4) \times 10^{-16}$  cm<sup>2</sup>, respectivamente.

Os valores encontrados para as seções de choque por XPS estão abaixo dos valores obtidos por outros autores utilizando técnicas diferentes (Tabela 3.1). Valores obtidos por análise de distribuição de peso molecular de filmes (MWD) de PMMA irradiados com He<sup>+</sup> de 200 keV<sup>53; 71</sup> foram de  $\sigma \sim 10^{-13}$ . Enquanto, seções de choque de  $\sim 10^{-15}$  cm<sup>2</sup> foram encontradas para filmes irradiados com He<sup>+</sup> de 5 MeV e analisados por FTIR<sup>69</sup>. Visto que MWD é uma análise que fornece informações de longo alcance (peso molecular), é esperado que as seções de choque sejam bem maiores. Contudo, tanto FTIR quanto XPS são técnicas de curto alcance e, portanto, deveriam fornecer seções de choque para quebra de ligações semelhantes. Assim como discutido na seção 6.2.8 para o caso dos filmes irradiados com Bi, a diferença entre as seções de choque obtidas por Fink<sup>69</sup>, por meio de análises de FTIR, e as seções de choque obtidas nesse trabalho por XPS, pode ser atribuída à

superestimação da espessura do polímero após a irradiação, visto que a redução da espessura não foi considerada pelo autor.

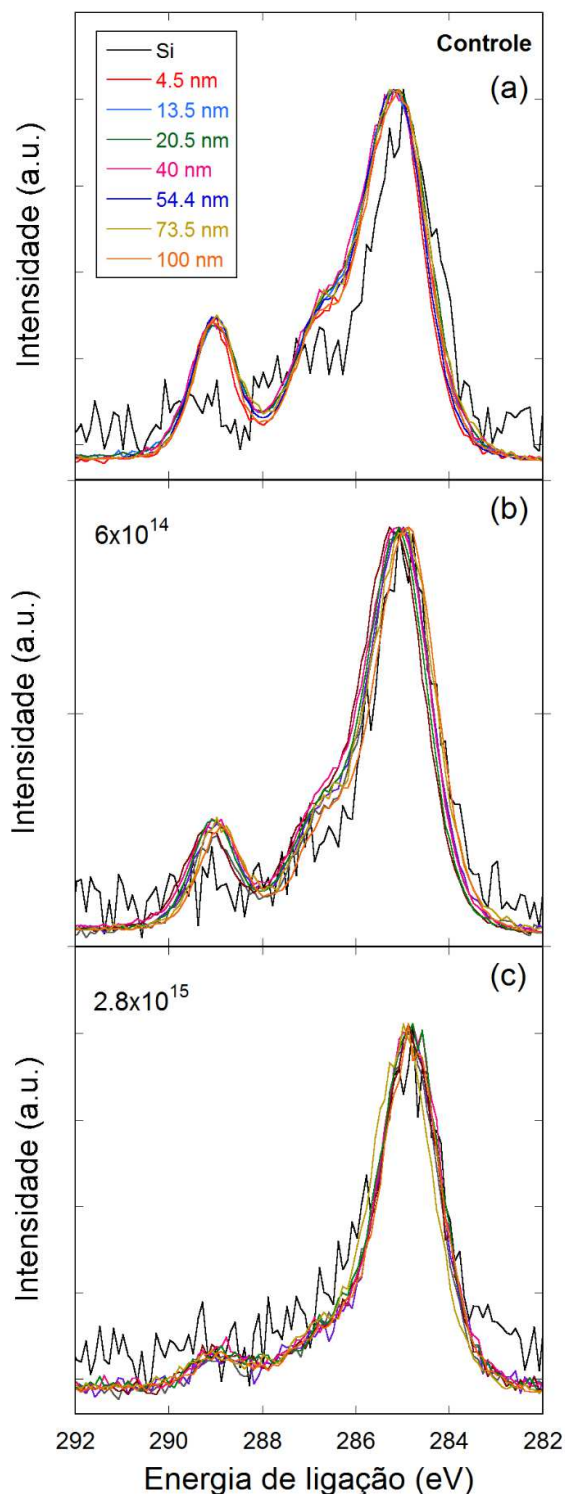


Figura 6.28 Espectros normalizados C1s de XPS de filmes de PMMA de (a) amostras controle e de amostras irradiadas com 2 MeV  $H^+$  com fluência de (b)  $6 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup> e (c)  $2,8 \times 10^{15}$  íons/cm<sup>2</sup>. Os espectros são referentes a filmes de PMMA com diferentes  $h_0$  de 4,5-100 nm e à camada de contaminação do substrato de silício.

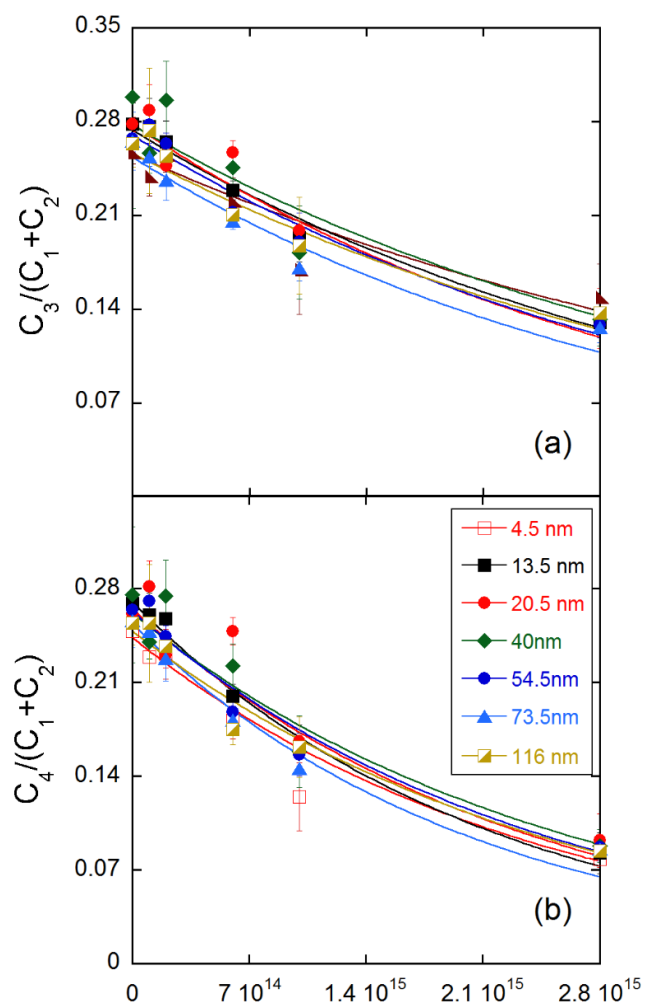


Figura 6.29 Razão das intensidades (a)  $C_3/(C_1 + C_2)$  e (b)  $C_4/(C_1 + C_2)$  dos filmes de PMMA com  $h_0=4,5-100$  nm irradiados com 2 MeV  $H^+$  em função da fluência de irradiação. As linhas sólidas são ajustes da equação (6.3).



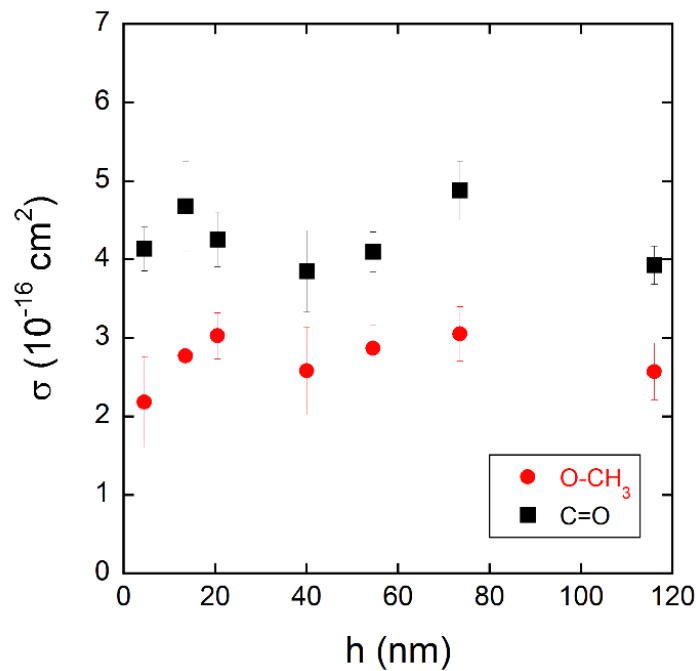


Figura 6.30 Seções de choque ( $\sigma$ ) de quebra de ligações em função da espessura ( $h$ ).

#### 6.2.10. Considerações gerais

A ausência de efeito de espessura para as seções de choque de danos químicos causados pela irradiação de filmes de PMMA com prótons (Figura 6.30), bem como a suave redução das seções de choque de danos químicos com a diminuição da espessura dos filmes irradiados com íons de Bi de 2,2 GeV (Figura 6.26), é bastante intrigante quando considerada a deposição de energia dos elétrons secundários no pequeno volume disponível na direção perpendicular à penetração do íon. A princípio, no caso de nanoestruturas, devido à difusão dos elétrons secundários fora do material, um decréscimo na energia efetivamente depositada em filmes finos seria esperado. Em modelos de estrutura da trilha, a dose radial absorvida pelo material  $D(r)$  é obtida a partir da integração da energia absorvida nas camadas  $dz$  de um volume cilíndrico de espessura  $h$ <sup>33; 172</sup> e raio  $r$ . Em uma camada  $dz$  de um material *bulk*, a energia perdida pelo escape de elétrons é compensada pela entrada de energia de elétrons oriundos de camadas vizinhas<sup>173</sup>. Entretanto, quando o volume sensível para absorção da energia é semelhante ou menor que o alcance dos elétrons secundários, o escape dos elétrons não é compensado, reduzindo a quantidade de energia depositada no material.

A Figura 6.31 apresenta a fração de energia depositada no polímero pelos elétrons secundários em função da espessura do material obtida por simulações de Monte Carlo (MC) realizadas pelo Dr. S. Bouffard do Laboratório GANIL (França)<sup>174</sup>. Os resultados das simulações indicam que em camadas finas de polímero a fração da energia depositada pelos elétrons secundários pode ser bastante reduzida, principalmente para íons de alta velocidade. Quanto maior for a velocidade do íon incidente, maior o alcance dos elétrons secundários e, conseqüentemente, maior será a probabilidade dos elétrons escaparem do filme.

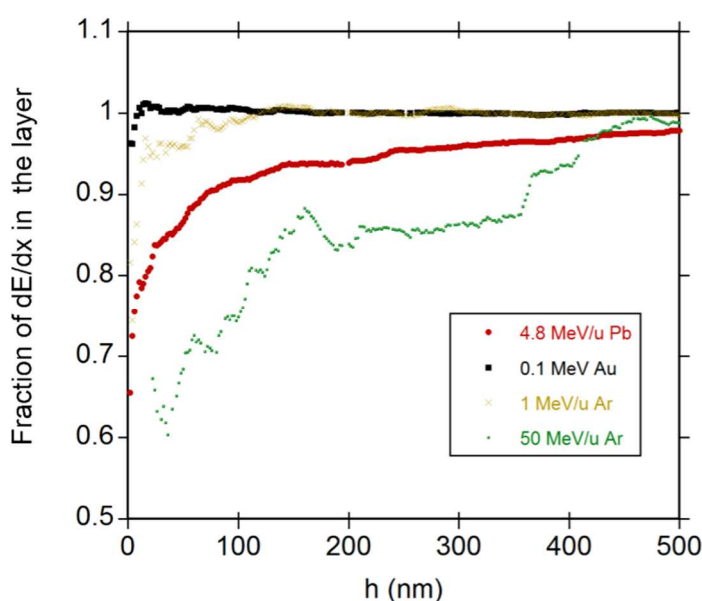


Figura 6.31 Estimativa por simulações de Monte Carlo da fração do  $dE/dx$  entregue em uma camada de polímero em função da espessura da camada.

Assim, a suave redução das seções de choque de danos químicos observada nos filmes mais finos irradiados com íons de Bi de 2,2 GeV, em contrário à ausência de qualquer efeito de espessura para a irradiação com prótons, poderia ser entendida como efeito da maior energia dos elétrons secundários no caso dos íons de Bi de 2,2 GeV. Por outro lado, baseado nos dados da Figura 6.31, espera-se um efeito menor, o que sugere que o XPS sonda efeitos de curto-alcance, mais próximos do centro da trilha – sondando apenas danos concentrados, próximos à trilha do íon – que não são influenciados pelo escape dos elétrons de maior energia do material (mais raros).

Outro ponto interessante verificado durante o estudo dos danos químicos induzidos pela irradiação dos filmes de PMMA foi a diferença qualitativa entre os

efeitos observados para irradiações com íons de alto  $dE/dx$  (2,2 GeV Bi, 14000 eV/nm) e baixo  $dE/dx$  (2 MeV H, 19 eV/nm). Apesar da irradiação do PMMA induzir para ambos os feixes a redução da quantidade de átomos de carbono ligados a oxigênio. Para valores semelhantes de densidade média de energia depositada no material (fluência vezes o  $dE/dx$ ), a irradiação com prótons promoveu um decréscimo até 20% maior das ligações C – O que a irradiação com íons de Bi, como pode ser observado na Figura 6.32. Essa diferença sugere que durante a irradiação com íons de bismuto, apesar da alta taxa de *sputtering* induzida pelo feixe (rendimento indicado pela Figura 6.5), a estequiometria do PMMA não é intensamente alterada pela irradiação. A diferença observada entre os dois feixes pode ser atribuída a maior eficiência da ejeção de moléculas por despolimerização das cadeias de PMMA para alto  $dE/dx$ . Embora, o processo de despolimerização do PMMA ocorra em temperaturas de aproximadamente 120 °C, a despolimerização pode ser alcançada em temperaturas bem mais baixas se o material é irradiado durante o aquecimento<sup>61; 175</sup>. A despolimerização induzida pela irradiação com íons pesados é resultante da emissão dos monômeros voláteis do PMMA, mantendo a razão O/C próxima ao valor do polímero não irradiado<sup>176; 177</sup>.

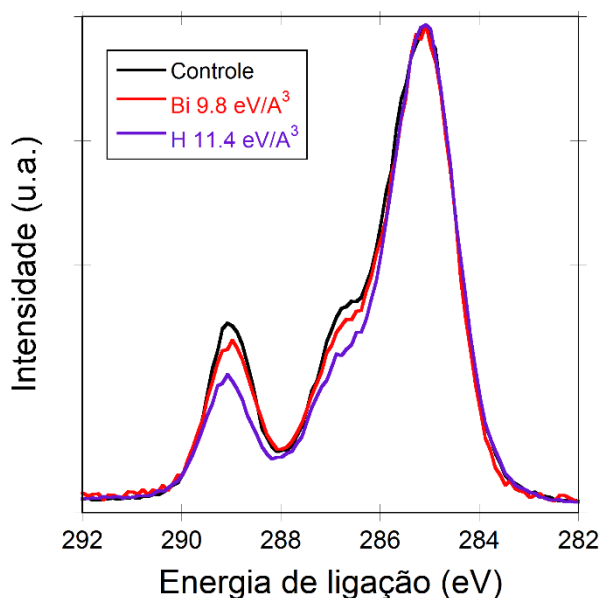


Figura 6.32 Espectros C1s de XPS de filmes de PMMA com espessura inicial de ~100 nm. Linha preta: filme não irradiado; Linha vermelha: filme irradiado com íons de 2,2 GeV Bi com fluência de  $7 \times 10^{11}$  íons/cm<sup>2</sup>; Linha roxa: filme irradiado com 2 MeV H com fluência de  $6 \times 10^{14}$  íons/cm<sup>2</sup>.

### 6.3. Espectroscopia de FTIR

As modificações químicas induzidas no polímero devido à irradiação com íons podem ser estudadas através da caracterização de modos vibracionais, determinados pela espectroscopia de infravermelho. Embora diversos estudos relacionados a modificações químicas em PMMA induzidas pela irradiação com íons tenham sido desenvolvidos utilizando espectroscopia de FTIR<sup>62; 70; 73; 75</sup>, essas pesquisas foram, em geral, realizadas utilizando filmes grossos. Dessa forma, os primeiros testes realizados nesse trabalho buscaram identificar a capacidade da espectroscopia de FTIR em caracterizar amostras poliméricas ultrafinas. Os filmes utilizados para análise por FTIR tiveram espessura inicial entre 100 nm e 10 nm. Para esses filmes, o único pico característico do PMMA observado no espectro de FTIR é referente à banda em  $1730\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a vibração  $C = O$ . A Figura 6.33a apresenta a banda de absorção da carbonila de filmes finos de PMMA com diferentes espessuras. A área do pico diminui linearmente com a espessura do filme, como esperado pela lei de Beer-Lambert. Portanto, para viabilizar a comparação de filmes finos com espessuras diferentes, a correção da área do pico em função da espessura pode ser facilmente realizada. Em amostras mais finas que  $\sim 20\text{ nm}$ , a banda de vibração da carbonila praticamente desaparece. Dessa forma, a técnica de FTIR foi utilizada apenas para análise de filmes finos de PMMA com espessura maiores que  $\sim 20\text{ nm}$ .

A Figura 6.33b apresenta a banda de absorção da carbonila dos filmes irradiados por íons de bismuto com diferentes fluências e a Figura 6.34a a absorbância integral em função da fluência. Observa-se que a área do pico é reduzida em função da fluência de irradiação. Entretanto, a redução da intensidade do pico não está ligada apenas às modificações químicas induzidas pela irradiação dos filmes finos, mas também à redução da espessura devido à irradiação. A intensidade do pico da carbonila foi corrigido pela espessura do filme após irradiação e os resultados são apresentados na Figura 6.34b.

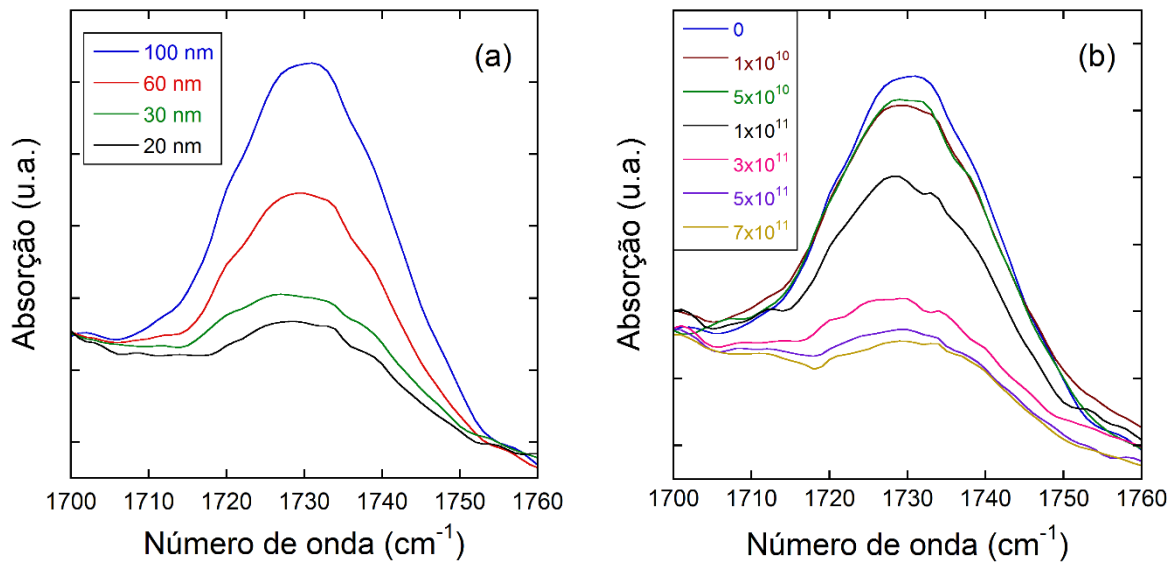


Figura 6.33 Espectro de FTIR da região entre 1000-4000  $\text{cm}^{-1}$  para filmes de PMMA com diferentes espessuras.

Os resultados da correção da área do pico pela espessura do filme após a irradiação são apresentados na Figura 6.34b. Com a correção, os valores de absorvância aumentam em função da fluência. Uma vez que a quebra da ligação  $C = O$  é uma das características da irradiação do PMMA, o aumento da área do pico referente à carbonila é um efeito improvável.

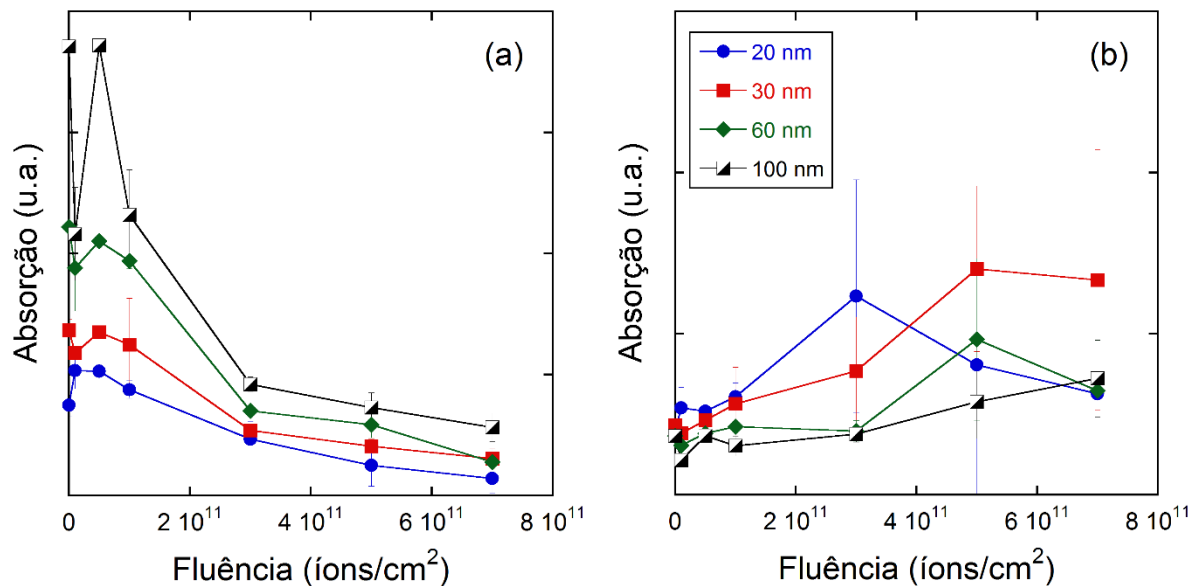


Figura 6.34 Área do pico de absorção da carbonila de filmes de PMMA irradiados com íons de Bi de 2,2 GeV em função da fluência, em (a) área absoluta do pico e em (b) área normalizada pela espessura do filme após a irradiação.

A forte alteração da espessura do polímero frente à irradiação com 2,2 GeV Bi e os erros associados à medida de espessura desses filmes, somados às alterações morfológicas das amostras frente à irradiação, e a limitação de sensibilidade da técnica em identificar alterações químicas em volumes extremamente pequenos, como é o caso dos filmes finos e ultrafinos, evidenciam a inviabilidade do uso da espectroscopia de FTIR para a quantificação dos danos químicos causados pela irradiação em filmes finos.

#### 6.4. Espectroscopia de UV-Vis

A espectroscopia de UV-Vis é a frequência usada para sondar a taxa de formação de ligações  $C - C$  conjugadas<sup>178</sup>. Para esse estudo, o substrato utilizado foi o quartzo devido a sua transparência ao UV-Vis. A análise de UV-Vis dos discos de quartzo mostra que em diferentes pontos do quartzo a intensidade total do espectro é levemente alterada, indicando pequenas variações de espessura. Além da irregularidade observada na espessura substrato, diversas dificuldades foram encontradas na deposição dos filmes de PMMA sobre um substrato de quartzo. Em geral, não foi possível obter uma cobertura homogênea da superfície do polímero sobre o quartzo como obtido nas deposições com substrato de silício. Assim, o espectro de UV-Vis de filmes virgens de PMMA sobre quartzo apresenta a soma dos erros associados à espessura do substrato e à inomogeneidade do filme de PMMA.

Uma vez que filmes de PMMA de espessuras de 2-100 nm foram irradiados com íons de Bi de 2,2 GeV, com íons de Au de 18 MeV e com prótons de 0,3 MeV, análises de UV-Vis mostraram que as alterações induzidas pela irradiação nos filmes finos para todos os feixes testados são menores que as variações devido aos erros associados à medida. Portanto, os resultados da espectroscopia de UV-Vis não foram consideradas nesse trabalho.

## 7. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram investigados sistematicamente os efeitos de confinamento espacial nas modificações topológicas (transporte de massa e ejeção de partículas) e químicas induzidas por íons pesados de alta energia (de dezenas a milhares de MeV) em filmes finos de poli(metacrilato de metila) ( $1 < h < 360$  nm).

O comportamento observado para as dimensões da cratera e da protuberância induzidas pela irradiação em filmes de diferentes espessuras são semelhantes, isto é, saturação para filmes espessos e redução para filmes com  $h$  abaixo de um valor crítico  $h_c$ . Entretanto,  $h_c$  não é um valor único, mas depende do tipo de efeito:  $h_c \sim 10$  nm para o diâmetro da cratera e  $h_c \sim 40$  nm para o volume da protuberância. Os resultados obtidos pelo modelo analítico do pulso de pressão corroboraram com a observação experimental. Os efeitos de confinamento observados são atribuídos à redução de fontes de energia de excitação em trilhas iônicas da ordem de poucos nanômetros. Observou-se ainda, que efeitos dependentes da ação cooperativa de fontes de energia ao longo da trilha do íon, como a formação da protuberância, apresentam uma grande espessura crítica ( $h_c$ ), enquanto a suave dependência da espessura nas dimensões da cratera indica que o processo de formação da cratera é dominado por eventos próximos à superfície.

Para todos os feixes testados, o efeito de espessura foi observado, independentemente do poder de freamento utilizado (2,5-15,7 keV/nm) e do ângulo de irradiação ( $0^\circ$  ou  $79^\circ$ ). Isso indica que a diminuição das dimensões das trilhas iônicas de superfície com a espessura é uma característica aparentemente genérica para íons no regime de freamento eletrônico, sendo relacionada apenas ao confinamento da trilha em uma dimensão.

A mudança de substrato (Cr, SiO<sub>2</sub> e Si) não promoveu alterações significativas nas trilhas de superfície induzidas nos filmes de PMMA, indicando que a dissipação de energia da trilha iônica não foi fortemente alterada pelo substrato. Isso pode estar

relacionado à presença de uma camada de óxido nativo sobre os substratos de cromo e de silício (1-3 nm), apontando um baixo comprimento de difusão dos elétrons, e consequentemente, uma alta eficiência do acoplamento elétron-fônon.

As seções de choque de quebra das ligações carbono-oxigênio extraídas por XPS, para filmes irradiados com íons de Bi de 2,2 GeV, foram levemente reduzidas para filmes mais finos, enquanto as seções de choque para filmes irradiados com prótons de 2 MeV não mostraram diferenças significativas até a espessura mais fina acessível por análise de XPS ( $h \sim 5$  nm). As seções de choque estimadas para a irradiação com íons de Bi são da ordem de  $10^{-13}$  cm<sup>2</sup>, enquanto para a irradiação com prótons os valores são de  $\sim 10^{-16}$  cm<sup>2</sup> (raio de danos de  $\sim 1-3$  nm para Bi e  $\sim 0,1$  nm para H<sup>+</sup>). O leve efeito de espessura nas seções choque de danos químicos induzidos pela irradiação com Bi, bem como a ausência desse efeito em filmes irradiados com prótons, indicam que os efeitos de curto-alcance sondados pelo XPS próximos ao núcleo trilha, não são influenciados pelo escape dos elétrons de maior energia do material. Especula-se, ainda, que reduzindo a espessura do filme até camadas de dimensões semelhantes ao raio de danos, efeitos de espessura sejam mais evidentes.



## 8. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Propõe-se investigar a influência da dissipação de energia da trilha iônica através do substrato na formação das trilhas de superfície, utilizando filmes de PMMA autossustentáveis, bem como filmes depositados sobre substrato de ouro (superfície livre de óxido metálico);
- Pretende-se, obter informações sobre modificações químicas induzidas pelos elétrons secundários de alta energia (formação/quebra de ligações químicas ao longo das cadeias), utilizando técnicas de caracterização de longo alcance, como distribuição de massa molecular (MWD) e espalhamento de luz dinâmico (DLS);
- Planeja-se ainda, investigar a importância da correção da espessura na estimativa das seções de choque de danos químicos causados por íons de alta energia;
- Deseja-se também, repetir a investigação da dependência da espessura nos efeitos químicos induzidos pela irradiação, utilizando desta vez polímeros com heteroátomos diferentes de oxigênio, tal como o poli (cloreto de vinila), a fim de facilitar as análises por XPS.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 EISBERG, R. **Física Quântica- Átomos Moléculas Sólidos Núcleos e Partículas.** 1999,
- 2 GEIGER, H.; MARSDEN, E. **On a Diffuse Reflection of the alpha-Particles:** Proc. R. Soc. Lond. A, 1909, p.
- 3 KRASHENINNIKOV, A.; NORDLUND, K. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 7, APR 1 2010 2010, ISSN 0021-8979,
- 4 MAIER, S. A. **Plasmonics: Fundamentals and Applications.** Springer, 2007, 223
- 5 OHNO, T. et al. Carbon Ion Radiotherapy at the Gunma University Heavy Ion Medical Center: New Facility Set-up. **Cancers (Basel)**, v. 3, n. 4, p. 4046-60, 2011, ISSN 2072-6694, Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24213124> >.
- 6 MANSOORI, G. A. **Principles Of Nanotechnology: Molecular-Based Study Of Condensed Matter In Small Systems.** World Scientific Pub Co Inc, 2005, 320
- 7 DAWI, E. et al. Ion beam shaping of Au nanoparticles in silica: Particle size and concentration dependence. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 7, APR 1 2009 2009, ISSN 0021-8979,
- 8 RIDGWAY, M. et al. Role of Thermodynamics in the Shape Transformation of Embedded Metal Nanoparticles Induced by Swift Heavy-Ion Irradiation. **Physical Review Letters**, v. 106, n. 9, MAR 2 2011 2011, ISSN 0031-9007,
- 9 D'ORLEANS, C. et al. Anisotropy of Co nanoparticles induced by swift heavy ions. **Physical Review B**, v. 67, n. 22, JUN 11 2003 2003, ISSN 1098-0121,
- 10 RAGHUVeer, M. et al. Nanomachining carbon nanotubes with ion beams. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 22, p. 4484-4486, MAY 31 2004 2004, ISSN 0003-6951,
- 11 KIM, H. et al. Morphological change of multiwalled carbon nanotubes through high-energy (MeV) ion irradiation. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 2, JAN 15 2005 2005, ISSN 0021-8979,

- 12 BOLSE, W.; SCHATTAT, B.; FEYH, A. Modification of thin-layer systems by swift heavy ions. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v. 77, n. 1, p. 11-15, JUN 2003 2003, ISSN 0947-8396,
- 13 FLEISCHER, R. L. **Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications**. University of California Press, 1975, 626
- 14 PAPAEO, R. et al. Direct Evidence for Projectile Charge-State Dependent Crater Formation Due to Fast Ions. **Physical Review Letters**, v. 101, n. 16, OCT 17 2008 2008, ISSN 0031-9007,
- 15 ALEMDAR, N. et al. A method for polymethacrylate coating via self-curable unsaturated polyester primer on metal and glass surfaces. **Progress in Organic Coatings**, v. 60, n. 1, p. 69-74, 8// 2007, ISSN 0300-9440, Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944007001269> >.
- 16 WU, P.-S. et al. Effects of the novel poly(methyl methacrylate) (PMMA)-encapsulated organic ultraviolet (UV) filters on the UV absorbance and in vitro sun protection factor (SPF). **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 131, n. 0, p. 24-30, 2/5/ 2014, ISSN 1011-1344, Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1011134414000074> >.
- 17 PIETSCH, C.; HOOGENBOOM, R.; SCHUBERT, U. S. PMMA based soluble polymeric temperature sensors based on UCST transition and solvatochromic dyes. **Polymer Chemistry**, v. 1, n. 7, p. 1005-1008, 2010, ISSN 1759-9954, Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1039/C0PY00162G> >.
- 18 SEMALTIANOS, N. G. Spin-coated PMMA films. **Microelectronics Journal**, v. 38, n. 6-7, p. 754-761, 6// 2007, ISSN 0026-2692, Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026269207000870> >. Acesso em: 2007/7//.
- 19 LAI, J.-Y. et al. On the formation of macrovoids in PMMA membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 155, n. 1, p. 31-43, 3/31/ 1999, ISSN 0376-7388, Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738898002920> >.
- 20 AUCELLA, F.; VIGILANTE, M.; GESUETE, A. Review: the effect of polymethylmethacrylate dialysis membranes on uraemic pruritus. **NDT Plus**, v. 3, n. suppl 1, p. i8-i11, 2010, Disponível em: < [http://ckj.oxfordjournals.org/content/3/suppl\\_1/i8,short](http://ckj.oxfordjournals.org/content/3/suppl_1/i8,short) >.
- 21 CHEMISTRY, N. R. C. C. O. M. **Characterization of Macromolecular Structure: Proceedings of a Conference, April 5-7, 1967**, Washington, National Academy of Sciences, 1968, Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=Kz8rAAAAYAAJ> >.
- 22 MOELLER, M.; MATYJASZEWSKI, K. **Polymer Science: A Comprehensive Reference**. Elsevier Science & Technology Books, 2012, ISBN

- 9780444533494, Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=k-ryMgEACAAJ> >.
- 23 KIM, I. C. **Experimental investigation of size effect on thermal conductivity for ultra-thin amorphous poly(methyl methacrylate) (PMMA) films**. 2007, 91 (Master of Science).
- 24 LIN, E. K. et al. Reduced polymer mobility near the polymer solid interface as measured by neutron reflectivity. **Macromolecules**, v. 32, n. 11, p. 3753-3757, Jun 1 1999, ISSN 0024-9297, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000080691300029 >.
- 25 SINGH, L. **Effect of nanoscale confinement on the physical properties of polymer thin films**. 2004, (Doctor of Philosophy in Chemical Engineering). Chemical Engineering, Georgia Institute of Technology
- 26 KEDDIE, J. L.; JONES, R. A. L.; CORY, R. A. Interface and surface effects on the glass-transition temperature in thin polymer-films. **Faraday Discussions**, v. 98, p. 219-230, 1994 1994, ISSN 0301-7249, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1994RF56600018 >.
- 27 VAN DER LEE, A. et al. Density profiles in thin PMMA supported films investigated by X-ray reflectometry. **Langmuir**, v. 17, n. 24, p. 7664-7669, Nov 27 2001, ISSN 0743-7463, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000172306200034 >.
- 28 SPOHR, R.; BETHGE, K. **Ion Tracks and Microtechnology: Principles and Applications**. Informatica International, Incorporated, 1990, ISBN 9783528063306, Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=WHchhqD2nkIC> >.
- 29 FLEISCHER, R. L.; PRICE, P. B.; WALKER, R. M. **Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications**. University of California Press, 1975, ISBN 9780520026650, Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=yfTBvben3GoC> >.
- 30 SCHIWIETZ, G. et al. Femtosecond dynamics - snapshots of the early ion-track evolution. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 226, n. 4, p. 682-704, 2004, ISSN 0168-583X.
- 31 BUTTS, J. J.; KATZ, R. THEORY OF RBE FOR HEAVY ION BOMBARDMENT OF DRY ENZYMES AND VIRUSES. **Radiation Research**, v. 30, n. 4, p. 855-&, 1967 1967, ISSN 0033-7587, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A19679234100018 >.
- 32 ZHANG, C. X.; DUNN, D. E.; KATZ, R. RADIAL-DISTRIBUTION OF DOSE AND CROSS-SECTIONS FOR THE INACTIVATION OF DRY ENZYMES AND VIRUSES. **Radiation Protection Dosimetry**, v. 13, n. 1-4, p. 215-218, 1985

- 1985, ISSN 0144-8420, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1985A145600045 >.
- 33 WALIGORSKI, M. P. R.; HAMM, R. N.; KATZ, R. The radial-distribution of dose around the path of a heavy-ion in liquid water. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, v. 11, n. 6, p. 309-319, 1986, ISSN 0735-245X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1986H684700006 >.
- 34 CUCINOTTA, F. A. et al. Effects of track structure and cell inactivation on the calculation of heavy ion mutation rates in mammalian cells. **International Journal of Radiation Biology**, v. 69, n. 5, p. 593-600, May 1996, ISSN 0955-3002, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1996UP36100008 >.
- 35 PAPALEO, R. et al. Chemical damage in poly(phenylene sulphide) from fast ions: Dependence on the primary-ion stopping power. **Physical Review B**, v. 53, n. 5, p. 2303-2313, FEB 1 1996 1996, ISSN 0163-1829,
- 36 KOBETICH, E. J.; KATZ, R. ENERGY DEPOSITION BY ELECTRON BEAMS AND DELTA RAYS. **Physical Review**, v. 170, n. 2, p. 391-&, 1968, ISSN 0031-899X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1968B282800007 >.
- 37 PAPALEÓ, R. M. **Fast-ion-induced Sputtering and Modification of Molecular Solids**. Acta Universitatis Upsaliensis, 1996, ISBN 9789155433796, Disponível em: < [http://books.google.com.br/books?id=v\\_JBAAAACAAJ](http://books.google.com.br/books?id=v_JBAAAACAAJ) >.
- 38 JOHNSON, R. E. et al. Sputtering by fast ions based on a sum of impulses. **Physical Review B**, v. 40, n. 1, p. 49-53, JUL 1 1989 1989, ISSN 0163-1829,
- 39 AUMAYR, F. et al. Single ion induced surface nanostructures: a comparison between slow highly charged and swift heavy ions. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 23, n. 39, OCT 5 2011 2011, ISSN 0953-8984,
- 40 AKCOLTEKIN, E. et al. Creation of multiple nanodots by single ions. **Nature Nanotechnology**, v. 2, n. 5, p. 290-294, MAY 2007 2007, ISSN 1748-3387,
- 41 MULLER, C. et al. Ion tracks on LiF and CaF<sub>2</sub> single crystals characterized by scanning force microscopy. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 191, p. 246-250, MAY 2002 2002, ISSN 0168-583X.
- 42 PAPALEÓ, R. M. Surface tracks and cratering in polymers. In: (Ed.). **Transport Processes in Ion-Irradiated Polymers**. Berlim: Springer, 2004,
- 43 FARENZENA, L. et al. Cratering and plastic deformation in polystyrene induced by MeV heavy ions: Dependence on the molecular weight. **Physical Review B**, v. 63, n. 10, MAR 1 2001 2001, ISSN 0163-1829,
- 44 PAPALEO, R. et al. Probing thermomechanical behavior of polymers at the nanometer scale with single-ion bombardment and scanning force microscopy.

- Physical Review B**, v. 62, n. 17, p. 11273-11276, NOV 1 2000 2000, ISSN 0163-1829,
- 45 DAYA, D. et al. Scanning force microscopy study of surface tracks induced in mica by 78,2-MeV I-127 ions. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 103, n. 4, p. 454-465, DEC 1995 1995, ISSN 0168-583X.
- 46 BRINGA, E. et al. Crater formation by ion bombardment as a function of incident angle. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 193, p. 734-738, JUN 2002 2002, ISSN 0168-583X.
- 47 PAPALETTO, R. et al. Cratering by MeV-GeV ions as a function of angle of incidence. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 206, p. 7-12, MAY 2003 2003, ISSN 0168-583X.
- 48 \_\_\_\_\_. Cratering in PMMA induced by gold ions: dependence on the projectile velocity. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 148, n. 1-4, p. 126-131, JAN 1999 1999, ISSN 0168-583X.
- 49 DURAUD, J. P.; LEMOEL, A. Radiation physics and chemistry of surfaces. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 105, n. 1-4, p. 71-80, Nov 1995, ISSN 0168-583X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1995TM15200015 >.
- 50 CHAPIRO, A. General consideration of the radiation chemistry of polymers. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 105, n. 1-4, p. 5-7, Nov 1995, ISSN 0168-583X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1995TM15200004 >.
- 51 MARLETTA, G. CHEMICAL-REACTIONS AND PHYSICAL PROPERTY MODIFICATIONS INDUCED BY KEV ION-BEAMS IN POLYMERS. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 46, n. 1-4, p. 295-305, Feb 1990, ISSN 0168-583X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1990CQ54500057 >.
- 52 LEE, E. H.; RAO, G. R.; MANSUR, L. K. LET effect on cross- linking and scission mechanisms of PMMA during irradiation. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 55, n. 3, p. 293-305, 1999, ISSN 0969-806X.
- 53 FRAGALA, M. et al. Track overlap regime in ion-irradiated PMMA. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, v. 36, n. 4, p. 655-664, MAR 1998 1998, ISSN 0887-6266,
- 54 KUDOH, H.; SASUGA, T.; SEGUCHI, T. High energy ion irradiation effects on polymer materials - LET dependence of G value of scission of

- polymethylmethacrylate ( PMMA). **Radiation Physics and Chemistry**, v. 50, n. 3, p. 299-302, 1997, ISSN 0969806X.
- 55 LEE, E. H. Ion- beam modification of polymeric materials - fundamental principles and applications. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms**, v. 151, n. 1-4, p. 29-41, 1999, ISSN 0168-583X.
- 56 CHOI, J. O. et al. Degradation of poly( methylmethacrylate) by deep ultraviolet, x- ray, electron beam, and proton beam irradiations. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 6, p. 2286, 1988, ISSN 0734211X.
- 57 SCHREMPEL, F.; WITTHUHN, W. Deep light ion lithography in PMMA - A parameter study. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms**, v. 132, n. 3, p. 430-438, 1997, ISSN 0168-583X.
- 58 PIGNATARO, B.; FRAGALA, M.; PUGLISI, O. AFM and XPS study of ion bombarded poly(methyl methacrylate). **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 131, n. 1-4, p. 141-148, AUG 1997 1997, ISSN 0168-583X.
- 59 CHOI, H. W. et al. Structural modification of poly( methyl methacrylate) by proton irradiation. **Applied Surface Science**, v. 169-170, p. 433-437, 2001, ISSN 01694332,
- 60 ESTEVES, C. et al. Effect of ion irradiation on the thermal stability of thin polymer films. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 314, p. 71-76, NOV 1 2013 2013, ISSN 0168-583X.
- 61 FRAGALA, M. E.; COMPAGNINI, G.; PUGLISI, O. Ion beam enhanced thermal depolymerization of poly(methyl methacrylate). **Journal of Materials Research**, v. 14, n. 1, p. 228-231, Jan 1999, ISSN 0884-2914, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000078701000034 > .
- 62 DAVENAS, J. et al. HYDROGENATED CARBON LAYERS PRODUCED BY ION-BEAM IRRADIATION OF PMMA AND POLYSTYRENE FILMS. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 46, n. 1-4, p. 317-323, FEB 1990 1990, ISSN 0168-583X.
- 63 FINK, D.; CHADDERTON, L. T.; SCHMOLDT, A. IRRADIATION OF PMMA WITH HIGH-ENERGY LIGHT-IONS - THE DEPTH DISTRIBUTIONS FOR VOLATILE REACTION-PRODUCT EMISSION. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, v. 22, n. 1-4, p. 51-52, 1993 1993, ISSN 0735-245X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1993NY99100010 > .
- 64 FINK, D. et al. CHEMICAL MODIFICATION OF PMMA BY MEV AND GEV, LIGHT AND HEAVY, ION IRRADIATIONS. **Nuclear Instruments & Methods**

**in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 91, n. 1-4, p. 146-150, JUN 1994 1994, ISSN 0168-583X.

- 65 \_\_\_\_\_ . DEPTH DEPENDENCE OF IR ABSORPTION OF MEV AND GEV IRRADIATED PMMA AND PETP FOILS. **Advanced Materials '93, Iv: Laser and Ion Beam Modification of Materials**, v. 17, p. 515-518, 1994 1994, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1994BC69H00098 > .
- 66 SCHMOLDT, A.; CHADDERTON, L. T.; FINK, D. IRRADIATION OF PMMA WITH HIGH-ENERGY LIGHT-IONS - THE DEPTH DISTRIBUTION FOR VOLATILE REACTION-PRODUCT EMISSION. **Radiation Effects and Defects in Solids**, v. 128, n. 4, p. 277-285, 1994 1994, ISSN 1042-0150, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1994PZ19900002 > .
- 67 FINK, D. et al. Irradiation of plexiglas with heavy Gev ions: A study of destruction products. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v. 64, n. 1, p. 61-68, Jan 1997, ISSN 0947-8396, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1997WH43800008 > .
- 68 SUM, T. C. et al. Proton- beam writing of poly-methylmethacrylate buried channel waveguides. **J. Lightwave Technol.**, v. 24, n. 10, p. 3803-3809, 2006, ISSN 0733-8724,
- 69 FINK, D. et al. INFRARED TRANSMISSION OF ION-IRRADIATED POLYMERS. **Radiation Effects and Defects in Solids**, v. 132, n. 4, p. 313-328, 1994 1994, ISSN 1042-0150, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1994TF05200002 > .
- 70 HOSSAIN, U. H. et al. On-line and post irradiation analysis of swift heavy ion induced modification of PMMA (polymethyl-methacrylate). **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 326, p. 135-139, May 1 2014, ISSN 0168-583X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000335631300033 > .
- 71 LICCIARDELLO, A. et al. Cross section of ion polymer interaction used to individuate single track regime. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms**, v. 122, n. 3, p. 589-593, 1997, ISSN 0168-583X.
- 72 CALCAGNO, L.; COMPAGNINI, G.; FOTI, G. Structural modification of polymer films by ion irradiation. **Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B**, v. 65, n. 1-4, p. 413-422, 1992, ISSN 0168583X.
- 73 DAVENAS, J. et al. RELATION BETWEEN STRUCTURE AND ELECTRONIC-PROPERTIES OF ION IRRADIATED POLYMERS. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 39, n. 1-4, p. 754-763, Mar 1989, ISSN 0168-583X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1989T863200164 > .



- 74 SINGH, P. et al. Modification of optical, chemical and structural response of polymethyl methacrylate polymer by 70 MeV carbon ion irradiation. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, v. 48, n. 5, p. 321-325, MAY 2010 2010, ISSN 0019-5596,
- 75 KUMAR, R. et al. Physical and chemical response of 145 MeV Ne<sup>6+</sup> ion irradiated polymethylmethacrylate (PMMA) polymer. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 269, n. 14, p. 1755-1759, JUL 15 2011 2011, ISSN 0168-583X.
- 76 \_\_\_\_\_. Study of optical band gap and carbonaceous clusters in swift heavy ion irradiated polymers with UV-Vis spectroscopy. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 266, n. 8, p. 1788-1792, APR 2008 2008, ISSN 0168-583X.
- 77 JAIN, I. P.; AGARWAL, G. Ion beam induced surface and interface engineering. **Surface Science Reports**, v. 66, n. 3-4, p. 77-172, Mar 2011, ISSN 0167-5729, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000288189200001 >.
- 78 DHARA, S. Formation, dynamics, and characterization of nanostructures by ion beam irradiation. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 32, n. 1-2, p. 1-50, 2007 2007, ISSN 1040-8436, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000247237500001 >.
- 79 AVASTHI, D.; PIVIN, J. Ion beam for synthesis and modification of nanostructures. **Current Science**, v. 98, n. 6, p. 780-792, MAR 25 2010 2010, ISSN 0011-3891,
- 80 KRASHENINNIKOV, A. V.; BANHART, F. Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams. **Nature Materials**, v. 6, n. 10, p. 723-733, Oct 2007, ISSN 1476-1122, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000249866700017 >.
- 81 D'ORLEANS, C. et al. Elongated Co nanoparticles induced by swift heavy ion irradiations. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 216, p. 372-378, FEB 2004 2004, ISSN 0168-583X.
- 82 MISHRA, Y. et al. Synthesis of elongated Au nanoparticles in silica matrix by ion irradiation. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 6, AUG 6 2007 2007, ISSN 0003-6951,
- 83 KLUTH, P. et al. Disorder and cluster formation during ion irradiation of Au nanoparticles in SiO<sub>2</sub>, **Physical Review B**, v. 74, n. 1, JUL 2006 2006, ISSN 1098-0121,
- 84 MISHRA, Y. et al. Controlled growth of gold nanoparticles induced by ion irradiation: An in situ x-ray diffraction study. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 7, FEB 12 2007 2007, ISSN 0003-6951,

- 85 RIDGWAY, M. et al. Changes in metal nanoparticle shape and size induced by swift heavy-ion irradiation. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 267, n. 6, p. 931-935, MAR 2009 2009, ISSN 0168-583X.
- 86 SPROUSTER, D. et al. Swift heavy-ion irradiation-induced shape and structural transformation in cobalt nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 11, JUN 1 2011 2011, ISSN 0021-8979,
- 87 GIULIAN, R. et al. Shape transformation of Sn nanocrystals induced by swift heavy-ion irradiation and the necessity of a molten ion track. **Physical Review B**, v. 82, n. 11, SEP 24 2010 2010, ISSN 1098-0121,
- 88 RIZZA, G. et al. Ion engineering of embedded nanostructures: From spherical to faceted nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 95, n. 4, JUL 27 2009 2009, ISSN 0003-6951,
- 89 AWAZU, K. et al. Elongation of gold nanoparticles in silica glass by irradiation with swift heavy ions. **Physical Review B**, v. 78, n. 5, AUG 2008 2008, ISSN 1098-0121,
- 90 RIZZA, G. et al. Rayleigh-like instability in the ion-shaping of Au-Ag alloy nanoparticles embedded within a silica matrix. **Nanotechnology**, v. 22, n. 17, APR 29 2011 2011, ISSN 0957-4484,
- 91 GIULIAN, R. et al. Shape transformation of Pt nanoparticles induced by swift heavy-ion irradiation. **Physical Review B**, v. 78, n. 12, SEP 2008 2008, ISSN 1098-0121,
- 92 DAWI, E. et al. Ion-induced elongation of gold nanoparticles in silica by irradiation with Ag and Cu swift heavy ions: track radius and energy loss threshold. **Nanotechnology**, v. 22, n. 21, MAY 27 2011 2011, ISSN 0957-4484,
- 93 DUFOUR, C. et al. Ion-matter interaction: the three-dimensional version of the thermal spike model. Application to nanoparticle irradiation with swift heavy ions. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 45, n. 6, FEB 15 2012 2012, ISSN 0022-3727,
- 94 OLIVER, A. et al. Controlled anisotropic deformation of Ag nanoparticles by Si ion irradiation. **Physical Review B**, v. 74, n. 24, DEC 2006 2006, ISSN 1098-0121,
- 95 ZHU, Y. et al. The interaction of C-60 fullerene and carbon nanotube with Ar ion beam. **Applied Surface Science**, v. 137, n. 1-4, p. 83-90, JAN 1999 1999, ISSN 0169-4332,
- 96 WEI, B. et al. Tailoring structure and electrical properties of carbon nanotubes using kilo-electron-volt ions. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 17, p. 3581-3583, OCT 27 2003 2003, ISSN 0003-6951,

- 97 KRASHENINNIKOV, A.; NORDLUND, K. Irradiation effects in carbon nanotubes. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 216, p. 355-366, FEB 2004 2004, ISSN 0168-583X.
- 98 WANG, Z. et al. Amorphous molecular junctions produced by ion irradiation on carbon nanotubes. **Physics Letters a**, v. 324, n. 4, p. 321-325, APR 19 2004 2004, ISSN 0375-9601,
- 99 SALONEN, E.; KRASHENINNIKOV, A.; NORDLUND, K. Ion-irradiation-induced defects in bundles of carbon nanotubes. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 193, p. 603-608, JUN 2002 2002, ISSN 0168-583X.
- 100 TERRONES, M. et al. Molecular junctions by joining single-walled carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 7, AUG 12 2002 2002, ISSN 0031-9007,
- 101 YUN, W. et al. Fabrication of metal nanowire using carbon nanotube as a mask. **Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films**, v. 18, n. 4, p. 1329-1332, JUL-AUG 2000 2000, ISSN 0734-2101,
- 102 SUZUKI, M. et al. Tunnel barrier formation using argon-ion irradiation and single quantum dots in multiwall carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 12, p. 2273-2275, SEP 16 2002 2002, ISSN 0003-6951,
- 103 BALAJI, M. et al. Influence of 150 MeV Ni<sup>11+</sup> swift heavy ion irradiation on CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering: Modification on structure and surface morphology. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 1, p. 204-211, OCT 31 2011 2011, ISSN 0040-6090,
- 104 DASH, P. et al. Surface modifications of ultra-thin gold films by swift heavy ion irradiation. **Indian Journal of Physics**, v. 84, n. 10, p. 1391-1397, OCT 2010 2010, ISSN 0973-1458,
- 105 KUMARAVEL, R. et al. Effect of swift heavy ion irradiation on structural, optical and electrical properties of spray deposited CdO thin films. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 80, n. 3, p. 435-439, MAR 2011 2011, ISSN 0969-806X.
- 106 NARUMI, K.; NARAMOTO, H. Modification of C-60 thin films by ion irradiation. **Surface & Coatings Technology**, v. 158, p. 364-367, SEP 2002 2002, ISSN 0257-8972,
- 107 BOLSE, W. Interface modification by swift heavy ions. **Radiation Measurements**, v. 36, n. 1-6, p. 597-603, SEP 2003 2003, ISSN 1350-4487,
- 108 HU, X.; CAHILL, D.; AVERBACK, R. Nanoscale pattern formation in Pt thin films due to ion-beam-induced dewetting. **Applied Physics Letters**, v. 76, n. 22, p. 3215-3217, MAY 29 2000 2000, ISSN 0003-6951,

- 109 KRAUSER, J. et al. Conductivity of nanometer-sized ion tracks in diamond-like carbon films. **Journal of Applied Physics**, v. 94, n. 3, p. 1959-1964, AUG 1 2003 2003, ISSN 0021-8979,
- 110 KUMAR, A. et al. Synthesis of confined electrically conducting carbon nanowires by heavy ion irradiation of fullerene thin film. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 1, JAN 1 2007 2007, ISSN 0021-8979,
- 111 GOKULAKRISHNAN, V. et al. Investigation of O7+ swift heavy ion irradiation on molybdenum doped indium oxide thin films. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 81, n. 6, p. 589-593, JUN 2012 2012, ISSN 0969-806X.
- 112 KRAFT, S. et al. Ion beam mixing of ZnO/SiO<sub>2</sub> and Sb/Ni/Si interfaces under swift heavy ion irradiation. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 3, p. 1129-1134, FEB 1 2002 2002, ISSN 0021-8979,
- 113 BOLSE, W. Self-organised nano-structuring of thin oxide-films under swift heavy ion bombardment. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 244, n. 1, p. 8-14, MAR 2006 2006, ISSN 0168-583X.
- 114 BOLSE, T. et al. Dewetting of nickel oxide-films on silicon under swift heavy ion irradiation. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 244, n. 1, p. 115-119, MAR 2006 2006, ISSN 0168-583X.
- 115 ABEL, F.; QUILLET, V.; SCHOTT, M. Degradation of polystyrene thin films under d, He-4 and C-12 irradiation studied by ion beam analysis: Effects of energy loss, sample thickness and isotopic content. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 105, n. 1-4, p. 86-90, Nov 1995, ISSN 0168-583X. Disponible em: <<Go to ISI>://WOS:A1995TM15200017 >.
- 116 KUMAR, M. et al. Size effect on electronic sputtering of LiF thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 8, Oct 15 2007, ISSN 0021-8979, Disponible em: <<Go to ISI>://WOS:000250589300027 >.
- 117 BRINGA, E. M. et al. Are Nanoporous Materials Radiation Resistant? **Nano Letters**, v. 12, n. 7, p. 3351-3355, Jul 2012, ISSN 1530-6984, Disponible em: <<Go to ISI>://WOS:000306296200001 >.
- 118 BORSCHEL, C.; RONNING, C. Ion beam irradiation of nanostructures - A 3D Monte Carlo simulation code. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 269, n. 19, p. 2133-2138, OCT 1 2011 2011, ISSN 0168-583X.
- 119 RONNING, C. et al. Ion beam doping of semiconductor nanowires. **Materials Science & Engineering R-Reports**, v. 70, n. 3-6, p. 30-43, NOV 22 2010 2010, ISSN 0927-796X.

- 120 BAI, X.-M. et al. Efficient Annealing of Radiation Damage Near Grain Boundaries via Interstitial Emission. **Science**, v. 327, n. 5973, p. 1631-1634, Mar 26 2010, ISSN 0036-8075, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000275970600040 >.
- 121 ANDRIEVSKII, R. A. Radiation stability of nanomaterials. **Nanotechnologies in Russia**, v. 6, n. 5-6, p. 357-369, 2011/06/01 2011, ISSN 1995-0780, Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1134/S1995078011030037> >.
- 122 ROSE, M.; BALOGH, A. G.; HAHN, H. Instability of irradiation induced defects in nanostructured materials. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 127, p. 119-122, May 1997, ISSN 0168-583X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1997XG60500027 >.
- 123 SHEN, T. D. Radiation tolerance in a nanostructure: Is smaller better? **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 266, n. 6, p. 921-925, Mar 2008, ISSN 0168-583X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000255701800012 >.
- 124 DHARA, S. et al. Enhanced dynamic annealing in Ga<sup>+</sup> ion-implanted GaN nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 3, p. 451-453, Jan 20 2003, ISSN 0003-6951, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000180449100047 >.
- 125 LU, F. et al. Size dependence of radiation-induced amorphization and recrystallization of synthetic nanostructured CePO<sub>4</sub> monazite. **Acta Materialia**, v. 61, n. 8, p. 2984-2992, May 2013, ISSN 1359-6454, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000317797700024 >.
- 126 JARVI, T. T. et al. Enhanced sputtering from nanoparticles and thin films: Size effects. **Epl**, v. 82, n. 2, Apr 2008, ISSN 0295-5075, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000255369400016 >.
- 127 PANDEY, R. K. et al. Study of electronic sputtering of CaF<sub>2</sub> thin films. **Applied Surface Science**, v. 289, p. 77-80, Jan 15 2014, ISSN 0169-4332, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000328635700012 >.
- 128 GUPTA, A.; AVASTHI, D. K. Large electronically mediated sputtering in gold films. **Physical Review B**, v. 64, n. 15, Oct 15 2001, ISSN 1098-0121, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000171694600076 >.
- 129 GAIDUK, P. I.; TRAUTMANN, C. Tracks in epitaxial Si<sub>1-x</sub>Gex alloy layers: Effect of layer thickness. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 256, n. 1, p. 224-228, Mar 2007, ISSN 0168-583X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000245959300046 >.
- 130 SCHIWIETZ, G. et al. Femtosecond dynamics - snapshots of the early ion-track evolution (vol 225, pg 4, 2004). **Nuclear Instruments & Methods in Physics**

- Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 226, n. 4, p. 682-704, DEC 2004 2004, ISSN 0168-583X.
- 131 HALL, D.; UNDERHILL, P.; TORKELSON, J. Spin coating of thin and ultrathin polymer films. **Polymer Engineering and Science**, v. 38, n. 12, p. 2039-2045, DEC 1998 1998, ISSN 0032-3888,
- 132 ZIEGLER, J. F.; ZIEGLER, M. D.; BIRSACK, J. P. SRIM – The stopping and range of ions in matter (2010). **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 268, n. 11–12, p. 1818-1823, 6// 2010, ISSN 0168-583X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168583X10001862> >.
- 133 ESTEVES, C. R. B. **Formação e estabilidade térmica de filmes ultrafinos de PMMA**. 2012, Engenharia e tecnologia de materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
- 134 BRINGA, E.; JOHNSON, R.; PAPALEO, R. Crater formation by single ions in the electronic stopping regime: Comparison of molecular dynamics simulations with experiments on organic films. **Physical Review B**, v. 65, n. 9, MAR 1 2002 2002, ISSN 1098-0121,
- 135 DOS SANTOS, W. N.; MUMMERY, P.; WALLWORK, A. Thermal diffusivity of polymers by the laser flash technique. **Polymer Testing**, v. 24, n. 5, p. 628-634, Aug 2005, ISSN 0142-9418, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000229979000014 >.
- 136 FENYO, D.; JOHNSON, R. E. Computer Experiments on Molecular Ejection from an Amorphous Solid - Comparison to an Analytic Continuum Mechanical Model. **Physical Review B**, v. 46, n. 9, p. 5090-5099, Sep 1992, ISSN 0163-1829, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1992JM06400007 >.
- 137 PAPALEO, R. et al. Probing glass transition of PMMA thin films at the nanometer scale with single ion bombardment and scanning force microscopy. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 185, p. 55-60, DEC 2001 2001, ISSN 0168-583X.
- 138 PAPALÉO, R. M. et al. Confinement effects of ion tracks in ultra-thin polymer films. **To be published.**, 2015,
- 139 FENYO, D. SPUTTERING BY A SUM OF IMPULSES - THE EFFECT OF FINITE TRACK WIDTH. **Physical Review B**, v. 47, n. 13, p. 8263-8264, Apr 1 1993, ISSN 0163-1829, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1993KW31000069 >.
- 140 FINK, D. **Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers**. Springer, 2004, ISBN 9783540040279, Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=t6On6v1eYk0C> >.

- 141 KOVAL, Y. Mechanism of etching and surface relief development of PMMA under low-energy ion bombardment. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 22, n. 2, p. 843-851, Mar-Apr 2004, ISSN 1071-1023, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000221092300067 >.
- 142 CHO, S. O.; JUN, H. Y. Surface hardening of poly(methyl methacrylate) by electron irradiation. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 237, n. 3-4, p. 525-532, Aug 2005, ISSN 0168-583X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000231777800005 >.
- 143 KACZMAREK, H.; CHABERSKA, H. The influence of solvent residue, support type and UV-irradiation on surface morphology of poly(methyl methacrylate) films studied by Atomic Force Microscopy. **Polymer Testing**, v. 27, n. 6, p. 736-742, Sep 2008, ISSN 0142-9418, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000259428600015 >.
- 144 HONG, W. et al. Optical property modification of PMMA by ion-beam implantation. **Applied Surface Science**, v. 169, p. 428-432, Jan 15 2001, ISSN 0169-4332, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000167087700088 >.
- 145 BIERSACK, J. P.; KALLWEIT, R. ION-BEAM INDUCED CHANGES OF THE REFRACTIVE-INDEX OF PMMA. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 46, n. 1-4, p. 309-312, Feb 1990, ISSN 0168-583X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1990CQ54500059 >.
- 146 SCHREMPEL, F.; KIM, Y. S.; WITTHUHN, W. Deep ion beam lithography in PMMA: Irradiation effects. **Applied Surface Science**, v. 189, n. 1, p. 102-112, 2002, ISSN 0169-4332,
- 147 RUCK, D. M.; SCHULZ, J.; DEUSCH, N. Ion irradiation induced chemical changes of polymers used for optical applications. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms**, v. 131, n. 1-4, p. 149-158, 1997, ISSN 0168-583X.
- 148 LEE, E.; RAO, G.; MANSUR, L. LET effect on cross-linking and scission mechanisms of PMMA during irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 55, n. 3, p. 293-305, JUL 1999 1999, ISSN 0969-806X.
- 149 UNAI, S. et al. Fast and blister-free irradiation conditions for cross-linking of PMMA induced by 2 MeV protons. **Microelectronic Engineering**, v. 102, p. 18-21, Feb 2013, ISSN 0167-9317, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000312232300006 >.
- 150 CHEHIMI, M.; WATTS, J. XPS INVESTIGATIONS OF ACID-BASE INTERACTIONS IN ADHESION .3, EVIDENCE FOR ORIENTATION OF CARBONYL GROUPS FROM POLY(METHYLMETHACRYLATE) (PMMA) AT THE PMMA GLASS AND PMMA-SIO2 INTERFACES. **Journal of Electron**

- Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 63, n. 4, p. 393-407, NOV 12 1993 1993, ISSN 0368-2048,
- 151 KACZMAREK, H.; CHABERSKA, H. The influence of UV- irradiation and support type on surface properties of poly(methyl methacrylate) thin films. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 23, p. 8185-8192, 2006, ISSN 01694332,
- 152 YU, J. et al. Modulation of refractive index and thickness of poly( methyl methacrylate) thin films with UV irradiation and heat treatment. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 5, p. 1283-1292, 2005, ISSN 01694332,
- 153 KULISH, J. R. et al. Ion implantation, a method for fabricating light guides in polymers. **Journal of Applied Physics**, v. 63, n. 8, p. 2517-2521, 1988, ISSN 00218979,
- 154 LEONTYEV, A. et al. **PMMA and polystyrene films modification under ion implantation studied by spectroscopic ellipsometry**. Micro- and Nanoelectronics 2003 Conference. Zvenigorod, RUSSIA. 2004 Oct 06-10, 2003, 129-135 p.
- 155 SVORCIK, V.; LYUTAKOV, O.; HUTTEL, I. Thickness dependence of refractive index and optical gap of PMMA layers prepared under electrical field. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 19, n. 4, p. 363-367, Apr 2008, ISSN 0957-4522, Disponível em: < Go to ISI>://WOS:000253050800013 >.
- 156 HONG, W. et al. Optical property modification of PMMA by ion- beam implantation. **Applied Surface Science**, v. 169-170, p. 428-432, 2001, ISSN 01694332,
- 157 WOCHNOWSKI, C.; METEV, S.; SEPOLD, G. UV-laser-assisted modification of the optical properties of polymethylmethacrylate. **Applied Surface Science**, v. 154, p. 706-711, 2000, ISSN 01694332,
- 158 SUM, T. C. et al. Proton beam writing of passive waveguides in PMMA. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms**, v. 210, p. 266-271, 2003, ISSN 0168-583X.
- 159 FRANK, W. F. et al. **Optical waveguides in polymer materials by ion implantation (Invited Paper)**. 1559: 344-353 p. 1991,
- 160 RUCK, D. M.; SCHULZ, J.; FRANK, W. F. **Polymers with high temperature stability structured by ion irradiation: Irradiation parameters and optical characterisation of resulting waveguides**. Conference on Photopolymer Device Physics, Chemistry, and Applications III. Denver, Co. 1996 Aug 07, 1996, 118-128 p.
- 161 GIRARDEAUX, C.; PIREAUX, J.-J. Analysis of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) by XPS. **Surface Science Spectra**, v. 4, n. 2, p. 134-137, 1996,



- Disponível em: < <http://scitation.aip.org/content/avs/journal/sss/4/2/10,1116/1,1247813> >.
- 162 LOUETTE, P., BODINO, F. , PIREAUX, J. Poly(methyl methacrylate) (PMMA) XPS reference core level and energy loss spectra. **Surface science spectra**, v. 12, p. 5, 2005,
- 163 SEAH, M. P.; GILMORE, I. S.; SPENCER, S. J. Quantitative XPS I. Analysis of X-ray photoelectron intensities from elemental data in a digital photoelectron database. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 120, n. 1-3, p. 93-111, Oct 2001, ISSN 0368-2048, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000171815700010 >.
- 164 BRIGGS, D. **Surface Analysis of Polymers by XPS and Static SIMS**. Cambridge University Press, 1998,
- 165 WOODRUFF, D. P.; DELCHAR, T. A. **Modern Techniques of Surface Science**. Cambridge University Press, 1994, ISBN 9780521424981, Disponível em: < <https://books.google.com.br/books?id=oSirgCsfQ6AC> >.
- 166 BARR, T. L.; SEAL, S. NATURE OF THE USE OF ADVENTITIOUS CARBON AS A BINDING-ENERGY STANDARD. **Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films**, v. 13, n. 3, p. 1239-1246, May-Jun 1995, ISSN 0734-2101, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1995RD76700005 >.
- 167 SMENTKOWSKI, V. S. **Surface Analysis and Techniques in Biology**. Springer, 2014, ISBN 9783319013602, Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=BTDABAAAQBAJ> >.
- 168 TANUMA, S.; POWELL, C. J.; PENN, D. R. Calculations of electron inelastic mean free paths. IX. Data for 41 elemental solids over the 50 eV to 30 keV range. **Surface and Interface Analysis**, v. 43, n. 3, p. 689-713, Mar 2011, ISSN 0142-2421, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000287931200003 >.
- 169 KALLWEIT, R. et al. **XPS INVESTIGATION OF ION-IMPLANTED PMMA**. 1992, 345-350 ISBN 1-55899-129-8, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1992BW28B00053 >.
- 170 LICCIARDELLO, A. et al. Ion beam effects on the surface and on the bulk of thin films of polymethylmethacrylate. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions With Materials and Atoms**, v. 116, n. 1-4, p. 168-172, AUG 1996 1996, ISSN 0168-583X.
- 171 SEVERIN, D. **Study of the degradation process of polyimide induced by high energetic ion irradiation**. 2008, (doctoral). Department of Chemistry, Philipps-Universität Marburg
- 172 BOUFFARD, S. Relation between the basic phenomena and the observed damage. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-**

- Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 107, n. 1-4, p. 91-96, Feb 1996, ISSN 0168-583X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1996UF52300020 >.
- 173 KRAMER, M. Calculations of heavy-ion track structure. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 105, n. 1-4, p. 14-20, Nov 1995, ISSN 0168-583X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1995TM15200006 >.
- 174 BOUFFARD, S. **Comunicação privada**. 2013,
- 175 FRAGALA, M. E. et al. Ion beam assisted unzipping of PMMA. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 141, n. 1-4, p. 169-173, May 1998, ISSN 0168-583X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000074979800026 >.
- 176 MAHONEY, C. M. et al. Temperature-controlled depth profiling of poly(methyl methacrylate) using cluster secondary ion mass spectrometry. 2, Investigation of sputter-induced topography, chemical damage, and depolymerization effects. **Analytical Chemistry**, v. 79, n. 3, p. 837-845, Feb 1 2007, ISSN 0003-2700, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000243839900003 >.
- 177 KOCHUMALAYIL, J. J. et al. Focused ion beam irradiation - morphological and chemical evolution in PMMA. **Surface and Interface Analysis**, v. 41, n. 5, p. 412-420, May 2009, ISSN 0142-2421, Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000265542800011 >.
- 178 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. Editora Guanabara Koogan S.A., 1994,

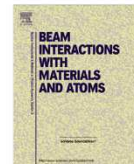
## APÊNDICE I

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 314 (2013) 71–76



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/nimb](http://www.elsevier.com/locate/nimb)

## Effect of ion irradiation on the thermal stability of thin polymer films

C.R.B. Esteves<sup>a</sup>, R.S. Thomaz<sup>a</sup>, L.I. Gutierrez<sup>a</sup>, R.M. Papaléo<sup>a,b,\*</sup><sup>a</sup> Faculty of Physics, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul, Av. Ipiranga 6681, 90619-900 Porto Alegre, RS, Brazil<sup>b</sup> Ion Implantation Laboratory, Institute of Physics, Federal University of Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 30 November 2012

Received in revised form 16 April 2013

Accepted 17 May 2013

Available online 18 June 2013

## Keywords:

Polymer thin films  
Ion irradiation effects  
2D nanostructures

## ABSTRACT

We report on the stability of poly(methyl methacrylate) thin films in vacuum after exposure to moderate doses of 300 keV H<sup>+</sup>, 2 MeV H<sup>+</sup>, and 18 MeV Au<sup>7+</sup> ions combined to thermal treatments. A small but steady increase in roughness of the films with increasing fluence was observed for bombardments at room temperature at a rate that varied strongly with dE/dx. For irradiations at 100 °C, the roughness also increased sharply at very low fluences, but it was followed by smoothing and stabilization of the surfaces at larger doses. *In situ* post-irradiation annealing of samples after a fixed irradiation dose caused evolution on the surface topography that was markedly different for the H<sup>+</sup> and Au<sup>7+</sup> beams. For samples bombarded with H<sup>+</sup> and annealed at 100 °C, the radiation effect was to slow down the roughness increase, stabilizing its value at levels below those of the films not exposed to the beam. Irradiation with 18 MeV Au ions, on the contrary, destabilized the films, causing strong changes in surface morphology and roughness. Such differences in behavior are attributed to the type of damage introduced by each beam and to the synergistic effects of radiation-induced bond breaking and heating.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Polymer thin films are commonly used as protective or active layers in a large number of technological applications, such as lithography, sensing, organic-based electronics, smart packaging, membranes, and medical implants. One of the most common methods to prepare the films is spin-casting from diluted solutions. Thin polymeric films produced by spin-coating are, however, usually metastable systems due to the rapid decrease in mobility of the chains and freezing of molecular conformation during the fast evaporation of the solvent [1]. Because of that, polymer molecules in thin layers are often in an unfavorable coil conformation, as compared to bulk conditions and may present structure evolution upon mild thermal treatments, leading to surface relaxation, roughening, or full dewetting of the layers if interface interactions are unfavorable [2–5]. Detailed knowledge of the factors controlling stability of thin polymer coatings is thus of utmost importance for successful processing and reliable functioning of nanostructured devices based on polymers.

Ion bombardment is a powerful method of introducing perturbations on materials that may drive, inhibit or augment structural evolution of the targets [6]. Patterning, texturing or dewetting of surfaces have been achieved by means of ion bombardment, espe-

cially on inorganic, “hard” compounds and using high ion fluences, both in the nuclear [7–9] and electronic energy loss regimes [10–13]. Here we apply a combination of ion irradiation and thermal treatment to investigate the stability of thin layers of poly (methyl methacrylate) on Si wafers. We observed a marked difference on the effect of a mild ion bombardment on stability, depending on the characteristics of the beam. The small dE/dx 2 MeV H<sup>+</sup> beam favors stabilization of the layers under thermal treatment. The heavy, ion-track forming 18 MeV Au beam, on the contrary, accelerates the instability of the layers triggering the beginning of a dewetting process.

## 2. Experimental

Poly(methyl methacrylate) (PMMA) powders from Polymer Laboratories,  $M_w = 132,000$  u and polydispersity of 1.05 were used to prepare the samples. Thin films (4, 5, 40 or 50 nm thick) were spun onto Si wafers with a layer of native oxide. The as-deposited films presented a root mean square roughness of  $\sim 0.25$  nm. The irradiations were performed in a 3 MV Tandemron and a 500 kV Van der Graaf ion implanters always at normal incidence and at a vacuum of  $\sim 2 \times 10^{-6}$  Torr. The samples were bombarded with 18 MeV <sup>197</sup>Au<sup>7+</sup>, 300 keV H<sup>+</sup>, and 2 MeV H<sup>+</sup> ions. The ion current density was set to 2 nA/cm<sup>2</sup> for the gold beam and 10 nA/cm<sup>2</sup> for the proton beams. The ion fluences varied depending on the ion species, but were kept from low to moderate levels in order to avoid excessive chemical damage by the beam. The details on the irradiation parameters are given in Table 1.

\* Corresponding author at: Faculty of Physics, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul, Av. Ipiranga 6681, 90619-900 Porto Alegre, RS, Brazil. Tel.: +55 51 3320 3535.

E-mail address: [papaleo@puccrs.br](mailto:papaleo@puccrs.br) (R.M. Papaléo).

**Table 1**

Experimental conditions of irradiation and thermal treatments of the PMMA films.  $E$  is the ion energy,  $T$  is the target temperature,  $\phi$  the ion fluence, and  $t_a$  the time of treatment. The electronic ( $S_e$ ) and nuclear ( $S_n$ ) stopping powers were estimated using the computer code SRIM 2012 [14].

Ion	$E$ (MeV)	$S_e$ (eV/nm)	$S_n$ (eV/nm)	$T$ (°C)	$\phi$ (ions/cm <sup>2</sup> )	$t_a$ (h)
–	–	–	–	RT <sup>a</sup>	–	0.25–15
–	–	–	–	100 <sup>a</sup>	–	0.25–15
<sup>197</sup> Au <sup>7+</sup>	18	2354	540	RT	$1 \times 10^9$ – $5 \times 10^{11}$	–
<sup>197</sup> Au <sup>7+</sup>	18	2354	540	100	$1 \times 10^9$ – $3.5 \times 10^{12}$	2 <sup>b</sup>
<sup>197</sup> Au <sup>7+</sup>	18	2354	540	100	$1 \times 10^{11}$	0.25–15
H <sup>+</sup>	2	19	0.01	100	$1 \times 10^{14}$	0.25–15
H <sup>+</sup>	2	19	0.01	100	$1.5 \times 10^{13}$ – $3.5 \times 10^{14}$	2 <sup>b</sup>
H <sup>+</sup>	0.3	61	0.06	RT	$5 \times 10^{12}$ – $10^{14}$	–
H <sup>+</sup>	0.3	61	0.06	100	$5 \times 10^{12}$ – $1 \times 10^{14}$	4 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Control samples stored in the vacuum chamber after deposition for a time  $t_a$  at room temperature (RT ~ 22 °C) or at 100 °C.

<sup>b</sup> In this case  $t_a$  is the time the films were kept heated, including the irradiation time.

Three sets of irradiations were performed. In the first set, samples were irradiated at room temperature, with a total residence time in vacuum around ~2 h. A second set of samples was bombarded at 100 °C. The longest irradiation, including heating time, took around 2 h. In order to make the residence time at 100 °C similar for all bombarded samples, for lower fluences the samples were kept at the irradiation temperature until a total time of 2 h was reached. After that, samples were cooled by circulating cold water into the holder. The cooling time to reach room temperature was of only a few seconds. A group of samples irradiated with 300 keV H<sup>+</sup> at 100 °C were also produced, but in this case they stayed heated for a period of 4 h in vacuum and allowed to cool down without any external cooling. Additionally, they stayed overnight in the vacuum chamber (about 11 h in vacuum in total). In the third experiment, samples were first bombarded at 100 °C to a fixed fluence ( $10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> for the 2 MeV H<sup>+</sup> and  $10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup> for the 18 MeV Au beam). After irradiation, the samples were kept *in situ* at the irradiation temperature for a pre-determined period of time  $t_a$ . The annealing times  $t_a$  ranged from 0.25 to 15 h.

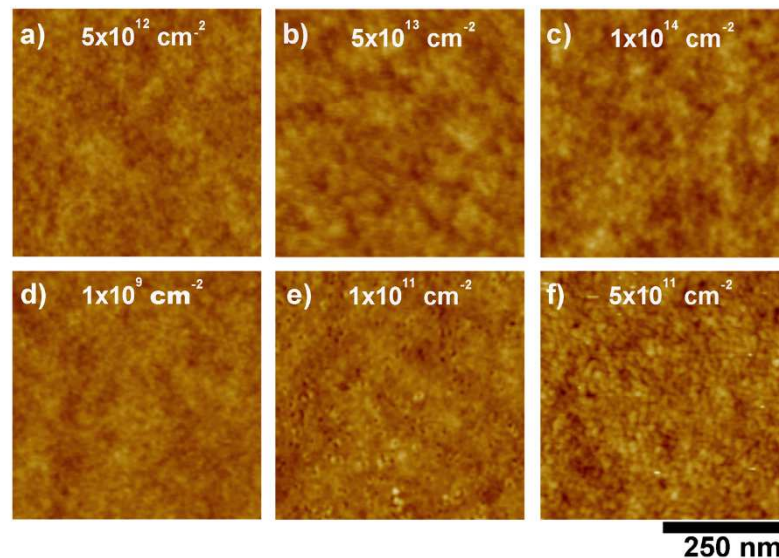
In order to distinguish any effect on the sample caused by the vacuum and/or thermal treatments alone from those arising from the ion bombardment, control samples were also produced. These

samples were loaded in the vacuum chamber, but protected from the ion beam. They remained in the chamber during identical times and under the same temperature as the irradiated targets.

The topography of irradiated targets was characterized *ex situ* by a Nanoscope IIIa (Digital Instruments) scanning force microscope (SFM) in the Tapping Mode, with standard Si tips. In order to minimize tip–surface interactions when probing a sample, the damping of the free oscillation of the cantilever was kept to a minimum value compatible with a stable imaging of the surface. Quantitative analysis of the SFM data was performed only on images captured with high-quality tips in order to minimize systematic errors due to tip shape. At the beginning of each set of SFM measurements, a standard calibration sample was imaged and the roughness extracted was used as a measure of tip quality. The manufacturer's software was used to calculate the root mean square roughness ( $R_{RMS}$ ) of the surfaces in a scanned area of  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ .

### 3. Results

Fig. 1 shows SFM images of PMMA films (thickness  $h = 50$  nm) after ion irradiation at room temperature. The effect of 300 keV



**Fig. 1.** Typical topography of PMMA films deposited on Si wafers and bombarded by energetic ions at room temperature. SFM images of 50 nm thick films bombarded by 300 keV H<sup>+</sup> at various fluences: (a)  $5 \times 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>, (b)  $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>, (c)  $10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup>. (d–f) SFM images of films bombarded by 18 MeV Au<sup>7+</sup> at fluences of (d)  $10^9$  ions/cm<sup>2</sup>, (f)  $10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup>, and (g)  $5 \times 10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup>. The surface of as-deposited films is very similar to image (d).

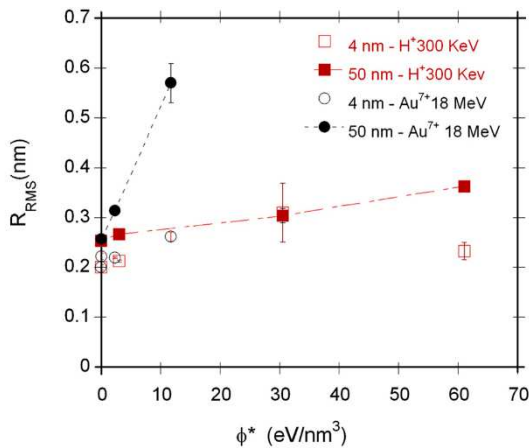


Fig. 2. Root mean square roughness of the PMMA films as a function of the deposited energy density ( $\phi^*$ ) for 300 keV H<sup>+</sup> and 18 MeV Au<sup>7+</sup> irradiations at room temperature.

H<sup>+</sup> on the surface morphology was minimal in the fluence range investigated. For samples bombarded by 18 MeV Au<sup>7+</sup> a small but clear increase in the surface roughness was noticed. The root mean square roughness of the surfaces  $R_{RMS}$  changed from ~0.25 nm for the pristine film to 0.55 nm at the highest fluence investigated. The ultra-thin films ( $h = 4$  or 5 nm) did not present any significant evolution in surface morphology for all irradiation conditions. As the total stopping powers for the H and Au ions are very different (61 eV/nm for 300 keV H<sup>+</sup> and 2890 eV/nm for 18 MeV Au), the  $R_{RMS}$  of the thin and thick layers irradiated at room temperature were plotted as a function of the mean energy density  $\phi^*$  in Fig. 2.  $\phi^*$  is the product of the total  $dE/dx$  and the fluence  $\phi$  and gives the mean deposited energy density averaged over the entire sample volume. Even when the value of  $\phi^*$  for the Au irradiation was smaller than those of the proton beam, the roughening of

the surface was greater for the Au case. This clearly indicates that the roughening effect is nonlinear on  $dE/dx$ .

When the samples were irradiated at 100 °C, (close to the bulk glass transition temperature of the polymer ~120 °C) a distinctly different behavior was observed. Fig. 3 illustrates the results for the 5 and 50 nm thick films bombarded by 2 MeV H<sup>+</sup> ions. At small fluences, a strong increase in roughness is seen that is peaked at  $\phi = 1.5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . For larger fluences, the beam causes smoothing of the surface, diminishing the roughness level to values similar to the ones found for the control (unbombarded) samples. Fig. 4 depicts the averaged root mean square roughness as a function of  $\phi^*$ , including samples irradiated with 300 keV H<sup>+</sup> that showed a similar behavior.

The effect of irradiation to a fixed moderate fluence on the stability of the film morphology upon subsequent annealing can be seen in the SFM images in Fig. 5. Those images illustrate the evolution of the surface topography with time for the control and irradiated films (40 nm thick). Roughness values as a function of time are shown in Fig. 6, including data for the control samples. The surface of unirradiated films of  $h = 40$  nm, subjected only to the thermal treatment under vacuum, evolves slightly with time, tending asymptotically to a roughness value close to 0.45 nm. The ultra-thin films ( $h = 4$  nm) showed no significant changes. The mild irradiation treatment changes considerably this scenario, especially for the thicker 40 nm layers. For samples pre-treated with H<sup>+</sup> radiation, a smoothing effect was observed upon annealing, stabilizing the film at roughness levels below those of control samples (films not exposed to the beam but annealed under the same conditions). Irradiation with 18 MeV Au ions, on the contrary, destabilized the films, causing strong changes in surface morphology, and a roughness increase to levels close to ~2 nm after 15 h of annealing. Once again, the surface evolution upon irradiation and thermal treatments was much reduced in the ultra-thin layers.

4. Discussion

The surface morphology of the PMMA films responded in a relatively complex way to the different conditions of ion bombard-

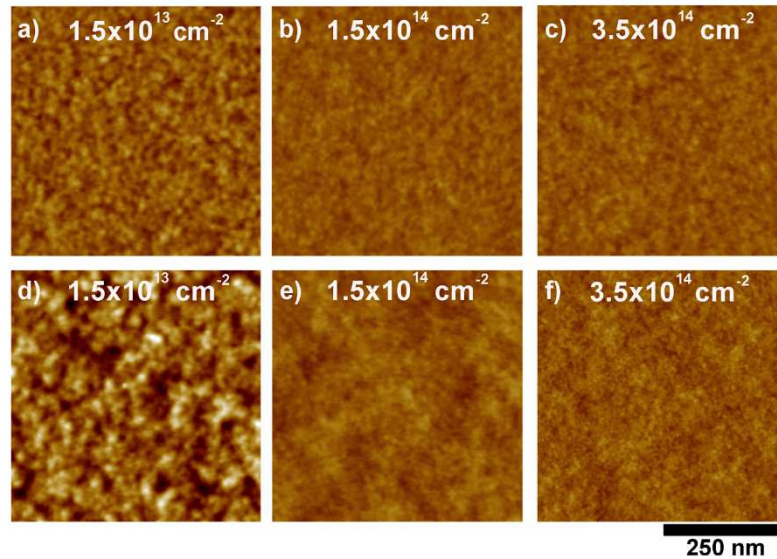


Fig. 3. SFM images of PMMA films of thicknesses  $h = 5$  nm (a–c) and  $h = 50$  nm (d–f) bombarded by 2 MeV H<sup>+</sup> ions at 100 °C. The total time the samples stayed at 100 °C was 2 h. A fluence of  $1.5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup> was used in (a) and (d);  $1.5 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> in panels (b) and (e); and  $3.5 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> in (c) and (f).

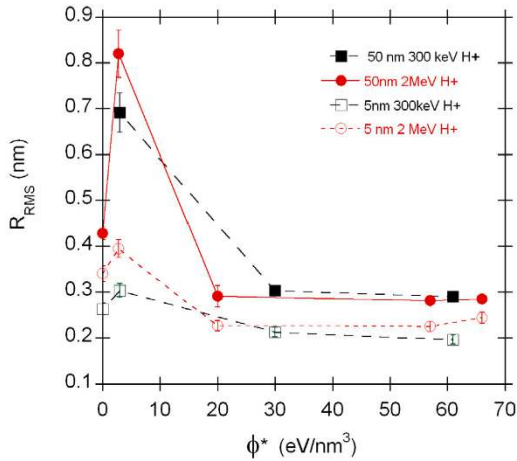


Fig. 4. Root mean square roughness of the PMMA films as a function of the deposited energy density ( $\phi^*$ ) for 300 keV H<sup>+</sup> and 2 MeV H<sup>+</sup> irradiations at 100 °C.

ment. The good correlation of the roughness increase with total deposited energy density for irradiations at room temperature (Fig. 2) indicates that damage introduced by the ions (i.e., cleavage

and reconstruction of polymer bonds) is directly linked to the roughening process. However, the rate of roughness increases as a function of deposited energy is clearly different for the H and Au beams. When  $R_{RMS}$  is scaled against  $\phi(dE/dx)^n$ , with  $n \sim 1.9$  (instead of  $n = 1$ , as in Fig. 2), the curves for 300 keV H<sup>+</sup> and the 18 MeV Au<sup>7+</sup> collapse into a single line. This nonlinear dependence suggests that not only the average, macroscopic mean deposited energy, but also the local (microscopic) distribution of excitation events introduced in the wake of the ions play an important role. The close to quadratic dependence on  $dE/dx$  reveals the importance of the proximity of bond breaking events (and not only single, isolated events) to the roughening of the films. In fact, a nonlinear dependence on energy density has been observed for other kinds of modifications induced by swift heavy ions in polymers and carbon-based materials [15,16]. The enhanced roughening effect for the 18 MeV Au beam could also be associated to electronic sputtering. Although sputtering is expected to be negligible for 0.3 or 2 MeV H<sup>+</sup> this is not the case for the Au beam, as the sputtering yield scales typically quadratically (or faster) with electronic  $dE/dx$ .

In contrast to the results at room temperature, for the films irradiated at 100 °C there is no linear correspondence between the increase in  $\phi^*$  and the value of  $R_{RMS}$  (Fig. 4). This means the roughness evolution is not simply determined by the changes introduced directly by the beam (mainly chain scission and bond breaking at the ester side group [5,17,18]), but it is also dependent on additional thermally activated processes not occurring or that

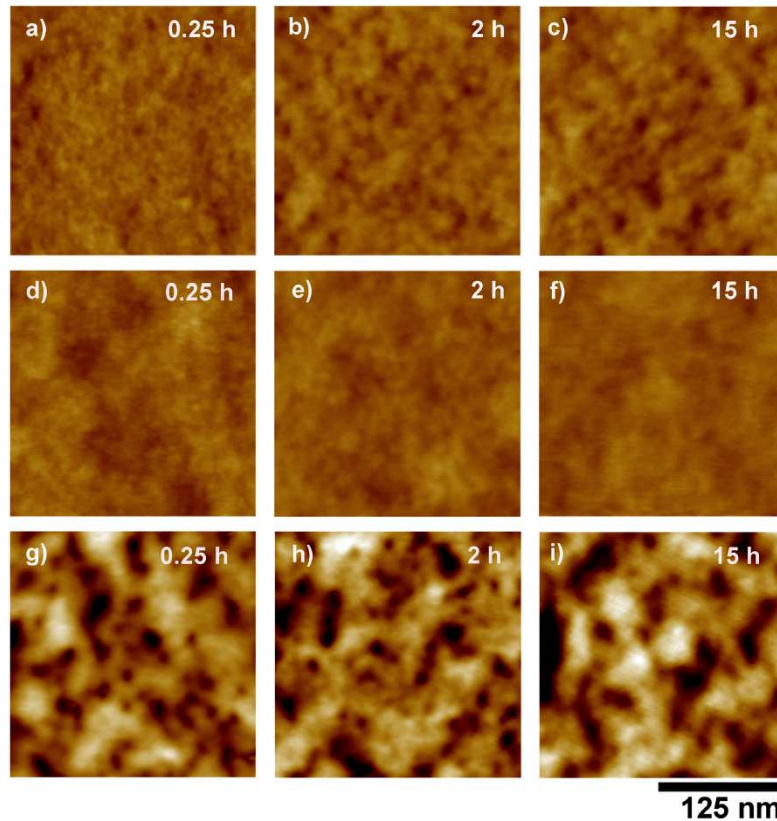


Fig. 5. Stability of irradiated and control PMMA films of thickness  $h = 40$  nm upon thermal annealing at 100 °C. (a–c) SFM images of control films not subjected to any bombardment, but which underwent the same thermal treatment as the bombarded samples. (d–f) SFM images of samples irradiated by  $10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> of 2 MeV H<sup>+</sup>. (g–i) SFM images of samples irradiated by  $10^{11}$  ions/cm<sup>2</sup> of 18 MeV Au<sup>7+</sup>.

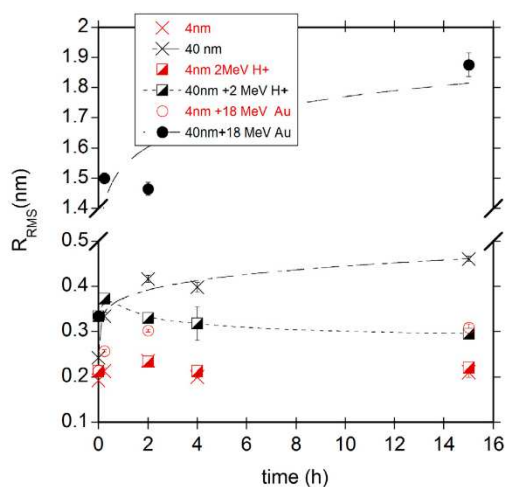


Fig. 6. Root mean square roughness of irradiated and control PMMA films of  $h = 4$  and  $40$  nm as a function of annealing time at  $100$  °C. The cross ( $\times$ ) is used for the control samples, squares for samples irradiated by  $2$  MeV  $H^+$  and circles by  $18$  MeV  $Au^{7+}$ .

are very slow at room temperature. The roughening process seen at room temperature is also seen at high  $T$ , but it is more pronounced for the same level of deposited energy density or fluence. Thermal treatment in vacuum alone also increases slightly the roughness of as-deposited PMMA (from  $0.25$  to  $0.45$  nm) as observed in Fig. 6. Thus, enhanced mobility (either by radiation induced scission or thermal energy) apparently promotes roughness. This is true at least at very small fluences. The roughness increase peaks at relatively low values of energy density, close to  $5$  eV/nm<sup>3</sup>, but for higher fluences the process is reverted and increased mobility combined with radiation-induced bond breaking leads to smoothing. At  $\sim 20$  eV/nm<sup>3</sup> smoothing is complete and does not evolve with further irradiation.

The mechanisms behind this two-step process of surface roughening and smoothing under irradiation at high temperatures is unclear at present and need further investigation, mainly related to the chemical modifications introduced at the surface region. Here we just discuss a possible scenario. The initial roughening at low fluences may be related to stress relief of the spin-coated layer. This has been observed in the ageing of spin-coated polymer films at temperatures slightly above room temperature [3]. Radiation-induced chain scission at low fluences may just be giving additional mobility to the chains to accelerate the process. Once the built-in stress is released viscous-relaxation of the surface topography dominates, resulting in smoothing. At the same time, with further irradiation, the scission products may repolymerize randomly, inducing a cross-linked region that will eventually decrease surface mobility and stabilize the evolution of the topography of the films. The predominance of cross-linking for PMMA bombarded by keV ions at high fluences has been observed in earlier studies [17–19]. The substantial loss of side-chain methoxycarbonyl groups at high fluences transform PMMA on a disordered polyethylene-like polymer, for which the probability of cross-linking is higher than scission [17,18]. The creation of a dense cross-linked network on the surface of polymers that undergo preferentially chain scission has also been observed under plasma bombardment at high fluences [20].

The results on the surface evolution upon post-irradiation annealing, presented in Figs. 5 and 6, highlight important qualita-

tive differences between the radiation effects introduced by the proton and gold beams. The perturbation introduced by the  $H^+$  beam initially enhances roughness due to, e.g., stress relief and bond-breaking, as pointed out previously. This is a small effect because at the fluence used ( $10^{14}$   $H^+$ /cm<sup>2</sup>) the roughening effect seen in Fig. 4 is almost leveled off. For longer treatments, smoothing is the dominant effect, resulting in surfaces flatter than the films for which just heating was applied. The perturbation introduced by the  $18$  MeV  $Au$  beam is, however, large already in the early stages of annealing and continues to grow at longer times apparently inducing the onset of a dewetting process. Differently from  $H^+$  ions at  $2$  MeV, which produce a diluted electron shower and favors point-like defects, the  $18$  MeV  $Au$  ion has a heterogeneous radial profile of damage across the track. In the core of the ion impact cross-linking may be directly occurring, but across the larger ultratrack the low local energy density of excitation will result in a scission-rich region. The more diluted electron shower generated by the  $H^+$  beam eventually favors crosslinking and entanglements of the chains, improving thermal stability, whilst for the  $Au^{7+}$  beam the track associated effects (damage due to high density of ionizations and local melting) seems to promote the mobility of the chains and transport of material on the surface.

The surface evolution upon irradiation combined or not to thermal treatments was much reduced in the ultra-thin layers for all irradiation conditions. The enhanced stability of ultra-thin films is attributed to the dominance of film/substrate interface interactions, as a major fraction of the chains make close contact with the substrate for very thin layers. There are strong polar interface interactions between the native oxide layer of the substrate and the side-chain ester groups of PMMA. Such strong dipole-dipole interactions decrease the mobility of the ultra-thin layers and could explain the weak evolution of topography in this case.

## 5. Conclusions

Thin PMMA/Si films when bombarded by light and heavy ions may increase or decrease the thermal stability of the layers, depending on the irradiation conditions. Continuous bombardment of the films up to moderate fluences leads to a small but steady increase in roughness at room temperature, and an increase in roughness followed by smoothing at larger doses for bombardments at  $100$  °C. The effect of a fixed irradiation dose on the stability of the surfaces upon subsequent annealing was particularly different for  $H^+$  and  $Au^{7+}$  beams. For samples bombarded with  $H^+$  and annealed at  $100$  °C, the radiation effect was to slow down the roughness increase, stabilizing the film at roughness levels below those of the films not exposed to the beam. Irradiation with  $18$  MeV  $Au$  ions, on the contrary, destabilized the films, causing strong changes in surface morphology and the onset of a spinodal type of dewetting. Such differences in behavior were tentatively attributed to the type of damage introduced by each beam. The surface evolution upon irradiation and thermal treatments was much reduced in the ultra-thin layers, indicating the importance of strong polar interface interactions between the native oxide layer and the COO groups of PMMA. Further systematic experiments are required, exploring longer annealing times and different temperatures in order to investigate the chemical state of the surfaces and to obtain a deeper insight on why high and low levels of electronic excitation affect differently the stability of the films.

## Acknowledgements

The authors acknowledge the Brazilian agencies CAPES, CNPq, and FAPERGS for financial support.

## References

- [1] G. Reiter, P.G. de Gennes, *Eur. Phys. J. E* 6 (2001) 25.
- [2] J. Becker, G. Grün, Ralf Seemann, H. Mantz, K. Jacobs, K. Mecke, R. Blossey, *Nat. Mater.* 2 (2002) 59.
- [3] G. Reiter, M. Hamieh, P. Damman, S. Sclavons, S. Gabriele, T. Vilmin, E. Raphaël, *Nat. Mater.* 4 (2005) 754.
- [4] L. Xue, Y. Han, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 947.
- [5] G. Oehrlein, R.J. Phaneuf, D.B. Graves, *J. Vac. Sci. Technol. B* 29 (2011) 010801.
- [6] O. Auciello, R. Kelly (Eds.), *Ion Bombardment Modification of Surfaces*, Elsevier, New York, 1984.
- [7] X.Y. Hu, D.G. Cahill, R.S. Averback, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 3215.
- [8] A. Cuenat, M.J. Aziz, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 696 (2002) N2.8.1.
- [9] H.B. George, A.D. Brown, J. Erlebacher, M.R. McGrath, M.J. Aziz, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 908 (2005) 1.
- [10] W. Bolse, *App. Phys. A* 77 (2003) 11.
- [11] T. Bolse, A. Elsanousi, H. Paulus, W. Bolse, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 244 (2006) 115.
- [12] M. Balaji, K. Asokan, D. Kanjilal, C. Sanjeeviraja, T.R. Rajasekaran, D.P. Padiyan, *Thin Solid Films* 520 (2011) 204.
- [13] V. Gokulakrishnan, S. Parthiban, E. Elangovan, K. Jeganathan, D. Kanjilal, K. Asokan, R. Martins, E. Fortunato, K. Ramamurthi, *Radiat. Phys. Chem.* 81 (2012) 589.
- [14] <<http://www.srim.org>>.
- [15] R.M. Papaléo, A. Hallén, B.U.R. Sundqvist, L. Farenzena, R.P. Livi, M.A. de Araújo, R.E. Johnson, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 2303.
- [16] R.M. Papaléo, R. Herino, A. Hallén, P. Demirev, B.U.R. Sundqvist, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* 116 (1996) 274.
- [17] M.E. Fragala, G. Compagnini, A. Licciardello, O. Puglisi, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* 36 (1998) 655.
- [18] B. Pignataro, M.E. Fragala, O. Puglisi, *Nucl. Instr. Meth. B* 131 (1997) 141.
- [19] T.M. Hall, A. Wagner, L.F. Thompson, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 3997.
- [20] R.L. Bruce, S. Engelmann, T. Lin, T. Kwon, R.J. Phaneuf, G.S. Oehrlein, B.K. Long, C.G. Wilson, J.J. Végh, D. Nest, D.B. Graves, A. Alizadeh, *J. Vac. Sci. Technol.*, B 27 (2009) 1142.



## APÊNDICE II

Phys. Status Solidi C 10, No. 4, 611–613 (2013) / DOI 10.1002/pssc.201200797



## Surface tracks on ultra-thin polymer films

R. S. Thomaz<sup>1</sup>, L. G. Barbosa<sup>2,3</sup>, M. R. Silva<sup>1</sup>, C. R. B. Esteves<sup>1</sup>, and R. M. Papaléo<sup>1</sup><sup>1</sup> Institute of Physics, Catholic University of Rio Grande do Sul, Avenida Ipiranga 6681, Porto Alegre 90619-900, RS, Brazil<sup>2</sup> Institute of Chemistry, Federal University of Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre 91501-970, RS, Brazil<sup>3</sup> Federal Institute of Education, Science and Technology of Rio Grande do Sul, Rua Domingos Zanella 104, Erechim 99700-000, RS, Brazil

Received 5 October 2012, revised 19 November 2012, accepted 19 November 2012

Published online 13 March 2013

**Keywords** MeV ions, nanostructure, surface track

\* Corresponding author: e-mail thomaz.raquel@gmail.com, Phone: +55 51 33538291

In this work, crater formation by single 20 MeV Au ions on ultra-thin poly(methyl methacrylate) (PMMA) films was systematically investigated as a function of the thickness  $t$  of the layers ( $2 \text{ nm} < t < 100 \text{ nm}$ ). The samples were bombarded at grazing angles of incidence ( $79^\circ$  and  $84^\circ$  to the surface normal) and morphological changes analyzed employing scanning force microscopy in the tapping mode. For thicknesses

from 100 nm down to approximately 20 nm no major changes were observed in the size and morphology of the impact features. For  $t < 20 \text{ nm}$  rims (hillocks) start to diminish, but crater hole size showed very little changes even for very thin samples of  $\sim 8 \text{ nm}$ . Similar results were observed for both impact angles. The results indicate a different depth of origin for crater and ridge formation due to a fast ion impact.

© 2013 WILEY-VCH Verlag GmbH &amp; Co. KGaA, Weinheim

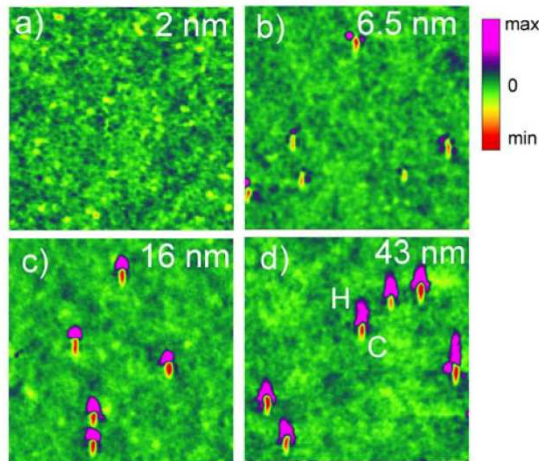
**1 Introduction** It has been known since many years that the interaction of an energetic ion with insulators causes the ejection of material and plastic deformation at the surface, resulting in permanent hillocks and craters [1–4]. These effects are due to energy transfer from electronic excitations along the trajectory of the projectile. The energy transferred can be quickly converted into atomic motion, creating defects in the bulk and sputtering and mass transport at the surfaces. Fast transient thermal processes (the so called thermal spikes) [5] and pressure pulses emanating from the core of the impact [6] are considered to be the major sources of mass transport and ejection at the surface for polymers, although alternative mechanisms (such as the ion hammering [7] or coulomb explosions [8]) may play an important role in certain types of materials.

Recent studies on the interaction of individual ions in polymeric thin films indicated that the surface effects are altered as the thickness of the material is reduced [9]. The effects of fast ions on confined structures is not completely understood [10,11] and may vary from those observed for bulk matter, having a major influence from interface interactions. In this contribution, we report on the impact features produced by 20 MeV Au ions on quasi-monodisperse poly(methyl methacrylate) (PMMA) films as a function of the thickness  $t$  of the layer ( $2 < t < 100 \text{ nm}$ ) at grazing angles of in-

cidence. The results observed indicated a clear thickness-dependent effect on the cratering process for very thin layers.

**2 Experimental** Thin films of PMMA (Polymer Laboratories,  $M_w = 132,000 \text{ u}$ , polydispersity 1.03) were spin-coated from anisole solutions onto Si substrates. The thicknesses  $t$  ranged from 2 to 100 nm and the root mean square roughness around 0.25 nm. The films were bombarded by 20 MeV  $^{197}\text{Au}^{7+}$  ions at low fluences ( $\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ). The electronic stopping power,  $(dE/dx)_{el}$ , estimated by the TRIM code, was around  $235 \text{ eV/\AA}$ . The irradiations were performed in vacuum ( $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ ) at the Porto Alegre 3MV Tandem ion implanter. Two distinct angles of incidence ( $79^\circ$  and  $84^\circ$  to the surface normal) were employed. The size and the shape of the impact features were characterized offline on a Nanoscope IIIa (Digital Instruments) scanning force microscope in the Tapping Mode™ (TM-SFM), with standard Si tips (with nominal radius of curvature 10 nm) and a 1–2 Hz scanning frequency. Typical drive amplitudes were set to give a detector signal around of 2.8 V. Only images collected with high quality tips were stored and used for quantitative analysis. The dimensions of the impact features were extracted from cross-sectional profiles and mean values were calculated from data taken in more than 20 impact features.

**3 Results and discussion** Figure 1 show a series of SMF images of PMMA films bombarded by 20 MeV Au ions. For the thick films, two different structures at the impact site are observed, an elliptical crater hole and an elongated hillock or tail extending along the direction of ion penetration, as usually seen for polymers [4]. For thicknesses around and below 16 nm, changes in the size of the impact features, particularly in the hillock volume and the crater depth, start to occur. For sufficiently thin layers, the hillocks are completely suppressed, but the crater holes, although shallower, are still present.

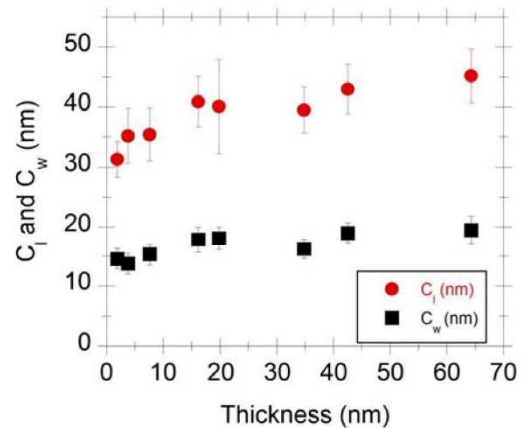


**Figure 1** AFM images of PMMA thin films of distinct thicknesses, bombarded at  $79^\circ$  to the surface normal by 20 MeV Au ions: (a) 2 nm; (b) 6.5 nm; (c) 16 nm; (d) 43 nm. The min in the height scale is -2.5 (2.5 nm below the surface level in a) and -4 nm in b)-d). And max is 2.5 nm in a) and 4 nm in b)-d). The image size is  $500 \times 500 \text{ nm}^2$ . In the frame d) the crater and the hillock are identified by letters C and H, respectively.

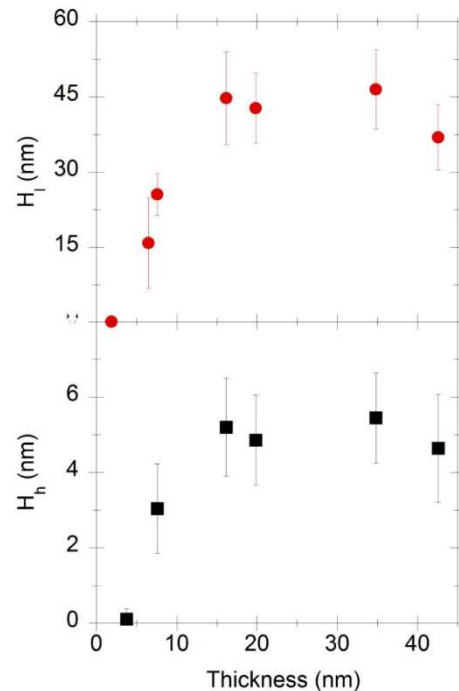
Figures 2 and 3 display the results of quantitative data analysis of the hillock and crater dimensions as a function of  $t$ , for the case of  $79^\circ$  incidence. The crater width showed only slight changes even for very thin samples, reducing from  $\sim 20 \text{ nm}$  for the thicker layers down to  $\sim 15 \text{ nm}$  for the thinnest films. The small variation in the hole diameter indicates the melted and vaporized radius around the point of impact does not shrink very much as the thickness is decreased. The crater depth, obviously diminish as the thickness goes down, but it never reaches the level of the Si substrate. For shallow craters ( $< 1 \text{ nm}$ ) the uncertainty in the crater radius is larger, because the natural roughness of the surface may not be clearly separated from the crater topography.

The crater length diminished more markedly (by  $\sim 30\%$ ) between the thickest and thinnest films. But still these changes are moderate. The evolution of the hillock size as a function of thickness is clearly different. For films

with  $t < 16 \text{ nm}$ , there is a strong decrease of the hillock length and height (Fig. 3). The protrusions disappear completely at  $t \sim 4 \text{ nm}$  and lower, being barely distinguishable from the pristine surface roughness.



**Figure 2** Average width ( $C_w$ ) and length ( $C_l$ ) of craters produced by 20 MeV Au ions on PMMA films of different thickness.



**Figure 3** Average length ( $H_l$ ) and height ( $H_h$ ) of the hillocks as a function of thickness.

The absence of a thickness effect in thinner layers for the crater sizes ( $C_1$  and  $C_w$ ) shows that the main contributions to craters formation occur by near-surface events, at distances smaller than  $\sim 8$  nm below the surface. It indicates that the depth of the excited region contributing to the hillock formation is deeper than the depth of origin of the hole. The effect of the thickness reduction on the surface track dimensions was similar to both angles of incidence.

Thus, below a critical thickness ( $\sim 15$  nm for our films) the ion track effects start to weaken. As the generation of the raised regions demands contributions from excited regions deeper into the film, they quickly decrease in size. Craters on the other hand, are less sensible to the spatial constrain: the weaker thickness effect suggests their formation is very much dependent on the near surface excitation events, as was indicated recently by charge-state dependent impact craters due to 600 MeV Au ions [9]. Further mechanistic considerations, including cooperative effects and transport and dissipation of the deposited energy will be discussed in a separate paper.

#### 4 Conclusions

We have studied surface tracks produced by single 20 MeV Au ions on thin films of PMMA as a function of the layer thickness. It was found a dependence of the surface track sizes on the thickness. The crater hole and hillocks start to present a decrease in their size for films below  $\sim 16$  nm. The hillock volume showed a sharp decrease below this critical thickness. The weak dependence of the

crater size on the thickness indicates that the hole formation is dominated by near-surface, short-range effects, while the strong changes of the hillock dimension indicates a deeper depth of origin for protrusion formation, related to long-range cooperative interactions.

**Acknowledgements** The Brazilian agency CAPES and CNPq is acknowledged for financial support.

#### References

- [1] F. Thibaudau et al., *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1582-1585 (1991).
- [2] I. H. Wilson, *Surf. Interface Anal.* **20**, 637-644 (1993).
- [3] R. Neumann, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **151**, 42 (1999).
- [4] R. M. Papaléo, *Surface tracks and cratering in polymers. Transport Processes in Ion-Irradiated Polymers* (Springer, Berlin, 2004).
- [5] M. Toulemonde et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **166**, 903-912 (2000).
- [6] R. E. Johnson et al., *Phys. Rev. B* **40**, 49-53 (1989).
- [7] S. Klaumunzer, *K. Dan. Vidensk. Selsk. Mater. Fys. Medd.* **52**, 293 (2006).
- [8] R. L. Fleischer et al., *Nuclear Tracks in Solids: Principles & Applications* (University of California Press, Berkeley, 1975), p. 626.
- [9] R. M. Papaleo et al., *Phys. Rev. Lett.* **101** (2008).
- [10] A. V. Krasheninnikov and K. Nordlund, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **216**, 355-366 (2004).
- [11] A. V. Krasheninnikov and K. Nordlund, *J. Appl. Phys.* **107**, 071301 (2010).

# APÊNDICE II

PRL 114, 118302 (2015)

PHYSICAL REVIEW LETTERS

week ending  
20 MARCH 2015

## Confinement Effects of Ion Tracks in Ultrathin Polymer Films

R. M. Papaléo,<sup>1,\*</sup> R. Thomaz,<sup>1</sup> L. I. Gutierrez,<sup>1</sup> V. M. de Menezes,<sup>2</sup> D. Severin,<sup>3</sup> C. Trautmann,<sup>3,4</sup>  
D. Tramontina,<sup>5</sup> E. M. Bringa,<sup>5</sup> and P. L. Grande<sup>6</sup>

<sup>1</sup>*Faculdade de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Avenida Ipiranga 6681, 90619-900 Porto Alegre, Brazil*

<sup>2</sup>*Campus Laranjeiras do Sul, Universidade Federal da Fronteira Sul, BR 158 km 405, 85301-970 Laranjeiras do Sul, Brazil*

<sup>3</sup>*Materials Research, GSI Helmholtz Centre, Planckstrasse 1, 64291 Darmstadt, Germany*

<sup>4</sup>*Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße2, 64287 Darmstadt, Germany*

<sup>5</sup>*Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza 5500, Argentina*

<sup>6</sup>*Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves 9500, 91501-970 Porto Alegre, Brazil*

(Received 21 November 2014; published 19 March 2015)

We show direct experimental evidence that radiation effects produced by single MeV heavy ions on a polymer surface are weakened when the length of the ion track in the material is confined into layers of a few tens of nanometers. Deviation from the bulk (thick film) behavior of ion-induced craters starts at a critical thickness as large as  $\sim 40$  nm, due to suppression of long-range additive effects of excited atoms along the track. Good agreement was found between the experimental results, molecular dynamic simulations, and an analytical model.

DOI: 10.1103/PhysRevLett.114.118302

PACS numbers: 79.20.Rf, 61.80.Jh, 61.82.Pv, 82.35.Lr

Energetic charged particles have been extensively used to characterize and modify materials in a controlled way, leading to a large number of important applications encompassing, among others, microelectronics, radiotherapy treatment, geological dating, and engineering of nanomaterials [1–4]. The extreme levels of energy deposited via electronic excitation (reaching up to several keV/nm) along narrow ( $\sim 1$ – $10$  nm) tracks are the basis of all unique radiation effects produced by high-energy ions in matter, including bond breaking [5], creation of defects [2], sputtering [6,7], and cratering [8,9]. Because of that, ion track formation and damage production by *individual* ions has been a central and persistent topic of research in radiation physics for decades [2,3]. Recently, with the growing use of nanostructured systems in various types of technological devices, the understanding of specificities in energy deposition and damage production by radiation in matter at the nanoscale has become a critical issue. Unique effects of energetic ions on nanoscale systems have already been reported and successfully applied to engineering of materials [10–13]. Nevertheless, very little has been reported so far on a direct comparison of radiation effects of heavy ions in a material at bulk and spatially confined conditions.

Here, polymer thin films have been used as a model system to probe radiation effects of individual MeV–GeV ion tracks confined in one dimension, following the changes in surface effects (cratering and plastic deformation) as the thickness of the films is systematically reduced. We provide direct experimental evidence that radiation effects at the surface are weakened when the length of the ion track in the material is below critical dimensions as large as  $\sim 40$  nm. We argue that this reduction of the radiation “strength” upon confinement arises essentially

due to suppression of long-range additive effects of excited atoms along the track.

Thin films of poly(methyl methacrylate) (PMMA, Polymer Standards, Mw  $\sim 132000$  u and  $370\,000$  u) of thicknesses  $h$  varying from  $\sim 1$  nm up to  $100$  nm were spin coated from anisole solutions onto Si substrates (with a  $2.3$  nm native oxide layer). The samples were irradiated at the UNILAC accelerator at GSI, Darmstadt, by  $923$  MeV  $\text{Pb}^{94+}$  and  $2187$  MeV  $\text{Au}^{94+}$  beams ( $\text{eq}^+$  indicates that the charge state of the ions had a distribution around equilibrium). Data obtained previously from samples irradiated with  $597$  MeV  $\text{Au}^{45+}$  were also used for comparison [9]. Ion impact densities were  $\sim 10$  ions/ $\mu\text{m}^2$  and the angles of incidence  $\theta$  were set at  $0^\circ$  and  $79^\circ$  with respect to the surface normal. The ion impact features were characterized off-line in air by means of scanning force microscopy (SFM) in the intermittent contact mode at a scan frequency of  $1$ – $2$  Hz and  $512$  scan lines per image. Only images collected with high-quality Si tips were stored and used for quantitative analysis. Special care was taken of using the same tip (or tips of similar quality) to image a set of samples covering all thicknesses. A detailed study on the influence of the tip on the metrology of surface tracks is published in Ref. [14].

Figure 1 shows representative SFM images of ion impact features on films of different thicknesses at normal incidence [Figs. 1(a)–1(e),  $923$  MeV  $\text{Pb}^{94+}$ ] and at grazing incidence [Figs. 1(f)–1(j),  $2.2$  GeV  $\text{Au}^{94+}$ ]. The electronic stopping power of both ions is around  $14$ – $16$  keV/nm. For the thicker layers ( $h > 40$  nm), a nanometer-sized crater surrounded by a rim is formed at the point of ion impact [Fig. 1(a)]. Under grazing beam incidence, elongated craters and protrusions appear along the direction of ion penetration [Fig. 1(f)]. These are typical surface features

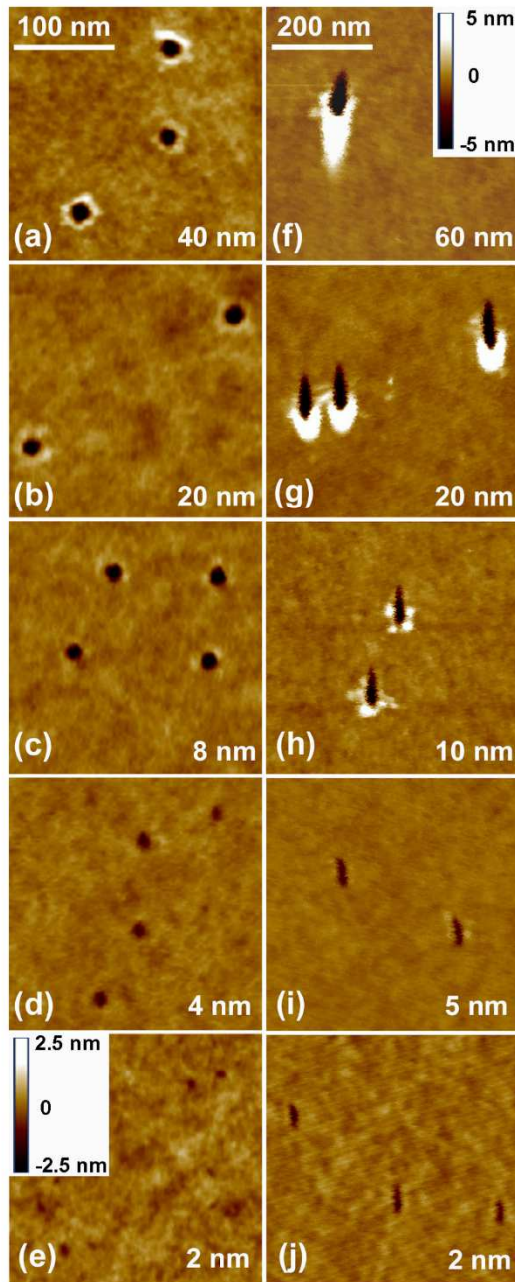


FIG. 1 (color online). SFM images of PMMA thin films of different thicknesses bombarded by (a)–(e) 923 MeV  $\text{Pb}^{\text{eq}+}$  ions at normal incidence and by (f)–(j) 2.2 GeV  $\text{Au}^{\text{eq}+}$  ions at grazing incidence. The thickness of the layer is given in each image. The scale bar of 100 nm is for images (a)–(e) and the 200 nm bar is for images (f)–(j). The height scale given in (f) is valid for all images, except in (e).

seen on polymers [9,14] and other organic materials [15] due to massive mass transport and particle ejection emerging from the core of MeV–GeV ion tracks. As the morphology and size of the surface features do not change with further increase in target thickness, this is what we call the “bulk” condition for this particular radiation effect. For films of thickness below  $\sim 40$  nm, rims and tails quickly diminish in size. Craters also start to become slightly smaller but are less affected by the thickness reduction. At  $h < 10$  nm, craters are still clearly observed, but protrusions have been completely suppressed.

Figure 2 depicts quantitative data on averaged sizes of craters and rims as a function of layer thickness  $h$  for tracks produced by 923 MeV Pb and 597 MeV Au at normal incidence (solid symbols). All crater dimensions present a similar trend: saturation at large thicknesses and decrease in size for  $h$  below a certain critical value  $h_c$ . However,  $h_c$  is not unique, but depends on the type of effect:  $h_c \sim 40$  nm for the rim volume [Fig. 2(c)] and  $h_c \sim 10$  nm for the crater diameter [Fig. 2(a)]. We note that the decrease in the dimensions of the impact features with thickness for  $h < h_c$  is not simply a matter of lack of material to be displaced or ejected in the ultrathin layers. For example, rim size starts to decrease well before a thickness comparable to the height of the protrusion at bulk conditions ( $\sim 2$  nm) is reached.

The formation of craters and protrusions due to a fast ion impact is usually attributed to local heating and/or to mechanical disturbances originating from the excited track core. In pure thermal models (as in the analytical thermal spike model), it is the energy density at the surface that controls particle ejection and cratering or hillock formation [7,19]. MD simulations have also shown the importance of coherent movement of a volume of atoms (pressure waves), in addition to local heating, at high excitation densities [20,21]. Such correlated momentum transfer seen on simulations and experiments with organic materials [6] has been analytically described by expansion models like the pressure pulse model [22]. In this model, atoms are set in motion by momentum transport from the excited track core region. The resultant impulse imparted to a volume of material at the surface is the sum of “mini” perturbations, each produced at and propagating diffusively from an element  $dz$  along the ion track. Such an approach provides a suitable and simple theoretical framework to apply to our experimental observations, because it allows us to estimate how the source of energy and momentum changes as the thickness of the layer  $h$  decreases.

The momentum imparted to an element of volume of the material at a radial distance  $\rho$  and depth  $z$  is

$$p(\rho, z, h) = \frac{\beta}{n_M} \int_0^\infty -\nabla \epsilon(\rho, z, t, h) dt, \quad (1)$$

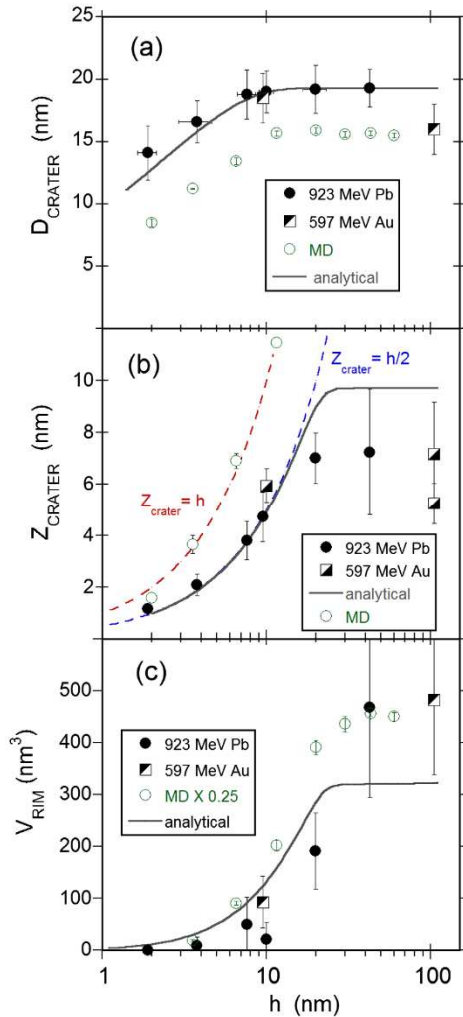


FIG. 2 (color online). Averaged crater dimensions produced by single heavy ions on PMMA as a function of film thickness  $h$  for normal incidence: (a) crater diameter, (b) crater depth, and (c) volume of the protruded rim above the unperturbed surface position. In (b) a data point for  $h = 100$  nm measured with a blunt tip was also included. Solid lines show the results for the analytical model and open circles are simulation data (details in Supplemental Material [16]).

where  $n_M$  is the molecular number density.  $\beta$  is a material-dependent constant related to the fraction of energy gained by the molecules which appears as translational energy [22]. The procedure to estimate the time-dependent total deposited energy density  $\epsilon(\rho, z, t, h)$  from the addition of all point sources along the track is described in detail in Refs. [20,22] and outlined in the Supplemental Material [16]. An example of 2D maps of the normal component of the transferred momentum  $p_z(\rho, z, h)$  for a thick and a thin film is given in Fig. S1 of the Supplemental

Material [16]. Assuming that the crater is formed from the ejection of particles receiving  $p_z$  larger than a critical value  $p_c^C$ , the crater radius and depth as a function of  $h$  can be readily extracted from the maps and compared to experimental results. Below, we present the overall qualitative behavior of the model, using the onset temperature for unzipping of PMMA chains into volatile monomer units ( $T_c = 493$  K) to estimate the critical momentum for ejection ( $p_c^C \cong \sqrt{3MkT_c}$ ). Other input parameters (such as diffusivity  $\kappa$  and the rate of energy dissipation  $1/\tau$ ) and their effect on the calculations are presented in the Supplemental Material [16].

Curves for the crater diameter as a function of  $h$  are shown as solid lines in Fig. 2(a). Despite the simplicity of the analytical approach, the match between the calculations based on the linear addition of energy sources and the experimental data is surprisingly good. The analytical model also predicts correctly the variation of the crater depth  $Z_{\text{crater}}$  with  $h$  seen experimentally [Fig. 2(b)]. For thick samples, the predicted crater profile is a half-sphere with  $Z_{\text{crater}} = D_{\text{crater}}/2$  [Fig. S1(a) of the Supplemental Material [16]]. Thus, the depth of the crater at bulk conditions  $Z_{\text{crater}}^{\text{sat}}$  is equal to the crater radius, similarly to what is seen experimentally ( $D_{\text{crater}}/2 \sim Z_{\text{crater}}^{\text{sat}} \sim 8\text{--}10$  nm). Because  $Z_{\text{crater}}$  decreases much faster with  $h$  than  $D_{\text{crater}}$ , the predicted crater profiles change from a half-sphere to a shallow bowl for ultrathin films. Moreover, in the analytical model  $Z_{\text{crater}}$  is at most  $h/2$ : the net momentum points towards the surface only at points in the film down to  $h/2$ . Below  $h/2$  the net momentum reverses, pushing the molecules towards the substrate [Fig. S1(b) of the Supplemental Material [16]]. Thus, for layers thinner than  $h \sim 2Z_{\text{crater}}^{\text{sat}}$  ( $\sim 20$  nm in the experiments), the crater depth is expected to evolve as  $Z_{\text{crater}} = h/2$ . This is in striking agreement with the experiments, as can be seen in Fig. 2(b), considering that the actual transport of mass is not included in the analytical description. For instance, melt flow, which might increase crater depth [23], and relaxation of the hot crater walls, which may decrease the final depth, are not included.

The volume of the crater rim shown in Fig. 2(c) is more difficult to directly link to the impulse maps. A crude comparison can be made assuming that the displacement yield is proportional to the volume of the material receiving an impulse  $p_c^R$  enough for plastically displacing a molecule, but insufficient for ejection, i.e., by estimating the volume of material with  $p_c^R < p_z < p_c^C$ . The volume of molecules satisfying this, with  $p_c^R = 0.75p_c^C$ , is shown as a solid line in Fig. 2(c). Again, the overall dependence of the rim volume with  $h$  is well reproduced by the sum of impulses approach.

In order to get complementary information to the analytical model, we have carried out MD simulations using LAMMPS [24] and a cylindrical thermal spike to model the ion track. Simulations are similar to the ones used to explain scaling of crater features in polymers using

a Lennard-Jones potential with  $\epsilon = 0.1$  eV and  $\sigma = 0.5$  nm [21], but here we use an amorphous medium with several million particles, to better match experimental samples. Using more complex potentials to describe such polymer samples is beyond our computational resources. The ion track is limited to a depth  $h$ , while the sample below is assumed to behave as a substrate where excitation can be neglected (see Supplemental Material for details [16]).

Figure S3 of Ref. [16] displays a surface image from MD similar to SFM pictures. Figure 3 shows the final snapshot from one MD simulation, including displacement vectors from initial positions, with upward arrows starting near  $z \sim h/2$  in agreement with pressure pulse predictions. Below that depth, displacements have a high degree of randomness, or tend to point downwards. There is clear evidence for significant collective motion towards the surface, due to the momentum transfer caused by the pressure pulse in the track. This is remarkable, because collision sequences in amorphous media tend to be short, unlike what happens in crystals [25]. MD craters and rims [open circles in Figs. 2(a)–2(c)] show significant decrease with  $h$  and at similar critical lengths, as in the experiments. Crater diameters are comparable to experimental ones, being mostly determined by ejection. Melt flow, however, indicated in Fig. 3 by large displacement arrows originating from the inner regions of the track, contributes to increasing crater depth and rim volume. In the MD simulations, the depth of the craters follows roughly the curve  $Z_{\text{crater}} = h$ , but ejected particles originate mostly from  $z < h/2$  (inset of Fig. 3), as in the analytical model. Entangled polymers will have much higher viscosity than our simplified MD model, and therefore it is reasonable that a quantitative

disagreement is found, even if the qualitative confinement effect is observed.

In summary, we demonstrate that radiation effects at the surface, produced by ion tracks in a polymer, are weakened when the relevant electronic excitations are spatially confined into layers with a thickness below few tens of nanometers. This is in contrast to experiments performed in other 2D inorganic insulators, where an enhancement of the track “strength” (i.e., either longer track lifetime or higher track temperatures) was deduced [26,27]. We argue that the confinement effects seen here arise essentially due to the decrease of the number of point sources of excitation energy in shorter track lengths. Effects that strongly depend on the *cooperative* action of energy sources along the track (as rim formation) are suppressed first, resulting in large critical lengths. This is most likely a general feature in weakly bound insulators for which electronic excitations have an efficient, fast coupling to the atomic cores. Materials with different diffusivity and dissipation rate would only change the critical length at which confinement effects start. We also provide strong evidence for the importance of momentum transfer, which limits the depth of origin of ejected particles to a maximum of  $h/2$ , even at the very thin layers and large  $dE/dx$  used in the experiments. Correlated momentum transfer may also operate in rigid, inorganic insulators, but with less evident effects due to the much higher binding energy in those materials.

Here we addressed confinement effects directly related to particle transport and ejection induced by dense electronic excitations. Our findings have practical significance to dosimetry of ion beams in small volumes, to radiation strength of organic nanomaterials, and for devices set in the space environment, particularly those involving organic electronics. An important open question is whether spatial confinement alters the coupling of the electronic excitation to atomic motion, or radiation chemistry induced by heavy ions in organic matter, and at what critical length. Additional energy dissipation through the underlying substrate, e.g., via exciton diffusion or heat transfer, may also be important. This is yet to be tested experimentally by varying the type of substrate.

The agencies FAPERGS, CAPES, and CNPq (Brazil), DAAD (Germany), and CONICET (Argentina) are acknowledged for financial support.

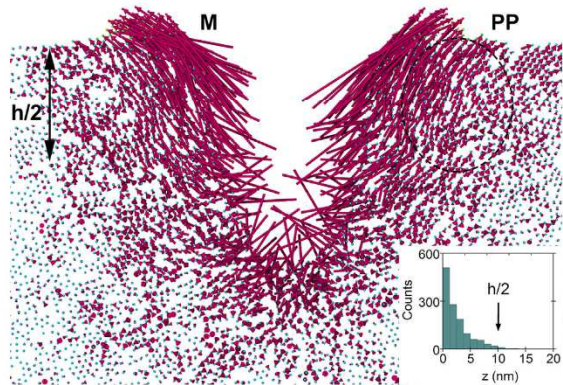


FIG. 3 (color online). Final snapshot ( $t = 160$  ps) from one MD simulation ( $h = 20$  nm), including displacement vectors from initial positions. Only a thin slice through the center of the crater is shown. PP indicates collective displacements due to the pressure pulse and M the melt flow contributing to the rim volume. The inset shows the number of ejected particles as a function of depth (98% comes from  $z < h/2$ ).

\*Corresponding author.  
papaleo@puers.br

- [1] J. R. Tesmer and M. Nastasi, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis* (Materials Research Society, Pittsburgh, 1995).
- [2] R. L. Fleischer, P. Price, and R. M. Walker, *Nuclear Tracks in Solids* (University of California Press, Berkeley, 1975).

- [3] R. Hellborg, H. Whitlow, and Y. Zhang, *Ion Beams in Nanoscience and Technology* (Springer-Verlag, Berlin, 2009).
- [4] T. Kanai *et al.*, *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.* **44**, 201 (1999).
- [5] T. Venkatesan, S. R. Forrest, M. L. Kaplan, P. H. Schmidt, C. A. Murray, W. L. Brown, B. J. Wilkens, R. F. Roberts, L. Rupp, and H. Schonhorn, *J. Appl. Phys.* **56**, 2778 (1984).
- [6] W. Ens, B. U. R. Sundqvist, P. Hakansson, A. Hedin, and G. Jonsson, *Phys. Rev. B* **39**, 763 (1989).
- [7] M. Toulemonde, W. Assmann, C. Trautmann, and F. Gruner, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 057602 (2002).
- [8] F. Thibaudau, J. Cousty, E. Balanzat, and S. Bouffard, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1582 (1991).
- [9] R. M. Papaléo, M. R. Silva, R. Leal, P. L. Grande, M. Roth, B. Schattat, and G. Schiwietz, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 167601 (2008).
- [10] H. Bernas, J. P. Attane, K. H. Heinig, D. Halley, D. Ravelosona, A. Marty, P. Auric, C. Chappert, and Y. Samson, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 077203 (2003).
- [11] E. Akcoltekin, T. Peters, R. Meyer, A. Duvenbeck, M. Klusmann, I. Monnet, H. Lebius, and M. Schleberger, *Nat. Nanotechnol.* **2**, 290 (2007).
- [12] G. Rizza *et al.*, *Phys. Rev. B* **86**, 035450 (2012).
- [13] E. M. Bringa *et al.*, *Nano Lett.* **12**, 3351 (2012).
- [14] L. S. Farenzena, R. P. Livi, M. A. de Araujo, G. G. Bermudez, and R. M. Papaléo, *Phys. Rev. B* **63**, 104108 (2001).
- [15] J. Eriksson, J. Rottler, C. T. Reimann, and B. U. R. Sundqvist, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **175**, 293 (1998).
- [16] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.114.118302>, which includes Refs. [17,18], for technical details on the analytical model and molecular dynamics simulations.
- [17] M. Backman, F. Djurabekova, O. H. Pakarinen, K. Nordlund, Y. Zhang, M. Toulemonde, and W. J. Weber, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **303**, 129 (2013).
- [18] D. Schwen, E. Bringa, J. Krauser, A. Weidinger, C. Trautmann, and H. Hofsass, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 113115 (2012).
- [19] R. R. Lucchese, *J. Chem. Phys.* **86**, 443 (1987).
- [20] D. Fenyő and R. E. Johnson, *Phys. Rev. B* **46**, 5090 (1992).
- [21] E. M. Bringa, R. E. Johnson, and R. M. Papaléo, *Phys. Rev. B* **65**, 094113 (2002).
- [22] R. E. Johnson, B. U. R. Sundqvist, A. Hedin, and D. Fenyő, *Phys. Rev. B* **40**, 49 (1989).
- [23] C. Anders, G. Ziegenhain, C. J. Ruestes, E. M. Bringa, and H. M. Urbassek, *New J. Phys.* **14**, 083016 (2012).
- [24] S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).
- [25] K. Nordlund, J. Keinonen, M. Ghaly, and R. S. Averback, *Nature (London)* **398**, 49 (1999).
- [26] P. I. Gaiduk and C. Trautmann, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **256**, 224 (2007).
- [27] R. K. Pandey, M. Kumar, S. A. Khan, T. Kumar, A. Tripathi, D. K. Avasthi, and A. C. Pandey, *Appl. Surf. Sci.* **289**, 77 (2014).



## Supplemental Material for “Confinement effects of ion tracks in ultrathin polymer films”

### 1. MOMENTUM AND ENERGY DENSITY MAPS BASED ON THE SUM OF IMPULSES MODEL

Below we briefly present the procedure to estimate the total energy density and momentum transfer at the surface, described in detail in Refs.[1, 2]. The definition of

$$\epsilon(\rho, z, t, h) = \int_0^h \epsilon(r_i, t) \frac{dz}{\lambda} = \frac{1}{2} \frac{(dE/dx)_{eff}}{\pi \bar{r}^2} e^{-t/\tau} e^{-\rho^2/\bar{r}^2} \left[ \operatorname{erf} \left( \frac{h-z}{\bar{r}} \right) + \operatorname{erf} \left( \frac{z}{\bar{r}} \right) \right], \quad (1)$$

where  $\lambda$  is the number of sources per unit length,  $(dE/dx)_{eff} (= \Delta E/\lambda)$  is the effective stopping power going into atomic motion, and  $\bar{r}^2 = r_0^2 + 4\kappa t$ , with  $r_0$  the initial size of the excitation source. The momentum imparted to an element of volume of the material is:

$$p(\rho, z, h) = \frac{\beta}{n_M} \int_0^\infty -\nabla \epsilon(\rho, z, t, h) dt, \quad (2)$$

where  $n_M$  is the molecular number density.  $\beta$  is a material-dependent constant related to the fraction of energy gained by the molecules which appears as translational energy rather than as internal energy [1].

The diffusivity  $\kappa$  and the rate of energy dissipation  $1/\tau$  are the most critical parameters needed in the calculations of Eq. (1) and (2). However,  $\kappa$  and  $\tau$ , are not precisely known under the perturbed and transient state of the material after the passage of the ions. The same is true for the fraction  $\alpha$  of the energy deposited electronically in the material that is converted into atomic motion ( $\alpha$  estimated to be around 0.2-0.5), leading to uncertainties also in the initial source intensity. Thus, here we did not attempt to define the best fitting conditions, but to demonstrate the overall qualitative behavior of the model using a reasonable set of parameters.

An example of 2D maps of the normal component of the momentum transferred  $p_z(\rho, z, h)$  calculated from Eq. (2) for a 10 nm and a 100 nm thick films is given in Fig. S1. It is assumed that the substrate (Si) does not contribute to the excitation energy. The parameters used were  $r_0 = 1$  nm,  $\kappa = 0.002$  cm<sup>2</sup>/s (close to the value of unperturbed bulk PMMA),  $(dE/dx)_{eff} = 5.5$  keV/nm ( $\sim 35\%$  of the experimental  $dE/dx$  converted to atomic motion),  $n_M = 7.2 \times 10^{21}$  monomers/cm<sup>3</sup> (based on the density of PMMA of 1.19 g/cm<sup>3</sup>), and  $\beta = 0.67$  as in Ref.[1]. According to molecular dynamics (MD) simulations (see below), particle ejection and displacement

the coordinate system is given in Fig. S1. The energy ( $\Delta E$ ) from a point source  $\epsilon(r_i, t)$  is assumed to spread according to the diffusion equation with a dissipation rate  $1/\tau$  and constant diffusivity  $\kappa$ . Linear superposition of all sources  $\epsilon(r_i, t)$  at different depths  $z_i$  along the track in a layer of thickness  $h$  will result in a total energy density at time  $t$ , depth  $z$  and radial distance  $\rho$  from the impact center given by:

leading to cratering occurs mostly within the first 50 ps. Therefore we set  $\tau = 30$  ps to account for all sorts of dissipation and to limit the impulse integration only over the characteristic time for crater formation.

The lines in Fig. S1 indicate the points of equal momentum. Note that the momentum reverses for points with  $z > h/2$ , as shown in Fig. S1(b). The critical momentum for ejection was estimated from the ceiling temperature  $T_c$  of PMMA ( $p_c^C \cong \sqrt{3MkT_c} = 5.8 \times 10^{-23}$  kgm/s). In the arbitrary units used in Fig. S1, this corresponds to a value of  $\sim 0.4$ . The crater radius is the value of  $\rho$  (with  $z = 0$ ) at which  $p_z = p_c^C$ . Similarly, the crater depth is the value of  $z$  (with  $\rho = 0$ ) at which  $p_z = p_c^C$ . The crater diameters  $D_{crater}$  extracted from the maps in Fig. S1 are  $\sim 19.3$  nm for the 100 nm thick film and 18.9 nm for the 10 nm layer. The crater depth  $Z_{crater}$  has already reached its saturation value in the 100 nm film and is equal to the crater radius. For  $h = 10$  nm,  $Z_{crater}$  decreases to 5 nm, reaching the limit predicted by the model ( $Z_{crater} = h/2$ ), when the thickness is smaller than the saturation (bulk) value of the crater radius. The craters diameter and depth, obtained for all other thicknesses from similar momentum maps, are shown as solid lines in Fig. 2(a-b).

In Fig. S2, it is shown how the diameter of the crater predicted by the model changes for different values of  $\kappa$  and  $\tau$ . Both parameters control how fast the useful energy is dragged out from the system. Because of that, different combinations of  $\kappa$  and  $\tau$  may give similar crater dimensions. As can be seen in Fig S2, materials with different  $\kappa$  would have different critical lengths  $h_c$ . Changes in  $\alpha$ , the fraction of excitation energy going into atomic motion, shift the values of crater sizes, but do not alter the dependence of the crater dimensions with  $h$ .

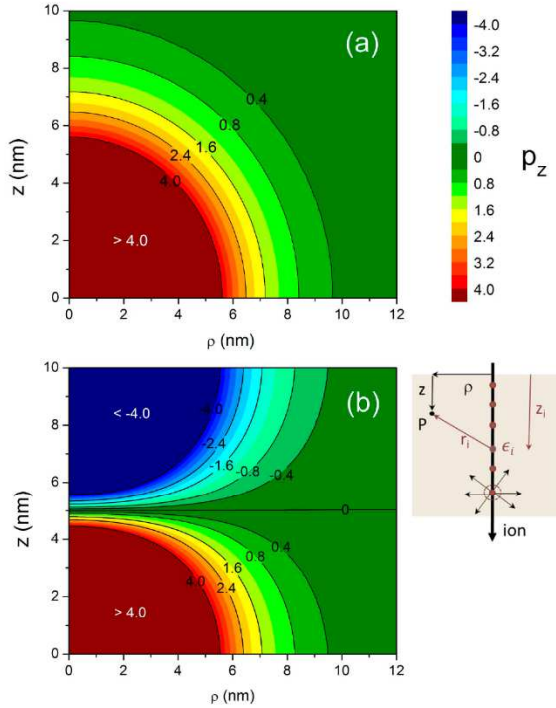


FIG. S1. Maps in the  $\rho$ - $z$  plane of the normal component of the momentum ( $p_z$ ) derived from the sum of impulses model for (a) a 100 nm thick film and (b) a 10 nm thick film. In (b) the symmetry of the momentum around  $h/2$  ( $=5$  nm) is visible. Color code indicates the value of the momentum in arbitrary units and the lines depict the regions of equal momentum. The scheme of the coordinate system, where the origin is the point of ion penetration at the surface is also displayed.

## 2. MD SIMULATION DETAILS

For the MD simulations we have used a cylindrical thermal spike model, as in previous work [3]. There are several possible refinements to this approach [4], but these type of simulations are able to match numerous experimental features, from sputtering to tracks and hillock formation in amorphous carbon [5]. We used a Lennard-Jones (LJ) interaction potential, where a LJ particle aims to represent a simple polymer monomer with  $M = 100$  u. Using other coarse-grain models or fully atomistic polymer models would lead to significantly higher computational costs, beyond our reach. The amorphous sample was created as in Ref. [6], melting a crystal and then quenching it to achieve the desired properties. The samples had  $\sim 4$  million particles, with a size of  $\sim 80 \times 80 \times 80$  nm<sup>3</sup>. In order to model the track, we used an initial track radius of 3 nm with a length equal to the film thickness  $h$  and  $(dE/dx)_{eff} \sim 1.15$  keV/nm. Using slightly different

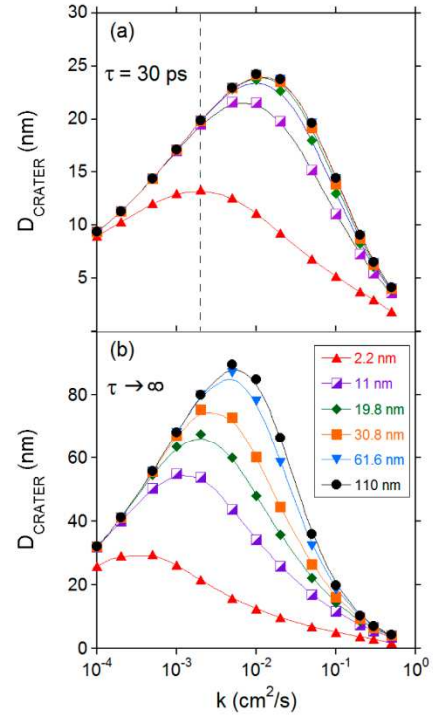


FIG. S2. Influence of diffusivity and dissipation rate on the crater diameter extracted from the analytical model. The diameter of the crater as a function of diffusivity and for various thicknesses is shown in (a) for  $\tau=30$ ps and in (b) for a non-dissipative medium ( $\tau \rightarrow \infty$ ). In both cases the critical momentum  $p_c^C \cong \sqrt{3MkT_c} = 5.8 \times 10^{-23}$  kgm/s. The integration time was the same for all cases (1250 ps). The vertical dashed line in (a) indicates the value of  $\kappa$  used for the comparison with the experimental data in Fig. 2.

values of the track radius or  $dE/dx$  did not change the qualitative results.

Fig. S3 shows an AFM-like picture of a sample after an ion impact, where the crater rim shows circular symmetry, which was missing in crystalline samples used in similar previous studies [3]. Varying the ion impact point, or changing the velocity distribution associated with track temperature changes the crater dimensions by less than 10%. In agreement with the pressure pulse model, ejected particles forming the crater originate mostly from  $z \leq h/2$  for all simulated thicknesses. Most of these particles leave the sample within 50 ps, as shown in Fig. S4 for a 20 nm thick film.

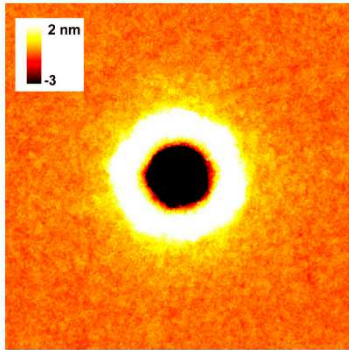


FIG. S3. AFM-like picture of an MD crater in a 20 nm thick film. The picture size is  $80 \times 80 \text{ nm}^2$ . Depths larger than 3 nm below the surface are colored black.

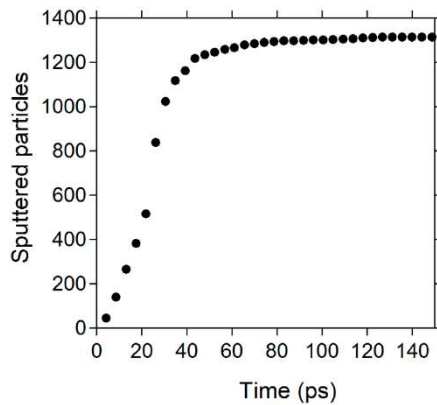


FIG. S4. Number of sputtered particles as a function of time for a simulation of a 20 nm thick film. The total sample size was  $80 \times 80 \times 80 \text{ nm}^3$ . Other  $h$  values lead to similar profiles.

- 
- [1] R. E. Johnson, B. U. R. Sundqvist, A. Hedin, and D. Fenyő, *Phys. Rev. B*, **40**, 49 (1989).
  - [2] D. Fenyő and R. E. Johnson, *Phys. Rev. B*, **46**, 5090 (1992).
  - [3] E. M. Bringa, R. E. Johnson, and R. M. Papaléo, *Phys. Rev. B*, **65**, 094113 (2002).
  - [4] M. Backman, F. Djurabekova, O. H. Pakarinen, K. Nordlund, Y. Zhang, M. Toulemonde, and W. J. Weber, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B*, **303**, 129 (2013).
  - [5] D. Schwen, E. Bringa, J. Krauser, A. Weidinger, C. Trautmann, and H. Hofsass, *Applied Physics Letters*, **101**, 113115 (2012).
  - [6] C. Anders, G. Ziegenhain, C. J. Ruestes, E. M. Bringa, and H. M. Urbassek, *New J. Phys.*, **14**, 083016 (2012).