

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
DOUTORADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

CHRISTIAN ROBERTO BECKER ESTEVES

**MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FILMES FINOS POLIMÉRICOS POR FEIXE DE ÍONS E
TRATAMENTOS TÉRMICOS**

Porto Alegre
2018

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FILMES FINOS POLIMÉRICOS POR FEIXE DE ÍONS E TRATAMENTOS TÉRMICOS

CHRISTIAN ROBERTO BECKER ESTEVES

LICENCIADO EM FÍSICA

MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

ORIENTADOR: PROF. DR. Ricardo Meurer Papaléo

Tese realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Agosto, 2018**

Ficha Catalográfica

E79m Esteves, Christian Roberto Becker

Modificação Superficial de Filmes Finos Poliméricos por Feixe de Íons e Tratamentos Térmicos / Christian Roberto Becker Esteves . – 2018.

112.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Meurer Papaléo.

1. Filmes finos poliméricos. 2. Irradiação. 3. Estabilidade térmica. I. Papaléo, Ricardo Meurer. II. Título.

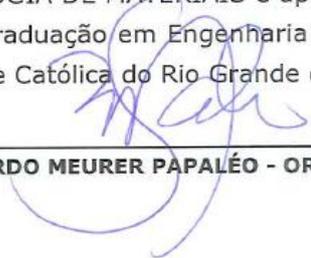


Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL DE FILMES FINOS POLIMÉRICOS POR FEIXE DE ÍONS E TRATAMENTOS

CANDIDATO: CHRISTIAN ROBERTO BECKER ESTEVES

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. ROGÉRIO LUIS MALTEZ - INSTITUTO DE FÍSICA - UFRGS



DR. DARIO EBERHARDT - PESQUISADOR - PUCRS



DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - DO PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 505 - CEP: 90619-900
Telefone: (51) 3353.4059 - Fax: (51) 3320.3625
E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
www.pucrs.br/politecnica

“Se algum de vocês tem falta de sabedoria, peça-a a Deus, que a todos dá livremente, de boa vontade; e lhe será concedida”.

(Tiago 1:5)

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço Aquele que tudo criou. Por me dar a oportunidade de fazer o doutorado, pelas maravilhas que criou e a curiosidade para tentar compreendê-las. Agradeço a família pelo apoio, pela compreensão dos momentos de ausência.

Agradeço ao professor Papaléo pela oportunidade de fazer parte de seu grupo de pesquisa desde o mestrado (onde entrei sem rumo) até o doutorado. Por seus ensinamentos principalmente nas áreas de filmes poliméricos, irradiação com íons e microscopia de força atômica. Também agradeço a Raquel pela ajuda que vem proporcionando desde o mestrado. A contribuição dos colegas Diego, Dani e Angelika que em algum momento participaram do projeto.

As colegas Elisa e Gisele por dividirem seus conhecimentos em química, pelas parcerias no chimarrão e conversar. Aos demais colegas de NanoPuc (André, Prof. Adriano, Prof. Dario, Leandro, Marcelo, Matheus 1 e Matheus 2) pelas excelentes conversas na hora do café. Ao amigo Gustavo pela dedicação de seu tempo para realizar as medidas com a microscopia de força atômica, assim como a dedicação para aperfeiçoar as medidas com essa técnica. Agradeço também a CAPES.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	6
AGRADECIMENTOS.....	7
SUMÁRIO	8
LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS.....	16
LISTA DE SÍMBOLOS.....	17
RESUMO.....	19
ABSTRACT.....	21
1. INTRODUÇÃO	23
2. OBJETIVOS	26
2.1. Objetivos Específicos	26
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	27
3.1. Filmes Finos Poliméricos	27
3.1.1. Alteração nas propriedades em camadas finas e o efeito de interface	28
3.1.2. Formação e Estabilidade dos Filmes Finos	28
3.2. Degradação em Polímeros	30
3.2.1. Tipos de Degradação em Polímeros.....	31
3.2.2. Degradação térmica dos polímeros	32
3.2.3. Degradação por radiação.....	33
3.3. Efeitos de irradiação iônica em Polímeros	34
3.3.1. Processo básico de interação	34
3.3.2. Modificação de polímeros por irradiação iônica	39
3.3.3. Modificação no PMMA e PVC com Íons de Alta Energia	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS	46
4.1. Produção dos filmes finos.....	46
4.2. Tratamento Térmico dos Filmes Como depositados	48
4.3. Tratamentos por irradiação iônica.....	48
4.3.1. Irradiação com temperatura variável.....	49
4.3.2. Irradiação com controle de temperatura e tempo de aquecimento	50
4.4. Caracterização por microscopia de força atômica (AFM).....	51

4.5. Medidas de ângulo de contato	54
4.6. Nanoindentação	55
5. RESULTADOS	56
5.1. Característica dos filmes como depositados e após tratamento térmico...	56
5.2. Efeito da irradiação nos filmes de PMMA e PVC	61
5.2.1. Efeito da irradiação com feixes de H ⁺ de 2 MeV	61
5.2.2. Efeito da irradiação com feixe de Bi ^{eq} de 2.2 GeV	65
5.2.3. Efeito da irradiação com feixe de Au ⁺⁷ de 17 MeV	69
5.3. Efeito combinado da irradiação e temperatura	77
5.3.1. Efeito da irradiação com feixe de Au ⁺⁷ de 17 MeV e temperaturas.....	77
5.3.2. Efeito da irradiação com feixe de H ⁺ de 2 MeV e temperaturas	82
5.4. Efeito combinado da irradiação e annealing	83
5.4.1. Efeito da irradiação com feixe de Au ⁺⁷ de 17 MeV e annealing.....	83
5.4.2. Efeito da irradiação com feixe de H ⁺ de 2 MeV e annealing	85
5.5. Medidas complementares.....	89
5.5.1. Ângulo de contato	89
5.5.2. Medidas de indentação	91
6. CONCLUSÕES	96
7. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS.....	98
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99
ANEXOS	112

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1. Imagem representativa de um líquido sobre uma superfície, onde as flechas indicam as forças de coesão e a interação da força gravitacional. De 1 até 4 o ângulo de molhamento (*wetting*) diminui até a formação do filme representado em 5.....29
- Figura 3.2. Representação da flutuação de energia em um filme durante sua fase líquida. (a) interação da flutuação de energia representada pela linha mais escura, sendo a linha mais clara o filme líquido. (b) representado o filme após sua ruptura. (Adaptado [47])30
- Figura 3.3. Gráfico de poder de freamento em função da energia para íons H^+ em alvo de PMMA, a partir de dados obtidos no programa SRIM [63]. A linha vermelha representa o poder de freamento eletrônico (Se) e a linha azul o poder de freamento nuclear (Sn).....35
- Figura 3.4. Esquema de deposição de energia pelo íon em um sólido. a) íons altamente carregado, grande energia potencial e baixa energia cinética. b) íon pesados com alta energia cinética: perda de energia dominada por excitações eletrônicas. As trajetórias do recuo são indicadas em vermelho. As excitações eletrônicas induzidas por elétrons do sólido estão em azul. Adaptado [64].....36
- Figura. 3.5. Representação de um esquema típico da formação de trilhas por íon pesados e altamente energético (adaptado [60]).37
- Figura. 3.6. Esquema ilustrando a evolução temporal da energia depositada pelos íons no regime com predominância do freamento eletrônico. A onde a linha tracejada no alto da imagem representa o sentido da trajetória do íon. Adaptado [68].38
- Figura. 3.7. Espectros de C1s XPS de filmes finos irradiados de PVC são mostrados espectros de filmes com espessura de (a) 100 nm, (b) 25 nm, e (c) 5 nm irradiados com H^+ de 2 MeV para diferentes fluências. As linhas pretas são os espectros de substratos de Si irradiados com H^+ de $2,5 \times 10^{15}$ íons/cm² [86].43
- Figura. 3.8. Espectros de C1s XPS de filmes de PMMA com espessura de 50 nm (a-c) e 100 nm (b-d). O espectro de XPS para os filmes irradiados com Bi de 2,1 GeV estão em (a) e (b) e para irradiação com H^+ de 2 MeV estão representados nas Figuras (c) e (d) [85].44
- Figura 4.1. Estrutura monomérica do a) Poli(metacrilato de metila) e b) Poli(cloreto de vinila).46

- Figura 4.2. Esquema ilustrando o processo de deposição por *spin coating*. a) deposição da solução b) sistema é posto a girar em alta rotação. c) excesso de solução é expelido d) o solvente evapora.47
- Figura 4.3. (a) Imagem obtida por AFM de um filme após ser riscado por bisturi. Os pontos A e B da linha transversal indicam os pontos de referência para a medida de espessura. (b) Seção transversal mostrando perfil de profundidade ao longo da linha AB.52
- Figura 4.4. Imagem obtida de uma gota de água utilizada para medida de ângulo de contato. A linha azul apresenta linha normal a superfície. As linhas vermelhas acompanham as bordas da gota e Server par ao cálculo de ângulo de contato quando comparado com a superfície pontos.54
- Figura 5.1. Imagens de AFM da topografia de filmes finos de a) PMMA (h ~23nm) e b) PVC (h ~18 nm).57
- Figura 5.2. Imagens da topografia de filmes de PMMA com espessura de 30 nm após tratamentos térmicos em T= 100 °C por (a) 0 h; (b) 0,25 h; (c) 6 h; (d) 72 h; em T=130 °C por (e) 0 h; (f) 0,25 h; (g) 2 h; (h) 15 h; em T=140 °C por (i) 0,25 h; (j) 2 h; (k) 15 h; T = 150 °C por (l) 0 h; (m) 0,25 h; (n) 2 h; (o) 15 h e em T= 224 °C (p) 72 h58
- Figura 5.3. Gráfico da rugosidade em função do tempo de tratamento térmico para diferentes temperaturas nos filmes de PMMA de h = 30 nm.....59
- Figura 5.4. Imagens da topografia de filmes de PVC com espessura de 15 nm após tratamentos térmicos em T= 80 °C por (a) tempo de irradiação; (b) 0,25 h; (c) 2 h; (d) 15 h.....60
- Figura 5.5. Gráfico da rugosidade de filmes de PVC em função do tempo de tratamento térmico para T= 80 °C.60
- Figura 5.6. Imagens de AFM da topografia dos filmes de PMMA com h~30 nm irradiados com H⁺ de 2 MeV de com fluências de a) 1×10^{12} , b) 1×10^{13} , c) 1×10^{14} e d) 2×10^{14} íons/cm².....62
- Figura 5.7. Rugosidade RMS de filmes de PMMA com espessura de 2,5/23/28 e 50 nm irradiados com H⁺ e 2 MeV de energia com fluências de 1×10^{12} até 1×10^{15} íons/cm².62
- Figura 5.8. Imagens de AFM de filmes de PVC com espessuras de 5 até 209 nm irradiados com H⁺ de 2 MeV com fluências de 1×10^{14} , 6×10^{14} , 1×10^{15} e $2,5 \times 10^{15}$ íons/cm². (a) - (e) h = 209 nm; (f) – (j) h= 92 nm; (k) – (o) h = 24 nm; (p) – (t) h= 5 nm.....63

- Figura 5.9. Gráfico da rugosidade RMS em função da fluência de íons de H^+ com 2 MeV para filmes de PVC com diferentes espessuras.64
- Figura 5.10. Gráfico da razão entre espessura inicial h_0 e final h de filmes de PVC e PMMA irradiados com H^+ de 2 MeV [105].65
- Figura 5.11. Mosaico de imagens de topografia dos filmes de PMMA de 100 nm e irradiados por Bi^{+eq} 2.2 GeV feitas por AFM. a) 2×10^9 íons/cm²; b) 5×10^{10} íons/cm²; c) 1×10^{11} íons/cm²; d) 3×10^{11} íons/cm²; e) 5×10^{11} íons/cm²; f) 7×10^{11} íons/cm². Ao lado das imagens são mostrados perfis de topografia correspondentes a linha branca marcada na imagem.66
- Figura 5.12. Gráfico da rugosidade em função da fluência para filmes de PMMA de 100 nm irradiados com Bi^{+eq} de 2.2 GeV.67
- Figura 5.13. Gráfico do número de crateras em função da fluência para filmes de $h=100$ nm irradiados por Bi^{+eq} de 2.2 GeV.68
- Figura 5.14. Gráfico da razão entre a espessura Inicial de filmes de PMMA h_0 e a espessura final h em função da fluência de íons de Bi^{+eq} de 2.2 GeV [106].68
- Figura 5.15. Mosaico das imagens de topografia dos filmes de PMMA com $h = 30$ nm e irradiados com diferentes fluências com íons de Au^{+7} de 17 MeV feitas por AFM: a) sem irradiação; b) 1×10^9 íons/cm²; c) 1×10^{11} íons/cm²; d) 3×10^{11} íons/cm²; e) 5×10^{11} íons/cm²; f) 3×10^{12} íons/cm²; g) 1×10^{13} íons/cm²; h) 5×10^{13} íons/cm².69
- Figura 5.16. Mosaico de imagens de AFM da topografia de filmes de PMMA $h = 100$ nm irradiados por Au^+ 17 MeV em diferentes fluências: a) 1×10^9 íons/cm²; b) 5×10^{10} íons/cm²; c) 2×10^{11} íons/cm²; d) 7×10^{11} íons/cm²; e) 6×10^{12} íons/cm²; f) 5×10^{13} íons/cm². Ao lado das imagens o perfil de topografia feito na região da linha branca nas imagens.70
- Figura 5.17 a) Imagem de topografia de filmes de PMMA de 100 nm irradiado com diferentes Au^{7+} de 17 MeV e fluência de 1×10^9 íons/cm². O quadrado em preto representa a região do filme que foi aplicado zoom de 5x. b) Gráfico da contagem do número de poros produzidos pela irradiação de Au^{7+} de 17 MeV nos filmes de PMMA de 100 nm.71
- Figura 5.18. Gráfico das rugosidades dos filmes de PMMA de 100 nm irradiados com diferentes fluências para íons de Au^{7+} de 17 MeV.72
- Figura 5.19. Gráfico da análise de PSD em função da frequência para topografia de PMMA com $h= 30$ nm irradiados com AU^{+7} 17 MeV para diferentes fluências.73

- Figura 5.20. a) Gráfico da espessura de filmes de PMMA irradiados com Au^{+7} de 17 MeV com para diferentes fluências b) Gráfico da razão entre espessura final h e espessura inicial h_0 dos filmes de PMMA irradiados com íons de Au^{+7} de 17 MeV [106]..... 74
- Figura 5.21. Imagens de AFM da topografia dos filmes de PVC irradiados com Au^{+7} de 17 MeV em diferentes fluências. O mosaico consiste de imagens de filmes com 5 espessuras diferentes: 209 nm da letra a) até e) 92 nm da letra f) até j) 49 nm da letra k) até k), 24 nm da letra p) até t), 5 nm da letra u) até z). As imagens a), f), k), p) e u) representam filmes como depositados. As imagens dos filmes irradiados com 2×10^{11} íons/cm² estão nas Figuras b), g) l), q) e v). As imagens dos filmes irradiados com 5×10^{11} íons/cm² estão nas Figuras c), h), m), r) e x). As imagens dos filmes irradiados com 1×10^{12} íons/cm² estão nas figuras d), i), n),s) e y). As imagens dos filmes irradiados com 3×10^{12} íons/cm² estão nas figuras e), j), o), t) e z). Os filmes utilizados para essa irradiação sofreram um rápido aquecimento (*baking*) com a finalidade de liberar o solvente residual..... 75
- Figura 5.22 Gráfico das rugosidades dos filmes de PVC irradiados com diferentes fluências de Au^{7+} de 17 MeV (111). 76
- Figura 5.23 Gráfico das rugosidades dos filmes de PVC irradiados com diferentes fluências de Au^{7+} de 17 MeV [111]..... 77
- Figura 5.24. Mosaico de imagens de topografia feitas por AFM dos filmes de PMMA irradiadas por Au^{+7} de 17 MeV com diferentes fluências e em diferentes temperaturas. As figuras a) até d) são de filmes aquecidos até 150 °C, e) até h) aquecimento de 130 °C, de i) até m) aquecimento de 100 °C, de s) até v) resfriamento de -196 °C. Os filmes irradiados em temperatura ambiente são de n) até r). 79
- Figura 5.25. Gráfico da rugosidade RMS em função da fluência para filmes de PMMA com $h=30$ nm irradiados com Au^{+7} de 17 MeV. 80
- Figura 5.26. Gráfico da análise de topografia pelo método de PSD para topografia de filmes de PMMA irradiados com Au^{+7} de 17 MeV para diferentes temperaturas: a) T=100 °C; b) T=130 °C e c) T=150 °C. 81
- Figura 5.27. Gráfico da rugosidade em função do tempo para filmes de PMMA com fluências de 1×10^{11} íons/cm² e 3×10^{11} íons/cm² e sem irradiação em temperaturas de 100 °C e 130 °C para tempos de 0,25 h até 72 h..... 82
- Figura 5.28. Gráfico da rugosidade em função do tempo para filmes de PMMA com fluências de 1×10^{11} íons/cm² e 3×10^{11} íons/cm² e sem irradiação em temperaturas de 100 °C e 130 °C para tempos de 0,25 h até 72 h..... 82

- Figura 5.29. Imagens de topografia feitas por AFM em filmes de PMMA de 30 nm irradiados com Au^{+7} de 17 MeV com fluências de 1×10^{11} íon/cm² e 3×10^{11} íon/cm² e mantidas aquecidas *in situ* por diferentes tempos. (a)-(d) Filmes irradiados com 1×10^{11} íon/cm² em T=100 °C e resfriados (a) imediatamente, (b) após 0,25 h, (c) após 2 h e (d) após 15 h; (e)-(h) Filmes irradiados 3×10^{11} íon/cm² em T=100 °C (e) resfriamento imediato e após *annealing* por (f) 5 h, (g) 22 h e (h) 72 h; (j)-(l) Filmes irradiados com 1×10^{11} íon/cm² em T=130 °C com (j) resfriamento imediato e resfriamento após *annealing* por (k) 2 h e (l) 24 h..... 83
- Figura 5.30. Gráfico da rugosidade em função do tempo para filmes de PMMA com fluências de 1×10^{11} íons/cm² e 3×10^{11} íons/cm² e sem irradiação em temperaturas de 100 °C e 130 °C para tempos de 0,25 h até 72 h..... 84
- Figura 5.31. Mosaico das imagens feitas por AFM dos filmes de PMMA irradiados com H^+ de 2 MeV e fluência de 1×10^{14} íons/cm². Cada linha é composta por filmes irradiados em diferentes temperaturas de a) até d) 100 °C, e) até h) 130 °C, de i) até k) 140 °C e de l) até o) 150 °C. O *annealing* foi por um período de irradiação para os filmes: a), e) e l); 15 min para b), e), i) e m); 2h para c), f), j) e n); 15h para d), g), k) e l). 86
- Figura 5.32. Mosaico de imagens de AFM da topografia de filmes de PMMA h = 30 nm irradiados por H^+ de 2 MeV e fluência de 1×10^{14} íons/cm² em 15 h de *annealing* para a) T = 130 °C; b) T = 140 °C e c) 150 °C. Ao lado das imagens o perfil de topografia feito na região da linha branca nas imagens..... 87
- Figura 5.33. Gráfico da rugosidade RMS em função do tempo de *annealing* em temperaturas de 100 a 150 °C para filmes de PMMA (h~30 nm) irradiados com H^+ de 2 MeV..... 87
- Figura 5.34. Mosaico das imagens de AFM de filmes de PVC (h~15 nm) irradiados com H^+ 2 MeV e fluência de 1×10^{14} íons/cm² para *annealing* de 80 °C onde a amostra na figura a) foi aquecida por pelo tempo de irradiação, b) 0,25 h e c) 2 h. 88
- Figura 5.35. Gráfico da rugosidade RMS em função do tempo de *annealing* de 80 °C para filmes de PVC (h~15 nm) irradiados com H^+ 2 MeV e fluência de 1×10^{14} íons/cm². 88
- Figura 5.36. Gráfico com valores encontrados para o ângulo de contato dos filmes de PMMA irradiados com diferentes fluências de H^+ de 2 MeV. 89
- Figura 5.37. Gráfico com valores do ângulo de contato dos filmes de PMMA com 30 nm irradiados com diferentes Au^{+7} e 17 MeV 90
- Figura 5.38. Gráfico com valores encontrados para o ângulo de contato dos filmes de PMMA irradiados com diferentes fluências de Bi^{+eq} de 2,2 GeV. 90

- Figura 5.39. Gráfico da medida do módulo de elasticidade para filmes de PMMA e PVC realizadas pelo nanoindentador.....92
- Figura 5.40. Gráfico do módulo de elasticidade para filmes de PMMA e PVC para diferentes espessuras e irradiados com H+ com fluências de 1×10^{12} e 1×10^{15} íons/cm².....93

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Condições de tratamento térmico para em vácuo para filmes de PMMA e PVC.....	48
Tabela 4.2 Parâmetros de irradiação dos filmes e PMMA e PVC. E é a energia do íon, Se representa o freamento eletrônico, Sn o freamento nuclear, Φ a fluência de íons; J a densidade de corrente	49
Tabela 4.3 Condições de irradiação em diferentes temperaturas com íons de Au^{+7} de 17 MeV e H^+ de 2 MeV.....	49
Tabela 4.4 Condições de tempo e temperatura para irradiações de 17 MeV de Au^{+7} .	50
Tabela 4.5 Condições de tempo e temperatura para irradiações de íons de H^+ de 2 MeV.....	50
Tabela 5.1. Valores da concentração de solução de PMMA e PVC utilizadas para preparar os filmes e as respectivas espessuras (h_{PMMA} e h_{PVC}) medidas por AFM.....	56

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área	m^2
AFM	Atomic force microscopy	
D_L	Coeficiente de difusão do líquido	m^2/s
F_d	Força capilar	Dina/cm
F_r	Força resultante	N
FTIR	Fourier-transform Infrared Spectroscopy	
G	Energia Livre de Gibbs	kJ/mol
ΔH	Variação de Entalpia	kJ/mol
h	Espessura	m
h_o	Espessura inicial	m
h	Altura do pico	m
\bar{h}_i	Altura média do pico	m
L	Comprimento	m
M_i	Massa molecular na faixa de tamanho i	
M_n	Massa molecular numérica	g/mol
\bar{M}_n	Massa molecular numérica média	g/mol
M_w	Massa molecular em peso	g/mol
\bar{M}_w	Massa molecular peso média	g/mol
PMMA	Poli(metacrilato de metila)	
PVC	Poli(cloreto de vinila)	
R	Raio	m
R_{EE}	Raio médio de alcance da cadeia polimérica	m
R_g	Raio de giro da molécula	m
R_{RMS}	Rugosidade quadrática média	m
RMS	Igual a R_{RMS}	m
T_f	Temperatura de fusão	$^{\circ}C$
T_g	Temperatura de transição vítrea	$^{\circ}C$
UV-VIS	Ultra-violeta visível	
V_p	Volume permeável	m^3
ϵ	Densidade de energia coesiva	J/cm^3
γ	Tensão superficial	Dina/cm

γ_{SV}	Tensão superficial sólido-vapor	Dina/cm
γ_{SL}	Tensão superficial Sólido-líquido	Dina/cm
γ_{LV}	Tensão superficial Líquido-Vapor	Dina/cm
θ	Ângulo entre γ_{SV} e γ_{SL}	Graus
η	Viscosidade	$N.m^{-2}.s$
XRD	X – Ray diffraction	
XRR	X – Ray reflectometry	

RESUMO

ROBERTO BECKER ESTEVES, Christian. **Modificação Superficial de Filmes Poliméricos por Feixe de íons e Tratamentos térmicos**. Porto Alegre. 2018. Tese de Doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Nesse trabalho foi investigada a modificação superficial por irradiação de íons e tratamento térmico de filmes finos de PMMA e PVC de diferentes espessuras (entre 2,5 e 290 nm) depositados sobre lâminas de Si. Três condições diferentes foram testadas: a) apenas tratamento térmico em câmara de vácuo em temperaturas entre 80 °C e 224 °C por até 72 h; b) efeito de irradiação com íons de alta energia (H^+ de 2 MeV, Au^{+7} de 17 MeV e Bi^{+eq} de 2,2 GeV) em temperaturas (-196 °C até 150 °C); c) irradiação com tratamento térmico em temperatura entre 80 °C e 224 °C com até 72 h de *annealing*. A aplicações de tratamento térmico, na maioria dos casos, não apresentaram alterações significativas na rugosidade e porosidade nos filmes com exceção de $T=100$ °C e longos tempos de tratamentos (72 h). Filmes de PMMA e de PVC irradiados com H^+ apresentaram alisamento após altas fluências de irradiação provavelmente associadas ao aumento da mobilidade das cadeias devido às cisões induzidas pela irradiação. Já as irradiações de íons pesados de Au^{+7} e Bi^{+eq} aumentaram fortemente a rugosidade dos filmes devido à elevada erosão provocada pelos íons. A irradiação com íons de Au^{+7} associadas à temperatura acima da temperatura ambiente contribuiu para o aumento da rugosidade, formando novos padrões de defeitos na superfície. Quando combinado a irradiação desses íons com a temperatura ocorre uma modificação no padrão das estruturas no filme, com o surgimento maior de ondas com baixa frequência espacial. Contudo, os efeitos de irradiações combinados com tratamento térmico apresentaram aumento da rugosidade para longos tempos de exposição, provavelmente ocasionados pelo aumento da mobilidade do polímero com o aumento de temperatura e o tempo. Medidas complementares de ângulo de contato indicaram maior molhabilidade para irradiações com H^+ , chegando a uma forte diminuição para íons de Bi^{+eq} . Isso se deve às fortes modificações químicas são geradas por ambos os íons na estrutura do filme. Por fim, foi realizada uma análise do módulo de elasticidade pelas técnicas de nanoindentação e AFM para comparar com os dados obtidos entre ambas. As

medidas obtidas pelo nanoindentador apresentaram grande influência do substrato, com valores superiores aos descritos na literatura, ao contrário ocorrido com o AFM, na qual apresentou valores similares à literatura. Os filmes de PVC apresentaram aumento no módulo de elasticidade com o aumento da fluência, já para os filmes de PMMA foi observado um efeito oposto, apresentando um decréscimo no módulo de elasticidade.

Palavras-Chaves: Filmes finos poliméricos, estabilidade térmica, irradiação.

ABSTRACT

ROBERTO BECKER ESTEVES, Christian. **Superficial Modification of Polymeric Films by Ion Beam and Heat Treatment.** Porto Alegre. 2018. PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

In this work, the surface modification by ion irradiation and heat treatment of PMMA and PVC thin films with different thicknesses (between 2.5 and 290 nm) deposited on Si wafers was investigated. Three different conditions were tested: a) heat treatment in vacuum chamber with temperatures between 80 °C and 224 °C, up to 72 h ; b) high energy ions irradiation (2 MeV H⁺, 17 MeV Au⁺⁷ and 2.2 GeV Bi^{+eq}) at temperatures that varied from -196 °C to 150 °C and c) ion irradiation associated with subsequent annealing at temperatures between 80 °C and 224 °C in times up to 72 h. Heat treatment by itself, in most cases, did not show any significant changes in the roughness and porosity of the films, save for T = 100 °C and long treatment times (72 h). PMMA and PVC films irradiated with H⁺ underwent a smoothing process after high irradiation fluencies, probably because the chain motility was increased by irradiation-induced scission. However, irradiations with Au⁺⁷ and Bi^{+eq} strongly increased the roughness of the films due to the high erosion caused by the ions. The irradiation with Au⁺⁷ ions associated with temperatures above room temperature contributed to the increase of the roughness, forming new surface defects patterns. When the ion irradiation is combined with the temperature, a modification in the pattern of the structures on the film occurs, with higher occurrence of waves with low spatial frequency. However, the effects of irradiation combined with heat treatment showed roughness increase for long exposure times, probably as a result of the polymer mobility increase with increasing temperature and time. Complementary contact angle measurements indicated higher wettability for H⁺ irradiations, reaching a strong decrease for Bi^{+eq} ions, this is due to the strong chemical modifications that are generated in the structure of the film by both ions. Finally, an analysis of the modulus of elasticity was performed by nanoindentation and AFM techniques, in order to compare the data obtained by both techniques. The measurements obtained by the nanoindenter data showed great influence of the substrate, with values higher than those described in the literature, contrary to the AFM, in which similar values to the literature were found. The PVC films presented an increase in the elastic modulus

with the increase of the fluence, but for the PMMA films the opposite effect was observed, presenting a decrease in the elastic modulus.

Keywords: Polymer Thin Films, Thermal Stability, Irradiation

1. INTRODUÇÃO

Filmes finos de polímeros são amplamente utilizados na indústria para fabricação de dispositivos [1,2]. A facilidade de processamento dos filmes e a grande variedade de propriedades possíveis de serem obtidas variando a estrutura monomérica e o tamanho das cadeias, permite sua utilização em diversos produtos que abrangem desde áreas biomédicas até a indústria de eletrônicos e dispositivos ópticos [3,4].

Com a necessidade da criação de dispositivos cada vez menores, são necessários mais estudos para compreender o efeito da diminuição da espessura de filmes finos em relação às possíveis mudanças de suas propriedades físico-químicas. Camadas muito finas, principalmente em escala nanométrica, formadas a partir de polímeros tendem a modificar suas propriedades em relação a sua forma massiva (*bulk*), devido aos efeitos de confinamento espacial e efeitos de interfaces [5]. Em filmes finos que possuem poucos nanômetros, as forças de van der Waals podem predominar sobre a instabilidade entre a interface polímero/substrato [6,7], inclusive podendo gerar o efeito de desmolhamento (*dewetting*) no filme [8].

Na literatura, diversos trabalhos apresentam resultados que correlacionam alterações nas diferentes propriedades físico-químicas com a diminuição da espessura dos filmes [9] utilizando diferentes métodos de análise. Técnicas como refletometria de raio-x (do inglês, *X-ray reflectometry* - XRR) para ver a densidade próximas as interfaces, indentação para ver a dureza e modulo de elasticidade, microscopia de força atômica (do inglês *atomic force microscopy* - AFM, perfilometria e XRR para analisar a superfície desses filmes [12,11] .

Os métodos de produção de filmes finos podem gerar defeitos durante o processo de formação do filme. Quando o filme é formado pelo processo de *spin-*

coating [12], devido à rápida evaporação do solvente, pode ser gerado estresse, podendo evoluir para possíveis defeitos na formação do filme [9]. Alguns filmes podem permanecer com resíduos do próprio solvente e, após longos períodos de tempo, ocorrer sua evaporação, gerando regiões com buracos e/ou cavidades na superfície do filme [13].

Modificações na produção desses filmes poliméricos podem ser utilizadas para aprimorar as propriedades físico-químicas. Algumas consistem no aquecimento dos filmes [14], na alteração da interface ou irradiação de filmes com fótons, elétrons e íons [15]. Irradiação com fótons, elétrons e prótons com baixa energia tendem a deixar a superfície do filme mais homogênea, além de alterar suas propriedades [10,17]. Irradiação com íons pesados tendem a alterar mais drasticamente a superfície dos filmes devido a alta energia localmente depositada. Também são observados o comportamento do filme quando tratado por irradiação de diferentes íons, energias e fluências [18]. O comportamento da superfície frente ao tratamento térmico combinado com irradiação também podem ser analisados [16]. Em geral, a irradiação pode diminuir o tempo de vida do polímero, induzindo sua degradação devido às ligações covalentes do polímero possuir baixa resistência à irradiação e facilidade de quebra de ligação química.

De modo geral, na maioria dos trabalhos disponíveis na literatura foram estudadas as transformações físico-químicas dos polímeros. Nesse trabalho de doutorado investigou-se as modificações morfológicas na superfície de filmes, pois alterações na superfície também podem representar aspectos das modificações físico-químicas ocorrida nos filmes poliméricos. Filmes finos de poli(metacrilato de metila) (PMMA) e poli(cloreto de vinila) PVC foram utilizados por possuir grande importância na indústria e uma variedade de aplicações. As espessuras dos filmes finos variaram entre 2 a 290 nm. Foram estudadas as modificações na superfície dos filmes produzidos em relação aos efeitos da exposição às irradiações com diferentes íons, energia e fluências, bem como os efeitos a partir de tratamentos térmicos. A técnica de microscopia de força atômica foi utilizada para analisar topograficamente, tanto no modo quantitativo, quanto no qualitativo. Em alguns casos, também foi possível realizar a medida de módulo de elasticidade pelo AFM no modo *Peak Force*

Quantitative Nanomechanical Mode (PFQNM) para comparar com dados obtidos pela técnica de nanoindentação.

No primeiro e segundo capítulo desse trabalho é dada a introdução e aos objetivos do trabalho. O terceiro capítulo é destinado à revisão bibliográfica, que inclui uma discussão das características dos filmes finos poliméricos, efeitos de interface e confinamento espacial, assim como os efeitos da irradiação iônica em polímeros. No quarto capítulo estão descritos os métodos para preparo dos filmes, tratamentos térmicos e tratamentos por irradiação utilizados, assim como as técnicas de caracterização utilizadas para averiguar as modificações desses filmes. O quinto capítulo é dedicado a apresentação de resultados e análise dos mesmos.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral desse trabalho consiste em estudar de forma sistemática as modificações produzidas na superfície de filmes finos de PMMA e PVC frente à tratamentos térmicos combinados, ou não, com irradiações com íons de alta energia.

2.1. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos desse trabalho consistiam em:

- a) otimizar procedimentos para preparo de filmes finos de PMMA e PVC com diferentes espessuras com alta qualidade e recobrimento uniforme;
- b) estudar a estabilidade e alteração morfológica dos filmes irradiados com diferentes íons, energias e fluências;
- c) estudar os efeitos de diferentes tratamentos térmicos nos filmes finos quando combinados com irradiação com íons de alta energia e efeitos do tratamento térmico posteriores à irradiação (*annealing*).

Dois processos foram investigados: a aplicação da temperatura durante a irradiação e resfriamento imediato e o *annealing* isotérmico com diferentes tempos após a irradiação.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Filmes Finos Poliméricos

Polímeros são moléculas constituídas de várias unidades elementares repetidas, chamadas de meros [19]. De modo geral, denominam-se filmes finos poliméricos filmes com camadas que tenham espessura $h < 1\mu\text{m}$ e ultrafinos quando $h < 100\text{ nm}$.

Filmes finos poliméricos possuem uma enorme variedade de aplicações que envolvem desde a indústria de eletrônicos à biomedicina [3,4]. O vasto emprego de filmes poliméricos deriva da diversidade de estruturas da cadeia polimérica, dos diferentes pesos moleculares, das diferentes formas de taticidade da estrutura do polímero, além do processamento relativamente simples e baixo custo de produção. Uma característica dos filmes finos é que suas propriedades, desde a estrutura da cadeia até sua reatividade química, podem ser alteradas quando ocorre o confinamento do polímero em geometrias cujas dimensões se aproximam de dimensões moleculares [20]. Com a diminuição da espessura, o filme pode se tornar menos estável, sendo mais suscetível a interação das forças intermoleculares de van der Waals e de interações na interface [6,7,21].

Filmes poliméricos são utilizados há muitos anos na indústria de eletrônicos, inicialmente como camadas protetoras na manipulação de componentes, como isolantes elétricos e protetores contra a umidade. Posteriormente foram desenvolvidas para camadas de passivação, para processamento por fotolitografia [22], para camadas dielétricas em capacitores [23], na criação de dispositivos eletrônicos orgânicos como diodos emissores de luz (OLED), transistores de efeito de campo, memórias orgânicas não [24], microchips e circuitos eletrônicos [25], os quais aproveitam o baixo custo da produção com a boa resposta mecânica e a

versatilidade da estrutura química dos polímeros [26]. Filmes finos de polímeros possuem propriedades próximas aos tecidos biológicos [3,24], favorecendo assim sua ampla aplicação como biomaterial para recobrimento de implantes e biosensores [4,26].

A compreensão do processo de formação do filme, assim como de sua estabilidade e degradação, torna-se importante para a produção de filmes mais estáveis e com propriedades mais adequadas ao produto ao qual serão utilizados.

3.1.1. Alteração nas propriedades em camadas finas e o efeito de interface

Quando filmes finos são produzidos abaixo de uma espessura crítica, os valores de algumas propriedades podem desviar-se em relação ao material massivo (*bulk*). A proximidade de interfaces e superfícies livres altera o comportamento de muitos materiais em nanoescala [6]. Em alguns polímeros [27], parâmetros como [28], T_g [29-34], mobilidade da cadeia [35], volume livre podem ser modificados [36]. Em casos em que o polímero possui forte interação com o substrato (PMMA/Si), o valor da T_g tende a aumentar; e para casos de baixa interação (PS/Si) tendem a diminuir. Dependendo da interação do substrato com o polímero, os efeitos sobre as propriedades podem se estender a até seis vezes o raio de giração (R_g) da cadeia polimérica [32]. Efeitos de confinamento também podem alterar a conformação das moléculas na superfície, fazendo-as assumirem configurações diferentes dos valores não perturbados [37].

3.1.2. Formação e Estabilidade dos Filmes Finos

Muitas aplicações tecnológicas baseadas em filmes finos de polímeros dependem da forma com que o filme adere à superfície do substrato. Durante o processo de deposição por *spin coating*, o recobrimento do filme líquido (*wetting*) [38] é determinado pelas tensões superficiais [39] nas interfaces vapor/líquido, líquido/substrato e vapor/substrato [38,40,41].

Em geral, se um substrato possuir uma tensão superficial inferior ao do fluido, este fluido não irá formar um filme estável ao ser depositado [42]. Conseqüentemente, uma película fluida tão instável irá se retrair desse substrato, processo então conhecido como *dewetting* [7,21,41,43-46]. Este processo é o resultado de forças motrizes que tentam remover o fluido e de processos dissipativos que refletem a resistência do fluido à sua remoção [42].

Em termos mais práticos, as forças gravitacionais e a tensão superficial dominam a forma com que o líquido irá recobrir a interface [38]. Na Figura 3.1 são representadas as forças de coesão (tensão superficial) das moléculas do líquido em comparação a força gravitacional, onde a relação entre as duas determina o ângulo de molhamento (*wetting*).

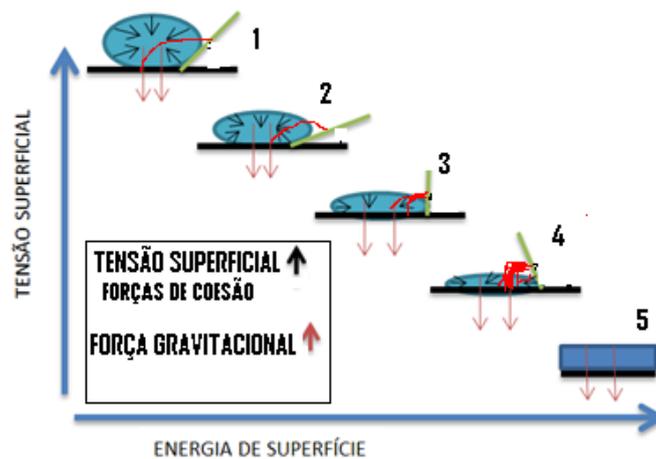


Figura 3.1. Imagem representativa de um líquido sobre uma superfície, onde as flechas indicam as forças de coesão e a interação da força gravitacional. De 1 até 4 o ângulo de molhamento (*wetting*) diminui até a formação do filme representado em 5.

Quando a espessura do filme líquido é menor que uma dada espessura crítica, as forças de van der Waals entre o substrato e o líquido, e as forças de coesão molecular entre as moléculas do líquido, predominam sobre a força gravitacional [46,47], assim determinando o molhamento do filme sobre o substrato. As forças de van der Waals podem se manifestar como forças atrativas que irão contribuir na adesão do filme líquido ou poderão contribuir para a flutuação de energia na superfície do filme (ondas capilares). Se a amplitude da onda for da ordem do tamanho da espessura do filme (espessura crítica), poderá ocorrer o

dewetting spinodal [21,47]. Na Figura 3.2 é representado um filme metaestável com ocorrência de flutuação de energia até a ruptura do filme. Também são conhecidas outras formas de *dewetting*, como a nucleação de buracos (heterogênea e térmica) e via agente desestabilizante (que age repulsivamente contra as moléculas do polímero, ocasionando a desestabilização em partes do filme) [21].

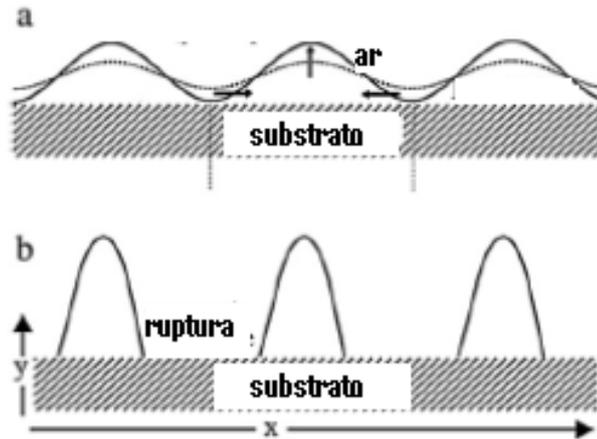


Figura 3.2. Representação da flutuação de energia em um filme durante sua fase líquida. (a) interação da flutuação de energia representada pela linha mais escura, sendo a linha mais clara o filme líquido. (b) representado o filme após sua ruptura. (Adaptado [47])

3.2. Degradação em Polímeros

A degradação em um polímero pode ocorrer de diversas formas que variam desde a cisão das cadeias, oxidação, despolimerização, copolimerização até degradação por ataque químico, radiação eletromagnética ou por aquecimento. Independente da forma que ocorre a degradação, sua etapa inicial geralmente está relacionada com o rompimento de uma ligação química covalente presente na cadeia principal ou lateral. Esse rompimento da cadeia gera espécies reativas (radicais livres) que irão dar propagação ao processo e envolve o fornecimento de energia para vencer a força de ligação química entre as moléculas. A iniciação desse processo pode ser causada por calor (degradação térmica), luz (fotodegradação), radiação de alta energia, ataques químicos ou por processos mecânicos [48-50]. Nesse trabalho estudamos a degradação por radiação de alta energia combinada com processos térmicos.

3.2.1. Tipos de Degradação em Polímeros

A cisão da cadeia polimérica é a ruptura da cadeia principal, que leva à diminuição da massa molar. São vários os processos que podem dar inicialização no processo de cisão, tais como radiação (radiólise) e calor (termólise). Se a quebra da cadeia se der na ligação covalente, ficando um elétron ligado à cada fragmento da molécula e assim formando dois radicais livres, é denominada de cisão homolítica. Se na quebra da ligação um par de elétrons fica em um dos fragmentos (tornando-o negativo e o outro fragmento positivo) temos uma cisão heterolítica. O mais comumente observado é a cisão homolítica. A cisão heterolítica geralmente está relacionada à exposição de energias muito superiores a energia de ligação, como por exemplo, na radiólise [48]. O aumento da temperatura faz com que aumente a mobilidade da cadeia, a qual por sua vez provoca a diminuição da probabilidade de recombinação de pares de radicais gerados pela cisão homolítica [49].

A oxidação é um termo utilizado nas reações químicas quando envolve duas transferências de elétrons, não necessariamente por átomos de oxigênio,—porém inicialmente foi descoberta a partir da reação de alguns materiais com o oxigênio. A oxidação é comumente observada em metais, mas em polímeros também é comum ocorrer devido à molécula de oxigênio possuir dois elétrons desemparelhados (diradical), o que o torna altamente reativo, podendo reagir com qualquer radical livre que estiver próximo [48]. Já o processo de auto-oxidação poderá ocorrer a partir de defeitos da cadeia polimérica ou contaminação por O_2 no processo de polimerização [48]. A energia de ligação entre oxigênios (O-O) é baixa e pode se decompor na temperatura ambiente. Caso essa ligação esteja na região central da cadeia principal poderá ocorrer à quebra da cadeia. Nas ligações de C=C, o hidrogênio ligado próximo à ligação dupla ficará mais fraco e se romperá, cedendo lugar a ligação O_2 .

A despolimerização (“*unzipping*”) é o processo contrário à polimerização, na qual seu produto final é o monômero que o gerou. Poucos são os materiais que permitem a regeneração do monômero, entre eles está o PMMA [50].

3.2.2. Degradação térmica dos polímeros

Os polímeros orgânicos comerciais possuem uma faixa de estabilidade térmica, que varia tipicamente entre 100 a 300°C, diferente de outros materiais como os metais que variam de 300 a 3000°C. Fatores como condutividade térmica, mobilidade das moléculas, cristalinidade e o grau de entrelaçamento das moléculas também influenciam na estabilidade térmica do polímero [48].

Em polímeros que possuem a capacidade de transporte de calor de forma mais eficiente, irá ocorrer a degradação mais espalhada pelo material, e no caso menos eficiente uma degradação superficial irá ocorrer. Assim sendo, as interações inter e intramoleculares podem afetar o início da decomposição térmica do polímero, devido à condutividade térmica que o material polimérico irá apresentar. A mobilidade das moléculas também deve ser avaliada, assim tendo que considerar a Tg do polímero e o grau de cristalinidade, o emaranhamento da cadeia e o número de ramificações. Maior envelhecimento contribui para uma maior restrição aos movimentos macromoleculares e uma menor dissipação de energia térmica, acarretando em uma maior probabilidade de quebra de ligações [48].

Em geral, altas temperaturas e aquecimentos rápidos fornecem energia suficiente para quebra de ligação de moléculas, porém temperaturas não tão altas por tempos prolongados, como meses ou anos, também podem causar a degradação no polímero, fenômeno conhecido como “*ageing*” (envelhecimento). [48]. Isso pode ocorrer através de duas situações: algumas moléculas poderão estar em estado de excitação maior do que a média e com o aumento de temperatura, um nível de energia repulsiva pode ser alcançado, ocasionando o início do processo de degradação. A segunda situação é a probabilidade que ocorra uma interação do movimento vibracional das moléculas de C-C. Se ocorrer que os efeitos vibracionais estejam em fase, a soma das energias vibracionais poderá ser maior que a energia de ligação, provocará o rompimento das ligações em algumas moléculas [48].

Tratamentos térmicos em polímeros frequentemente afetam as cadeias principais C-C ou átomos substituintes, e as cadeias laterais. A cisão da cadeia principal muitas vezes gera radical livre, podendo ocorrer aleatoriamente na cadeia

ou nas ligações mais fracas resultantes de estruturas anômalas, como nos casos Poliestireno (PS) e Polietileno (PE) [51]. Se em uma cadeia principal, sendo ela constituída por heteropolímeros, houver uma ligação com energia abaixo da ligação simples de carbono (83 Kcal/mol) este será pouco estável termicamente e poderá sofrer ataques por moléculas de baixa massa, como a água. Esse ataque poderá gerar a quebra da cadeia principal em diferentes pontos [50]. Altas temperaturas também dificultam a reticulação da cadeia após a cisão homolítica [49]. O macro radical formado pela ruptura da cadeia principal pode sofrer despolimerização, ao longo da cadeia, que varia com a estrutura do polímero e a temperatura [51]. A cisão no final da cadeia também pode ocorrer devido à fragilidade das ligações, caso observado em polímeros como o PMMA que resultam na formação de bandas duplas, na qual os radicais não são envolvidos, como acontece no PVC, ocorre uma sequência de bandas duplas. Na formação de radical livre pela cisão da cadeia principal pode ocorrer a formação de um produto volátil [51].

No caso do PMMA, dependendo a forma de polimerização, a inicialização da degradação térmica ocorre na faixa de 275 °C por radicais livres, formando dupla banda de carbono no final da cadeia principal. Outra forma é envolvendo temperaturas maiores, entre 350 e 400 °C, na qual as moléculas mais frágeis no final da cadeia são removidas, ocorrendo a posterior degradação de forma aleatória. No PVC a pirolise é observada na faixa de 225-275 °C e a rápida perda de massa e uma segunda baixa rápida de massa é vista entre 425-475 °C, correspondente à carbonização do resíduo do polímero descloridratado [51].

3.2.3. Degradação por radiação

A degradação por radiação controlada em polímeros é utilizada tanto na indústria quanto na área de pesquisa. A degradação induzida pela radiação de polímeros é utilizada na preparação de membranas com trilhas iônica que são usadas para filtração e preparo de pó de Teflon, em tintas, lubrificantes e revestimentos. Outra aplicação importante da degradação induzida por radiação está no padrão litográfico, onde raios-X e elétrons acelerados possibilitam a fabricação de circuitos integrados com dimensões nanométricas. Polímeros naturais, como a celulose e outros polissacarídeos são predominantemente polímeros de cisão de

cadeias e a irradiação resulta em diminuição substancial no peso molecular, acompanhadas da formação de produtos de oxidação e redução na cristalinidade. Os polissacarídeos degradados possuem propriedades melhoradas para aplicações na fabricação de produtos de cuidados com a saúde, ingredientes para cosméticos, modificadores de viscosidade na indústria de alimentos e indústria têxtil.

A radiação de altas energias é considerada como todo tipo de radiação eletromagnética com energia quântica ou cinética, apreciavelmente maior que as energias de dissociação de ligações químicas [48]. Em particular, a radiação em polímeros orgânicos induz à ramificação de cadeia, reticulação e degradação molecular ou cisão. A ramificação em cadeia e a reticulação aumentam o peso molecular do polímero. A reticulação forma uma rede polimérica tridimensional insolúvel, enquanto a degradação ou a cisão causam uma redução do peso molecular inicial.

Um método de mensurar o efeito da radiação nos polímeros é conhecido como rendimento químico da radiação (G), que é o número de eventos químicos induzidos a cada 100 eV [48,52], para o PMMA é entre 0.4 e 1.8 cisões para faixa de 20 keV até 2 MeV. (53) O rendimento dos efeitos de cisão (Gs) e reticulação (Gx) podem variar para cada material no processo de degradação, materiais como polipropileno podem demonstrar a reticulação como predominante na degradação por alta energia e cisão na degradação térmica [48].

3.3. Efeitos de irradiação iônica em Polímeros

3.3.1. Processo básico de interação

As Interações de feixes energéticos de íons ou elétrons com polímeros introduzem importantes modificações nesses materiais. O processo de irradiação por íons de alta energia tem sido bastante estudado, em função de seu uso em processos de litografia e tratamento por plasma na indústria de semicondutores [54-57], em técnicas de caracterização além de processos de micro e nanoestruturação de materiais em aplicações, que vão desde filtros até a produção de moldes para fabricação de nanoestruturas.

Íons acelerados possuem grande quantidade de energia, a qual por sua vez é depositada através de colisões com os átomos do polímero e excitações eletrônicas [55,58]. A energia transferida por unidade de comprimento no alvo é denominada de poder de freamento (dE/dx). A transferência ocorre por dois mecanismos principais: interação do íon com os núcleos atômicos (freamento nuclear - S_n) ou com os elétrons das orbitais do átomo (freamento eletrônico - S_e) [52,59-61]. Ambos os processos geralmente ocorrem simultaneamente, porém um deles pode ser predominante dependendo da energia do íon [62]. Na Figura 3.3, é mostrado o gráfico do dE/dx em função da energia de para um íon de H^+ interagindo com o PMMA. Observado-se na Figura a predominância do freamento eletrônico (S_e) em relação ao freamento nuclear (S_n) para energias acima de ≈ 1 KeV. Para íons mais pesados, o predomínio do S_e ocorre em energias maiores da ordem de ≈ 1 MeV/u.

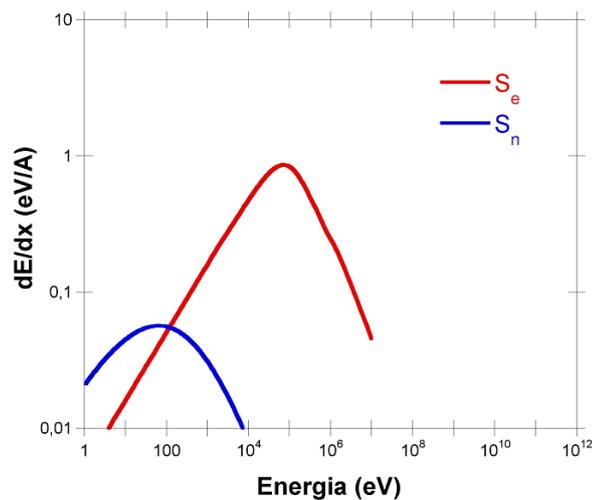


Figura 3.3. Gráfico de poder de freamento em função da energia para íons H^+ em alvo de PMMA, a partir de dados obtidos no programa SRIM [63]. A linha vermelha representa o poder de freamento eletrônico (S_e) e a linha azul o poder de freamento nuclear (S_n).

O freamento nuclear (S_n) geralmente ocorre com maior probabilidade em íons com pouca energia. Nesse processo, ocorre a transferência de *momentum*, diretamente aos átomos do alvo através de colisões balísticas com o íon acelerado [60]. Se a colisão do íon transferir energia suficiente, os átomos-alvo serão deslocados de sua posição na rede, caso contrário provocará apenas excitações vibracionais (fônons) e deposição de energia na forma de calor [60,62].

O freamento eletrônico (S_e) ocorre quando o íon transfere sua energia para os elétrons do alvo, deixando-os excitados ou ionizados. Se a desaceleração ocorrer com íons lentos altamente carregados, a transferência de energia potencial também é significativa e leva a uma série de processos Auger e a emissão consecutiva de elétrons em uma região pouco profunda, próxima à superfície [60,62], como representado na Figuras 3.4a.

Se a desaceleração ocorrer com íons pesados de altas energias (MeV-GeV), o processo irá transferir uma enorme quantidade de energia ao longo de sua trajetória, podendo alcançar dezenas de keV por nanômetro, dependendo do material constituinte do alvo e o número atômico (Z) do íon incidente. A trajetória desses íons rápidos pode ser considerada aproximadamente como uma reta devido à disparidade da massa do íon com os elétrons responsáveis pelo freamento, assim como representado na Figura 3.4b.

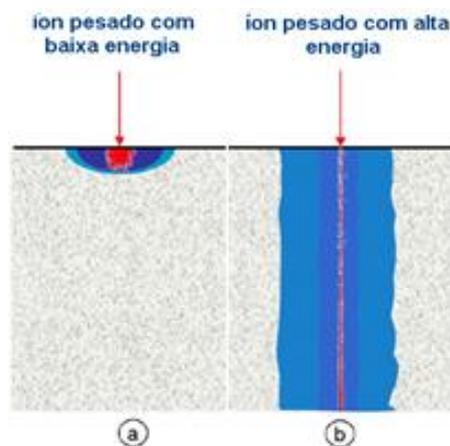


Figura 3.4. Esquema de deposição de energia pelo íon em um sólido. a) íons altamente carregado, grande energia potencial e baixa energia cinética. b) íon pesados com alta energia cinética: perda de energia dominada por excitações eletrônicas. As trajetórias do recuo são indicadas em vermelho. As excitações eletrônicas induzidas por elétrons do sólido estão em azul. Adaptado [64]

Após a ionização primária, devido a passagem do íon de alta energia, uma cascata de elétrons secundários se desenvolve e se espalha radialmente, produzindo uma região cilíndrica de densidade de ionização extremamente alta, conhecida como núcleo da trilha iônica [64]. O raio efetivo e o comprimento da trilha

dependem da energia do íon, assim como a condutividade térmica e elétrica do material alvo [65]. Para íons altamente energéticos, a seção de danos transversal da trilha iônica é menor que para íons com baixa energia, porém o seu comprimento é maior [66]. O que ocorre é que a distribuição transversal de danos depende da deposição de energia e essa é dependente da velocidade do íon [66,67].

A energia inicialmente depositada nos elétrons alvo é gradualmente transferida para os átomos da rede. Diferentes efeitos ocorrem durante a formação da trilha a partir da interação primária do íon [67]. Os danos provocados ao longo da trilha não são uniformes, apesar de serem mais concentrados no núcleo da trilha. Elétrons secundários podem produzir múltiplas ionizações em um pequeno volume, assim como decaimento Auger, formando vacâncias internas. Essa região é conhecida como penumbra (Figura 3.5) [60,66,67].

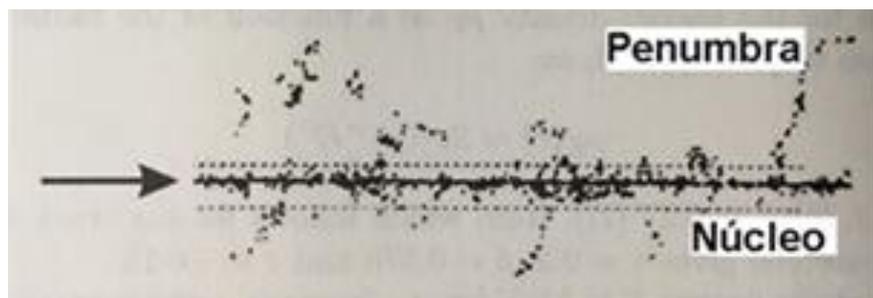


Figura. 3.5. Representação de um esquema típico da formação de trilhas por íon pesados e altamente energético (adaptado [60]).

Na Figura 3.5 é notado uma maior concentração de distribuição de danos provocados no núcleo de trilha e uma quantidade inferior de danos em volta dessa trilha, que representam a penumbra. Cerca da metade da energia depositada pela passagem do íon de alta energia se concentra no núcleo da trilha (cerca de 1 nm em torno do caminho do projétil) [68].

Mesmo para íons altamente energéticos, no qual predomina o freamento eletrônico, após alguns *steps*, a energia transferida acaba por se transformar em movimento atômico e energia térmica. Em materiais isolantes, como polímeros, esse processo de conversão da energia eletrônica em energia cinética de movimento atômico é muito eficiente e leva a formação das trilha iônica [60,62,64,69].

A dissipação de energia nos subsistemas de elétrons e átomos ocorre em escalas de tempo bastante diferentes, como demonstrado na Figura 3.6 [68]. A Figura 3.6 mostra uma representação esquemática da dependência temporal da evolução da trilha iônica. A parte superior mostra a etapa mais rápida da transferência e relaxação de energia eletrônica. Os tempos de excitação são de 10^{-19} a 10^{-17} s para processos internos e atingem 10^{-16} s para excitações coletivas eletrônicas (produção de plasmons). Após a transferência inicial de energia por íons altamente energéticos, os elétrons escapam e o centro da trilha fica altamente ionizado. Para tempos de 10^{-17} a 10^{-13} s, o modelo eletrônico de trilhas térmicas assume que a excitação eletrônica leva à formação de um plasma quente e por meio do acoplamento elétron-fônon (equivalente a colisões elétron-átomo), há uma transferência de energia para a rede atômica dando origem a um forte aquecimento local e transiente do material, chamado de *thermal spike* [60,66-68]. No tempo de 10^{-13} a 10^{-12} s o movimento atômico na matéria sólida pode ser convertido em um movimento estocástico. A partir disso podem ocorrer processos lentos de relaxamento atômico, como recristalização [68].

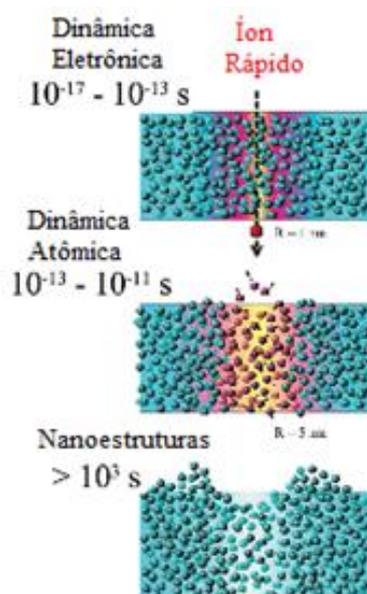


Figura. 3.6. Esquema ilustrando a evolução temporal da energia depositada pelos íons no regime com predominância do freamento eletrônico. A onde a linha tracejada no alto da imagem representa o sentido da trajetória do íon. Adaptado [68].

3.3.2. Modificação de polímeros por irradiação iônica

Os efeitos da irradiação em polímeros devem-se geralmente aos efeitos de cisão ou *reticulação* da cadeia polimérica [49,52], formação de ligações duplas de C=C (conjugadas ou não) e produtos voláteis de baixa massa molar. Se a cisão for o processo predominante irá ocorrer a degradação do polímero, gerando produtos de baixa massa molar [49,70]. Na predominância da reticulação poderá haver um aumento no grau de cristalinidade do filme. A irradiação tende a ocasionar a liberação de átomos de H e grupos pendentes na forma de pequenos fragmentos moleculares. A criação de radicais pode ocorrer devido à cisão da cadeia ou à liberação de átomos como o hidrogênio. Ligações duplas e triplas podem surgir da união ou estabilização de radicais formados pela cisão dessas cadeias [71].

A cisão da cadeia polimérica pela passagem do íon pode modificar o seu peso molecular, sua densidade, assim como sua viscosidade, dureza e temperatura de transição vítrea [49,70,71]. Nos casos que ocorrem a cisão da cadeia polimérica, pode ocorrer um aumento no grau de cristalinidade do polímero em doses baixas. Como consequência das alterações na estrutura química dos polímeros irradiados, uma série de mudanças em suas propriedades físicas são observadas. Propriedades mecânicas (dureza e módulo de elasticidade), ópticas (índice de refração, elétricas (aumento de condutividade), entre outras.

Na superfície do polímero pode ocorrer a modificação de sua rugosidade e alterações no índice de refração. Durante a penetração do íon no polímero, pode ocorrer a ejeção de material que é denominado *sputtering* [60]. Existem dois mecanismos de *sputtering*: o *sputtering* químico, onde o bombardeamento provoca uma reação química que resulta em um produto fracamente ligado a superfície e facilmente desadsorvido; o *sputtering* físico envolve alta energia do íon que injeta átomos da superfície dependendo do ângulo de incidência.

Na irradiação dos polímeros, alguns aspectos básicos devem ser observados, tais como a dose, a energia cinética dos íons, a massa dos íons, o material

constituente do alvo, a temperatura e a presença ou não de oxigênio [72]. A dose influencia o teor de radicais livres formados e o processo de quebra/formação de ligações químicas (48). A temperatura influencia a mobilidade dos radicais livres, reduzindo ou favorecendo as recombinações [48].

3.3.3. Modificação no PMMA e PVC com Íons de Alta Energia

O comportamento do PVC frente ao processo de irradiação tem sido investigado durante muitos anos, principalmente com raio-X, raios gamas e elétrons [73,74]. O efeito predominante nesses processos é o mecanismo de desidrocloração, que consiste na fratura da ligação C-Cl formando ligações duplas C=C. A perda de H também ocorre e assim o material resultante geralmente é o ácido clorídrico (HCl) [73,74]. Efeitos de reticulação também são observados em filmes de PVC irradiados com raios gama. O PVC irradiado com raios gama tende a alterar seu comportamento mecânico, aumentando a dureza conforme o aumento da dose. Isso se deve ao aumento de reticulação entre as moléculas do polímero [75]. Para irradiação com elétrons, o aumento de temperatura de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T_g \sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) tende a aumentar a cisão de HCl. Nas baixas temperaturas os radicais formados pela cisão dos átomos de H e Cl não reagem até temperaturas próximas a ambiente [76]. Para raios gamas, temperaturas abaixo da T_g e acréscimo de umidade também auxiliam na formação de HCl. As baixas temperaturas provavelmente inibem a propagação do radical formado na irradiação. Assim temos somente a formação do radical inicial e não de secundários. Temperaturas mais altas tendem a fornecer mais energia para a propagação dos radicais, além de uma possível degradação térmica [77].

Irradiação de PVC com partículas He^+ com energia 1 MeV e fluência de 1×10^{15} íons/cm² induzem a desoclorinação e a formação de ligações duplas de carbono [78]. Irradiações com íons de H^+ e energias ~ 3 MeV foram estudadas e monitorados os elementos C, H e Cl durante a irradiação, com diferentes fluências. A perda de massa foi evidenciada, devido a diminuição de espessura da amostra. Observou-se que o Cl diminui drasticamente com o aumento da fluência, chegando a 30% do valor inicial para irradiações com fluências de 3 a 6×10^{15} íons/cm². Para o

hidrogênio houve redução, porém os valores não foram abaixo dos 65%. O estudo indica a formação de HCl voláteis, e com a fratura nas ligações C-Cl e C-H e a formação de ligações duplas C=C na superfície do polímero [79]. A irradiação com partículas alfas e energias de 4 a 5 MeV e fluências de 10^{14} a 10^{16} sugerem o aumento da carbonização dos filmes [80]. Compósitos com PVC irradiados com 120 MeV e fluência de 10^{11} até 10^{13} íons/cm² indicam aumento de condutividade no compósito devido a carbonização do polímero [81].

Estudos dos efeitos de irradiação em filmes de PMMA foram bastante investigados durante décadas. Irradiação com íons de baixa energia em filmes de PMMA são realizados a partir de poucos eV até centenas de eV. O resultado da irradiação é a formação de uma estrutura de maior condutividade elétrica na superfície do filme devido a formação de uma camada grafitada [54,64,82]. Esses resultados são apontados pela liberação de gás gerada pela saída dos átomos dos grupos laterais, além de formação de grupos O-H, cisão da cadeia principal que leva a formação de grupos CH₃ e ligações C=C [82,83], fragmentos voláteis de H₂, CH₃, CH₄CO e CO₂ também são formados [70]. Para irradiação com temperatura de -196 °C, após a cisão das cadeias, o aumento de temperatura aumenta a mobilidade da cadeia dificultando a recombinação das moléculas clivadas [49]. A investigação dos espectros de infravermelho por transformada de Fourier (do inglês, *Fourier-transform infrared spectroscopy*- FTIR) de filmes de PMMA irradiadas com íons He (500 keV) indicaram uma reticulação do material e uma diminuição lenta das bandas atribuídas ao éster carboxílico. Com o aumento de energia do íon, filmes de PMMA irradiados com íons de Au de 4.5 MeV/u com fluências de 10^{10} íons/cm² apresentam alterações nos picos de IR. Com o aumento da fluência, as modificações são mais perceptíveis em todas as bandas e o surgimento de uma ligação dupla de carbono. A análise por espectroscopia de massa indicam a cisão da ligação covalente da cadeia principal do polímero, assim como da cadeia lateral [70]. Estudos utilizando Ne⁺⁶ com 145 MeV de energia e fluências de 10^{10} até 10^{13} íons/cm² indicaram domínios de carbono criados durante a irradiação em análise feita por UV-VIS. A análise por FTIR, com o aumento da fluência, apresentaram ligações O-H e duplo C-C. Análise por difração de raio-X (do inglês, *X-Ray diffraction*-XRD) indicaram pouca mudança nos parâmetros de rede, sugerindo que o polímero perde progressivamente sua

cristalinidade e mantendo-se principalmente amorfo [78]. Modificações químicas em PMMA comparando energias na faixa de MeV até GeV apresentaram a quebra das cadeias laterais, cadeia centrais até a formação de anéis aromáticos [84]. Estudos de efeitos químicos, comparando irradiação de H^+ com 2 MeV e Bi^{eq} com 2.2 GeV em PMMA, indicaram diminuição das ligações C=C e C-O-C. Irradiação com íon de H^+ tiveram maiores efeitos sobre as ligações C-O em relação ao Bi^{eq} sugerindo uma maior importância da ejeção de partículas pelo descompactamento de cadeias de PMMA em alta dE/dx, o que tende a manter a relação O / C mais próxima do valor original [85].

Estudos sobre as alterações químicas decorrentes da irradiação em filmes finos de PMMA e PVC foram realizados por Thomaz, R. [85,86], em nosso grupo de pesquisa. Os estudos baseiam-se na observação dos efeitos químicos proporcionados pela irradiação de íons nos polímeros. Para comparação dos efeitos de irradiação em diferentes polímeros, foram utilizados filmes de PVC e PMMA. Também foram realizadas comparações com filmes de diferentes espessuras para analisar o efeito da influência da espessura nas alterações químicas. Para os efeitos da irradiação foram utilizados íons de Bi e H^+ , com energias de 2 MeV até 2,2 GeV com diferentes fluências.

Para irradiações em PVC, Thomas, R. utilizou íons de H^+ com 2 MeV de energia e fluências que variaram de 6×10^{14} até $2,8 \times 10^{15}$ íons/cm² em filmes de diferentes espessuras de 5 até 100 nm. A Figura 3.7 apresenta o gráfico com espectros por XPS para filmes PVC irradiados com H^+ de 2 MeV. Para a maior fluência (linha rosa), há uma mudança marcante no estado de ligação C em relação ao filme sem irradiação (linha azul). Isso ocorre devido à forte desidrocloração (vista pela redução nos picos de C_2-Cl e Cl_{2p}) e a formação de duplas ligações de carbono (associadas a um aumento e deslocamento de energia no pico de C_3)[86].

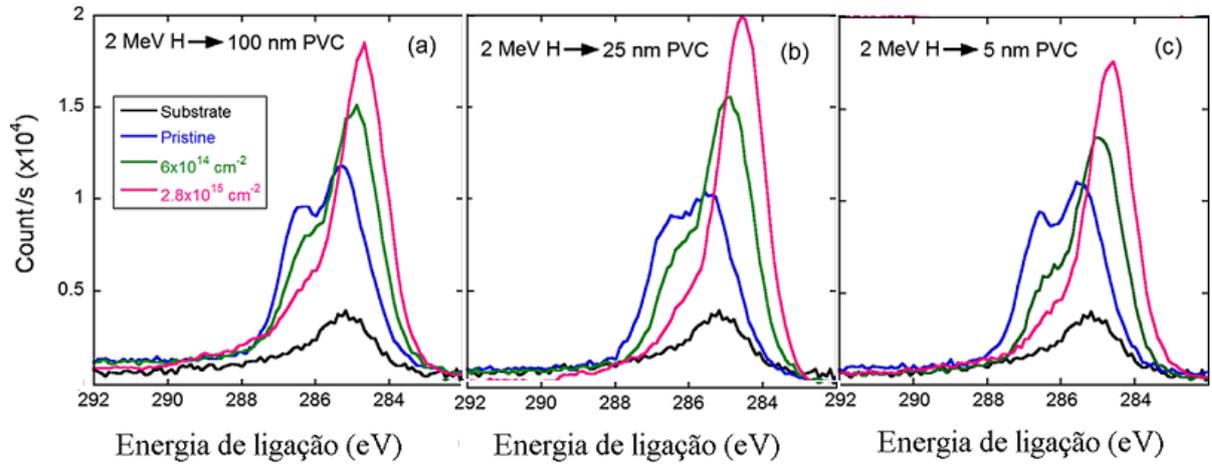


Figura. 3.7. Espectros de C1s XPS de filmes finos irradiados de PVC são mostrados espectros de filmes com espessura de (a) 100 nm, (b) 25 nm, e (c) 5 nm irradiados com H^+ de 2 MeV para diferentes fluências. As linhas pretas são os espectros de substratos de Si irradiados com H^+ de $2,5 \times 10^{15}$ íons/cm² [86].

Para filmes de PMMA foram utilizadas espessuras de 50 e 100 nm, e irradiados com íons de H^+ e Bi^{eq} e energias de MeV e GeV, respectivamente. A Figura 3.8 possui um mosaico com espectros de XPS para comparação dos efeitos das irradiações nos filmes. A diminuição de sinal das bandas de C=O (~288-289 eV) e O-CH₃ (286,8 eV) é observada com o aumento da fluência para as diferentes espessuras.

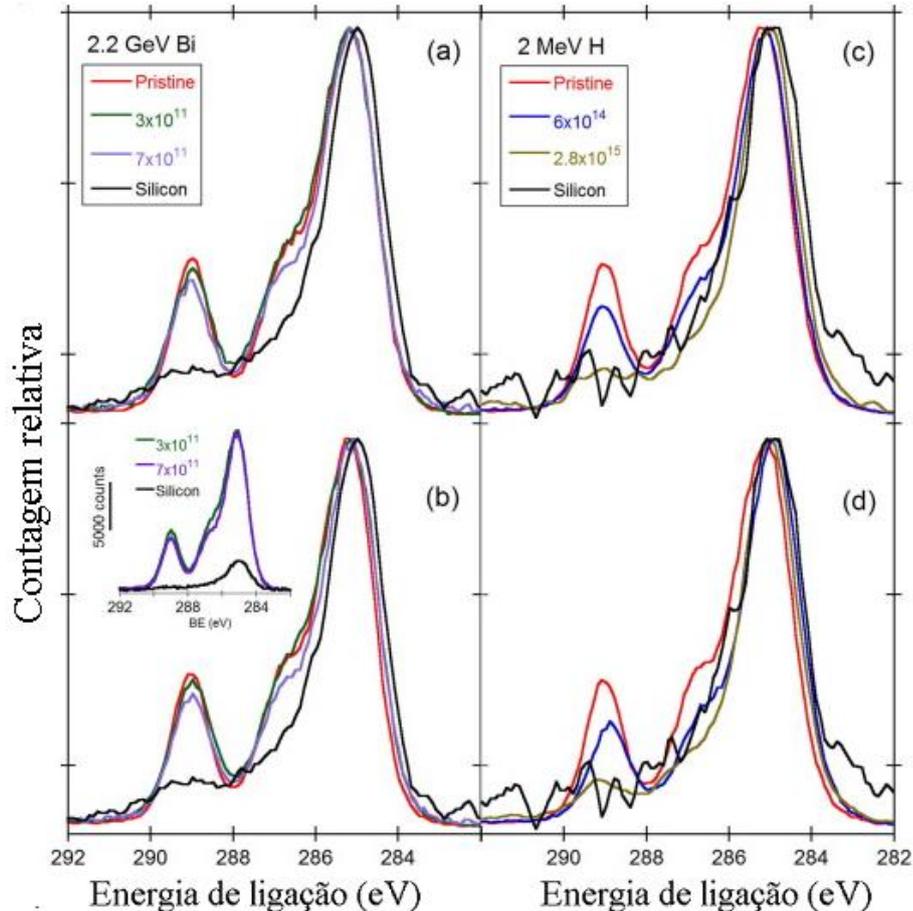


Figura. 3.8. Espectros de C1s XPS de filmes de PMMA com espessura de 50 nm (a-c) e 100 nm (b-d). O espectro de XPS para os filmes irradiados com Bi de 2,1 GeV estão em (a) e (b) e para irradiação com H⁺ de 2 MeV estão representados nas Figuras (c) e (d) [85].

A maior parte desses estudos analisam as modificações químicas dos polímeros com o aumento da energia e fluência, como visto anteriormente [54,64,73-75,77-85]. Para ambos os polímeros, as baixas energias dos íons provocam o *crosslinking* até a perda das cadeias laterais. Com o aumento de energia ocorre a quebra da cadeia principal, diminuindo a massa molecular do polímero e formando uma camada grafitada. Essas mudanças químicas trazem alterações que modificam a superfície dos filmes [85]. A morfologia da superfície dos filmes pode apresentar diferentes modificações conforme o íon, carga, energia ou fluências utilizadas nas irradiações, devido aos danos que podem causar no polímero. Filmes de PMMA irradiados com plasmas de Ar/O₂ e Ar⁺ apresentaram formação de duas camadas, onde a película da superfície é mais dura do que a camada interior. Essas estruturas sofrem aquecimento e formação de rugosidade [55,87]. Em casos de filmes de

PMMA irradiado com íons leves e altas energias podem suavizar a rugosidade da superfície do filme devido à relaxação e efeitos de cisão na superfície do filme [16].

Alguns estudos indicam que filmes ultrafinos de metais podem apresentar comportamento semelhante ao dos filmes ultrafinos de polímeros [88]. No caso de filmes de Pt com espessura entre 3 e 5 nm, depositados sobre SiO₂ e irradiados com Kr⁺ e 800 KeV com fluências de 5×10^{14} até 2×10^{16} íons/cm², a alta fluência provocou *dewetting* nos filmes. A penetração do íon gera uma trilha iônica, o qual possui um gradiente de temperatura radial em torno da trilha iônica e que gera um gradiente na tensão superficial. A combinação do gradiente de pressão e do gradiente de tensão superficial na zona fundida leva a massa à superfície distanciando-se do centro de fusão e resulta em crateras ou mesmo em buracos. Esses buracos possuem uma estabilidade termodinâmica e fornecem o núcleo para a nucleação do *dewetting*. Com o aumento da fluência e a elevação da taxa de *sputtering* o filme diminui sua espessura, sobrando pouco material para que se formasse rugosidade [88].

Íons pesados e altamente energéticos tendem a modificar a estrutura do filme devido ao surgimento de crateras com a passagem do íon. O diâmetro da cratera pode ser alterado dependendo do íon, da carga, do ângulo de incidência e da espessura do filme [69,89]. Altas fluências, com íons pesados, tendem a aumentar os valores de rugosidade. Com o aumento da fluência, a cratera individual dos íons deixa de ser percebida individualmente tendendo a se misturar com o efeito causado pelos outros íons até o ponto que os efeitos do *sputtering* provocam a diminuição de material na superfície do filme, tornando a rugosidade superficial similar aos valores iniciais [90].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão abordados os métodos de preparação, tratamento térmico e irradiação dos filmes, assim como os procedimentos de caracterização utilizados.

4.1. Produção dos filmes finos

Filmes de PMMA e PVC foram produzidos pela técnica de *spin coating* [12], na qual o polímero em solução é depositado sobre pedaços de lâminas de silício (Si), e após ocorre centrifugação para eliminação do excesso do material. O substrato utilizado nesse trabalho possui uma pequena camada de óxido nativo (SiO_x) com espessura menor que 2 nm

O poli(metacrilato de metila) (PMMA) utilizado foi do fabricante da Polymer Laboratórios com o peso molecular ponderal médio (M_w) de 132000u e polidispersão (M_w/M_n) de 1.03. O poli(cloreto de vinila) (PVC). Seu M_w é de 80000 e M_n 47000 do fabricante Sigma-Aldrich, tendo a polidispersão de 1.70.

As estruturas moleculares para os meros de PMMA e PVC estão representadas na Figura 4.1.

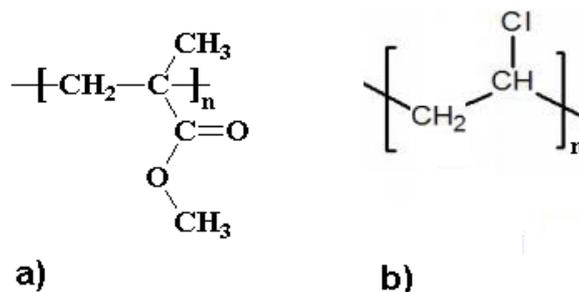


Figura 4.1. Estrutura monomérica do a) Poli(metacrilato de metila) e b) Poli(cloreto de vinila).

Para o preparo das soluções foram utilizados dois diferentes solventes. O PMMA foi solubilizado em Anisol (Sigma-Aldrich). Para a solubilização do PVC foi utilizado o ciclohexano (Sigma-Aldrich). Cada polímero foi colocado junto ao seu respectivo solvente em um *ependorf* de 2,5 mL em temperatura ambiente e centrifugados por rotação e tempos pré-estabelecidos.

Após o preparo da solução dos polímeros, foi realizado o processo de deposição por *spin coating*, esquematizado na Figura 4.2. Inicialmente é feita uma lavagem do substrato com álcool isopropílico para remover eventuais partículas de poeira. Após, a superfície do substrato é recoberta com solução do polímero para posteriormente a centrifugação. A alta rotação do substrato elimina o excesso de solução por força centrífuga, devido à evaporação do solvente, a viscosidade do líquido aumenta até que um filme estável é finalmente formado. A variação da espessura do filme pode ser feita pela variação de concentração da solução polimérica, pelo tipo de solvente, ou pela variação da velocidade da centrifugação. Nesse trabalho foi utilizada a variação de concentração do polímero para deposição de filmes de diferentes espessuras.

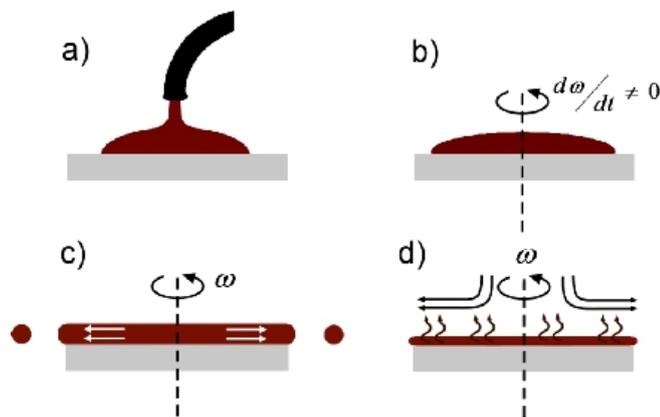


Figura 4.2. Esquema ilustrando o processo de deposição por *spin coating*. a) deposição da solução b) sistema é posto a girar em alta rotação. c) excesso de solução é expelido d) o solvente evapora.

Foram preparadas soluções de PMMA e PVC com concentrações de 1 g/L a 80 g/L. A solução polimérica foi depositada em substratos de Si, com medidas de aproximadamente 2 cm x 2 cm, para serem centrifugados em velocidade angular de 3000 rpm. por 45 s, resultando em filmes com espessuras entre 2 nm e 290 nm.

4.2. Tratamento Térmico dos Filmes Como depositados

Após deposição as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos em vácuo (2×10^{-6} Torr). Na Tabela 4.1, estão indicadas todas as diferentes condições empregadas de temperatura e tempo. A espessura utilizada para filmes de PMMA e PVC foi de 30 nm. O *annealing* em ambiente de vácuo foi realizado na câmara de vácuo do implantador de íons pertencente ao Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

Tabela 4.1. Condições de tratamento térmico para em vácuo para filmes de PMMA e PVC.

Temperatura °C	0,25 h	2 h	4 h	6 h	15 h	72 h
80	PVC	PVC	-	-	PVC	-
100	PMMA/PVC	PMMA/PVC	PMMA	PMMA	PMMA/PVC	-
130	PMMA/PVC	PMMA/PVC	-	-	PMMA/PVC	-
140	PMMA/PVC	PMMA/PVC	-	-	PMMA/PVC	-
150	PMMA/PVC	PVC	-	-	PVC	-
224	-	-	-	-	-	PMMA

4.3. Tratamentos por irradiação iônica

Filmes finos de PMMA foram irradiados em vácuo (10^{-6} Torr) e com íons, H^+ de 2 MeV, Au^{7+} de 17 MeV e Bi^{eq+} de 2.2 GeV a fim de investigar a influência da irradiação na estabilidade e morfologia dos filmes. Os filmes de PVC foram irradiados apenas com H^+ . As irradiações das amostras foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) mediante utilização do acelerador Tandetron de 3 MV, com excessão da irradiação de 2.1 GeV Bi^{eq+} realizada no acelerador UNILAC accelerator at GSI, Darmstadt, na Alemanha. Para comparação entre os possíveis efeitos causados pela irradiação em função da espessura, foram utilizados filmes que possuíam espessuras de 5 ate 250 nm.

O poder de freamento e alcance dos íons foram calculados pelo software STRIM 2013 e as demais parâmetros de irradiação são apresentados na Tabela 4.2,

A corrente utilizada para as irradiações de 2 MeV H⁺, 17 MeV de Au⁷⁺, foram de 30 nA para o próton e 10 nA para o íons de ouro e bismuto.

Tabela 4.2 Parâmetros de irradiação dos filmes e PMMA e PVC. E é a energia do íon, S_e representa o freamento eletrônico, S_n o freamento nuclear, Φ a fluência de íons; J a densidade de corrente

POLÍMERO	Ion	E(MeV)	S _e (eV/nm)	S _n (eV/nm)	Φ (Íons/cm ²)	Alcance (µm)	J (íons/cm ²)
PMMA	Bi ^{eq+}	2100	14090	14	2 x 10 ⁹ - 7x10 ¹¹	159	10
	Au ⁷⁺	17	2270	561	1x10 ⁸ - 5x10 ¹³	6,7	10
	H ⁺	2	19	0.01	1x10 ¹² - 2.8x10 ¹⁵	63,6	30
PVC	H ⁺	2	19	0.01	1x10 ¹² - 2.8x10 ¹⁵	69,7	30
	Au ⁷⁺	17	1910	534	2x10 ¹¹ - 3x10 ¹²	7	10

4.3.1. Irradiação com temperatura variável

Os filmes de PMMA foram irradiados também em temperaturas distintas, entre -196 °C até 224 °C no Tendetron de 3 MV. Após a irradiação os filmes foram imediatamente resfriados com água em temperatura ambiente. A Tabela 4.3 informa os dados da irradiação e temperatura utilizados.

Tabela 4.3 Condições de irradiação em diferentes temperaturas com íons de Au⁷⁺ de 17 MeV e H⁺ de 2 MeV.

T (°c)	h(nm)	Fluência (íons/cm ²)									
		1x10 ⁸	1x10 ⁹	1x10 ¹⁰	5x10 ¹⁰	1x10 ¹¹	2x10 ¹¹	3x10 ¹¹	5x10 ¹¹	1x10 ¹²	5x10 ¹²
-196	30	X	X	-	X	X	X	X	-	X	X
100	30	-	-	X	X	-	-	-	-	-	-
	210	-	-	X	X	X	X	X	X	-	-
130	30	X		X	X	X	X	X	X	-	-
150	30	X	X	-	-	X	X	X	X	-	-

4.3.2. Irradiação com controle de temperatura e tempo de aquecimento

Também foi realizado um estudo dos efeitos de tratamento térmico após a irradiação na evolução da morfologia superficial e integridade dos filmes. Nesses experimentos filmes de PMMA com espessuras de 30 nm foram irradiados com íons de Au^{7+} de 17 MeV ou com H^+ de 2 MeV com uma fluência fixa e mantidos sob tratamento térmico em vácuo durante períodos entre 15 min e 70 h. Na Tabela 4.4 estão resumidas as condições de temperatura e tempo empregados para irradiação com feixe de Au^{7+} de 17 MeV e na Tabela 4.5 para íons de H^+ . Para a irradiação com Au^{7+} de 17 MeV foram utilizadas as fluências de 1×10^{11} e 3×10^{11} íons/cm². No caso da irradiação com 2 MeV de H^+ utilizou-se uma fluência fixa de 1×10^{14} íons/cm². Nesse regime de fluência as modificações químicas introduzidas pelos íons são relativamente baixas.

Tabela 4.4 Condições de tempo e temperatura para irradiações de 17 MeV de Au^{7+} .

T (°C)	h (nm)	tempo (h)							
		0,25	2	4	6	12	15	24	72
100	30	x	x	X	X	X	X	X	-
130	30	X	x	X	X	X	X	X	-
211	-	-	-	-	-	-	-	-	X
224	-	-	-	-	-	-	-	-	X

Tabela 4.5 Condições de tempo e temperatura para irradiações de íons de H^+ de 2 MeV.

T (°C)	Tempo (h)			
	0,25	2	6	15
100	x	x	x	x
130	x	x	x	x
140	-	x	x	x
150	x	x	x	x

4.4. Caracterização por microscopia de força atômica (AFM)

A análise morfológica dos filmes (rugosidade e porosidade) foram realizadas imagens através da microscopia de força atômica [91], em equipamento ICON BRUKER. Foram realizados dois tipos de mediadas: a) microscopia convencional e B) caracterização nanomecânica.

Para aquisição de imagens AFM em modo *tapping*, com dimensões laterais entre 1x1 μm , utilizando-se taxa de varredura de 1Hz e matrizes de aquisição de 256x256 ou 512x512 pixels. Para análise qualitativa foram feitas algumas imagens de 3x3 μm e 10x10 μm .

Para a medida de rugosidade pelo AFM, e aferir a qualidade das pontas da sonda do microscópio foram realizadas medições da rugosidade em uma amostra padrão. A amostra referência é constituída de um filme duro e rugoso de silício. Os parâmetros para medição do R_{RMS} da amostra padrão foram os mesmos descritos anteriormente para análise de rugosidade dos filmes. A análise da qualidade da ponta da sonda foi realizada com a obtenção de imagens de uma amostra padrão, que possui rugosidade RMS de 10 nm, sendo feitas imagens laterais de 1x1 μm . A média do R_{RMS} realizadas por 20 pontas foi de 14.07 nm, A diferença entre o valor máximo encontrado em um filme em relação e o valor mínimo em relação ao valor médio foi de aproximadamente 10%.

A espessura dos filmes também foi aferida AFM através do método de risco. Riscou-se a superfície do filme até atingir o substrato, e logo depois foi obtida uma imagem do sulco. A espessura foi determinada pela média de altura obtida em vários pontos da imagem. Um exemplo de medida pode ser visto na fig.4.3. Para medidas de espessura, foram feitas imagens de 80 μm x 80 μm .

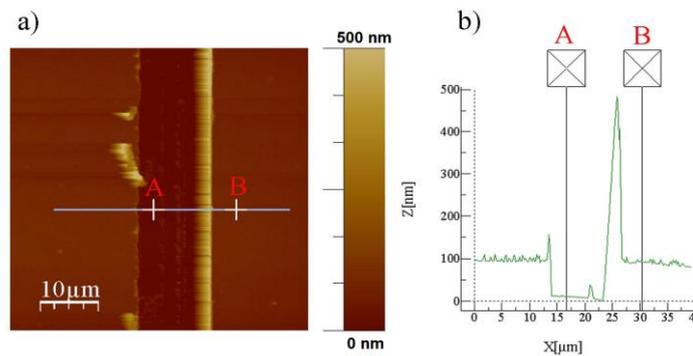


Figura 4.3. (a) Imagem obtida por AFM de um filme após ser riscado por bisturi. Os pontos A e B da linha transversal indicam os pontos de referência para a medida de espessura. (b) Seção transversal mostrando perfil de profundidade ao longo da linha AB.

A caracterização nanomecânica, para obtenção de módulo de elasticidade, foi realizada no modo *Peak Force Tapping* - PFTQNM [92-94]. Foram utilizadas sondas Bruker RTESPA 150 com constante nominal de mola k 6N/m sendo trocada a cada 2 imagens. As imagens possuem $1 \times 1 \mu\text{m}$, e 0,3 Hz em diferentes pontos do filme, *setpoint engage* 0.02 v para sonda não deformar a amostra. A calibração da sonda é feita pelo método relativo. O método relativo de calibração usa uma amostra de módulo conhecido para obter a razão entre a constante da mola e a raiz quadrada do raio da extremidade da ponta. Nesse modo é necessária uma boa precisão ao calibrar a sensibilidade de deflexão da ponta. A sensibilidade de deflexão é medida em uma amostra limpa e dura de Safira (por ser dura e rígida ela não possui absorção da energia e toda a energia é voltada para sonda), que pode ser usada para amostras com módulo menor que 10 GPa). Posteriormente é realizado *thermal tuning* para obter a constante real da sonda (com a sonda afastada da superfície da amostra é feita a análise das diferentes frequências até encontrar a frequência de ressonância da sonda 5 khz - 2000 khz, posteriormente é realizado um ajuste na região do maior pico de ressonância para obtenção do valor de K. Após e feita uma imagem da amostra de referência (PS – por ter módulo conhecido e semelhante as amostras analisadas) usando *Peak Force Tapping* PFTQNM e é ajustado o parâmetro *Tip Radius* para fazer com que o módulo medido seja igual ao valor conhecido da amostra de referência. Posteriormente é feito uma imagem da amostra desconhecida ajustando o valor nominal da força de pico (*set point*) para corresponder à profundidade de deformação medida para a geração de imagens da

amostra de referência. Usando esse procedimento estava dando resultados de módulo elasticidade com valores muito diferentes entre si. Foi realizado uma diminuição de 2 khz para 1 khz e de 150 nm para 60 nm do *peak force* amplitude como forma de aumentar a resposta dos resultados obtidos da curva de força.

As análises das medidas de rugosidade foram realizadas no programa NanoScopeAnalysis, o mesmo programa utilizado pelo controlador do AFM. O tratamento das imagens segue a seguinte ordem: a) escolha da imagem de topografia, b) planificação da imagem com valores pré-ajustados c) obtenção da rugosidade RMS calculada pelo *software*. Para obtenção das medidas de rugosidade, analisaram-se ao menos três imagens de AFM de cada amostra. Foram utilizadas as medidas de rugosidade quadrática média R_{RMS} (R_q) de cada imagem, definida como:

$$R_{RMS} = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (h_i - \bar{h}_i)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.1)$$

onde h_i é a altura de um dado pixel i na imagem e \bar{h}_i é o nível médio da altura da superfície, sendo N é o número de pixels na região de interesse.

Em um determinado intervalo de frequências espaciais, o *Power Spectral Density* (PSD) é igual à rugosidade RMS da amostra ao quadrado. A distribuição de frequência para um perfil digitalizado de comprimento L , consistindo de N pontos amostrados em intervalos de d_o é aproximada por:

$$PSD(f) = \frac{2d_o}{N} \left| \sum_{n=1}^N e^{\frac{i2\pi}{N}(n-1)(m-1)} Z(n) \right|^2 \text{ para } f = \frac{m-1}{Nd_o} \quad (4.2)$$

onde a frequência f , varia de $1/L$ a $(N/2)/L$. Praticamente falando, o algoritmo usado para obter o PSD depende de enquadrar a transformada rápida de Fourier da imagem para derivar a potência. Uma vez que o power (P) é obtido, ele pode ser usado para derivar vários valores semelhantes de PSD da seguinte maneira:

$$1 \text{ D PSD} = \frac{P}{\Delta f} \quad (4.3)$$

$$1 \text{ D isotropic PSD} = \frac{P}{2\pi f} \quad (4.4)$$

$$2 \text{ D isotropic PSD} = \frac{P}{2\pi f (\Delta f)} \quad (4.5)$$

Para análise da *Power Spectral Density* (PSD) foram utilizados filmes de PMMA com espessura de 30 nm irradiados com íons de Au⁺⁷ de 17 MeV e fluências de 1×10^9 até 5×10^{12} íons/cm², em temperatura ambiente, 100, 130 e 150°C. As análises foram feitas pelo próprio programa NanoScopeAnalysis. Dentre as diferentes formas de análise, foi escolhida a 2D isotropic - power. Foram selecionadas três imagens de AFM de 1x1 µm para cada fluência. Os valores obtidos foram exportados para o KaleidaGraph e posteriormente feito uma média dos valores obtidos nas três imagens.

4.5. Medidas de ângulo de contato

Para analisarmos a tensão superficial dos filmes após irradiações são feitas medidas de ângulo de contato [38,95,96]. O equipamento utilizado foi Goniômetro Phoenix 300 da SEO Co. Ltd do laboratório da faculdade de Química da PUCRS. Para as medidas foi utilizado água deionizada, aplicando uma gota de 0,1 mL de água sobre a superfície do filme. Imediatamente após a aplicação da gota, com o auxílio do software, é feito uma foto da gota sobre a superfície, assim como pode ser observado da Figura 4.4. O ângulo de contato é calculado pelo software do aparelho a partir da imagem realizada.

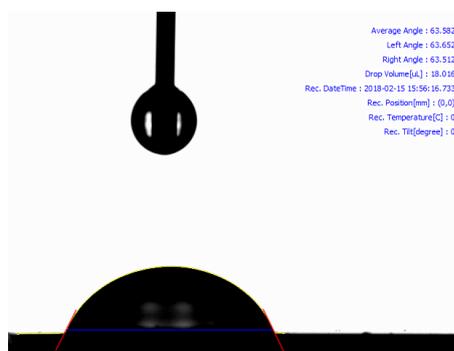


Figura 4.4. Imagem obtida de uma gota de água utilizada para medida de ângulo de contato. A linha azul apresenta linha normal a superfície. As linhas vermelhas acompanham as bordas da gota e

Server par ao cálculo de ângulo de contato quando comparado coma superfície pontos.

4.6. Nanoindentação

Instrumentos de indentação são amplamente utilizados para mensurar módulo de elasticidade e dureza em pequenos volumes de materiais. Um comum uso dessa técnica é em peças de semicondutores e camadas de proteção [97,98]. Em nossas análises utilizamos o equipamento Fischerscope H100VP HCU com ponta Berkovich, que possui razão de área/profundidade similares ao de um indentador Vickers.

Para a aquisição de dados foram utilizadas amostras de 1cm x 1cm de PMMA com espessuras aproximadas de 2,5 nm até 50 nm e PVC com espessuras de 18 nm até 130 nm. O indentador foi colocado em contato total com a superfície com uma velocidade de aproximação de 100 nm/s. Posteriormente, a ponta é indentada na superfície do material usando uma taxa de carga constante de 2,5 mN/s a uma força de pico de 50 mN. Após o contato a força é reduzida ao valor de 10% da força de pico de contato, usando uma taxa de descarga de 2,5 mN/s. A força no indentador foi mantida constante por 80 segundos enquanto o deslocamento do penetrador era monitorado. Após a indentação o software gera uma curva de profundidade de carga pelo recuo. Estes são os dados fundamentais a partir dos quais as propriedades do material são calculadas de acordo com a ISO 14577-1, incluindo o módulo de Young e a dureza.

5. RESULTADOS

5.1. Característica dos filmes como depositados e após tratamento térmico

Diferentes espessuras (h) de filmes de PMMA e PVC foram depositados para serem utilizados com a finalidade de observar o comportamento da superfície dos filmes em função de h . Na Tabela 5.1 são informados os valores de h conforme a concentração utilizada para o PMMA e PVC.

Tabela 5.1. Valores da concentração de solução de PMMA e PVC utilizadas para preparar os filmes e as respectivas espessuras (h_{PMMA} e h_{PVC}) medidas por AFM.

Concentração (g/L)	h_{PMMA} (nm)	h_{PVC} (nm)
1	2	1,3
2	5	-
2,5	-	4,8
5	10	-
6	-	15
9,5	-	18
10	20	-
15	30	-
20	45	-
34	-	79
38,5	-	98
40	100	-
46	-	130
80	290	210

A relação de concentração em função da espessura é aproximadamente linear, com exceção de concentrações altas. Isso ocorre devido ao aumento da viscosidade da solução, que influencia diretamente na espessura do filme.

Na Figura 5.1, temos imagens de AFM da topografia de filmes de PMMA de 23 nm e PVC de 18 nm como depositados. As imagens apresentam as características típicas dos filmes como depositados para as demais espessuras. Os filmes apresentaram superfícies uniformes e com valores de rugosidade $R_{RMS} \sim 0,25$ nm para filmes de PMMA e $R_{RMS} \sim 0,35$ nm para filmes de PVC. Esses valores se mantiveram constantes independentes das espessuras utilizadas, demonstrando assim uma boa cobertura da película sobre o substrato.

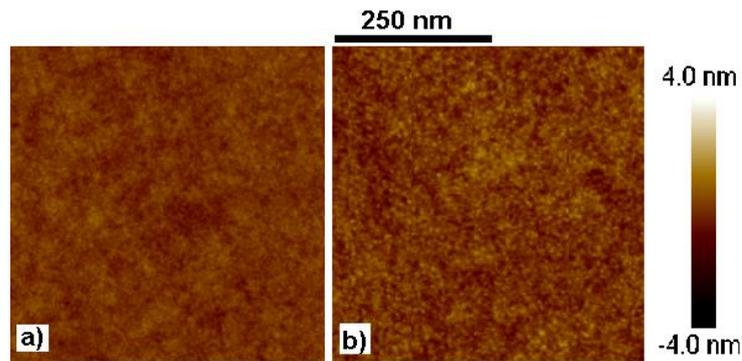


Figura 5.1. Imagens de AFM da topografia de filmes finos de a) PMMA ($h \sim 23$ nm) e b) PVC ($h \sim 18$ nm).

A evolução da rugosidade dos filmes de PMMA após tratamento térmico (temperatura entre 100 °C e 224 °C) em períodos variados foi investigada utilizando filmes com espessura de 30 nm. A Figura 5.2 apresenta um mosaico das imagens de AFM desses filmes para tempos de recozimento de 0,25 até 72 h.

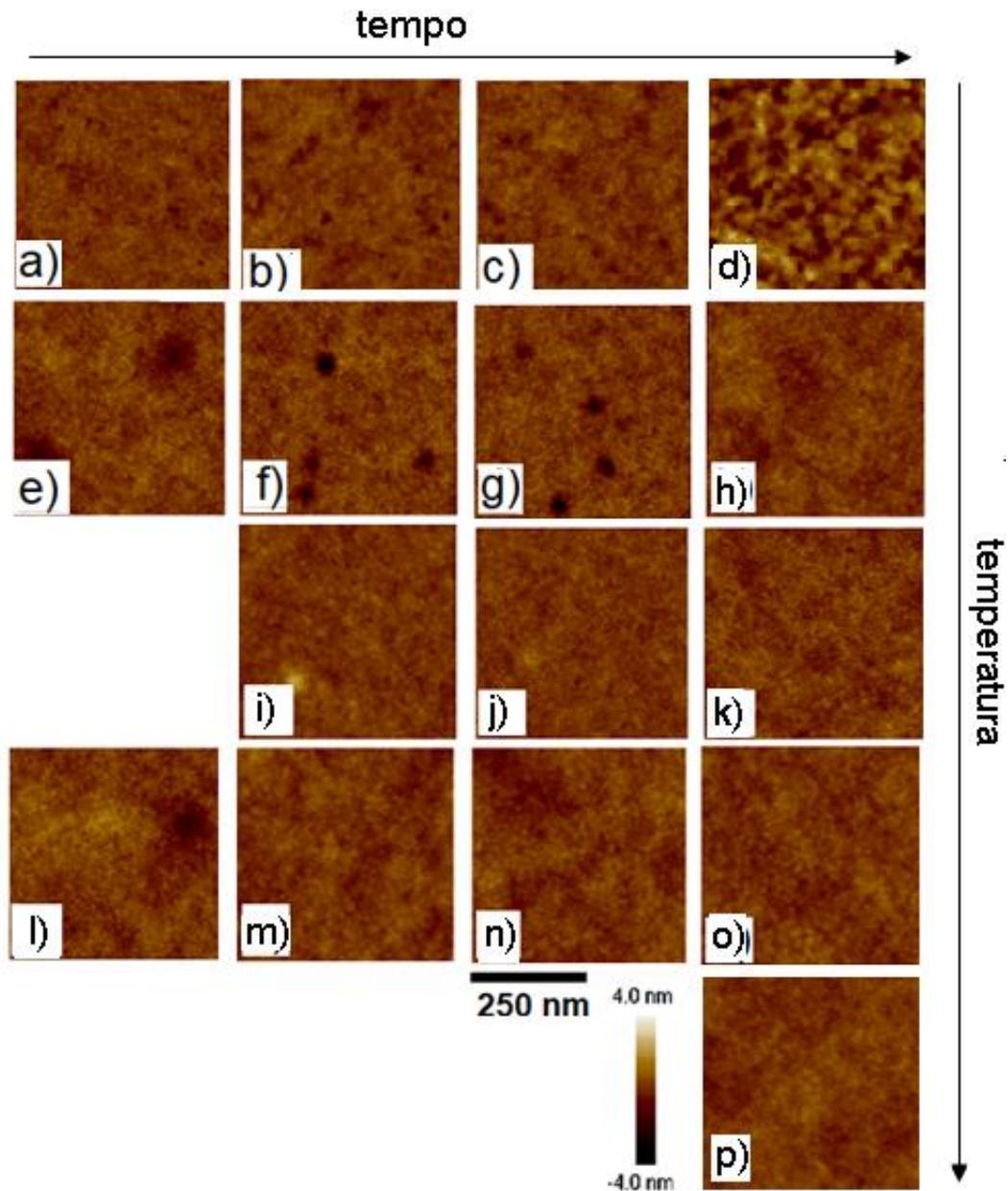


Figura 5.2. Imagens da topografia de filmes de PMMA com espessura de 30 nm após tratamentos térmicos em $T=100\text{ °C}$ por (a) 0 h; (b) 0,25 h; (c) 6 h; (d) 72 h; em $T=130\text{ °C}$ por (e) 0 h; (f) 0,25 h; (g) 2 h; (h) 15 h; em $T=140\text{ °C}$ por (i) 0,25 h; (j) 2 h; (k) 15 h; $T=150\text{ °C}$ por (l) 0 h; (m) 0,25 h; (n) 2 h; (o) 15 h e em $T=224\text{ °C}$ (p) 72 h

Observa-se nas imagens da Figura 5.2 que a topografia dos filmes de PMMA não apresentou grandes modificações em relação à topografia dos filmes como depositados, para a maioria dos casos. Porém dois casos atípicos foram observados. Para filmes que sofreram recozimento em temperatura de 100 °C e 72 h foi observado aumento na rugosidade e para temperatura de 130 °C pequenos buracos em algumas regiões da superfície apareceram (Figura 5.2f-g).

Para analisar a rugosidade dos filmes de PMMA em função do tempo *annealing* para diferentes temperaturas é apresentado o gráfico na Figura 5.3.

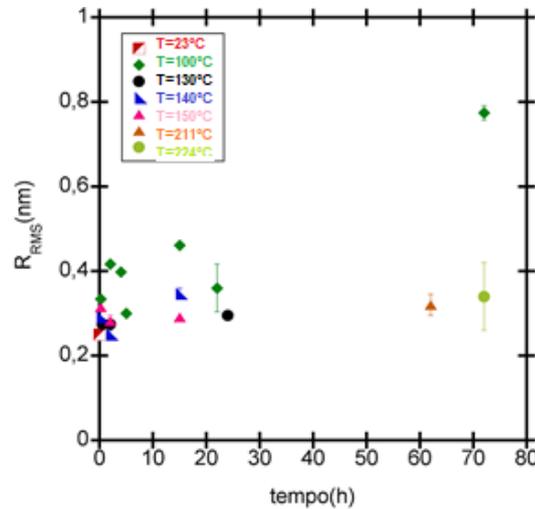


Figura 5.3. Gráfico da rugosidade em função do tempo de tratamento térmico para diferentes temperaturas nos filmes de PMMA de $h = 30$ nm.

A análise quantitativa da rugosidade RMS dos filmes de PMMA indica que houve pouca variação em relação ao valor inicial, na maioria dos casos, com exceção da temperatura de 100 °C. Para a temperatura de 100 °C, os valores de rugosidade desviaram-se dos demais casos, sendo que para 72 h de *annealing* o valor chegou a ser 2,5 vezes maior que o valor inicial.

No geral, com exceção do tratamento em 100 °C, os filmes tiveram apenas pequenas alterações na rugosidade RMS. O aumento da temperatura e longos tempos de *annealing* podem ter contribuído energeticamente para uma relaxação nas moléculas da superfície dos filmes e assim diminuindo sua rugosidade [99].

Os efeitos de tratamento térmico (80 °C) para os filmes de PVC também foram investigados, utilizando filmes de 15 nm e tempo de recozimento de até 80 h. Um mosaico com imagens de topografia é apresentado na Figura 5.4. Na Figura 5.5 consta o gráfico da rugosidade (R_{RMS}) em função do tempo de tratamento térmico.

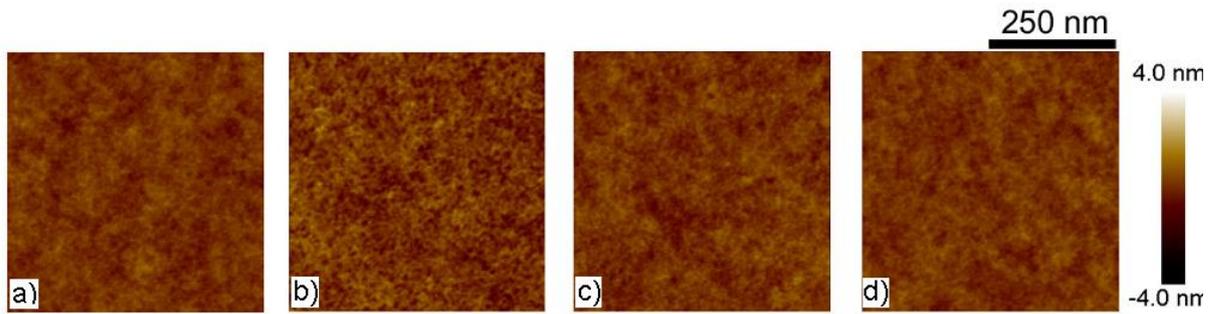


Figura 5.4. Imagens da topografia de filmes de PVC com espessura de 15 nm após tratamentos térmicos em $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por (a) tempo de irradiação; (b) 0,25 h; (c) 2 h; (d) 15 h.

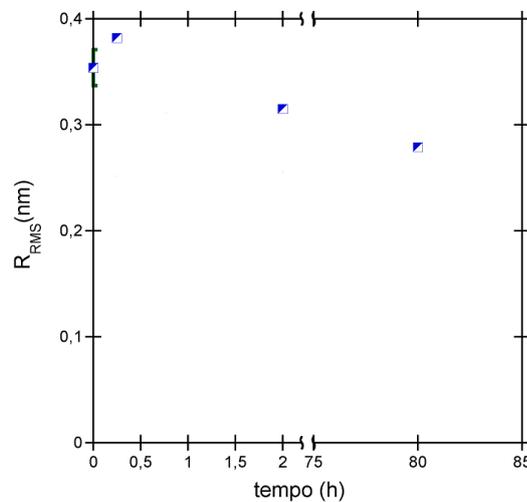


Figura 5.5. Gráfico da rugosidade de filmes de PVC em função do tempo de tratamento térmico para $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nas imagens da topografia do PVC (Figura 5.4) não se observam grandes modificações. A Figura 5.4a apresenta uma topografia aparentemente um pouco mais crespa com relação as demais, o que pode ser confirmado pelo gráfico de rugosidade. No gráfico da Figura 5.5 podemos perceber um suave aumento da rugosidade RMS para o tempo de 0,25 h e posteriormente uma redução em seus valores para os demais períodos de tempo.

Filmes finos depositados por processo de *spin coating* tendem a possuir um estresse residual devido a rápida evaporação do solvente. As moléculas do polímero tendem a ficar em um estado entropicamente desfavorável, como se houvesse um congelamento repentino com a rápida evaporação do solvente. A evaporação rápida do solvente também pode provoca regiões com variação de densidade no filme

podendo gerar buracos [13]. Um caso anômalo, onde os filmes tiveram aumento na rugosidade, aconteceu com os filmes de PMMA que sofreram aquecimento em temperaturas de 100 °C. O aumento de rugosidade nos filmes aquecidos com T=100 °C pode ter sido provocado pela adição de energia térmica na cadeia polimérica, facilitando a liberação do solvente do filme.

Na superfície, a ausência de átomos vizinhos, em relação aos átomos que estão dentro do volume, pode resultar em diferenças tais como menores densidades de massa e mudanças na dinâmica devido a barreiras de ativação reduzidas para rearranjos. Em materiais poliméricos, a região da superfície próxima pode exibir *premelting*; isto é, uma camada “líquida” pode existir em equilíbrio com o polímero vitrificado, abaixo da temperatura convencional de fusão [100]. Estas superfícies dos filmes poliméricos podem ser altamente móveis em relação ao volume do polímero [101-103]. A mobilidade perto da superfície pode ser várias ordens de grandeza maior, para materiais como o PS [104]. A mobilidade superficial aumentada persiste mesmo abaixo da T_g [100-104]. Para o tratamento de 100°C o aquecimento pode ter contribuído para um aumento de energia da região superficial que possui maior mobilidade, contribuindo para a alteração na conformação nas moléculas da superfície, acarretando em um aumento da rugosidade, porém não fornecendo energia suficiente para a relaxação.

5.2. Efeito da irradiação nos filmes de PMMA e PVC

Nesse capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com a irradiação dos três diferentes íons (Bi^{eq} de 2,2 GeV, Au⁺⁷ de 17 MeV e H⁺ de 2 MeV) nos filmes de PMMA e PVC. Parte desses resultados já foi publicada em um artigo em revista internacional [90].

5.2.1. Efeito da irradiação com feixes de H⁺ de 2 MeV

As modificações superficiais dos filmes de PMMA e PVC de diferentes espessuras foram investigadas em função da fluência de irradiação com H⁺ de 2 MeV. A Figura 5.6 apresenta imagem de AFM da topografia de filmes de PMMA com 30 nm de espessura irradiados com H⁺ para as diferentes fluências utilizadas. As

topografias dos filmes não apresentaram grandes modificações após a irradiação, em relação ao filme virgem. É possível observar um pequeno aumento de R_{RMS} na fluência de 1×10^{12} íons/cm² e uma posterior suavização para as irradiações com maiores fluências. A Figura 5.7 mostra os valores da rugosidade R_{RMS} encontradas para esses filmes.

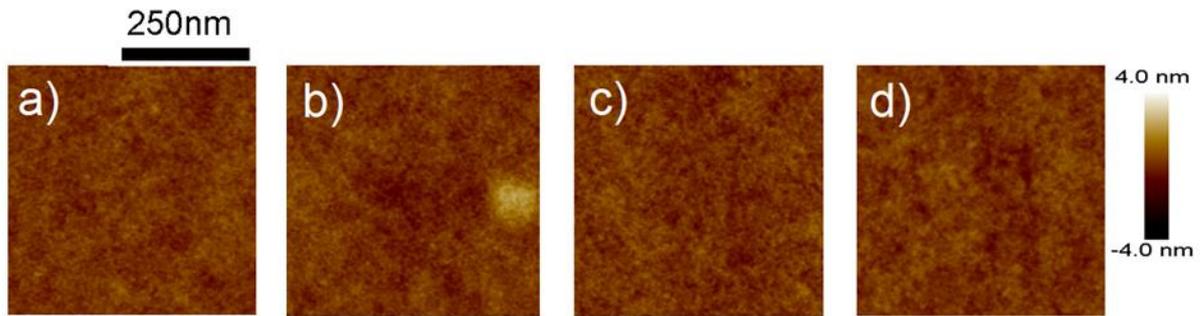


Figura 5.6. Imagens de AFM da topografia dos filmes de PMMA com $h \sim 30$ nm irradiados com H^+ de 2 MeV de com fluências de a) 1×10^{12} , b) 1×10^{13} , c) 1×10^{14} e d) 2×10^{14} íons/cm².

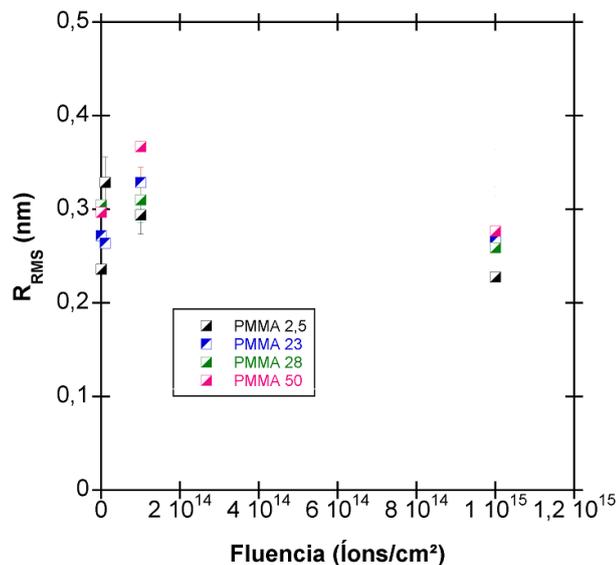


Figura 5.7. Rugosidade RMS de filmes de PMMA com espessura de 2,5/23/28 e 50 nm irradiados com H^+ e 2 MeV de energia com fluências de 1×10^{12} até 1×10^{15} íons/cm².

Na Figura 5.8 o caso do PVC é ilustrado. São apresentados os mosaicos de imagens de filmes de PVC de diferentes espessuras irradiados com H^+ com 2 MeV de energia, com fluências entre 1×10^{14} até $2,5 \times 10^{16}$ íons/cm². Da mesma forma que para o PMMA, não foram detectadas alterações significativas na morfologia da superfície.

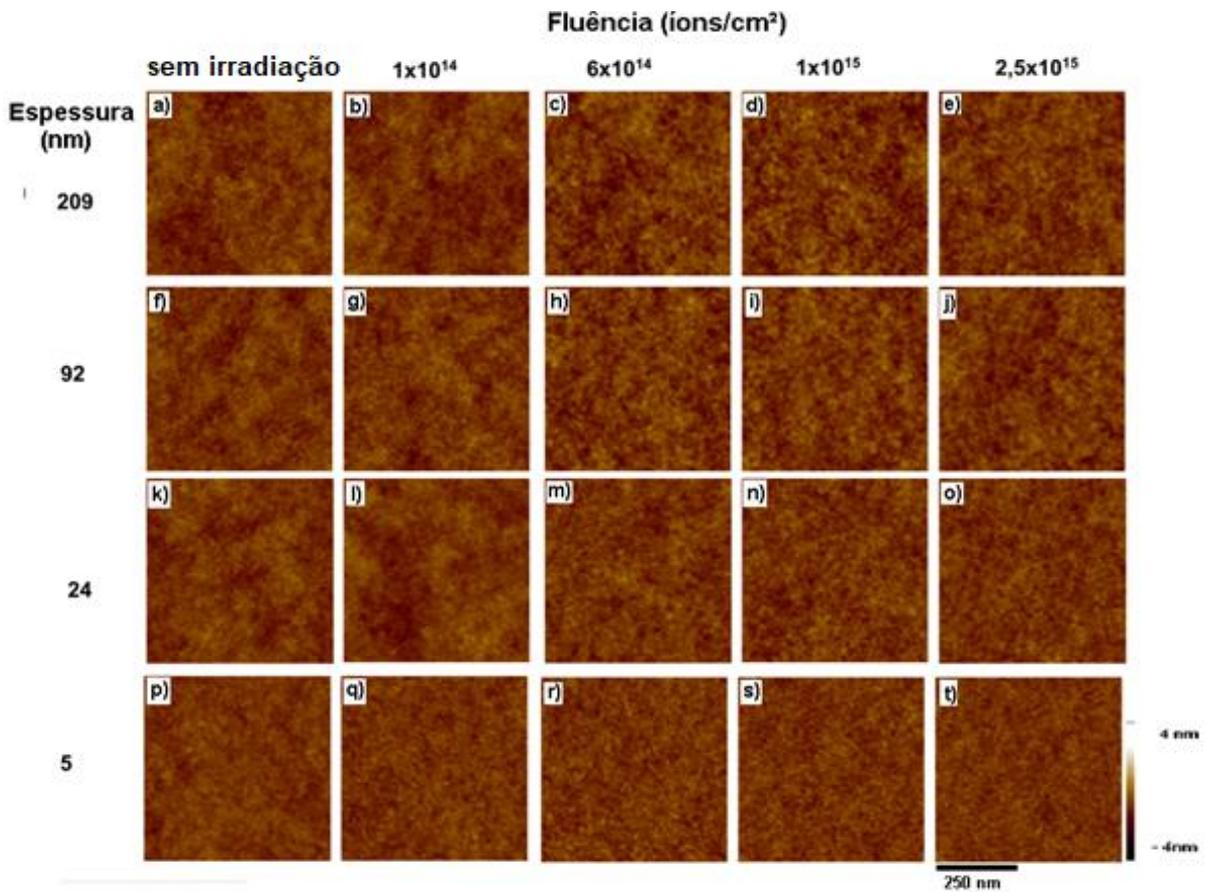


Figura 5.8. Imagens de AFM de filmes de PVC com espessuras de 5 até 209 nm irradiados com H⁺ de 2 MeV com fluências de 1×10^{14} , 6×10^{14} , 1×10^{15} e $2,5 \times 10^{15}$ íons/cm². (a) - (e) h = 209 nm; (f) – (j) h = 92 nm; (k) – (o) h = 24 nm; (p) – (t) h = 5 nm.

Na Figura 5.9 são apresentados os valores da rugosidade RMS extraídos das imagens de AFM. Nos filmes de PVC ocorreram duas situações distintas. No grupo de amostras que não sofreram *baking*, os filmes irradiados apresentaram uma suave diminuição da rugosidade, em relação ao filme como depositado. Nos filmes de PVC que passaram pelo processo de *baking* após sua deposição, é observado um suave aumento de rugosidade com o aumento da fluência até $\sim 1 \times 10^{15}$ íons/cm². Após essa fluência os filmes apresentaram uma diminuição na rugosidade até valores próximos aos iniciais. A evolução da rugosidade, contudo, não foi muito presenciada nos dois casos.

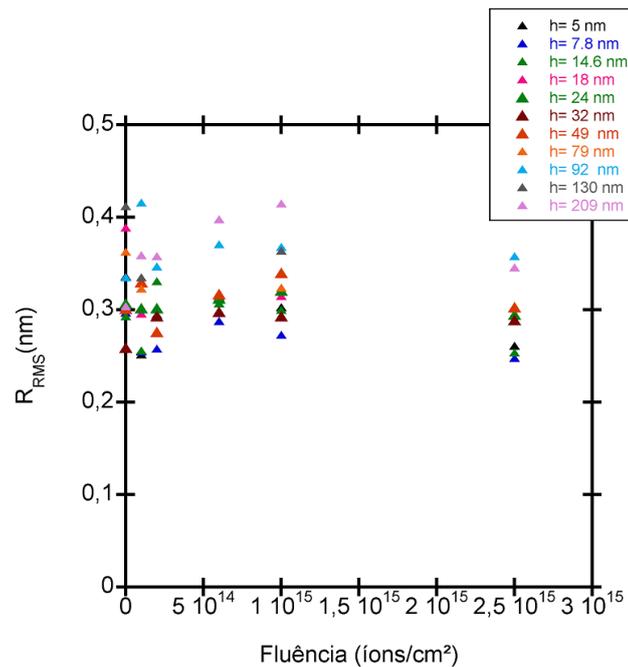


Figura 5.9. Gráfico da rugosidade RMS em função da fluência de íons de H^+ com 2 MeV para filmes de PVC com diferentes espessuras.

Foram também avaliadas alterações na espessura dos filmes de PMMA e PVC provocadas pela irradiação com prótons. O gráfico da razão entre a espessura inicial h_0 e a espessura final h em função da fluência é mostrada na Figura 5.10. No gráfico podemos observar uma diminuição da espessura dos filmes de PMMA e PVC com o aumento da fluência. A maior variação de espessura ocorreu para os filmes de PMMA, um polímero que apresenta um forte efeito de compactação quando irradiados com íons de alta energia [105].

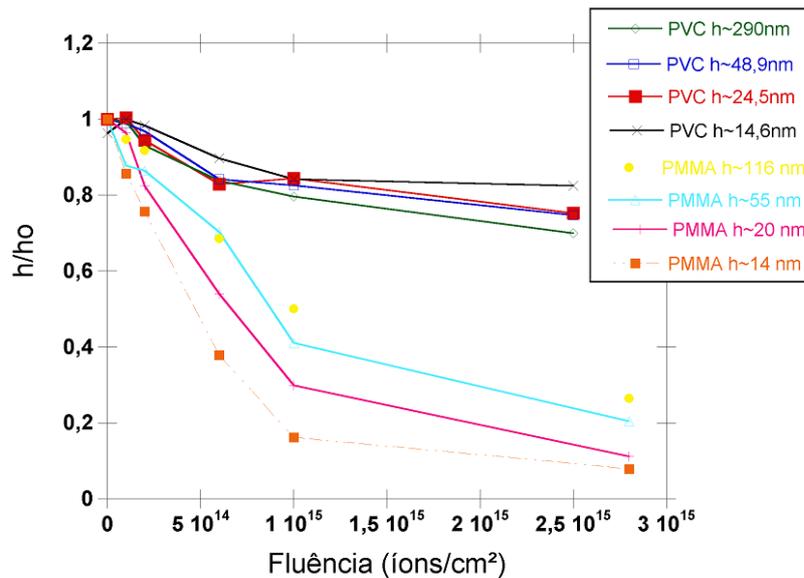


Figura 5.10. Gráfico da razão entre espessura inicial h_0 e final h de filmes de PVC e PMMA irradiados com H^+ de 2 MeV [105].

A irradiação com íons de H^+ provocam modificações nas cadeias do polímero. Estudos espectroscópicos (para filmes de PMMA) indicam principalmente modificações nas bandas de oxigênio das cadeias de $C=O$, CH_3 e $O-H$ [105] e eliminação gradual do hidrogênio. Para o PVC ocorre principalmente a perda do Cl [78,79,81] e geração pronunciada de ligações duplas de $C-C$. As cisões geradas pela quebra das cadeias moleculares em ambos os polímeros provocam a diminuição da massa molecular, e a formação de uma camada com maior concentração de carbono na superfície do filme [85]. O material volátil gerado da cisão da cadeia pode sofrer *outgassing*, diminuindo a espessura dos filmes. O *sputtering* também pode ocorrer, porém é baixo para feixe de prótons.

5.2.2. Efeito da irradiação com feixe de Bi^{eq} de 2.2 GeV

A irradiação com íons de Bi^{+eq} de 2.2 GeV à temperatura ambiente (23 °C) também foi utilizada para averiguar a estabilidade dos filmes de PMMA em função da fluência de irradiação. Filmes de 100 nm foram irradiados com fluências de 1×10^9 a 7×10^{11} íons/cm². A Figura 5.11 mostra um mosaico de imagens de AFM da superfície dos filmes irradiados. Na Figura 5.11a podem ser observadas algumas

crateras formadas pelo impacto de íons individuais de Bi na superfície dos filmes (regiões circulares e escuras).

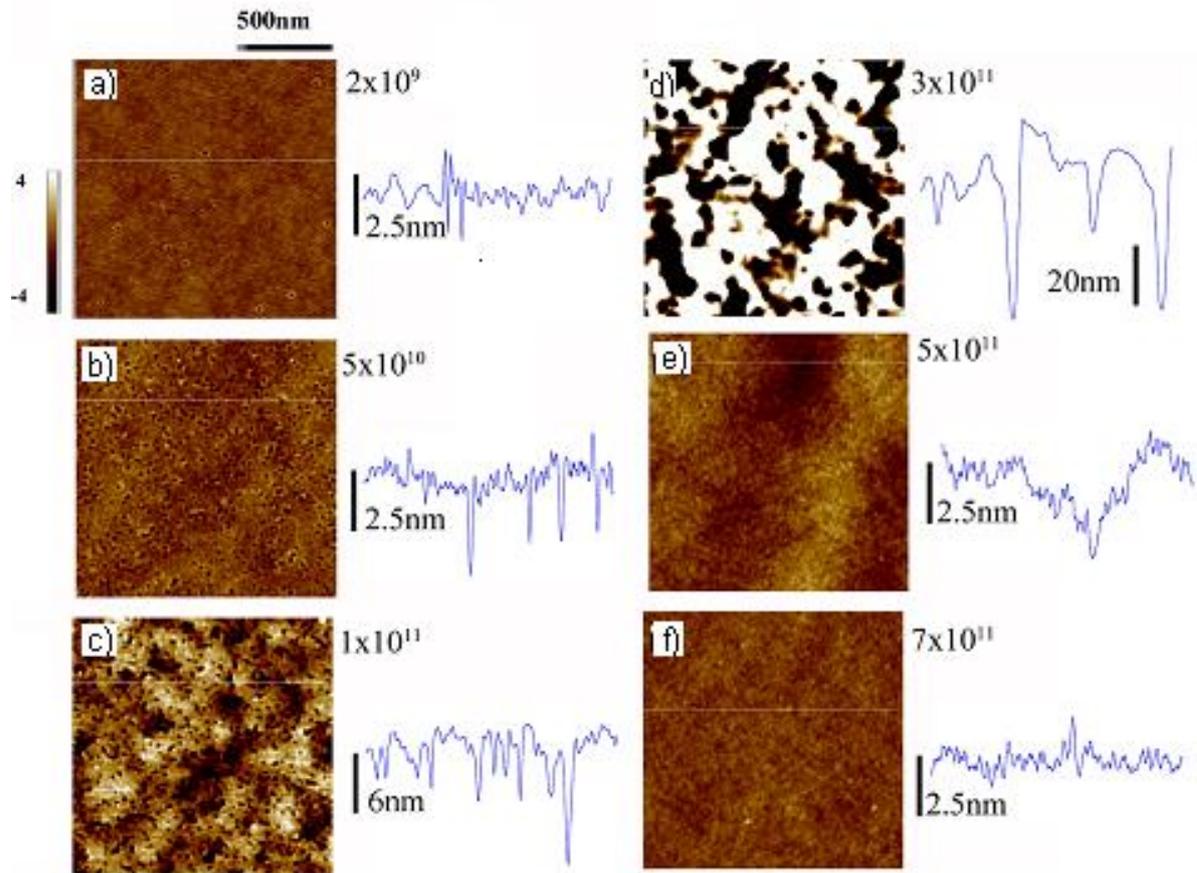


Figura 5.11. Mosaico de imagens de topografia dos filmes de PMMA de 100 nm e irradiados por Bi^{+eq} 2.2 GeV feitas por AFM. a) 2×10^9 íons/cm²; b) 5×10^{10} íons/cm²; c) 1×10^{11} íons/cm²; d) 3×10^{11} íons/cm²; e) 5×10^{11} íons/cm²; f) 7×10^{11} íons/cm². Ao lado das imagens são mostrados perfis de topografia correspondentes a linha branca marcada na imagem.

Ao lado das imagens estão dispostos os perfis de topografia referente às linhas brancas nas imagens. As partes mais profundas dos perfis (a) e (b) são as regiões de impacto dos íons. Com o aumento da fluência, podem ser vistos na Figura 5.11c regiões com ondulações e buracos, além das crateras produzidas pelos íons individuais. O perfil de topografia da superfície mostra que em algumas regiões as cavidades são mais profundas, o que sugere a sobreposição de impacto de íons sucessivos. Com o aumento da fluência de irradiação, já não é mais possível identificar a interação de íons individuais na superfície do filme, como pode ser

observado na Figura 5.11d. O perfil da topografia da superfície é caracterizado por regiões de altos relevos, devido à erosão provocada pelos íons de Bi.

Um gráfico da rugosidade em função da fluência pode ser visto na Figura 5.12. Pode ser observado o aumento da rugosidade com o aumento da fluência até 3×10^{11} íons/cm². Como o aumento da fluência houve uma diminuição da rugosidade até valores próximos da rugosidade inicial do polímero sem irradiação. Isso está vinculado ao processo de afinamento do filme provocado pela irradiação e apresentado na Figura 5.14.

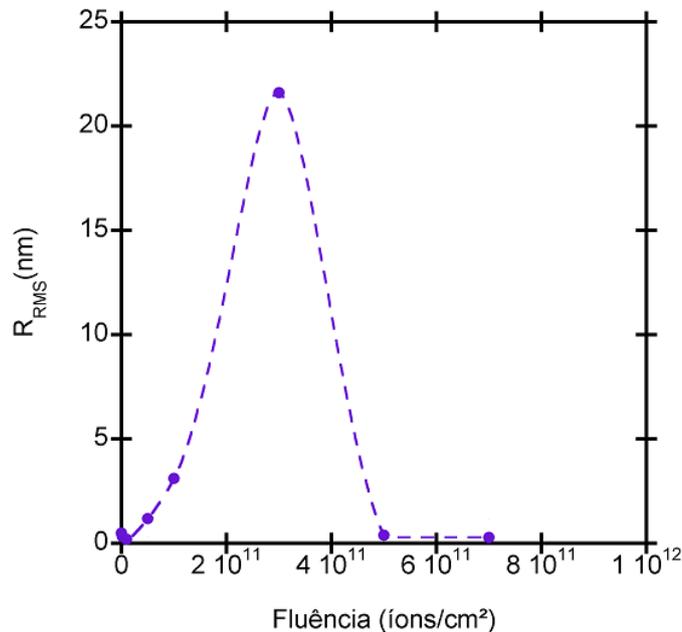


Figura 5.12. Gráfico da rugosidade em função da fluência para filmes de PMMA de 100 nm irradiados com Bi^{+eq} de 2.2 GeV.

Na Figura 5.13 temos o gráfico da contagem do número de crateras em função da fluência de irradiação. O gráfico da contagem de crateras em função da fluência mostra aumento das crateras proporcional ao aumento da fluência até 1×10^{11} íons/cm². Com o aumento da fluência, perde-se a correlação entre o número de cavidades e a densidade de impactos devido ao surgimento de estruturas vinculadas a modificação do filme como um todo.

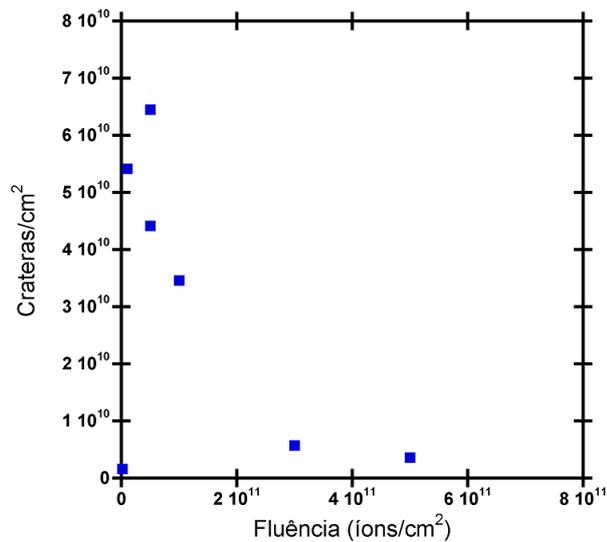


Figura 5.13. Gráfico do número de crateras em função da fluência para filmes de $h=100$ nm irradiados por Bi^{+eq} de 2.2 GeV.

Na Figura 5.14 temos o gráfico da razão entre a espessura inicial e a final de filmes de PMMA em função da fluência de irradiação de Bi^{+eq} de 2.2 GeV. Com o aumento da fluência de irradiação pode ser observado uma diminuição da espessura dos filmes, devido à pronunciada erosão causada pelo feixe de Bi, e o *outgassing* de compostos voláteis produzidos pela quebra de cadeias poliméricas [18,83,90].

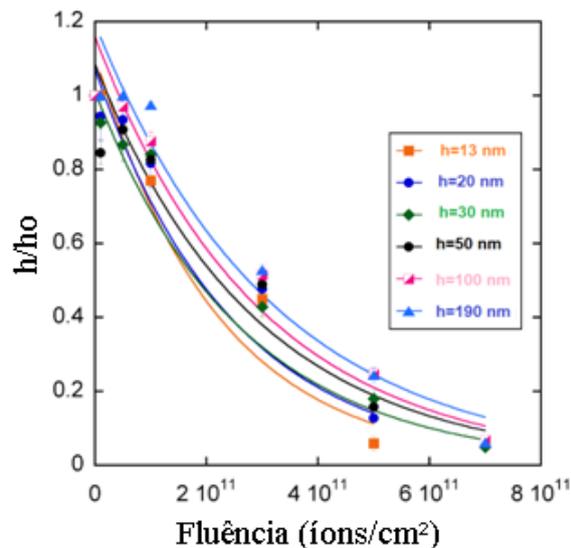


Figura 5.14. Gráfico da razão entre a espessura Inicial de filmes de PMMA h_0 e a espessura final h em função da fluência de íons de Bi^{+eq} de 2.2 GeV [106].

A interação dos íons de Bi^{+eq} é facilmente observada pelas modificações na superfície dos filmes geradas pelas crateras dos íons geradas pelo depósito de energia local [64,69], gerando grande número de cisões das moléculas e formação de trilha iônica [57]. Para irradiações com Bi^{+eq} foram observados dois regimes distintos: o regime de íons individuais e o regime de sobreposição de íons. No regime de íons individuais destacam-se a formação de crateras individuais, onde podemos observar no gráfico da Figura 5.13 o número de crateras similar aos da fluência, além de um aumento na rugosidade do filme. Para o regime de sobreposição de íons, observa-se que a alteração da superfície é acompanhada pelo surgimento de ondulação com diferentes frequências espaciais.

5.2.3. Efeito da irradiação com feixe de Au^{+7} de 17 MeV

As Figuras 5.15 e 5.16 apresentam imagens da superfície de filmes de PMMA de 30 nm e 100 nm após irradiação com Au^{+7} de 17 MeV em diferentes fluências.

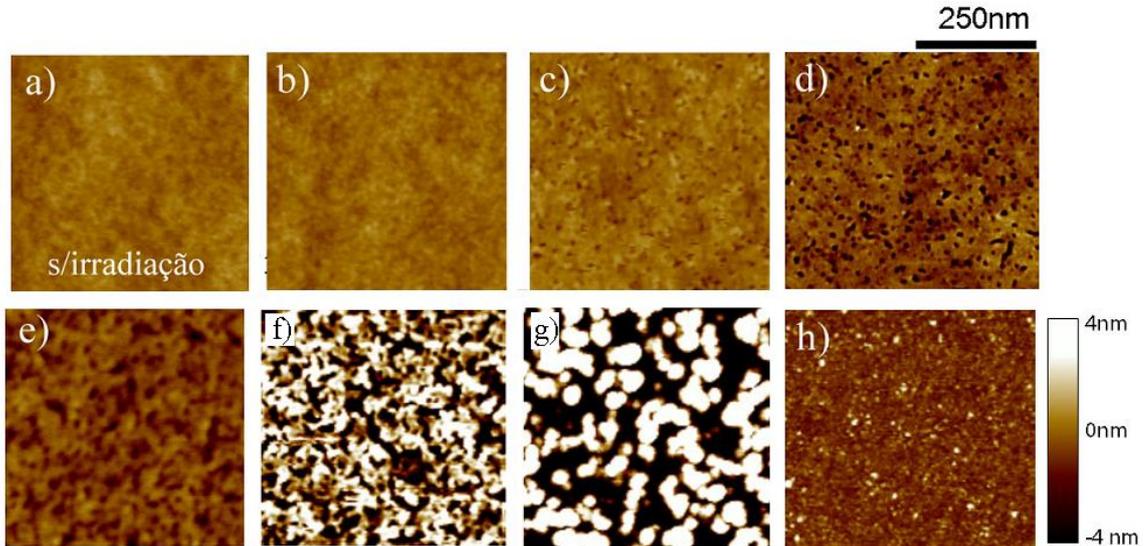


Figura 5.15. Mosaico das imagens de topografia dos filmes de PMMA com $h = 30$ nm e irradiados com diferentes fluências com íons de Au^{+7} de 17 MeV feitas por AFM: a) sem irradiação; b) 1×10^9 íons/cm²; c) 1×10^{11} íons/cm²; d) 3×10^{11} íons/cm²; e) 5×10^{11} íons/cm²; f) 3×10^{12} íons/cm²; g) 1×10^{13} íons/cm²; h) 5×10^{13} íons/cm².

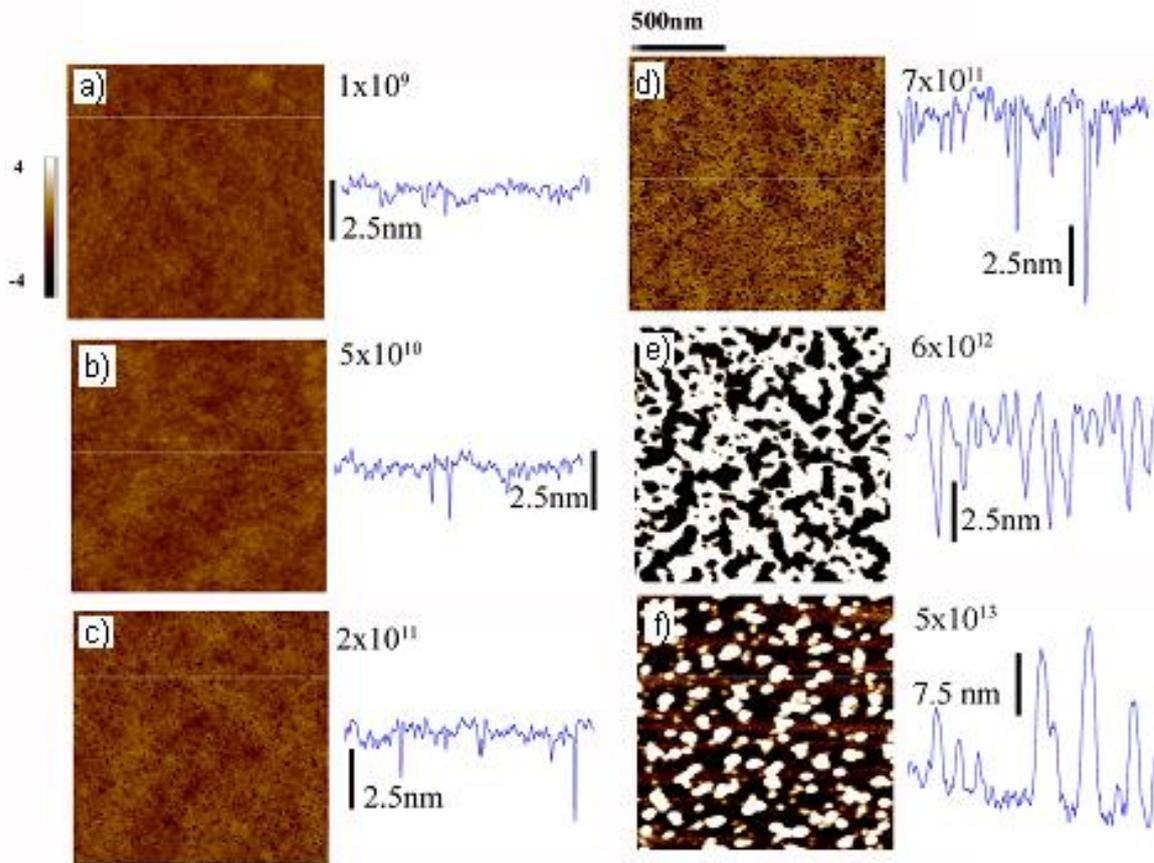


Figura 5.16. Mosaico de imagens de AFM da topografia de filmes de PMMA $h = 100$ nm irradiados por Au^+ 17 MeV em diferentes fluências: a) 1×10^9 íons/cm²; b) 5×10^{10} íons/cm²; c) 2×10^{11} íons/cm²; d) 7×10^{11} íons/cm²; e) 6×10^{12} íons/cm²; f) 5×10^{13} íons/cm². Ao lado das imagens o perfil de topografia feito na região da linha branca nas imagens.

Para ambas as espessuras, com o aumento da fluência ocorreram alterações significativas na superfície dos filmes. Em fluências baixas (1×10^9 íons/cm²), as topografias dos filmes irradiados não apresentaram mudanças significativas após a irradiação. Ao contrário dos íons de Bi, para os quais crateras induzidas pelo impacto de íons individuais são claramente visíveis, para íons de 17 MeV de Au esses eventos não são discerníveis da rugosidade natural dos filmes (Figura 5.17a). Na imagem é possível visualizar a cratera formada por íons individuais e em destaque a região ampliada com duas crateras formadas por íons. Contudo nos filmes irradiados com fluências de 1×10^{11} a 7×10^{11} íons/cm² é possível observar cavidades induzidas pela irradiação. Na Figura 5.17b está o gráfico da contagem do número de cavidades em função da fluência dos íons para filmes de PMMA com $h \sim 100$ nm. Para essa contagem foram utilizados filmes de $h \sim 100$ nm, pois é mais fácil de realizar o reconhecimento das crateras para baixas fluências em relação aos

filmes de $h \sim 30$ nm. No gráfico pode ser observado um aumento do número de crateras com o aumento da fluência até 7×10^{11} íons/cm². Para fluências maiores, a quantidade de crateras diminui até valores que podem ser parecidos com os dos filmes não irradiados. Aqui consideramos as crateras como sendo a produção individual do impacto do íon no filme. Já cavidades e poros como o resultado de fluências mais altas, resposta do filme como um todo.

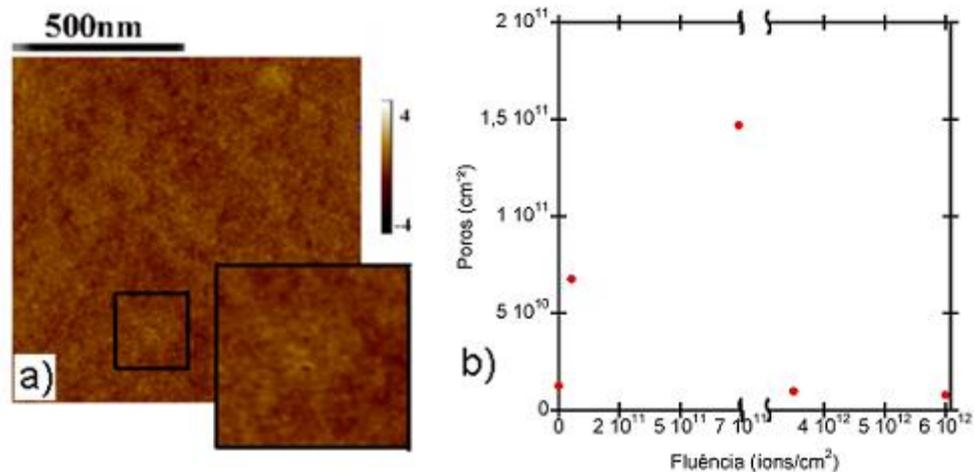


Figura 5.17 a) Imagem de topografia de filmes de PMMA de 100 nm irradiado com diferentes Au⁷⁺ de 17 MeV e fluência de 1×10^9 íons/cm². O quadrado em preto representa a região do filme que foi aplicado zoom de 5x. b) Gráfico da contagem do número de poros produzidos pela irradiação de Au⁷⁺ de 17 MeV nos filmes de PMMA de 100 nm.

A irradiação com altas fluências acima de 3×10^{11} íons/cm² provocaram fortes modificações no relevo da superfície do filme até a fluência de 5×10^{13} íons/cm², onde topografia torna-se mais plana. Na fluência de 6×10^{12} íons/cm², os filmes estão altamente erodidos, com alterações topográficas muito maiores do que são produzidas por íons individuais.

O motivo pelo qual não aparecem as crateras em irradiações de baixas fluências para os filmes de PMMA com $h=30$ nm não é bem clara, porém estudos de Thomaz et. al. indicam que as crateras provocadas pelos íons tendem a diminuir de profundidade com a diminuição de espessura dos filmes [107]. Outros estudos consideram a maior mobilidade das moléculas da superfície em relação ao bulk do polímero [104]. Isso causa uma maior relaxação no filme fino, deixando a cratera com menor profundidade, próxima da escala da rugosidade natural do filme. Para

filmes com espessura de 100 nm, aparentemente a profundidade da cratera é maior. No regime de fluência intermediária, as possíveis modificações introduzidas pelo feixe afetam todo o filme. A porosidade observada é proveniente provavelmente da combinação do *outgassing* de produtos da quebra da molécula, das nucleações de espaços vazios criados e do material ejetado pelo impacto dos íons (*sputtering*) [57, 90]. Para filmes de $h > 30$ nm padrões similares ao *dewetting* são formados após as irradiações de 3×10^{12} até 1×10^{13} íons/cm². Alguns estudos sugerem que a irradiação provoca o *dewetting spinodal* para filmes finos metálicos, na qual o afinamento do filme é formado devido à alta fluência diminuem as espessuras dos filmes e a alta energia depositada contribui para a desestabilização dos filmes [108-110]. O processo que ocorre até a evolução dos filmes para o estado parecido com o *dewetting* e necessitam maiores investigações.

A análise quantitativa da rugosidade RMS da superfície do filme está apresentada no gráfico da Figura 5.18. O gráfico da rugosidade em função da fluência apresenta crescimento da rugosidade com o aumento da fluência até 1×10^{13} íons/cm², após essa fluência a rugosidade diminui para valores mais próximos encontrados nos filmes sem irradiação.

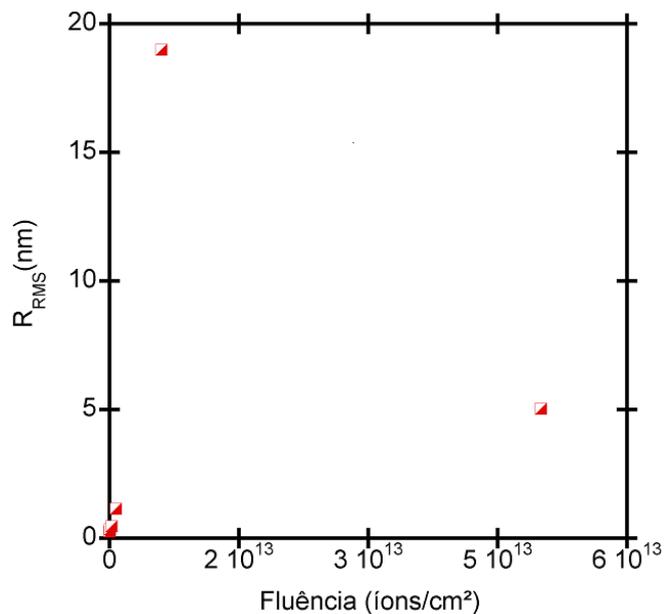


Figura 5.18. Gráfico das rugosidades dos filmes de PMMA de 100 nm irradiados com diferentes fluências para íons de Au⁷⁺ de 17 MeV.

Para uma melhor compreensão dos padrões de rugosidade formados na topografia dos filmes de PMMA irradiados com Au^{+7} de 17 MeV, o gráfico da densidade espectral é apresentado na Figura 5.19. No gráfico da densidade espectral duas regiões distintas são claramente vistas. A parte mais alta das linhas representam as baixas frequências espaciais e a parte mais baixa representam as altas frequências espaciais. Com o aumento da irradiação podemos observar que as regiões de baixa frequência espacial tendem a aumentar.

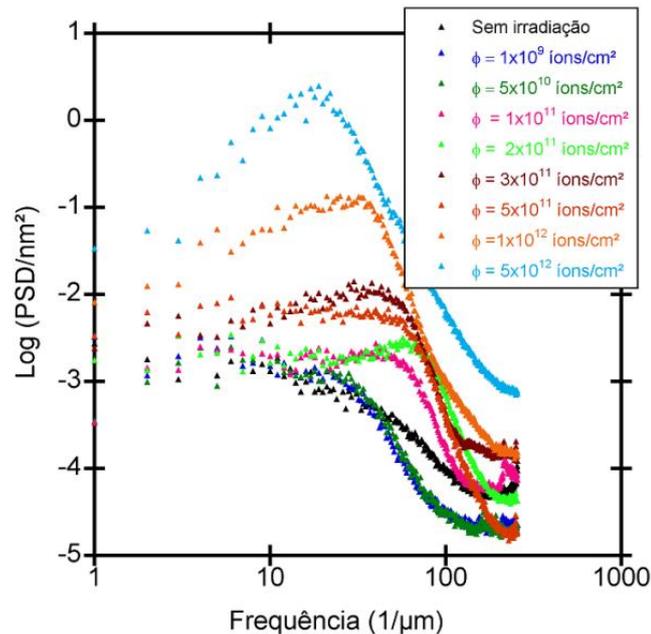


Figura 5.19. Gráfico da análise de PSD em função da frequência para topografia de PMMA com $h = 30$ nm irradiados com Au^{+7} 17 MeV para diferentes fluências.

A Figura 5.20a mostra o gráfico da espessura dos filmes de PMMA medida após a irradiação de Au^{+7} de 17 MeV. Os filmes mais grossos de 64, 48 e 4.8 nm tenderam a diminuir a espessura com o aumento da fluência, o que também pode ser observado no gráfico da razão entre espessura inicial e final em função da fluência (Figura 5.20b). A redução na espessura ocorre por fatores já discutidos anteriormente como a quebra das moléculas e *sputtering*.

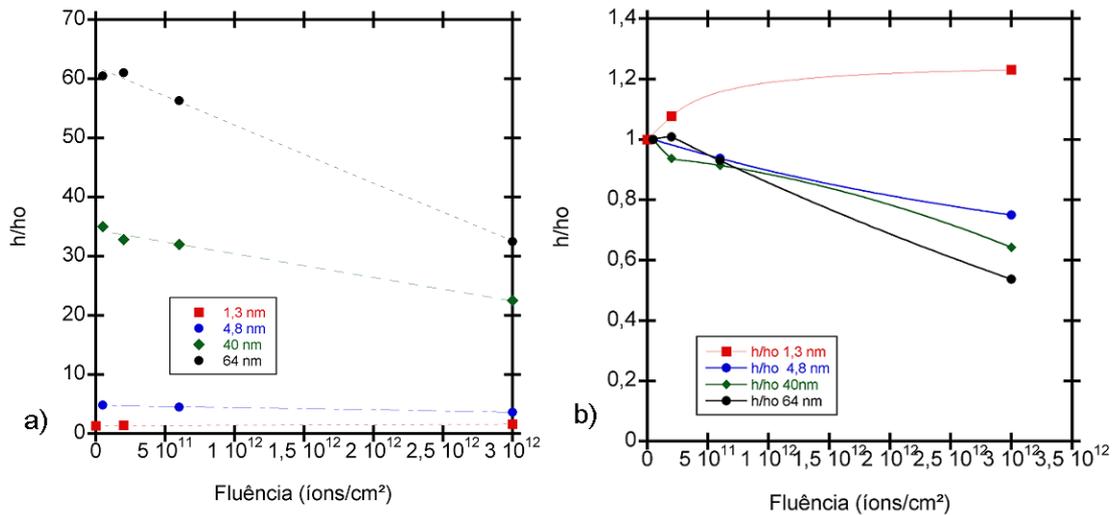


Figura 5.20. a) Gráfico da espessura de filmes de PMMA irradiados com Au⁷⁺ de 17 MeV com para diferentes fluências b) Gráfico da razão entre espessura final h e espessura inicial h_0 dos filmes de PMMA irradiados com íons de Au⁷⁺ de 17 MeV [106].

A irradiação com íons de Au em filmes de PMMA ocasionou danos com características semelhantes ao provocados pelo Bi, porém em proporções diferentes. A formação de crateras, porém com profundidades diferentes, o *sputtering*, o aumento da rugosidade e o afinamento dos filmes foram mais acentuados com os íons mais energéticos do Bi. Em comparação aos danos ocasionados pelo H, o qual não demonstrou modificações na topografia dos filmes para o PMMA, somente alterações químicas e na espessura dos filmes, a irradiação com Au provocou mais danos. Devido a uma maior energia depositada nos filmes as alterações topográficas, químicas e de espessura forma mais acentuadas.

Os efeitos de irradiação na topografia dos filmes de PVC utilizando feixe de Au⁷⁺ com 17 MeV de energia, podem ser observadas na Figura 5.21. As topografias dos filmes de PVC irradiados também apresentaram alterações significativas, mesmo nos filmes com espessuras de 5 nm. O efeito é pouco visível devido à limitação das variações topográficas. Com o aumento da espessura, a alteração da topografia fica mais marcante. As crateras produzidas por íons individuais não são perceptíveis como no caso do PMMA.

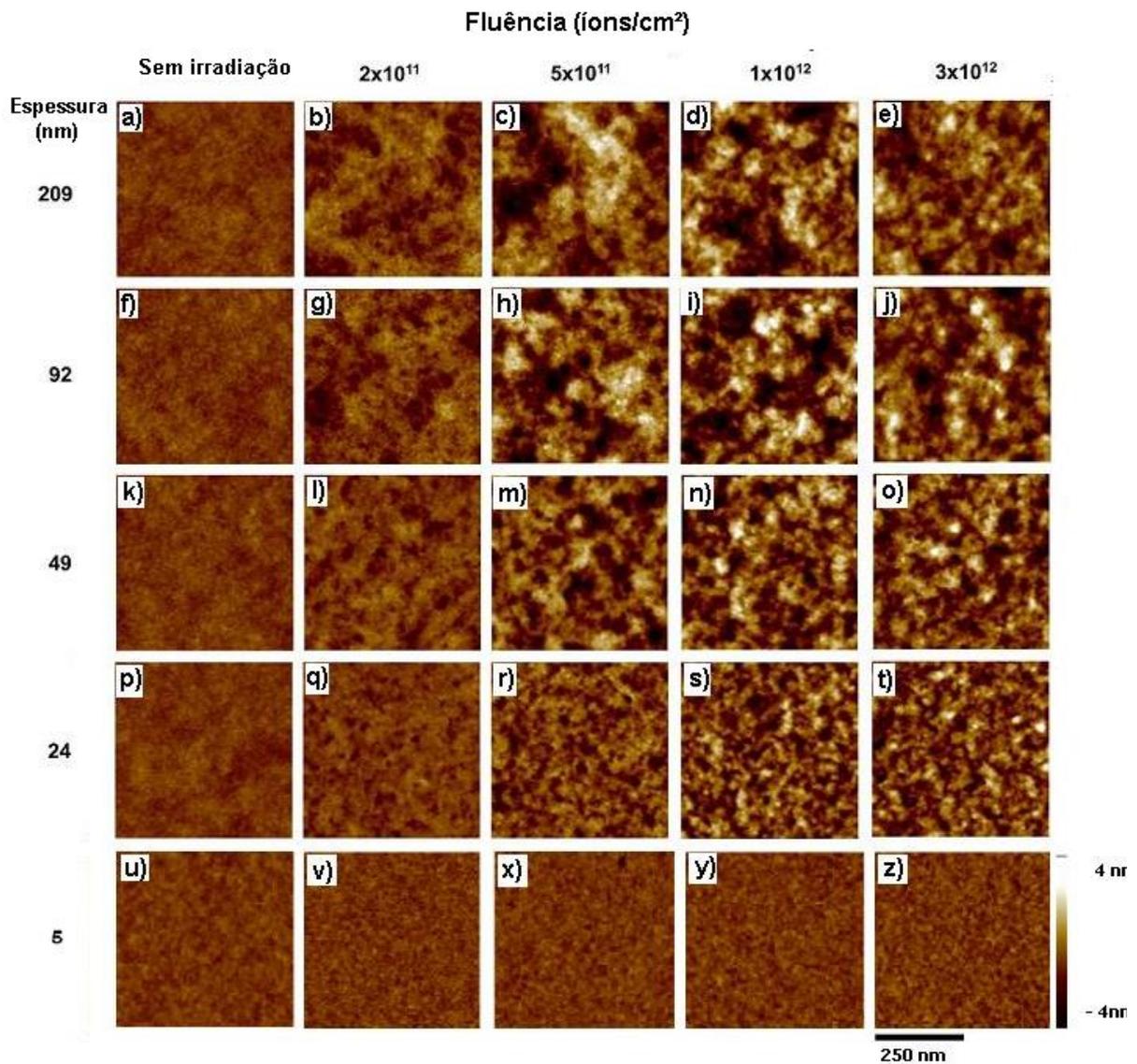


Figura 5.21. Imagens de AFM da topografia dos filmes de PVC irradiados com Au^{+7} de 17 MeV em diferentes fluências. O mosaico consiste de imagens de filmes com 5 espessuras diferentes: 209 nm da letra a) até e) 92 nm da letra f) até j) 49 nm da letra k) até k), 24 nm da letra p) até t), 5 nm da letra u) até z). As imagens a), f), k), p) e u) representam filmes como depositados. As imagens dos filmes irradiados com 2×10^{11} íons/cm² estão nas Figuras b), g) l), q) e v). As imagens dos filmes irradiados com 5×10^{11} íons/cm² estão nas Figuras c), h), m), r) e x). As imagens dos filmes irradiados com 1×10^{12} íons/cm² estão nas figuras d), i), n),s) e y). As imagens dos filmes irradiados com 3×10^{12} íons/cm² estão nas figuras e), j), o), t) e z). Os filmes utilizados para essa irradiação sofreram um rápido aquecimento (*baking*) com a finalidade de liberar o solvente residual.

A Figura 5.22 contém o gráfico da rugosidade em função da fluência nos filmes de PVC. Os dados de rugosidade indicam aumento de rugosidade com o aumento da fluência e espessura dos filmes, para quase todas as espessuras, até a

fluência de 2×10^{12} íons/cm². O filme de 5 nm não apresentou variação em sua rugosidade.

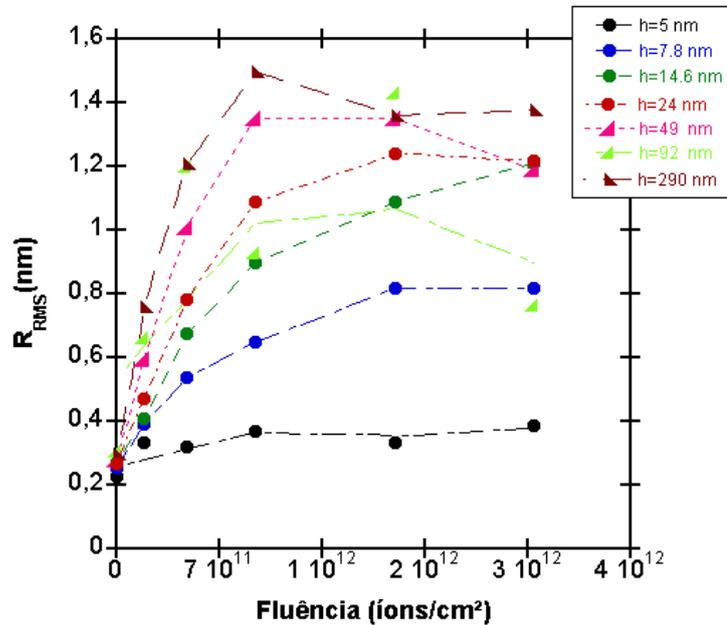


Figura 5.22 Gráfico das rugosidades dos filmes de PVC irradiados com diferentes fluências de Au⁷⁺ de 17 MeV (111).

Os filmes de PMMA e PVC apresentam dois comportamentos distintos em termos de topografia, onde o impacto individual dos íons pode ser notado no PMMA para algumas fluências, enquanto que para o PVC é mais notória a modificação da superfície como um todo.

Nos filmes de PVC, as modificações na rugosidade da superfície podem ter sido geradas por fatores como quebra das moléculas pelos impactos dos íons, *out-gassing*, e ejeção de material, o que também ocorre nos filmes de PMMA. O padrão da superfície após a irradiação difere do que ocorre com o PMMA, pois é observado uma topografia que lembra as encontradas nos filmes de PMMA irradiados com Au⁷⁺ de 17 MeV em temperaturas acima da T_g, os quais poderão ser vistos no Capítulo 5.3. A quebra das moléculas pela irradiação contribui para a diminuição de espessura, a qual pode ser analisada pelo gráfico da Figura 5.23a. A relação da espessura final/inicial dos filmes de 14 a 290 nm pela fluência está no gráfico da Figura 5.23b, onde pode ser observada uma similar diminuição proporcional na espessura dos filmes. O padrão de menor frequência espacial nos filmes de PVC

irradiados com Au^{+7} sugere maior mobilidade na superfície do filme em colaboração à mobilidade do material formado na superfície após a irradiação. Muitos autores relatam a geração de um produto com menor massa molecular e a formação de superfície grafitada após a irradiação com altas fluências.

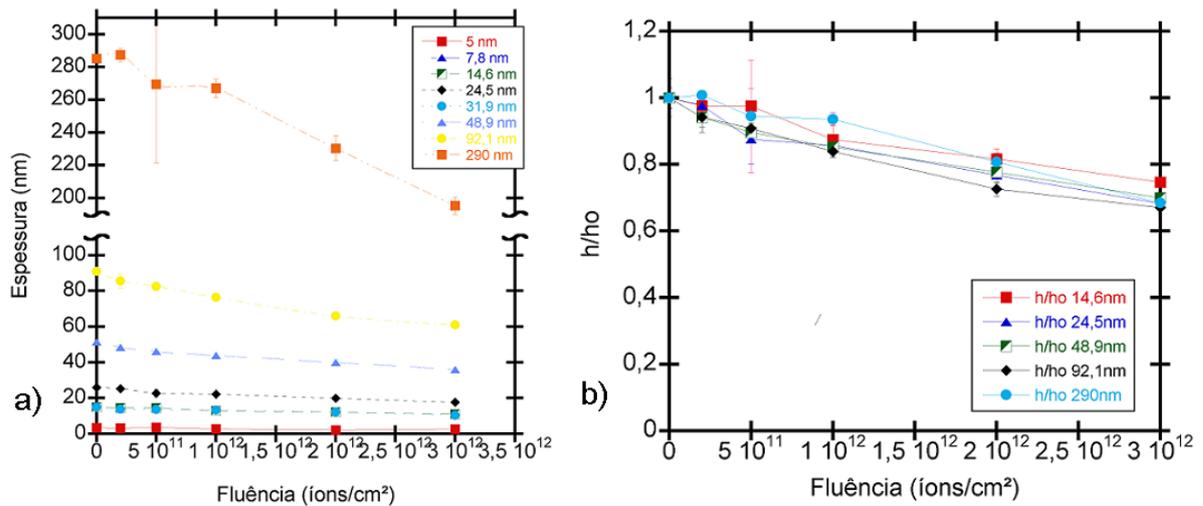


Figura 5.23 Gráfico das rugosidades dos filmes de PVC irradiados com diferentes fluências de Au^{7+} de 17 MeV [111].

5.3. Efeito combinado da irradiação e temperatura

Nesse capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com a irradiação dos íons de Au^{+7} de 17 MeV e H^+ de 2 MeV, nos filmes de PMMA.

5.3.1. Efeito da irradiação com feixe de Au^{+7} de 17 MeV e temperaturas

O estudo dos efeitos da irradiação em diferentes temperaturas para filmes de PMMA foi realizado com feixe de Au^{+7} de 17 MeV. Foram utilizados filmes de 30 nm e fluências que variaram de 1×10^8 até 5×10^{12} íons/cm². As temperaturas utilizadas foram de -196 °C até 150 °C.

Imagens de topografia feitas por AFM dos filmes de PMMA irradiados são apresentadas no mosaico da Figura 5.24, para diferentes fluências e temperaturas. Observa-se um efeito claro da temperatura na morfologia dos filmes irradiados,

principalmente em temperaturas próximas ou superiores a T_g . A topografia dos filmes irradiados em temperatura ambiente ou $T=-196\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram evoluções parecidas. Os filmes irradiados com aquecimento apresentaram evoluções distintas, para temperaturas abaixo e acima da T_g nominal do PMMA ($105\text{ }^\circ\text{C}$). Na temperatura de aquecimento de $100\text{ }^\circ\text{C}$, o filme apresentou uma superfície mais ondulada, com poros parecidos com o rastro deixado pela penetração dos íons individuais no filme. Nas temperaturas acima da T_g nominal do filme ($130\text{ }^\circ\text{C}$ e $150\text{ }^\circ\text{C}$), as cavidades provocadas pela penetração dos íons no filme não são mais percebidas e a predominância na topografia é de uma superfície ondulada. Em fluências altas o comportamento da superfície irradiada associada ao tratamento térmico em temperatura de $-196\text{ }^\circ\text{C}$ apresentou comportamento similar ao da irradiação a temperatura ambiente, a qual foi discutida no capítulo 5.2.3. Porém, para temperatura de $T=100\text{ }^\circ\text{C}$, a superfície apresentou-se mais ondulada e com cavidades maiores. Nas temperaturas acima da T_g a superfície ficou com ondas de menor frequência espacial, comparadas com as superfícies irradiadas com menores fluências e mesmas temperaturas.

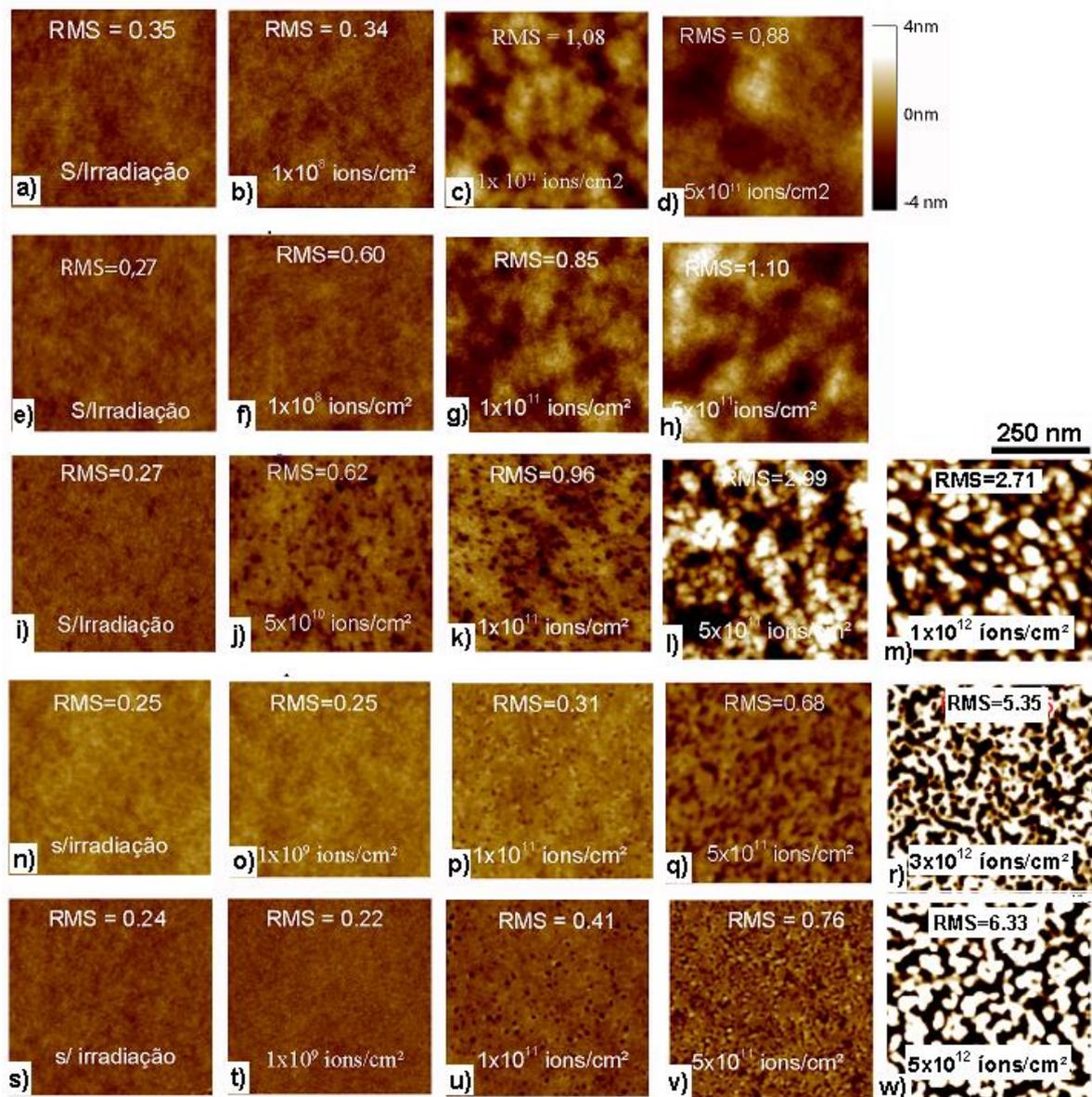


Figura 5.24. Mosaico de imagens de topografia feitas por AFM dos filmes de PMMA irradiadas por Au⁺⁷ de 17 MeV com diferentes fluências e em diferentes temperaturas. As figuras a) até d) são de filmes aquecidos até 150 °C, e) até h) aquecimento de 130 °C, de i) até m) aquecimento de 100 °C, de s) até v) resfriamento de -196 °C. Os filmes irradiados em temperatura ambiente são de n) até r).

Na Figura 5.25 é apresentado o gráfico da rugosidade dos filmes irradiados com Au⁺⁷ de 17 MeV em diferentes fluências e temperaturas. A rugosidade RMS aumentou para todos os filmes irradiados nas diferentes temperaturas até a fluência de 5x10¹¹ íons/cm², em relação aos valores iniciais. Os filmes irradiados em temperatura ambiente e -196 °C tiveram valores muito similares para as mesmas fluências, provavelmente devido a condições de mobilidade extremamente baixa de um polímero que se encontra no estado vítreo. Os filmes tratados em T=100 °C

tiveram os valores de R_{RMS} mais elevados que os filmes irradiados nas temperaturas de 130 °C e 150 °C para a maioria das fluências.

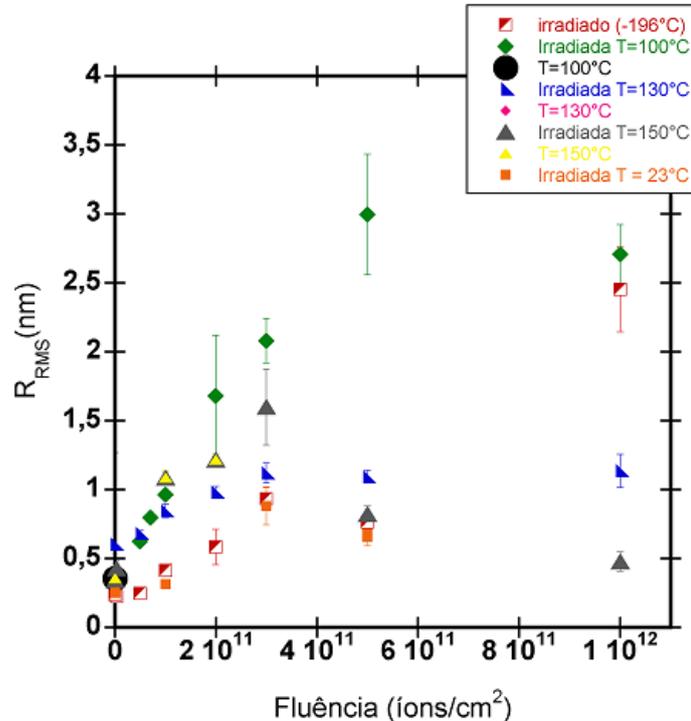


Figura 5.25. Gráfico da rugosidade RMS em função da fluência para filmes de PMMA com $h=30$ nm irradiados com Au^{+7} de 17 MeV.

Na Figura 5.26 é apresentada a análise da densidade espectral da topografia dos filmes irradiados em T de 100 °C até 150 °C. Os filmes de PMMA irradiados com -196 °C possuíram topografia similar aos irradiados em temperatura ambiente, então foram considerados as análises de PSD da temperatura ambiente mostrados na Figura 5.24. Para filmes irradiados com T=100 °C é observado a presença uma quantidade maior de frequências espaciais baixas e intermediárias em relação aos filmes que sofreram irradiações em outras temperaturas coerente com o fato observado na Figura 5.24. Para filmes irradiados a 100 °C, houve um aumento da rugosidade bem maior do que para os filmes irradiados a 130 °C e 150 °C. Considerando que a Tg nominal é aproximadamente 105 °C, um provável aumento de temperatura com o aumento da fluência pode ter ajudado a aumentar a mobilidade dos filmes aquecidos a 100 °C, provocando o surgimento de ondulações na superfície do filme. Para filmes irradiados com temperaturas acima da Tg nominal, a maior mobilidade acaba por levar a uma maior suavização da superfície,

uma vez que as relaxações em regiões maiores são possíveis de ocorrer durante o tempo que as amostras ficaram aquecidas.

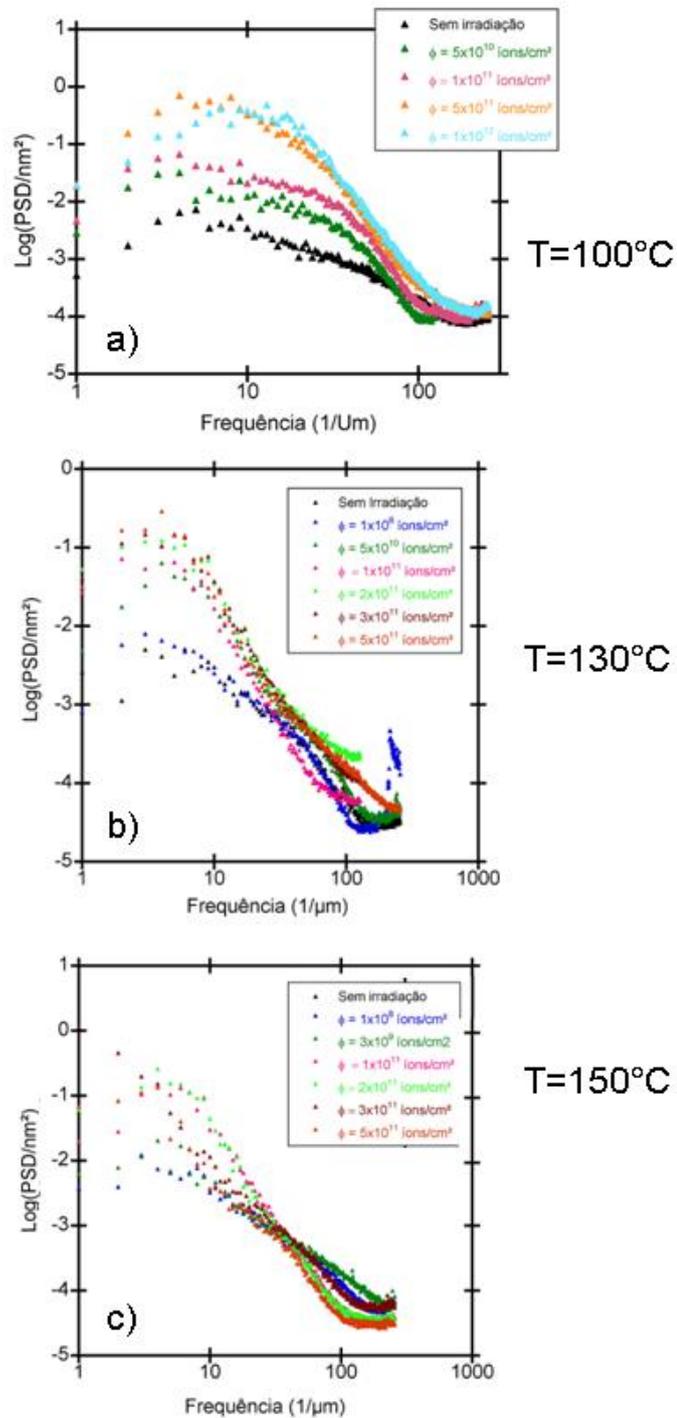


Figura 5.26. Gráfico da análise de topografia pelo método de PSD para topografia de filmes de PMMA irradiados com Au^{+7} de 17 MeV para diferentes temperaturas: a) $T=100^\circ\text{C}$; b) $T=130^\circ\text{C}$ e c) $T=150^\circ\text{C}$.

5.3.2. Efeito da irradiação com feixe de H⁺ de 2 MeV e temperaturas

O estudo dos efeitos da irradiação em diferentes temperaturas para filmes de PMMA com feixe de H⁺ de 2 MeV utilizou fluência de 1×10^{14} íons/cm², e filmes de 30 nm. As temperaturas utilizadas foram de 100 até 150 °C.

Imagens de topografia feitas por AFM dos filmes de PMMA irradiados são apresentadas no mosaico da Figura 5.27 as diferentes temperaturas. Pode ser observada uma diminuição das ondulações na superfície com o aumento da temperatura. Também ocorreu o surgimento de pequenas partículas como aumento da temperatura nos filmes irradiados. O efeito combinado da irradiação e temperatura contribuiu para a diminuição da rugosidade, como pode ser observado no gráfico da Figura 5.28.

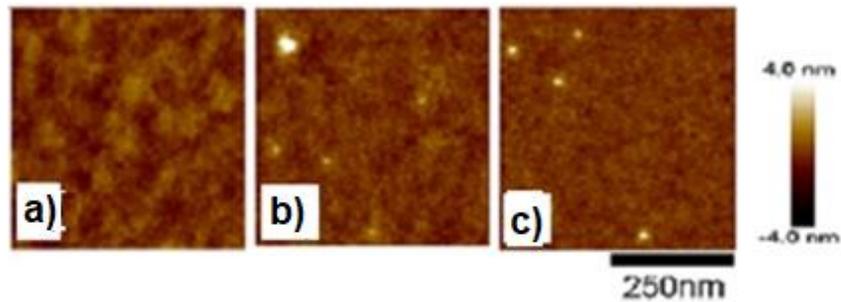


Figura 5.27. Gráfico da rugosidade em função do tempo para filmes de PMMA com fluências de 1×10^{11} íons/cm² e 3×10^{11} íons/cm² e sem irradiação em temperaturas de 100 °C e 130 °C para tempos de 0,25 h até 72 h.

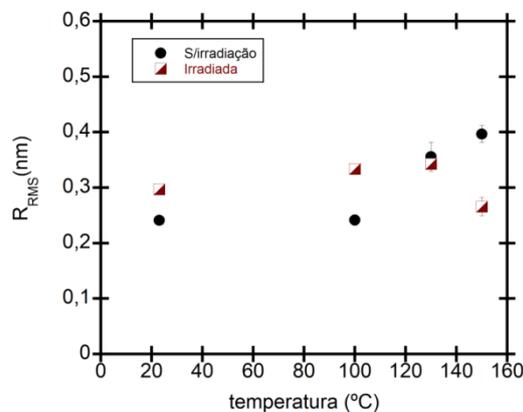


Figura 5.28. Gráfico da rugosidade em função do tempo para filmes de PMMA com fluências de 1×10^{11} íons/cm² e 3×10^{11} íons/cm² e sem irradiação em temperaturas de 100 °C e 130 °C para tempos de 0,25 h até 72 h.

5.4. Efeito combinado da irradiação e annealing

Nesse capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com a irradiação dos íons de Au^{+7} de 17 MeV e H^+ de 2 MeV nos filmes de PMMA e PVC.

5.4.1. Efeito da irradiação com feixe de Au^{+7} de 17 MeV e annealing

A estabilidade dos filmes frente à irradiação foi também analisada em função do tempo de tratamento térmico para filmes de PMMA em temperatura de 100 °C e 130 °C irradiadas com fluência fixa de 1×10^{11} e 3×10^{11} íons/cm² com feixe de íons de Au^{+7} de 17 MeV. Os tempos de *annealing* variaram de 0,25 h a 72 h.

Na Figura 5.29, temos um mosaico das imagens de topografia dos filmes de PMMA, para comparação dos efeitos de *annealing* em 100 °C e 130 °C para fluências de 1×10^{11} e 3×10^{11} íons/cm².

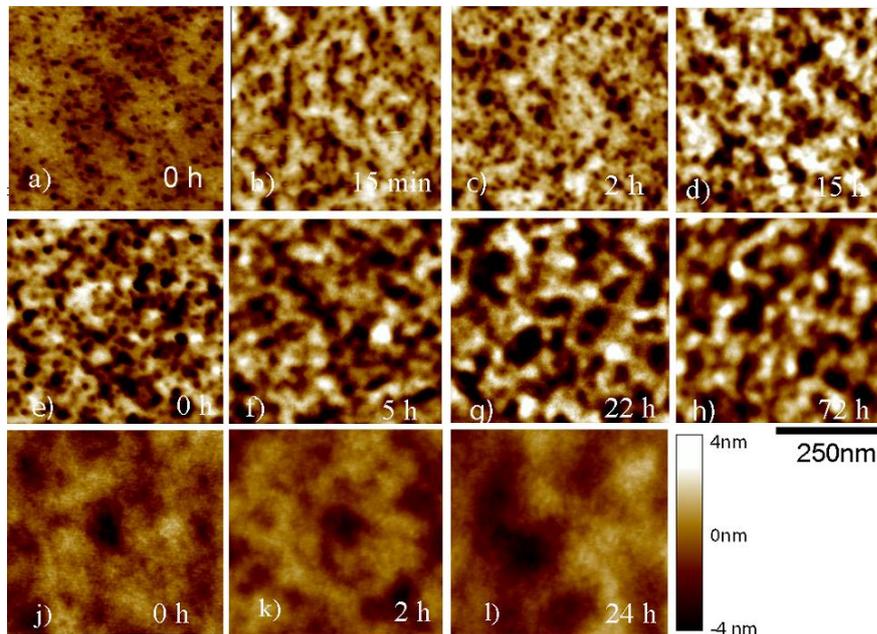


Figura 5.29. Imagens de topografia feitas por AFM em filmes de PMMA de 30 nm irradiados com Au^{+7} de 17 MeV com fluências de 1×10^{11} íon/cm² e 3×10^{11} íon/cm² e mantidas aquecidas *in situ* por diferentes tempos. (a)-(d) Filmes irradiados com 1×10^{11} íon/cm² em T=100 °C e resfriados (a) imediatamente, (b) após 0,25 h, (c) após 2 h e (d) após 15 h; (e)-(h) Filmes irradiados 3×10^{11} íon/cm² em T=100 °C (e) resfriamento imediato e após *annealing* por (f) 5 h, (g) 22 h e (h) 72 h; (j)-(l) Filmes irradiados com 1×10^{11} íon/cm² em T=130 °C com (j) resfriamento imediato e resfriamento após *annealing* por (k) 2 h e (l) 24 h.

No capítulo anterior, quando tratamos do efeito de tratamento térmico em 100 °C na superfície dos filmes sem irradiação (Figura 5.2), observou-se mudanças significativas na topografia. Somente foram observadas após 72 h de tratamento (aumento substancial da rugosidade, por um fator dois). Nota-se que nos filmes irradiados (Figura 5.29), o tratamento térmico *in situ* amplia a porosidade da superfície, contudo o efeito maior é o induzido pela irradiação. Isso pode ser visto na Figura 5.30 que mostra o gráfico da rugosidade em função do tempo de *annealing*. Há apenas uma evolução sutil da rugosidade com o aumento do tempo.

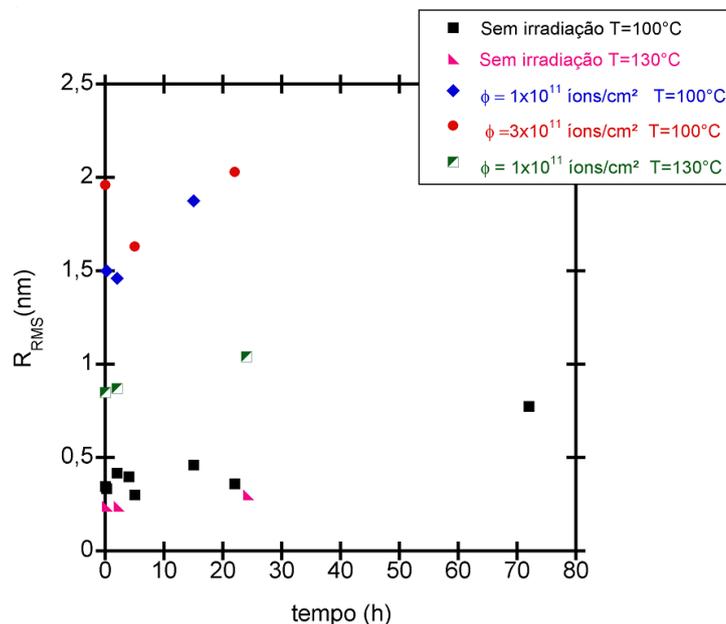


Figura 5.30. Gráfico da rugosidade em função do tempo para filmes de PMMA com fluências de 1×10^{11} íons/cm² e 3×10^{11} íons/cm² e sem irradiação em temperaturas de 100 °C e 130 °C para tempos de 0,25 h até 72 h.

Novamente, os filmes irradiados em temperatura de 100 °C tiveram valores maiores de rugosidade se comparados com a Temperatura de 130 °C. Os valores de rugosidade para os filmes com tratamento térmico de 130 °C mantiveram seus valores praticamente iguais até 24 h, com um pequeno aumento em tempos maiores. O aumento da rugosidade de 3×10^{11} íons/cm² em relação a 1×10^{11} íons/cm² pode estar associado ao aumento de energia depositado com aumento da fluência, aumentando *sputternig*, *outgassing* [18, 83, 90].

5.4.2. Efeito da irradiação com feixe de H⁺ de 2 MeV e annealing

Foram irradiados filmes de PMMA com espessura da 30 nm em temperaturas acima da T_g nominal do polímero. Depois de irradiadas, as amostras foram mantidas em vácuo à temperatura de 100 até 150 °C por diferentes tempos. A Figura 5.31 possui um mosaico feito das imagens de AFM da topografia dos filmes de PMMA irradiados por H⁺ com 2 MeV. Nas imagens dos filmes aquecidas em temperatura de 100 °C e irradiados, observa-se uma suavização na superfície do filme. Nos filmes aquecidos a 130 e 140 °C irradiados pode-se observar o surgimento de pequenas partículas na superfície do filme até o período de 2 h. Para períodos de 15 h a superfície ficou totalmente ondulada. Nos filmes aquecidos com temperatura de 150 °C e irradiados, a superfície já ficou ondulada a partir do início do *annealing*. A formação da superfície ondulada após longos períodos de *annealing* e altas temperaturas sugerem a ocorrência de um princípio de *dewetting*.

Na Figura 5.32 é apresentado um mosaico de imagens de AFM dos filmes irradiados e tratados com *annealing* de 15 h para as temperaturas de 130 a 150 °C, tendo ao lado o perfil de rugosidade. Observa-se que as cristas das ondas variam poucos nanômetros de altura. Com o aumento de temperatura, aparentemente há diminuição da altura das cristas e o seu volume.

A Figura 5.33 apresenta o gráfico dos dados de rugosidade obtidos nas imagens de AFM. Os filmes irradiados e aquecidos em temperaturas abaixo da T_g apresentaram estabilidade na rugosidade. Os filmes irradiados e aquecidos acima da T_g, com exceção do tratamento de 150 °C, apresentaram estabilidade na rugosidade até o período de 2 h. Após esse período apresentaram aumento acima de 3x em relação aos valores iniciais. As amostras aquecidas em 150 °C tenderam a apresentar aumento na rugosidade a partir de 0,25 h de *annealing*. Comparando com a rugosidade dos filmes não irradiados, o *annealing* em temperatura acima da T_g praticamente não alterou a rugosidade dos filmes. Para a temperatura abaixo da T_g houve aumento na rugosidade, como discutido no Capítulo 5.1.

A irradiação com H e altas fluências tendem a diminuir a espessura dos filmes e formar uma camada carbonizada na superfície. O tempo de *annealing* e as altas

temperaturas podem ser propícios para que essa camada se desgrude do filme e inicie um processo similar ao *dewetting*. Com o aumento da temperatura e o tempo de *annealing* as ondulações tenderam a diminuir a altura e o volume de material, processo que ainda não está bem claro o motivo que ocorre.

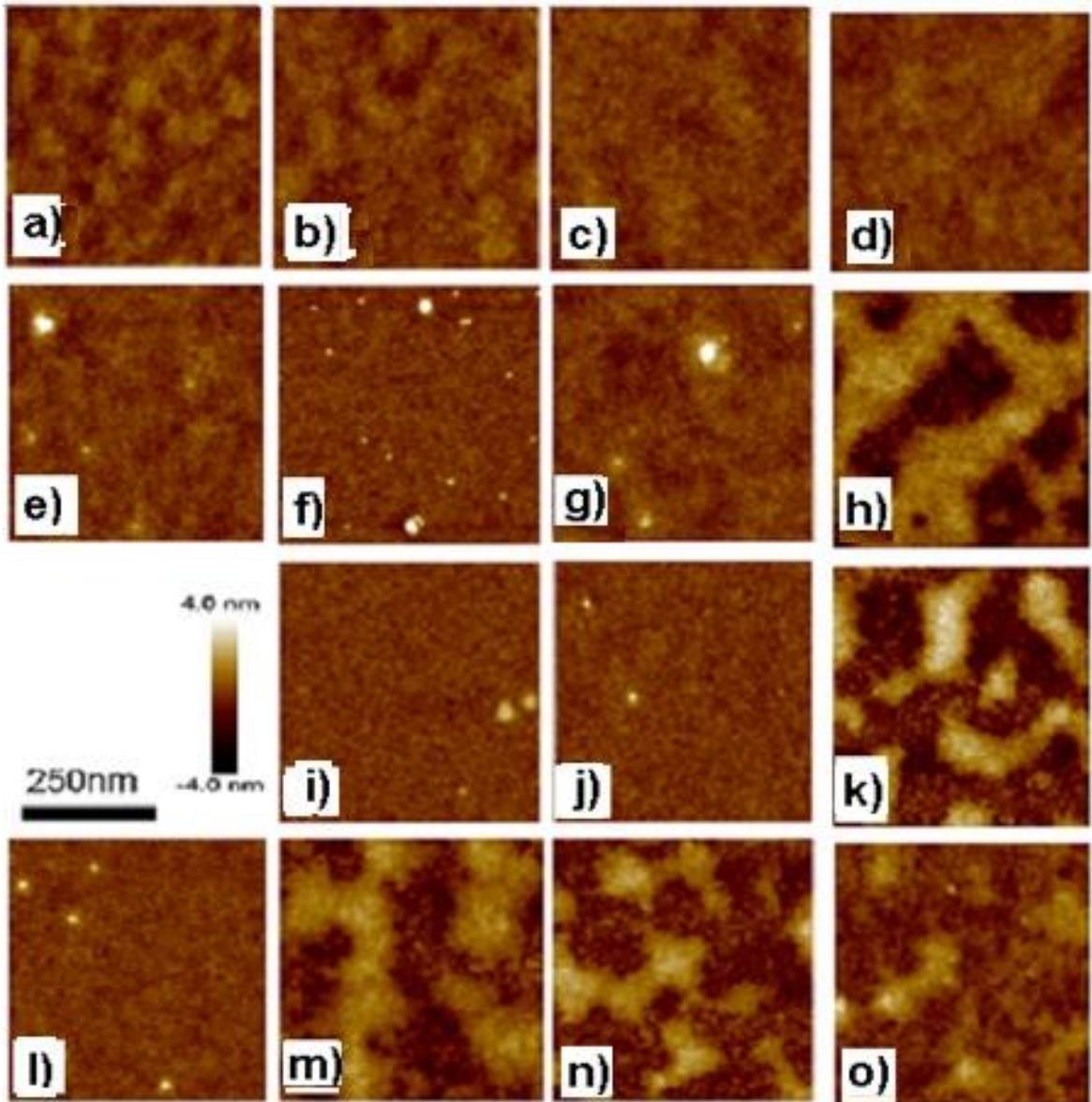


Figura 5.31. Mosaico das imagens feitas por AFM dos filmes de PMMA irradiados com H^+ de 2 MeV e fluência de 1×10^{14} íons/cm². Cada linha é composta por filmes irradiados em diferentes temperaturas de a) até d) 100 °C, e) até h) 130 °C, de i) até k) 140 °C e de l) até o) 150 °C. O *annealing* foi por um período de irradiação para os filmes: a), e) e l); 15 min para b), e), i) e m); 2h para c), f), j) e n); 15h para d), g), k) e l).

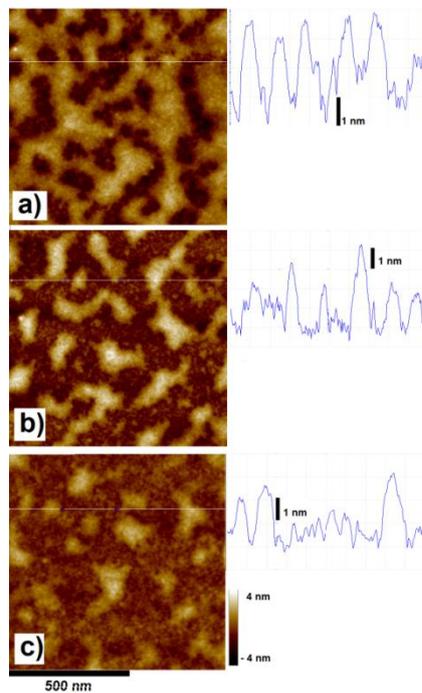


Figura 5.32. Mosaico de imagens de AFM da topografia de filmes de PMMA $h = 30$ nm irradiados por H^+ de 2 MeV e fluência de 1×10^{14} íons/cm² em 15 h de *annealing* para a) $T = 130$ °C; b) $T = 140$ °C e c) 150 °C. Ao lado das imagens o perfil de topografia feito na região da linha branca nas imagens.

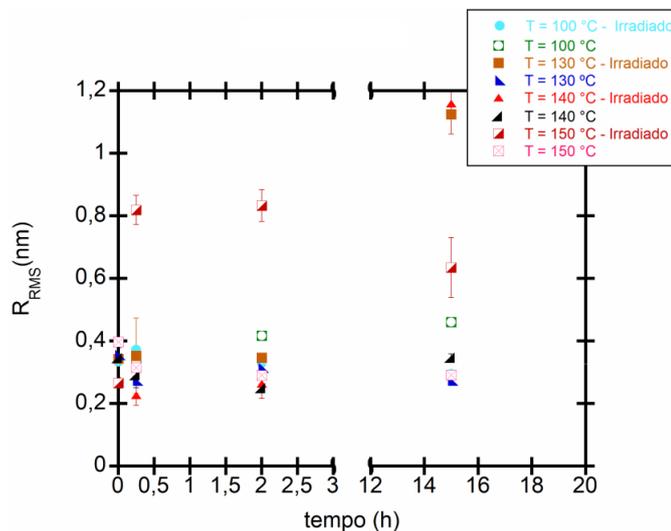


Figura 5.33. Gráfico da rugosidade RMS em função do tempo de *annealing* em temperaturas de 100 a 150 °C para filmes de PMMA ($h \sim 30$ nm) irradiados com H^+ de 2 MeV.

A análise dos efeitos de diferentes tempos de *annealing* para filmes irradiados por feixes de prótons e 2 MeV de energia foram utilizadas fluências de 1×10^{14}

íons/cm² e T = 80 °C. Na Figura 5.34 é apresentado um mosaico de imagens de AFM dos filmes irradiados e tratamento por *annealing* de até 2 h. Após o tratamento os filmes não apresentaram modificações em sua morfologia. A Figura 5.35 apresenta o gráfico da rugosidade em função do tempo para filmes de PVC. A irradiação com H⁺ combinada com o *annealing* contribuiu para a redução na rugosidade da superfície, quando comparado a rugosidade de um filme como depositado. Os filmes de PVC não irradiados diminuíram sua rugosidade conforme o tempo de *annealing* foi crescendo. Observa-se que o efeito da irradiação sobre a planificação da superfície é mais forte em relação a relaxação provocada pelo *annealing*. Os filmes somente aquecidos necessitam longos períodos de tempo para chegarem a valores equivalentes de rugosidade, e irradiados já permanecem com uma rugosidade mais baixa e quase inalterada.

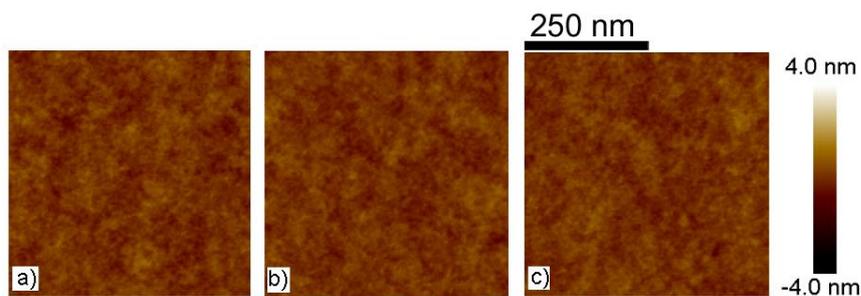


Figura 5.34. Mosaico das imagens de AFM de filmes de PVC (h~15 nm) irradiados com H⁺ 2 MeV e fluência de 1×10^{14} íons/cm² para *annealing* de 80 °C onde a amostra na figura a) foi aquecida por pelo tempo de irradiação, b) 0,25 h e c) 2 h.

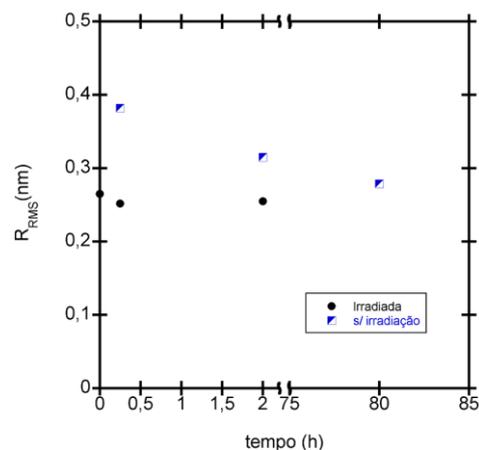


Figura 5.35. Gráfico da rugosidade RMS em função do tempo de *annealing* de 80 °C para filmes de PVC (h~15 nm) irradiados com H⁺ 2 MeV e fluência de 1×10^{14} íons/cm².

5.5. Medidas complementares

5.5.1. Ângulo de contato

Medidas preliminares de ângulo de contato foram realizadas em filmes de PMMA/Si de 30 nm de espessura que sofreram irradiação com Bi^{eq} de 2.2 GeV, Au⁺⁷ de 17 MeV e H⁺ de 2 MeV. A Figura 5.36 mostra o gráfico com os valores encontrados para o ângulo de contato do líquido nos filmes de PMMA que sofreram irradiação com H⁺ de 2 MeV em diferentes fluências. A irradiação com prótons inicialmente induz uma suave diminuição no ângulo de contato e um posterior aumento com fluência de 1×10^{14} íons/cm². Com a fluência de 2×10^{14} íons/cm² o ângulo de contato teve uma brusca redução, indicando aumento da hidrofiliicidade da superfície.

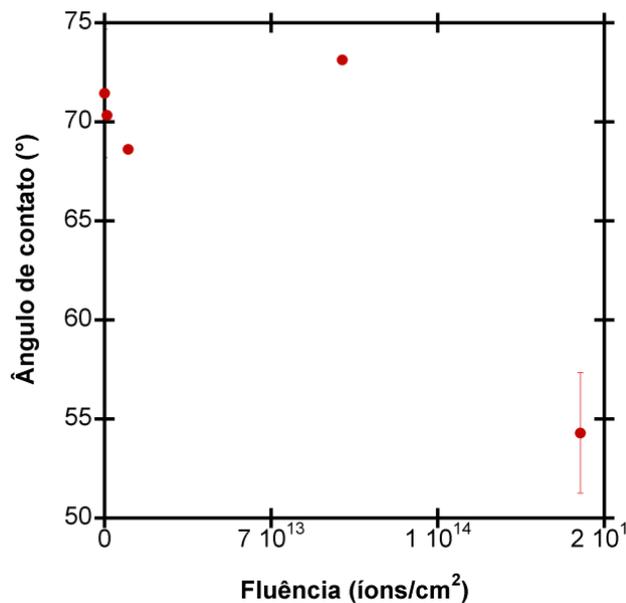


Figura 5.36. Gráfico com valores encontrados para o ângulo de contato dos filmes de PMMA irradiados com diferentes fluências de H⁺ de 2 MeV.

A provável causa pode ser as mudanças químicas na superfície do filme provocada pelas altas fluências de irradiação com hidrogênio, principalmente a eliminação dos grupos carbono-oxigênio [57, 12] observada por XPS [85] e FTIR [17]. O material resultante é formado de carbono hidrogenado e poucas ligações C-O, favorecendo a hidrofiliicidade [57].

A Figura 5.37 apresenta o gráfico do ângulo de contato para os filmes que sofreram irradiação de Au^{+7} de 17 MeV. Novamente é observada uma diminuição do ângulo de molhamento com o aumento da fluência, dessa vez sem a flutuação inicial observada nas amostras irradiadas com H^+ .

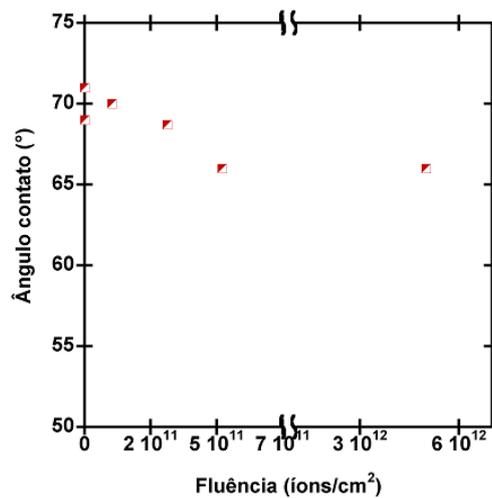


Figura 5.37. Gráfico com valores do ângulo de contato dos filmes de PMMA com 30 nm irradiados com diferentes Au^{+7} e 17 MeV

Na Figura 5.38, temos o gráfico de ângulo de contato para os filmes irradiados com Bi^{eq} de 2.2 GeV. O efeito da irradiação de Bi^{eq} de 2,2 GeV é oposto ao que ocorreu com a irradiação com Au^{+7} 17 MeV e H^+ de 2 MeV, aumentando o ângulo de contato com o aumento da fluência.

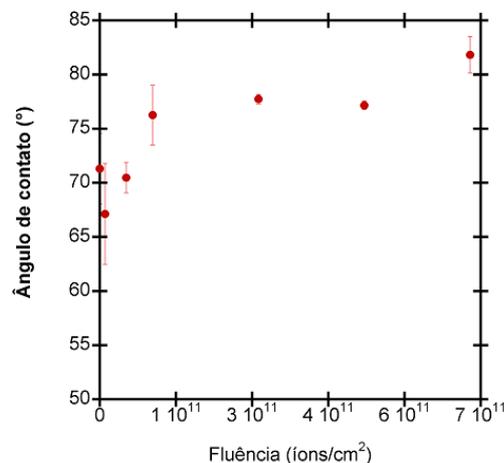


Figura 5.38. Gráfico com valores encontrados para o ângulo de contato dos filmes de PMMA irradiados com diferentes fluências de Bi^{eq} de 2,2 GeV.

A irradiação com íons pesados também alterou a topografia dos filmes, aumentando sua rugosidade. As altas fluências para o Au^{+7} aumentaram a molhabilidade do filme de PMMA, apesar do aumento da rugosidade. Já altas fluências de Bi^{+eq} , tenderam a deixar a superfície mais lisa e diminuíram a molhabilidade na superfície dos filmes. Superfícies rugosas tendem a ter maior hidrofobicidade, porém esse efeito pode ter sido suprimido pelas alterações químicas que ocorreram no polímero devido aos efeitos da irradiação [18, 83, 90]. É interessante notar que é possível controlar parâmetros na hidrofobicidade através da escolha dos parâmetros de irradiação.

5.5.2. Medidas de indentação

Existem diferentes métodos para aquisição do módulo de elasticidade [113,114], entre elas estão a medição por ondas acústicas da superfície, *bean curvature*, *brillouin light scattering* (BLS), SIEBIMM (*strain-induced elastic buckling instability for mechanical measurements*) e indentação (AFM-PFQN e nanoindentação) [97, 98, 114]. Na maioria dos métodos citados anteriormente, as medidas são realizadas de forma indireta, sem a penetração da amostra e podem não levar em conta as respostas mecânicas gerais do filme. A indentação consiste em forçar a penetração de uma ponta no material e, a partir da relação força/penetração, são calculados a dureza e o módulo de elasticidade. Em filmes finos, essa técnica pode ser realizada com um nanoindentador [98] ou através de um AFM [115]. Alguns estudos relatam a comparação das duas técnicas [116] com os valores conhecidos para o material em estado *bulk*. Medidas muito sensíveis podem ser influenciadas pelos efeitos da superfície e interface dos polímeros. Um cuidado especial deve-se ter na análise de propriedades mecânicas de filmes finos e ultrafinos, devido à influência do substrato nas medidas [116]. Já na superfície do filme, a maior mobilidade do polímero pode influenciar nas medidas encontradas [27,103].

Primeiramente, foi analisado o módulo de elasticidade no nanoindentador para filmes de diferentes espessuras e os resultados das medidas de indentação estão apresentadas na Figura 5.39. No gráfico, é possível observar que filmes finos tendem a produzir valores muito próximos do substrato de Si e filmes grossos tem

valores que se aproximam, mas não são ainda muito maiores que os polímeros na forma massiva.

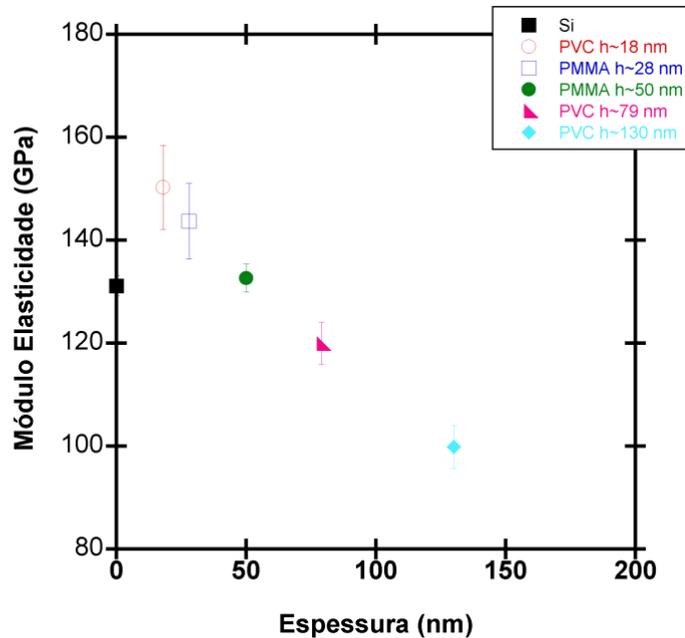


Figura 5.39. Gráfico da medida do módulo de elasticidade para filmes de PMMA e PVC realizadas pelo nanoindentador.

Os valores de módulo de elasticidade encontrados são bem superiores aos descritos na literatura. Para o PMMA, o módulo de elasticidade em *bulk* varia entre 1,8-3,1 GPa [117] e 2,4-4 GPa para o PVC. Alguns estudos de módulo de elasticidade realizadas com indentação por AFM indicam valor de 6,35 ~ 2,71 GPa [116, 118]. 3,9 GPa para o PVC [118], em *bulk*. Naturalmente, o nanoindentador não é adequado para obter medidas das propriedades mecânicas de filmes finos com $h < 200$ nm.

Também foi testado medidas com o AFM no modo PQNM, uma técnica que teoricamente seria mais adequada para testes de indentação em camadas finas, dado o controle mais finos das forç as utilizadas que podem chegar na ordem de 1×10^{-9} N. O gráfico dos dados obtidos pode ser visto na Figura 5.40.

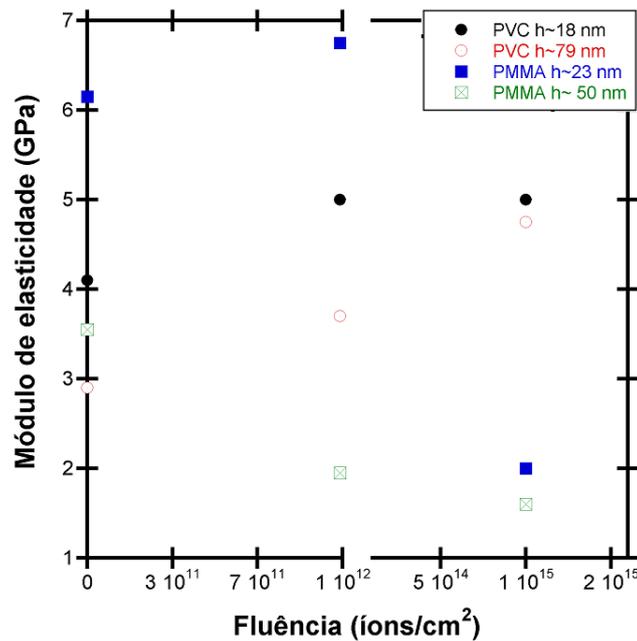


Figura 5.40. Gráfico do módulo de elasticidade para filmes de PMMA e PVC para diferentes espessuras e irradiados com H⁺ com fluências de 1×10^{12} e 1×10^{15} íons/cm².

O módulo de elasticidade médio obtido para os filmes de PMMA com $h=23$ nm e $h=50$ nm foram 6.1 GPa e 3.6 GPa, respectivamente. Para filmes de PVC com $h=18$ nm e $h=79$ nm foram 4.1 GPa e 2.8 GPa, respectivamente, mostrando-se assim melhores que os resultados obtidos pelo nanoindentador. Esses resultados foram obtidos após longos testes realizados para saber qual a melhor forma de controle de indentação. Após os primeiros testes de indentação, os filmes apresentaram uma superfície muito viscosa, a qual prejudicava a leitura do módulo de elasticidade. Quando se utilizava a mesma sonda em diferentes amostras notou-se que o módulo de elasticidade não alterava, mesmo para diferentes polímeros, espessuras e irradiações. Testes de calibragem de sonda foram refeitos e o problema persistiu. Foi necessária a utilização de uma nova sonda por imagem realizada para cada amostra. Aparentemente o material na superfície do filme se comporta com alta viscosidade, o que mostrou a necessidade de reduzir o *peak force frequency* para 1 kHz e a diminuição da *peak force* amplitude de 150 nm para 70 nm. Os resultados obtidos do módulo de elasticidade por AFM também indicaram um aumento da dureza com a diminuição da espessura do filme para ambos os polímeros, porém com valores similares com os da literatura para o polímero *bulk*.

Após a irradiação, os dois polímeros apresentaram comportamentos distintos. Os filmes de PVC tiveram aumento no módulo de elasticidade, chegando a valores de aproximadamente 5 GPa para ambas as espessuras, enquanto os filmes de PMMA obtiveram uma diminuição do módulo de elasticidade, obtendo valores de próximos a 2 GPa para altas fluências.

É sabido que a interação do filme com o substrato pode alterar as propriedades mecânicas, porém os resultados dependem da técnica utilizada. Muitos estudos referenciam o aumento de dureza do filme com a diminuição de espessura, devido ao aumento de carga necessário para indentar a ponta no filme. Isso ocorre devido ao campo de estresse mecânico gerado pela ponta do indentador, que ao penetrar no filme, pode atingir centenas de nanômetros. Esse fato influenciado nas medidas é conhecido como “efeito do substrato” [11], o que resulta nos valores elevados de módulo de elasticidade para ambos os polímeros medidos com o nanoindentador. Estudos indicam menor influência no módulo de elasticidade pelo efeito do substrato para filmes de PMMA acima de $h=200$ nm. Os valores do módulo de elasticidade encontrados para esse filme foram de ~ 10 GPa, diminuindo com o aumento da espessura do filme [11]. A utilização do AFM em modo PFQNM [119] apresentou resultados mais próximos a literatura, em relação ao nanoindentador e a nanoindentação por AFM encontrados na literatura [116, 118]. Contudo, as medidas de AFM podem sofrer os efeitos de ponta, o que necessita uma minuciosa calibração, assim como sua troca constante após cada medida. Os efeitos da viscosidade na camada superficial do polímero por algumas vezes também dificultam a leitura das medidas, dificultando sua reprodutibilidade.

Sabe-se que a irradiação com íons pode causar efeitos como *crosslink* e cisão nas cadeias do polímero. O *crosslink* aumenta a massa molar e os acoplamentos entre as macromoléculas diminuindo a mobilidade molecular aumentando sua dureza [75]. Já o efeito da cisão contribui para a degradação das propriedades mecânicas do polímero [105], como visto anteriormente. Com o aumento da fluência ocorrem as cisões principalmente nas bandas do carbono-oxigênio [17, 57, 85, 112], alterando a estrutura química do polímero, o que também é sugerido pelo gráfico de ângulo de contato para filmes de PMMA. O material que

sobrou após a irradiação no PMMA provavelmente é um material mais carbonizado, o que teria um menor valor de módulo de elasticidade.

6. CONCLUSÕES

Nesse trabalho foi investigada a modificação superficial por irradiação de íons e tratamento térmico de filmes finos de PMMA e PVC de diferentes espessuras (entre 2.5 e 290 nm) depositados sobre lâminas de Si. Três condições diferentes foram testadas: a) apenas tratamento térmico em câmara de vácuo; b) efeito de irradiação com diferentes íons de alta energia em temperaturas variadas; c) irradiação com tratamento térmico em diferentes temperaturas, com até 72 h de *annealing*.

Os filmes de PMMA depositados apresentaram espessura dentro do esperado a partir das concentrações realizadas, tendo boa reprodutibilidade. Para espessuras acima de 100 nm ocorre uma probabilidade maior de erro na espessura e deposição devidos a alta viscosidade da solução. Para filmes de PVC, espessuras abaixo de 2 nm apresentaram *dewetting*.

O tratamento térmico puro (sem irradiação) para ambos os polímeros não representaram grandes modificações na superfície dos filmes, com exceção da temperatura de 100 °C para o PMMA, onde a rugosidade aumentou consideravelmente com tempo de *annealing*. A modificação na superfície pode estar associada à maior mobilidade do polímero próximo a superfície com o aumento da temperatura próxima a Tg.

Os efeitos da irradiação com os diferentes íons apresentaram comportamentos distintos entre o íon mais leve de H⁺ e os íons mais pesados de Au⁺⁷ e Bi^{+eq}. A irradiação com H⁺ contribuiu para o alisamento da superfície dos filmes de PMMA e de PVC, sendo associada ao aumento da mobilidade das cadeias devido às cisões induzidas pela irradiação e posteriormente sua relaxação. Já as irradiações de íons pesados de Au⁺⁷ e Bi^{+eq} aumentaram fortemente a rugosidade

dos filmes devido à elevada erosão provocada pelos íons em ambos os polímeros. Quando associada à temperatura com a irradiação, os filmes de PMMA irradiados com Au^{+7} em temperaturas acima da temperatura ambiente aumentaram sua rugosidade, formando novos padrões de defeitos na superfície, com o surgimento maior de ondas com baixa frequência espacial. Contudo os efeitos de irradiações combinados com tratamento térmico apresentaram aumento da rugosidade para longos tempos de exposição, estando relacionada pelo aumento da mobilidade do polímero com o aumento de temperatura e o tempo.

Medidas de ângulo de contato indicam aumento na hidrofobicidade após irradiações com H^+ , em contraste o que ocorre os para íons de Bi^{+eq} . Apesar da alta rugosidade formada pelos íons pesados de Bi^{+eq} e a posterior planificação dos filmes com as altas fluências, o ângulo de contato aumentou para todas as fluências utilizadas. Isso deve-se as fortes modificações químicas que são geradas por ambos os íons na estrutura do filme.

Por fim, foi realizada uma análise do módulo de elasticidade pelas técnicas de nanoindentação e AFM para comparar com os dados já obtidos entre ambas as técnicas. As medidas obtidas pelo nanoindentador apresentaram grande influência do substrato, ao contrário ocorrido com o AFM, na qual apresentou valores similares à literatura. Os filmes de PVC irradiados com H^+ apresentaram aumento no módulo de elasticidade com o aumento da fluência, já para os filmes de PMMA foi observado um efeito oposto, apresentando um decréscimo no módulo de elasticidade. O efeito da irradiação nos polímeros pode acarretar *cross-link* e cisão das cadeias do polímero, sendo que o *cross-link* contribui para aumentar à dureza do polímero e a cisão a diminuição da massa molar e eventual degradação das propriedades do polímero.

7. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros pretende-se aprofundar a análise dos mecanismos subjacentes às modificações morfológicas observadas. Análises químicas dos filmes que sofreram tratamento térmico, ângulo de contato, densidade do polímero e também devem ser feitas para filmes de PMMA e PVC. Pretende-se também observar o comportamento dos filmes em substratos diferentes, utilizando os mesmos critérios anteriormente realizados.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HASHIM, A. A. Polymer Thin Films. Vukovar: In-Tech, 2012.
- [2] LALOVA, A.; Todorov, R. Optical properties of thin PMMA films for sensor application. **Bulgarian Chemical Communications**, v. 47, p. 29-34, 2015
- [3] VENDRA, V. K. Polymer thin films for biomedical applications. **Nanomaterials for the Life Sciences: Nanostructured Thin Films and Surfaces**, v. 5, p. 452, 2010.
- [4] SAKAY, Y.; Sadaoka, M. M. Humidity sensors based on polymer thin films. **Sensors and Actuators B**, v. 35-36, p. 85-90, 1996.
- [5] TORRES, J. M.; et al. Influence of chain stiffness on thermal and mechanical properties of polymer thin films. **Macromolecules**, v. 44, p. 9040-9045, 2011.
- [6] ZHAO, H.; Tsui, O. K. C.; Liu, Z. Dispersion forces effects in the instability of polymer films. **Solid States Communucations.**, v. 134, p. 455-459, 2005.
- [7] BOLLINNE, C.; Cuenot, S.; Nysten, B., Jonas, A. M. Spinodal-like dewetting of thermodynamically-stable thin polymer films. **The European Physical Journal E**, v. 12, p. 389-396, 2003.
- [8] SHARMA, A.; Verma, J. M.; Verma, R. Instability and dewetting of thin films Induced by density variations. **Langmuir**, v. 18, p.10213-10220, 2002.
- [9] WANG, J.; McKenna, G. B.; Viscoelastic and glass transition properties of ultrathin polystyrene films by dewetting from liquid glycerol. **Macromolecules**, v. 46, p. 2485–2495, 2013.

- [10] PIGNORATO, B.; Fragalá, M. E.; Puglisi, O. AFM and XPS study of ion bombarded poly(methyl methacrylate). **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 131, p. 141-144, 1997.
- [11]. WATCHAROTONE, S.; et al. Interfacial and substrate effects on local elastic properties of polymers using coupled experiments and modeling of nanoindentation. **Advanced Engineering Materials**, v. 13, p. 400-404, 2011.
- [12] HALL, D. B., Underhill, P.; Torkelson, J. M. Spin coating of thin and ultrathin polymer films. **Polymer Engineering and Science**, v. 38, p.2039-20145, 1998.
- [13] REITER, G.; Gennes, P. G. Spin-cast, thin, glassy polymer films: Highly metastable forms of matter. **The European Physical Journal E**, v. 6, p. 25-28, 2001.
- [14] Pochan, D. J.; Lin, E. K.; Satija, S. K.; Wu, W. Thermal expansion of supported thin polymer films: A direct comparison of free surface vs total confinement. **Macromolecules**, v. 34, p. 3041–3045, 2001.
- [15] PAPALÉO, R. M.; Leal, R.; Carreira, W. H.; Barbosa, L. G. Relaxation times of nanoscale deformations on the surface of a polymer thin film. **Physical Review B**, v. 74, p. 094203.1-094203.5, 2006.
- [16] ESTEVES, C. R. B.; Thomaz, R. S.; Gutierrez, L. I.; Papaléo, R. M. Effect of ion irradiation on the thermal stability of thin polymer films. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 314, p. 71-76, 2012.
- [17] RÜCK, D. M.; Schulz, J.; Deusch, N. Ion irradiation induced chemical changes of polymers used for optical applications. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 131, p. 149-158, 1997.
- [18] KUMAR, R.; et. al. Physical and chemical response of 145 MeV Ne⁺⁶ irradiated polymethyl methacrylate (PMMA) polymer. **Nuclear Instruments and Methods in**

Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, v. 269, p. 1755-1759, 2011.

[19] CANEVAROLO JR.; S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 1^o ed. São Paulo: Artiber Editora Ltda, 2002, 284 p.

[20] GRANICK, S.; et al. Macromolecules at surfaces: Research challenges and opportunities from tribology to biology. **Journal of Polymer Science B, Polymer Physics**. v. 41, p. 2755–2793, 2003.

[21] XUE, L.; HAN, Y.; Inhibition of dewetting on thin polymer films. **Progress in Materials Science**, v. 57, p. 947-979, 2012.

[22] CARBAUGH, D. J.; Wright, J. T.; Parthiban, R.; Rahman, F. Photolithography with polymethyl methacrylate (PMMA). **Semiconductor Science and Technology**, v. 31, p. 1-10, 2015.

[23] WOEHMANN, M.; Polymerizations of thin film polymer. **IntechOpen**. 2012.

[24] OUYANG, J. Chu, C.; SZMANDA, C. R.; MA, L.; YANG, Y.; Programmable polymer thin film and non-volatile memory device. **Nature Materials**, v. 3, p. 918–922, 2004.

[25] BJØRNHOLM, T.; Greve, D. R.; Reitzel, N.; Self-Assembly of regioregular, amphiphilic polythiophenes into highly ordered π -stacked conjugated polymer thin films and nanocircuits. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, p. 7643-7644, 1998.

[26] MICHELMORE, A.; Thin film growth on biomaterial surfaces. **Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Applications**, p.29-47, 2016.

[27] SERGHEI, A; Kremer, F. Metastable states of glassy dynamics, possibly mimicking confinement-effects in thin polymer films. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 208, p. 810-817, 2008.

- [28] MONDAL, M.H.; Mukherjee, M.; Kawashima, K.; Nishida, K.; Kanaya, T. Study of thickness dependent density in ultrathin water soluble polymer films. **Macromolecules**, v. 42, p. 732-736, 2008.
- [29] GROHENS, Y.; Hamon, I.; Reiter, G.; Some relevant parameters affecting the glass transition of supported ultra-thin polymer films. **The European Physical Journal E**, v. 8, p. 217-224, 2002.
- [30] FORREST, J.A.; Dalnoki-Veress K.; Stevens JR; Dutcher JR. Effect of free surfaces on the glass transition temperature of thin polymer films. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 2002-2005, 1996.
- [31] GROHNS, Y.; Hamon, L.; Reiter, G.; Soldera, A.; Holl, Y.; Some relevant parameters affecting the glass transition of supported ultra-thin polymer films. **The European Physical Journal E**, v. 8, p. 217-224, 2002.
- [32] WALLACE, W. E.; van ZANTER, J. H.; Wu, W.L.; Influence of an impenetrable interface on a polymer glass-transition temperature. **Physical Review E**, v. 52, p. 3329-3332, 1995.
- [33] WHITE R. P.; Price, C. C.; Lipson, J. E. G.; Effect of interfaces on the glass transition of supported and freestanding polymer thin films. **Macromolecules**, v. 48, p. 4132-4124, 2015.
- [34] MUNDRA, M. K.; Donthu, S. K.; Dravid, V. P.; Torkelson, J. M.; Effect of spatial confinement on the glass-transition temperature of patterned polymer nanostructures. **Nano Letters**, v. 7, p. 713-718, 2007.
- [35] SIRETANU, I.; Chapel, J. P.; Drummond, C. Substrate remote control of polymer film surface mobility. **Macromolecules**, v. 45, p. 1001-1005, 2012.
- [36] NAPOLITANO, S.; Wübbenhorst, M.; The lifetime of the deviations from bulk behaviour. **Nature Communications**, v. 2, p. 1-7, 2011.

- [37] JONES, R. I.; Kumar, S. K. Chain conformation in ultrathin polymer films. **Letters to Nature**, v. 400,p.146, 1999.
- [38] LEE, Y. Y.; Randall, T. Contact angle and wetting properties. *Surface Science Techniques*. **Springer** , p.1-33, 2013.
- [39]KIM C. B.; et. al. Bidirectional control of flow in thin polymer films by photochemically manipulating surface tension. **Chemistry of Materials**,v.13, p.4530-4545, 2015.
- [40] ZISMAN, W. A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution . **Contact Angle, Wettability, and Adhesion**. 1964.
- [41] KOSTOUROU,K.;et. al. Interface morphologies in liquid/liquid dewetting. *chemical engineering and processing*. **Process Intensification**, v. 50, p.531-536, 2011.
- [42] REITER, G.; Kanaya, T. Glass transition, dynamics and heterogeneity of polymer thin films. **Springer**, v. 3, p. 29-64, 2012.
- [43] VILMINA, T.; Raphael, E. Dewetting of thin polymer films. **The European Physical Journal E**, v. 21, p. 161-174, 2006.
- [44] YOON, B.; et al. Nanopatterning of thin polymer films by controlled dewetting on a topographic pre-pattern. **Soft Matter**, v. 4, p. 1467-1472, 2008.
45. K. M. Ashley, D. Raghavan, J. F. Douglas, and A. Karim. Wetting-dewetting transition line in thin polymer films. **Langmuir**, v. 21, p. 9518-9523, 2005.
- [46] SEEMANN, Ralf. Dynamics and structure formation in thinpolymer melt films. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 17. p. 267-290, 2005.
- [47] MASUDA,T.; Matsuki, Y.; Shimoda, T.; Stability of polydihydrosilane liquid films on solid substrates. **Thin Solid Films**, v. 520, p. 5091-5096, 2012.

[48] DE PAOLI, Marco-Aurelio. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. ed. Chemkeys, 2008.

[49] Mechanism of radiation-induced degradation of poly(methyl methacrylate) - temperatura effect. Ichikawa, Tsuneki. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.105, p.150-153, 1995.

[50] CANEVAROLO JR., SEBASTIÃO V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Carlos : Artliber, 2002. 183 p.

[51] BAMFORD, C.H.; Tipper, C.F.H. **Degradation of polymers**. New York : Elsevier Scientific Publishing Company, 1975. 562 p.

[52] LEE, Eal H. Ion-beam modification of polymeric materials - fundamental principles and applications. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.151, p. 29-41, 1999.

[53] FRAGALÁ, M. E.; COMPAGNINI, G.; LICCIARDELLO, A.; PUGLISI, O. Track overlap regime in ion-irradiated PMMA. **Journal of polymer science. Part B, Polymer physics**, v.36, p. 655-664,1998.

[54] OEHRLEIN, G. S.; Phaneuf, R. J.; Graves, D. B. Plasma-polymer interactions: A review of progress in understanding polymer resist mask durability during plasma etching for nanoscale fabrication. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v.29, p.010801.1- 010801.35, 2011.

[55]. Bruce, R. L.; et. al. Relationship between nanoscale roughness and ion-damaged layer in argon plasma exposed polystyrene films. **Journal of Applied Physics**, v.107, p084310.1-084310.5, 2010.

[56] JOSHI-IMRE, A.; Bauerdick, S. Direct-Write Ion Beam Lithography. **Journal of Nanotechnology**. v.2014, p.1-27, 2014.

- [57] SCHEREMPEL, F.; Skin,Y.S; Whitthuhn, W. Deep ion beam lithography in PMMA: Irradiations effects. **Applied Surface Science**, v.189, p.102-112, 2002.
- [58] HELLBORG, R.; Whitlow, H. J.; Zhang, Y. **Ion Beams in Nanoscience and Technology**. New York : Springer, 2010. 439 p.
- [59] Cunningham, H.; Johns, E.; Robert, J. *The Physics of Radiology*. Springfield : charles c thomas, 1983.
- [60] FINK, D. *Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers..* Berling : s.n., 2004
- [61] Kudoh, H.; Sassuga, T.; Seguchi, T.; High energy ion irradiation effects on polymer materials - LET dependence of G value of scission of Polymethymethacrylate (PMMA). **Radiation Physic Chemical**, v. 50, p.299-302,1997.
- [62] AUMAYR, F.; Winter, H.P.; Inelastic interactions of slow ions and atoms with surfaces. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 233, p.111-124, 2005.
- [63] Ziegler, F. J. www.srim.org. [Online] 2006.
- [64] AUMARYR, 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, p.1-24, 2011.
- [65] KANJIAL, D.; Swift heavy ion-induced modification and track formation in materials. **Current Science**, v.80, p.1560-1566, 2001.
- [66] MEFTAH, A., et al. Swift heavy ions in magnetic insulators: A damage-cross-section velocity effect. **Physical Review B**, v.48, p.920-925,1993.
- [67] FINK, D. **Radiochemical Modification of the Molecular Level**. Fundamentals of ion-Irradiated Polymers. Berlin : Springer, 2004.

- [68] SCHIWIETZ, G.; et al. Femtosecond dynamics – snapshots of the early ion-track evolution. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.225, p.4-26, 2004
- [69] PAPALÉO, R. M.; et al. Direct evidence for projectile charge-state dependent crater formation due to fast ions. **Physical Review Letters**, p.167601.1-167601.4, 2008
- [70] HOSSAIN, U.H.; et al. On-line and post irradiations analysis of swift heavy ion induced modification of PMMA (polymethyl-methacrylate). **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.326, p.135-139, 2014.
- [71] LEE, E.H.; Lao,G.R.; Mansue, L.K. LET effect on cross-linking and scission mechanisms of PMMA during irradiation.. **Radiation Physics and Chemistry**, v.55, p.293-305,1999.
- [72] DONG, H.; Bell, T. State-of-the-art overview: ion beam surface modification of polymers. **Surface and Coatings Technology**, v.111, p.29-40,1999.
- [73] GÜVEN, O.; Uzun, C. A comparative study of thermal and mechanical stabilities of gamma irradiated PMMA, PP and PVC. **Radiation Physics and Chemistry**, v.42, p.1046-1050, 1993.
- [74] BACCARO, S.; Brunella, V.; Cecilia, A.; Costa, L. γ irradiation of poly(vinyl chloride) for medical applications. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.208, p.195-198, 2003.
- [75] JHA, R. S.; Bajpai, R. Effect of Gamma Irradiation on Polyvinyl Chloride, Polymethyl Methacrylate and Their Polymer Blends. **International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)**,v.3, p.1594-1598, 2016.
- [76] MILLER, A. A. Radiation chemistry of polyvinyl chloride. **The Journal of Physical Chemistry**, v.63, p.1755–1759,1959.

- [77] Labeled V.; Obeid, n. H.; Ressayre, K. Effect of relative humidity and temperature on PVC degradation under gamma irradiation: Evolution of HCl production yields. **Radiation Physics and Chemistry**, v.84, p.26-29, 2013.
- [78] DAVENAS. J.; Tran, V.H.; Boiteux, G. Ion beam induced conversion of PVC into a conducting polyene. **Synthetic Metals**, v.69, p.583-584, 1995.
- [79] RICKARDS, J.; Trejo-Luna, R.; Andrade, E. PVC Film behaviour under proton bombardment. *Radiation Physics and Chemistry*, v.45, p.629-636, 1994.
- [80] EVELYN, A.L.; et al. Ion beam modifications of PES, PS and PVC polymers. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.148, p.1141-1145, 1999.
- [81] Srivastava, A.; et al. Study of swift heavy ion modified conducting polymer composites for application as gas Sensor. **Sensors**, v.6, p.262–269, 2006.
- [82] KOVAL, Y. Mechanism of etching and surface relief development of PMMA under low-energy ion bombardment. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v.22, p.843-851, 2004.
- [83] RÜDUK, D.M. Ion Induced Modification of Polymers at Energies between 100 Kev and 1 GeV applied for optical waveguides and improved metal adhesion. **Nuclear Instruments and Methods Physics research B**, v.166-167, p.602-609, 2000.
- [84] FINK, D.; et al. Chemical modification of PMMA by MeV and GeV, light and heavy, ion irradiations. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.91, p.146-150, 1994.
- [85] THOMAZ, R., et al. Oxygen loss induced by swift heavy ions of low and high dE/dx in PMMA. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.2015, p.578-582, 2015.

[86] THOMAZ, R., et al. Bond-breaking efficiency of high-energy ions in ultrathin polymer films. **Physical Review Letters**, v.121, p.066101.1-5, 2018.

[87] TING, Yuk-Hong, et al. Surface roughening of polystyrene and poly(methyl methacrylate) in Ar/O₂ plasma etching. **Polymers**, v.2, p.649-663, 2010.

[88] HU, X.; Cahill, D. G.; Averback, R. S. Nanoscale pattern formation in Pt thin films due to ion-beam-induced. **Applied Physics Letters**, v.76, 22, p.2115-3217, 2009.

[89] PAPALÉO, R. M.; et al. Confinement Effects of Ion Tracks in Ultrathin Polymer Films. **Physical Review Letters**, v.114, 118302.1-5, 2015.

[90] THOMAZ, R.S; Esteves, C.R.B. e Papaléo, R.M. Surface morphology and porosity induced by swift heavy ions of low and high stopping power on PMMA thin films . **Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B**, v.435, p.157-161, 2017.

[91] KACZMAREK, H.; CHABERSKA, H. AFM and XPS study of UV-irradiated poly(methyl methacrylate) films on glass. **Applied Surface Science**, v.255, p.6729–6735, 2009.

[92] ADAMCIK, J.; Berquand, A.; Mezzenga, R. Single-step direct measurement of amyloid fibrils stiffness by peak force quantitative nanomechanical atomic force microscopy. **Applied Physics Letters**, v.98, p. 193701.1-193701.3, 2011.

[93] JAGTAP, R.N.; AMBRE, A.H.; Overview literature on atomic force microscopy (AFM) : Basics its important applications for polymer characterization. **Indian Journal of Engineering e Materials Sciences**, v.13, p.368-384, 2006.

[94] LORENZONI, M.; et al. Assessing the local nanomechanical Properties of self-assembled block copolymer thin films by peak force tapping. **Langmuir**, v.31, p. 11630–11638, 2015.

- [95] QI, H.; et al. Hydrophilicity modification of poly(methyl methacrylate) by excimer laser ablation and irradiation. **Microfluid Nanofluid**, v.5, p.139-143, 2008.
- [96] CWIKEL, D.; et al. Comparing contact angle measurements and surface tension assessments of solid surfaces. **Langmuir**, v.26, p.15289–15294, 2010.
- [97] EVERY, A G. Measurement of the near-surface elastic properties of solids and thin supported films. **Measurement Science and Technology**, v.13, p.21-39, 2002.
- [98] STAFFORD, C. M.; et al. A buckling-based metrology for measuring the elastic moduli of polymeric thin films. **Nature Materials**, v.3, p. 545–550, 2004.
- [99] FORREST, J. A.; Dalnoki-Veress, K. The glass transition in thin polymer films. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.94, p.164-196, 2001.
- [100] EDIGER, M. D.; Forrest, J. A. Dynamics near Free Surfaces and the Glass Transition in Thin Polymer Films: A View to the Future. **Macromolecules**, v.47, p.471-478, 2014.
- [101] KANAYA, T.; et al. Annealing effects on thickness of polystyrene thin films as studied by neutron reflectivity. **Polymer Communication**, v.44, p.3769-3773, 2003.
- [102] KIM, H., et al. Surface dynamics of polymer films. **Physics Review Letters**, v.90, p.068302.1- 068302.4, 2003.
- [103] KERLE, T.; Lin, Z. e Russel, T. P. Mobility of polymers at the air/polymer interface. **Macromolecules**, v.34 3484-3492, 2001.
- [104] FAKHRAAI, Z.; Forrest, J.A. Measuring the surface dynamics. **Journal Science**, v. 319, p.600-604, 2008.
- [105] Effect of the initial thickness dependence on the thinning rate of PMMA films induced by ion irradiation. R. S. Thomaz, B. Q. Friedrich, L. I. Gutierrez, R. M. Papaléo. 2015.

[106] THOMAZ, R.S.; et al. Effect of the initial thickness on the thinning rate of polymer nanolayers under ion irradiation. In: 19th International Conference on Ion Beam Modification of Materials IBMM: 2014. Louven. Resumo: SHIM, 2015.

[107] THOMAZ, R.S. **Efeitos da radiação iônica em polímeros sob confinamento espacial em uma dimensão**. Porto Alegre, 2015, 155p. TESE (Doutorado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Programa de pós Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Brasil.

[108] SINGH, U. B.; et al. Insight mechanisms of surface structuring and wettability of ion-treated Ag thin films. **The Journal of Physical Chemistry**, v.120, p. 5755–5763, 2016.

[109] BISCHOF, J.; et al. Dewetting modes of thin metallic films: Nucleation of holes and spinodal dewetting. **Physical Review Letters**, v.77, p.1536-1539, 1996.

[110] HU, X.; CAHILLI, D. G.; AVERBACK, R. S. Nanoscale pattern formation in Pt thin films due to ion-beam-induced dewetting. **Publisher Logo Applied Physics Letters**, v. 76, p.3215-3217, 2000.

[111] THOMAZ, R. S; No prelo.

[112] LEE, E. H.; Rao, G. R; Mansur L. K.; LET effect on cross-linking and scission mechanisms of PMMA during irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v.55, p.293-305, 1999.

[113] NOLTE, A. J.; Cohen, R. E. Rubner, M. F. A two-plate buckling technique for thin film modulus measurements: Applications to Polyelectrolyte Multilayers. **Macromolecules**, v.39, p. 4841-4847, 2006.

[114] STAFFORD, C. M.; et el. Elastic moduli of ultrathin amorphous polymer films. **Macromolecules**, v.39, p.5095–5099, 2006.

[115] TANG, B., Ngan, A. H. W.; Pethica, J. B. A method to quantitatively measure the elastic modulus of materials in nanometer scale using atomic force microscopy. **Nanotechnology**, v.19, p.1-7, 2008.

[116] HOFFMMAN, D. **Measuring the Elastic Modulus of Polymers using the Atomic Force Microscope**. Michigan, 2010. Master's Thesis (Master of science in Materials and Engineering). MICHIGAL TECHNOLOGICAL UNIVERSITY, USA.

[117] Material property database. Disponível: <<http://www.mit.edu/~6.777/matprops/pmma.htm>>. Acesso em: 21 Janeiro 2018.

[118] CHUNG, P. C.; Glynos, E.; Green, P. F. The elastic mechanical response of supported thin polymer films. **Langmuir**, V.30, p.15200–15205, 2014.

[119] LORENZON, M.; et al. Assessing the local nanomechanical properties of self-assembled block copolymer thin films by peak force tapping. **Langmuir**, v.31, p. 11630–11638, 2015.

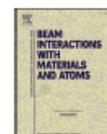
ANEXOS

Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B xxx (xxxx) xxx–xxx



Contents lists available at ScienceDirect

Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B

journal homepage: www.elsevier.com/locate/nimb

Surface morphology and porosity induced by swift heavy ions of low and high stopping power on PMMA thin films

R.S. Thomaz^{a,b,*}, C.R.B. Esteves^a, R.M. Papaléo^{a,b}

^a Interdisciplinary Center of Nanoscience and Micro-Nanotechnology, School of Science, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul, Av. Itália 6681, 90619-900 Porto Alegre, RS, Brazil

^b Ion Implantation Laboratory, Institute of Physics, Federal University of Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, RS, Brazil

ABSTRACT

We report on surface modification of poly(methyl methacrylate) (PMMA) thin films deposited onto silicon wafers induced by fast ions in a wide range of electronic stopping powers [14 keV/nm (2.1 GeV Bi), 2.2 keV/nm (17 MeV Au) and 0.019 keV/nm (2 MeV H)]. Marked differences were observed on surface morphology induced by low and high dE/dx ions. The effect of the 2 MeV H beam on the PMMA surface was a weak smoothing, whilst for the heavier Bi and Au ions, pronounced roughening occurs with development of porosity and other surface features in a broad range of spatial frequencies. For the heavy ions, surface changes develop in basically two regimes. At the single ion regime at low fluences, most of the changes can be attributed to sputtering and flow of material in individual ion impacts. At the track overlap regime, porosity emerges in a pattern of holes, with an areal density not directly related to the ion fluence, but still spread uniformly across the film. A good correlation between the input of energy and the changes in surface morphology was obtained when $(dE/dx)^{1.65}$ was used as the scaling factor.

1. Introduction

Polymer thin films are commonly used in a large number of technological applications, such as lithography, sensors, solar cells, organic-based electronics, smart packaging, membranes, and medical implants [1,2]. One of the most common methods to prepare the films is spin casting from diluted solutions. Thin polymeric films produced by spin-coating are 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 [3]. Thus subsequent treatments using, for example, heat [3,4] or radiation [5–7], may alter surface morphology and packaging of the macromolecules in the film or, under unfavorable interfacial conditions, may lead to dewetting of the layers [8–10]. In addition to the relaxation processes mentioned above, exposure of polymers to ion beams of different energies may induce a plethora of other surface features. For example, individual swift heavy ions produce nanometer-sized craters and/or hillocks at the point of impact [11,12], or even pores of high aspect ratio if subsequent etching is applied [13–15]. Lower energy beams, such as those used on plasma etching procedures are also known to induce surface roughening of polymers, with the formation of wrinkles or ripples [16], in a similar

fashion to what is observed in other nonpolymeric materials [17,18]. Surface smoothing may also be achieved, as in the case of treatments with cluster beams of noble gases [19,20] or irradiation with low fluence MeV proton beams [21].

Here we report on the surface modification of 100 nm-thick poly(methyl methacrylate) (PMMA) thin films deposited onto silicon wafers induced by fast ions in a wide range of electronic stopping powers (Table 1). We extended our previous work on the stability of polymers surfaces bombarded by energetic ions [21] to larger fluences until almost complete erosion of the films is reached. Marked differences were observed on the effect of ion bombardment on surface morphology, depending on the beam. The effect of the low-dE/dx 2 MeV protons was negligible, but the heavy ions caused strong modifications on the polymer surface that evolve, at high ion fluences, into a complex pattern of cavities and surface corrugations in a broad range of spatial frequencies.

2. Experimental

Solutions of nearly monodisperse PMMA ($M_w = 132\,000$ u) in anisole at different concentrations were spun onto silicon substrates with

* Corresponding author at: Interdisciplinary Center of Nanoscience and Micro-Nanotechnology, School of Science, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul, Av. Itália 6681, 90619-900 Porto Alegre, RS, Brazil.

E-mail address: raquel.thomaz@pucrs.br (R.S. Thomaz).

<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.11.026>

Received 21 August 2017; Received in revised form 14 November 2017; Accepted 27 November 2017
0168-583X/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

Please cite this article as: Thomaz, R.S., Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B (2017), <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.11.026>



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br