

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**INSTITUTO DE FÍSICA**

**DIEGO SANTOS TEIXEIRA**

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO NAS MODIFICAÇÕES  
TOPOLÓGICAS INDUZIDAS POR ÍONS PESADOS DE ALTA  
ENERGIA EM FILMES FINOS E ULTRAFINOS DE PMMA.**

**PORTO ALEGRE**

**2016**

DIEGO SANTOS TEIXEIRA

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO NAS MODIFICAÇÕES  
TOPOLÓGICAS INDUZIDAS POR ÍONS PESADOS DE ALTA  
ENERGIA EM FILMES FINOS E ULTRAFINOS DE PMMA.**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Física, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como pré-requisito parcial para Conclusão de Curso e obtenção do Título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luis Grande

PORTO ALEGRE

2016

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente, à minha família (a primeira equipe à qual pertencemos), pois sempre esteve ao meu lado nas horas mais difíceis, sempre me incentivando e apoiando, especialmente minha mãe Rejane e minha vó Tereza às quais dedico este trabalho, sendo esta última dedicação in memoriam.

Agradeço também a todas as pessoas do grupo NanoPUC do Centro Interdisciplinar em Nanociências e Micro-Nanotecnologia da PUCRS que me ajudaram bastante, entre elas as colegas Angelika e Luíza. Pertencentes também a este grupo faço, primeiramente, um agradecimento muito especial a amiga e pós-doutoranda Raquel Thomaz, que além de ter sugerido a ideia principal deste trabalho, sempre esteve disposta a me ajudar no que fosse preciso, a resolver algumas dúvidas e me motivar em momentos bem difíceis que passei. Ao professor Ricardo Papaléo, eu gostaria de agradecer imensamente também de forma especial pela ajuda, pelo apoio e pelos esclarecimentos sobre o assunto deste trabalho e pelos excelentes ensinamentos que venho recebendo.

Ao meu orientador deste trabalho, Prof<sup>o</sup>Dr. Pedro Luis Grande, faço um agradecimento muito especial, pelos ensinamentos adquiridos, ajuda e pela paciência em me explicar os assuntos pertinentes deste trabalho.

Aos meus amigos Thiago, Diogo, Alexandre e Sirlon, agradeço por estarem presentes e terem me apoiado em alguns dos momentos de extrema dificuldade que passei durante o período da faculdade e ao meu amigo Gustavo pelo incentivo neste trabalho e pela colaboração na parte técnica da microscopia de força atômica.

Ao Igor, pós doutorando em Física da UFRGS, agradeço pela colaboração nas medidas de espessura pela técnica de análise por reação nuclear, colaborando para este trabalho.

À Prof<sup>a</sup> Irene Strauch, agradeço pelo apoio nas horas de dificuldade e pelos ensinamentos adquiridos na graduação.

À Prof<sup>a</sup> Acirete, eu agradeço por sempre me apoiar e pelos incentivos em momentos bem difíceis durante a graduação.

À Amália, agradeço profundamente por toda ajuda e suporte nos momentos mais complicados durante toda graduação e por sempre ter me motivado.

Eu só cheguei onde estou porque cada uma das pessoas citadas acima de alguma forma teve uma parcela significativa de contribuição. Eu agradeço a todos que contribuíram para minha formação.

## RESUMO

Neste trabalho utilizamos a irradiação de íons pesados em altas energias sobre filmes finos e ultrafinos de polímeros para que pudéssemos investigar a influência de diferentes substratos com propriedades físicas diferentes entre si nos efeitos topológicos induzidos pela irradiação quando o material está confinado em uma dimensão. O polímero utilizado para confecção dos filmes foi o poli(metacrilato de metila) (PMMA) depositado em diferentes concentrações pela técnica de *spin coating* sobre substratos de silício, dióxido de silício e ouro, resultando em espessuras que vão desde 3 nm a 800 nm. Após o preparo das amostras, elas seguiram para o laboratório GSI na Alemanha para irradiação com íons de ouro de 1,1 GeV com fluência de  $2 \times 10^9$  íons/cm<sup>2</sup>. Para fazer as análises das modificações topológicas (diâmetro da cratera, profundidade, borda e altura) foi utilizada a técnica de microscopia de força atômica (AFM), enquanto que para as medidas de espessura foi utilizada a técnica de análise por reação nuclear e também a microscopia de força atômica. Com base nos resultados obtidos na realização deste trabalho, baseados nas medidas de espessura por AFM, há um efeito claro da presença dos substratos de silício e dióxido de silício na altura das protuberâncias em torno da cratera e um efeito sutil com respeito à largura das bordas e a manifestação do efeito na profundidade das crateras pela presença de um *overshooting* que aparece abaixo de 100 nm tanto para o caso entre o dióxido de silício como para o silício. Entretanto, para o caso do substrato de ouro ainda não é possível afirmar se há efeitos claros sobre a topografia dos filmes em decorrência da técnica de medida de espessura feita por NRA.

**Palavras-chave:** íons pesados, altas energias, polímeros, filmes finos e ultrafinos, modificações topológicas.

## ABSTRACT

In this work we used high energy heavy ion irradiation on thin and ultrathin polymer films so that we could investigate the influence of different substrates with different physical properties among themselves on the topological effects induced by radiation when the material is confined in one dimension. The polymer used to make the films was poly (methyl methacrylate) (PMMA) deposited in different concentrations by the spin coating technique on silicon, silicon dioxide and gold substrates, resulting in thicknesses ranging from 3 nm to 800 nm. After preparation of the samples, they were sent to the GSI laboratory in Germany for irradiation with 1.1 GeV gold ions with a fluence of  $2 \times 10^9$  ions / cm<sup>2</sup>. To perform the analysis of the topological modifications (crater diameter, depth, border and height), the technique of atomic force microscopy was used, whereas for the thickness measurements the techniques were used nuclear reaction analysis and the atomic force microscopy. Based on the results obtained in this work, using AFM thickness measurements, there is a clear effect of the presence of the silicon and silicon dioxide substrates in the shape of the protuberances around the crater and a subtle effect with respect to the width of the edges and the manifestation of the effect on crater depth by the presence of an overshooting that appears below 100 nm for both the silicon dioxide and the silicon substrates. However, for the case of the gold substrate it is still not possible to state if there are clear effects on the topography of the films due to the thickness measurement technique NRA.

**Keywords:** heavy ions, high energies, polymers, thin and ultra thin films, topological modifications.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1.1 – Fórmula estrutural do poli(metacrilato de metila) .....	16
Figura 2.1.2 – Representação esquemática de uma cadeia linear polimérica.....	16
Figura 2.2.1 - Esquema de deposição de energia dos íons ao interagir com sólidos: (a) íons individuais lentos ou fracamente carregados, com energia cinética de keV-MeV, (b) íons rápidos com energia cinética de MeV-GeV, (c) íons muito lentos ou altamente carregados, possuem grande energia potencial (keV), mas muito baixa energia cinética (eV-keV). As trajetórias de recuos são indicadas pela cor vermelha; excitações eletrônicas induzidas no sólido são marcada em pela cor azul.....	19
Figura 2.3.1 – Segmento da trilha iônica formada por um íon altamente energético (seta) na matéria. Os pontos pretos indicam as ionizações decorrentes da interação .....	20
Figura 2.4.3.1 - Esquema da trilha de impulsos esféricos ao longo do caminho do íon.. .....	23
Figura 2.4.3.2 – a) Pequenos vetores indicam a expansão em torno da trilha iônica em um ângulo $\theta$ na direção z, $\rho$ é a distância radial a partir do centro da trilha e b é a distância ao longo da superfície a partir do ponto de penetração no material. b) expansão representada pela soma dos impulsos esféricos, $\theta_{\rho}^{\pm}$ são as direções do momentum da rede para fora do centro da trilha .....	25
Figura 2.4.3.3 – mapa no plano $\rho$ -z da componente normal do momentum linear $p_z$ derivado do modelo de soma de impulsos para um filme de 10 nm de espessura. ....	26
Figura 3.2.1.1 – Apresentação esquemática das estruturas envolvidas no funcionamento do AFM .....	30
Figura 3.2.1.2 – Curva de força versus distância de separação entre ponta e amostra.....	30
Figura 4.1.1 – Esquema do substrato de sílcio. ....	32
Figura 4.1.2 – Esquema do substrato do dióxido de sílcio.....	33
Figura 4.1.3 – Esquema do substrato de ouro .....	33
Figura 4.2.1 - Apresentação esquemática das etapas envolvidas no processo da técnica de deposição por <i>spin coating</i> .....	34
Figura 4.5.1– imagem da ponta Scansyst. ....	37
Figura 4.5.2 – Imagem do cantilever.....	37

Figura 4.6.1 – Esquema de posicionamento no eixo x (marcado pelos dois pontos azuis) e no eixo y (marcado pelos dois pontos vermelhos) para realizar as medidas na cratera. ....	38
Figura 4.6.2 – Vista superior de um esquema representativo das dimensões da cratera.....	38
Figura 4.6.3 - vista de perfil da cratera medida no eixo x.....	39
Figura 4.6.4 – vista de perfil da cratera medida no eixo y.. ....	39
Figura 4.6.5 – Histograma dos diâmetros medidos nos eixos x e y em uma imagem de topografia de filme de PMMA de 754 nm de espessura sobre substrato de silício.....	40
Figura 4.6.6 – Histograma dos diâmetros medidos nos eixos x e y em uma imagem de topografia de filme de PMMA de 800 nm de espessura sobre substrato de dióxido de silício.....	40
Figura 4.6.7 – Histograma dos diâmetros medidos nos eixos x e y em uma imagem de topografia de filme de PMMA de 660 nm de espessura sobre substrato de ouro .....	40
Figura 4.6.8 – Histograma das larguras medidas nos eixos x e y em uma imagem de topografia de filme de PMMA de 754 nm de espessura sobre substrato de silício.....	40
Figura 4.6.9 – Histograma das larguras medidas nos eixos x e y em uma imagem de topografia de filme de PMMA de 800 nm de espessura sobre substrato de dióxido de silício.....	40
Figura 4.6.10 – Histograma das larguras medidas nos eixos x e y em uma imagem de topografia de filme de PMMA de 660 nm de espessura sobre substrato de ouro .....	40
Figura 4.6.11 – Histograma das alturas medidas nos eixos x e y em uma imagem de topografia de filme de PMMA de 754 nm de espessura sobre substrato de silício. ....	40
Figura 4.6.12 – Histograma das alturas medidas nos eixos x e y em uma imagem de topografia de filme de PMMA de 800 nm de espessura sobre substrato de dióxido de silício.. ....	40
Figura 4.6.13 – Histograma das alturas medidas nos eixos x e y em uma imagem de topografia de filme de PMMA de 660 nm de espessura sobre substrato de ouro.....	40
Figura 4.6.14 – Histograma das profundidades medidas nos eixos x e y em uma imagem de topografia de filme de PMMA de 754 nm de espessura sobre substrato de silício .....	41
Figura 4.6.15 – Histograma das profundidades medidas nos eixos x e y em uma imagem de topografia de filme de PMMA de 800 nm de espessura sobre substrato de dióxido de silício.....	41
Figura 4.6.16 – Histograma das profundidades medidas nos eixos x e y em uma imagem de topografia de filme de PMMA de 660 nm de espessura sobre substrato de ouro .....	41

Figura 5.1 – Diâmetro das crateras nos filmes finos e ultrafinos de PMMA em sobre substrato de silício e dióxido de silício em função da espessura medida por AFM .....	43
Figura 5.2 – Altura da protuberância ao redor das crateras nos filmes finos e ultrafinos de PMMA sobre substrato de silício e dióxido de silício em função da espessura medida por AFM. Presença de $\Delta h_c$ marca o efeito dos substratos. ....	44
Figura 5.3 – Largura da protuberância ao redor das crateras nos filmes finos e ultrafinos de PMMA sobre substrato de silício e dióxido de silício em função da espessura medida por AFM. A presença de $\Delta h_c$ denota que o efeito é sutil entre os substratos para essa a a largura da cratera.. ....	44
Figura 5.4 – Profundidade das crateras nos filmes finos e ultrafinos de PMMA sobre substrato de silício e dióxido de silício em função da espessura medida por AFM .....	45
Figura 5.5 – Diâmetro das crateras nos filmes finos e ultrafinos de PMMA sobre substrato de dióxido de silício e ouro em função da espessura média por NRA.....	45
Figura 5.6 – Altura da protuberância ao redor das crateras nos filmes finos e ultrafinos de PMMA sobre substrato de dióxido de silício e ouro em função da espessura medida por NRA. O $\Delta h_c$ para este caso é muito pequeno, revelando influência mínima entre os substratos envolvidos.....	46
Figura 5.7 – Largura da protuberância ao redor das crateras nos filmes finos e ultrafinos de PMMA sobre substrato de dióxido de silício e ouro em função da espessura medida por NRA. $\Delta h_c$ possui variação pequena mostrando influência sutil entre os substratos envolvidos.....	46
Figura 5.8 – Profundidade das crateras nos filmes finos e ultrafinos de PMMA sobre o substrato de dióxido de silício e ouro em função da espessura medida por NRA.....	47
Figura 5.9 – Imagens das crateras obtidas por AFM para diferentes espessuras do PMMA sobre os diferentes substratos.....	48

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características dos filmes de PMMA produzidos para os experimentos realizados e os parâmetros de irradiação .....	36
Tabela 2 - Especificações técnicas da ponta Scanasyst .....	36
Tabela 3 - valores de stopping power nuclear, eletrônico e o alcance para associado a alguns valores de energia dos íons de Au <sup>eq+</sup> .....	42

## SUMÁRIO

<b>1- Introdução.....</b>	<b>12</b>
<b>1.1 Motivação.....</b>	<b>14</b>
<b>1.2 - Objetivo.....</b>	<b>14</b>
1.2.1 - Objetivo Geral.....	14
1.2.2 - Objetivos específicos.....	14
<b>2-Revisão teórica.....</b>	<b>15</b>
<b>2.1 Filmes finos e ultrafinos de polímeros.....</b>	<b>15</b>
2.1.2 - PMMA: Definição e propriedades.....	16
<b>2.2 - Como os íons interagem com a matéria.....</b>	<b>17</b>
<b>2.3 - Características da trilha iônica.....</b>	<b>19</b>
<b>2.4 - Modelos de conversão de energia.....</b>	<b>21</b>
2.4.1- Explosão Coulombiana.....	21
2.4.2 - <i>Thermal Spike</i> .....	22
2.4.3 - Modelo de pulso de pressão.....	23
<b>2.5 - Propriedades térmicas dos substratos de Silício, dióxido de silício e ouro.....</b>	<b>26</b>
2.5.1 Condução térmica.....	26
<b>3 - Técnicas experimentais.....</b>	<b>27</b>
<b>3.1 - Análise por reação nuclear.....</b>	<b>27</b>
<b>3.2 - Microscopia de Força Atômica.....</b>	<b>29</b>
3.2.1 - Princípio de funcionamento do AFM.....	29
3.2.2 - Modo contato.....	31
3.2.3-Modo não contato.....	31

3.2.4 - Modo contato intermitente( ou <i>tapping mode</i> ) .....	31
3.2.5 - Modo <i>Peak force tapping</i> .....	31
<b>4-Metodologia</b> .....	<b>32</b>
<b>4.1 - Confecção dos substratos</b> .....	<b>32</b>
4.1.1 - Substrato de Silício.....	32
4.1.2 - Substrato de dióxido de silício.....	32
4.1.3 - Substrato de ouro.....	33
<b>4.2 - Preparação de amostras</b> .....	<b>33</b>
<b>4.3 - Medidas de espessura</b> .....	<b>34</b>
<b>4.4 - Irradiação das amostras</b> .....	<b>35</b>
<b>4.5 - Caracterização das amostras</b> .....	<b>36</b>
<b>4.6 - Medidas do diâmetro da cratera, profundidade da cratera, largura do <i>rim</i> e sua altura</b> .....	<b>37</b>
<b>5 - Resultados e discussões</b> .....	<b>41</b>
<b>6 - Conclusões</b> .....	<b>51</b>
<b>7 - Referências</b> .....	<b>52</b>

## 1-INTRODUÇÃO

Uma revolução vem acontecendo na ciência e tecnologia desde o entendimento que os materiais em escala nanométrica - nanoescala - podem apresentar novos comportamentos e/ou propriedades diferentes daquelas que geralmente apresentam em escala macroscópica. Ao ramo da ciência que estuda esses novos materiais/comportamentos foi atribuído o nome de nanociência, ou, mais comumente, nanotecnologia, que diz respeito a materiais e sistemas cujas estruturas e componentes exibem propriedades e fenômenos físicos, químicos e/ou biológicos significativamente novos devido à sua escala nanométrica[1]. A nanociência objetiva explorar as propriedades citadas por meio do controle de estruturas e dispositivos em níveis atômicos, moleculares, supramoleculares e aprender a fabricar e usar tais dispositivos de maneira adequada, de modo que nas duas últimas décadas têm-se observado rápidos avanços na capacidade de controle da estruturação de materiais em nanoescala, sendo que esses materiais podem estar confinados em três dimensões (ex.: nanopartículas), em duas dimensões (ex.: nanofios) e em uma dimensão (ex.: filmes finos e ultrafinos).

As partículas energéticas carregadas têm sido utilizadas extensivamente para caracterizar e modificar os materiais de uma maneira controlada, levando a um grande número de aplicações importantes, abrangendo, entre outras, microeletrônica, o tratamento de radioterapia, datamentos geológicos, engenharia de nanomateriais e para dispositivos de uso espacial[2], bem como o desenvolvimento de materiais porosos para estruturas MEMS (*Micro-Electro-Mechanical Systems*)[3].

Um íon, quando acelerado com uma energia característica, em direção a um alvo, irá interagir com a matéria por meio de dois mecanismos básicos, transferindo energia para o meio no qual ele ingressará. A primeira forma de interação, que predomina para íons de baixas energias, irá ser pelo stopping power nuclear. A segunda forma de interação dos íons, predominantes em altas energias (1Mev/u ou mais), será por meio do stopping power eletrônico[4].

Após ocorrerem as interações do íon com o material, especialmente no que diz respeito à faixa de altas energias, surgem defeitos na topografia do alvo, que são consequências dessas interações. Podemos citar, também, o surgimento de efeitos químicos que envolvem a quebra das cadeias pendentes e da cadeia principal, provocando uma redução do peso molecular, ou até mesmo a despolimerização da cadeia principal (*unzipping*) por emissão de unidades monoméricas, podendo ainda ocorrer quebra de ligações, cisão e formação de ligações duplas. Além dos danos químicos, há a ejeção de material e deformação

plástica na superfície, resultando na formação de crateras e protuberâncias permanentes[5], como montículos (comumente chamado na literatura especializada, de *hillocks*). Esses efeitos de superfície ocorrem devido a conversão de energia do íon incidente em excitações eletrônicas ao longo da trajetória do projétil. A energia transferida pode ser rapidamente transformada em movimento atômico, dando surgimento a uma região quase-cilíndrica de defeitos por todo o caminho percorrido pelo íon, chamada de trilha iônica.

Os principais modelos de dissipação de energia que serão apresentados ao longo deste trabalho são: explosão Coulombiana, *thermal Spike* e pulsos de pressão.

É esperado que ocorra uma variação dos efeitos oriundos da irradiação na topologia dos materiais, especialmente no PMMA (polímero utilizado neste trabalho), pois em camadas nanométricas, diferentemente do material *bulk*, a dissipação de energia depositada pelos íons em alta velocidade pode ser fortemente influenciada pelo substrato que suporta os filmes de PMMA, uma vez que diferentes tipos de substratos possuem propriedades térmicas distintas.

## **1.1 - Motivação**

Por causa dos efeitos que íons com alta energia produzem na matéria, a formação de trilhas iônicas no material e a produção de defeitos por íons individuais tem sido um tópico central de pesquisa em física das radiações[2]. Os resultados que se tem hoje, referentes à interação de íons individuais de alta energia com filmes poliméricos depositados sobre substrato de silício, publicados recentemente no *Physical Review Letters*[2], são decorrentes de um projeto de pesquisa coordenado pelo professor Ricardo Meurer Papaléo do grupo NanoPUC do Centro Interdisciplinar em Nanociências e Micro-Nanotecnologia da PUCRS, onde exerço atividades de iniciação científica. A investigação com outros substratos ( $\text{SiO}_2$  e Au) representa uma questão importante a ser desvendada no sentido de investigar quais mecanismos estariam influenciando na modificação da topografia de filmes poliméricos sobre estes substratos quando combinados com irradiação de íons de alta energia.

## **1.2 - Objetivo**

### **1.2.1 - Objetivo Geral**

Estudar o efeito da radiação de íons individuais em materiais confinados em uma dimensão.

### **1.2.2 - Objetivos Específicos**

O objetivo deste trabalho é investigar a influência de diferentes substratos (silício, dióxido de silício e ouro) nos efeitos topológicos (diâmetro da cratera, profundidade, borda e altura) induzidos por íons individuais de ouro de 1,1 GeV de energia com fluência de  $2 \times 10^9$  íons/cm<sup>2</sup> com ângulo de incidência de 0° em relação à normal em filmes finos e ultrafinos de poli-metilmetacrilato(PMMA), bem como investigar a transferência de energia do íon em altas velocidades para o material e a dissipação de energia depositada pelos impactos.

## 2-Revisão teórica

### 2.1 Filmes finos e ultrafinos de polímeros

Polímeros são moléculas grandes, frequentemente chamadas de macromoléculas, compostas por subunidades estruturais de repetição que chamamos de monômeros, que, ao reagirem pelo processo de polimerização, formam as cadeias poliméricas. O termo polímero foi criado para significar muitos meros (“mero” tem sua origem na palavra grega *meros*, que significa parte), sendo que um único mero é chamado de monômero[6]. Entre os exemplos de aplicação dos polímeros podemos citar embalagens, persianas, vidros de acrílico, revestimentos em geral, etc.

Os materiais poliméricos, além da forma *bulk*, possuem diversas aplicações, como por exemplo, quando estão em escala nanométrica, assumindo formas de filmes finos, que apresentam aplicações tecnológicas em diversos setores industriais e biomédicos [7]. O poli(metacrilato de metila) (PMMA), por exemplo, é um polímero utilizado em camadas de recobrimento (*coating*), filtros, sensores, nanolitografia e membranas.

Filmes finos, em geral, podem ser compostos por um ou mais de um material, que estão dispostos em camadas nanométricas até micrométricas. No que diz respeito à faixa de espessura em escala nanométrica, não há atualmente uma definição bem determinada no que corresponde a um valor específico de espessura para diferenciarmos filmes finos de filmes ultrafinos, mas comumente é utilizado o valor de 100 nm, de forma que os materiais que tiverem espessura menor que esse valor serão chamados de filmes ultrafinos.

No que diz respeito à produção de filmes finos e ultrafinos poliméricos é importante salientar que há dois desafios envolvidos: o primeiro desafio está ligado à preocupação de se depositar uma solução de polímero que irá produzir um filme com cobertura uniforme sobre o substrato; o segundo é tentar entender como as propriedades físicas e químicas do filme depositado, que devido à alta razão área de superfície por volume, possam ser diferentes quando comparadas às do mesmo material no formato bulk.

### 2.1.2 PMMA: Definição e propriedades

O polímero poli(metacrilato de metila) (PMMA) possui fórmula molecular  $(C_5H_8O_2)_n$ . Sua fórmula estrutural é mostrada na figura 2.1.1 abaixo.

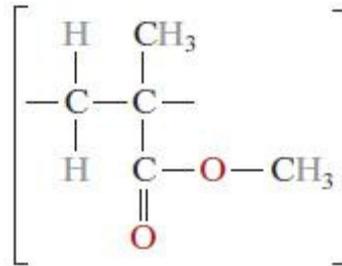


Figura 2.1.1- Fórmula estrutural do poli(metacrilato de metila) (PMMA)[6]

O polímero em questão é um exemplo de polímero com cadeia linear, figura (2.1.2), cujas unidades de repetição são unidas extremidade com extremidade em cadeias simples formando uma estrutura amorfa. Entre as suas cadeias há ligações de Van der Waals e de hidrogênio. [6].

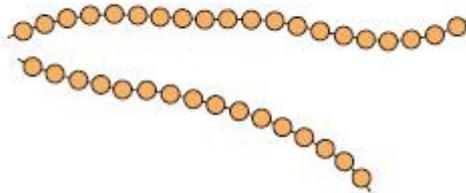


Figura 2.1.2 – representação esquemática de uma cadeia linear polimérica[6].

O PMMA é um polímero transparente, cuja densidade é  $1080 \text{ kg/m}^3$ . Sua difusividade, em condições de equilíbrio, é de aproximadamente  $0,002 \text{ cm}^2/\text{s}$ [4]. Em relação às suas propriedades térmicas, sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é de  $378 \text{ K}$ , sua temperatura de despolimerização é  $493\text{K}$ [4] e sua capacidade térmica é  $1,75 \times 10^6 \text{ J/m}^3\text{K}$ .

## 2.2 - Como os íons interagem com a matéria

Em geral, quando um feixe de partículas carregadas atinge um material, o número de partículas no feixe praticamente não muda, mas a energia média das partículas diminui. O estudo dessas partículas interessou diversos pesquisadores, como William H. Bragg, N. Bohr e E. Rutherford e foi iniciado logo após a descoberta da radioatividade e da identificação da partícula alfa e do elétron. O principal objetivo desses estudos é a previsão e quantificação das perdas de energia das partículas e, conseqüentemente, a previsão da deposição de energia no meio. As interações mais frequentes das partículas carregadas são com a nuvem eletrônica, mas elas podem também acontecer com o átomo como um todo e com o núcleo[8]. Podemos classificar as interações em:

I. Colisão inelástica com o átomo (colisão suave): trata-se da interação entre a partícula e todo o átomo ou os elétrons de camadas eletrônicas externas, resultando em excitação atômica e, raramente, ionização. A partícula sofre uma pequena perda de energia e de momento. É a interação mais frequente para partículas pesadas, embora não seja nessas interações que a partícula perca a maior parte de sua energia.

II. Colisão inelástica (colisão dura): é uma colisão frontal na qual pode ocorrer grande perda de energia pela partícula, resultando na ionização do átomo.

O elétron ejetado do átomo adquire energia cinética suficiente para se afastar da trajetória da partícula incidente, formando um caminho de ionizações fora da região do feixe incidente. A esse elétron dá-se o nome de raio delta.

III. Colisão elástica com o núcleo: a partícula primária aproxima-se do núcleo e sofre uma grande mudança na direção de sua trajetória, sendo a compensação de momento dada pelo recuo do núcleo[8].

Uma partícula - íon ou elétron - que possui energia para penetrar em um meio sólido acaba por se chocar com os núcleos e os elétrons, de modo que a energia é transferida das partículas para os átomos do alvo[9]. O parâmetro físico que nos permite analisar a perda de energia para o meio é conhecido como poder de freamento ou *stopping power* que significa a quantidade de energia média que vai sendo depositada por unidade de comprimento percorrido no meio material. A desaceleração que um íon energético sofre ao se mover dentro de um sólido pode ser analisada separadamente por dois mecanismos diferentes de interação do projétil com o alvo: *stopping power* nuclear ( $S_n$ ) e *stopping power* eletrônico ( $S_e$ ). O poder de freamento total ( $S$ ) é a soma dos dois freamentos:

$$S = S_n + S_e \quad (2.2.1)$$

Se a energia das partículas carregadas pesadas for muito baixa (da ordem de keV/u), ocorrerá o espalhamento elástico com o núcleo, cuja transferência de energia será regida pelo *stopping power* nuclear  $(dE/dx)_n$ . Cabe ressaltar que, nesse caso, a energia cinética do projétil e do alvo podem variar, mas a energia cinética total do sistema se conserva.

Entretanto, em situações nas quais as partículas apresentem uma energia grande, da ordem de MeV/u ou GeV/u, a interação do projétil com o alvo será diferente, havendo colisões inelásticas, em que a energia é perdida durante o processo, fazendo os elétrons do íon interagirem com a nuvem eletrônica dos átomos, gerando ionizações e excitações, de modo que a perda de energia do projétil para o alvo será dada pelo que se chama de perda de energia eletrônica  $(dE/dx)_e$  ou de *stopping power* eletrônico[10]. Quantitativamente, é capaz de depositar energia via excitação eletrônica de cerca de 1 a 10 keV/nm no material.

Um parâmetro interessante que define a importância de cada um dos freamentos  $Se$  e  $Sn$  na interação de um íon com um sólido é a chamada velocidade de Bohr, dada pela equação (2.2.2):

$$v_B = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar} \quad (2.2.2)$$

Onde  $\epsilon_0$  é constante de permissividade do vácuo que vale  $8,85 \times 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$ ,  $e$  é a carga de um elétron,  $1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$ , e  $\hbar$  é a constante de Planck reduzida a  $1,05 \times 10^{-34} \text{ Js}$ . Substituindo essas constantes chegamos a um valor de aproximadamente  $2,20 \times 10^6 \text{ m/s}$ , que corresponde a 25 keV/u. Um íon com velocidade muito maior que a velocidade de Bohr é considerado um íon rápido (*swift ion*), portanto, se a velocidade do íon incidente for menor que a velocidade de Bohr, o poder de freamento nuclear irá prevalecer sobre o poder de freamento eletrônico. Entretanto, se a velocidade com que o íon irá penetrar no meio for muito maior que  $v_B$ , o poder de freamento eletrônico irá governar todos os processos decorrentes da interação. Portanto, os efeitos desencadeados no material pela presença de íons pesados dependerão de em qual regime de velocidade eles se encontram. No caso de íons de alta energia, a transferência de energia por freamento eletrônico pode ser centena de vezes maior que a transferência de energia por freamento nuclear. Cabe ainda ressaltar que para que ocorra o fenômeno de transferência de energia do íon para o meio e assim desencadeiem-se os processos que levarão à formação de defeitos, como as nanoestruturas (por exemplo: *hillocks*), o valor de *stopping power* deve ser maior ou igual ao valor limiar de *stopping power* (*threshold stopping Power*), ou seja, representando o valor mínimo necessário para que um dado íon com uma determinada energia desencadeie todos os processos. Na figura 2.2.1 é

apresentado um esquema ilustrativo que mostra de forma comparativa a deposição de energia quando íons interagem com sólidos: no primeiro caso simbolizado pela letra *a*, íons individuais lentos ou fracamente carregados, com energia cinética de keV-MeV, sendo a perda de energia dominada por colisões elásticas (poder de freamento nuclear); no caso ilustrado por *b* (situação abordada neste trabalho), íons rápidos com energia cinética de MeV-GeV, há um grande alcance e a perda de energia dominada por excitações eletrônicas; em *c*, íons muito lentos ou altamente carregados, possuem grande energia potencial (keV), mas muito baixa energia cinética (eV-keV), sendo o alcance muito limitado.

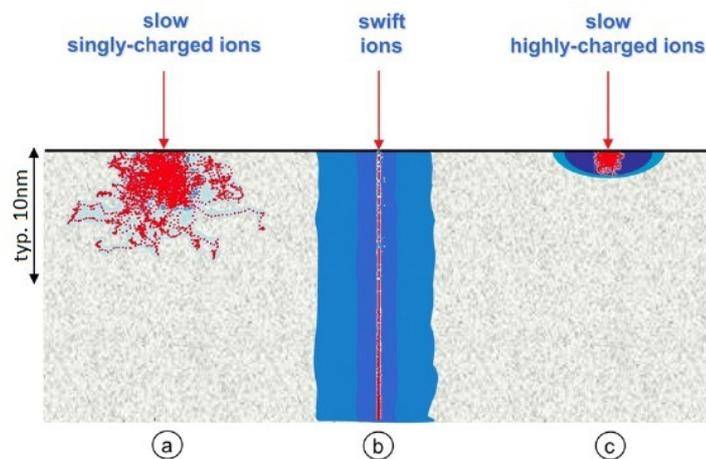


Figura 2.2.1 - Esquema de deposição de energia dos íons ao interagir com sólidos: (a) íons individuais lentos ou fracamente carregados, com energia cinética de keV-MeV, (b) íons rápidos com energia cinética de MeV-GeV, (c) íons muito lentos ou altamente carregados, possuem grande energia potencial (keV), mas muito baixa energia cinética (eV-keV). As trajetórias de recuos são indicadas pela cor vermelha; excitações eletrônicas induzidas no sólido são marcadas pela cor azul.

### 2.3 - Características da trilha iônica

No caso de íons pesados de alta energia, metade da energia do íon é depositada na região central ao longo do caminho a ser percorrido pelo íon. Essa região é denominada núcleo da trilha ou infratrilha,  $R_i$ . Parte da energia que é depositada pelos íons é transferida para longe do centro da trilha pelos elétrons secundários. A energia máxima que pode ser transferida para esses elétrons é determinada pela velocidade com que o íon entra no material. Assim, esses elétrons determinam a extensão radial da trilha iônica. A distância radial percorrida pelos elétrons secundários energéticos pode atingir até centenas de nanômetros e é chamada de ultratrilha ou penumbra. Na figura 2.3.1 é apresentada uma vista lateral da trilha iônica identificando suas estruturas características.

A densidade média de energia depositada ao longo da ultratrilha  $\varepsilon(r,z)$  é aproximada por uma distribuição radialmente simétrica (cilíndrica) em torno da trajetória do íon, que decai com o quadrado da distância ( $1/r^2$ ), onde  $r$  é a distância radial do centro da trilha.

O raio da infratrilha é diretamente proporcional à velocidade do íon, enquanto o raio da ultratrilha é proporcional à energia do projétil, portanto diferentes projéteis produzem trilhas de mesmo diâmetro, desde que tenham a mesma velocidade.

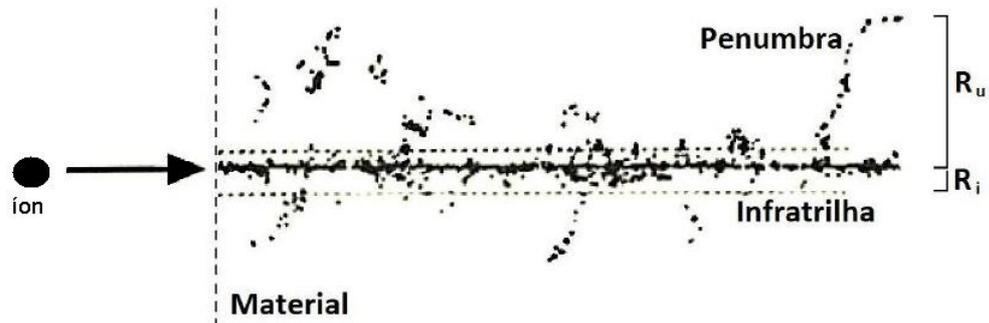


Figura 2.3.1 - Segmento da trilha iônica formada por um íon altamente energético (seta) na matéria. Os pontos pretos indicam as ionizações decorrentes da interação.

A densidade de energia na trilha  $\varepsilon(r)$  é proporcional ao poder de freamento eletrônico do íon no material alvo. Dessa forma, projéteis com o mesmo  $(dE/dx)_e$ , mas com maior velocidade, induzem a formação de trilhas iônicas de menor densidade de energia[4].

Além do mecanismo de transporte de energia por meio dos elétrons secundários apresentado brevemente aqui nesta seção, há outros mecanismos que envolvem a conversão da energia eletrônica em movimento atômico e molecular, sendo eles a explosão Coulombiana, *thermal spike* e o pulso de pressão, que serão apresentados nas seções seguintes.

## 2.4 - Modelos de conversão de energia

Para o presente trabalho abordaremos três modelos de conversão da energia absorvida do íon pelo meio, provocando o movimento dos átomos que se encontram próximos à direção a ser percorrida pelo íon que irá originar as trilhas iônicas. Esses modelos são a explosão Coulombiana, o *thermal Spike* e o pulso de pressão. É importante ressaltar que o mecanismo exato que causa a transferência da energia de excitação dos elétrons para a rede atômica ainda não é bem conhecido, de forma que depende do tipo de material alvo envolvido.

### 2.4.1 Explosão Coulombiana

No modelo explosão Coulombiana, átomos do alvo situados ao longo do caminho do íon com alta energia serão ionizados, criando um campo elétrico local que dura menos que  $10^{-13}$ s. O tempo que leva para se cobrir as posições atômicas devido à passagem do íon é curto em comparação com o tempo de resposta dos elétrons de condução, sendo esse valor em torno de  $10^{-14}$ - $10^{-13}$  s em isolantes ou muito menor nos metais.

Assim, durante a passagem do íon, um cilindro longo contendo íons carregados é produzido. Esse cilindro, que contém íons positivos que são mutuamente repulsivos, explode radialmente devido à conversão de energia eletrostática dos átomos ionizados para movimentos atômicos radiais coerentes sob as forças de Coulomb. Devido à onda de choque resultante da explosão, uma trilha iônica pode ser formada ao longo da trajetória do íon.

O modelo descreve em que condições uma força repulsiva Coulombiana é suficiente para prevalecer sobre as forças de ligação entre os átomos. Essa força é  $n^2 e^2 / \epsilon a_0^2$ , onde  $n$  é a ionização média,  $e$  é a carga do elétron,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do material considerado e  $a_0$  é o espaçamento interatômico médio. Se esta força Coulombiana for maior do que a resistência mecânica do material, então é esperado que haja movimento atômico[11].

### 2.4.2 Thermal Spike

O modelo *thermal spike* é uma das teorias mais aceitas para descrever como a energia de íons altamente velozes é transferida de forma rápida e local para os átomos do alvo, provocando o surgimento de temperaturas extremamente altas ao longo do caminho do íon. De acordo com este modelo, durante a passagem de um íon em alta velocidade, a energia cinética dos elétrons ejetados devido à colisão inelástica induz excitações eletrônicas densas em que, após uma pequena diferença de tempo, a energia é transmitida para os átomos da rede por meio da interação elétron-fônon de uma forma suficientemente eficaz, para que aumente a temperatura local da rede, resultando em um pico térmico local, podendo essa temperatura estar acima do ponto de fusão do material. O aumento de temperatura é seguido por um rápido resfriamento a uma taxa de  $10^{13}$ - $10^{14}$  K/s, que resulta em uma estrutura amorfa e solidificada do material derretido[10]. Para os metais e isolantes amorfos, a formação da trilha tem sido associada à fusão local, isto é, uma região cilíndrica em torno da trajetória de íons contém energia suficiente para ser transformada em uma fase fundida.

No modelo proposto por Toulemonde et al. e Meftah et al., o alvo é dividido em dois subsistemas, que podemos chamar de sistema eletrônico e o sistema atômico, uma vez que a excitação eletrônica e o movimento atômico ocorrem em diferentes escalas de tempo. Ambos os sistemas são acoplados por meio da interação elétron-fônon. Assume-se que a deposição de energia no sistema eletrônico pelo íon ocorre em um tempo constante de  $\tau_e \approx 10^{-15}$  s pelo espalhamento elétron-elétron[12].

Há duas equações diferenciais acopladas que descrevem a evolução dos dois sistemas. A primeira equação (eq. 2.3.2.1) descreve a evolução do sistema eletrônico.

$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = \text{div}(\kappa_e \nabla T_e) - g(T_e - T_a) + B(r,t) \quad (2.3.2.1)$$

A segunda equação (eq. 2.3.2.2) descreve como o sistema atômico evolui,

$$C_a \frac{\partial T_a}{\partial t} = \text{div}(\kappa_a \nabla T_a) - g(T_e - T_a) \quad (2.3.2.2)$$

onde  $g$  é o parâmetro de acoplamento elétron-fônon,  $C$ ,  $k$  e  $T$  são respectivamente o calor específico, a condutividade térmica e a temperatura do subsistema eletrônico  $T_e$  e do subsistema atômico  $T_a$ .  $B(r,t)$  é a densidade de energia depositada no sistema eletrônico a uma distância

radial  $r$  da trajetória do íon em um certo tempo  $t$  e a soma destas densidades de energia resulta no *stopping power* eletrônico em uma geometria cilíndrica.

O acoplamento elétron-fônon em isolantes está associado ao livre caminho médio  $\lambda$  dos elétrons pela relação  $\lambda^2 = C_e D_e / g$ , onde  $D_e$  indica a difusividade térmica dos elétrons em função da temperatura. Portanto, a energia que é dissipada para a rede aumenta de forma transiente à energia  $Ea(r,t)$  ou à respectiva temperatura da rede  $Ta(r,t)$  levando à fusão ou evaporação no núcleo da trilha e à formação de diversos tipos de defeitos no interior do material e *sputtering* na superfície[5].

### 2.4.3 - Modelo de pulso de pressão

Modelo analítico que estima como a fonte de energia e momentum varia à medida que a espessura  $h$  das camadas do material alvo é reduzida. É importante ressaltar que nesse modelo não se considera a energia térmica como no modelo *thermal spike*, mas sim a transferência de momentum, que será o causador do movimento dos átomos com uma dada energia, a partir da região central da trilha iônica. A energia do íon, à medida em que vai sendo perdida para o meio material, é transferida para o meio, produzindo assim uma expansão transiente em função do gradiente de densidade de energia  $-\nabla\varepsilon$ . O impulso resultante imposto a um volume do material na superfície é a soma de pequenas perturbações, que, após serem produzidas, se propagam difusivamente a partir de um elemento infinitesimal  $dz$  da trilha iônica. Esse pulso de pressão pode levar à ejeção de material, dependendo do impulso que as moléculas irão sofrer, ou seja, irá depender do momentum crítico para qual o material que está na trilha irá se depositar sobre a superfície do filme, formando um volume (*hillocks*). Um esquema das coordenadas envolvidas nesse modelo é mostrado na figura 2.3.3.1, onde  $r_i$  é a distância da fonte até o ponto P (ponto da superfície a ser influenciada pelo impulso),  $\rho$  é a posição radial perpendicular à trilha

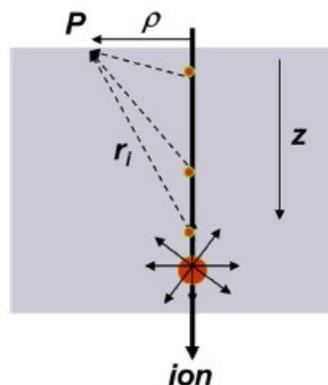


Figura 2.4.3.1 - Esquema da trilha de impulsos esféricos ao longo do caminho do íon.

Quando os impulsos estão afastados suficientemente um do outro no espaço e no tempo, eles agem de forma individual; caso contrário, por exemplo, aumentando a densidade de excitações, os impulsos iriam se sobrepor. Os impulsos individuais são descritos pela densidade de energia local  $\varepsilon$  e pelo seu gradiente  $-\nabla\varepsilon$ . A propagação de energia no espaço e no tempo dentro do material é descrita pela equação diferencial 2.3.3.1 abaixo

$$\nabla[\kappa\nabla\varepsilon(r_i, t)] - \frac{\varepsilon}{\tau} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial t} \quad (2.3.3.1)$$

Para permitir a aditividade dos impulsos, o parâmetro de difusividade  $\kappa$  é assumido como constante no tempo e no espaço sob toda região de interesse e  $\tau^{-1}$  é responsável pela taxa de dissipação.

A expressão de energia para um impulso esférico oriundo de uma fonte pontual é dada por

$$\varepsilon(r_i, t) = \frac{\Delta E_i}{(\pi\bar{r}^2)^{3/2}} e^{-\left(\frac{r_i^2}{\bar{r}^2}\right)} e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)} \quad (2.3.3.2)$$

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

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

$$\varepsilon(\rho, z, t, h) = \int_0^h \varepsilon(r_i, t) \frac{dz}{\lambda} = \left[ \frac{dE}{dx} \right]_{\text{eff}} \frac{1}{\pi\bar{r}^2} e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)} e^{-\left(\frac{\rho^2}{\bar{r}^2}\right)} \frac{1}{2} \left[ \text{erf} \left( \frac{h-z}{\bar{r}} \right) + \text{erf} \left( \frac{z}{\bar{r}} \right) \right] \quad (2.3.3.3)$$

onde  $h$  é a espessura do filme,  $\lambda$  é o número de fontes de energia por unidade de comprimento ao longo da trilha,  $(dE/dx)_{\text{eff}} \equiv \Delta E/\lambda$  é a quantidade de energia depositada pelo íon que é convertida em movimento atômico.

O momentum  $p$  imposto a um elemento de volume do material a uma distância  $\rho$  e profundidade  $z$ , durante um tempo  $t_e$  é

$$p(\rho, z, h) = \frac{\beta}{n_M} \int_0^{t_e} -\nabla\varepsilon(\rho, z, t, h) dt \quad (2.3.3.4)$$

onde  $n_M^{-1}$  é o volume molecular,  $\beta$  é uma constante dependente do material relacionado com a fração de energia adquirida pelas moléculas que aparece como energia translacional e  $z$  é a profundidade no filme. As moléculas que estão localizadas mais próximas à superfície, ao receber um impulso maior que o impulso crítico  $p_c$ , serão ejetadas.

O momentum crítico  $p_c^c$  para ejeção é determinado pela energia de coesão do material. Para o PMMA foi estimado, a partir da sua temperatura de despolimerização ( $T=493\text{K}$ ), que seu momentum crítico para que haja movimento das partículas em direção a superfície é  $5,8 \times 10^{-23} \text{kg} \frac{\text{m}}{\text{s}}$ , valor esse obtido utilizando  $p_c^c = \sqrt{3MkT}$ . Na figura 2.3.3.2(a), é mostrada a expansão dos átomos energizados contra os átomos que ainda não foram excitados e na 2.3.3.2(b) é indicada a ejeção resultante a partir das contribuições dos impulsos radiais dentro da trilha iônica.

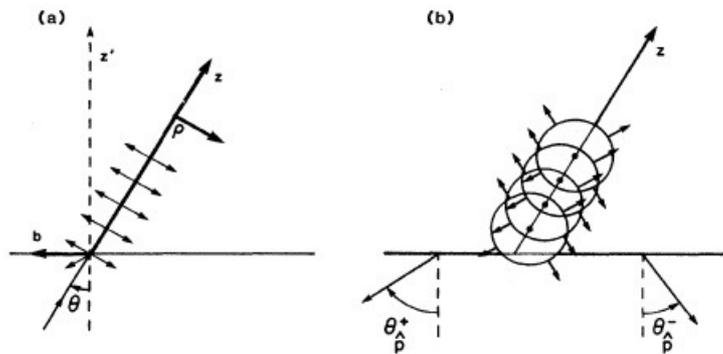


Figura 2.3.3.2 - a) Pequenos vetores indicam a expansão em torno da trilha iônica em um ângulo  $\theta$  na direção  $z$ ,  $\rho$  é a distância radial a partir do centro da trilha e  $b$  é a distância ao longo da superfície a partir do ponto de penetração no material, b) expansão representada pela soma dos impulsos esféricos,  $\theta_p^\pm$  são as direções do momentum da rede para fora do centro da trilha[13].

É interessante ressaltar neste contexto que o momentum da rede aponta em direção à superfície somente para os pontos situados na profundidade entre a superfície do filme e  $h/2$ . Abaixo de  $h/2$  o momentum reverte de sentido e empurra as moléculas em direção ao substrato. Na figura 2.3.3.3 é apresentado um mapa no plano no plano  $\rho$ - $z$  da componente normal do momentum linear  $p_z$  cuja simetria é marcada em torno de  $h/2$  ( $= 5 \text{ nm}$ ). O código de cores indica o valor do momentum em unidades arbitrárias e as linhas representam as regiões com mesmo valor de momentum.

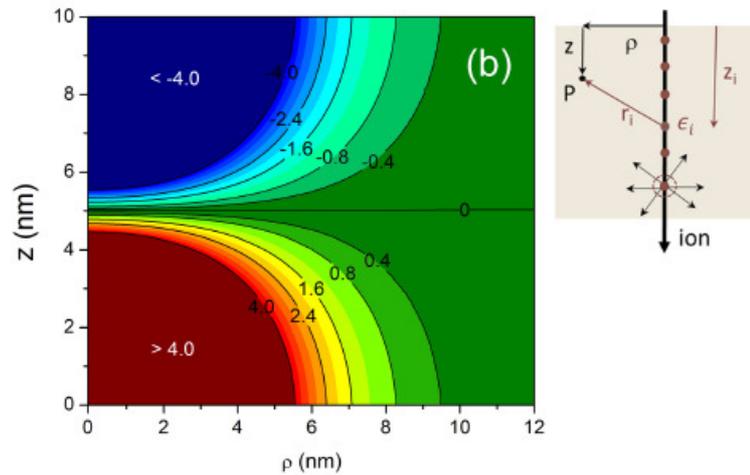


Figura 2.4.3.3 – mapa no plano  $\rho$ - $z$  da componente normal do momentum linear  $p_z$  derivado do modelo de soma de impulsos para um filme de 10 nm de espessura

Fonte : material suplementar de [2]

## 2.5 - Propriedades térmicas dos substratos de Silício, dióxido de silício e ouro.

### 2.5.1-Condução térmica

O calor é transportado nos materiais sólidos tanto por meio das ondas de vibração da rede (fônons), como por meio dos elétrons livres. A condutividade térmica está associada com cada um desses mecanismos, e a condutividade total é a soma dessas duas contribuições, ou seja,

$$k = k_f + k_e \quad (2.5.1)$$

onde  $k_f$  e  $k_e$  representam as condutividades térmicas devidas à contribuição dos fônons e aos elétrons, respectivamente. A energia térmica que está associada aos fônons é transportada na direção do seu movimento. A contribuição de  $k_f$  resulta de um movimento líquido ou global dos fônons desde as regiões de alta temperatura para as regiões de baixa temperatura de um corpo, através das quais existe um gradiente de temperatura.

## Metais

Nos metais, o mecanismo eletrônico para o transporte de calor é muito mais eficiente do que a contribuição dos fônons, pois os elétrons não são tão facilmente dispersos como são os fônons, além de possuírem maiores velocidades. Assim, os metais são condutores de calor extremamente bons, pois apresentam números relativamente grandes de elétrons livres que participam na condução térmica [6]. Por exemplo, a condutividade térmica do ouro é  $315 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

## Isolantes

Nos materiais isolantes, a banda de valência está totalmente preenchida, de forma que os fônons são os principais responsáveis pela condutividade térmica. Os fônons não são tão efetivos como os elétrons livres no transporte da energia sob forma de calor, o que é um resultado do espalhamento muito eficiente dos fônons pelas imperfeições da rede cristalina[6], assim impedindo que a energia se propague para todo material. Como exemplo podemos citar a condutividade térmica do dióxido de silício que é  $1,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

## Semicondutores

O silício, por apresentar uma alta condutividade térmica de  $149 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , conduz bem o calor que é transportado pelos elétrons de condução, mas, dependendo da quantidade de dopagem do material (átomos doadores ou receptores), a condutividade térmica poderá ser afetada.

## 3 - Técnicas experimentais

### 3.1 – Análise por reação nuclear (NRA-*Nuclear reaction analysis*)

A análise por reação nuclear é uma técnica experimental para caracterização de materiais sendo utilizada para determinar de forma quantitativa a presença de elementos leves (carbono, oxigênio, etc) e a profundidade de camadas que contém esses elementos, sendo muito similar à técnica por RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) que é empregada para a detecção de elementos médios e pesados e para obtenção de perfis de profundidade possuindo desvantagens para a detecção dos elementos leves, pois quando uma camada de um elemento leve está posicionada no topo de um substrato composto por elemento pesado, o

espectro de RBS do elemento leve vai sobrepor-se sobre o espectro do elemento pesado, constituindo um enorme *background*. Nestes casos, NRA pode fornecer informações adicionais que não são disponíveis pela técnica de RBS[14]. A representação de uma reação nuclear é dada por  $A_2(A_1, A_3)A_4$ , onde:

A1: partícula incidente;

A2: nuclídeo alvo;

A3: partícula ou radiação emitida;

A4: nuclídeo resultante;

O modo como se dá início o experimento de reação nuclear é similar ao RBS. Um feixe colimado de partículas (prótons ou núcleos de He) incide perpendicularmente na amostra. As partículas constituintes do feixe podem colidir frontalmente com os átomos da amostra. Porém, este processo tem baixa probabilidade de ocorrência porque a dimensão dos núcleos atômicos é pequena. Considerando um alvo fino, praticamente todas as partículas incidentes atravessam o mesmo, sofrendo apenas uma pequena perda de energia. As poucas partículas que colidem com os átomos da amostra sofrem grandes mudanças em sua energia e direção. Se a amostra for espessa o suficiente, a ponto de não transmitir o feixe incidente, somente as partículas espalhadas em ângulos maiores que  $90^\circ$  com relação à direção de incidência do feixe poderão ser detectadas, sendo então retroespalhadas. Esta pequena fração de partículas retroespalhadas atinge o detector (geralmente de estado sólido) e podendo ser analisada de acordo com a sua energia. O sinal obtido no detector é discretizado em intervalos de energia denominados canais. Cada evento de retroespalhamento é registrado como uma contagem no canal respectivo à magnitude do sinal detectado. Ao final da aquisição de dados, cada canal terá registrado um número de contagens relacionado ao número de partículas que foram detectadas, e que ao se plotar um gráfico de contagens versus canais obteremos o que chamamos de espectro. Se o espalhamento da partícula incidente com um átomo do alvo for puramente elástico, ou seja, somente forças Coulombianas estão envolvidas e há conservação de energia, então a técnica analítica baseada nesse processo chama-se retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry* – RBS). Entretanto, se a partícula incidente possui energia suficiente para provocar reações nucleares e ressonâncias, chamamos de retroespalhamento não-Rutherford[15].

Ao aumentarmos a energia do íon incidente, a condição de ressonância se desloca da superfície da amostra para camadas mais profundas e, como o íon perde energia ao entrar na

amostra, o íon deve ter uma energia maior que a energia de ressonância, para assim garantir a excitação dos átomos permitindo a emissão de partículas para fora da amostra, que irão atingir o detector a fim de obtermos o espectro desejado, e assim determinarmos as concentrações e a espessura do material sobre o substrato.

### **3.2 - Microscopia de Força Atômica**

A Microscopia de Força Atômica (no inglês *atomic force microscopy* - AFM), inventada por Binnig et al em 1986, é uma derivação da técnica de Tunelamento (Scanning Tunneling Microscopy – STM) adaptada para amostras não condutoras. Seu advento, em 1986, representou uma revolução nas ciências dos materiais. O microscópio de força atômica desempenha um papel importante no estudo de sistemas micro e nanoestruturados, sendo uma técnica de caracterização amplamente empregada para investigação da morfologia das superfícies dos materiais bem como suas propriedades físicas e químicas.

#### **3.2.1 - Princípio de funcionamento do AFM**

O princípio básico de funcionamento do AFM pode ser descrito da seguinte maneira: ao aproximarmos uma ponta da superfície da amostra, ajustarmos os parâmetros desejados para produzirmos uma imagem (tamanho e frequência de varredura e resolução), um sinal é enviado via comando do software que controla o equipamento a um sistema piezoelétrico (cerâmica que tem a propriedade de alterar suas dimensões quando aplicado um campo elétrico ou vice-versa) que está situado acima da sonda. A partir de então, inicia-se a varredura da superfície, de modo que a ponta se desloca em relação à amostra, que está parada, onde variações na topografia ocasionam deflexões na haste, para cima ou para baixo. O deslocamento do cantilever, que percorre a topografia local da amostra, é detectado pela deflexão de um feixe de laser que incide sobre a superfície superior da haste, sendo refletido em direção a um fotodetector de quatro quadrantes (vide figura 3.2.1.1). A diferença de potencial elétrico entre os fotodetectores é transmitida por um sistema eletrônico permitindo que toda a área de varredura seja mapeada e transformada em uma imagem com os parâmetros indicados inicialmente.

Durante a passagem da ponta pela superfície, as forças que estão envolvidas entre a ponta e a amostra são de naturezas atrativas (forças de Van der Waals) e de naturezas repulsivas (forças Coulombianas). A forma de interação irá depender do modo de funcionamento do microscópio, podendo ser por: contato, não-contato, intermitente (tapping

mode) ou peak force tapping. Na figura 3.2.1.2 é apresentada a curva de força com respeito à distância que separa a extremidade da ponta e a amostra nos quatro modos de operação.

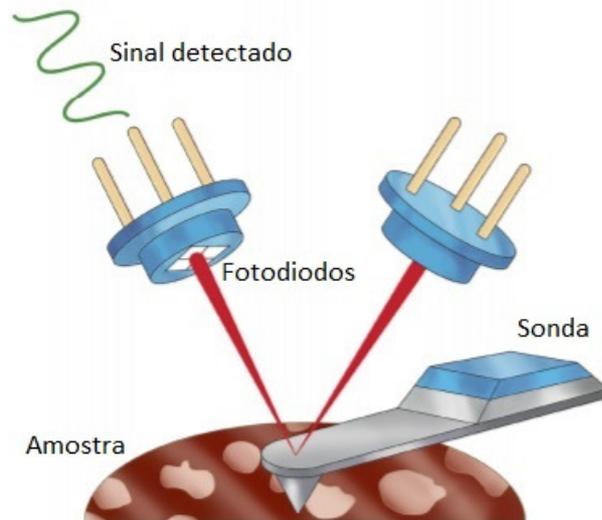


Figura 3.2.1.1 - Apresentação esquemática das estruturas envolvidas no funcionamento do AFM.

Fonte : adaptada de [16]

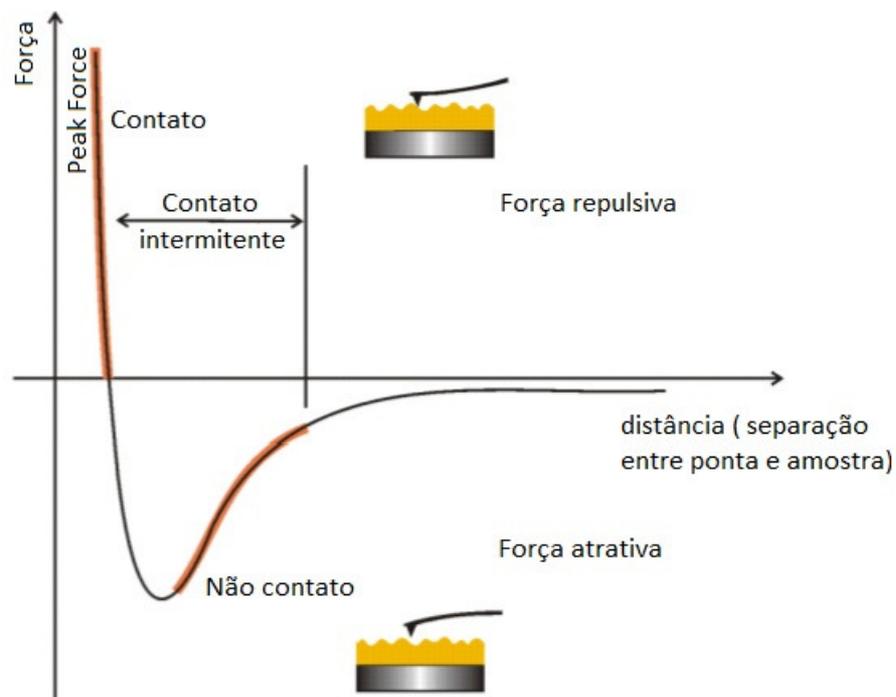


Figura 3.2.1.2 - Curva de força versus distância de separação entre ponta e amostra.

Fonte : adaptado de [17]

### 3.2.2 - Modo contato

No modo contato, a ponta que está ligada à extremidade de um cantilever toca a amostra e percorre toda a sua superfície enquanto se monitora as mudanças de direções na deflexão do cantilever com um fotodetector. Nesse modo, predominam as forças repulsivas e, por isso, a constante elástica do cantilever deve ter o menor valor possível para conseguir boa flexão e não danificar a amostra, mas mesmo assim ainda oferece risco de danos tanto para a ponta quanto para a amostra.

### 3.2.3 - Modo não contato

Neste modo de operação, o cantilever oscila na sua frequência de ressonância em baixa amplitude, de modo que a ponta não toca a amostra, não existindo a preocupação em relação à contaminação da ponta e a danificação da amostra e da ponta. Atua na região de forças atrativas, exigindo que a haste seja suficientemente rígida com constante elástica de valor alto.

### 3.2.4 - Modo contato intermitente (ou *tapping mode*)

No modo contato intermitente, a haste oscila quase na sua frequência de ressonância (por isso a necessidade de uma constante elástica maior que a do modo contato), com alta amplitude, mantendo um contato intermitente com a amostra (tocando a superfície da amostra periodicamente). Assim, dependendo da distância média entre a ponta e a amostra, a amplitude de oscilação é reduzida. Neste modo as forças de atrito da ponta sobre a amostra são desprezíveis[18].

### 3.2.5 - Modo *Peak force tapping*

*Peak-force tapping* AFM é um novo modo de operação da microscopia de força atômica em que pode-se operar com uma grande variedade de sondas. No modo *peak-force tapping* a sonda oscila com uma frequência típica de 2 kHz (muito abaixo da frequência ressonante do cantilever) com amplitudes de 300 nm. Isto faz a sonda manter-se periodicamente em contacto com a amostra por um curto período de tempo (menor que 100  $\mu$ s)[19], assim podendo evitar a dinâmica de um sistema ressonante e também danos da ponta na amostra e vice-versa. A novidade do *Peak-force tapping* está no controle da força máxima ('*peak force*'), que é aplicada em cada ponto da amostra à medida que a ponta vai percorrendo a sua superfície tocando-a intermitentemente. Nesse novo modo desenvolvido pela Bruker, o

sistema oscilante combina os benefícios do modo contato e do *tapping* que são o controle da força direta com a amostra e anulação dos danos provocados por forças laterais e evitando tanto danos para ponta quanto para a amostra.

No modo *tapping* (anterior ao modo peak force tapping), somente o amortecimento da oscilação do cantilever era controlado não estando diretamente relacionado com a força aplicada entre a ponta e a amostra.

## 4-Metodologia

As atividades pertinentes para que esse trabalho pudesse ser realizado englobaram a produção dos filmes finos e ultrafinos de polímeros sobre diferentes substratos, a irradiação das amostras com íons de alta energia e a caracterização dos efeitos topológicos causados pela radiação.

### 4.1 - Confeção dos substratos

#### 4.1.1 – Substrato de Silício

O substrato de silício por si só já constitui o próprio substrato com 0,5 mm de espessura, possuindo uma pequena camada de óxido nativo ( $\text{SiO}_x$ ) sobre sua superfície com espessura de aproximadamente 2 nm.



Figura 4.1.1 – Esquema do substrato de silício

Fonte: Autoria própria, 2016.

#### 4.1.2 – Substrato de dióxido de silício

Sobre o substrato de silício foi crescida uma camada de óxido dentro de um forno a 1000°C durante uma hora, em que se injetava oxigênio. Assim, formou-se uma camada de 100 nm de espessura. Desta forma está constituído o substrato de dióxido de silício que foi confeccionado no NT Solar, grupo vizinho ao NanoPUC.



Figura 4.1.2 – Esquema do substrato do dióxido de silício.

Fonte: Autoria própria, 2016.

### 4.1.3 – Substrato de ouro

Para montagem do substrato de ouro, realizado dentro do NanoPUC, foi utilizado o substrato de silício como base. Como o ouro não adere de forma satisfatória sobre o silício, foi necessário que se utilizasse um material no qual o ouro teria mais facilidade de adesão, então foi depositado titânio sobre o silício via *sputtering* a uma taxa de deposição de 50 nm a cada quatro minutos (230 s), mas como a deposição foi feita em 23s, formou-se, assim, uma camada com espessura de aproximadamente de 5 nm. Sobre essa nova camada de titânio foi depositado ouro novamente por *sputtering* por quatro minutos, obtendo uma camada de ouro com aproximadamente 50 nm de espessura. Assim foi constituído o substrato de ouro pronto para receber as deposições de filmes poliméricos.



Figura 4.1.3– Esquema do substrato de ouro

Fonte: Autoria própria, 2016.

## 4.2 - Preparação das amostras

As amostras confeccionadas para a realização deste trabalho foram feitas utilizando o polímero polimetil-metacrilato (PMMA) padrão da Agilent, com massa molecular de 120000 e polidispersividade de 1,02. O polímero, após ter sido pesado em uma balança de precisão, foi colocado em contato com o solvente Anisol e agitado numa centrífuga por 3 minutos em uma velocidade de rotação de 5000 rpm, obtendo-se soluções com concentrações que variam de 1,2 a 150 g/L. Essas soluções foram depositadas sobre substratos de silício, dióxido de silício e ouro pela técnica de *spin coating*. A técnica de deposição *spin coating* a partir da solução diluída é um método comum para a produção de filmes finos e ultrafinos de polímeros em um substrato planar. A solução é, primeiro, depositada sobre o substrato, e o substrato é então acelerado rapidamente até a velocidade de rotação desejada. O líquido flui radialmente, devido à ação da força centrífuga, e o excesso é ejetado para fora da borda do

substrato[20], de forma que o solvente é evaporado e o material restante irá constituir o filme desejado. Na figura 4.2.1 é apresentado de forma ilustrativa as etapas do processo de deposição por spin coating citadas anteriormente. A velocidade de rotação utilizada para deposição no *spinner* foi 3000 rpm em um intervalo de tempo de 35 s para que ocorresse a deposição. Após essa etapa, foi realizado o processo de *annealing* em que as amostras foram retiradas do *spinner* e colocadas imediatamente em um prato quente de base metálica, onde ficaram por uma hora em uma temperatura de aproximadamente de 60 °C, controlada por um vidro de Becker com água e um termômetro dentro.

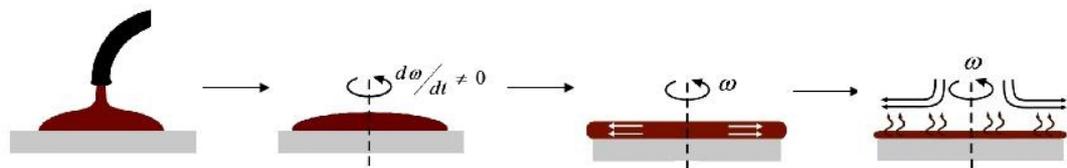


Figura 4.2.1 - Apresentação esquemática das etapas envolvidas no processo da técnica de deposição por *spin coating*

Adaptado de [21]

### 4.3 - Medidas de espessura

Após a deposição dos filmes sobre os substratos, realizou-se a medidas de espessura dos filmes utilizando a técnica de microscopia de força atômica (AFM) *Dimension Icon* (Bruker) do Centro de Microscopia e Microanálise (CEMM) na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS) em que um risco foi feito nos filmes para se criar um degrau entre a superfície do filme e o substrato de forma que a altura do degrau em relação ao substrato represente a espessura do filme. Entretanto, para os filmes depositados sobre o ouro, tiveram a sua espessura unicamente medida com ajuda da técnica de análise por reação nuclear junto com o programa SIMNRA, pois, com a técnica de AFM, ao realizarmos o risco no filme para criarmos um degrau, acabávamos removendo camadas de ouro, uma vez que este foi depositado via *sputtering*.

Na técnica por análise reação nuclear (NRA) foi utilizado um feixe com partículas  $\alpha$  de energias 4285 keV para obtenção dos espectros de carbono, estando o detector situado a 165°. A análise dos dados obtidos nas medidas foi feita com o programa chamado SIMNRA que é um programa utilizado para a simulação de espectros de retroespalhamento que

possibilita múltiplas simulações de espalhamento de Rutherford e não-Rutherford, reações nucleares e análise por recuo elástico[22].

A análise do SIMNRA para obtenção das espessuras foi feita da seguinte forma: o pico de carbono foi ajustado considerando a perda de energia e a seção de choque não-Rutherford. O fator de proporção apropriado foi encontrado usando o *plateau* do Si como referência, para comparar o espectro medido com o simulado. Com o valor que melhor ajustava o pico do carbono foi possível calcular a espessura usando a densidade do *bulk*, pois supõe-se que a densidade de filmes finos seja igual à densidade de um sólido com dimensões milimétricas(*bulk*)

O SIMNRA usa a quantidade de átomos por centímetro quadrado para fazer os cálculos. O PMMA ( $C_5H_8O_2$ ) foi introduzido na estequiometria apropriada, com massa molar de  $100,116 \text{ g mol}^{-1}$  e densidade de  $1,18 \text{ g/cm}^3$ . Isto significa  $1,06 \times 10^{23}$  átomos por  $\text{cm}^3$ . Esta é a quantidade que divide o valor obtido pelo SIMNRA para obter a espessura. O mesmo procedimento foi utilizado para medidas das espessuras dos filmes de PMMA sobre o substrato de dióxido de silício com massa molar de  $60,08 \text{ g/mol}$  e densidade  $2,65 \text{ g/cm}^3$ .

Cabe ressaltar que a amostra com maior concentração corresponde ao filme mais espesso e a com menor concentração corresponde ao filme de menor espessura utilizado para este trabalho.

#### **4.4 - Irradiação das amostras**

Os filmes finos e ultrafinos de PMMA, após produzidos, foram irradiados em temperatura ambiente no acelerador UNILAC do GSI (Alemanha) com íons individuais de  $Au^{eq+}$  ( $eq+$  está associada a uma distribuição de carga próxima ao estado de carga de equilíbrio cujo valor é 55) com energia de  $1,1 \text{ GeV}$  com fluência de  $2 \times 10^9$  íons/ $\text{cm}^2$ . No momento da irradiação os íons incidiam sobre a superfície das amostras com ângulos de  $0^\circ$  em relação à normal da superfície.

Tabela 1 – Características dos filmes de PMMA produzidos para os experimentos realizados e os parâmetros de irradiação.

<b>Espessura (nm)</b>	<b>Polímero</b>	<b>Substrato</b>	<b>Fluência (íons/cm<sup>2</sup>)</b>	<b>Íon</b>	<b>Energia (GeV)</b>
2-753	PMMA	Silício	$2 \times 10^9$	Au <sup>eq+</sup>	1,1
3-800	PMMA	Dióxido de Silício	$2 \times 10^9$	Au <sup>eq+</sup>	1,1
12-660	PMMA	Ouro	$2 \times 10^9$	Au <sup>eq+</sup>	1,1

#### 4.5 - Caracterização das amostras

Para fazermos as análises dos efeitos da irradiação iônica de alta energia na topografia dos filmes em função da espessura, foi utilizada a técnica de microscopia de força atômica no modo *peak force tapping* no AFM *Dimension Icon* (Bruker) do Centro de Microscopia e Microanálise (CEMM) na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS). As imagens foram adquiridas com uma varredura de  $1 \mu\text{m}^2$ , resolução de 256 linhas com uma frequência de varredura de 1Hz. A ponta Scanasyst-air (figura 4.5.1), cujas especificações estão na tabela 2, foi utilizada para realizar a sondagem por varredura da superfície das amostras irradiadas. Esta ponta está situada na extremidade de um cantilever (figura 4.5.2), com formato triangular de  $0,65 \mu\text{m}$  e espessura de cerca de  $100 \mu\text{m}$ . Sua frequência ressonante é 70 kHz e a constante de mola é 0,3 N/m.

Tabela 2 - Especificações técnicas da ponta

Material	Nitreto de silício
Raio da ponta	2 nm
Altura da ponta	2,5 - 8 $\mu\text{m}$
Geometria	Piramidal rotacionada

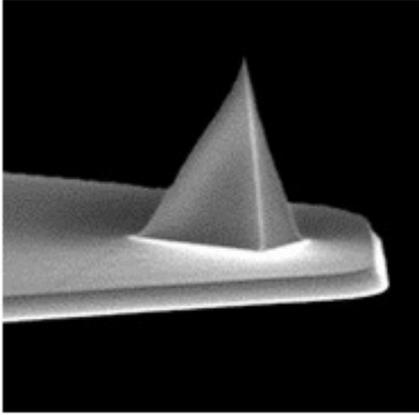


Figura 4.5.1 - imagem da ponta Scanasyst

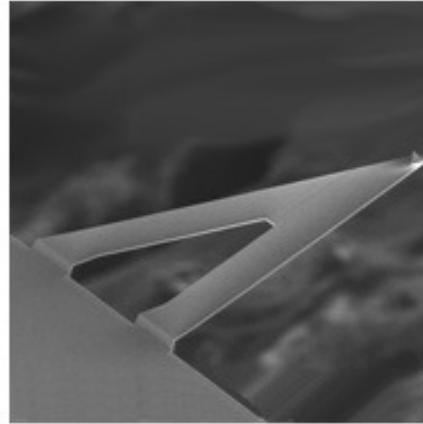


Figura 4.5.2 - Imagem do cantilever

Fonte: [23]

#### 4.6 - Medidas do diâmetro da cratera, profundidade da cratera, largura do *rim* e sua altura.

As imagens de topografia das amostras obtidas no microscópio de força atômica seguiram para análise no software NanoscopeAnalysis, que é um programa utilizado para visualizações e realizações de medidas em estruturas micrométricas e nanométricas.

Foram medidas no NanoscopeAnalysis 46 amostras, em que 17 eram de PMMA sobre o substrato de silício, 16 eram de PMMA sobre o substrato de dióxido de silício e 13 eram de PMMA sobre o ouro.

Com respeito às imagens, foram analisadas 149 no total, sendo 54 para amostras dos filmes sobre silício, 48 para amostras dos filmes sobre dióxido de silício e 47 nos filmes sobre o ouro, onde foram medidos 1209, 1105 e 1083 impactos, respectivamente, totalizando 3397 impactos medidos. O tempo de medida de cada impacto foi em torno de 5 minutos. Nas imagens obtidas, tínhamos em média 22 impactos por  $\mu\text{m}^2$  nos filmes poliméricos sobre substrato de silício, 23 impactos por  $\mu\text{m}^2$  nos filmes sobre substrato de dióxido silício e 23 impactos por  $\mu\text{m}^2$  nos filmes sobre substrato de ouro. O número de crateras nas amostras é uma tentativa de aumentarmos a densidade de impactos assegurando um conjunto grande de dados referente às medidas das crateras.

O procedimento para medir um único impacto foi considerar primeiramente dois eixos, um eixo x e um eixo y, com a linha de marcação do software posicionada na parte mais profunda da cratera, que é usada como ponto de referência (vide figura 4.6.1). A partir desse ponto de referência, faziam-se as demais medidas pertinentes.

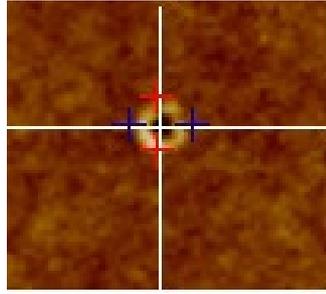


Figura 4.6.1 – Esquema de posicionamento no eixo x (marcado pelos dois pontos azuis) e no eixo y (marcado pelos dois pontos vermelhos) para realizar as medidas na cratera.

As 12 dimensões da cratera estão divididas entre o eixo x e o eixo y, sendo seis para cada eixo. São elas  $d_1$ ,  $d_2$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ,  $b_4$ ,  $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$ ,  $h_4$ ,  $C_{zh}$  e  $C_{zv}$ . Para o eixo x, definimos  $b_1$  e  $b_2$  como a largura esquerda e direita da borda, respectivamente, com suas alturas associadas,  $h_1$  e  $h_2$ , o diâmetro  $d_1$  e a profundidade  $C_{zh}$ . No eixo y, definimos  $b_3$  e  $b_4$  como a largura de cima e a de baixo, respectivamente, com suas alturas associadas,  $h_3$  e  $h_4$  e a profundidade  $C_{zv}$ . Essas variáveis representam os comprimentos característicos dos defeitos produzidos pelo íon em alta energia. De uma forma esquemática, na figura 4.6.2, são apresentadas as dimensões da cratera quando vista de cima, mas como há também dimensões que se estendem para dentro e fora do plano  $xy$ , um corte lateral foi realizado na cratera, tanto no eixo x (figura 4.6.3), quanto no eixo y (figura 4.6.4). Há uma ressalva a se fazer com referência às medidas de profundidade  $z$  da cratera, pois como há uma sensibilidade muito grande nas medições das profundidades dos impactos, foi então tomado o maior cuidado possível com respeito à qualidade das pontas utilizadas, pois em mais de um dia de medidas no AFM utilizou-se várias sondas da Scanasyt.

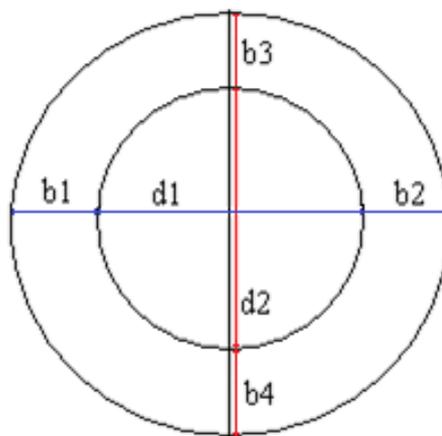


Figura 4.6.2 – vista superior de um esquema representativo das dimensões da cratera.  
Fonte: Autoria própria, 2016.

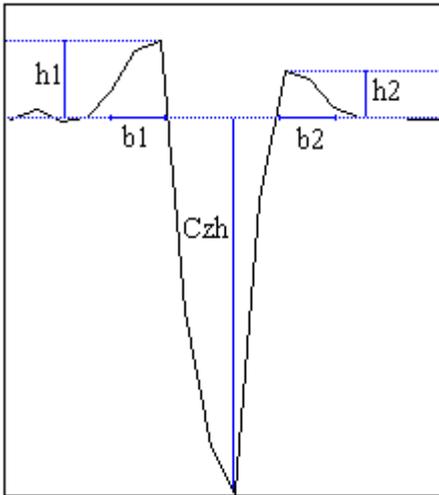


Figura 4.6.3 - vista de perfil da cratera medida no eixo x

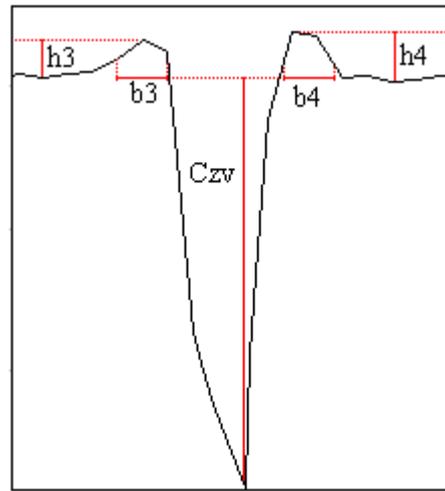


Figura 4.6.4 - vista de perfil da cratera medida no eixo y

Fonte: Autoria própria, 2016.

As medidas eram executadas seguindo as devidas demarcações das dimensões que são apresentadas nas figuras 4.6.2, 4.6.3 e 4.6.4. Com base nessas medidas feitas em diferentes imagens para cada amostra correspondente a uma espessura específica, foi realizada uma média amostral, desvio padrão (ilustrado nos histogramas - figura 4.6.5 a figura 4.6.16) e o erro padrão da média, que é a barra de erro que está em todos os gráficos deste trabalho. O desvio padrão mede a variabilidade dos valores em relação à média em uma única amostra enquanto o erro padrão da média estima a variabilidade entre médias amostrais, sendo que o desvio padrão apresenta um valor maior do que o erro padrão da média. Nos histogramas são apresentados a distribuição dos valores medidos das dimensões das crateras ( $d_1$ ,  $d_2$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ,  $b_4$ ,  $h_1$ ,  $h_2$ ,  $h_3$ ,  $h_4$ ,  $C_{zh}$  e  $C_{zv}$ ) para amostras de maior espessura. Os valores apresentados de espessura do filme sobre o silício e do filme sobre o dióxido de silício nos histogramas abaixo, foram medidos por AFM e o filme sobre o ouro foi medido por NRA.

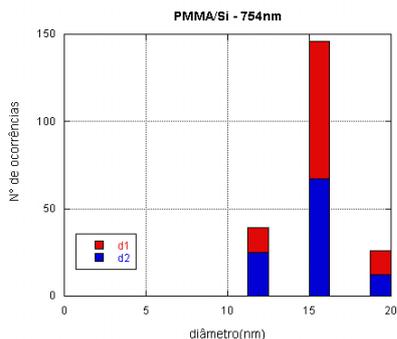


Figura 4.6.5 – Histograma dos diâmetros medidos nos eixos x e y em uma imagem de topografia de um filme de PMMA de 754 nm de espessura sobre substrato de silício.

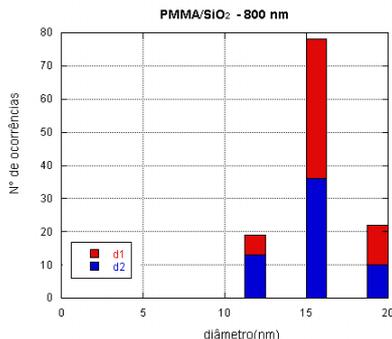


Figura 4.6.6 – Histograma dos diâmetros medido nos eixos x e y em uma imagem de topografia de um filme de PMMA de 800 nm de espessura sobre substrato de dióxido de silício

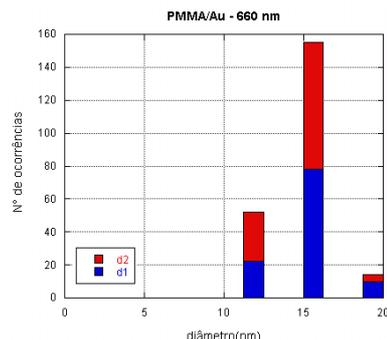


Figura 4.6.7 – Histograma dos diâmetros medidos nos eixos x e y em uma imagem de topografia de um filme de PMMA de 660 nm de espessura sobre substrato de OURO

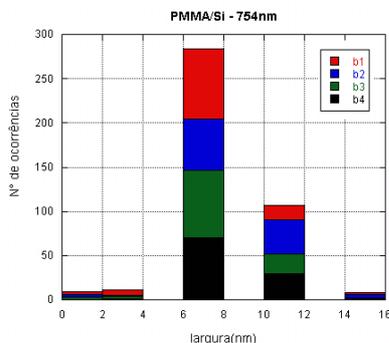


Figura 4.6.8 – Histograma das larguras medidas nos eixos x e y em uma imagem de topografia de um filme de PMMA de 754 nm de espessura sobre substrato de silício

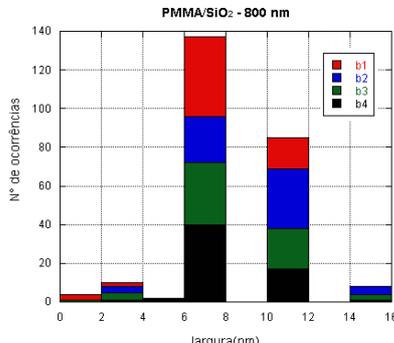


Figura 4.6.9 – Histograma das larguras medidas nos eixos x e y em uma imagem de topografia de um filme de PMMA de 800 nm de espessura sobre substrato de dióxido de silício

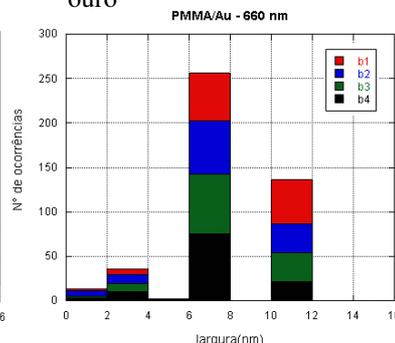


Figura 4.6.10 – Histograma das larguras medidas nos eixos x e y em uma imagem de topografia de um filme de PMMA de 660 nm de espessura sobre substrato de ouro

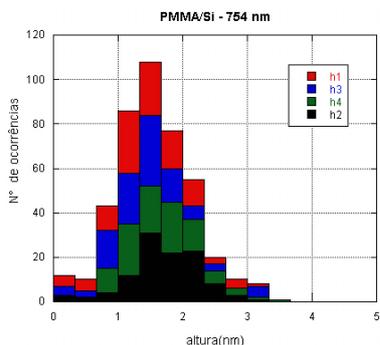


Figura 4.6.11 – Histograma das alturas medidas nos eixos x e y em uma imagem de topografia de um filme de PMMA de 754 nm de espessura sobre substrato de silício

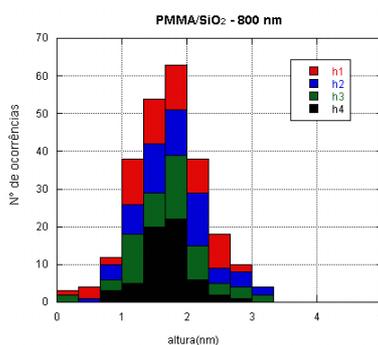


Figura 4.6.12 – Histograma das alturas medidas nos eixos x e y em uma imagem de topografia de um filme de PMMA de 800 nm de espessura sobre substrato de dióxido de silício.

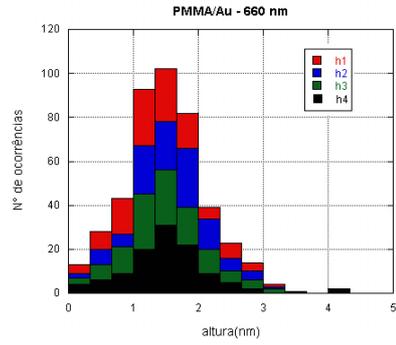


Figura 4.6.13 – Histograma das alturas medidas nos eixos x e y em uma imagem de topografia de um filme de PMMA de 660 nm de espessura sobre substrato de ouro

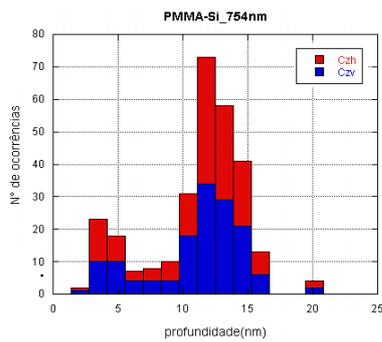


Figura 4.6.14 – Histograma das profundidades medidas nos eixos x e y em uma imagem de topografia de um filme de PMMA de 754 nm de espessura sobre substrato de silício

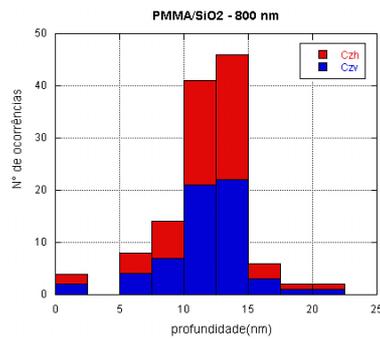


Figura 4.6.15 – Histograma das alturas medidas nos eixos x e y em uma imagem de topografia de um filme de PMMA de 800 nm de espessura sobre substrato de dióxido de silício

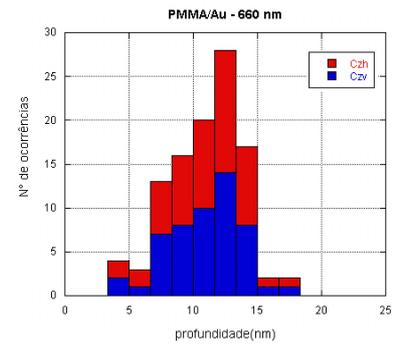


Figura 4.6.16 – Histograma das alturas medidas nos eixos x e y em uma imagem de topografia de um filme de PMMA de 660 nm de espessura sobre substrato de ouro

## 5 - Resultados e discussões

A influência do substrato na formação das crateras nos filmes finos e ultrafinos de PMMA depositados sobre substratos com diferentes propriedades térmicas e elétricas foi investigada pela irradiação de íons de ouro com energia de 1,1 GeV.

A expressão 5.1 que quantifica a velocidade do íon de ouro com energia de 1,1 GeV (desprezando correções relativísticas) utilizado para as investigações dos efeitos da radiação na topografia dos filmes poliméricos nesse trabalho é apresentada abaixo

$$v_{ion} = \sqrt{\frac{2E}{M_{ion}}} \quad (5.1)$$

Substituindo  $E = 1,1 \text{ GeV}$  que em unidades do sistema internacional  $E = 1,76 \times 10^{-10} \text{ J}$  e massa do íon em quilogramas,  $3,27 \times 10^{-25} \text{ kg}$ , encontramos  $v_{ion}$  igual a  $3,2 \times 10^7 \text{ m/s}$ . Como essa velocidade do íon é maior que a velocidade de Bohr,  $2,2 \times 10^6 \text{ m/s}$ , então o íon de ouro é considerado um íon veloz e, quando penetrar no meio material, o *stopping power* que irá predominar será *stopping power* eletrônico e consequentemente irá provocar modificações tanto na superfície como em camadas mais profundas. Para se ter o valor do poder de freamento eletrônico associado a essa

energia de 1,1 GeV quando a radiação interage com os filmes de PMMA, foi utilizado o programa SRIM que ao final da simulação disponibilizou uma tabela (tabela 3), para que fosse possível comparar dados de stopping power nuclear e eletrônico e o respectivo alcance.

Tabela 3 - valores de stopping power nuclear, eletrônico e o alcance associado a alguns valores de energia dos íons de  $Au^{eq+}$ .

Energia (GeV)	Stopping Power eletrônico(eV/Å)	Stopping Power nuclear(eV/Å)	Alcance ( $\mu\text{m}$ )
1,0	14920	24,23	80,0
1,1	14790	22,34	86,7
1,2	14650	20,75	93,5
1,3	14510	19,37	100,4
1,4	14370	18,18	107,3
1,5	14230	17,14	114,3

Para o valor de energia 1,1 GeV, o valor do stopping power eletrônico é 147,90 keV/nm, ou seja, a cada 1 nm percorrido pelo íon, é depositado 147,90 keV de energia no meio. O valor de alcance de 86,7  $\mu\text{m}$  evidencia que o íon de fato passa por todo o filme independente da sua espessura parando somente no substrato de silício. Os valores de velocidade e stopping power eletrônico citados anteriormente permitem que tenhamos a noção dos valores envolvidos nos processos de interação do íon com o meio no qual ele está passando.

Com respeito às medidas dos impactos dos íons individuais, foi contabilizado 40764 comprimentos característicos ao longo das 3397 crateras medidas no software NanoscopeAnalysis, uma vez que, para cada impacto, tínhamos doze dimensões a serem analisadas, ou seja, foram feitas ao total 40764 análises, em que era necessário julgar os pontos adequados para realizar a medida de forma correta, apesar de que o modo como se fazem as medições das dimensões características das crateras é passível de erro. As médias das medidas da largura e altura da protuberância no em torno da cratera, diâmetro e profundidade foram plotados em oito gráficos com barras de erro relacionados ao erro padrão da média. Entre esses oito gráficos, quatro tiveram a

espessura medida por AFM (fig 5.1, fig 5.2, fig 5.3 e fig 5.4) e os outros quatro medida por análise por reação nuclear (fig 5.5, fig 5.6, fig 5.7 e fig 5.8). A figura 5.9 mostra imagens das crateras formadas pelos impactos de íons individuais com incidência de  $0^\circ$  em relação a normal a superfície obtidas por microscopia de força atômica para diferentes espessuras do PMMA sobre os diferentes substratos, apresentando assim de forma ilustrativa o comportamento que aparece nos diferentes gráficos.

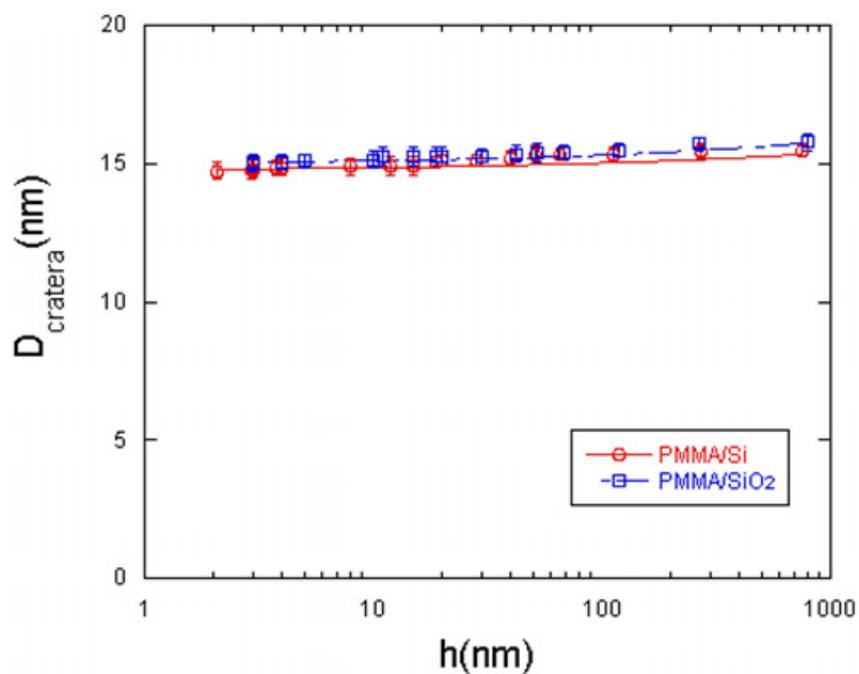


Figura 5.1 - Diâmetro das crateras nos filmes finos e ultrafinos de PMMA em sobre substrato de silício e dióxido de silício em função da espessura medida por AFM.

Fonte: Autoria própria, 2016.

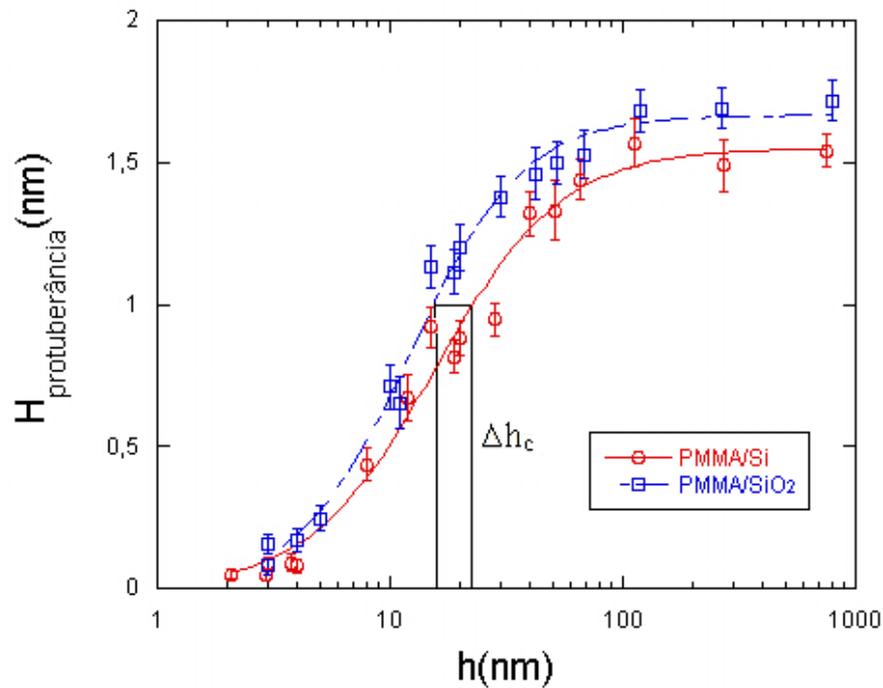


Figura 5.2 - Altura da protuberância ao redor das crateras nos filmes finos e ultrafinos de PMMA sobre substrato de silício e dióxido de silício em função da espessura medida por AFM. A presença de  $\Delta h_c$  marca o efeito dos substratos.

Fonte: Autoria própria, 2016.

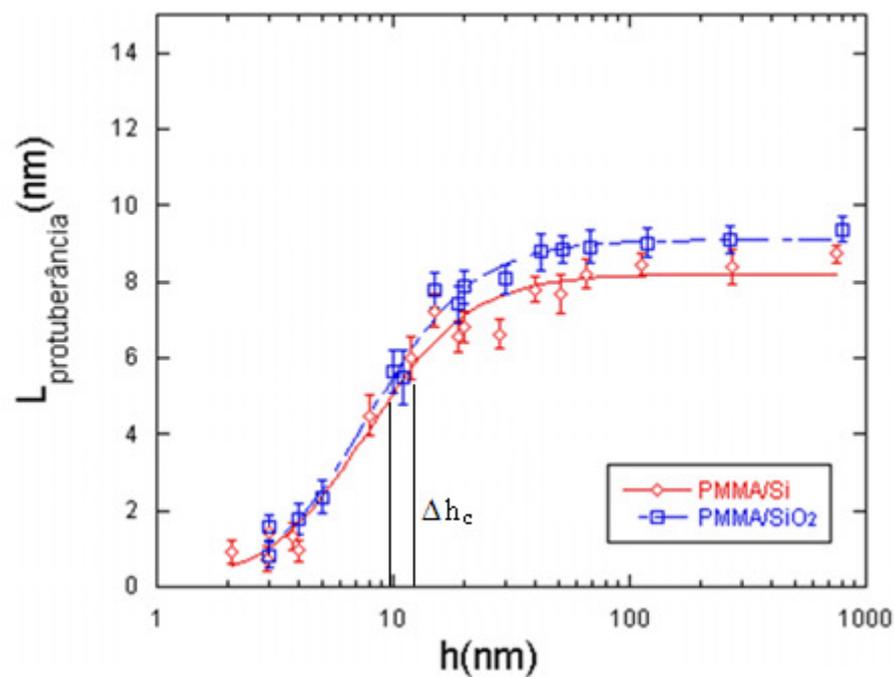


Figura 5.3 - Largura da protuberância ao redor das crateras nos filmes finos e ultrafinos de PMMA sobre substrato de silício e dióxido de silício em função da espessura medida por AFM. A presença de  $\Delta h_c$  denota que o efeito é sutil entre os substratos para essa a a largura da cratera

Fonte: Autoria própria, 2016.

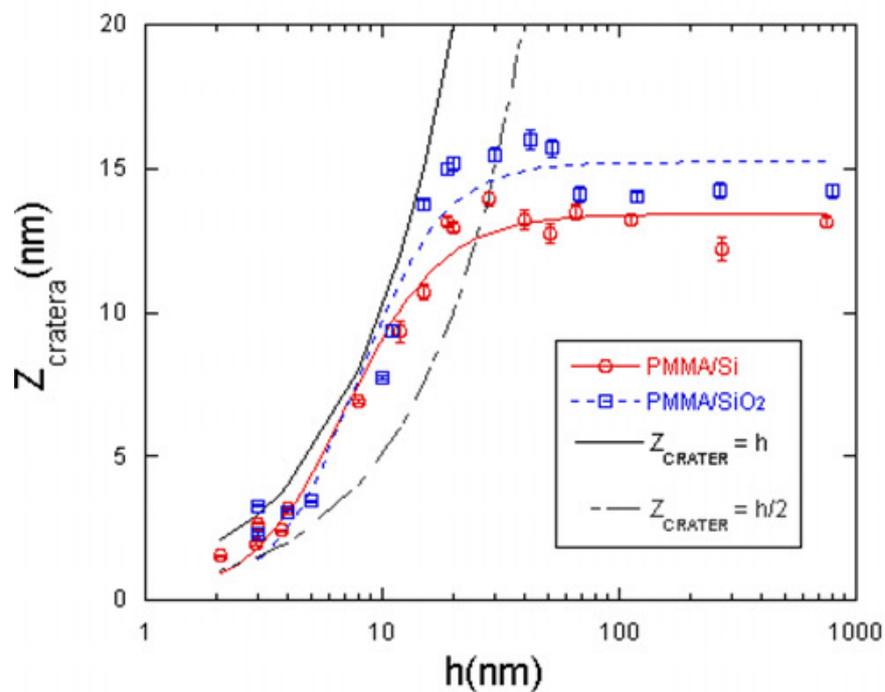


Figura 5.4 - Profundidade das crateras nos filmes finos e ultrafinos de PMMA sobre substrato de silício e dióxido de silício em função da espessura medida por AFM.

Fonte: Autoria própria, 2016.

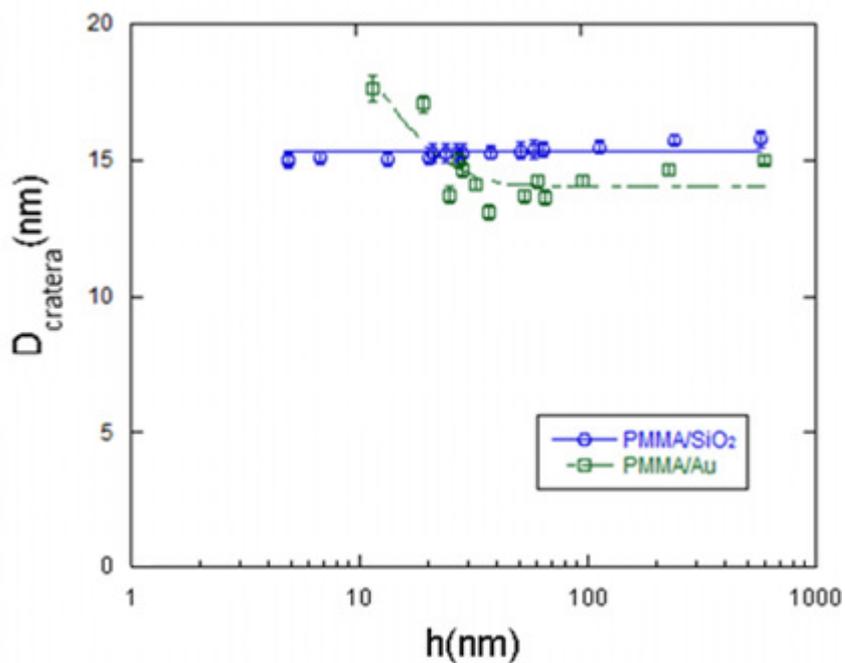


Figura 5.5 - Diâmetro das crateras nos filmes finos e ultrafinos de PMMA sobre substrato de dióxido de silício e ouro em função da espessura medida por NRA.

Fonte: Autoria própria, 2016.

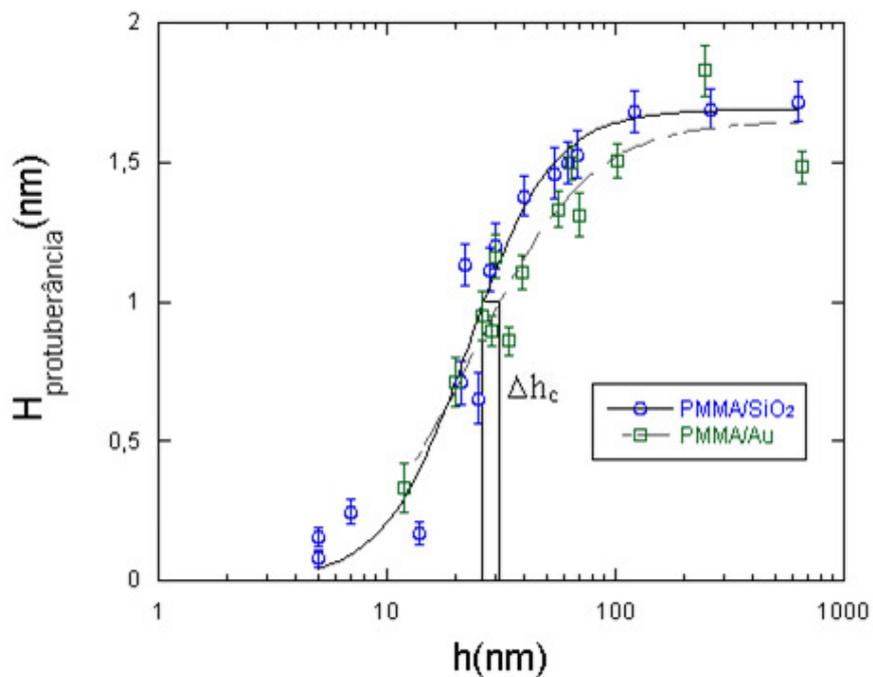


Figura 5.6 - Altura da protuberância ao redor das crateras nos filmes finos e ultrafinos de PMMA sobre substrato de dióxido de silício e ouro em função da espessura medida por NRA. O  $\Delta h_c$  para este caso é muito pequeno, revelando influência mínima entre os substratos envolvidos.

Fonte: Autoria própria, 2016.

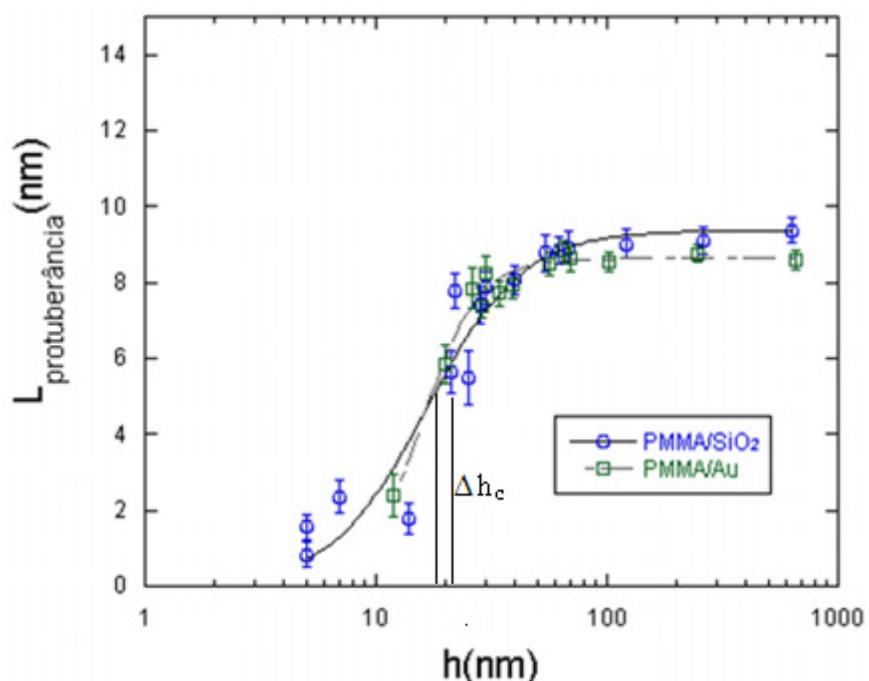


Figura 5.7 - Largura da protuberância ao redor das crateras nos filmes finos e ultrafinos de PMMA sobre substrato de dióxido de silício e ouro em função da espessura medida por NRA.  $\Delta h_c$  possui variação pequena mostrando influência sutil entre os substratos envolvidos.

Fonte: Autoria própria, 2016.

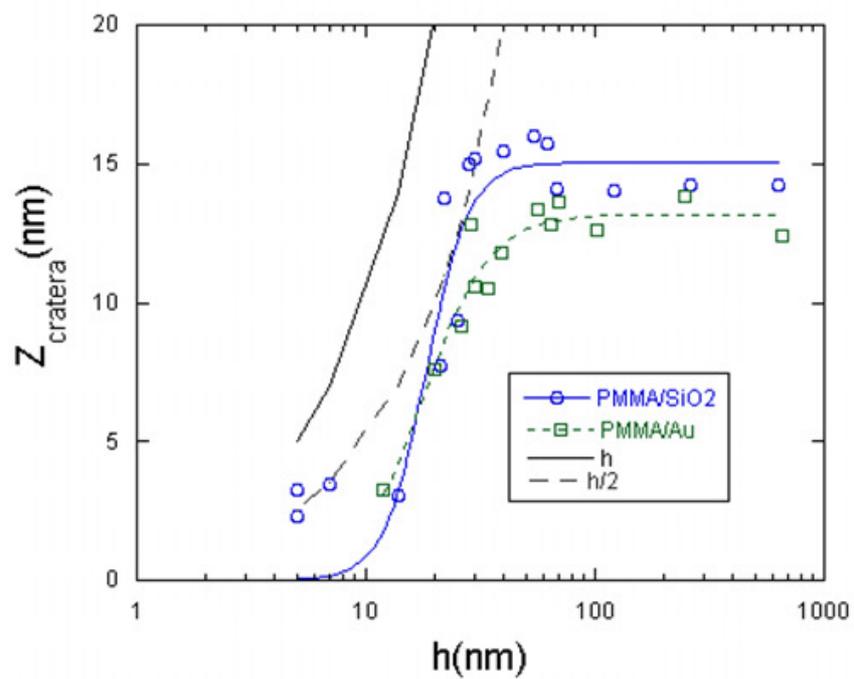


Figura 5.8 - Profundidade das crateras nos filmes finos e ultrafinos de PMMA sobre o substrato de dióxido de silício e ouro em função da espessura medida por NRA.

Fonte: Autoria própria, 2016.

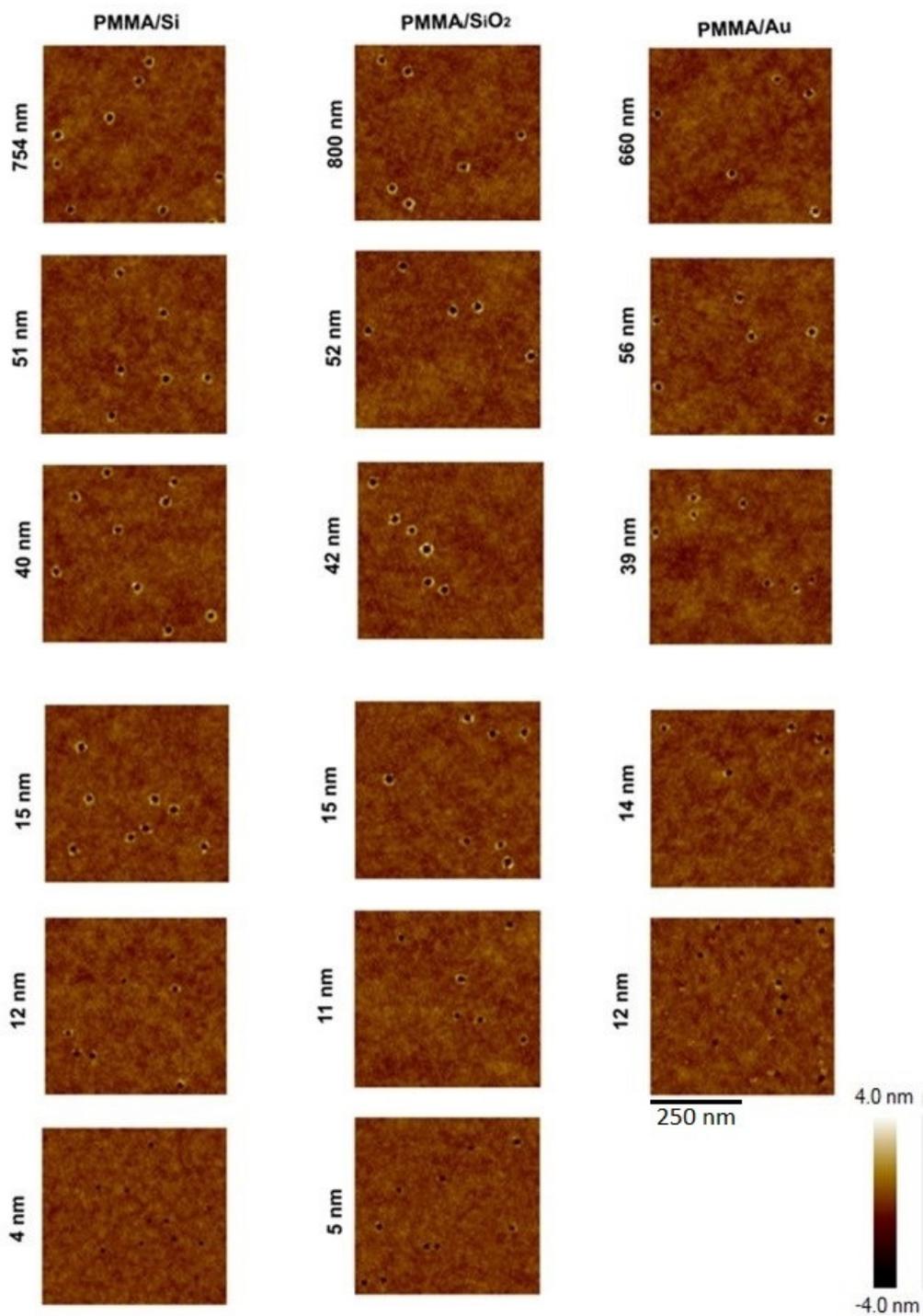


Figura 5.9 - Imagens das crateras obtidas por AFM para diferentes espessuras do PMMA sobre os diferentes substratos

Fonte: Autoria própria, 2016.

O ângulo de incidência dos íons em alta energia é um fator preponderante no formato das crateras e protuberâncias formadas na superfície. A produção de defeitos pela radiação em um ângulo de incidência de  $0^\circ$  em relação à normal sobre a superfície de sistemas com espessuras ultrafinas é diferente dos produzidos na fase bulk, devido ao tamanho tão pequeno do sistema (dezenas de nanômetros), de forma que acaba por afetar como a energia entregue pela partícula será dissipada pelo sistema.

O fato de irmos confinando espacialmente o material em uma dimensão, combinado com os efeitos produzidos pela radiação de íons em alta energia, leva a mudanças nos tamanhos das dimensões das crateras. É importante ressaltar que há um parâmetro, chamado de espessura crítica  $h_c$ , que a partir da qual ao continuarmos reduzindo a espessura, os efeitos da radiação na topografia do filmes poliméricos começam a serem enfraquecidos devido a supressão dos efeitos aditivos dos pulsos de pressão para a formação das protuberâncias. A espessura crítica  $h_c$  representa portanto, uma sinalização de que o efeito do substrato irá começar a aparecer.

Com respeito ao modelo de *thermal spike*, sabemos que descreve a formação da trilha iônica no meio material, mas ainda não se sabe como esse modelo de conversão de energia compete com as propriedades térmicas do polímero e dos substratos a ponto de fornecer uma explicação satisfatória para os resultados obtidos nesse trabalho, sendo assim uma questão a ser desvendada.

A morfologia e o tamanho das modificações na superfície não mudam significativamente com o aumento da espessura do filme, o que chamamos de condição *bulk*; entretanto à medida que a espessura do filme vai sendo reduzida a valores cada vez menores, as dimensões características das crateras vão revelando a influência do substrato. Cabe ressaltar que a influência que o substrato exerce, depende de qual dimensão da cratera está sendo analisada. Para a variação do diâmetro das crateras tanto nos filmes finos quanto nos ultrafinos, para os diferentes substratos de dióxido de silício e silício o comportamento foi bastante similar, como mostrado na figura 5.1, mostrando que o efeito é mínimo entre os substratos. Cabe observar na figura 5.5 que, para as espessuras de 12 e 20 nm dos filmes ultrafinos sobre o substrato de ouro, há ainda que se entender o porquê de apresentarem um comportamento atípico, ou seja, com diâmetro mais largo do que os dos filmes mais grossos, pois com espessuras que tendem a ficarem cada vez mais finas, o diâmetro tenderia a reduzir, de forma que não é possível estimar uma espessura crítica para comparar os substratos de dióxido de silício e ouro.

No programa CasP (*Convolution approximation for swift Particles*) desenvolvido por P.L. Grande e G. Schiwietz, obteve-se os estados de carga do íon de ouro com 1,1 GeV no substrato de silício, dióxido de silício e ouro, cujos valores são 54,54 e 52 respectivamente. Mudando o estado de carga do íon no substrato, muda-se o *stopping power* alterando assim a deposição da energia pela partícula incidente e que conseqüentemente irá afetar o pulso de pressão vindo do substrato para o filme, influenciando na formação de crateras e dos volumes dos materiais ejetados da cratera.

Na figura 5.2, podemos notar que há um efeito claro da presença dos substratos no formato da altura da protuberância, em que podemos citar o valor da condução térmica para o dióxido de silício que é  $1,4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  e para o silício  $149 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , levantando como hipótese a diferença de condução térmica dos substratos como fator influente da altura das bordas da cratera. Neste caso, a estimativa da variação do  $h_c$  entre as curvas do substrato de dióxido de silício e do silício é aproximadamente 7 nm, correspondendo a um efeito de 38% de influência na variação da altura das bordas da cratera. Na figura 5.3, vejamos que o efeito da influência entre os substratos de dióxido de silício e silício é bem sutil na largura da borda da cratera, de forma que há uma pequena variação de  $h_c$  - em torno de 2 nm, o que corresponde a uma influência de 18% na variação da largura das bordas da cratera. Quando vamos analisar a altura (figura 5.6) a variação do  $h_c$  é 5 nm, resultando em uma influência de 17% na variação da altura enquanto que para a largura (figura 5.7) da protuberância das crateras, a variação do  $h_c$  é de aproximadamente de 1 nm, nos filmes sobre dióxido de silício e ouro, resultando em uma influência de 5%, revelando que o efeito do substrato é sutil. Tomemos como hipótese novamente a condutividade térmica dos substratos como elemento influente na formação da altura e borda das crateras, mas é válido ressaltar que ainda não temos conhecimento suficiente para podermos afirmar se a condutividade seria o fator principal ou estaria associada a outros efeitos, por isso necessita-se de maiores esclarecimentos a respeito. Outro ponto que não é claro ainda é por que a altura das bordas sofre um efeito visível dos substratos de dióxido de silício e silício, enquanto que a largura sofre um efeito sutil, ou seja, ainda não se conhece o motivo da razão dessas diferentes influências observadas nos resultados obtidos.

No que diz respeito à profundidade da cratera, o efeito é bem marcante pela presença de um *overshooting* (no contexto deste trabalho é o crescimento dos valores da profundidade num pequeno intervalo de espessuras, atingindo um máximo e rapidamente decresce com a diminuição da espessura), que aparece abaixo de 100 nm,

tanto no caso entre o dióxido de silício e o silício (figura 5.4) quanto para o caso entre o dióxido de silício e o ouro (figura 5.6), de forma a representar, assim, uma questão ainda em aberto, que será investigada para compreender melhor as razões desse comportamento atípico.

Apesar das dificuldades inerentes nas medidas de espessuras dos filmes finos e ultrafinos poliméricos pelas técnicas de medidas por microscopia de força atômica e por análise por reação nuclear. Os filmes que foram medidos por AFM, que estavam depositados sobre o substrato de dióxido de silício e sobre o substrato de silício, confirmam a presença do efeito do substrato de uma forma mais confiável, pois por mais que a técnica de microscopia de força atômica possa ter algum erro associado na medida, ainda assim é uma técnica bem mais precisa do que análise por reação nuclear, que possui erro típico de 5% devido ao poder de freamento utilizado, carregando assim erros que não sabemos se estão mascarando ou não o efeito da presença de diferentes substratos nas modificações topológicas induzidas por íons pesados de alta energia, levando à necessidade de realizar mais investigações a respeito. Apesar disso, é importante salientar que existe erro relacionado às amostras analisadas sobre como o filme está depositado sobre o substrato.

## 6 – Conclusões

Com base nos resultados obtidos ao término deste trabalho, tendo em vista as medidas de espessura realizadas por AFM, a variação do diâmetro das crateras, para os substratos de dióxido de silício e silício possui um comportamento bastante similar, revelando uma influência bem sutil dos substratos. Com respeito às outras dimensões, há um efeito claro (38%) da presença dos substratos de silício e dióxido de silício na altura das protuberâncias em torno da cratera e um efeito sutil(18%) na largura das bordas. A presença do *overshooting*, que aparece abaixo de 100 nm no caso entre o dióxido de silício e o silício, representa a manifestação marcante do efeito do substrato na profundidade das crateras. Apesar dos resultados obtidos envolvendo o substrato de ouro ainda não é possível afirmar se há efeitos claros sobre a topografia dos filmes em decorrência da técnica de medida de espessura feita por NRA.

## 7 - Referências

1. Medeiros, S.E., G.L. Paterno, and L.H.C. Mattoso, *Nanotecnologia*, in *Nanotecnologia - introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação*, N. Durán, L.H.C. Mattoso, and P.C. de Moraes, Editors. 2006: São Paulo.
2. Papaléo, R.M., et al., *Confinement Effects of Ion Tracks in Ultrathin Polymer Films*. Physical Review Letters, 2015. 114.
3. Trautmann, C., *Micro-and Nanoengineering with Ion Tracks*, in *Ion Beams in Nanoscience and Technology, Particle Acceleration and Detection* R. Hellborg, H.J. Whitlow, and Y. Zhang, Editors. 2009, Springer.
4. Thomaz, R., *Efeitos da radiação iônica em polímeros sob confinamento espacial em uma dimensão*, in *Faculdade de Engenharia, Física e Química, Programa de pós-graduação em Engenharia e tecnologia dos Materiais - PGETEMA*, 2015, PUCRS: Porto Alegre. p. 155.
5. Gutierrez, L.I., *Simulação por dinâmica molecular de efeitos induzidos pela irradiação iônica de filmes moleculares ultrafinos*, in *Faculdade de engenharia - programa de pós-graduação em engenharia e tecnologia de materiais*. 2015, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. p. 111.
6. Callster Jr, W.D., *Ciência e engenharia de materiais : uma introdução*. 5<sup>a</sup> ed. ed. 2002.
7. Dr.Koutsos,V.*Thin polymer films for engineering and nanotechnology applications*. 2016 05 de outubro de 2016.
8. Okuno, E. and E.M. Yoshimura, *Física das radiações*. 2010, São Paulo.
9. Krashennnikov, A.V. and K. Nordlund, *Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials*. apr 1 2010. v.107.
10. Kanjilal, D., *Swift heavy ion-induced modification and track formation in materials*, in *current science*.
11. Dufour, C. and M. Toulemonde, *Models for the description of track formation*, in *Ion Beam Modification of Solids: Ion-Solid Interaction and Radiation Damage*. 2016, Springer.

12. Klaumünzer, S., *Thermal-Spike Models for Ion Track Physics: A Critical Examination*, in *Ion Beam Science: Solved and Unsolved Problems*, E.P. Sigmund, Editor. 2006: Copenhagen.
13. Johnson, R.E., et al., *Sputtering by Fast Ions Based on a Sum of Impulses*. Physical Review B, 1989. 49: p. 5.
14. Mayer, M., *Nuclear Reaction Analysis (NRA)*. 2003, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, EURATOM Association: Garching, Germany.
15. Niekraszewicz, L.A.B., *Microanálise com feixes de íons: caracterização de elementos leves em Materiais via micro-nra e micro-pixe* in *Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais 2014*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre. p. 59.
16. [http://blog.brukerafmprobes.com/wp-content/uploads/2015/08/AN133-Introduction\\_to\\_Brukers\\_ScanAsyst\\_and\\_PeakForce\\_Tapping\\_Atomic\\_Force\\_Microscopy\\_Technology\\_AFM\\_AN133.pdf](http://blog.brukerafmprobes.com/wp-content/uploads/2015/08/AN133-Introduction_to_Brukers_ScanAsyst_and_PeakForce_Tapping_Atomic_Force_Microscopy_Technology_AFM_AN133.pdf). Bruker Nano Surfaces Division: Santa Barbara, California.
17. <http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part02.pdf>.
18. Ramos, G.Q., E.P. Pinto, and H.D.F. Filho, *O Microscópio de Força Atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica*, E.C. (UNIFAP), Editor. 2013.
19. Trtik, P., J. Kaufmann, and U. Volz, *On the use of peak-force tapping atomic force microscopy for quantification of the local elastic modulus in hardened cement paste*. Cement and Concrete Research, 2012. v.42: p. 7.
20. Hall, D.B., P. Underhill, and J.M. Torkelson, *Spin Coating of Thin and Ultrathin Polymer Films*. 1998. V.38: p. P.2039-2045.
21. Hellstrom, S.L. <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom1/>. 2007 [15 de novembro de 2016].
22. Almansa, I.S., *Análise de Bijuterias Banhadas a Ouro através de PIXE e RBS*, in *Instituto de Física*. Novembro de 2015, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre
23. Inc, B.N. <http://www.brukerafmprobes.com/p-3726-scanasyst-air.aspx>. Acesso em 29 de setembro de 2016.