

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA  
BACHARELADO EM FÍSICA**

Leonardo Kramer Pezzin

**DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DE FILMES FINOS E ULTRAFINOS  
POLIMÉRICOS PELA TÉCNICA DE EXPLOÇÃO COULOMBIANA**

PORTO ALEGRE  
2023

Leonardo Kramer Pezzin

**DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DE FILMES FINOS E ULTRAFINOS  
POLIMÉRICOS PELA TÉCNICA DE EXPLOSÃO COULOMBIANA**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado como requisito parcial para  
obtenção do grau de Bacharel em Física  
pela Universidade Federal do Rio Grande  
do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Luís Grande

PORTO ALEGRE  
2023

*Dedico este trabalho inteiramente ao meu pai.*

## AGRADECIMENTOS

Não se faz ciência sozinho! Esse trabalho existe graças ao esforço conjunto de uma grande rede de profissionais e amigos.

Ao meu querido orientador Dr. Pedro L. Grande, pela presença constante. Sua orientação, revisão, conselhos, inteligência, acolhimento e apoio foram essenciais para que este projeto tomasse corpo. Agradeço por ter me apresentado aos professores Dr. Ricardo Papaléo (PUCRS) e Dra. Raquel Thomaz (PUCRS), que confiaram em mim e desde nossa primeira reunião me guiaram e ensinaram o máximo possível. Saibam que conheci o mundo da nanoescala e nanomateriais graças a vocês e para sempre serei grato.

Ao Centro Interdisciplinar de Nanociências e Micro-Nanotecnologia da PUCRS por ser um verdadeiro laboratório, onde pude experimentar e aprender física de um jeito novo e empolgante. A sua equipe, em especial ao querido Ângelo Morrone, pelos conselhos, cafés e conversas; aos colegas Cristhiane A. Valente, Matheus Hipólito e Maximiliano (Max) S. da Rocha, pela amizade, companheirismo e auxílio ao longo dos últimos meses. O acolhimento que todos me deram na PUCRS foi decisivo para chegar até aqui.

Ao Laboratório de Implantação Iônica (LII) da UFRGS. Especialmente a Bárbara Konrad e Felipe Selau, que me acompanharam de perto, sendo fonte constante de apoio, conhecimento e risadas. O LII é um exemplo da eficiência e comprometimento do Instituto de Física da UFRGS, grande instituição a qual sou muito grato e me enche de orgulho.

A minha família, nuclear e estendida, que foram a força motriz por trás de tudo isso. Minha mãe, irmã e a minha querida Luiza: vocês estiveram no meu pensamento o tempo todo, e a distância imposta para que pudesse cumprir meus objetivos só fez meu amor aumentar ainda mais. Obrigado pela paciência, carinho e sorrisos. Queridos Glória, Sandro e Bruno, espero que este trabalho seja digno das grandes expectativas que vocês sempre depositaram em mim. Sou infinitamente grato pelo amor dos meus cachorros, amo vocês: Buddy, Parafina e Lilica (*in memoriam*). À minha avó e minha Nona, que infelizmente não estão mais aqui. Nunca conseguiram entender o que eu estudava, mas o brilho no olhar de orgulho e amor pelo seu neto sempre bastou. Vocês nunca precisaram entender, porque eu tampouco consigo compreender o tamanho do amor que sinto pelas duas.

A Camila Cavalheiro. Tu sabes muito bem que hoje estou aqui graças a ti, e muitas vezes por ti. Muito obrigado pelo amor, carinho, dedicação e amizade ao longo destes mais de 8 anos. Nós só estamos começando!

Ao querido amigo Leonardo Giasson, presença constante na minha vida desde 2014. A Ana Carolina Castro (Carol), pela amizade que sobreviveu à distância. Sou grato pelo que vivemos e feliz por termos passando pela graduação juntos, mesmo que separados.

Aos meus fieis companheiros de curso, que redefiniram o conceito de amizade: Tainá (minha eterna dupla de laboratório), Marco e Nicole. Muito obrigado por estarem sempre presentes e tornar a vida universitária tolerável. Aos demais amigos que fiz ao longo da graduação, sou muito grato por não caber o nome de todos vocês nesse documento. Se tenho vocês como amigos, devo ser digno de valor.

Aos professores Raul Fadanelli Filho (IF-UFRGS) e Tiago Falcade (IQ-UFRGS), por aceitarem compor a banca e gentilmente contribuir com o presente trabalho.

Por fim, sou grato ao CNPq e demais instituições de fomento que tornaram possível essa pesquisa. Assumo o compromisso político de sempre defender e promover a ciência nacional, em defesa do desenvolvimento humano e emancipatório, para que possamos encerrar esse triste inverno e preparar a chegada de uma primavera rica.

## RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo determinar a espessura de filmes finos e ultrafinos poliméricos de polimetilmetacrilato (PMMA) utilizando a técnica de *Medium Energy Ion Scattering* (MEIS) através da explosão coulombiana. A técnica MEIS utiliza o tempo de separação entre fragmentos de íons incidentes separados pela explosão coulombiana para determinar a espessura e a densidade de um filme fino. É importante determinar a espessura do filme, uma vez que é ela que define diversas de suas propriedades e utilidades. A inovação deste trabalho está na proposta de medição da espessura e densidade de filmes poliméricos por MEIS, pois outras técnicas utilizadas na literatura não são capazes de determinar a densidade, assumindo *a priori* que a densidade do filme é homogênea ao longo de toda a superfície, o que não condiz com a realidade. A técnica se mostra eficaz ao estimar com boa exatidão a espessura de cinco filmes finos diferentes de PMMA sobre uma camada fina de ouro depositada sobre óxido de silício produzidos a partir da técnica de *spin-coating*. A técnica de explosão coulombiana foi comparada com técnicas já consolidadas no campo de análise de nanomaterias como *Rutherford Backscattering Spectroscopy* e *Atomic Force Microscopy* e se mostrou uma ferramenta adequada.

## ABSTRACT

The present study aims to determine the thickness of thin and ultra-thin polymeric films of polymethyl methacrylate (PMMA) using the Medium Energy Ion Scattering (MEIS) technique through Coulomb explosion depth profiling. The MEIS technique uses the separation time between incident ion fragments separated by Coulomb explosion to determine the thickness and density of a thin film. It is important to determine the film thickness, as it determines various properties and uses of the film. The innovation of this work lies in the proposal of measuring the thickness and density of polymeric films by MEIS, as other techniques used in the literature are not able to determine density, assuming *a priori* that the density of the film is homogeneous over the entire surface, which is not reality. The technique proves to be effective in accurately estimating the thickness of five different thin films of PMMA on a thin layer of gold deposited on silicon oxide produced by the spin-coating technique. The Coulomb explosion technique was compared with established techniques in the field of nanomaterial analysis such as Rutherford Backscattering Spectroscopy and Atomic Force Microscopy and was shown to be an adequate tool.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Explosão Coulombiana .....	16
Figura 2: <i>Coulomb Broadening</i> .....	16
Figura 3: Sigma da explosão coulombiana pela espessura .....	18
Figura 4: Monômero de PMMA .....	19
Figura 5: Nucleação .....	23
Figura 6: <i>Sputtering</i> localizado no LCN – UFRGS .....	24
Figura 7: Filmes antes e depois da deposição de ouro .....	26
Figura 8: Diagrama do sistema <i>spin-coating</i> .....	27
Figura 9: Processo de <i>spin-coating</i> .....	27
Figura 10: Defeito de estriação .....	28
Figura 11: Microscopia óptica 5x com cometas.....	29
Figura 12: <i>Spinner</i> do Centro Interdisciplinar de Nanociência e Micro-nanotecnologia .....	30
Figura 13: Capela de trabalho .....	32
Figura 14: AFM do laboratório de magnetismo .....	33
Figura 15: Agulha e cantiléver.....	34
Figura 16: Topografia .....	35
Figura 17: Cantiléver da Bruker.....	35
Figura 18: Interação de espalhamento.....	36
Figura 19: RBS de espessura .....	38
Figura 20: Reação entre alfas do carbono .....	39
Figura 21: Reação nuclear .....	39
Figura 22: Esquema de canalização .....	40
Figura 23: RBS ouro e calibração .....	40
Figura 24: Análise do perfil de densidade por MEIS .....	42
Figura 25: Zona ótima para MEIS .....	42
Figura 26: Equipamentos do MEIS no LII IF-UFRGS.....	43
Figura 27: Esquema da câmara principal.....	44
Figura 28: Câmara de análise com porta amostras.....	45
Figura 29: Esquema goniômetro, TEA, MCP e PSD .....	46
Figura 30: Detector sensível à posição PSD .....	47
Figura 31: Mapa do filme de ouro e 2 g/L para H <sub>2</sub> <sup>+</sup> .....	48

Figura 32: Montagem dos alvos no SIMNRA .....	50
Figura 33: RBS dados e simulação SIMNRA filme de 3g/L.....	51
Figura 34: RBS filmes de PMMA/Si a 4270 keV.....	55
Figura 35: Número de partículas de Carbono por Filme.....	56
Figura 36: Topografia 5x5 $\mu\text{m}$ .....	57
Figura 37: Topografias 1x1 $\mu\text{m}$ .....	58
Figura 38: Topografias em 3D dos filmes de 1 g/L e 3 g/L.....	59
Figura 39: MEIS .....	60
Figura 40: Comparação da função erro complementar do filme de 3 g/L e Au puro 110° .....	61
Figura 41: comparação da função erro complementar do filme de 3 g/L e Au puro 110° entre 144 keV e 148 keV.....	62
Figura 42: Sigmas para H e H <sub>2</sub> .....	63
Figura 43: Sigma por ângulo .....	64
Figura 44: Comparação entre sigmas dos filmes e ouro .....	65
Figura 45: Valor de sigma dos filmes após correção do ouro.....	66
Figura 46: Valores de sigma para cada concentração .....	67

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Espessuras definidas pelo RBS .....	54
Tabela 2: Espessuras por análise degrau .....	58
Tabela 3: Valores de sigma com correção .....	64
Tabela 4: Espessuras por explosão coulombiana .....	68
Tabela 5: Comparação entre técnicas.....	68

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>AFM</b>	<i>Atomic Force Microscopy</i>
<b>APCVD</b>	Reatores de pressão atmosférica
<b>CVD</b>	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
<b>DLS</b>	<i>Dynamic Light Scattering</i>
<b>ERDA</b>	Análise de Ressonância de Elétrons
<b>ERBS</b>	<i>Electron Rutherford Backscattering Spectrometry</i>
<b>LCN</b>	Laboratório de Conformação Nanométrica
<b>LII</b>	Laboratório de Implantação Iônica
<b>LPCVD</b>	Reatores de baixa pressão
<b>MCP</b>	Placas de microcanais
<b>MEIS</b>	<i>Medium Energy Ion Spectroscopy</i>
<b>NRA</b>	<i>Nuclear Reaction Analysis</i>
<b>NRP</b>	<i>Nuclear Reaction Profiling</i>
<b>PECVD</b>	<i>Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
<b>PMMA</b>	Polimetilmetacrilato
<b>PSD</b>	Detector Sensível à Posição
<b>PUCRS</b>	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
<b>RBS</b>	<i>Rutherford Backscattering Spectroscopy</i>
<b>RPECVD</b>	<i>Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition</i>
<b>RPM</b>	Rotações por minuto
<b>RRX</b>	Reflexão de Raios-X
<b>SIMNRA</b>	<i>Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA</i>
<b>SRIM</b>	<i>Stopping and Range Ions in Matter</i>
<b>TEA</b>	<i>Toroidal Electrostatic Analyser</i>
<b>UFRGS</b>	Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>1.1 Motivação</b> .....	14
<b>2. ASPECTOS TEÓRICOS</b> .....	15
<b>2.1 Explosão Coulombiana</b> .....	15
<b>2.2 PMMA</b> .....	19
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	21
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	22
<b>4.1 Fabricação de filmes finos</b> .....	22
<b>4.1.1 Sputtering</b> .....	24
<b>4.1.2 Spin-Coating</b> .....	26
<b>4.1.3 Filmes finos de PMMA</b> .....	30
<b>4.2 Atomic Force Microscopy</b> .....	32
<b>4.3 Rutherford Backscattering Spectroscopy</b> .....	36
<b>4.4 Medium Energy Ion Scattering</b> .....	41
<b>4.4.1 Instrumentação</b> .....	43
<b>4.4.2 Mapa</b> .....	47
<b>4.5 Análise de Dados</b> .....	49
<b>4.5.1 SIMNRA</b> .....	49
<b>4.5.2 PowerMEIS</b> .....	51
<b>4.5.3 PlotMEISdata</b> .....	52
<b>4.5.4 Sigmas</b> .....	52
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	54
<b>6. CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	68
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	70
<b>ANEXOS</b>	
<b>APÊNDICE</b>	

## 1. INTRODUÇÃO

Os incontáveis avanços tecnológicos do século passado permitiram que novas escalas fossem alcançadas: do estudo da radiação do corpo negro, que permitiu ao ser humano estudar estrelas e aglomerados de galáxias na escala do gigaparsec, para dinâmica de colisões e o espaço interatômico (WILLIAMS, 1991). É a partir dessa nova fronteira que uma larga rede de agentes e actantes (LATOUR, 2019) passa a estabilizar a nanoescala como um objeto dentro do laboratório. Em sua obra *Jamais Fomos Modernos*, o filósofo da ciência francês Bruno Latour utiliza a figura da bomba de vácuo de Boyle para evidenciar o embate entre modernos, pré-modernos e anti-modernos, pois é a partir do invento do vácuo que suas divergências vêm à tona. O vácuo, invenção moderna fruto da ciência inglesa pós-restauração, não podia ser percebido pelos sentidos humanos e sua presença precisava ser mediada por quase-objetos não-humanos. Sendo assim, a ciência foi capaz de produzir um objeto que fugia do crivo do olho humano. É nesse contexto que se inserem os filmes finos, uma camada de material na escala nanométrica depositada sobre outro material, cujo único indicativo de sua presença é sua interação com outros quase-objetos.

O conceito de filme fino é arbitrário. Por definição, trata-se de um sólido ou líquido organizado de tal forma que uma de suas dimensões lineares é muito menor do que suas outras duas (WAGENDISTREL & WANG, 1984). O primeiro filme fino foi estudado por Robert Boyle, bem como Newton e Hook, e se tratava de óleo em água. Já os primeiros filmes em estado sólido foram estudados independentemente por Faraday, Grove e Edison. Entretanto, apesar do começo de seu estudo no século XVII e XIX, o campo só foi consolidado a partir dos anos 1940 (*idem*). Até então, interesse residia na formação dos filmes e controle da estrutural final.

O estudo de filmes finos, bem como sua modificação, é de grande importância. A partir da interação da matéria num material nessa escala, os fenômenos de superfície podem ser melhor compreendidos ou modificados. Bandeira (2011), por exemplo, demonstra em seu trabalho o crescimento do interesse no uso de polímeros nanométricos para fabricação de nanodispositivos eletrônicos graças à condutividade orgânica nessa escala, assim como sensores, membranas porosas, células solares, entre outros (THOMAZ, ESTEVES & PAPALÉO, 2018).

## 1.1 Motivação

Desde semicondutores (LIMA, 2021) a cintiladores de partículas (KNOLL, 1989), filmes finos sintetizam uma grande gama de funcionalidades. Com o avanço das técnicas de fabricação, é cada vez mais possível alcançar uma escala ainda menor do que a de filmes ultrafinos. O domínio da tecnologia comunga uma crescente busca pela fabricação de dispositivos cada vez menores na nanotecnologia. Segundo Lima (2021), quanto menor a espessura, mais relevante é o comportamento da superfície.

Para aferir com exatidão a espessura dos filmes é preciso o aprimoramento das técnicas existentes. Técnicas como *Atomic Force Microscopy* (AFM) e *Rutherford Backscattering* (RBS) costumam ser custosas e nem todos os centros de pesquisa costumam ter equipamentos em pleno funcionamento e, como se pretende demonstrar mais adiante, não resolvem a espessura com exatidão. Em fase anterior, concluiu-se que a Elipsonmetria falha para filmes de PMMA em espessuras menores que 20 nm. Portanto, há demanda para a estabilização de uma nova técnica que seja capaz de medir filmes finos e ultrafinos poliméricos.

Este trabalho se propõe a apresentar a técnica de explosão coulombiana por *Medium Energy Ion Scattering* (MEIS) como uma solução útil para a medição de espessura destes. Desenvolvido dentro do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), que detém *know-how* em experiências envolvendo MEIS, o presente trabalho dá continuidade ao projeto de iniciação científica ocorrido ao longo de 2022, sob orientação dos professores Dr. Ricardo Meurer Papaléo (Escola de Ciências/PUCRS) e Dra. Raquel Thomaz (Escola de Ciências/PUCRS) junto ao Centro Interdisciplinar de Nanociências e Micro-Nanotecnologia da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS).

## 2. ASPECTOS TEÓRICOS

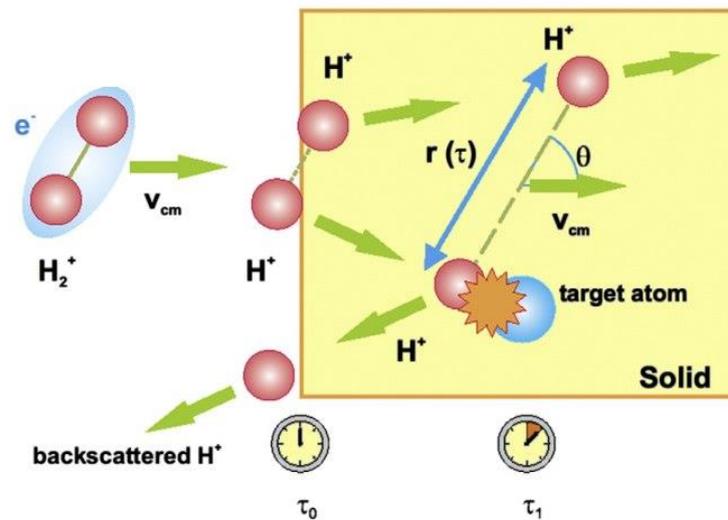
### 2.1 Explosão Coulombiana

O interesse acerca da composição da matéria sempre foi uma constante para a humanidade e diversas tradições buscam explicações para a matéria condensada. Exemplo disso foi o trabalho do neozelandês Ernest Rutherford, que em 1909 bombardeou partículas alfa ( ${}^4\text{He}$ ) contra uma folha fina de ouro. O experimento de Rutherford e seus colaboradores é marcante para as posteriores análises de materiais, definindo o tom para esse tipo de análise.

Diversas técnicas utilizam o bombardeamento de uma amostra por um feixe de partículas. A Explosão Coulombiana é uma dessas técnicas, na qual um feixe de partículas  $\text{H}_2^+$  e  $\text{H}^+$  é lançado contra um filme fino. Ao colidir com a superfície do filme (Figura 1), o íon  $\text{H}_2^+$  perde seu elétron (SHUBEITA *et al*, 2013) graças as forças de repulsão da primeira camada atômica da superfície (*idem*), formando assim dois fragmentos de  $\text{H}^+$ . Por inércia, o centro de massa desses fragmentos segue o movimento linear em direção às profundidades do filme, enquanto os fragmentos de  $\text{H}^+$  afastam-se um do outro (Figura 2). Esse afastamento entre os fragmentos ocorre pois se trata de duas cargas positivas se repelindo, sob efeito de uma interação quasi-coulombiana, levando à completa dissociação da molécula (*idem*).

Devido à natureza da interação dos íons leves com a matéria, o valor do alargamento de Coulomb aumenta com o aumento da energia, contudo diminui a seção de choque. Segundo Shubeita *et al* (2013), a seção de choque de dissociação dos prótons é entre 5 a  $10 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$  no intervalo de energia 30-200 keV.

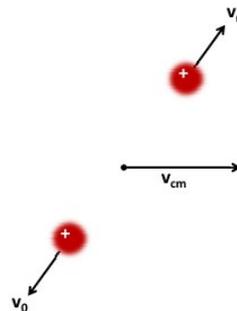
Figura 1: Explosão Coulombiana



Desenho esquemático da explosão coulombiana de fragmentos de  $H^+$ .

Fonte: Shubeita *et al* (2013)

Figura 2: Coulomb Broadening



Fonte: Shubeita *et al* (2013)

Após a separação dos fragmentos, o potencial que modela a interação de afastamento e blindagem (*screening*) é o potencial de Yukawa (SHUBEITA *et al*, 2013), pois ao avançar no filme o meio reage e os elétrons da rede interagem e blindam os fragmentos, gerando um efeito de *vicinage*. Esses elétrons que blindam os fragmentos são parcialmente deslocados juntos com os fragmentos seguindo uma "onda de interação" do potencial de *wake* formada atrás de cada fragmento (ROSA *et al*, 2015). Ao blindar a carga positiva do íon  $H^+$  em deslocamento com cargas negativas dos elétrons, a carga positiva do outro fragmento é sentida com menor intensidade. Em altas energias, o efeito de *vicinage* faz crescer o poder de freamento

(*stopping power*) dos fragmentos em torno de 20% caso o outro fragmento esteja próximo (TROMBINI *et al*, 2019).

Com o auxílio de um detector, mede-se o número de prótons retroespalhados após a passagem pelo filme e completa dissociação da molécula. Ao controlar a quantidade de partículas do feixe incidente e o tempo até serem detectadas, obtêm-se o alargamento do espectro, que será convertido em tempo de tráfego do íon (*dwell time*) dentro do filme. A partir de uma série de cálculos convertendo o tempo de tráfego em profundidade atravessada, é possível resolver a espessura do filme que foi atravessado pelos fragmentos. Portanto, a técnica de medição de filmes finos por explosão coulombiana baseia-se na medição do tempo de tráfego dos fragmentos de íons hidrogênio.

Ao percorrer uma determinada distância do filme, parte da energia do íon incidente é dispersada na rede por meio de colisões, causando um alargamento estatístico da distribuição de energia. Esse fenômeno de alargamento é chamado de *straggling* (KONRAD, 2022). Para um íon  $H^+$  entre 50 e 200 keV, a taxa da perda de energia é em torno de 10 a 40 eV por ângstrom percorrido dentro da amostra, a depender da amostra (COPEL, 2000). A perda de energia por *straggling* devido a explosão coulombiana pode ser desassociada de outras flutuações de perda de energia e convertida em tempo de tráfego (ROSA *et al*, 2015). Há uma fraca dependência entre os resultados de espessura e a energia inicial do feixe (dentro de um range largo de 2 à 300 keV) (SHUBEITA *et al*, 2013), o que permite obter resultados próximos com diferentes valores de energia cinética inicial.

Ao comparar os espectros em energia obtidos através da passagem dos feixes de  $H^+$  e  $H_2^+$  com a mesma energia por núcleon, observa-se o alargamento para o espectro de  $H_2^+$  devido a explosão coulombiana (TROMBINI, 2019). A explosão coulombiana gera um maior alargamento desse feixe devido à repulsão entre os dois fragmentos. Essa comparação acerca do alargamento acontece a partir da diferença dos parâmetros sigma da função erro complementar que melhor satisfaz o ajuste (*fitting*) sobre os espectros. A correta interpretação da perda de energia por *straggling* (Equação 1) permite a determinação do tempo de tráfego dos fragmentos (ROSA *et al*, 2015). Matematicamente, esse sigma da explosão de coulomb ( $\sigma_C$ ) pode ser representado como:

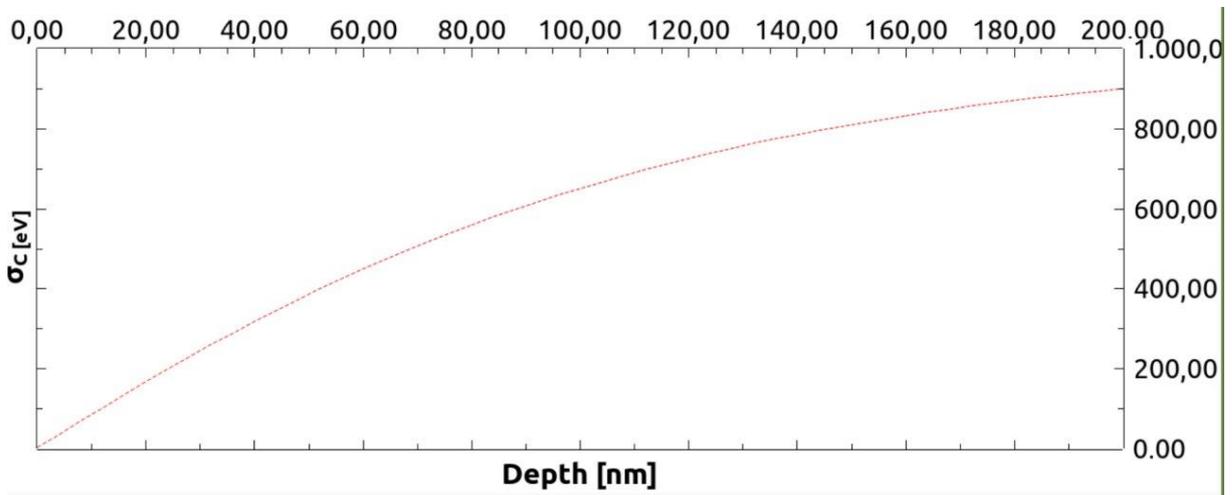
Equação 1: sigma da explosão de Coulomb

$$\sigma_C^2(r) = \frac{2}{3}\mu v_{cm}^2 [V(r_0) - V(r)]$$

Fonte: Shubeita *et al* (2013)

Onde  $\mu$  é a massa reduzida,  $v_{cm}$  a velocidade do centro de massa e  $V$  o potencial de Yukawa. Percebe-se que a equação acima é uma relação linear para um tempo de tráfego curto (SHUBEITA *et al*, 2013). A partir de um tempo de tráfego muito longo, a relação deixa de ser linear e a barra de erros associada à medida da análise torna a leitura do valor de espessura sem significado físico, saturando a técnica (*idem*). Logo, a técnica mostra-se pouco efetiva para amostras com mais de 50 nm de espessura. Essa limitação da técnica pode ser observada na Figura 3. Nela, a parte linear da função de sigma da explosão pela espessura do filme é proporcional à raiz quadrada de massa do fragmento pelo raio interatômico ao cubo (SHUBEITA *et al*, 2013).

Figura 3: Sigma da explosão coulombiana pela espessura



Fonte: Comunicação pessoal

A própria técnica de MEIS apresenta um comportamento de saturação que será discutido mais adiante. Entretanto, a explosão coulombiana é capaz de resolver a espessura com boa exatidão levando-se em conta a expansão em primeira ordem da força de repulsão efetiva entre os fragmentos ( $F$ ) causada pela explosão e sua distância interatômica (SELAU *et al*, 2020), conforme Equação 2:

## Equação 2

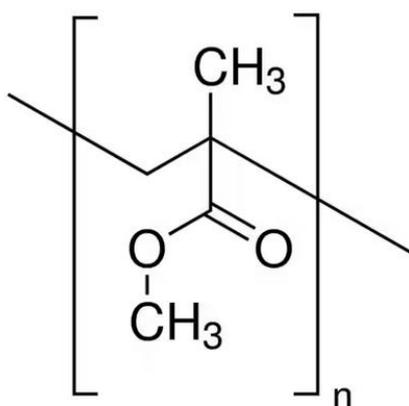
$$\sigma_C(r) = \frac{F(r^{eff})}{\sqrt{3}} \Delta x$$

Fonte: SELAU *et al* (2020)

## 2.2 PMMA

O polimetilmetacrilato (PMMA) (Figura 4) é um polímero termoplástico, amplamente utilizado em diversas aplicações industriais e comerciais (SOARES, 2022). Foi sintetizado pela primeira vez no início do século XX pelo químico alemão Otto Röhm (CHACUR, s.d.). O PMMA é um polímero amorfo, com 92% de transparência (SOARES, 2022) e rígido e com temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em torno de 100°C (FERREIRA, 2017), o que o torna um excelente material para a fabricação de lentes, acrílicos e outras aplicações. A sua densidade é de 1,18 g/cm<sup>3</sup> (SOARES, 2022).

Figura 4: Monômero de PMMA



Fonte: Sigma-Aldrich (s.d.)

A síntese do PMMA pode ser realizada por meio de polimerização em massa ou em solução, a partir do monômero metacrilato de metila (homopolímero). A polimerização em massa é geralmente usada para a produção de blocos maciços para a indústria, enquanto a polimerização em solução é mais adequada para a produção de filmes finos e outras formas de alta superfície. O PMMA é conhecido por sua alta

resistência à temperatura e produtos químicos, bem como por sua excelente estabilidade dimensional.

Um polímero é uma macromolécula formada pela repetição de unidades químicas ligadas por ligações covalentes, chamadas de monômeros (micromoléculas) (MANO & MENDES, 2004). Para formação da macromolécula, é preciso que o monômero apresente dois sítios suscetíveis à ligação covalente para crescimento da cadeia e que os seguimentos assumam configuração favorável a estruturas repetidas. Quanto à classificação dos polímeros, pode-se seguir como critérios: origem (naturais ou sintéticos), número de monômeros (homopolímero ou copolímero), método de preparação, estrutura química da cadeia, encadeamento da cadeia, configuração atômica, taticidade da cadeia, comportamento mecânico e fusibilidade (termoplástico ou termorrígido) (*idem*).

Além da composição dos monômeros, outros fatores podem alterar as propriedades finais do polímero, por exemplo, peso molecular e estrutura macromolecular (*idem*) e sua configuração final pode ser dividida em dois grupos: polímeros amorfos e cristalinos. A organização da estrutura de um polímero amorfo pode ser totalmente ou parcialmente amorfo, e até os anos 1950 acreditava que polímeros parcialmente cristalinos, seguindo o modelo de micela franjada (*fringed micella*), tratavam-se também de polímeros amorfos contendo pequenos cristallitos organizados em feixes inseparáveis da fase amorfa (*idem*). Surge em seguida um modelo mais aceito, da cadeia dobrada (*chain fold*), na qual uma cadeia composta por mais de cinco átomos é capaz de dobrar-se sobre si mesma. Segundo Mano e Mendes (2004), é preciso mais de 100 átomos de carbono para uma cadeia polimetilênica formar uma dobra e que para um polímero amorfo as cadeias formadas não apresentam qualquer ordenação.

### 3. OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é determinar a espessura de filmes finos e ultrafinos poliméricos de polimetilmetacrilato (PMMA) sobre substrato de ouro e óxido de silício por explosão coulombiana através da técnica de *Medium Energy Ion Scattering* (MEIS) e compará-la aos resultados de espessura obtidos por *Atomic Force Microscopy* (AFM) e *Rutherford Backscattering* (RBS).

A técnica de explosão coulombiana, baseada na interação *quasi-coulombiana* entre dois fragmentos de  $H^+$  gerados pela irradiação de íon moleculares leves de  $H_2^+$  na amostra, permite medir o tempo de trânsito desses fragmentos e, por conseguinte, converter esse valor no caminho percorrido, ou seja, na espessura do filme. Dessa forma, é possível obter a espessura de filmes finos e ultrafinos poliméricos de forma simples, utilizando somente os parâmetros do MEIS. Em contraste, outras técnicas empregadas na literatura assumem erroneamente a homogeneidade da densidade do filme em toda a superfície, o que não condiz com a realidade. Os filmes foram fabricados utilizando as técnicas de *spin-coating* e *sputtering*. Em seguida, apresento a metodologia utilizada.

## 4. METODOLOGIA

Para a metodologia do presente trabalho, serão apresentados os processos de fabricação de filmes finos, bem como as microscopias AFM, as técnicas de espalhamento RBS e MEIS e a análise dos dados obtidos. Será descrito o método de fabricação dos filmes finos utilizando a técnica de *spin-coating* e *sputtering*, seguido da caracterização morfológica por meio da AFM. Além disso, serão utilizadas as técnicas de espalhamento RBS e MEIS para a análise da espessura e composição dos filmes finos. A partir dos dados obtidos por essas técnicas, serão realizadas análises matemáticas para a determinação das propriedades dos filmes finos, tais como densidade e rugosidade de superfície.

### 4.1 Fabricação de filmes finos

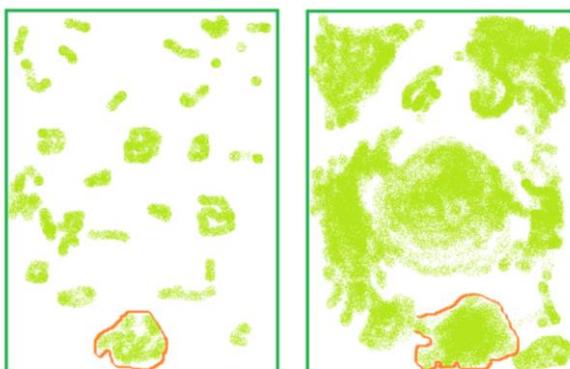
É de grande interesse o controle de espessura, composição e estrutura dos filmes finos para alcançar novas aplicabilidades e propriedades físicas. A fim de alcançar tais objetivos e graças à mais ampla gama de materiais capazes de fazer filme, desenvolveram-se formas diversas de fabricação ao longo do tempo para atender as múltiplas necessidades.

Pode-se dividir o processo de formação de filmes em dois grupos: (I) crescimento do filme a partir da reação de elementos presentes no ambiente de processo e a superfície do substrato e (II) crescimento sem reação com o substrato. Daqueles do grupo II ainda é possível mais três subdivisões: deposição química a partir da fase vapor, deposição física a partir da fase vapor e deposição a partir de líquidos (TATSCH, 2000). Algumas formas de fabricação de filme são: *Chemical Vapor Deposition* (CVD), crescimento epitaxial, *sputtering* e *spin-coating*.

Na maioria dos casos, o crescimento do filme ocorre pelo processo de condensação dos átomos sobre uma superfície (*idem*). Nesse processo de adsorção (fixação do material na superfície) pode ocorrer a transferência de elétron do átomo adsorvido para a superfície (adsorção química) ou não (adsorção física). Os átomos se adsorvem aleatoriamente de forma estatística, e devido à natureza das interações coulombianas, ocorre a nucleação (WAGENDISTREL & WANG, 1984). O filme cresce a partir do crescimento desses núcleos de átomos adsorvidos, até completar a superfície (Figura 5). O crescimento do núcleo é delimitado pela distância da zona de

captura, ou seja, região em que os átomos adsorvidos são compreendidos como o mesmo núcleo e depende da difusibilidade do substrato e tempo. Quando toda a área for coberta pelas ilhas de nucleação, o filme estará formado (*idem*).

Figura 5: Nucleação



Aumento da zona de captura com o tempo.

Fonte: Elaborado pelo autor

A deposição a partir de CVD se baseia na deposição de gases diluentes inertes e reagentes específicos em determinada quantidade numa câmara de reação. Os átomos do reagente adsorvem a determinada taxa na superfície formando o filme. As câmaras de reação podem ser: reatores de pressão atmosférica (APCVD), de baixa pressão (LPCVD), assistida por plasma (PECVD), por plasma remoto (RPECVD) (TATSCHEN, 2000).

Crescimento Epitaxial é uma técnica de deposição de uma fina película monocristalina sobre um substrato. Do grego, *epitaxia* significa algo como “arranjo sobre”. Similar ao CVD, o fluxo de espécies depositantes reagem com a superfície termicamente ativada. A taxa de deposição é proporcional à fração molar das espécies reativas.

No presente trabalho foram produzidos dois tipos de filmes finos distintos: pelas técnicas de *sputtering* e *spin-coating*, com ênfase maior na segunda. Em seguida, apresenta-se em maiores detalhes as duas técnicas.

### 4.1.1 Sputtering

*Sputtering* (Figura 6) é uma técnica que utiliza plasma confinado em ultra-alto vácuo para bombardear um alvo (afixado num cátodo) com determinado elemento para ejetar íons. Aplicada uma diferença de potencial, esses íons arrancados do alvo irão crepitar/chover (*sputter*) em direção a um substrato (afixado num ânodo) criando um fluxo de íons que irá se depositar.

Figura 6: *Sputtering* localizado no LCN – UFRGS



Esquerda equipamento completo com fontes de alimentação; direita superior substratos após *sputtering* de ouro e inferior os canhões. Fonte: Arquivo pessoal

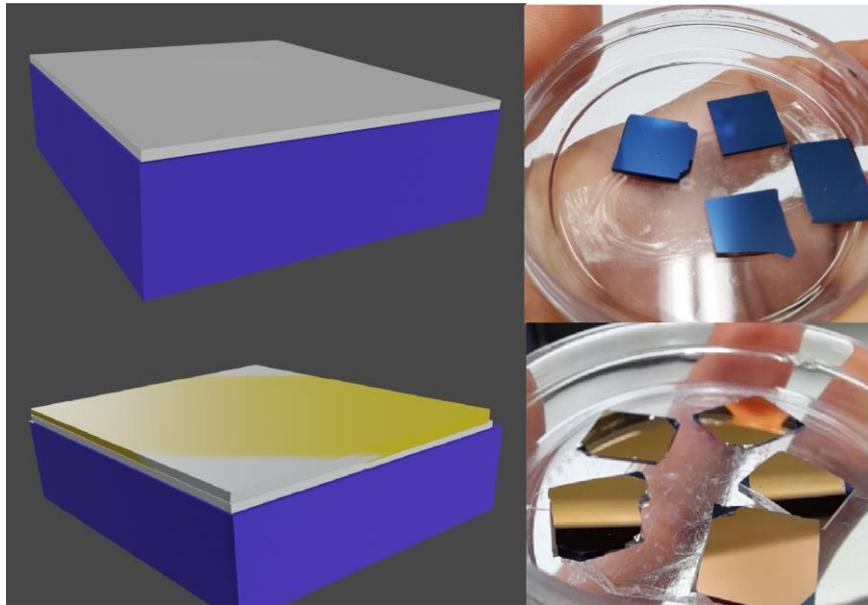
A Figura 6 mostra um equipamento de *sputtering* do Laboratório de Conformação Nanométrica (LCN) abastecido com argônio, cuja ionização gera o plasma que bombardeia o substrato. Para garantir homogeneidade na deposição, o disco onde se localiza o substrato fica em constante rotação no interior da câmara de *sputtering*. O controle da espessura ocorre pelo conhecimento da taxa de deposição de cada alvo sob determinados parâmetros. Essa taxa é constantemente alvo de calibração. Ao abrir a tampa magnética do canhão, os íons ejetados do alvo voam em direção ao substrato e pode ocorrer duas formas de deposição: isotrópica ou

anisotrópica. Trata-se da deposição em fendas nanométricas, na qual a deposição anisotrópica dentro da fenda tem cerca da mesma espessura que a superfície fora da fenda, enquanto na isotrópica a entrada da fenda é parcialmente coberta, fazendo com que pouco material seja depositado no fundo da fenda.

É possível ver na composição da figura as fontes de tensão, computador de monitoramento, a pré-câmara, a porta de tipo gaveta entre a câmara e a pré-câmara, e, por fim, os canhões onde estão contidos os alvos. A fim de criar uma camada entre o substrato de óxido de silício e o PMMA (devido aos números de massa do silício e do carbono serem próximos, o sinal do PMMA se perderia ou seria quase impossível de discernir do sinal do silício), foi depositado um filme de ouro puro por meio de *sputtering* (Figura 7). Outro fator que dificulta a leitura é o fato da camada de carbono do polímero ser ultrafina, ao ponto do sinal ser muito pequeno. Experiências anteriores mostram que camadas menores de 15nm de ouro sobre SiO<sub>2</sub> ocasionam a formação de “ilhas” de ouro. Portanto, baseou-se em Teixeira (2016) para escolher a espessura de 50 nm.

Utilizou-se o canhão 4 de alvo de Au, fonte DC, pressão de base  $2,5 \times 10^{-8}$  Torr e temperatura ambiente (23°C), pressão 2 mTorr, fluxo de 20 sccm de argônio, potência 30W e DCV 415 V. A amostra estava em rotação máxima e a taxa estipulada era de 1,16 átomos por segundo. O tempo total de exposição foi 431 segundos. Cabe ressaltar que nessa taxa se esperava uma espessura de 50 nm, entretanto, análises de reflexão de raios-X (RRX) em ângulo rasante realizadas pelo técnico Júlio Schoffen mostraram que a espessura era bem menor que a prevista devido a diferença na taxa de deposição. Após nova calibração do equipamento, observou-se que a espessura real nessas condições e nesse tempo era na verdade de cerca de 38 nm.

Figura 7: Filmes antes e depois da deposição de ouro



Representação gráfica de Si (azul), SiO<sub>2</sub> (cinza) e Au (dourado)  
Fonte: Ilustrações elaboradas pelo autor, fotos do arquivo pessoal

Apesar de muito prática, a técnica de *sputtering* tem como desvantagem o alto custo dos equipamentos, degradação dos alvos pelo bombardeamento, deposição e corrosão em peças da câmara (como janelas e tampas magnéticas), incorporação de impurezas, fitas de carbono que fixam as amostras nos porta amostras costumam degasar e alguns materiais podem ter uma taxa de deposição muito pequena.

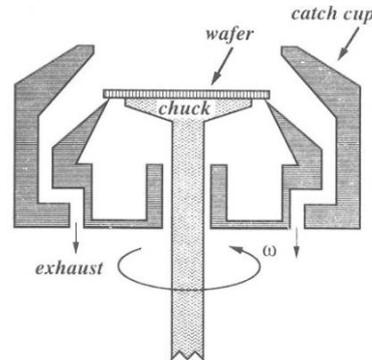
#### 4.1.2 Spin-Coating

Dentro dos métodos empregados para fabricação de filmes, o *spin-coating* talvez seja o mais simples. Pertencente ao grupo II de Tatsch (2000), e é realizado através da deposição de um líquido sobre um substrato em rotação num ambiente rico de gás inerte. A rotação do *chuck* acaba por espalhar o material líquido sobre o substrato axialmente, depositando de forma uniforme do centro às bordas. Surgida por volta de 1950 e desde então consolidada como técnica, sua simplicidade consiste em, diferente de outros processos, ser operada sem uso de grandes recursos (LARSON & REHG, 1997).

A Figura 8 mostra o esquema de montagem de um *spinner*, equipamento utilizado para realizar o *spin-coating*. Nele é possível ver o *chuck* (mandril) em que se

posiciona o substrato preso por vácuo que se rotaciona dentro da câmara enriquecida por gás inerte. Há uma passagem para pipetadores na tampa da câmara localizada logo acima do substrato.

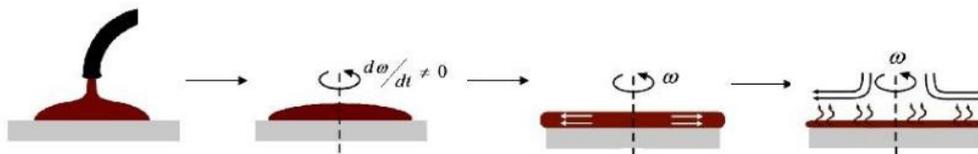
Figura 8: Diagrama do sistema *spin-coating*



Fonte: Larson & Rehg (1997)

Para a deposição, o material precisa estar suficientemente dissolvido para ser pipetado sobre o substrato preso ao *chuck* e uma das limitações da técnica é encontrar o solvente adequado para o tipo de material a ser depositado a fim de alcançar as propriedades requeridas. Comumente, o solvente é utilizado como meio para carregar e espalhar o soluto pelo substrato (Figura 9). Uma vez derramado sobre o substrato, a rotação irá fazê-lo recobrir a área do substrato. A depender do volume pipetado, parte do material irá se perder sendo ejetado para fora do substrato pela aceleração radial.

Figura 9: Processo de *spin-coating*



Fonte: Teixeira (2016)

É possível relacionar a espessura final do filme ( $h_f$ ) matematicamente pela velocidade de rotação ( $\omega$ ), densidade do líquido depositado ( $\rho$ ) e constante de evaporação ( $e$ ), viscosidade ( $\eta$ ) da solução e número efetivo de material disperso ( $x$ ) (Equação 3) (BIRNIE, 2004).

Equação 3

$$e = cst\sqrt{(\omega)}$$

$$k = \frac{\rho\omega^2}{3\eta}$$

$$h_f = x\left(\frac{e}{2(1-x)k}\right)^{\frac{1}{3}}$$

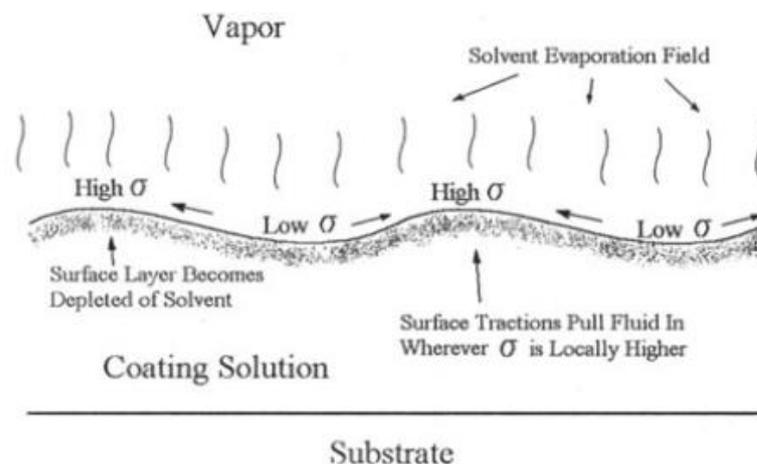
Fonte: Birnie (2004)

As espessuras máximas para essa técnica giram em torno de 1  $\mu\text{m}$  (BIRNIE, 2004) e a possibilidade de definir diferentes modos de rotação para alçar diferentes espessuras torna uma das técnicas mais versáteis para fabricação de filmes finos.

Alguns defeitos mais comuns associados à técnica de *spin-coating* são:

Defeito de Estriação (*stritation*): linhas paralelas repetidas formadas na superfície do filme ao longo do eixo de rotação (Figura 10), causada pela evaporação de parte do material causando o desbalanceamento em certas regiões das forças de tensão (sigmas) geradas pela aceleração radial (BIRNIE, 2004).

Figura 10: Defeito de estriação



Fonte: Birnie (2004)

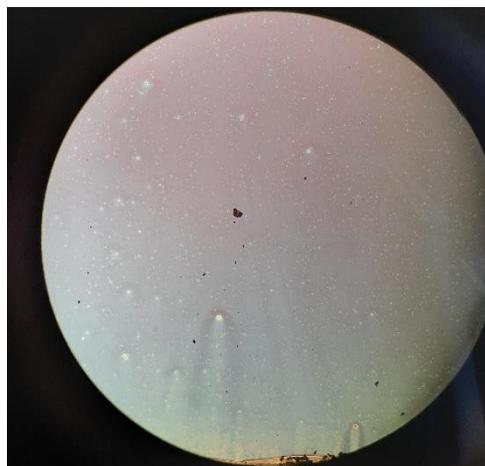
Varição gradual de espessura radial: a superfície do filme adquire formato côncavo ou convexo devido a variações de viscosidade não-newtoniana do fluido durante a rotação (BIRNIE, 2004). Por haver variação na viscosidade, haverá uma diferença de

massa em alguns pontos, e por conservação de momento angular, variação de velocidade angular aumentando a espessura do filme nas bordas (côncavo) ou diminuir a espessura do filme nas bordas (convexo).

Cometas: causado pelo acúmulo de material não dissolvido ou se há sujidade no substrato durante a rotação. É um defeito comum e pode ser facilmente resolvido dissolvendo melhor o soluto. Esse nome se deve ao formato igual um cometa (Figura 11) possível de ser visto a olho nu.

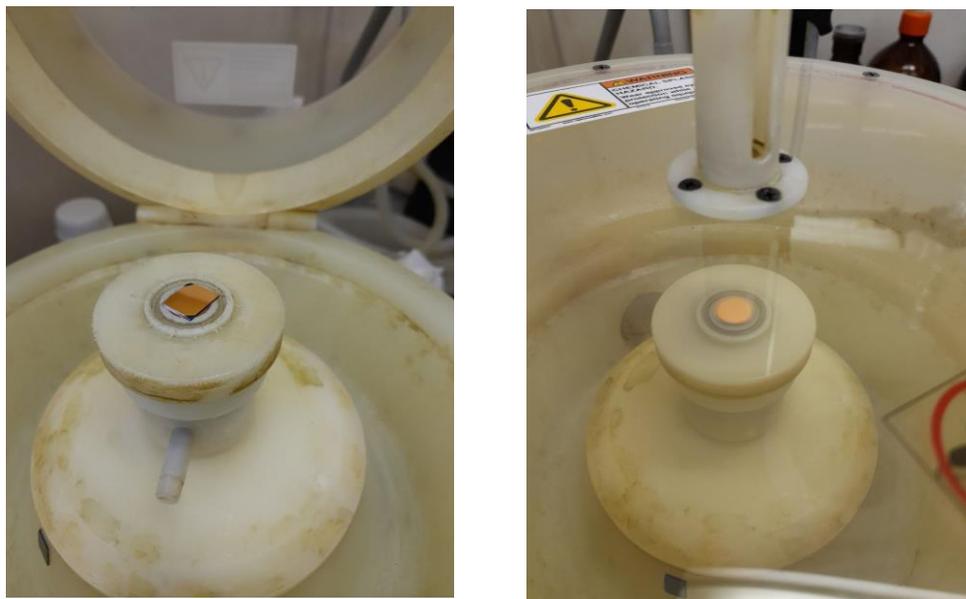
Apesar da facilidade na fabricação, muitos fatores podem afetar o resultado final de uma deposição por *spin-coating* e o cuidado para garantir reprodutibilidade dos parâmetros é essencial. O ângulo em que a solução é despejada no substrato, o momento em que é acionado o botão de rotação, vibrações na bancada ou na capela em que está o spinner (Figura 12).

Figura 11: Microscopia óptica 5x com cometas



Fonte: Arquivo pessoal

Figura 12: *Spinner* do Centro Interdisciplinar de Nanociência e Micro-nanotecnologia



A esquerda o equipamento parado e  
Direita o equipamento em funcionamento.

Fonte: Arquivo pessoal

#### 4.1.3 Filmes finos de PMMA

Materiais:

- Capela
- Spinner
- Ultrassom
- Balança
- Mini-spinner
- Bomba de vácuo
- Chapa de aquecimento
- Espátula
- Eppendorf
- Micropipetador de 1000  $\mu$ l
- Pinça
- Máscara com filtro de carvão ativado

Reagentes:

- PMMA da marca Sigma-Aldrich  $M_w \sim 120\ 000$
- Anisol

Para realizar as análises descritas nesse trabalho, decidiu-se produzir dois tipos de filmes com cinco espessuras diferentes de PMMA. Para isso, utilizou-se um procedimento de Thomaz e Papaléo que se acreditava ter boa linearidade entre espessura e concentração. Diluiu-se PMMA em anisol em cinco soluções nas seguintes concentrações: 0,25 g/L, 0,5 g/L, 1 g/L, 2 g/L e 3 g/L.

Com o auxílio de uma espátula, pesaram-se as massas de PMMA numa balança, que foram diluídas em um eppendorf com um micropipetador de 1000  $\mu\text{L}$ . Cabe ressaltar que devido a conservação do anisol ser em ambiente refrigerado, é necessário esperar ao menos uma hora para ambientação do solvente orgânico. Experiências anteriores mostraram que, apesar de ser um bom solvente para o polímero escolhido, o anisol a temperatura ambiente não era capaz de dissolvê-lo sozinho formando cometas nos filmes (Figura 11). Para contornar esse problema, levou-se a solução para o ultrassom a 70°C por duas horas.

Para deposição, foram preparados dois tipos de substratos: substrato **A**) com silício com óxido nativo (menos de 2 nm) e **B**) ouro depositado por *sputtering* sobre (120 nm) óxido de silício<sup>1</sup> crescido num forno de lâmpadas com fluxo de oxigênio. Após o ultrassom, as soluções foram centrifugadas no mini-spin a 5000 rotações por minuto (RPM) por três minutos para priorizar a deposição das moléculas mais leves (não houve separação de fases). Análises de *Dynamics Light Scattering* (DLS) mostraram que as moléculas de PMMA dissolvidas por esse método apresentam em torno de 803,26 nm de comprimento linear.

Em seguida, pipetou-se 130  $\mu\text{L}$  da solução sobre o centro do substrato posicionado numa inclinação de 45° e rapidamente acionou-se o spin. A deposição ocorre numa rotação de 3000 RPM por 45 segundos. O spin opera alimentado por gás  $\text{N}_2$  ou algum outro gás inerte para criar a atmosfera durante a rotação e purga para o motor interno. Caso necessário, pode-se enriquecer a atmosfera com algum outro gás de interesse.

---

<sup>1</sup> Agradeço aos colegas Prof. Dr. Johnny Dias (LII-UFRGS) e Theylor Klippel (LII-UFRGS), que gentilmente cederam silício e óxido de silício para a realização da presente pesquisa.

Com o auxílio de uma pinça transferiu-se a peça de filme e substrato para uma chapa de aquecimento (Figura 13) a 50°C onde ficou por duas horas para recozimento, evaporando o gás que eventualmente tenha sido depositado junto com a solução. Decorrido esse tempo, o filme está pronto e pode ser levado para análises. Supunha-se que os filmes teriam entre 10 e 30 nm.

Figura 13: Capela de trabalho



Possível ver o spin, soluções nos eppendorff's, chapa de aquecimento e pinça.

Fonte: Acervo pessoal

## 4.2 Atomic Force Microscopy

Materiais na escala nanométrica são invisíveis aos olhos humanos. O comprimento de uma de luz do visível está entre 400 a 700 nm, enquanto é possível alcançar nanoestruturas na ordem de alguns ângstrons. Para ser visualizada, uma superfície de filme fino precisa ser mediada por alguma técnica avançada de microscopia. Devido ao tamanho, técnicas de difração tem aplicabilidade limitada e a maioria dos métodos de observação depende de sondas de partículas no espaço real, que podem ser fótons ou elétrons (KITTEL, 2006).

As microscopias para nanoestruturas podem ser divididas em dois grupos: focal ou varredura. Na microscopia focal, a partícula interage com a nanoestrutura e a

distância capaz de ser resolvida é proporcional ao comprimento de onda da partícula. Portanto, a principal barreira para essa técnica é o princípio de incerteza de Heisenberg. No caso da microscopia de varredura, uma pequena sonda posicionada próxima à nanoestrutura varre a região coletando informações (*idem*).

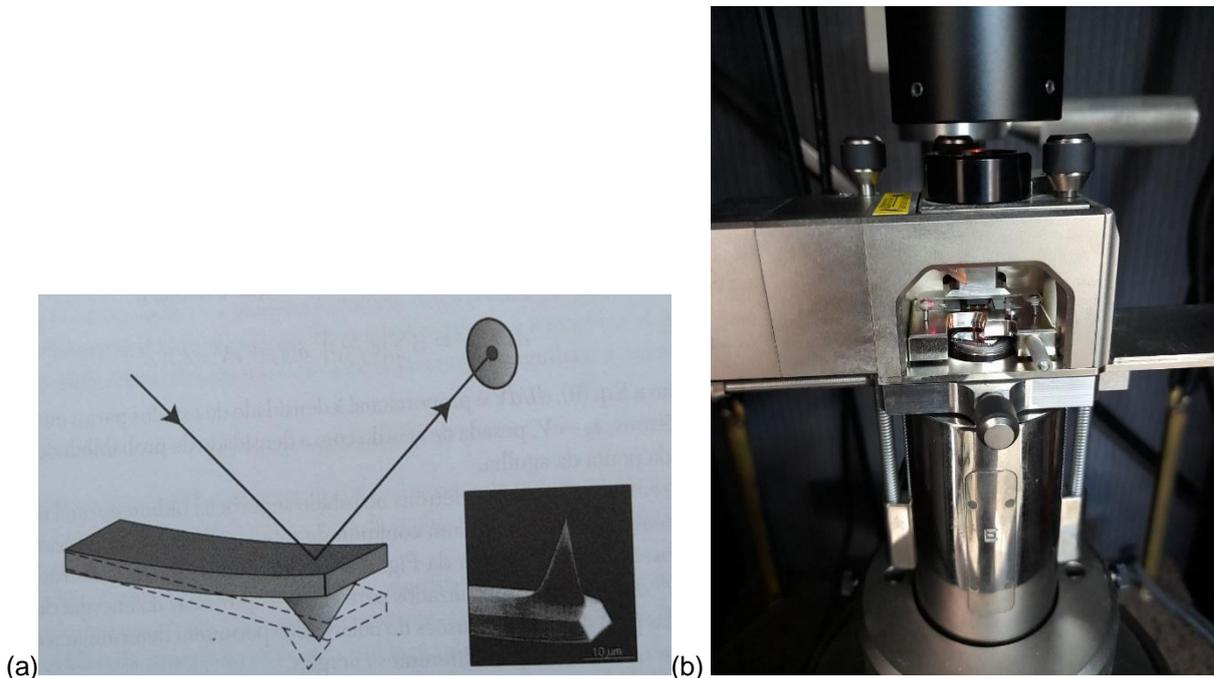
A microscopia de força atômica (AFM) (Figura 14) é um tipo de microscopia de varredura baseada na microscopia de tunelamento, porém com menor resolução (*idem*). Nela, uma agulha posicionada na ponta de um cantiléver (Figura 15) localizada logo acima da superfície reflete para um detector o laser incidente. Ao se locomover sobre a nanoestrutura, interações eletromagnéticas entre estrutura e agulha farão a agulha movimentar-se para cima e para baixo, aumentando e diminuindo respectivamente a intensidade do laser no detector.

Figura 14: AFM do laboratório de magnetismo



Fonte: Acervo pessoal

Figura 15: Agulha e cantiléver

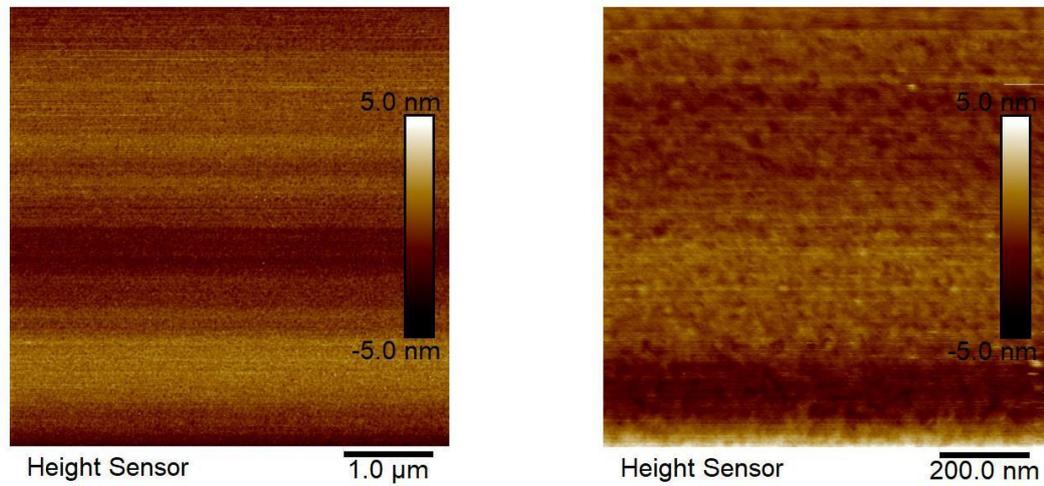


Fonte: a) Kittel (2006) e b) Acervo pessoal

Essa diferença de intensidade é marcada pelo programa e a varredura completa de uma determinada região forma um mapa de intensidades que se correlaciona a diferenças de altura numa superfície. Sendo assim, um dos principais produtos do AFM é uma topografia (Figura 16).

Segundo Teixeira (2016), essencialmente há quatro modos de interação da agulha com a superfície: modo de contato e não contato, *tapping* e *peak force tapping* (*idem*). No modo de contato a agulha é repelida e atraída pelo material da superfície, já no modo de não contato o cantiléver (Figura 17) oscila na sua frequência de ressonância em baixa amplitude sem tocar a superfície. No modo *tapping*, o cantiléver oscila próximo a sua frequência de ressonância mantendo contato intermitente com a superfície. No modo *peak force tapping* o cantiléver oscila numa frequência de 3 kHz com amplitude de 300 nm, mantendo a sonda periodicamente em contato com a superfície.

Figura 16: Topografia

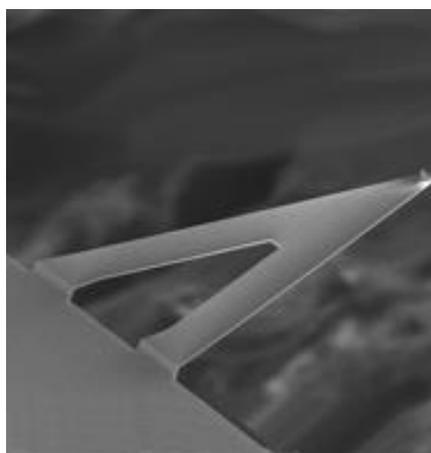


Amostra de 1g/L aproximação 5x5µm e 1x1µm.

Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 16 mostra a mesma região do filme de 1 g/L em menor e maior detalhe, sendo a imagem da direita mais próxima ocupando uma área de 1 µm por 1 µm da superfície. A partir de topografias é possível perceber impurezas ou falhas de posição do filme, assim como estudar modificações na estrutura do filme (ROCHA *et al*, 2020). Além do mapa 2D, mapas 3D podem ser obtidos (como apresentando no capítulo Resultados e Discussão).

Figura 17: Cantiléver da Bruker

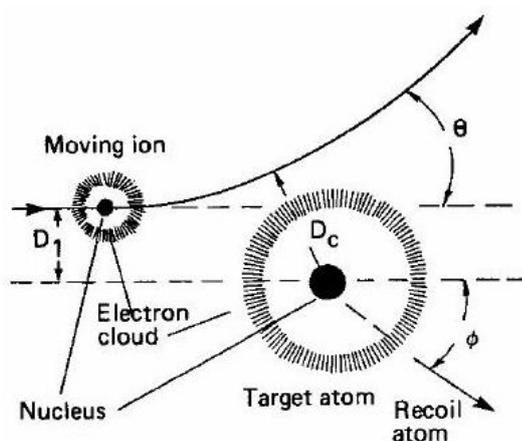


Fonte: Bruker (s.d.)

### 4.3 Rutherford Backscattering Spectroscopy

Ernest Rutherford (1871-1937) foi o pai da física nuclear ao aprimorar a técnica de espalhamento desenvolvida por Geiger e Marsden (MUNHOZ, s.d.) e tornou-se célebre pelo desenvolvimento do modelo atômico com núcleo e eletrosfera a partir de um experimento envolvendo o espalhamento de partículas alfas após interação com uma folha delgada de ouro (WILLIAMS, 1991). A Figura 18 mostra a interação de uma partícula incidente com um centro espalhador.

Figura 18: Interação de espalhamento



É possível ver um íon incidente sendo espalhado por um alvo num ângulo  $\theta$  a um parâmetro de impacto  $D$ . O átomo alvo recua num ângulo  $\phi$ .

Fonte: WESTERN UNI

A interação entre elas é definida pela **seção de choque** (*cross-section*) que quantifica a probabilidade de colisão entre duas partículas (WILLIAMS, 1991). A seção de choque é uma grandeza que tem unidades de área e representa a área efetiva do alvo que a partícula interage. Em outras palavras, ela mede a probabilidade de uma partícula atingir o alvo e interagir com ele. A seção de choque é importante porque é uma medida fundamental para entender a física das interações. Ela é usada para calcular a taxa de eventos de interação entre partículas em um experimento e para determinar a eficiência dos detectores. Além disso, a seção de choque é usada para estudar a estrutura interna das partículas e para entender a natureza das forças fundamentais da natureza. Modelando a interação entre dois átomos de massas diferentes, a seção de choque pelo ângulo de espalhamento é calculada usando a

Equação 4 (ALFORD, FELDMAN & MAYER, 2007), encontrada por Rutherford e seus colaboradores e essencial para o modelo corrente de estrutura atômica:

Equação 4: seção de choque

$$\sigma(\theta) = \left( \frac{Z_{alvo} Z_{in} e^4}{4E_{in}} \right)^2 \frac{1}{\sin^4\left(\frac{\theta}{2}\right)}$$

Fonte: Alford, Feldman & Mayer (2007)

Em suma: a seção de choque diferencial relaciona o número de partículas espalhadas por elemento de ângulo sólido pelo número total de partículas incidentes. Quanto maior a seção de choque, maior a chance de interação entre partículas. Portanto, são fatores que alteram o valor da seção de choque de Rutherford: a) o número atômico das partículas; e b) a energia da partícula incidente. Ao atravessar um material, partículas alfa ou H perdem energia através de interação com os elétrons do meio (ALFORD, FELDMAN & MAYER, 2007). Para partículas alfas, esse comportamento pode ser descrito pelo pico de Bragg de transferência de energia para a formação de pares de elétron-pósitron (0,511 MeV/par de elétrons) pela distância de percorrida dentro de um meio.

Tratando-se de uma área bem consolidada na física, o tempo trouxe uma significativa evolução no método de espalhamento, aprimorando a exatidão e precisão das medidas e permitindo alcançar novas energias de feixe. Logo, o bombardeamento de um alvo espalhador por partículas é capaz de fornecer muitas informações importantes acerca do material alvo, fazendo do RBS uma técnica destrutiva eficiente para análise de filmes finos.

Na análise de filmes finos é possível estimar a espessura pela perda de energia de um íon incidente. Segundo Alford, Feldman & Mayer (2007), um íon  $\text{He}^+$  atravessando um sólido na escala de MeV perde entre 300 a 600 eV cada nanômetro. Uma boa aproximação para a perda de energia pela espessura ( $h$ ) do filme é descrita na Equação 5:

Equação 5: perda de energia pela espessura

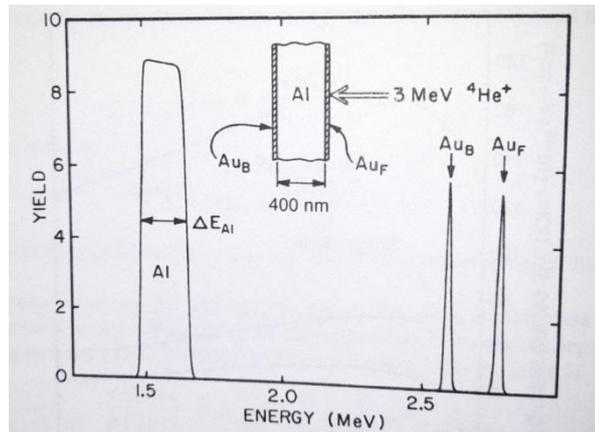
$$\Delta E_{in} = \int_0^h \frac{dE_{in}}{dh} dx = -h \frac{dE_{in}}{dx}$$

$$\Delta E_{in} = \Delta h \left( K \frac{dE_{E_0}}{dx} + \frac{1}{\cos(\theta)} \frac{dE_{KE_0}}{dx} \right)$$

Fonte: Alford, Feldman & Mayer (2007)

onde K representa o fator cinemático da partícula (por exemplo, o fator cinemático para o ouro para um feixe de 4,27 MeV é 0,9233). A perda de energia por íons livres segue um padrão bem comportado. Para filmes finos com baixa concentração de impurezas, a perda é aproximadamente linear (ALFORD, FELDMAN & MAYER, 2007). A Figura 19 mostra o espectro RBS medido a 170° para um íon He<sup>+</sup> a 3 MeV incidente num filme de ouro com substrato de 400 nm de alumínio.

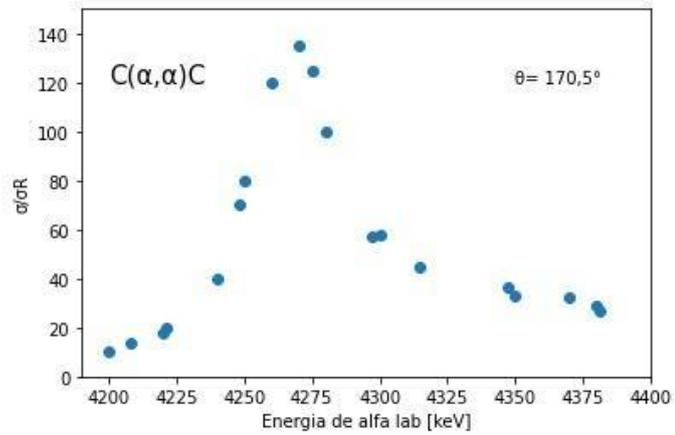
Figura 19: RBS de espessura



Fonte: Alford, Feldman & Mayer (2007)

O número de contagens (*Yield*) para um evento RBS num filme fino é definido como o produto da seção de choque pelo ângulo sólido, número incidente de partículas (definido do momento do experimento) pelo número de átomos do alvo por cm<sup>2</sup> em cada camada. A fim de estimar a quantidade de átomos de carbono por cm<sup>2</sup> presentes nos filmes de PMMA sobre silício (substrato A), realizou-se um RBS do tipo não-Rutherford, semelhante a um NRA (*Nuclear Reaction Analysis*), no qual bombardeou-se os núcleos de carbonos com partículas alfas a fim de aumentar a quantidade de partículas na contagem. Utilizou-se um feixe de 4270 keV seguindo a referência de Nastasi *et al* (2010) que indicava que, nessa energia, ocorreria uma reação das alfas no núcleo de C fazendo-o liberar ainda mais partículas espalhadas (Figura 20). Essa foi a alternativa encontrada pelo professor Pedro Grande para evitar a canalização.

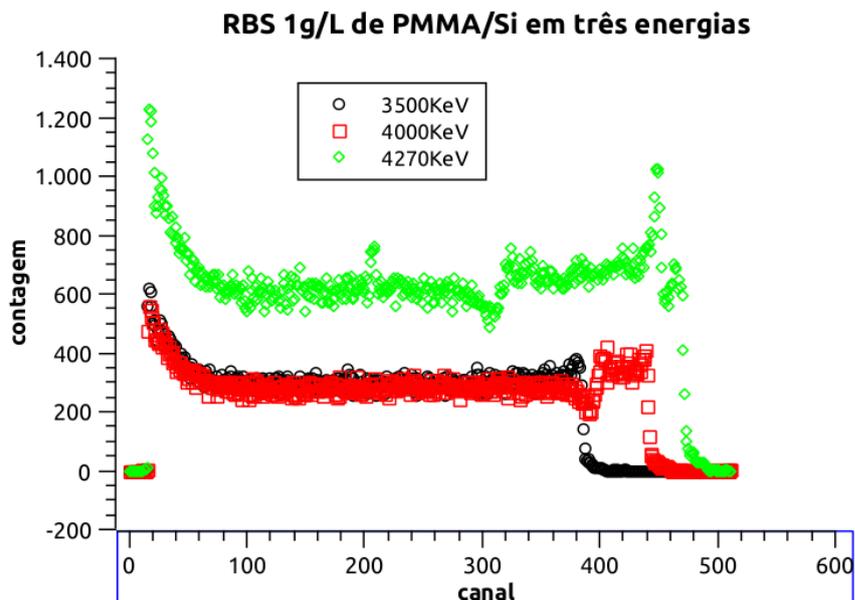
Figura 20: Reação entre alfas do carbono



Adaptado de Nastasi *et al* (2010)

De fato ocorreu reação nuclear no carbono, como é possível perceber pelo pico de carbono da Figura 21 encontrado somente nos dados experimentais de 4270 keV (cor verde na Figura 21). O pico está localizado no canal 210 e é menor do que havia sido previsto. Como será discutido na seção de análise de dados, isso se deve à inesperada reação das alfas com o silício.

Figura 21: Reação nuclear

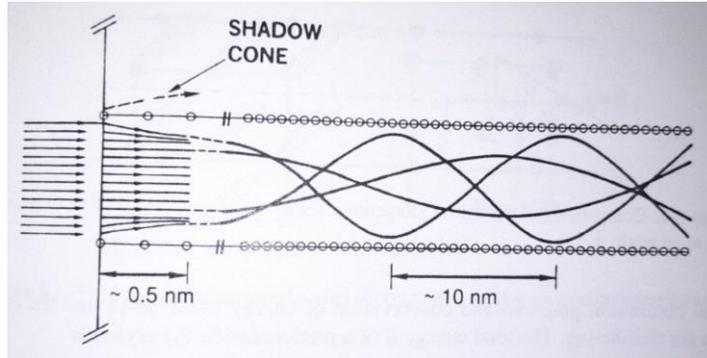


Fonte: Elaborado pelo autor

A canalização de íons energéticos ocorre quando o feixe é cuidadosamente alinhado numa direção de maior simetria do cristal (Alford, Feldman & Mayer, 2007),

ou seja, uma região de linhas livres entre planos de simetria de uma rede de Bravais para aumentar a sensibilidade do espalhamento feito pela superfície. A Figura 22 mostra o esquema de canalização num cristal e o cone de sombra formado.

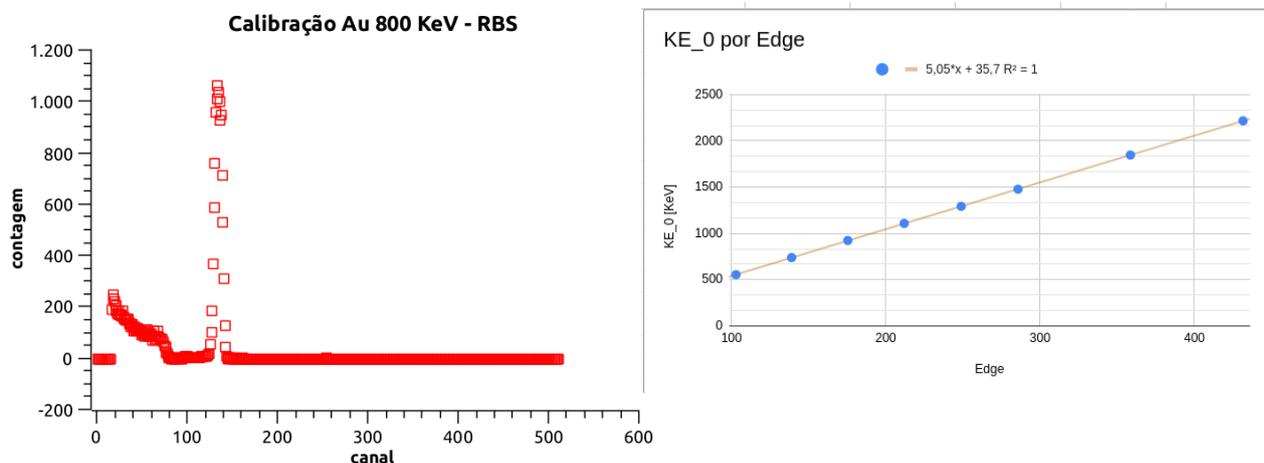
Figura 22: Esquema de canalização



Fonte: Alford, Feldman & Meyer (2007)

O laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS conta com uma linha própria para RBS que está ligada a um gerador Tandentron. O material é degasado e depois lançado contra o porta amostras na outra ponta. O porta amostras tem espaço para as cinco amostras de filme analisadas, bem como uma peça de ouro para calibração do feixe. O espectro do ouro bem como sua calibração estão apresentados lado a lado na Figura 23. A calibração é utilizada para converter os canais de leitura em energia, o que resultou nos seguintes valores com  $R^2$  igual a 0,99999.

Figura 23: RBS ouro e calibração



Fonte: Elaborado pelo autor

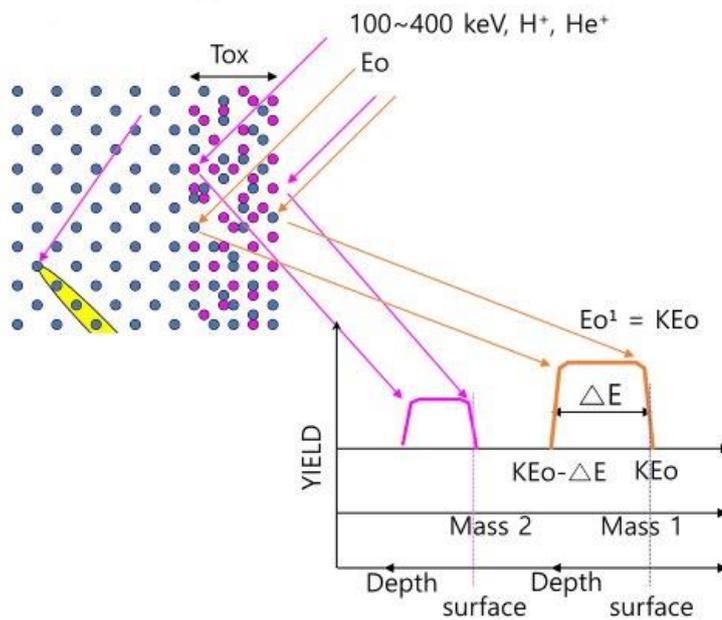
A calibração do ouro acontece variando a energia do feixe e anotando valores de *edge* e sigma por energia. Foram feitas cerca de 1000 contagens para cada energia (600, 800, 1000, 1200, 1400, 1600, 2000 e 2400 keV). Será mostrado na seção de análise dos dados como a calibração é usada.

#### **4.4 Medium Energy Ion Scattering**

Desde sua criação em 1980 (MOON, 2020), a técnica de MEIS tem sido utilizada como uma forma confiável para espalhamento de partículas em energias médias (50 a 500 keV) (TROMP *et al*, 1983). MEIS é amplamente reconhecida como uma técnica quantitativa para análise de camadas atômicas com melhor resolução em profundidade (MOON, 2020) por utilizar um analisador eletroestático (TROMP *et al*, 1983) e não ser um ensaio destrutivo.

Baseada nos princípios mesmos físicos da técnica de RBS (TROMBINI, 2019), trata-se de uma técnica baseada no espalhamento de íons de energia média por um alvo, cuja energia espalhada fornece informações acerca dos elementos presentes no alvo e perfil de espessura. Empregado na explosão coulombiana, o espalhamento binário de dois íons incidentes. A Figura 24 retirada de Moon (2020) mostra o perfil de profundidade de uma amostra a partir de MEIS, com bombardeamento de íons  $H^+$  e  $He^+$  entre 100 a 400 keV. É possível perceber na figura que a massa do íon incidente, o ângulo de incidência e a diferença de massa do alvo e do íon determinam o número de contagens por energia e quais centros espalhadores irão espalhar o íon, se os mais ao fundo (linha roxa) do alvo ou mais superficiais (linha laranja). A energia do íon incidente determinará, em associação à seção de choque de espalhamento, em que profundidade o íon será espalhado e a massa do alvo determina a energia perdida pelo espalhamento. Em amarelo está marcado um cone de sombra, fenômeno de sombreamento devido a deflexão de pequenos ângulos gerando um cone de sombra de formato parabólico atrás do átomo espalhador (TROMBINI, 2019).

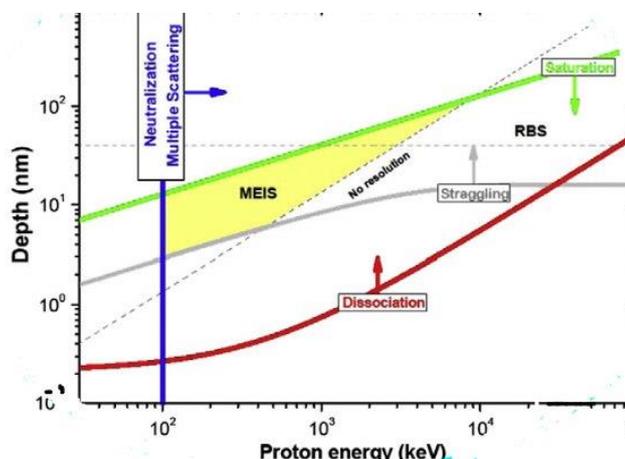
Figura 24: Análise do perfil de densidade por MEIS



Fonte: Moon (2020)

O efeito de sombreamento aparecerá no espectro como linhas verticais, representando baixa intensidade de íons retroespalhados (TROMBINI, 2019), pois grande parte dos íons espalhados se encontrarão na borda do cone. Cabe ressaltar que os efeitos do cone de sombra são pouco percebidos numa distância maior que a dos seus átomos vizinhos. A Figura 25 mostra os limites discutidos acerca da técnica MEIS. A área sombreada mostra o intervalo de energia do próton e espessura da camada que a técnica MEIS consegue resolver.

Figura 25: Zona ótima para MEIS



Fonte: Shubeita *et al* (2013)

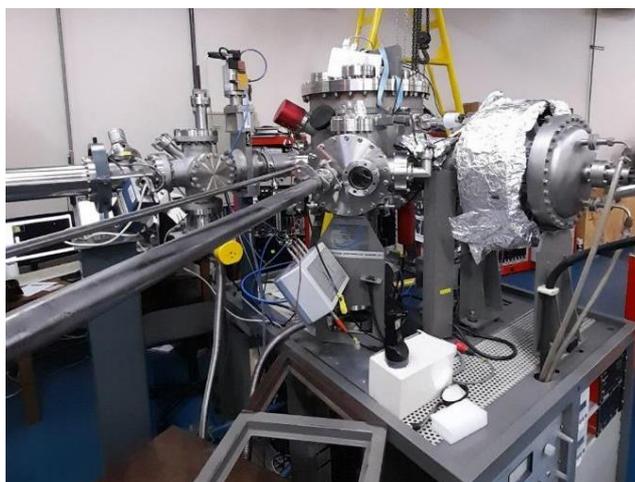
Utilizou-se a técnica de explosão coulombiana para medir a espessura dos filmes de PMMA sobre uma camada de 38 nm de ouro sobre SiO<sub>2</sub> e substrato de silício. Os resultados e discussões encontram-se no capítulo de resultados.

#### 4.4.1 Instrumentação

O Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS conta em 2023 com cinco linhas ligadas a um gerador Tandatron de 3 megavolts e um Implantador de 500 kV. O acelerador eletrostático de 500 kV seleciona e acelera as partículas degasadas até atingir energia cinética suficiente para chegar ao alvo na energia planejada. As partículas correm numa linha específica do MEIS em ultra vácuo (entre 1,9 e 1,6 10<sup>-7</sup> mBar) num feixe com corrente em torno de 10 nA (Figura 26). A energia utilizada nesse experimento foi de 150 keV por núcleon, entretanto a calibração mostrou que se trata de 146,69 keV.

O feixe incide na câmara principal (Figura 27) onde se encontra o porta amostras afixado num goniômetro (Figura 28) com dois eixos de rotação e precisão de 0,1° (KONRAD, 2022), o TEA (*Toroidal Eletrostatic Analyser*), um par de placas de microcanais (MCP) (Figura 29) numa tensão de 1650 V e um detector sensível à posição com abertura de 30°.

Figura 26: Equipamentos do MEIS no LII IF-UFRGS



Fonte: Acervo pessoal

Figura 27: Esquema da câmara principal

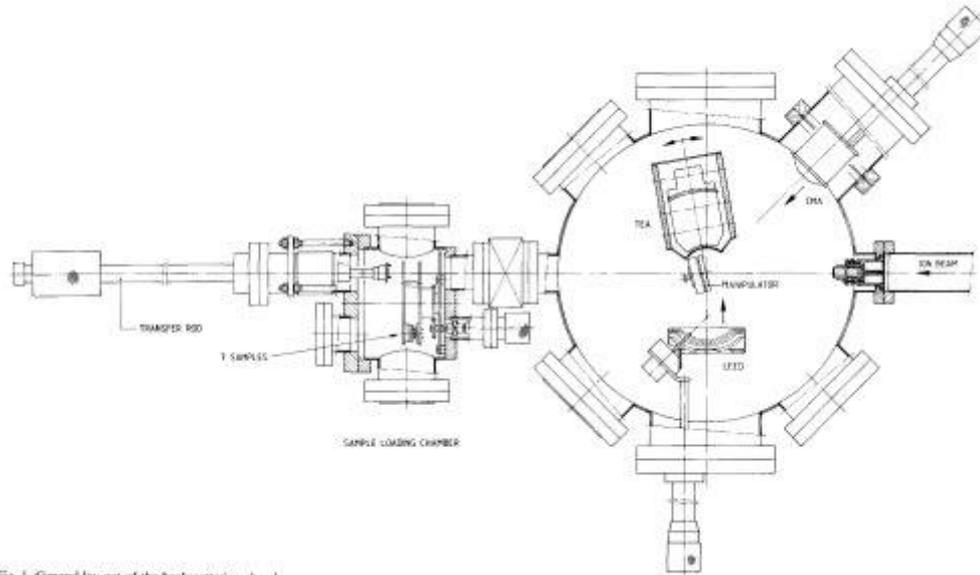


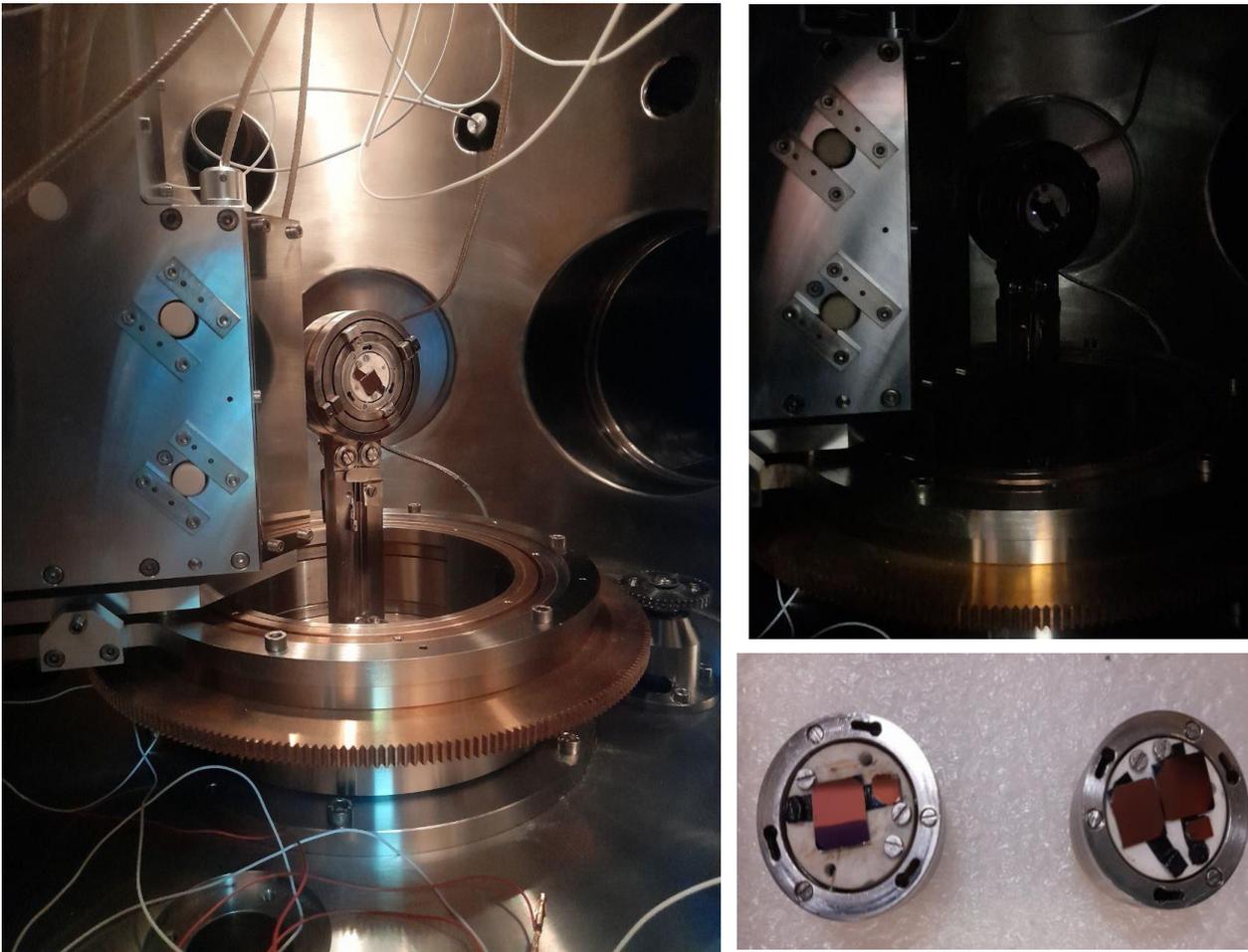
Fig. 1. General lay-out of the backscattering chamber.

Fonte: Tromp *et al* (1983)

### Câmara principal

À câmara principal está ligada a uma pré-câmara para posicionamento de amostras bem como um carrossel para até sete amostras e um braço para deslocamento do porta amostras para dentro da câmara principal (Figura 27). Dentro dela no goniômetro encontra-se o porta amostras com um dos filmes de PMMA e um filme somente com ouro (Figura 28).

Figura 28: Câmara de análise com porta amostras



Fonte: Acervo pessoal

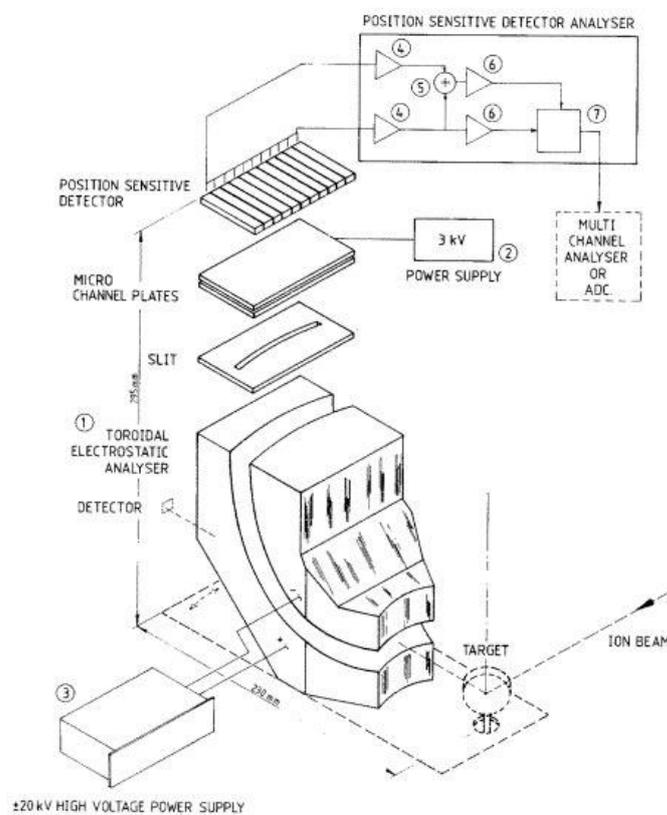
É possível ver na imagem superior direita da Figura 28 a câmara de análise escurecida e com um ponto brilhante sobre a amostra. Esse ponto é justamente o feixe (dimensões de 0,5x2 mm) incidindo sobre a cerâmica do porta amostras, que se pode ver na imagem inferior direito, onde está afixado o filme por uma fita dupla face de carbono. O feixe entra na câmara por uma abertura localizada em frente ao porta amostras. Segundo Trombini (2019), a câmara de análise conta com uma três tipos de bombas de vácuo: iônico (200 L/s), turbomolecular (330 L/s) e de sublimação de titânio (2000 L/s) e uma armadilha criogênica na tampa para manter o ambiente de ultra-alto vácuo.

### TEA

O analisador toroidal eletrostático (Figura 29) está presente na composição da Figura 28 posicionado logo ao lado do porta amostras a 3,5 cm de distância, na

posição de 120° da abertura do feixe incidente (na Figura 28 encontra-se fora da posição). Com objetivo de capturar os íons espalhados entre 105° e 135° (SELAU, 2021), tem uma abertura de 30° (mas reduz os íons para 24° a fim de evitar efeitos de borda) e graças a uma diferença de tensão gerada pelos seus eletrodos seleciona e dirige os íons para a próxima etapa. É o TEA que realiza a coleta para confecção do mapa de energia por ângulo.

Figura 29: Esquema goniômetro, TEA, MCP e PSD



Fonte: Tromp *et al* (1983)

### MCP

Os íons selecionados pelo TEA ao colidirem com as placas de microcanais (MCP) produzem uma nuvem de elétrons, que serão posteriormente analisados pelo detector PSD (TROMBINI, 2019). As placas utilizadas no LII são do tipo Chevron, ou seja, estão rotacionadas 180° entre si e cada canal uma inclinação de aproximadamente 19°. As placas do MCP são uma superfície rugosa de borosilicato, com espaço entre canais de 31 µm, cortada em forma de disco e seu principal objetivo

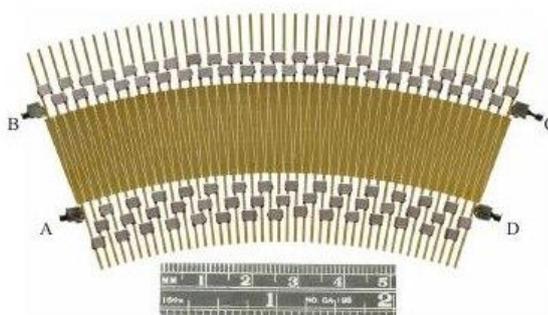
é multiplicar a contagem de elétrons quando na passagem do íon por um microcanal, com diâmetros em torno de 25  $\mu\text{m}$ , choca-se nas paredes internas e desencadeia uma avalanche de elétrons (*idem*).

Há de se levar em conta que as placas operam a 90% da tensão de saturação, pois variações na corrente podem levar a descargas elétricas e aumentar a taxa de ganhos. É importante ressaltar esse fenômeno pois, como será visto mais à frente na análise de dados, ocorreu esse fenômeno durante a análise da amostra de 1 g/L do filme sob feixe de H.

### Detector

O detector sensível à posição (Figura 30) coleta a nuvem de elétrons oriunda do MCP. Ao passar por um vértice “dente de serra” do amplificador do eletrodo, um decodificador bidimensional lê o sinal no canal e atribui a ele o ângulo e energia relativo (TROMBINI, 2019).

Figura 30: Detector sensível à posição PSD



Fonte: Copel (2000)

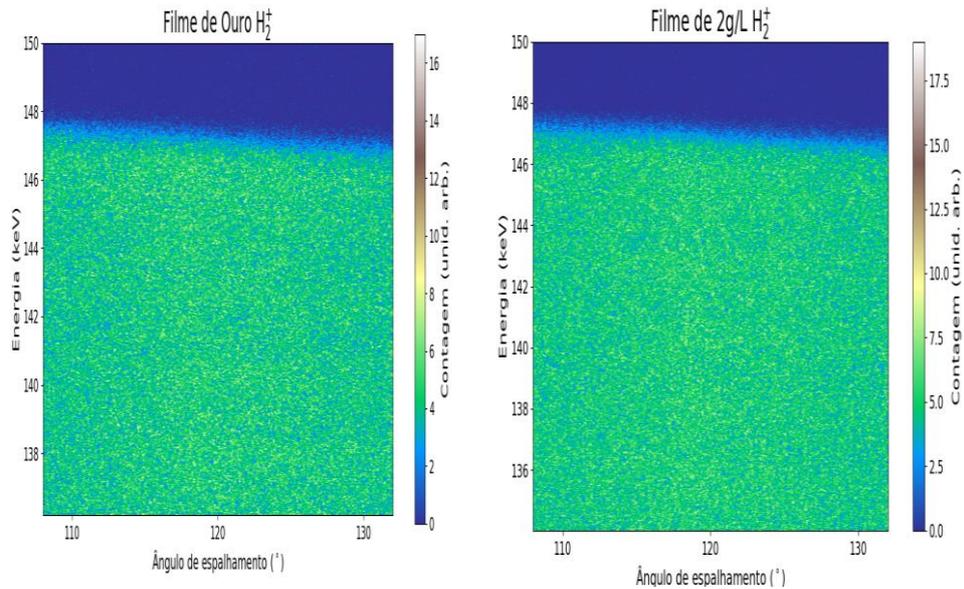
O ângulo de incidência dos íons espalhados no detector é definido pelo TEA, que por sua vez é programado no laboratório utilizando-se o programa MeiX. Como o detector PSD depende da carga do íon, fenômenos de neutralização são objetos constantes de pesquisa e devem ser levados em conta durante a aquisição de dados.

#### **4.4.2 Mapa**

Após a aquisição de dados feita pelo PSD, as contagens são feitas por *pages*. A Figura 31 mostra um mapa 2D do MEIS, onde na base se encontra o ângulo de

espalhamento (normalmente 110°, 120° e 130°) e na vertical a energia em keV. As cores do mapa representam a quantidade do número de contagens. Áreas com cor mais abundante na escala representam contagem de determinadas energias mais frequentes no detector.

Figura 31: Mapa do filme de ouro e 2 g/L para  $H_2^+$



Fonte: Elaborado pelo autor

O mapa 2D do MEIS é, portanto, um resultado gráfico obtido a partir da análise de espalhamento de íons na superfície e interior de um material. Ele é construído a partir dos dados experimentais, que consistem em medidas de intensidade de espalhamento de íons em diferentes energias e ângulos de detecção. A partir desses dados, é possível gerar um mapa bidimensional que representa a distribuição espacial de átomos e moléculas na superfície analisada, fornecendo informações precisas sobre a composição e a morfologia da amostra. O mapa 2D do MEIS é uma ferramenta prática e simples para a visualização da composição de filmes finos e superfícies nanométricas.

## 4.5 Análise de Dados

Parte do trabalho foi a de realizar a correta organização dos dados experimentais e dá-los significado físico. Para cada técnica de análise de espessura utilizou-se um programa diferente.

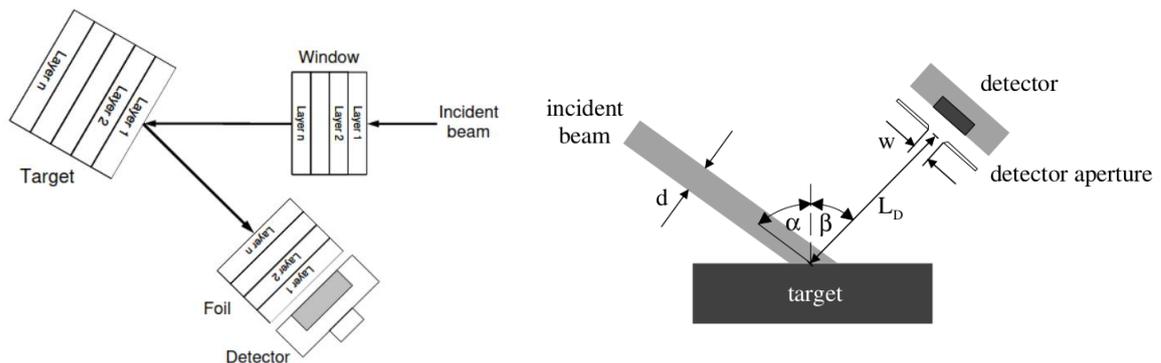
### 4.5.1 SIMNRA

Desenvolvido pelo *Max-Planck Institute für Plasmaphysik*, o *Simulation of Ionized Materials and Nuclear Reaction Analysis* (SIMNRA) é um *software* de uso gratuito por 30 dias de simulação computacional utilizado para modelar processos de análise de materiais por meio de feixes de íons, em especial a técnica de Análise de Ressonância de Elétrons (ERDA) e RBS. O SIMNRA é capaz de calcular a espessura, composição e perfil de concentração de elementos em amostras sólidas, a partir da interação dos íons com a matéria. Ele permite a simulação de diferentes tipos de feixes iônicos e amostras com geometrias variadas, além de possibilitar a inclusão de efeitos como múltiplos espalhamentos, retroespalhamento e espalhamento inelástico. O *software* é amplamente utilizado em pesquisa acadêmica e industrial.

O SIMNRA é capaz de realizar simulações numéricas para o cálculo de perfis de concentração de elementos em materiais que foram bombardeados por íons. Com base nos parâmetros de entrada, como a energia dos íons, o ângulo de incidência e as propriedades do material, o *software* calcula a distribuição espacial de elementos ao longo do material. Além disso, o SIMNRA também é capaz de realizar análise dos dados experimentais de um espectro RBS.

Utilizou-se o *software* para comparar o espectro oriundo do RBS para cada uma das amostras (Figura 33) e compreender quais reações de fato aconteceram naquela energia (alfa/alfa no C e Si) e a quantidade de átomos por cm<sup>2</sup>. O procedimento foi: setar os dados do feixe (partícula incidente <sup>4</sup>He, massa do feixe 4, energia do feixe 4720 keV, ângulo de saída 15°, ângulo de espalhamento ( $\theta$ ) 165°, *offset* de calibração 35,700 keV, energia por canal 5,05 keV, feixe de partículas por ângulo sólido 1,55 – 2,75 x10<sup>11</sup> e resolução do detector 19 keV), montar o filme (Figura 32) e definir as seções de choque para cada reação.

Figura 32: Montagem dos alvos no SIMNRA



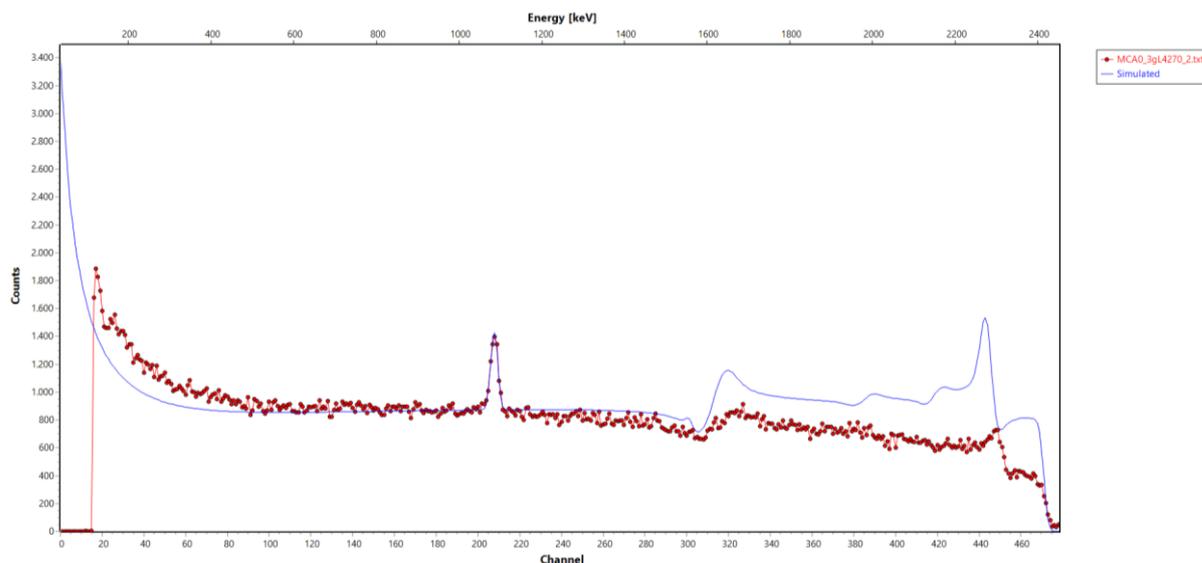
Fonte: Mayer (2002)

Foi-se variando o número de átomos ( $\times 10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup>) à medida que a linha da simulação ficava mais similar aos dados experimentais. Em outras palavras, buscou-se qual a quantidade de átomos representava o espectro coletado pelo RBS.

Simularam-se as seguintes reações: **12C(4He, 4He)12C** de 0,001 até  $10^6$  keV, **12C(4He, 4He)12C ( $\theta = 165^\circ$ )** de 1765 a 8140 keV, **16O(4He, 4He)16O** de 0,001 até 1768,99 keV, **17O(4He, 4He)17O** de 0,001 até  $10^6$  keV, **18O(4He, 4He)18O** de 0,001 até  $10^6$  keV, **28Si(4He, 4He)28Si** de 0,001 até 2999,99 keV, **29Si(4He, 4He)29Si** de 0,001 até 2999,99 keV, **30Si(4He, 4He)30Si** de 0,001 até 2999,99 keV, **31Si(4He, 4He)31Si** de 0,001 até 2999,99 keV, **32Si(4He, 4He)32Si** de 0,001 até 2999,99 keV e **natSi(a,a0)natSi ( $\theta = 165^\circ$ )** de 3000 a 5197 keV. Para cada uma está associada no SIMNRA uma seção de choque diferente.

O resultado dos gráficos está organizado no Anexo 1, mas é possível perceber algumas coisas de antemão: o espectro para o filme de 0,5 g/L apresenta um pico muito pequeno, pouco perceptível (apesar de estar bem destacado e diferenciado das demais flutuações) indicando a pequena quantidade de carbono depositado no filme. Todos os espectros tem uma grande região que não ajusta com perfeição. Trata-se da região além do canal 300 que representa o sinal do silício (não é o interesse dessa pesquisa). Os valores estipulados se encontram no capítulo de resultados.

Figura 33: RBS dados e simulação SIMNRA filme de 3g/L



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.5.2 PowerMEIS

O PowerMEIS (SORTICA, 2009) é um *software* desenvolvido para análise e simulação Monte Carlo (MARMITT *et al*, 2022) de dados de MEIS, NRA/NRP e ERBS de nanoestruturas, que oferece recursos para modelagem teórica de espectros, simulação de perfil de distribuição de elementos químicos na superfície do material, ajuste de parâmetros experimentais, entre outras funcionalidades para análise de dados de MEIS. É um *software* livre, o que permite que usuários o modifiquem e aprimorem de acordo com suas necessidades específicas fazendo avançar a pesquisa científica de forma aberta e democrática.

Utilizando o PowerMEIS é possível simular nanoestruturas de multicamada, definindo densidade atômica de posição, perda de energia, *straggling*, desvio padrão para colisão única, tamanho e geometria da nanoestrutura, distribuição de partículas entre outras aplicabilidades (SORTICA, 2009). Uma de suas maiores contribuições é poder desenvolver resultados em mapas 2D, 3D e gráficos. A simulação PowerMEIS está disponível para o mundo todo graças ao servidor tars<sup>2</sup> sediado no *cluster* de computadores do Instituto de Física da UFRGS, com vasta documentação à disposição.

<sup>2</sup> Disponível em <<http://tars.if.ufrgs.br/>>. Acesso em 28 de março de 2023.

### 4.5.3 PlotMEISdata

PlotMEISdata é uma função do Dmeis, programa em *python* que extrai dos dados experimentais do MEIS em ângulos selecionados e desenha mapa 2D de contagens. O resultado é um mapa de contorno de cor que representa a contagem de íons espalhados em função do ângulo de espalhamento e da energia dos íons incidentes. O *script* permite ajustar a escala de cores e a resolução do gráfico, tornando-o uma ferramenta útil para análise e visualização de dados de MEIS. O script Dmeis (Apêndice A) é uma ferramenta prática e eficiente para visualização de dados de MEIS em 2D, permitindo a análise detalhada da distribuição de íons espalhados em função do ângulo de espalhamento e da energia dos íons incidentes.

### 4.5.4 Sigmas

Os espectros dos dados experimentais oriundos do MEIS têm o formato de uma função erro invertida verticalmente. A função erro é uma importante ferramenta matemática que descreve a distribuição de probabilidade de uma variável aleatória normal ou gaussiana. Ela é definida como uma integral indefinida da função gaussiana (Equação 7), que é uma função exponencial de potência negativa com um termo quadrático no argumento. A função erro é uma função contínua e diferenciável em todo o seu domínio, tendo uma forma de curva em forma de S e sendo simétrica em torno do eixo y. A função erro é amplamente utilizada em cálculos estatísticos para calcular a probabilidade de ocorrência de um evento aleatório em uma distribuição normal.

Essa função invertida verticalmente na verdade trata-se do complemento da função erro, ou seja, a função erro complementar. Assim, ao ajustar uma função erro complementar que melhor descreva os dados experimentais é possível extrair os parâmetros e deles tirar informações físicas sobre o sistema. Ao comparar o parâmetro sigma de duas funções erro complementar, no caso da explosão coulombiana, a diferença quadrada entre os valores de sigma resulta na diferença de angulação das funções. Fisicamente, pode representar que um material causou perda de energia. No caso de filmes finos, essa informação significa a espessura do material atravessado pelos fragmentos. Para obter os parâmetros da função fitada, utilizou-se

as bibliotecas *scipy.py* e *scipy.optimize* do *python*, em especial a função *curve\_fit* (SCIPY, s.d.).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### ***Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)***

Utilizou-se a técnica de ***Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)*** para aferir a quantidade de átomos de carbono presentes por  $\text{cm}^2$  na superfície dos filmes. Segundo Mano e Mendes (2004), há três tipos de peso molecular para polímeros: a) ( $M_w$ ) dependente do número e do peso das moléculas; b) ( $M_n$ ) depende do número de moléculas do polímero presente na solução, independente de qual seja a estrutura ou tamanho; e c) ( $M_v$ ) dependendo do peso e forma das moléculas. Na presente pesquisa, aferiu-se que o polímero com massa do número de moléculas ( $M_n$  1730 g/mol) teve sua densidade local elevada para  $2 \text{ g/cm}^3$ , superior aos convencionais  $1,18 \text{ g/cm}^3$  (SOARES, 2022). Como exposto anteriormente na seção de fabricação de filmes finos, a deposição em temperaturas mais elevadas tende a diminuir a rugosidade do filme, gerando, portanto, um aumento na densidade do PMMA do filme, quando em comparação ao PMMA não depositado (TATSCH, 2000). A Tabela 1 abaixo sumariza os valores de espessura encontrados:

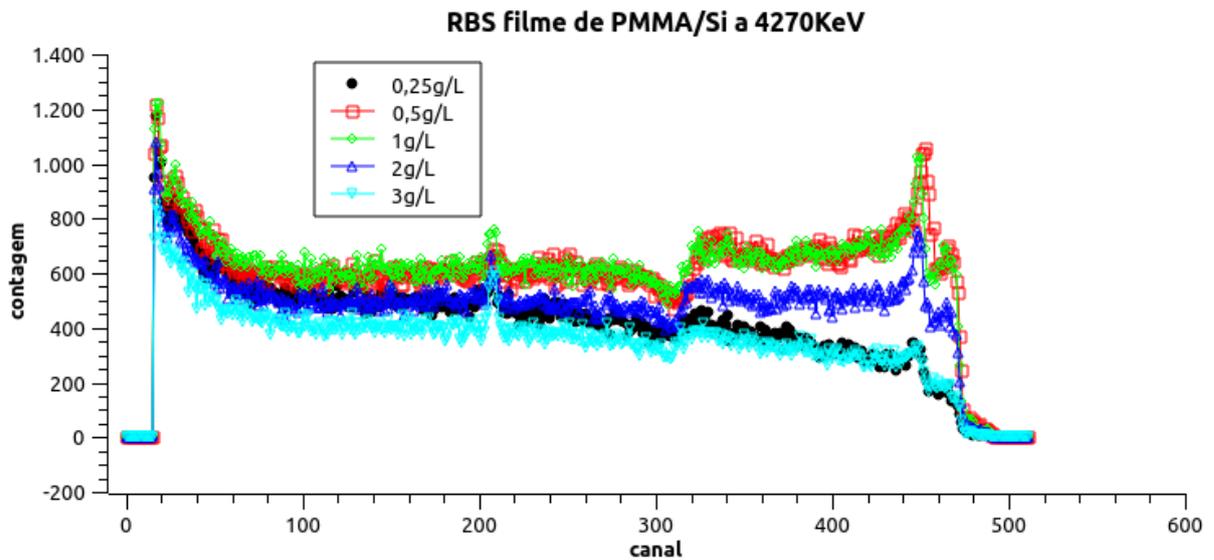
Tabela 1: Espessuras definidas pelo RBS

Concentração [g/L]	Espessura [nm]	Espessura mínima [nm]	Espessura máxima [nm]
0,25	29	26	34
0,5	17	16	19
1	29	28	32
2	40	37	43
3	80	78	83

Fonte: Elaborado pelo autor

Esses valores decorrem do fato de terem sido medidos em torno de  $1,36 \cdot 10^{17}$  átomos de C por  $\text{cm}^2$ , seguindo os cálculos e desenvolvimentos apresentados anteriormente para o RBS. É possível perceber na Figura 34 que de fato ocorreu reação nuclear entre as partículas alfa dos núcleos de carbono e os núcleos de silício. Destaca-se um pico nas contagens, observável na região do canal de 200, o que ilustra o fenômeno previamente explanado.

Figura 34: RBS filmes de PMMA/Si a 4270 keV



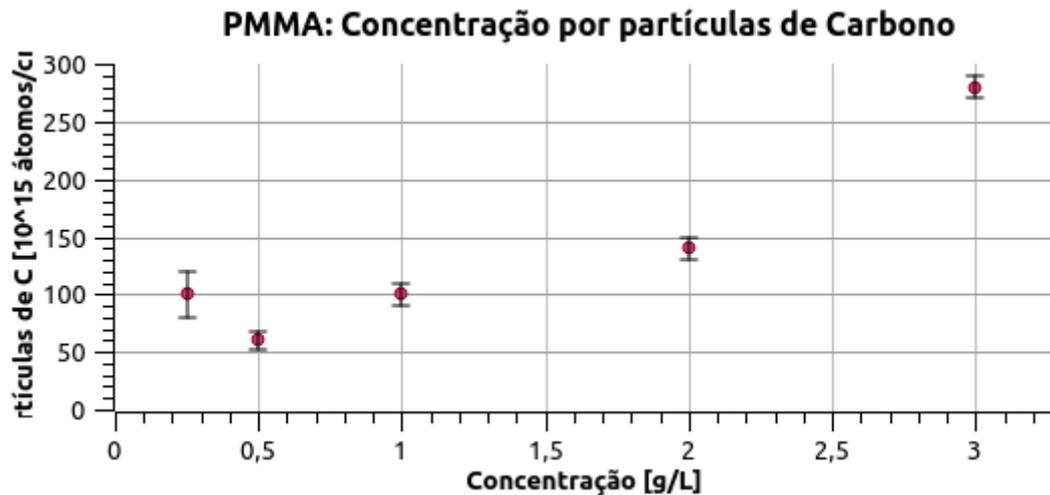
Fonte: Elaborado pelo autor

A técnica de RBS se mostra adequada, entretanto, não apresenta exatidão no que diz respeito a estimação da espessura de filmes ultrafinos poliméricos. Como se mostrará ao compará-la com as demais técnicas, é a menos efetiva das presentes nesse trabalho. Uma das dificuldades para utilizá-la é que, por depender da seção de choque para a interação, elementos com números de massa muito pequenos terão o sinal misturado com o sinal de elementos mais pesados. Essa dificuldade pode ser contornada pela canalização (como explicado anteriormente), mas mesmo a canalização não foi capaz de resolver a pequena diferença entre o carbono e o silício. Por isso foi necessário utilizar a técnica de reação nuclear entre as alfas para obter uma seção de choque não-Rutherford.

É evidente que o pico não é tão destacado como havia sido previsto, mas pode ser observado. Isso se deve por conta da reação nuclear dos átomos de Si para a mesma energia de reação do C, o que não havia sido levada em consideração em um primeiro momento. A diferença da altura dos pontos para cada filme se deve à diferença de contagens, causada por instabilidades no feixe e/ou tempos ligeiramente diferentes de exposição. Como há pouca diferença na quantidade de átomos entre os filmes (exposto no gráfico da Figura 35, a seguir), a relação de espalhamento pelos centros espalhadores não é relevante para justificar a diferença no número de contagens da Figura 34. Percebe-se isso pois o filme de 3 g/L tem quase três vezes

mais átomos por cm<sup>2</sup> que o filme de 0,25 g/L, mas ambos têm virtualmente a mesma quantidade de contagens.

Figura 35: Número de partículas de Carbono por Filme



Fonte: Elaborada pelo autor

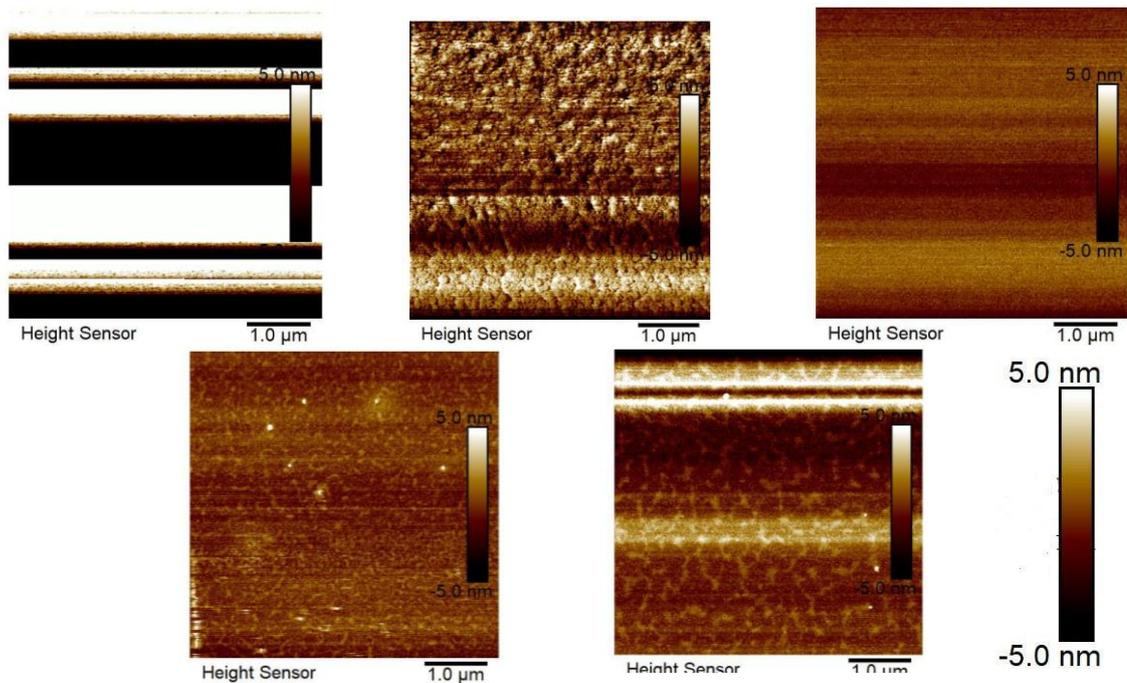
Enquanto o filme de 0,5 g/L é o de menor quantidade de partículas, é o que tem o maior número de contagens. A Figura 35, assim como a Tabela 1, evidencia a conclusão de que o procedimento descrito para fabricação de filmes ultrafinos não tem a forte correlação linear como se havia previsto. Esperava-se que o filme de 1 g/L apresentasse o dobro da espessura e da quantidade de carbonos do filme de 0,5 g/L, e que este, por sua vez, apresentasse o dobro da espessura e do número de carbonos do filme de 0,25 g/L. No entanto, os resultados obtidos não corroboram essa previsão. Uma hipótese alternativa é a de que o erro encontra-se no filme de 0,25 g/L devido sua barra de erro relativamente maior que as demais e a clara não linearidade com os dois pontos subsequentes. Porém, as demais técnicas corroboram os resultados dos filmes. Cabe ressaltar, entretanto, que essa relação linear foi observada nos filmes finos maiores do que 50 nm do mesmo procedimento.

### **Atomic Force Microscopy (AFM)**

Como apresentado anteriormente, o AFM é hoje a principal técnica para análise de superfície de filmes finos e ultrafinos. Nesse contexto, foi utilizada na presente pesquisa como parâmetro comparativo. Considera-se, portanto, o resultado da técnica de degrau como o valor *de facto* da espessura. Dada sua importância, foi realizada

topografia de todos os filmes ultrafinos de PMMA sobre uma camada de 40 nm de ouro depositada em cima de SiO<sub>2</sub> e Si (substrato B), nas aproximações de 5x5 μm e 1x1 μm (Figura 36):

Figura 36: Topografia 5x5 μm



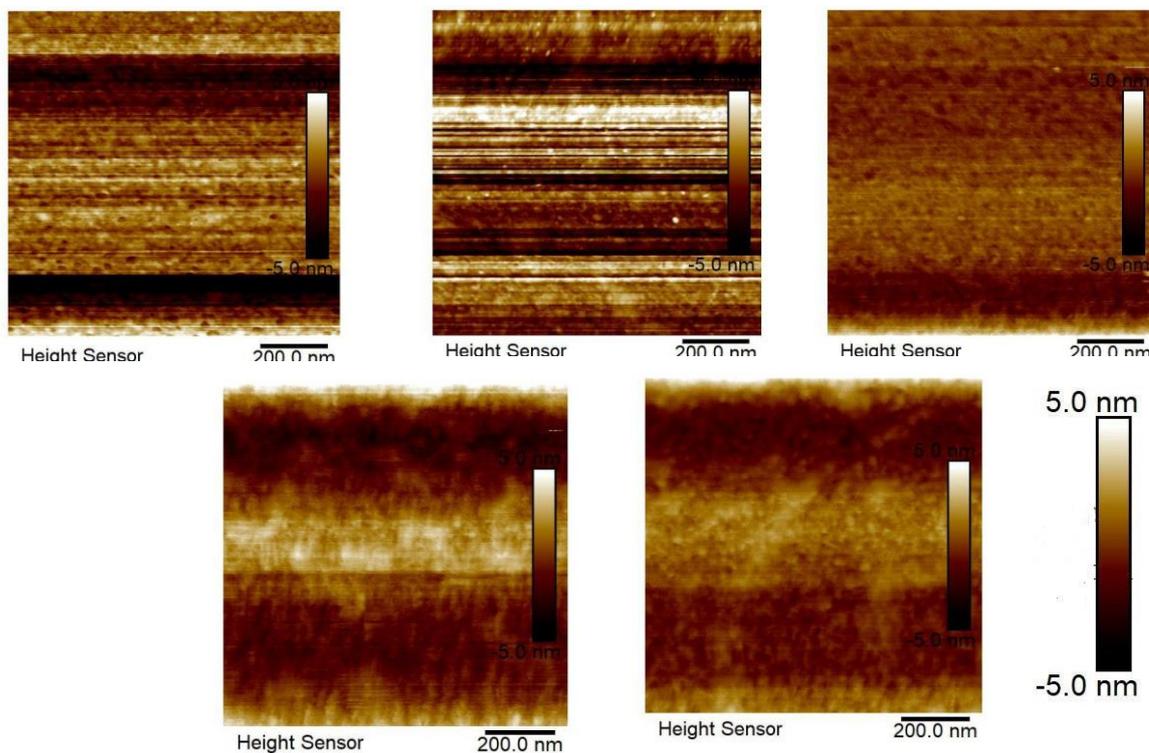
Da esquerda pra direita. Parte superior: 0,25 g/L, 0,5 g/L e 1 g/L; parte inferior: 2 g/L e 3 g/L.

Fonte: Elaborado pelo autor

As topografias apresentadas acima, além de indicar como está a superfície numa região do tamanho do feixe do MEIS, corroboram com os dados da técnica de RBS, ao mostrar que há divergência nas densidades dos filmes e que a cobertura da superfície não é uniforme, tampouco obedece a relação linear progressiva.

Analisando visualmente as topografias dos filmes de 0,5 g/L e 3 g/L, é possível verificar que ambos são de maior rugosidade, mas a prevalência da maior quantidade de partículas de carbono naquele de 3 g/L garante maior suavidade. Em contrapartida, os filmes de 1 g/L e 2 g/L são os que apresentam maior uniformidade no quesito de cobertura da superfície. Tal conclusão é interessante ao se perceber que os dois filmes são os que apresentam a maior linearidade. Percebe-se pelas topografias presentes na Figura 37 que, localmente, os filmes são razoavelmente homogêneos.

Figura 37: Topografias 1x1  $\mu\text{m}$



Da esquerda pra direita. Parte superior: 0,25 g/L, 0,5 g/L e 1 g/L; parte inferior: 2 g/L e 3 g/L.

Fonte: Elaborado pelo autor

Os filmes foram submetidos à análise por degrau, técnica comum para avaliar a superfície e espessura da camada do filme. Os resultados obtidos revelaram um padrão de degraus com as espessuras apresentadas na Tabela 2. Cabe destacar que a presença de degraus em superfícies de filmes ultrafinos pode afetar as propriedades desses materiais, tornando a análise por degrau uma ferramenta relevante na caracterização materiais para diversas finalidades.

Tabela 2: Espessuras por análise degrau

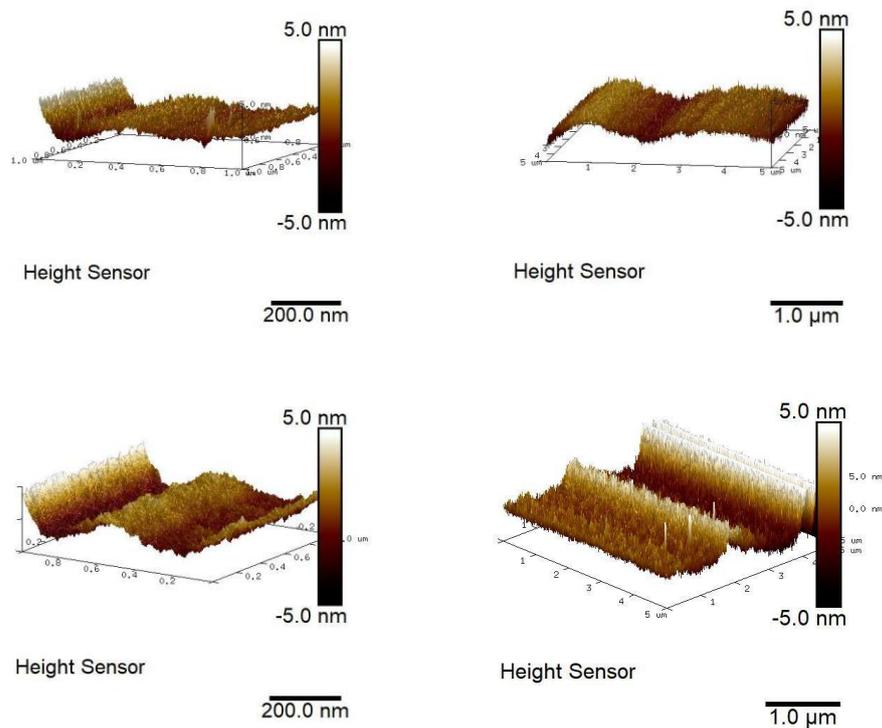
Concentração [g/L]	Espessura [nm]
0,25	30
0,5	20
1	30
2	30
3	40

Fonte: Elaborado pelo autor

Percebe-se que os valores de 0,25g/L a 2g/L estão condizentes com os encontrados a partir da técnica de RBS, excetuando-se o de 3g/L. Isso aponta mais uma vez para a não linearidade da técnica utilizada para espessuras ultrafinas e indica um valor esperado para que a técnica de explosão *coulombiana* se mostre uma técnica válida.

Por fim, a microscopia de força atômica validou a técnica de deposição de PMMA sobre Au mais óxido de silício por *spin coating*, como mostrado na Figura 36, que representa em 3D as mesmas topografias da Figura 36 dos filmes de 1 g/L e 3 g/L com *flattting* de terceira ordem para corrigir a concavidade da deposição em escala nanoscópica (TATSCH, 2000).

Figura 38: Topografias em 3D dos filmes de 1 g/L e 3 g/L



Esquerda: 1x1 μm. Direita: 5x5 μm.

Fonte: Elaborado pelo autor

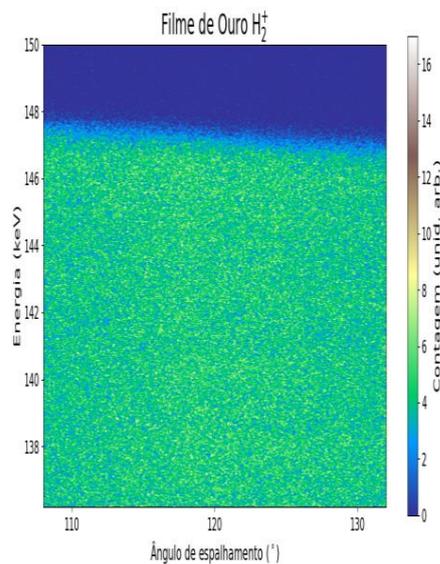
A Figura 38 demonstra que o filme de 3 g/L tem regiões de sua superfície com densidade ligeiramente diferente, o que é uma característica essencial para técnicas de irradiação de íons. Ao assumir uma superfície perfeitamente homogênea e pouco rugosa, perde-se a percepção real sobre o que é a superfície. O MEIS é capaz de

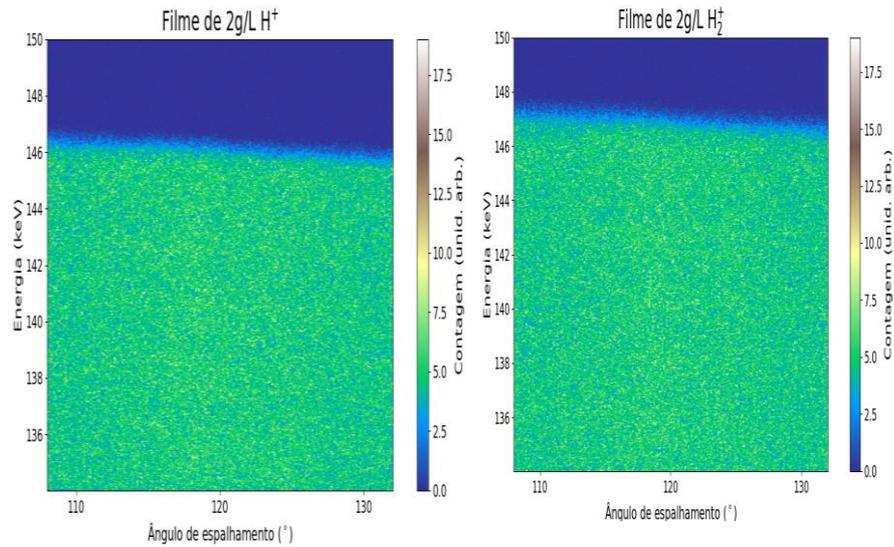
contornar essa irregularidade de densidade na superfície, enquanto, o RBS se mostra inefetivo numa situação como a desse filme, como já demonstrado anteriormente. É possível ver na figura que numa região com largura de aproximadamente  $1\mu\text{m}$  há uma elevação que alcança quase  $10\text{ nm}$  e se estende ao longo dos  $5\mu\text{m}$  da topografia.

### Explosão Coulombiana

Após a coleta de dados feitas por MEIS, os valores de contagem em cada *page* (1-7) nos três ângulos estudados ( $110^\circ$ ,  $120^\circ$  e  $130^\circ$ ) foram plotados em curvas de contagens por energia para feixes de H incidente e feixe de  $\text{H}_2^+$  incidentes com a mesma velocidade ( $150\text{ keV/u}$ ) (Figura 39). Situadas no topo da figura, as contagens podem ser consideradas incipientes para análise, visto que representam o ponto em que a energia para a interação do feixe incidente com os átomos espalhadores é iniciada. Entretanto, à medida que se desce em energia (*pages*) seguintes da figura, a contagem passa a indicar de forma mais evidente a presença de ouro e carbono na superfície dos filmes ultrafinos.

Figura 39: MEIS



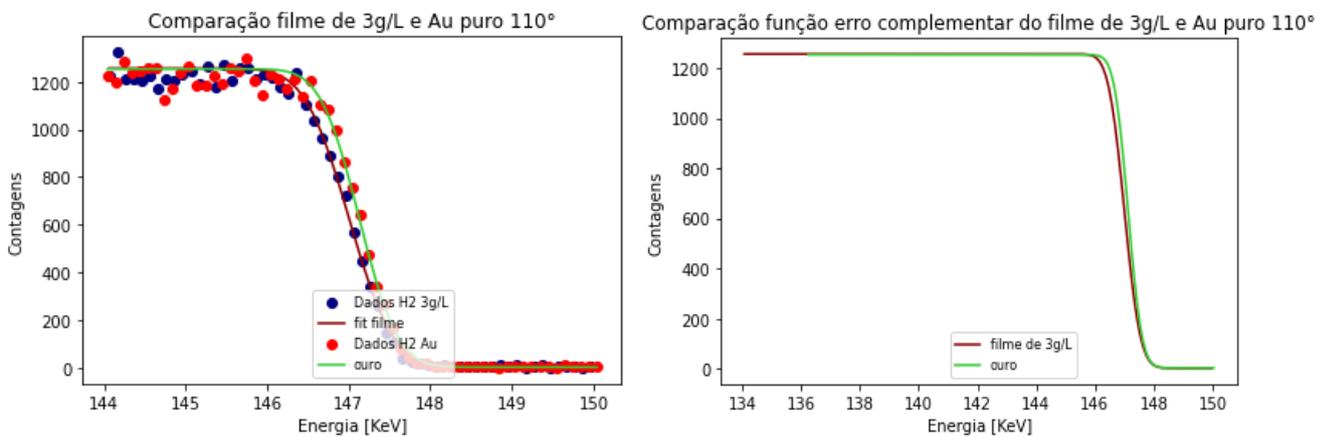


Superior: filme somente de ouro feixe de  $H_2^+$ . Inferior Filme 2 g/L da esquerda pra direita feixe de  $H^+$  incidente e com feixe de  $H_2$  incidente.

Fonte: Elaborado pelo autor

A análise dos dados que indica a presença e quantidade de carbono sobre o ouro é a diferença do deslocamento da função erro complementar do filme pela mesma função numa curva de ouro puro. Isto é, envolve a medição de parâmetros de translação, como o *shift*, e de desvio das funções erro complementar (Figura 40). Por meio dessa análise, é possível identificar a presença do filme de carbono, uma vez que a mudança na função erro é diretamente relacionada à presença do filme. A Figura 40 associa os dados experimentais para o filme de 3 g/L e o filme de ouro puro a  $110^\circ$  por  $H_2^+$ , e em detalhe a diferença entre as funções erro complementares.

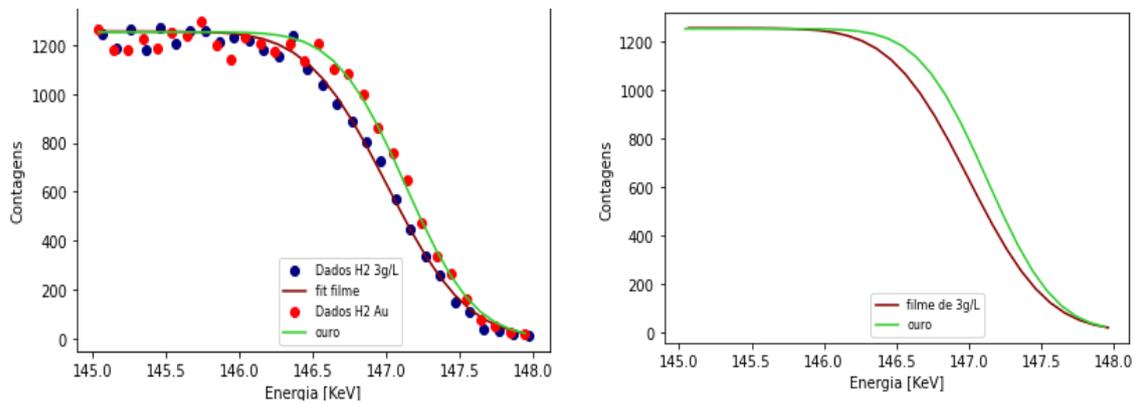
Figura 40: Comparação da função erro complementar do filme de 3 g/L e Au puro  $110^\circ$



Fonte: Elaborado pelo autor

Como pode ser visto em mais detalhe na Figura 41:

Figura 41: comparação da função erro complementar do filme de 3 g/L e Au puro 110° entre 144 keV e 148 keV



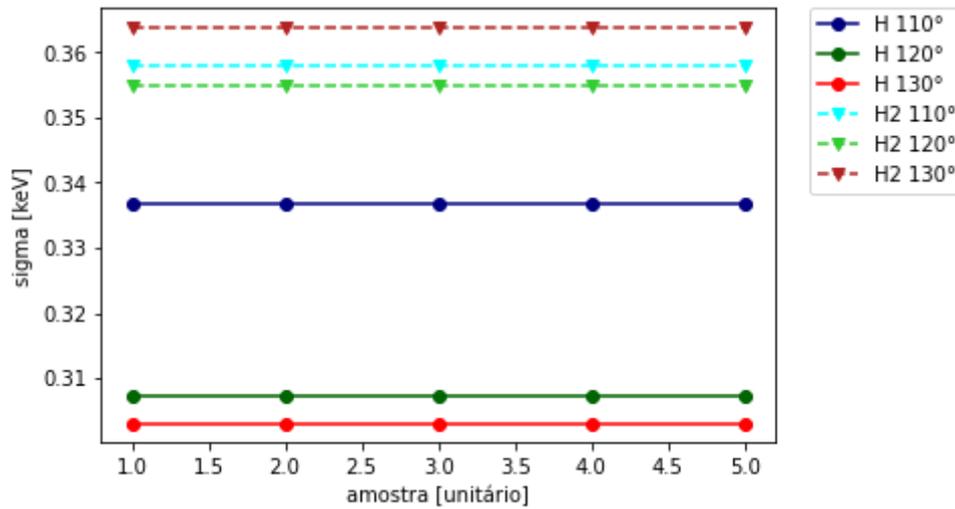
Fonte: Elaborado pelo autor

No contexto da explosão *coulombiana*, íons que são acelerados em direção à amostra interagem com a primeira camada de átomos da superfície, gerando a explosão que por sua vez libera fragmentos de íons que são detectados e analisados. A distribuição de energia dos fragmentos é influenciada, entre outras coisas, pela profundidade da camada da amostra onde ocorreu a colisão/interação. A partir dessa distribuição, é possível reconstruir a profundidade da camada a partir da qual os fragmentos foram emitidos. É importante destacar que, além da espessura da camada, a distribuição de energia dos fragmentos obtidos é influenciada por diversos fatores. A energia do íon incidente, a espessura da camada alvo e a distribuição espacial dos átomos na amostra são alguns exemplos de variáveis que impactam na distribuição de energia dos fragmentos. A função erro complementar é usada para modelar e corrigir esses efeitos, permitindo uma reconstrução mais precisa da profundidade da camada da amostra a partir da distribuição de energia dos fragmentos detectados. A função erro complementar é, portanto, o complemento da função erro ponderada pelas constantes A (parâmetro de *edge*), B (parâmetro de deslocamento), D e sigma (parâmetro de *shift*).

Os parâmetros de *sigma* coletados das funções erro complementares (Equação 6) são divididos em dois tipos: sigma para o feixe incidente de H<sup>+</sup> e feixe de H<sub>2</sub><sup>+</sup>. Como

já explicado anteriormente, para uma mesma espessura o sigma para H<sub>2</sub><sup>+</sup> será maior do que o sigma para H (Figura 42). A diferença ao quadrado dos sigmas (Figura 43), para cada ângulo, será o valor de sigma para o filme. Ou seja, o quanto a passagem dos fragmentos mudou para cada espessura.

Figura 42: Sigmas para H e H<sub>2</sub>



Fonte: Elaborado pelo autor

Equação 6

$$erfc(x) = 1 - erf(x)$$

$$\frac{A}{2} erfc\left(\frac{x-D}{\sigma\sqrt{2}}\right) + B$$

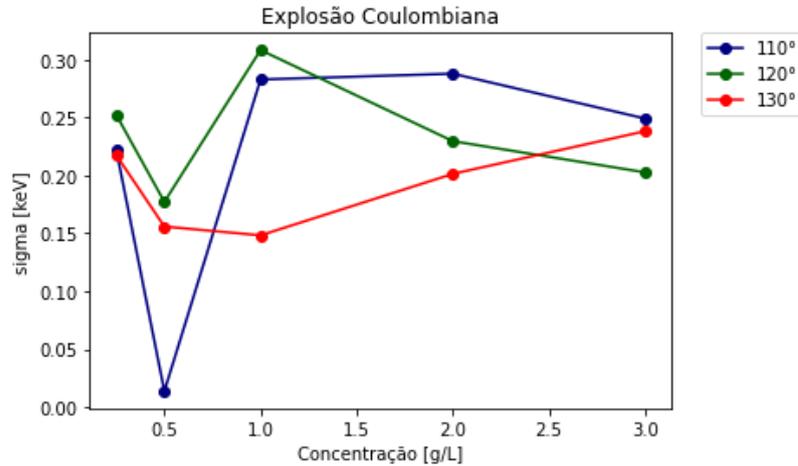
Uma das hipóteses para a grande diferença do valor de sigmas em 110° para H deve-se ao fato desse ângulo de leitura ser o mais rasante ao filme, o que já resultou anteriormente em leituras equivocadas. Não se descarta, por exemplo, a possibilidade de carbono ter degasado dentro da câmara e contaminado as leituras em 110°.

Em seguida, foi realizada a diferença quadrada (Equação 7) entre os filmes sigmas de H<sub>2</sub><sup>+</sup> e os de H para o mesmo ângulo de cada amostra. É esse resultado que será utilizado doravante, tanto para o sigma total dos filmes quanto para o sigma das amostras de ouro puro.

Equação 7: Diferença dos sigmas

$$\sigma = \sqrt{\sigma_{H_2}^2 - \sigma_H^2}$$

Figura 43: Sigma por ângulo



Fonte: Elaborado pelo autor

Na Figura 43, é possível observar que o filme de 0,5 g/L em 110° teve um valor de sigma que destoa dos demais. Todos os valores de sigma dos filmes estão dispostos na Tabela 3, ainda sem a correção do sinal do ouro.

Tabela 3: Valores de sigma com correção

Concentração e Média	Sigma [keV]
Filme de 0,25 g/L:	Sigma 110°: 0,2242 Sigma 120°: 0,2561 Sigma 130°: 0,2232
<b>Média 234,5 eV</b>	
Filme de 0,5 g/L:	Sigma 110°: 0,0139 Sigma 120°: 0,1827 Sigma 130°: 0,1638
<b>Média 120,1 eV</b>	
Filme de 1 g/L:	Sigma 110°: 0,2844 Sigma 120°: 0,3113 Sigma 130°: 0,1566

### Média 250,6 eV

Filme de 2 g/L:

Sigma 110°: 0,2894

Sigma 120°: 0,2338

Sigma 130°: 0,2075

### Média 243,6 eV

Filme de 3 g/L:

Sigma 110°: 0,2509

Sigma 120°: 0,2074

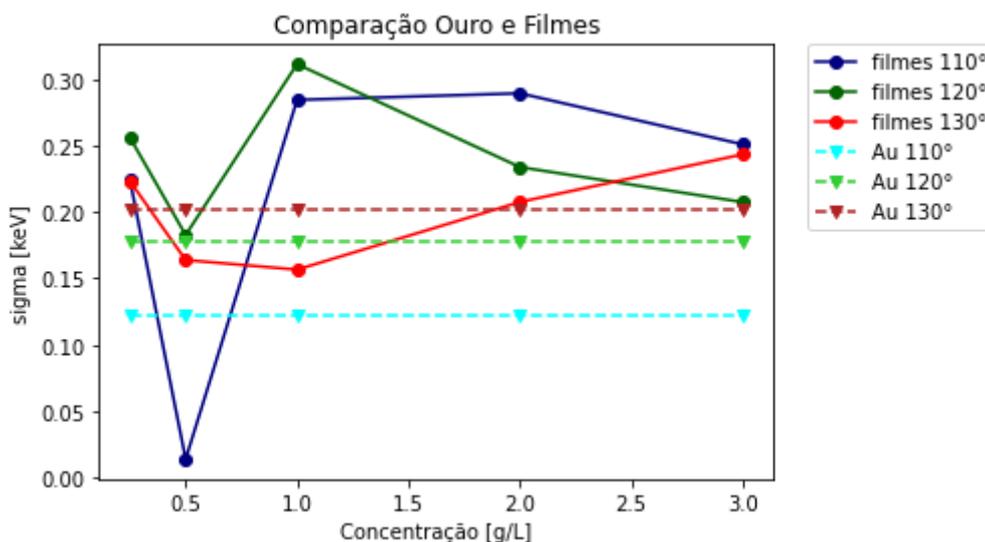
Sigma 130°: 0,2434

### Média 233,9 eV

Fonte: Elaborado pelo autor

Estes resultados dizem respeito aos valores de sigma total. O valor real do sigma de cada filme é resultado da diferença quadrada do valor do sigma total pelo sigma do ouro puro. O gráfico da Figura 44 mostra que o filme de 0,5 g/L tem um valor de sigma total menor que o sigma do ouro para 110°. Portanto, decidiu-se não subtrair esse valor do ouro.

Figura 44: Comparação entre sigmas dos filmes e ouro

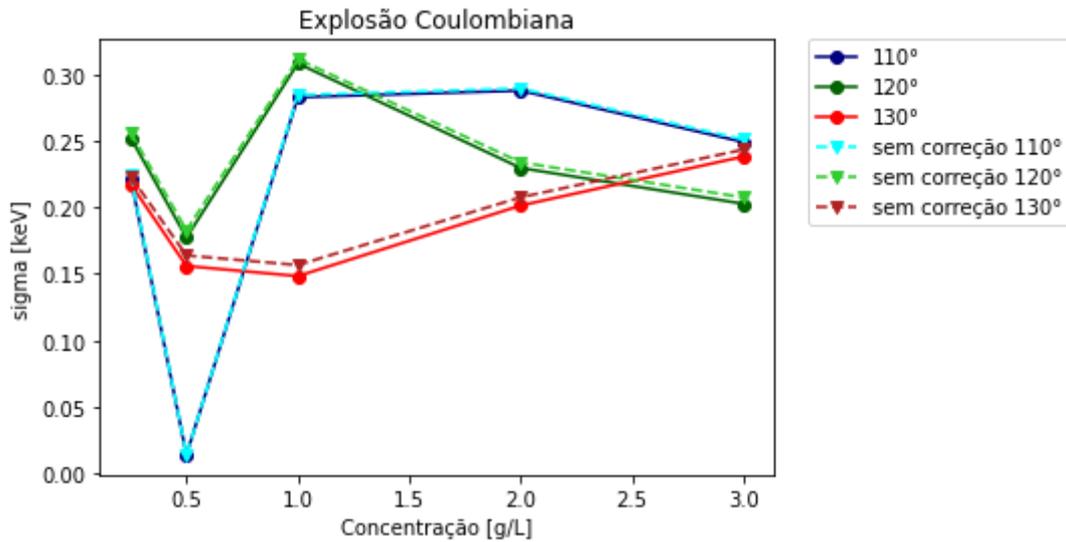


Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados obtidos revelaram que a variação da densidade do filme afeta significativamente a espessura da camada analisada, como evidenciado pelos valores de sigma (Figura 45). Mais especificamente, a análise dos dados indicou que, à

exceção do filme de densidade 0,5 g/L, o aumento da densidade implica no aumento da espessura. Cabe ressaltar que a referida relação já havia sido verificada por meio das técnicas de RBS e AFM.

Figura 45: Valor de sigma dos filmes após correção do ouro



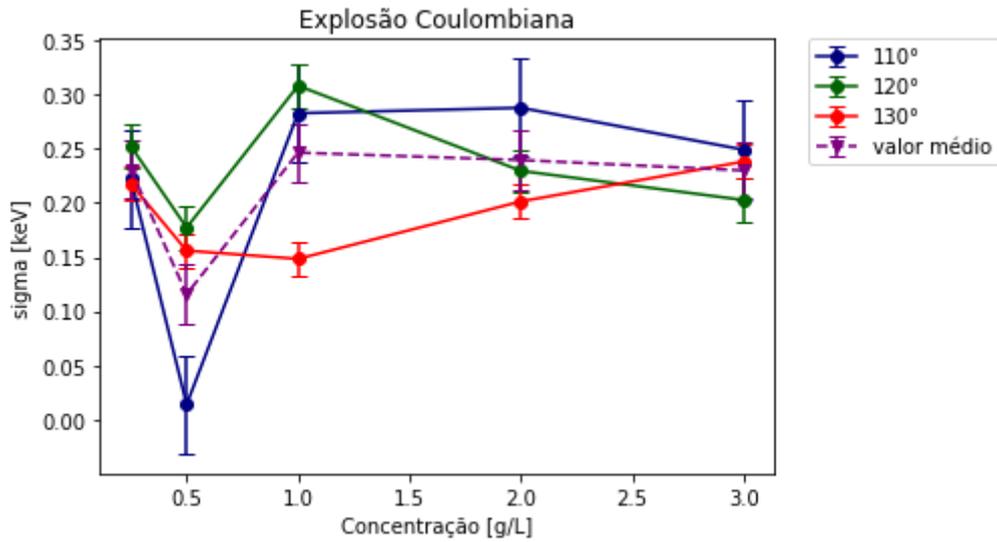
Fonte: Elaborado pelo autor

Por fim, utilizou-se o desvio padrão em cada ponto para calcular a barra de erro para os valores de sigma para cada concentração resultando nos valores valor médio para cada um das amostras de filme (Figura 46):

- 230,61 ( $\pm 27,01$ ) ev para o filme de 0,25 g/L;
- 115,67 ( $\pm 27,01$ ) ev para o filme de 0,5 g/L;
- 246,41 ( $\pm 27,01$ ) ev para o filme de 1 g/L;
- 239,57 ( $\pm 27,01$ ) ev para o filme de 2 g/L e
- 229,94 ( $\pm 27,01$ ) ev para o filme de 3 g/L.

Estes resultados serão discutidos no capítulo de seguinte de considerações, mas de antemão encontram-se dentro do esperado.

Figura 46: Valores de sigma para cada concentração



Fonte: Elaborado pelo autor

A fim de proporcionar uma visão mais completa dos resultados obtidos, os gráficos de todas as concentrações analisadas foram compilados e estão disponibilizados no Anexo 2, permitindo uma análise mais detalhada das variações observadas. Apesar da visualização da diferença não ser trivial, é importante destacar que a visão dos dados por meio de gráficos facilita a identificação de tendências e padrões, além de possibilitar uma comparação mais precisa entre os diferentes resultados obtidos.

## 6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

As três técnicas empregadas mostraram-se capazes de medir a espessura das cinco amostras de filmes de PMMA. Os valores de sigma encontrados para cada amostra foram comparados com o resultado da curva da Figura 3 e os valores determinados para as espessuras por explosão coulombiana bem como seus intervalos estão apresentados na Tabela 4

Tabela 4: Espessuras por explosão coulombiana

Amostra de filme [g/L]	Espessura [nm]	Mínima [nm]	Máxima [nm]
0,25	28	25	32
0,5	14	10	17
1	30	27	34
2	30	26	33
3	28	25	32

Fonte: Elaborado pelo autor

Comparando com todas as técnicas empregadas nesse trabalho na Tabela 5:

Tabela 5: Comparação entre técnicas

Amostra de filme [g/L]	RBS [nm]	AFM [nm]	Explosão Coulombiana [nm]
0,25	28,73	30	28
0,5	17,24	20	14
1	28,73	30	30
2	40,22	30	30
3	80,44	40	28

Fonte: Elaborado pelo autor

Conclui-se que a técnica de explosão coulombiana é capaz de medir espessuras de filmes poliméricos de PMMA com exatidão próxima ao AFM e o desvio padrão desse trabalho corrobora com informações anteriores de que a técnica, apesar de boa, é indicada para espessuras ultrafinas. O diferencial e potencial inovador nesse

trabalho consiste em mostrar que para filmes poliméricos a saturação da técnica encontra-se em torno de 30 nm e que a técnica de explosão coulombiana é capaz de resolver espessura de materiais cujo número atômico é próximo do número atômica do substrato.

## REFERÊNCIAS

ALFORD, T. L.; FELDMAN, L. C.; MAYER, J. W. **Fundamentals of nanoscale film analysis**. Nova York: Springer, 2007.

BANDEIRA, M. C. **Métodos de fabricação e caracterização de filmes ultrafinos para construção de nanodispositivos**. Mestrado em Engenharia de Sistemas Eletrônicos e de Automação (Dissertação). Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Elétrica. 2011. 88 p.

BIRNIE III, D. P. Spin coating technique. **Sol-gel technologies for glass producers and users**, p. 49-55, 2004.

BRUKER. **SCANASYST-FLUID+**. Sem data. Disponível em <https://www.brukerafmprobes.com/p-3728-scanasyst-fluid.aspx>. Acesso em 15 de março de 2023.

CHACUR, R. **PMMA- POLIMETILMETACRILATO**. Sem data. Disponível em <https://www.robertochacur.com/produtos/pmma-polimetilmetacrilato/>. Acesso em 15 de março de 2023.

COPEL, M. Medium-energy ion scattering for analysis of microelectronic materials. **IBM Journal of Research and Development**, v. 44, n. 4, p. 571-582, 2000.

FERREIRA, C. R. **Estudo de propriedades físico-químicas de híbridos argila-PMMA**: abordagem experimental por método *grifiting* e abordagem teórica por cálculos *ab initio*. Mestrado em Química (Dissertação). Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química. 2017. 120 p.

KITTEL, C. **Introdução à física do estado sólido**. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

KNOLL, Glenn F. **Radiation detection and measurement**. John Wiley & Sons, 2010.

KONRAD, B. **Decomposição de nanopartículas de Ag sob irradiação de Ne+**. Doutorado em Ciências dos Materiais (Qualificação). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física. 2022. 41 p.

LARSON, R. G.; REHG, T. J. Spin coating. **Liquid Film Coating: Scientific principles and their technological implications**, p. 709-734, 1997.

LATOURE, B. **Jamais fomos modernos**. São Paulo: Editora 34, 2019.

LIMA, M. A. L. **Filmes finos de semicondutores orgânicos**. Mestrado em Química (Dissertação). Universidade do Porto, Faculdade de Ciências, Departamento de Química e Bioquímica. 2021. 136 p.

MARMITT, G. et. al. **A guide to PowerMEIS 3**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2022. 35 p.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. São Paulo: Editora Edgar Blocher LTDA, 2004.

- MAYER, M. **SIMNRA User's Guide**. Max-Planck Institut fur Plasmaphysik. 2002.
- NASTASI, M. *et al.* **Handbook of modern ion beam materials analysis**. MRS. Pittsburg. 2010.
- MOON, D. Recent advances in MEIS. **Surface and Interface Analysis**, v. 52, n. 1-2, p. 63-67, 2020.
- ROCHA, M.S.; MAY, J.P.M.; THOMAZ, R.S.; PAPALÉO, R.M.; TOULEMONDE, M. **Applying the inelastic thermal spike model to the investigation of ion tracks in Polymers**. Macromolecular Chemistry and Physics. 2020.
- ROSA, L. et al. Neutralization and wake effects on the Coulomb explosion of swift H<sup>2+</sup> ions traversing thin films. **Physical Review A**, v. 91, n. 4, p. 042704, 2015.
- SCIPY. **SciPy.org**. Sem data. Disponível em < <https://scipy.org/> > Acessado em 06 de março de 2023.
- SELAU, F. F. **Poder de frenamento e dispersão da perda de energia de prótons em filmes finos de platina: a importância do agrupamento de elétrons**. Doutorado em Ciências (Tese). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física. 2021. 97 p.
- SELAU, F. F. et al. Stopping and straggling of 60–250-keV backscattered protons on nanometric Pt films. **Physical Review A**, v. 102, n. 3, p. 032812, 2020.
- SHUBEITA, S. M. et al. Determination of film thicknesses through the breakup of H<sub>2</sub><sup>+</sup> ions. **Surface science**, v. 608, p. 292-296, 2013.
- SIGMA-ALDRICH. **Poly(methyl methacrylate)**. S.D. Disponível em <<https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/substance/polymethylmethacrylate123459011147>>. Acesso em 10 de março de 2023.
- SOARES, E. A. **Poli(metacrilato de metila) (PMMA)**. 2022. Disponível em <[https://www.arandanet.com.br/revista/pi/noticia/3878-Poli\(metacrilato-de-metila\)-\(PMMA\).html](https://www.arandanet.com.br/revista/pi/noticia/3878-Poli(metacrilato-de-metila)-(PMMA).html)>. Acesso em 16 de março de 2023.
- SORTICA, M. de A. **Caracterização de nanoestruturas através da técnica MEIS**. Mestrado em Ciências (Dissertação). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física. 2009. 102 p.
- TATSCH, P. J. Deposição de filmes finos. **V Oficina de Microeletrônica**, p. 22, 2000.
- TEIXEIRA, D. S. **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. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física. 2016. 53 p.
- THOMAZ, R. S.; ESTEVES, C. R. B.; PAPALÉO, R. M. Surface morphology and porosity induced by swift heavy ions of low and high stopping power on PMMA thin films. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 435, p. 157-161, 2018.

TROMBINI, H. **Versatilidade da técnica MEIS na caracterização de nanomateriais e dispositivos avançados**. Doutorado em Física (Tese). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física. 2019. 155 p.

TROMBINI, H. *et al.* Profiling As plasma doped Si/SiO<sub>2</sub> with molecular ions. **Thin Solid Films**, v. 692, p. 137536, 2019.

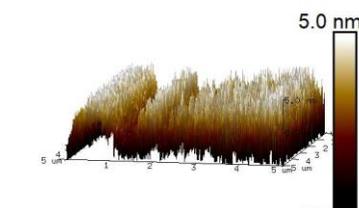
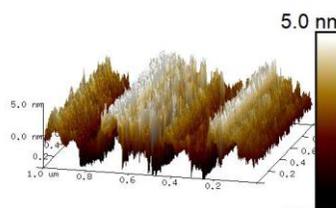
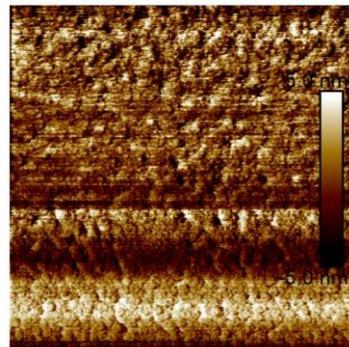
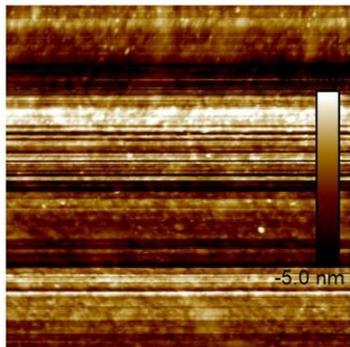
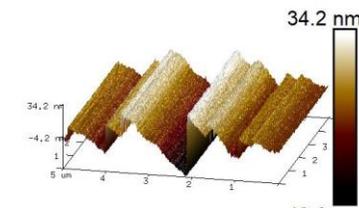
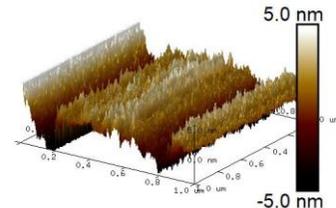
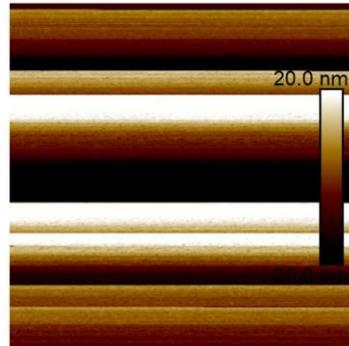
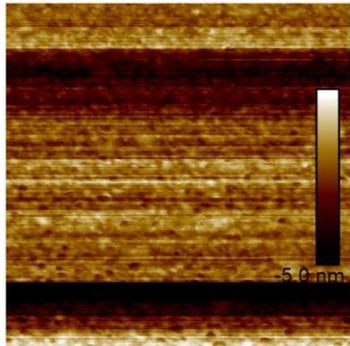
TROMP, R. M. *et al.* A new UHV system for channeling/blocking analysis of solid surfaces and interfaces. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 4, n. 1, p. 155-166, 1983.

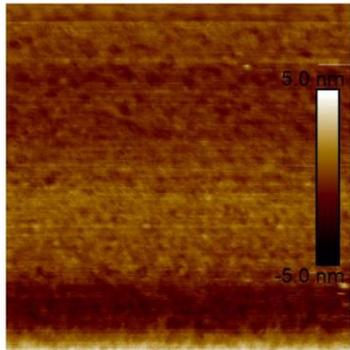
WAGENDISTREL, A.; WANG, Y. **An introduction to physics and technology of thin films**. Singapura: World Scientific Publishing CO, 1984.

WILLIAMS, W. **Nuclear and particle physics**. 1991.

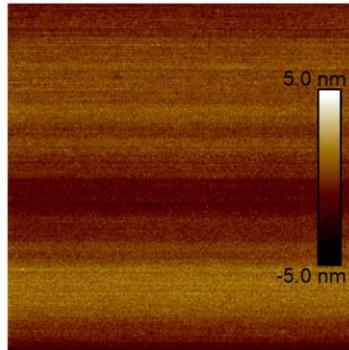
# ANEXO

## Imagens AFM

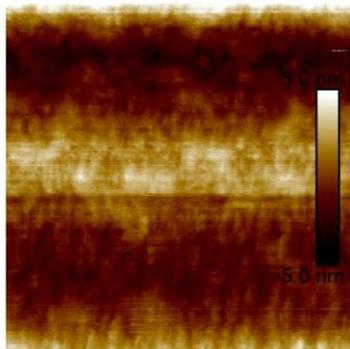




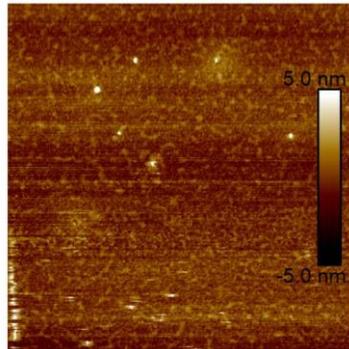
Height Sensor 200.0 nm



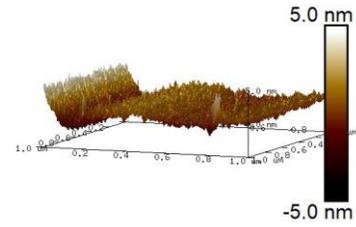
Height Sensor 1.0 μm



Height Sensor 200.0 nm

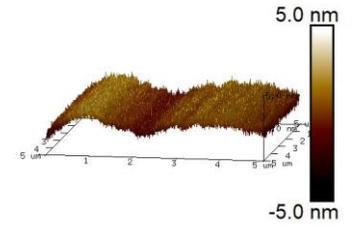


Height Sensor 1.0 μm



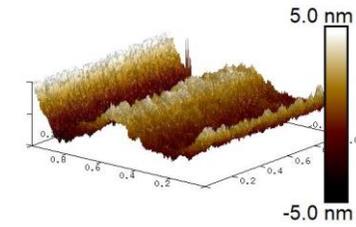
Height Sensor

200.0 nm



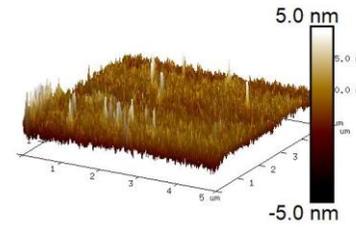
Height Sensor

1.0 μm



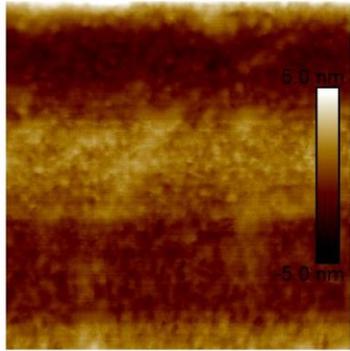
Height Sensor

200.0 nm



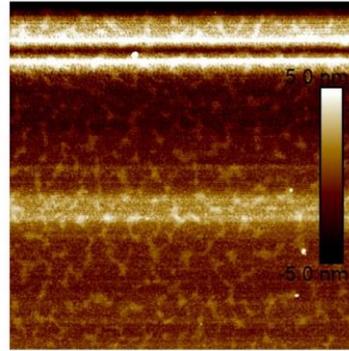
Height Sensor

1.0 μm



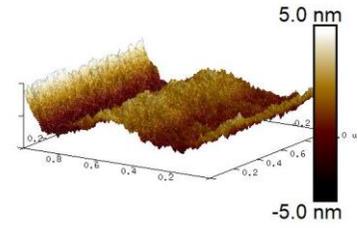
Height Sensor

200.0 nm



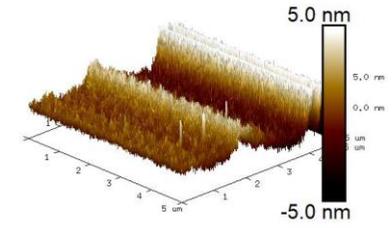
Height Sensor

1.0 μm



Height Sensor

200.0 nm

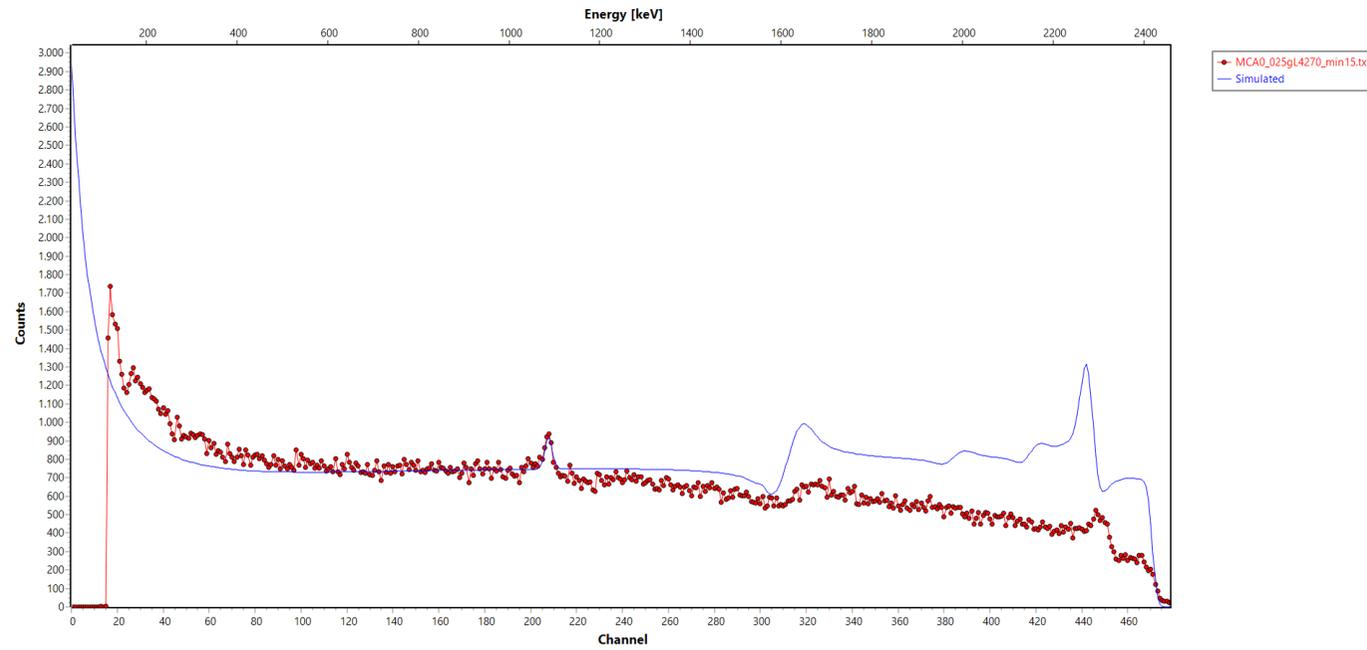


Height Sensor

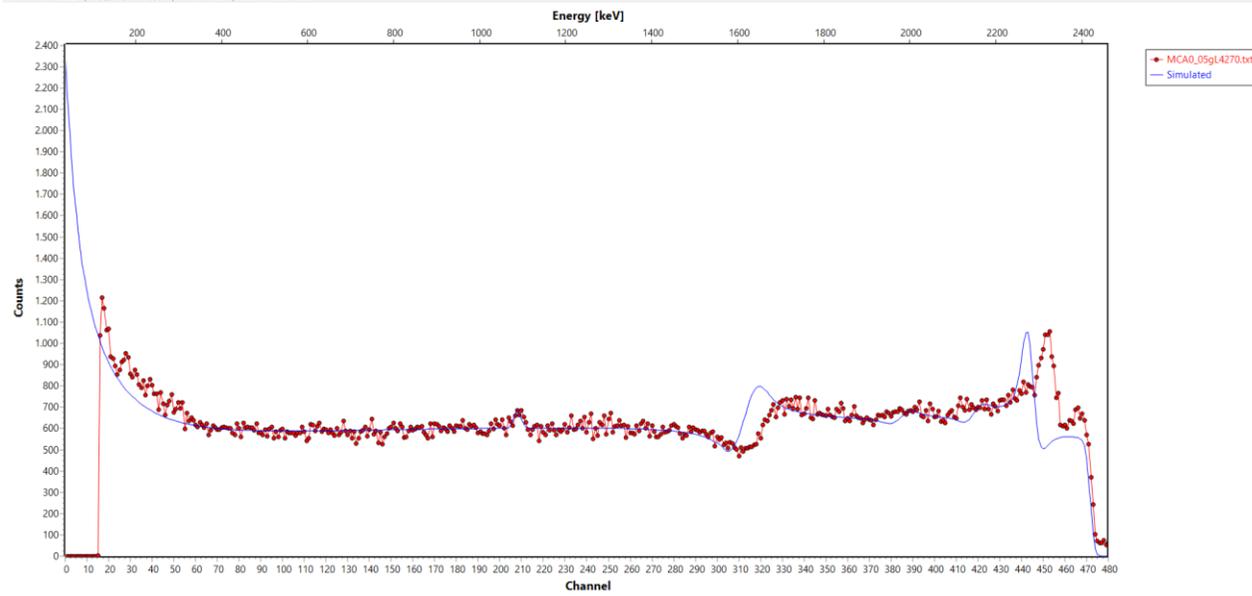
1.0 μm

## Gráficos RBS

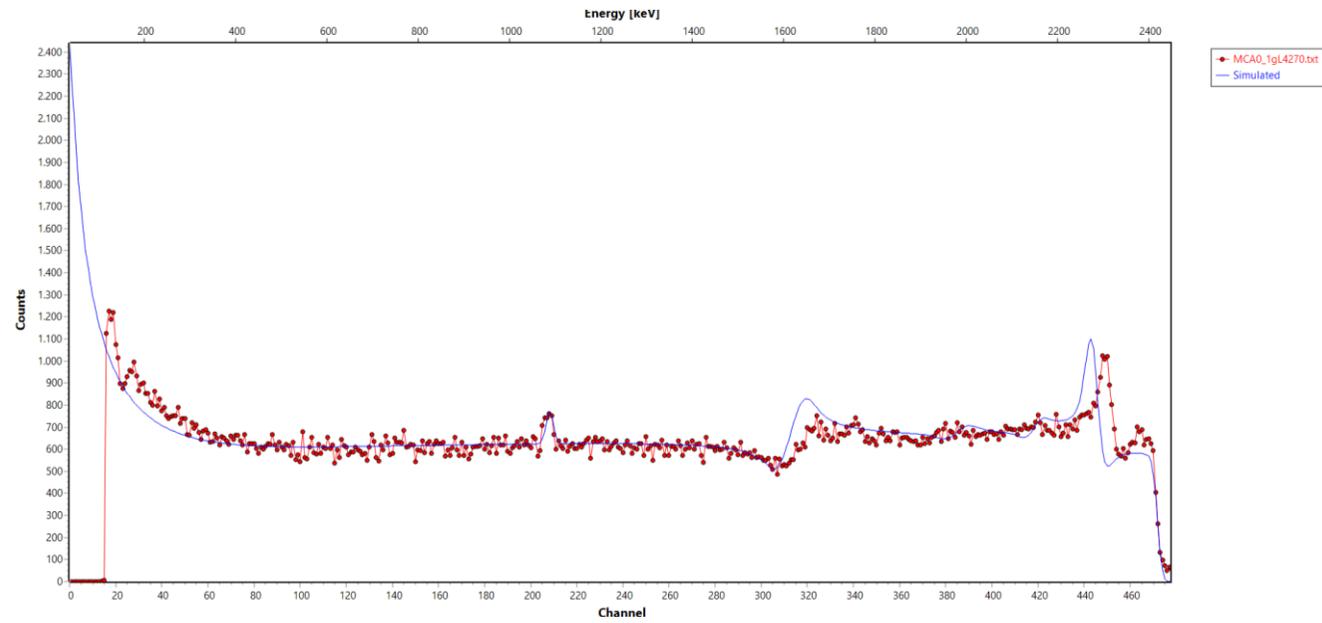
Filme de 0,25 g/L



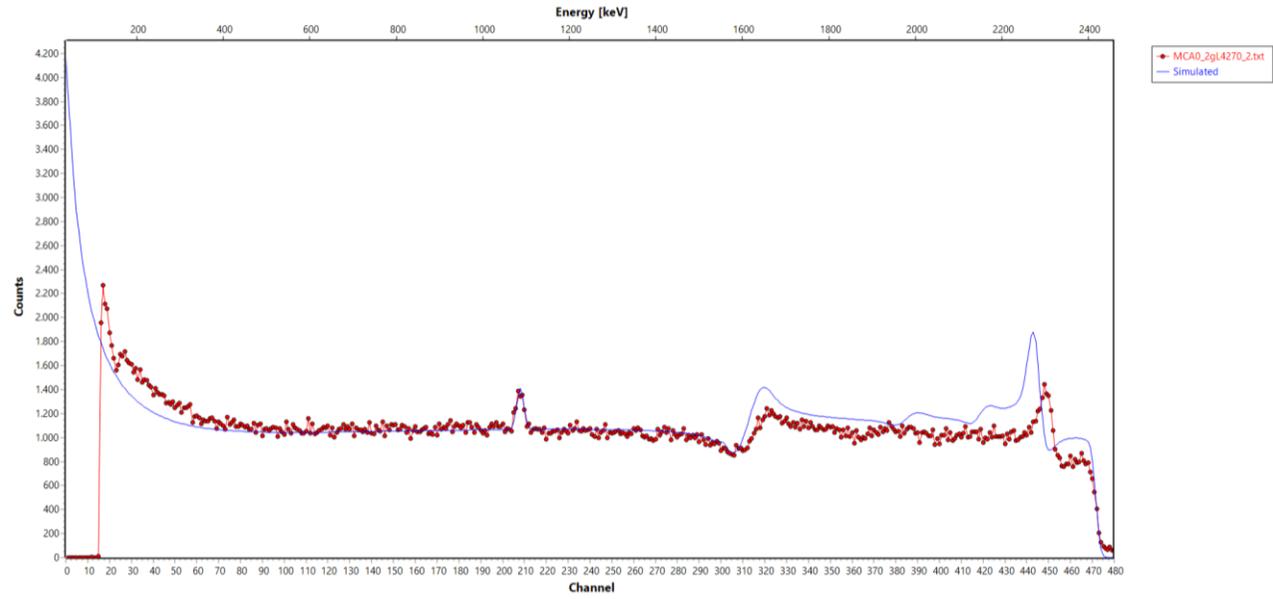
# Filme de 0,5 g/L



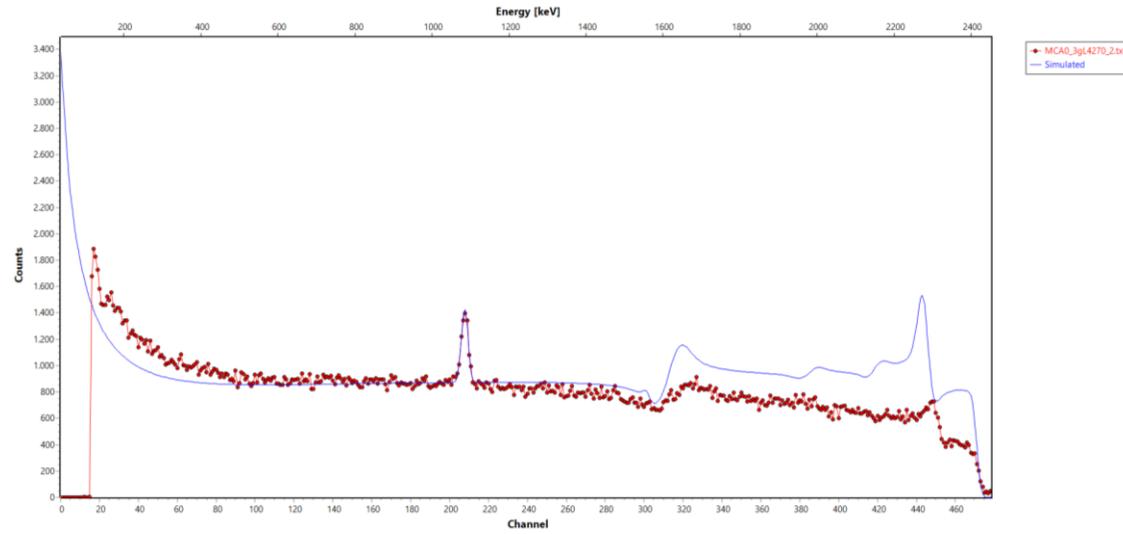
# Filme de 1 g/L



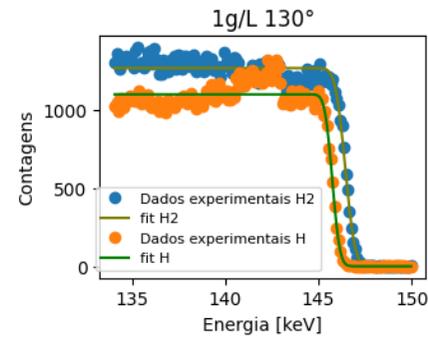
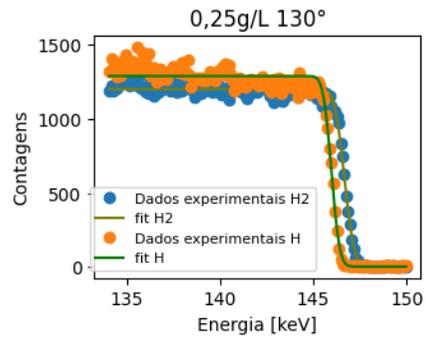
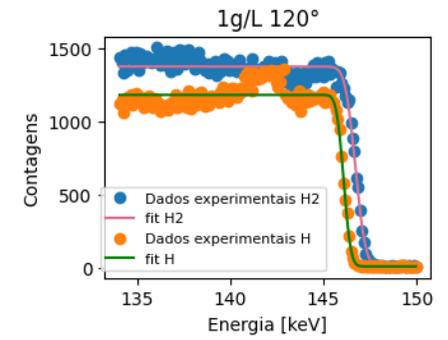
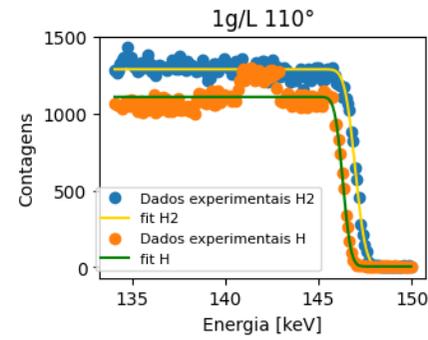
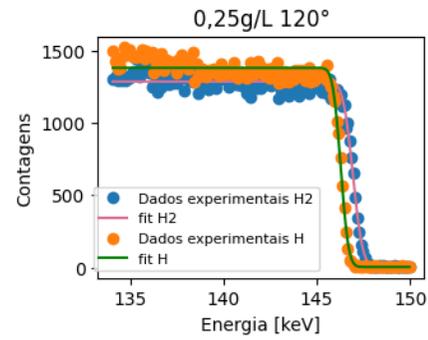
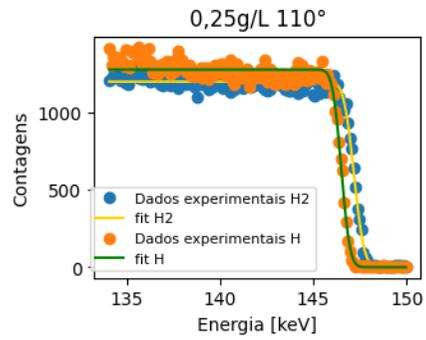
# Filme de 2 g/L

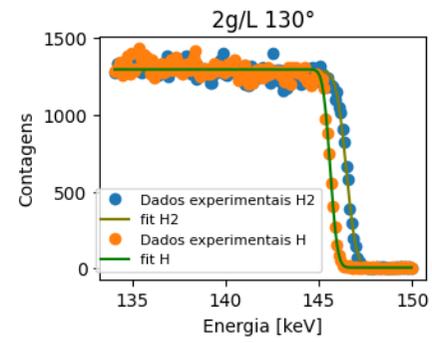
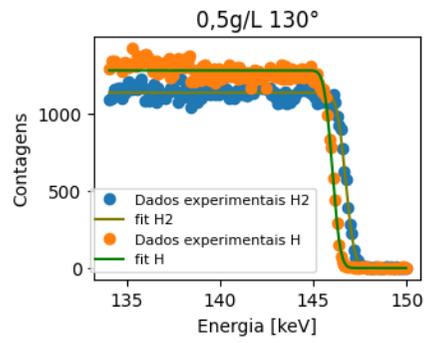
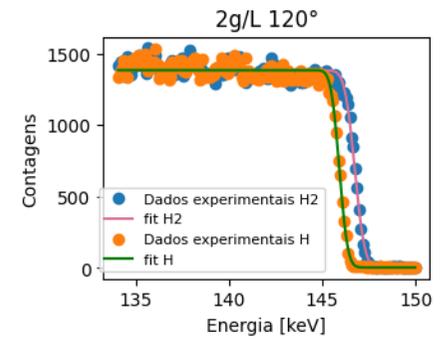
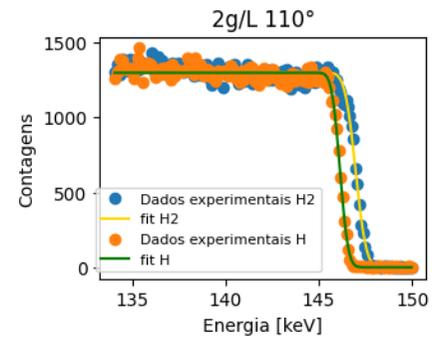
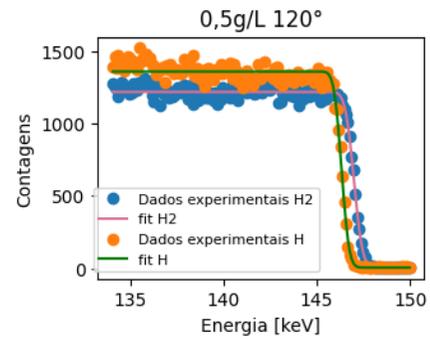
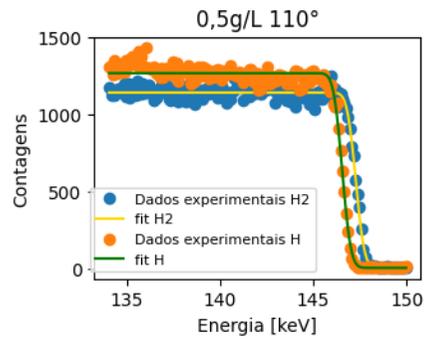


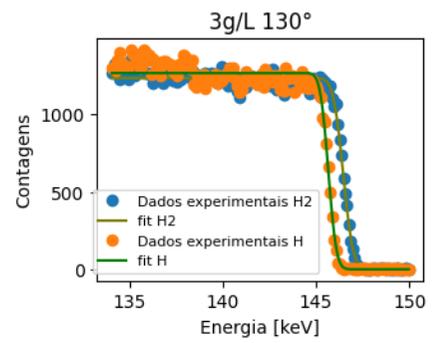
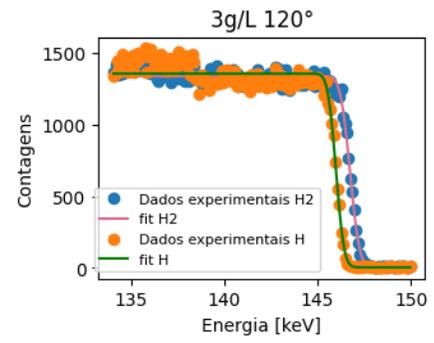
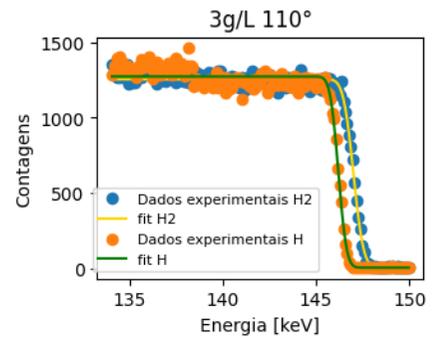
# Filme de 3 g/L



## Gráficos MEIS







## APÊNDICE A

Script do programa plotMEISdata\_v3 em Python

```
#program to plot a 3D MEIS spectrum
import matplotlib
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
from pylab import imshow, show
from numpy import loadtxt

#dataname = "H_Pt10nm.dat"
dataname = "H_2gL.dat"
#dataname = "Simulation.map"

SMALL_SIZE = 14
MEDIUM_SIZE = 16
BIGGER_SIZE = 22

plt.rc('font', size=SMALL_SIZE)      # controls default text sizes
plt.rc('axes', titlesize=BIGGER_SIZE) # fontsize of the axes title
plt.rc('axes', labelsizem=MEDIUM_SIZE) # fontsize of the x and y labels
plt.rc('xtick', labelsizem=SMALL_SIZE) # fontsize of the tick labels
plt.rc('ytick', labelsizem=SMALL_SIZE) # fontsize of the tick labels
plt.rc('legend', fontsize=SMALL_SIZE) # legend fontsize
plt.rc('figure', titlesize=BIGGER_SIZE) # fontsize of the figure title

def strip_first_col(fname, delimiter=None):
    with open(fname, 'r') as fin:
        for line in fin:
            try:
                yield line.split(delimiter, 1)[1]
            except IndexError:
                continue
```

```

#Read experimental MEIS data without the first line
dataraw = np.loadtxt(dataname, float)
data = np.loadtxt(strip_first_col(dataname))
data_log = []
for i in data:
    j = np.log((i/2)+1)
    data_log.append(j)

#Get energy size
energy = dataraw[:,0]
energy_size = len(energy)

#Get theta size
theta = data[0,:]
dtheta = 0.08
theta_size = (len(theta)-1)*dtheta
dtheta = 0.08

#Set ratio used in the imshow
extent = 108, 132, energy[-1], energy[0]

#Plot
plt.figure(figsize = (5,10))
plt.imshow(data,interpolation='gaussian',cmap='terrain',
extent=extent)#cmap='nipy_spectral_r', extent=extent)
plt.title("Filme de 2g/L H+")
plt.ylabel("Energia (keV)")
plt.xlabel("Ângulo de espalhamento ( $^{\circ}$ )")
plt.colorbar(label="Contagem (unid. arb.)")
plt.xticks(np.arange(110, 132, 10))
plt.axis('on')
show()

```