

Marcelo Girardi Schappo

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO CAUSADA POR ÍONS,
ELÉTRONS E FÓTONS ENERGÉTICOS EM
POLI(METACRILATO DE METILA) (PMMA)**

Tese de doutorado submetida ao
Programa de Pós-Graduação em Física
da Universidade Federal de Santa
Catarina para obtenção do Grau de
Doutor em Física.
Orientador: Prof. Dr. Lucio Sartori
Farenzena

Florianópolis
2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Schappo, Marcelo Girardi

Estudo da degradação causada por íons, elétrons e fótons energéticos em poli(metacrilato de metila) (PMMA) / Marcelo Girardi Schappo ; orientador, Lucio Sartori Farenzena - Florianópolis, SC, 2016.
243 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Física.

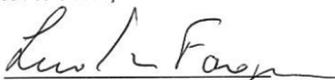
Inclui referências

1. Física. 2. Poli(metacrilato de metila). 3. Radiação ionizante. 4. Degradação. I. Farenzena, Lucio Sartori. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Física. III. Título.

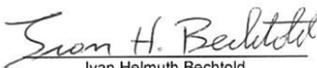
Estudo da degradação causada por ions, elétrons e fótons energéticos em poli(metacrilato de metila) (PMMA)

Marcelo Girardi Schappo

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de **DOCTOR EM FÍSICA**, na área de concentração **Física da Matéria Condensada** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.



Prof. Dr. Lucio Sartori Farenzena
(UFSC - orientador)



Ivan Helmuth Bechtold
(FSC/UFSC - Coordenador do Programa)



Prof. Dr. Lucio Sartori Farenzena
(UFSC - Presidente)



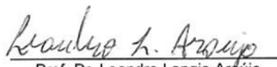
Prof. Dr. Marta Elisa Rosso Dotto
(membro titular) - UFSC/FSC



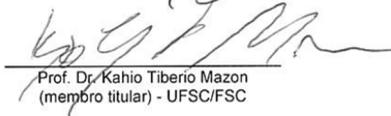
Prof. Dr. Manoel Gustavo Petrucelli Homem
(membro externo) - CCET/QMC/UFSCAR



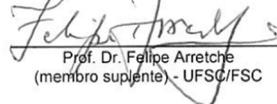
Prof. Dr. Danilo de Paiva Almeida
(membro titular) - UFSC/FSC



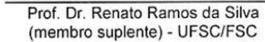
Prof. Dr. Leandro Langie Araújo
(membro externo) - UFRGS/IF



Prof. Dr. Kahio Tiberio Mazon
(membro titular) - UFSC/FSC



Prof. Dr. Felipe Arretche
(membro suplente) - UFSC/FSC



Prof. Dr. Renato Ramos da Silva
(membro suplente) - UFSC/FSC

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço à minha família, pela oportunidade de estudo e incentivo que sempre recebi para trilhar os caminhos da física. Sem o suporte de todos, isso jamais seria possível! Mãe (Márcia), Pai (José Júlio), tia Bila (Maria Olívia), tia Ude (Marilde), tia Dinha (Astrogilda). Meu irmão, Maurício, físico também, com comentários e discussões científicas sempre valiosas!

Minha namorada, Flávia, sempre compreensiva nos momentos de ausência para dedicação aos estudos e ao trabalho, sempre presente ao meu lado e fornecendo o apoio e suporte essenciais!

Agradeço ao professor Lucio, orientador de mestrado e doutorado, pelos ensinamentos e amizade que se fortificou ao longo de todos esses anos de pós-graduação. Aproveito para cumprimentar e agradecer aos membros da banca, pelas dicas valiosas sobre esta tese, e também a todos os meus professores de toda a carreira educacional, desde a educação infantil à pós-graduação. Reconheço a importância de cada um deles.

Agradeço aos meus amigos de toda a vida, sem os quais ela seria monótona e sem graça. Especial aos amigos, colegas de profissão, que contribuíram em alguns experimentos desta tese: Alisson Hasse, Luiz Gustavo e Rodrigo Tiedt.

Agradeço às direções e coordenações das instituições onde trabalhei durante o curso do doutorado e que sempre fizeram o possível para viabilizar este trabalho. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso do Sul (IFMS), Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC) e Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina (IFSC).

Agradeço às instituições onde este trabalho foi desenvolvido: Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (CNPEM-LNLS) e Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina (IFSC).

“A ciência não é a afirmação de um conjunto de crenças, mas um processo de investigação voltado para a construção de um corpo testável de conhecimento constantemente aberto a rejeição ou confirmação. Em ciência, o conhecimento é fluido e a certeza, fugaz. Isso está no cerna de suas limitações. E isso constitui também a sua maior força.”

Michael Shermer

RESUMO

Quando radiação ionizante incide na matéria, ela pode produzir diversos efeitos diferentes, dependendo do tipo de radiação e do tipo de alvo. Alguns desses fenômenos são a desorção e desbaste (arrancando material da superfície e ejetando da amostra), degradação química (quebra de ligações químicas do material) e também essas ligações quebradas podem desencadear processos de formação de novas moléculas. Todas essas consequências levam a alterações nas propriedades químicas, físicas e organolépticas, que são de interesse industrial, científico e tecnológico. O material de interesse analisado é o PMMA – Poli(metacrilato de metila), polímero de monômero com massa 100u, cujo interesse de aplicação vai desde superfície exposta em satélites até como máscara para litografia em microeletrônica. As radiações ionizantes utilizadas foram ultravioleta, íons energéticos (feixes de prótons H^+ de 600keV e 1,5MeV, feixe de hélio He^+ de 1,0MeV e feixe de nitrogênio N^{2+} de 1,5MeV) e elétrons (energia 3,0keV), visando investigar diferentes condições de degradação do polímero, que foram analisadas com diferentes técnicas experimentais: espectrometria de massa de íons secundários por tempo-de-voe (ToF/SIMS) e por quadrupolo em gás residual (QMS/RGA), que permitem identificar os espécimes químicos emitidos da amostra enquanto irradiada ou após irradiação, espectroscopia de fluorescência no ultravioleta, permitindo identificar a existência de luminescência na amostra e a eventual mudança dessa propriedade após diferentes doses de radiação recebidas, e espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR), que identifica as bandas de absorção de diferentes ligações químicas no material de interesse e como essas bandas se modificam após doses de radiação ionizantes. Nos dados específicos com FTIR, foi calculada a seção de choque de quebra de ligação para o PMMA, um dado importante que se relaciona com o tempo de durabilidade do material exposto à radiação. Os resultados obtidos mostram um comportamento de dupla queda exponencial nos gráficos de razão de áreas nos picos do infravermelho em função da dose de íons e elétrons, sendo o feixe de N^{2+} o responsável pela maior degradação do material. Foi detectada ausência de luminescência no PMMA, mas mudança na refletividade do mesmo após diferentes doses de irradiação com elétrons. Além disso, o efeito de irradiação com luz UV também gera quebra do polímero em fragmentos, e essas mudanças foram detectadas com espectrometria de massa por tempo de voo e por quadrupolo. As instituições envolvidas no trabalho são a Universidade Federal de Santa

Catarina (UFSC), a Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina (IFSC).

Palavras-chave: PMMA. Polímeros. Poli(metacrilato de metila). Dessorção. Degradação. Ultravioleta. Elétrons. Radiação ionizante. Espectrometria de massa. Tempo-de-voo. SIMS. PDMS. ToF. FTIR. Infravermelho.

ABSTRACT

Interaction between ionizing radiation and matter can lead to several effects, which depends on kind of radiation and target. Sputtering, desorption, chemical degradation are such examples of phenomena involved. Hence, analysis of material changes under incident radiation is interest issue of science, technology and industry. In this work, PMMA polymer – poly(methyl methacrylate) is subjected to the following radiations: ultraviolet, ion beams (protons H^+ 600keV and 1,5MeV, helium He^+ 1,0MeV and nitrogen N^{2+} 1,5MeV) and electrons (3,0keV). Its applications vary from exposed surfaces on satellites devices to lithography resist, booth into irradiation conditions. Polymer degradation analysis was performed with different experimental techniques: Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF/SIMS) and Quadrupole Mass Spectrometry on Residual Gas Analyzer (QMS/RGA) to measure material fragments ejected from surface after radiations doses, Fluorescence Spectroscopy on Visible and Ultraviolet Wavelengths to investigate this behavior on PMMA and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), which allow to determine the chemical bonds concentration changes inside material after irradiations. The chemical bonds breaking cross section was calculated from FTIR data, and it is an important experimental result because is related to the durability time of PMMA under technological uses. The results show no luminescence behavior on PMMA, but reflectiveness changes after electron irradiation. Mass distribution on ToF spectrum also changes after UV irradiation, and FTIR data lead to double exponential decay behavior for chemical bonds degradation with ion beam and electron doses. Institutions involved on this work: Santa Catarina Federal University (UFSC), Rio de Janeiro Catholic University (PUC-Rio), Brazilian Synchrotron Light Laboratory (CNPEM-LNLS) and Santa Catarina Federal Institute of Education, Science and Technology (IFSC).

Key-words: PMMA. Polymer. Poly(methyl methacrylate). Desorption. Chemical degradation. Ultraviolet. Electrons. Ionizing radiation. Mass spectrometry. Time-of-flight. SIMS. PDMS. ToF. FTIR. Infrared.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Ilustração do processo de litografia [retirado de: http://www.stoner.leeds.ac.uk/Research/TutFab]	34
Figura 2.1	(a) Etileno (b) Fórmula estrutural condensada do poli(etileno) (c) Fórmula estrutural completa do poli(etileno) [retirado de: <i>pslc.ws</i>]	37
Figura 2.2	Poli(etileno) em conformação linear de cadeia. [Retirado de: <i>plastics-engineering.blogspot.com</i>]	39
Figura 2.3	Poli(etileno) em conformação aleatória. [Retirado de: <i>3dchem.com</i>]	40
Figura 2.4	Ramificações diferentes em polímeros	40
Figura 2.5	Polímero (a) amorfo e (b) parcialmente cristalino [20]	41
Figura 2.6	(a) e (b) são homopolímeros, enquanto as figuras de (c) até (f) são diferentes classificações de copolímeros	43
Figura 2.7	Estrutura da celulose. [Retirado de: <i>cof.orst.edu</i>]	43
Figura 2.8	Taticidade de polímeros [24]	44
Figura 3.1	Poder de freamento de H em PMMA	48
Figura 3.2	Poder de freamento de He em PMMA	49
Figura 3.3	Poder de freamento de N em PMMA	50
Figura 3.4	Comparação dos valores de poder de freamento eletrônico para os diferentes feixes incidentes em substrato de PMMA	51
Figura 3.5	Profundidade de penetração de íons utilizados em PMMA	52
Figura 3.6	Íons primários incidindo num cristal (esquerda) e num polímero (direita) [30]	53
Figura 3.7	Esquema simplificado de infratrilha e ultratrilha [4]	54
Figura 3.8	Impactos de $^{197}\text{Au}^{20+}$ com 197MeV em alvo de Poliestireno [32]	58
Figura 3.9	Estrutura do poliestireno. [Retirado de: <i>pslc.ws</i>]	58
Figura 3.10	Poder de freamento de elétrons em PMMA	60
Figura 3.11	Comparação do poder de freamento total entre íons e elétrons	62
Figura 3.12	Comparação da profundidade de penetração de elétrons e íons	62

Figura 3.13	Energia depositada por elétrons de 3,0keV em 20nm de PMMA	63
Figura 3.14	Energia depositada por elétrons de 3,0keV em 50nm de PMMA	63
Figura 3.15	Energia depositada por elétrons de 3,0keV em 80nm de PMMA	64
Figura 3.16	Energia depositada por elétrons de 3,0keV em 130nm de PMMA	64
Figura 3.17	Energia de saída dos elétrons de 3,0keV em 20nm de PMMA	65
Figura 3.18	Energia de saída dos elétrons de 3,0keV em 50nm de PMMA	65
Figura 3.19	Energia de saída dos elétrons de 3,0keV em 80nm de PMMA	66
Figura 3.20	Energia de saída dos elétrons de 3,0keV em 130nm de PMMA	66
Figura 3.21	Espectro eletromagnético [39]	68
Figura 3.22	Atenuação de diferentes comprimentos de onda em PMMA	75
Figura 4.1	Caminho 1 de degradação do PMMA proposto em [60]	81
Figura 4.2	Caminho 2 de degradação do PMMA proposto em [60]	82
Figura 4.3	Caminho de degradação do PMMA proposto em [61]	82
Figura 4.4	Rendimentos de dessorção para diversos impactos em carbono [25]	86
Figura 4.5	Espectro positivo de massas do poli(estireno) [67]	88
Figura 4.6	Algumas fragmentações do PMMA [69]	88
Figura 4.7	Guia de possíveis íons positivos e negativos a partir do PMMA [72]	89
Figura 4.8	Modelo de impactos para dessorção	90
Figura 4.9	Configuração das ligações no modelo mecânico de impactos	90
Figura 4.10	Modelos térmicos de dessorção	92
Figura 4.11	Esquema de fluorescência e fosforescência: diagrama de Jablonski [85]	96
Figura 4.12	Demonstração do Desvio de Stokes, adaptada de [84]	97

Figura 4.13	Estrutura da benzoxazinona [Retirado de: <i>lookchem.com</i>]	98
Figura 4.14	Estrutura da rodamina 6G [Retirado de: <i>sethcurry.ga</i>]	98
Figura 5.1	Esquema experimental do trabalho	99
Figura 5.2	Esquema experimental do perfilômetro, adaptada de [91]	103
Figura 5.3	Perfil medido para uma amostra de PMMA sobre silício	103
Figura 5.4	Exemplo de danos que surgem no polímero devido a condições ruins de armazenamento e transporte da amostra	105
Figura 5.5	Esquema experimental do gerador de Van de Graaff, adaptado de [93]	109
Figura 5.6	Esquema do canhão de elétrons usado para irradiação	111
Figura 5.7	Esquema da lâmpada de hidrogênio do LNLS, adaptada de [100]	114
Figura 5.8	Responsividade para o fotodiodo AXUV 100, adaptado de [102]	117
Figura 5.9	Esquema geral da espectroscopia de infravermelho [104]	118
Figura 5.10	Alguns modos de vibração molecular, adaptado de [3]	119
Figura 5.11	Esquema experimental do espectrômetro dispersivo, adaptada de [3]	122
Figura 5.12	Esquema experimental do espectrômetro FTIR, adaptada de [3]	123
Figura 5.13	Ilustração do processo de geração do interferograma, adaptada de [105]	124
Figura 5.14	Exemplo de interferograma de luz policromática, adaptada de [106]	124
Figura 5.15	Demonstração da aplicação da transformada de Fourier em três interferogramas, adaptada de [105]	125
Figura 5.16	Esquema do porta-amostras do infravermelho na PUC-Rio, adaptada de [93]	127
Figura 5.17	Esquema da câmara experimental do espectrofotômetro de fluorescência de ultravioleta, adaptado de [107]	130

Figura 5.18	Fluxo de gás e refrigeração na lâmpada de cátodo oco, adaptada de [108]	131
Figura 5.19	Responsividade do fotodiodo AXUV 100G para incidência de fótons, adaptada de [109]	134
Figura 5.20	Responsividade do fotodiodo AXUV 100G para incidência de elétrons, adaptada de [109]	134
Figura 5.21	Ganho da fotomultiplicadora em função da tensão de trabalho, adaptada de [110]	135
Figura 5.22	Responsividade da fotomultiplicadora para fótons incidentes, adaptada de [110]	135
Figura 5.23	Esquema experimental do espectrômetro de massa por tempo de voo	138
Figura 5.24	Distribuição probabilística bimodal da fragmentação do ^{252}Cf [114]	139
Figura 5.25	Esquema da eletrônica de análise do ToF-MS, adaptado de [103]	142
Figura 5.26	Visão externa do RGA 200, adaptada de [116] ...	144
Figura 5.27	Visão expandida com os componentes do ionizador, adaptada de [116]	145
Figura 5.28	Visão esquemática do ionizador, adaptada de [116]	146
Figura 5.29	Esquema de funcionamento da sonda quadrupolar de seleção de massa, adaptada de [116]	146
Figura 5.30	Sistema de detectores do RGA 200, adaptada de [116]	148
Figura 5.31	Ganho de elétrons no <i>channeltron</i> do RGA 200 [116]	148
Figura 6.1	Espectro da lâmpada em operação com argônio .	153
Figura 6.2	Espectro da lâmpada em operação com hélio	153
Figura 6.3	Efeito da variação de pressão de argônio no espectro da lâmpada	155
Figura 6.4	Efeito da variação de pressão de hélio no espectro da lâmpada	155
Figura 6.5	Efeito da variação na abertura das fendas na lâmpada de argônio	156
Figura 6.6	Efeito da variação no passo do monocromador ..	157
Figura 6.7	Efeito da variação da tensão de operação da fotomultiplicadora	158

Figura 6.8	Espectros de emissão para PMMA sob excitações monocromáticas	160
Figura 6.9	Espectro da lâmpada de argônio com corrente medida no fotodiodo (esq) e espectro de emissão do PMMA virgem com corrente na fotomultiplicadora (dir)	161
Figura 6.10	À esquerda, espectros de emissão do PMMA de diferentes espessuras. À direita, apenas uma região ampliada dos espectros da esquerda	163
Figura 6.11	Espectros de emissão de PMMA após diferentes doses de irradiação com UV	166
Figura 6.12	Efeito da variação do ângulo do porta-amostras num pico de reflexão do PMMA	166
Figura 6.13	Integral do pico de reflexão em função do ângulo do porta-amostras	167
Figura 6.14	Figura esquemática entre feixe, amostra e espelho coletor	167
Figura 6.15	Espectros de emissão de PMMA para a amostra virgem e após irradiar com elétron. Ambos sobrepostos ao espectro de emissão da lâmpada de argônio utilizada	169
Figura 6.16	Espectro de transmitância de infravermelho de PMMA virgem	173
Figura 6.17	Espectro de absorbância de infravermelho de PMMA virgem	173
Figura 6.18	Espectros de infravermelho de PMMA virgem sobreposto ao de PMMA irradiado com fótons UV	174
Figura 6.19	Espectros de infravermelho de PMMA virgem sobreposto ao de PMMA irradiado com fótons UV na roda de filtros (região 1)	175
Figura 6.20	Espectros de infravermelho de PMMA virgem sobreposto ao de PMMA irradiado com fótons UV na roda de filtros (região 2)	176
Figura 6.21	Espectros de infravermelho de PMMA virgem sobreposto ao de PMMA irradiado com fótons UV na roda de filtros (região 3)	176
Figura 6.22	Espectros de infravermelho de PMMA sobrepostos, desde a medida virgem até diferentes doses de irradiação com feixe de íons de nitrogênio [104]	178

Figura 6.23	Evolução da razão de áreas dos picos das diferentes ligações químicas em função da dose de íons. Cada gráfico corresponde a um feixe de íons incidente distinto	180
Figura 6.24	Evolução da razão de áreas dos picos das diferentes ligações químicas em função da dose de íons. Cada gráfico para uma ligação distinta ..	181
Figura 6.25	Razão de áreas em função da dose, pontos experimentais linearizados	182
Figura 6.26	Demonstração de ajustes exponenciais na evolução da razão de áreas	187
Figura 6.27	Ilustração do processo de determinação da dose de transição entre os regimes	188
Figura 6.28	Frações de área de PMMA irradiadas com N^{2+} ...	188
Figura 6.29	Espectros sobrepostos de infravermelho para o pico da ligação C=O do PMMA, desde a medida virgem até diferentes doses de irradiação com elétrons	193
Figura 6.30	Razão de áreas linearizada para os pontos experimentais obtidos por espectroscopia de infravermelho para PMMA em diferentes doses de elétrons	193
Figura 6.31	Razão de áreas linearizada para os pontos experimentais obtidos por espectroscopia de infravermelho para a ligação C-H de estiramento no PMMA em diferentes doses de elétrons	194
Figura 6.32	Razão de áreas linearizada para os pontos experimentais obtidos por espectroscopia de infravermelho para a ligação C=O de PMMA em diferentes doses de elétrons	195
Figura 6.33	Evolução das frações de área irradiadas do PMMA para incidência de elétrons	197
Figura 6.34	Espectro de massa de PMMA virgem, pela técnica de tempo de voo	199
Figura 6.35	Estruturas propostas para fragmentos encontrados do PMMA	200
Figura 6.36	Comportamento do pico de massa 15 no espectro de massa obtido com diferentes doses de radiação UV sobre o PMMA	200

Figura 6.37	Evolução da razão de áreas dos picos de massa em função da dose de UV	201
Figura 6.38	Razão de áreas para picos de massa na espectroscopia de tempo-de-voe em função da dose de ultravioleta (doses baixas)	202
Figura 6.39	Razão de áreas para picos de massa na espectroscopia de tempo-de-voe em função da dose de ultravioleta (doses altas)	203
Figura 6.40	Ajuste de exponencial nas altas doses de UV para espectrometria ToF	204
Figura 6.41	Espectro de massa de fundo da câmara experimental onde ocorriam as irradiações com elétrons. Obtido com QMS/RGA	206
Figura 6.42	Evolução temporal da pressão medida por QMS/RGA para três massas distintas	210
Figura 6.43	Evolução temporal da pressão medida por QMS/RGA para massas de fragmentos detectados de PMMA irradiado por elétrons	210
Figura C.1	Fotografia do perfilômetro instalado na UFSC ...	233
Figura C.2	Tanque externo do acelerador Van de Graaff da PUC-Rio	234
Figura C.3	Eletroímãs na linha do feixe de íons do acelerador Van de Graaff	235
Figura C.4	Vista superior da câmara da irradiação com elétrons	236
Figura C.5	Vista frontal do porta-amostras de irradiação com elétrons	236
Figura C.6	Lâmpada de hidrogênio do LNLS [103]	237
Figura C.7	Espectrômetro de infravermelho do IFSC, em São José, SC	237
Figura C.8	Detalhe interno do aparelho FTIR onde se encaixa o porta-amostras	238
Figura C.9	Visão geral da câmara do espectrofotômetro de fluorescência no UV	238
Figura C.10	Detalhes da região da amostra na câmara do PDMS do LNLS	239
Figura C.11	Visão externa da câmara do PDMS localizada no LNLS	240
Figura C.12	RGA 200 instalado na câmara de irradiação com elétrons na UFSC	240

Figura D.1	Espectro de FTIR com franjas de interferência ...	242
Figura D.2	Região de espectro de FTIR original e comparação de duas soluções para o problema das franjas de interferência	242

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Propriedades do PMMA [20]	45
Tabela 3.1	Raios de infravermelho e ultravermelho em PMMA	55
Tabela 3.2	Divisões comuns da radiação IV	70
Tabela 3.3	Divisões comuns da radiação UV	70
Tabela 3.4	Relação entre valores de transmitância (T) e absorvância (B) correspondentes	71
Tabela 3.5	Profundidade de penetração de diferentes comprimentos de onda em PMMA	74
Tabela 4.1	Energias de quebra de algumas ligações químicas	78
Tabela 4.2	Comportamento de polímeros submetidos à radiação [59]	80
Tabela 4.3	Rendimentos de quebra de cadeia para 253,7nm [54]	81
Tabela 4.4	Modificação de propriedades mecânicas do PMMA após irradiação com UV	81
Tabela 4.5	Exemplos de séries de aglomerados detectadas experimentalmente	87
Tabela 4.6	Tempos característicos no fenômeno da dessorção [4]	93
Tabela 4.7	Diferentes fontes de excitação para luminescência [84]	98
Tabela 5.1	Comparativo de trabalhos experimentais com PMMA e radiação ionizante	100
Tabela 5.2	Fluxos de radiações na órbita da Terra	107
Tabela 5.3	Faixas de absorção de infravermelho para ligações do PMMA [104]	119
Tabela 5.4	Pressões na câmara do espectrofotômetro de fluorescência	132
Tabela 5.5	Instituições envolvidas nos trabalhos desta tese e técnicas utilizadas em cada uma	150
Tabela 6.1	Apresentação dos grupos de resultados experimentais	151
Tabela 6.2	Densidades de energia depositadas no PMMA pelos diferentes feixes de íons	182
Tabela 6.3	Seções de choque calculadas para incidência de íons em PMMA	185
Tabela 6.4	Frações de área irradiadas do PMMA para incidência de íons	189

Tabela 6.5	Seções de choque calculadas para incidência de elétrons em PMMA	194
Tabela 6.6	Comparação da seções de choque para diferentes espessuras (elétrons em PMMA)	195
Tabela 6.7	Frações de área irradiadas do PMMA para incidência de elétrons	196
Tabela 6.8	Seções de choque para diferentes massas no espectro ToF (após UV em PMMA)	204
Tabela 6.9	Propostas de estruturas para fragmentos de PMMA encontrados por QMS/RGA	209

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

PMMA – *Poly(methyl methacrylate)*
UV – Radiação ultravioleta
FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*
IV – Radiação infravermelho
ToF – *Time of Flight* (Espectrometria de Massa por Tempo de Voo)
SIMS – *Secondary Ion Mass Spectrometry* (Espectrometria de Massa de Íons Secundários)
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
PUC-Rio – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro
IFSC – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina
LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
GRIFIM – Grupo de Interações de Fótons e Íons com a Matéria
IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*
CasP – *Convolution Approximation for Swift Particles*
SRIM – *The Stopping and Range of Ions in Matter*
SFM – *Scanning Force Microscopy*
ESTAR – *Stopping Power and Range Tables for Electrons*
CASINO – *Monte Carlo Simulation of Electron Trajectory in Solids*
PENELOPE – *Penetration and Energy Loss of Positrons and Electrons*
FIR – Infravermelho Distante
MIR – Infravermelho Médio
NIR – Infravermelho Próximo
UVA – Ultravioleta A
UVB – Ultravioleta B
UVC – Ultravioleta C
NUV – Ultravioleta Próximo
MUV – Ultravioleta Médio
FUV – Ultravioleta Distante
H Ly- α – Hidrogênio Lyman-alpha
EUV – Ultravioleta Extremo
VUV – Ultravioleta de Vácuo
PE – Poli(etileno)
PS – Poli(estireno)
PVC – Poli(cloreto de vinila)
PTFE – Poli(tetrafluoretileno)
PMAA – Poli(ácido metacrílico)
PMA – Poli(ácido maleico)
FF²⁵²Cf – Fragmentos de Fissão Nuclear do Califórnio-252

QMS-RGA – Espectrometria de Massa por Quadrupolo para Análise de Gás Residual
UV-Vis – Espectroscopia de Absorção na Faixa do Ultravioleta e Visível
GC-MS – Espectrometria de Massa por Cromatografia Gasosa
ESR – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica
Co-60 – Cobalto-60
GPC – Cromatografia de Permeação em Gel
TGA – Análise Termogravimétrica
SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura
RBS – Espectroscopia de Retrodispersão de Rutherford
XPS – Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X
KBr – Brometo de Potássio
MgF₂ – Fluoreto de magnésio
ZnS – Sulfeto de zinco
PDMS – *Plasma Desorption Mass Spectrometry* (espectrometria de massa por dessorção de plasma)
MCP – *Microchannel plate* (placa de microcanais)
CFD – *Constante fraction discriminator* (Discriminador de fração constante)
TDC – *Time to Digital Converter* (cronômetro digital)
SRS – *Stanford Research Systems*
RGA – *Residual Gas Analyzer*
ThO₂ – Dióxido de tório
FC – *Faraday cup* (copo de faraday)
CDEM – *Macro Multi-Channel Continuous Dynode Electron Multipliers* (multiplicador de elétrons multicanal)
H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico
HF – Ácido Fluorídrico

LISTA DE SÍMBOLOS

- M_p – Massa da molécula de polímero;
 M_0 – Massa do monômero que forma o polímero;
 M_1 – Massa do composto químico presente na primeira extremidade do polímero;
 M_2 – Massa do composto químico presente na segunda extremidade do polímero;
 n – Grau de polimerização;
 dE – Perda diferencial de energia do íon ao penetrar na matéria;
 dx – Comprimento diferencial do caminho do íon na matéria;
 S – Poder de freamento (stopping power);
 S_n – Poder de freamento nuclear;
 S_e – Poder de freamento eletrônico;
 r_i – Raio da infratrilha;
 r_u – Raio da ultratrilha;
 E_0 – Energia do íon primário;
 M – Massa do íon primário;
 μ – Densidade da amostra;
 ρ – Densidade de energia depositada na amostra;
 ΔE – Variação da energia do íon ao atravessar uma espessura de material;
 H_{tot} – Espessura da amostra;
 V_u – Volume da região da ultratrilha;
 A_u – Área da ultratrilha;
 \bar{S} – Poder de freamento médio;
 S_c – Poder de freamento colisional;
 S_r – Poder de freamento radiativo;
 E_0 – Energia de um fóton;
 ν – Frequência da radiação eletromagnética;
 h – Constante de Plack;
 k – Número de onda;
 λ – Comprimento de onda;
 T – Transmitância;
 I – Intensidade da radiação após atravessar amostra;
 I_0 – Intensidade incidente de radiação;
 $\%T$ – Transmitância percentual;
 $\%B$ – Absorbância percentual;
 B – Absorbância;
 DO – Densidade óptica;
 c – Concentração molar de elementos absorvedores de radiação;

x – Caminho percorrido pela radiação dentro da amostra;
 ε – Constante de absorvidade molar;
 α – Constante de absorção;
 p_d – Profundidade de penetração ou comprimento de atenuação;
 Y_q – Rendimento de quebra de cadeia por incidência de fótons;
 N_q – Número de ligações quebradas na cadeia do polímero;
 N_ϕ – Número de fótons incidentes;
 Y – Rendimento de desorção (desorption yield);
 N_s – Número de eventos secundários;
 N_p – Número de eventos primários;
 Φ_r – Fluxo de radiação;
 D_r – Dose ou fluência de radiação;
 N_i – Número de eventos incidentes (radiações ionizantes);
 Δt – Intervalo de tempo;
 A_i – Área de interesse;
 V_F – Tensão do filamento;
 V_E – Tensão de extração;
 V_L – Tensão da lente einzel;
 i_{furo} – Corrente elétrica através do furo colimador;
 i_{am} – Corrente elétrica medida no porta-amostras;
 e – Carga do elétron, de módulo $1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$;
 N_e – Número de elétrons;
 E_q – Eficiência quântica;
 i_{dio} – Corrente medida no fotodiodo;
 R_{dio} – Responsividade do fotodiodo;
 P_{FI} – Potência de fótons incidente;
 E_{TF} – Energia total de fótons;
 i_{placa} – Corrente elétrica coletada por placa metálica;
 E_e – Energia dos elétrons incidentes;
 V_a – Potencial do alvo metálico do tempo de voo;
 V_e – Potencial de extração de elétrons no tempo de voo;
 t_{TOF} – Tempo de voo de íons secundários;
 m – Massa dos íons secundários;
 q – Carga dos íons secundários;
 L_1 – Distância entre amostra e grade 2 do tempo de voo;
 L_2 – Distância entre grade 2 e detector *stop* no tempo de voo;
 U – Diferença de potencial entre alvo e grade 2 no tempo de voo;
 C_1 – Parâmetro matemático constante;
 Ch – Canal do tempo de voo;
 C_2 – Parâmetro matemático constante;

C_A – Parâmetro matemático constante;
 C_B – Parâmetro matemático constante;
 $U(t)$ – Potencial variável das barras do quadrupolo;
 t – Tempo;
 U_c – Componente constante do potencial aplicado às barras do quadrupolo;
 U_v – Amplitude do potencial variável do quadrupolo;
 f – Frequência de oscilação do potencial variável do quadrupolo;
 σ – Seção de choque de quebra de ligação química;
 A – Área de um pico no espectro analisado para uma determinada dose de radiação;
 A_0 – Área de um pico no espectro analisado para amostra virgem;
 χ_0 – Fração de área da amostra que está virgem, sem nenhum impacto incidente;
 χ_1 – Fração de área da amostra que recebeu 1 impacto incidente;
 χ_2 – Fração de área da amostra que recebeu 2 ou mais impactos incidentes;
 σ_1 – Seção de choque de quebra de ligação química (interação com primeiro impacto);
 σ_2 – Seção de choque de quebra de ligação química (interação com segundo impacto);
 D_{trans} – Dose de radiação de transição entre dois regimes exponenciais;
 $\tau_{1/2}$ – Tempo de meia-vida de uma ligação química no polímero.
 k_e – Coeficiente de extinção.

SUMÁRIO

<u>Capítulo 1 – Introdução</u>	31
<u>Capítulo 2 – Polímeros e o PMMA</u>	37
2.1 – Composição	42
2.2 – Polímeros Naturais	42
2.3 – Taticidade	43
2.4 – O Poli(metacrilato de metila) – PMMA	44
<u>Capítulo 3 – Deposição de Energia no Alvo</u>	47
3.1 – Aspectos da Interação de Íons na Matéria	47
3.2 – Aspectos da Interação de Elétrons na Matéria	59
3.3 – Aspectos da Interação de Fótons na Matéria	67
3.4 – Observações Sobre os Programas de Cálculo Utilizados	75
<u>Capítulo 4 – Consequências da Deposição de Energia</u>	77
4.1 – Alterações Químicas e Estruturais	77
4.2 – Dessorção, Desbaste e Ablação	83
4.3 – Luminescência	94
<u>Capítulo 5 – Procedimento Experimental</u>	99
5.1 – Elaboração dos Filmes Poliméricos	101
5.1.1 – Medidas de Espessura	102
5.1.2 – Limpeza Adicional	104
5.1.3 – Cuidados com Transporte e Armazenamento	104
5.2 – Irradiações do Polímero	105
5.2.1 – Irradiações com Íons	107
5.2.2 – Irradiações com Elétrons	110
5.2.3 – Irradiações com Fótons UV	113
5.3 – Técnicas Utilizadas para Análise da Degradação	117
5.3.1 – Espectroscopia no Infravermelho	117
5.3.2 – Espectrofotometria de Fluorescência no Ultravioleta	128
5.3.3 – Espectrometria de Massa por Tempo de Voo (ToF)	136
5.3.4 – Espectrômetro de Massa por Quadrupolo (QMS)	143
5.4 – Localização das Técnicas Utilizadas	149
<u>Capítulo 6 – Resultados e Discussão</u>	151
6.1 – Resultados do Grupo 1	152
6.1.1 – Conclusões do Grupo 1	158
6.2 – Resultados do Grupo 2	159
6.2.1 – Conclusões do Grupo 2	168
6.3 – Resultados do Grupo 3	168
6.3.1 – Conclusões do Grupo 3	171
6.4 – Resultados do Grupo 4	171
6.4.1 – Conclusões do Grupo 4	177

6.5 – Resultados do Grupo 5	177
6.5.1 – Conclusões do Grupo 5	190
6.6 – Resultados do Grupo 6	191
6.6.1 – Conclusões do Grupo 6	197
6.7 – Resultados do Grupo 7	198
6.7.1 – Conclusões do Grupo 7	204
6.8 – Resultados do Grupo 8	205
6.8.1 – Conclusões do Grupo 8	211
<u>Capítulo 7 – Conclusão</u>	<u>213</u>
<u>Capítulo 8 – Perspectivas</u>	<u>217</u>
<u>Referências</u>	<u>219</u>
<u>Anexo A – Considerações da Lei de Beer-Lambert</u>	<u>229</u>
<u>Anexo B – Preparação dos Substratos para os Filmes de PMMA</u>	<u>231</u>
B.1 – Substrato de Silício	231
B.1.1 – Limpeza de Hidrocarbonetos	231
B.1.2 – Limpeza de Óxidos	231
B.1.3 – Limpeza de Polímeros	232
B.2 – Substrato de Brometo de Potássio	232
<u>Anexo C – Fotografias de Aparatos Experimentais Utilizados</u>	<u>233</u>
<u>Anexo D – Franjas de Interferência no Infravermelho</u>	<u>241</u>

INTRODUÇÃO

A investigação da matéria em escala atômica e molecular não pode ser feita a olho nu, e o motivo simples é a questão das ordens de grandeza envolvidas nos tamanhos característicos dos componentes desta escala de análise. Sendo assim, ao longo do tempo, diversas técnicas foram desenvolvidas para tentar trazer à luz os diversos fenômenos que governam a conformação estrutural da matéria e a maneira como os componentes da mesma interagem entre si e com o meio em que estão imersos. Dentre estes métodos, citam-se alguns: difração de raios-X, que visa entender a estrutura cristalina ou amorfa dos materiais [1], microscopia óptica ou eletrônica (de diversas modalidades), que buscam formar imagens usando técnicas variadas, possibilitando uma visualização da superfície de amostras [2], espectroscopia de absorção (em diversos comprimentos de onda do espectro eletromagnético), que tenta quantificar ligações químicas características de materiais, ou estados vibracionais, ou transições eletrônicas, etc [3], espectrometria de massa, que também possui uma diversidade de variantes, buscando determinar distribuições de massa (ou razões carga/massa) de materiais ejetados de uma amostra [3, 4]. Vale salientar que estes exemplos não são os únicos possíveis, e o número deles é tal que sequer se cogita a possibilidade de listar todos neste trabalho. A mensagem inicial é mostrar que a ciência dos materiais envolve um grande escopo de análises possíveis, que são desenvolvidas por físicos, químicos, engenheiros, etc. Certamente, os métodos citados possuem suas limitações e aplicações, e a escolha dos que serão utilizados depende do objetivo da análise. Tendo isso em vista, apresenta-se em seguida o objetivo deste trabalho e a forma como se pretende alcançá-lo.

Preende-se investigar os efeitos da interação de diferentes radiações ionizantes no polímero conhecido como poli(metacrilato de metila) – PMMA. Os efeitos podem ser desde mudanças estruturais no material até reconfiguração nas ligações químicas presentes, conforme apresentar-se-á em detalhes ao longo do trabalho. Como radiações ionizantes entende-se os tipos de radiação que tem energia suficiente para arrancar elétrons dos átomos onde ela interage. As radiações ionizantes que serão usadas são: feixes de íons (H^+ , He^+ , N^{2+} , etc) com faixas de energia da ordem de centenas de *keV* até *MeV*, radiação ultravioleta (UV) e feixes de elétrons. O intuito é avançar na compreensão de quais ligações químicas são mais susceptíveis ou resistentes à quebra pelas diferentes radiações em questão. As ligações

químicas modificadas pela radiação ionizante podem desencadear processos químicos na amostra e acabar por induzir a formação de novas ligações químicas que não estavam presentes no material virgem. Essas ligações formadas, por sua vez, podem acarretar em novas propriedades mecânicas e físicas no material, como reticulação, cristalização, mudança na viscosidade, etc [5].

Vale salientar que a física das interações da radiação com a matéria é ampla, e seus interesses e aplicações variam conforme o tipo de material e radiação analisados. Destacam-se algumas aplicações importantes: em alguns locais do universo, como superfícies de planetas, cometas, satélites naturais, entre outros, a temperatura pode atingir valores abaixo de 50K, e nesse regime muitas espécies químicas se encontram na forma condensada, como mantos de gelos conhecidos por *gelos astrofísicos* [6, 7], como água (H_2O), metano (CH_4), amônia (NH_3) e dióxido de carbono (CO_2). Estudar os efeitos da interação dos mesmos com radiação ionizante presente nos ambientes onde são encontrados leva à conclusão de que este é um caminho possível de formação de moléculas orgânicas a partir de outras inorgânicas na natureza, indicando uma possibilidade alternativa para a presença de conteúdo químico pré-biótico, interessante nos estudos envolvendo origem da vida no universo [8]. Entender a forma como os íons energéticos depositam energia em matéria orgânica também vem sendo estudado como possível aplicação no tratamento de câncer, em alternativa à radioterapia com fótons [9]. No caso específico deste trabalho, os polímeros são os materiais de interesse, substâncias que são utilizadas tanto na fabricação de diversos equipamentos do dia-a-dia, como revestimento de eletrodomésticos (geladeiras, micro-ondas, etc) e de CPU de computadores quanto em tecnologia de ponta, como cobertura de placas metálicas que formam células de captação de energia solar. À medida que sua vida útil vai passando, ele está sujeito à incidência constante de radiações ionizantes presentes no ambiente, pois a própria radiação ultravioleta (*UV*) proveniente do Sol irá interagir com os polímeros, já que parte dela não é absorvida pelo ar. Um dos efeitos visíveis dessa interação prolongada é o amarelamento (*yellowing*) do polímero, deixando seu aspecto envelhecido e esteticamente desagradável [10]. Além disso, esforços recentes vêm ocorrendo com intuito de melhorar nossa relação e comportamento no tocante ao meio ambiente. Sobre isso, estudos de interação de polímeros com radiação se desenvolvem para pesquisa e análise de polímeros biodegradáveis, usados na confecção de plásticos para diversos fins, sendo materiais que

tendem a ter quebras de cadeia sob condições do ambiente e se tornem moléculas menos nocivas à natureza [11].

O PMMA, polímero aqui usado como alvo, vem sendo estudado sob interação com radiação devido a aplicações como:

Cobertura e componentes em satélites: o estudo se justifica porque satélites enviados ao espaço estão sujeitos ao vento solar, uma quantidade grande de material ionizante proveniente de explosões solares e que são lançados pelo universo e acabam interagindo com os equipamentos em órbita terrestre, dentre eles, destacam-se fótons UV, prótons (H^+), partículas alfa (He^{2+}), radiação beta (elétrons), etc [12].

Litografia: a litografia é uma técnica que consiste, basicamente, em varrer ou “desenhar” sobre uma superfície com um feixe de radiação ionizante (elétrons, UV, íons, etc). Pode-se ilustrar a técnica e a sua utilidade com um exemplo de microeletrônica, onde o objetivo é pegar uma placa (substrato) e depositar uma cobertura metálica para fazer a “fiação” micrométrica apenas em caminhos desejados no projeto da placa. Geralmente, recobre-se a placa com um material polimérico (chamado de *resiste* ou *fotoresiste*) e depois submete-se o polímero à radiação, cujo efeito será quebrar as cadeias poliméricas e deixar essas regiões menos resistentes e mais fáceis de dissolver na presença de um solvente específico, ou o efeito, a depender do tipo de polímero usado, pode ser a geração de ligações cruzadas entre as cadeias (*cross-link*), deixando o caminho irradiado mais resistente e menos solúvel. Em seguida, aplica-se o solvente que removerá apenas a porção desejada do recobrimento de polímero (podendo ser a parte irradiada ou a parte “virgem”). O metal é depositado em seguida, e atingirá a placa inferior apenas nas porções onde o polímero foi removido, formando o caminho metálico desejado. Em seguida, basta retirar o recobrimento que foi inicialmente aplicado com o material polimérico e se terá o resultado final da microfiação metálica na placa original. A ilustração dos passos do processo se encontra na figura 1.1. O PMMA é muito usado nessas aplicações, tanto na forma pura quanto feito em proporções definidas com outros polímeros [13, 14].

Cobertura de rochas: a proteção de material rochoso vem do fato de que diversas sociedades ao longo da história da humanidade usaram rochas para esculpir ferramentas, monumentos artísticos e construções com os mais diversos objetivos. Descobertas arqueológicas corroboram este fato, além desta prática existir ainda hoje, com bustos de pedra, fachadas de edifícios, etc. Esse material, quando submetido às variações de condições climáticas (umidade, calor, mudanças de temperatura) pode se deteriorar com o tempo, o que se deseja evitar ou prorrogar,

tanto nos monumentos atuais quanto naqueles expostos em museus. Para isso, o PMMA tem sido proposto como um bom material para ser aplicado como cobertura no entorno das rochas, auxiliando na sua preservação. No entanto, para isso, o polímero precisa manter suas propriedades químicas e físicas (como a transparência à luz visível, permitindo que se exibam essas obras originais sem artefatos de aparência) quando submetidos à radiação ionizante presente no ambiente. Logo, estudar sua degradação com diferentes doses de radiação serve como referência na análise da viabilidade desse processo [15].

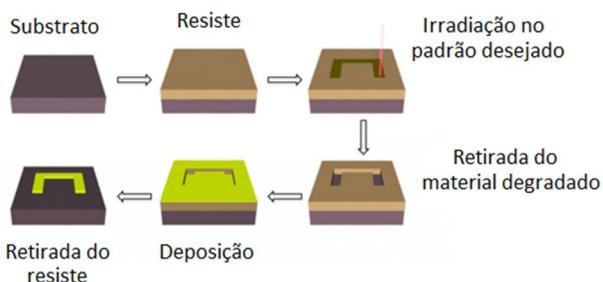


Figura 1.1 – Ilustração do processo de litografia
[retirado de: <http://www.stoner.leeds.ac.uk/Research/TutFab>]

Células fotovoltaicas: ele também pode ser aplicado como material de construção de lentes para concentração da luz e energia solar, usado em células fotovoltaicas, onde, novamente, sua forma de interagir com a radiação UV, em especial, precisa ser levada em conta, pois sua instalação sendo em ambiente externo e desprotegido vai exigir longa durabilidade das suas propriedades originais quando submetido à radiação incidente [16].

Para se ter acesso experimental às alterações causadas na amostra, serão utilizadas técnicas distintas. A primeira é a espectroscopia de absorção na faixa do infra-vermelho (*FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), que incide um feixe de infravermelho (*IV*) na amostra e mede a intensidade transmitida. Devido às faixas de absorção das ligações químicas, a intensidade incidente será maior que a transmitida. Com isso, pode-se acessar a evolução química das ligações no *bulk*, ou seja, o que está acontecendo com a estrutura do material à medida que a é submetido a diferentes doses de radiação

ionizante. A segunda é a espectrometria de massa de íons secundários por tempo de voo (*ToF-SIMS – Secondary Ions Mass Spectrometry – Time of Flight*). Essa técnica se justifica baseado no fato de que os íons incidentes, chamados de *primários*, depositam energia no material e, como resultado, há quebra de algumas ligações químicas e consequente ejeção de material da superfície, tanto na forma neutra quanto na forma ionizada¹ [17]. Esses íons são chamados de *secundários*, e esta técnica permite identificar o material ejetado da amostra por espectrometria de massa. A terceira técnica utilizada busca investigar o comportamento de luminescência do polímero, respondendo questões relativas à existência prévia do fenômeno enquanto o material está virgem, e se acaso existe surgimento do efeito de luminescência conforme ele vai sendo irradiado com diferentes doses de radiação. Para isso, utilizou-se a espectroscopia de fluorescência na região do ultravioleta e visível.

Os filmes de polímeros são feitos na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), as irradiações com íons energéticos de *keV* e *MeV*, bem como algumas medidas de FTIR ocorreram na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), no laboratório *Van de Graaff*, e outras medidas de FTIR foram feitas no *campus* São José do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina (IFSC). As irradiações com UV e as medidas de *ToF-SIMS* ocorreram no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, São Paulo. Por fim, no Laboratório GRIFIM (Grupo de Interações de Fótons e Íons com a Matéria), na UFSC, também foram feitas irradiações com UV, irradiações com elétrons e medidas de luminescência no polímero.

A estrutura deste trabalho é a seguinte: No capítulo 2, são discutidos conceitos básicos de polímeros, encontrados na revisão bibliográfica, úteis para compreensão deste estudo. No capítulo 3, uma revisão geral da interação de íons, elétrons e fótons com a matéria, enquanto os fenômenos que essa interação e deposição de energia desencadeiam serão tratados no capítulo 4. Os procedimentos experimentais e os detalhes dos equipamentos utilizados estão apresentados no capítulo 5, enquanto os resultados adquiridos, analisados e discutidos encontram-se no capítulo 6. As conclusões e as perspectivas vêm nos capítulos 7 e 8, respectivamente.

¹ Esse fenômeno é conhecido como desorção (*desorption*), desbaste (*sputtering*) ou ablação (*ablation*), à depender da quantidade de material ejetado, em ordem crescente.

POLÍMEROS E O PMMA

A palavra “polímero” vem do grego, e significa “muitas partes”. Ela se aplica na caracterização de moléculas muito grandes, também conhecidas como *macromoléculas*, com alto peso² molecular, que são formadas pela repetição de um determinado grupamento químico por um número muito grande de vezes. Esse grupamento de repetição é conhecido como *mero*, ou *monômero*, e pode ser bem diferente de um polímero para outro, sendo esta diferença a responsável por gerar propriedades bem distintas de um material polimérico para outro [18, 19]. Tendo essa ideia em mente, é fácil entender a notação comum para representar uma molécula de polímero, bastando escrever o monômero entre colchetes e colocar o índice “n”, dando a entender que essa unidade se repete formando a cadeia polimérica.

A figura 2.1 é uma boa maneira de visualizar esta ideia: são duas formas distintas de representar o mesmo polímero. A figura (a) representa a fórmula molecular do monômero, um hidrocarboneto, cujo nome dado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*) é *etileno*. As figuras (b) e (c) são as fórmulas estruturais condensada e completa, respectivamente, da cadeia polimérica do *poli(etileno)*. Também poderia aparecer a fórmula química, ou fórmula molecular, do polímero, que, neste caso, seria apenas a notação $[C_2H_4]_n$. Apenas como exemplo, este polímero é largamente usado em escala industrial, aplicado em fabricação de plásticos de cobertura de embalagens de alimentos, recipientes de produtos alimentícios, caixas d’água, etc. Tipicamente, seu peso molecular vai até 50000Da, enquanto o peso molecular da unidade de repetição é 28Da, fornecendo macromoléculas com mais de 3000 carbonos [20].

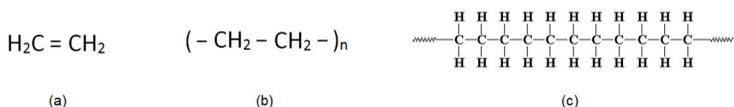


Figura 2.1 – (a) Etileno (b) Fórmula estrutural condensada do poli(etileno) (c) Fórmula estrutural completa do poli(etileno). [retirado de: *pslc.ws*]

² Onde aparece “peso molecular”, entende-se “massa molecular”. Manter-se-á a notação de “peso” para ficar coerente com as referências, pois é a maneira mais comum dos químicos tratarem do termo.

Vale o comentário de que o ligante final das duas pontas da molécula de polímero é diferente da unidade de repetição. No caso da cadeia colocada na figura 2.1, ela termina com dois hidrogênios, um em cada extremidade. Porém, nada impede que uma reação química no processo de fabricação encerrasse as cadeias com outros ligantes, como um anel benzênico. O grande interesse nas moléculas de polímeros decorre do fato de que elas possuem propriedades diferentes das moléculas de monômeros, apesar da composição química ser a mesma [18, 20].

Um ponto de discussão que deve ser levado em conta nas análises envolvendo polímeros pode ser levantado a partir da figura 2.1: Tendo em vista a fórmula molecular ou a estrutural do poli(etileno) apresentadas, qual o valor de “n” necessário para que se considere a molécula como um polímero? A resposta para esta pergunta é relativa às propriedades do material polimerizado: elas se alteram à medida que a cadeia aumenta (e, logicamente, aumenta também o valor de “n”). Mas existe um momento a partir do qual as propriedades se estabilizam, e é a partir dessa transformação das propriedades micromoleculares para as propriedades “finais”, macromoleculares, é que se caracteriza, portanto, as propriedades do *polímero* formado. Exemplos de propriedades que podem ser consideradas são [18, 20]: elasticidade, rigidez, viscosidade, ponto de fusão, solubilidade, capacidade de formação de filmes, etc.

Quando o valor de n é dois, a molécula formada é chamada de *dímero*, e para outros valores de n entre 3 e 9 o composto é denominado *oligômero*. Somente se considera um polímero, com suas propriedades e características únicas diferentes das micromoléculas, para valores de n mais elevados, da ordem de 100 ou 1000, mas não existe um limite bem determinado, e o motivo é que cada tipo de material distinto irá sofrer a transição das propriedades micromoleculares para macromoleculares em estágios diferentes da adição continuada de monômeros à cadeia polimérica [18].

A massa da molécula polimérica (M_p) pode ser determinada de maneira intuitiva, com a expressão a seguir:

$$M_p = n \cdot M_0 + M_1 + M_2 \quad (2.1)$$

Onde M_0 é a massa do monômero, e M_1 e M_2 são as massas dos compostos que se encontram em cada uma das extremidades da molécula de polímero em questão. Lembre-se que o valor de n significa quantas moléculas de monômeros formam a cadeia completa, e ele

também é conhecido como *grau de polimerização* [18]. Vale ressaltar que à medida que a cadeia fica maior, e n aumenta, as massas M_1 e M_2 vão se tornando cada vez menos representativas na massa total do polímero, e isso faz com que se escreva o grau de polimerização apenas como uma razão simples de massas: a do polímero e a do monômero que o forma:

$$n = \frac{M_p}{M_0} \quad (2.2)$$

Da mesma maneira que a massa da molécula é o grau de polimerização vezes a massa de cada monômero, o tamanho da molécula de polímero é dado de maneira semelhante, multiplicando o tamanho de cada monômero pelo valor de n . Os tamanhos de cadeia podem variar desde dezenas de nanômetros até alguns micrômetros, fazendo com que a molécula seja, inclusive, visível a olho nu [18]. Porém, não se deve pensar que o tamanho da molécula se estende de forma perfeitamente linear, pois dependendo das características químicas do monômero e da reação de polimerização que ele está sendo submetido, a conformação da cadeia pode variar bastante, desde uma estrutura linear³, indicada na figura 2.2, até uma conformação completamente aleatória, como aparece na figura 2.3.



Figura 2.2 – Poli(etileno) em conformação linear de cadeia. [Retirado de: plastics-engineering.blogspot.com]

A molécula polimérica também pode aparecer com ramificações, com ligações entre cadeias chamadas de *cross-link*, ou “ligações cruzadas”. As ramificações podem ocorrer de formas diversas, e a figura 2.4 pode guiar a visualização dessas formas: Na figura (a), semelhante a uma grade, as ramificações ligam cadeias paralelas de polímeros,

³ Vale salientar que uma estrutura considerada *linear* não é *perfeitamente* linear. Neste caso das figuras 2.2 e 2.3, as ligações entre carbonos da cadeia principal já apresentam uma conformação angular natural.

enquanto a figura (b) tem uma ramificação semelhante a troncos e galhos de uma árvore, ou seja, elas partem de um ponto inicial se irradiam em todas as direções. Essa configuração é conhecida como *esferulito* [20]. Naturalmente, a figura está mostrando configurações planas das ramificações, mas elas têm que ser entendidas de forma tridimensional. O mais interessante é que um pedaço cúbico de polímero com aresta 1cm, por exemplo, caso todas as cadeias estejam ramificadas e integradas, elas se manterão juntas por forças intramoleculares, e não intermoleculares, como um sólido típico, e isso pode fazer com que todo o corpo cúbico feito de polímero acabe se comportando como uma única molécula macroscópica.



Figura 2.3 – Poli(etileno) em conformação aleatória. [Retirado de: 3dchem.com]

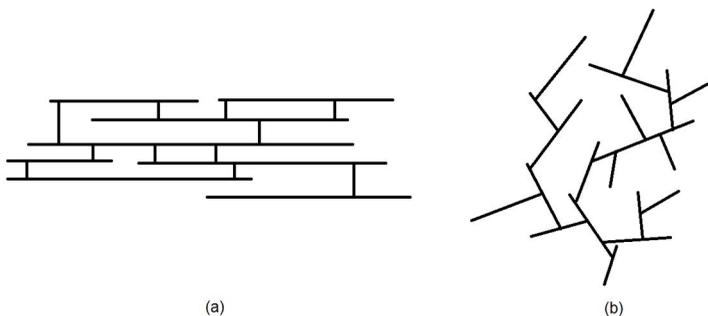


Figura 2.4 – Ramificações diferentes em polímeros.

A conformação geral que aparece entre as cadeias também determina a chamada *cristalinidade* do polímero. Em uma situação 100% cristalina, todas as cadeias seriam paralelas entre si ao longo de toda a extensão do material. Na prática, todo polímero possui um grau de cristalinidade entre 0 e 100%, não sendo exatamente zero e nem exatamente todo cristalino. Para exemplificar, um poli(etileno) de alta densidade possui uma taxa de cristalinidade de $\frac{3}{4}$, ou seja, 75% do peso total do material é composto por conformação cristalina das cadeias. O percentual de cristalinidade maior irá aumentar as resistências mecânica ao estiramento, térmica, ao efeito de solventes, além de aumentar a densidade do material, ao passo que a quantidade de conformação amorfa será responsável por flexibilidade, maciez e elasticidade [20]. A maneira como o polímero interage com demais substâncias e com o meio químico onde ele está imerso também depende de quão cristalino ele é [21]. A figura 2.5 mostra a representação esquemática de duas conformações: a conformação (a) corresponde a um polímero de predominância amorfa, enquanto na figura (b) pode-se perceber regiões bem determinadas de estrutura cristalina entre as cadeias poliméricas [20].

A conformação estrutural do polímero também dá origem ao chamado *volume livre*, que corresponde ao volume não ocupado pelas moléculas do material. Quanto mais compacto o polímero, menos espaço haverá entre as cadeias e menor será o volume livre da amostra [19].

Os polímeros podem ser classificados de acordo com diversos critérios. Não é objetivo deste trabalho entrar em detalhes em todas as classificações, no entanto apresenta-se as seções a seguir para trazer as principais classificações e suas características mais importantes, presentes em [18, 22].

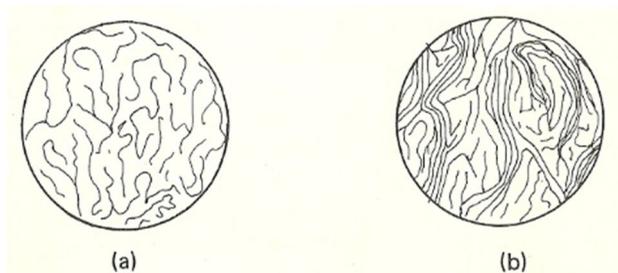


Figura 2. 5 – Polímero (a) amorfo e (b) parcialmente cristalino [20].

2.1 – Composição

De acordo com a composição, os polímeros podem ser classificados como *homopolímeros* ou *copolímeros*. Os primeiros são formados por apenas uma unidade de repetição, um único *mero* repetindo-se por um determinado número de vezes. Exemplo de homopolímero é o poli(etileno), cujas estruturas já foram apresentadas na figura 2.2.

Os polímeros formados por mais de um tipo de *mero* são chamados de *copolímeros*. No caso especial em que são três tipos de unidades de repetição, ele pode ainda ser conhecido por *terpolímero*. A forma como esses *meros* são dispostos na cadeia dá origem a subclassificações dos copolímeros. Veja a figura 2.6, que é bastante ilustrativa para representar esse tipo de classificação. Em (a) e (b) tem-se homopolímeros com diferentes meros. Em (c), a colocação dos meros A e B é alternada, tornando este um *copolímero alternado*. Quando a cadeia é formada por grandes grupos de meros A, seguida por grandes grupos de meros do tipo B, voltando para grupos A e grupos B, alternadamente, o polímero é um *copolímero em blocos*, apresentado na figura (d), e quando não há qualquer lógica de repetição entre o aparecimento de meros A ou B na cadeia, gera-se um copolímero estatístico, representado em (e). Por fim, quando a cadeia principal é formada por apenas um tipo de mero e está ramificada com cadeias de outro tipo de mero, este será chamado de *copolímero enxertado* ou *grafitizado*. Essa situação está aparecendo na figura (f).

2.2 – Polímeros Naturais

Polímeros artificiais ou sintéticos podem ser produzidos a partir de reações químicas diversas, sendo chamados, por exemplo de *polímeros de adição* ou *polímeros de condensação*. No entanto, os polímeros também ocorrem de maneira natural, sem precisarem passar por reações de polimerização em laboratório, o que é o caso dos polisacarídeos, DNA, celulose, etc. A celulose, por exemplo, é o composto mais abundante do reino vegetal [18, 22], cuja estrutura aparece na figura 2.7. A molécula entre colchetes é a unidade de repetição. Todos os polímeros que têm origem biológica são conhecidos como biopolímeros, ou *polímeros naturais*, e a vida como se conhece hoje possui forte dependência desse tipo de molécula, sendo um dos

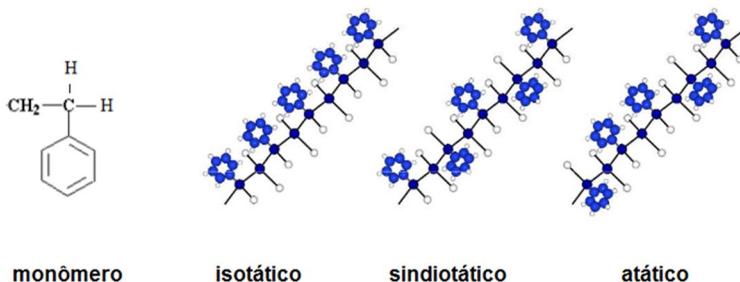


Figura 2.8 – Taticidade de polímeros [24].

2.4 – O Poli(Metacrilato de Metila) – PMMA

Neste trabalho, a análise será focada no poli(metacrilato de metila), ou PMMA, que é a sigla em inglês para *poly(methyl methacrylate)*. É um polímero de largo interesse para diversas aplicações, conforme discutido na introdução, sendo um homopolímero formado por reações de adição. Nas nossas medidas, a conformação adquirida comercialmente foi a estrutura atática.

As propriedades de destaque do polímero estão na tabela 2.1, onde se destaca a estrutura do monômero, sendo composta por um grupamento éster e um grupo metil ligados na cadeia principal, além disso, sua semelhança com o vidro (transparência na região do visível) e maior resistência ao impacto e ao risco é que fazem dele um material estudado com vistas à aplicações industriais e tecnológicas.

Tabela 2.1 – Propriedades do PMMA [20].

<i>PMMA – Poli(metacrilato de metila)</i>	
<i>Monômero:</i>	Metacrilato de metila.
<i>Estrutura do monômero:</i>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{O=C} \quad \text{OCH}_3 \end{array} $
<i>Massa do monômero:</i>	100Da.
<i>Nomes comerciais comuns:</i>	Perspex; Lucite; Plexiglas; Acrílico.
<i>Principais propriedades:</i>	Semelhança ao vidro; Resistência aos agentes atmosféricos; Resistência ao impacto; Resistência ao risco.

DEPOSIÇÃO DE ENERGIA NO ALVO

Este capítulo é dedicado a abordar os aspectos gerais e fundamentais que descrevem a fenomenologia envolvida na deposição de energia no alvo gerada pela incidência de radiação ionizante, tanto na forma de partículas quanto na forma de fótons. Essa descrição servirá de base para análise e discussão dos resultados alcançados.

3.1 – Aspectos da Interação de Íons na Matéria

À medida que a radiação particulada incidente penetra na amostra, vai perdendo energia gradativamente, e a taxa com que a energia é perdida é importante para determinar, por exemplo, a profundidade de penetração da radiação, sabendo até onde ela tem condições de atingir e danificar o material do alvo. Na descrição da interação de íons e elétrons na matéria, essa taxa de deposição de energia pode ser calculada diferencialmente, através da variação infinitesimal de energia (dE) ocorrida quando a radiação atravessa uma fatia de comprimento diferencial (dx). A relação entre ambas, que tem unidade de energia por comprimento, é a definição do *Poder de Freamento*, ou *Stopping Power* (S) [17, 25].

$$S = \frac{dE}{dx} \quad (3.1)$$

A perda de energia dos íons incidentes se dá pela interação com os átomos presentes na amostra: quando a perda é pela interação com os elétrons, o poder de freamento é chamado de *eletrônico* (S_e), enquanto que a perda por interação com os núcleos⁴ é dada pelo poder de freamento *nuclear* (S_n). Sendo assim, o poder de freamento total pode ser decomposto em dois componentes [25, 26]:

$$S = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \quad (3.2)$$

$$S = S_n + S_e \quad (3.3)$$

⁴ A interação entre os íons e o meio é, basicamente, coulombiana, mas a carga do núcleo “percebida” pelo íon é uma carga *efetiva*, onde leva-se em consideração efeitos de blindagem gerados por elétrons mais internos aos átomos.

Apesar do entendimento e apresentação das fórmulas e conceitos de poder de freamento serem simples de entender, a forma de calculá-lo não é tão simples assim, pois a taxa de perda de energia depende de diversas propriedades da interação íon-alvo, como densidade e massa atômica do alvo, e também da energia e massa do íon primário. No entanto, existem programas de cálculos semi-empíricos que fazem muito bem o cálculo de S , como o *Convolution Approximation for Swift Particles (CasP)* e o *The Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM)* [27, 28]. Neste trabalho, devido a maior familiaridade com o programa, utilizou-se o SRIM para gerar os cálculos que serão apresentados a seguir.

Os cálculos foram feitos para os feixes de íons energéticos que se utilizou para bombardear a amostra (H, He, N), dentro de uma faixa de energia de até 4,0MeV. Portanto, os gráficos das figuras 3.1, 3.2 e 3.3 mostram os cálculos de poder de freamento eletrônico (linha tracejada com pontos calculados de preenchimento na cor branca), nuclear (linha tracejada com pontos calculados na cor preta) e o poder de freamento total, dado pela soma dos anteriores (linha contínua em vermelho) para incidência de desses íons em substrato de PMMA.

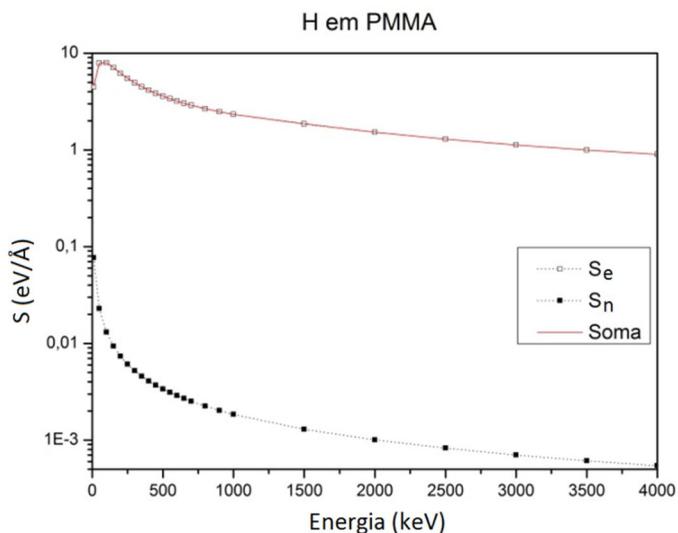


Figura 3.1 – Poder de freamento de H em PMMA.

Para os casos de hidrogênio e hélio, o freamento eletrônico tem uma subida, atinge um valor máximo, conhecido por *pico de Bragg*, e começa a decrescer, ao passo que o nuclear começa de um determinado valor e decresce. Já o comportamento do freamento eletrônico é diferente para N em relação a H e He: parece que, para o regime de energia calculado, só se consegue perceber a subida da curva, e os valores de S_e devem decrescer em algum ponto de energia mais à frente. Também se pode concluir que o poder de freamento total é dominado de forma diferente pelos regimes nuclear ou eletrônico, dependendo da energia do feixe incidente. Baixas energias são dominadas pelo chamado poder de freamento nuclear, enquanto as altas energias possuem a dominância do freamento eletrônico.

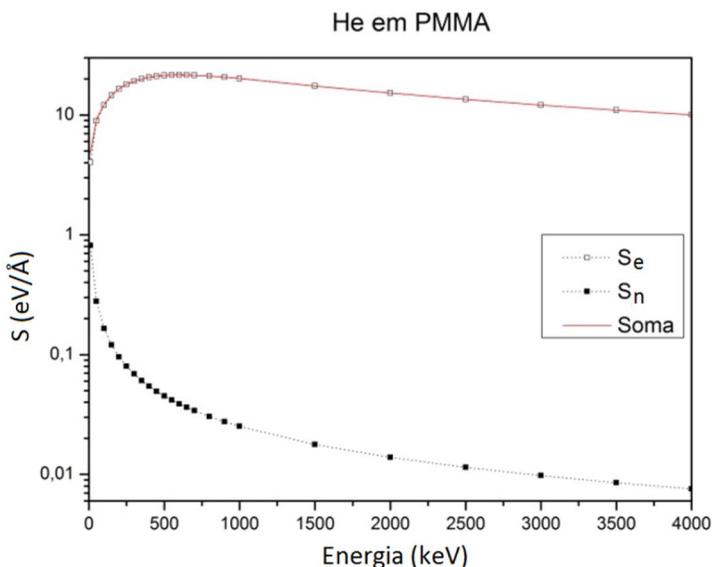


Figura 3.2 – Poder de freamento de He em PMMA.

É importante salientar que, pelos resultados obtidos nos cálculos, não é válida a relação intuitiva de que ao aumentar a energia do feixe incidente, maior será a taxa de deposição de energia na amostra. Toma-se como exemplo o feixe de hidrogênio com energia de 250keV e com energia de 4,0MeV: enquanto o primeiro caso apresentará taxa de deposição de energia inicial de 5,0eV/Å, o segundo caso ficará com uma taxa inicial menor, da ordem de 1,0eV/Å. No entanto, faz sentido afirmar que, fixando-se o tipo de feixe primário usado e sua energia

inicial, quanto maior for a espessura da amostra, maior será a energia total depositada dela (considerando-se que o feixe a atravessa, caso contrário uma espessura maior que a máxima penetração do feixe não alterará em nada a energia total depositada).

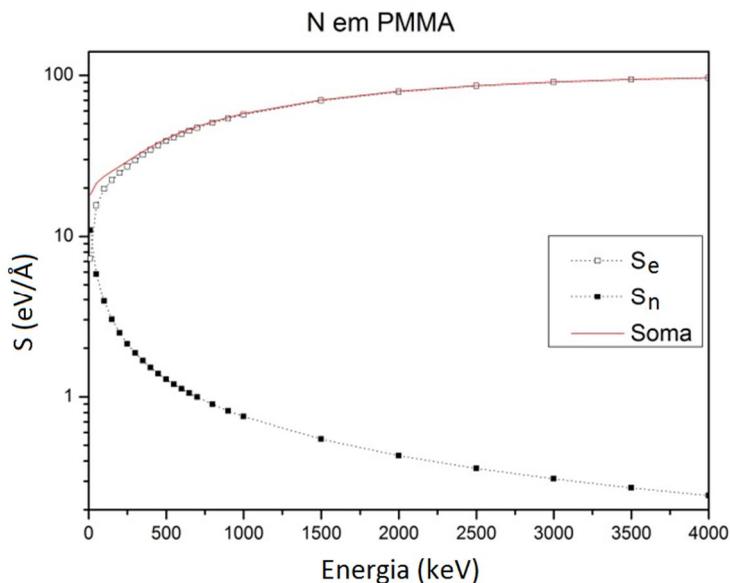


Figura 3.3 – Poder de freamento de N em PMMA.

O fato do poder de freamento mudar de valor conforme a energia do feixe muda faz com que a energia depositada por unidade de comprimento da amostra não seja necessariamente igual ao longo de toda a espessura atravessada por um feixe de íons incidentes: afinal, quando sua energia vai decrescendo, ele pode depositar mais ou menos energia por unidade de comprimento, gerando danos maiores ou menores ao material. Isso está sendo devidamente analisado e estudado para uma aplicação interessante: tratamento de câncer por ionterapia, ao invés de radioterapia com fótons, afinal, ao usar feixes de íons com a energia inicial correta, pode-se fazer com que a taxa de deposição de energia seja maior na região onde o tumor se encontra, auxiliando na preservação e consequente diminuição dos efeitos colaterais nos tecidos que não estão doentes [29].

Usando-se os regimes de energia dos feixes de íons que serão aplicados neste trabalho, percebe-se que apenas os freamentos

eletrônicos serão dominantes. Por esta razão, a figura 3.4 compara os valores dessa grandezas para os feixes à disposição, tornando rápida a visualização da diferença dos efeitos gerados por eles.

O programa SRIM também calcula, através da energia inicial e da perda de energia na matéria, a profundidade média de penetração dos íons em diversos materiais que estão tabelados no seu banco de dados. A figura 3.5 é o resultado do cálculo (pontos do gráfico) para os íons de hidrogênio, hélio e nitrogênio em PMMA. As linhas contínuas entre os pontos serve apenas para guiar a visão. O resultado obtido é concordante com os diagramas de poder de freamento, pois sendo maior a taxa de deposição de energia do íon, menos capacidade de seguir adiante a uma profundidade maior ele terá. Este tipo de informação é útil nos experimentos envolvendo interação da radiação com a matéria, afinal, é com posse desses dados que se tem noção de qual a profundidade atingida e qual o tamanho da camada de material que pode ter sofrido danos, o que é essencial para escolher metodologias experimentais que sejam capazes de detectar esses danos causados de acordo com a profundidade atingida.

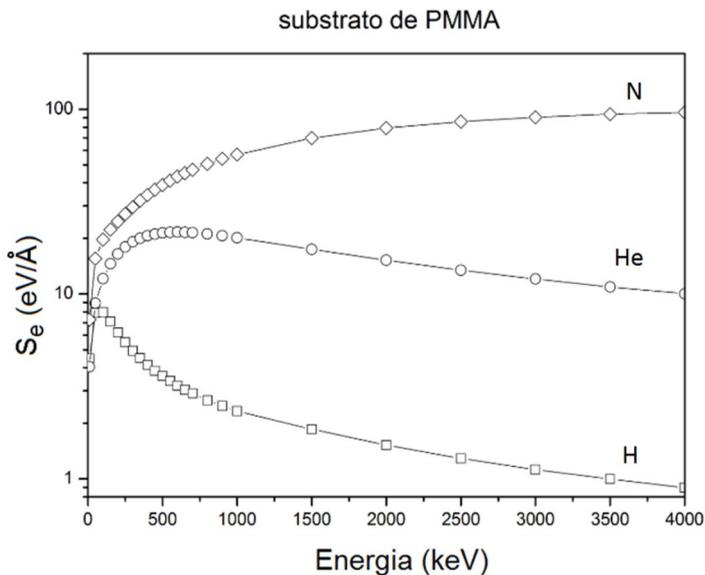


Figura 3.4 – Comparação dos valores de poder de freamento eletrônico para os diferentes feixes incidentes em substrato de PMMA.

Após a incidência do íon primário na amostra, ele passa a perder energia por interação com os átomos da rede. Essa interação pode ser descrita por colisões de dois tipos: as colisões inelásticas (assim chamadas quando domina o freamento eletrônico, em regimes mais elevados de energia) e as colisões elásticas (quando freamento nuclear domina). Nos regimes de energia deste trabalho, a interação com elétrons de valência na amostra é dominante por poder de freamento eletrônico, e, como consequência das sucessivas colisões, ocorre uma série de excitações e ionizações com os átomos do substrato, deixando uma quantidade significativa de elétrons livres, chamados de elétrons secundários [30]. Os elétrons secundários, por sua vez, também irão difundir no interior do material e transferir energia, gerando novas ionizações e excitações, o que dará origem a um processo em cascata de geração de elétrons. O processo se encerra quando não houver mais energia disponível nos elétrons que foram gerados. Uma ilustração da interação dos íons com os núcleos (freamento nuclear) é mostrada na figura 3.6: à esquerda, a interação dos íons primários com um alvo cristalino, e à direita mostra-se a mesma situação com um polímero [30].

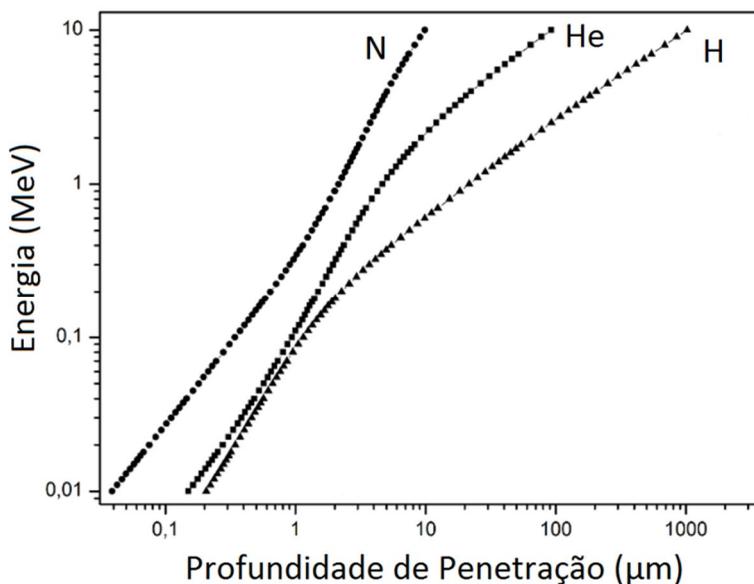


Figura 3.5 – Profundidade de penetração de íons utilizados em PMMA.

É comum se entender o processo como sendo a energia total depositada em duas regiões distintas, chamadas de *trilhas de defeitos*. A região de incidência do íon primário, que gera as primeiras ionizações, pode ser entendida como um cilindro pequeno em torno do caminho do íon. Essa região é conhecida como *infratrilha*⁵. A região maior, por onde os elétrons secundários difundirão, gerarão novos elétrons, e ocorrerá a dissipação da energia cinética inicial é conhecida como *ultratrilha*⁶, também podendo ser aproximada por um cilindro maior, concêntrico ao primeiro. Uma ilustração esquemática das regiões de interação, indicando também o que se considera as distâncias características (raios) das infra e ultra trilhas está mostrada na figura 3.7. Alguns pontos que mostram a figura e que valem um comentário específico são: o caminho do íon primário está sendo aproximado por uma reta, mas ele pode ter pequenos desvios dentro da infratrilha, e desvios maiores ao final da sua trajetória, quando seu momento linear é menor; O tamanho dos raios das trilhas não são perfeitamente constantes, devido às taxas de deposição energética serem diferentes à medida que a profundidade aumenta, mas serão considerados desta maneira por ser uma aproximação suficiente para os fins de cálculo deste trabalho [4].

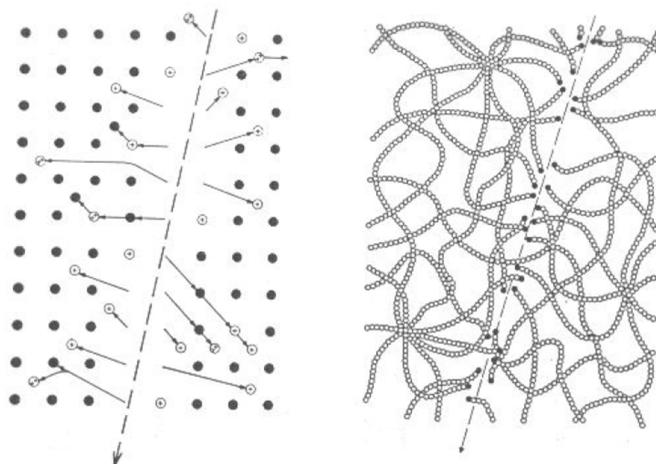


Figura 3.6 – Íons primários incidindo num cristal (esquerda) e num polímero (direita) [30].

⁵ Ou infratraço ou *infra-track*.

⁶ Ou ultratraço ou *ultra-track*.

Os raios das regiões de infratrilha (r_i) e ultratrilha (r_u) são calculados pelas relações a seguir, e dependem da energia do íon primário (E_0), em MeV, e da sua massa (M), em unidades de massa atômica, além da densidade do substrato (μ), em gramas por centímetro cúbico. O resultado dos raios é dados em angstroms [31].

$$r_i \approx 6,7 \cdot \left(\frac{E_0}{M}\right)^{1/2} \tag{3.4}$$

$$r_u \approx 830 \cdot \frac{E_0}{\mu \cdot M} \tag{3.5}$$

Para dar uma noção das ordens de grandeza envolvidas nesses raios, alguns cálculos foram feitos para os íons em PMMA, cuja densidade utilizada foi $1,18\text{g/cm}^3$. Os resultados estão apresentados na tabela 3.1. A partir dos dados e das fórmulas, é possível perceber que a infratrilha é determinada diretamente pela interação do íon primário com o material, e seu tamanho não depende do tipo de substrato, ao passo que a difusão de elétrons, e consequente dissipação da energia, será tão menor quanto maior for a densidade do material analisado. A infratrilha no PMMA fica com raio da ordem de alguns angstroms, enquanto a ultratrilha chega a centenas de nanômetros.

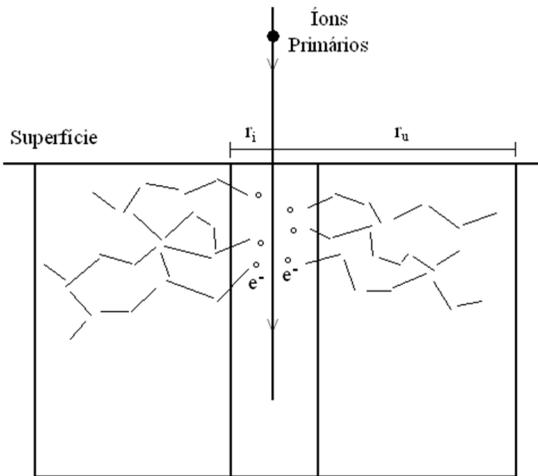


Figura 3.7 – Esquema simplificado de infratrilha e ultratrilha [4].

Tabela 3.1 – Raios de infratrilha e ultratrilha em PMMA.

Íon Primário	Massa (u)	Energia (MeV)	Infratrilha (Å)	Ultratrilha (Å)	Velocidade (cm/ns)
Hidrogênio (H)	1,0	0,6	~ 5,0	~ 420	1,07
Hidrogênio (H)	1,0	1,5	~ 8,0	~ 1055	1,70
Hélio (He)	4,0	1,0	~ 3,0	~ 175	0,69
Nitrogênio (N)	14,0	1,5	~ 2,0	~ 75	0,45

Para entender os danos que a irradiação por íons pode causar à amostra, uma informação importante que se precisa determinar é a *densidade de energia depositada* (ρ). Para calculá-la, usa-se a estimativa de que metade⁷ da energia total depositada na amostra será dissipada na infratrilha, e metade vai para ultratrilha. Como os danos predominantes ocorrem na área maior, ultratrilha, é nela que serão concentrados dos cálculos de ρ . Logo, a equação 3.6 apresenta a variação da energia do íon (ΔE) ao atravessar a amostra de espessura total H_{tot} , formando uma ultratrilha de volume V_u . Logo, a densidade de energia terá unidade de energia por volume.

$$\rho = \frac{\Delta E}{2} \cdot \frac{1}{V_u} \quad (3.6)$$

O volume da ultratrilha pode ser aproximado para fins práticos por um cilindro de área A_u e altura H_{tot} , enquanto a variação da energia do íon é equivalente a multiplicar o poder de freamento médio (\bar{S}) pela espessura atravessada.

$$\rho = \frac{\bar{S} \cdot H_{tot}}{2 \cdot A_u \cdot H_{tot}} \quad (3.7)$$

Cancela-se o valor H_{tot} na expressão e troca-se a área da ultratrilha pela aproximação da fórmula de um círculo com raio igual ao

⁷ Na verdade, em cálculos teóricos pode-se escolher um fator da energia total que foi transferida para a ultratrilha. Por não se conhecer o fato adequado para este processo, optou-se pelo fator ½.

raio da ultratrilha. Com isso, tem-se a relação da densidade de energia depositada pelos íons.

$$\rho = \frac{\bar{S}}{2 \cdot \pi \cdot (r_u)^2} \quad (3.8)$$

Vale o comentário de que, se o íon atravessa completamente a amostra, o diagrama de profundidade de penetração é útil para saber qual a energia com que ele emerge do material, e, portanto, essencial para saber a variação de energia depositada no substrato. Para isso, uma aproximação útil é subtrair a profundidade máxima de penetração pela espessura total da amostra. Esse comprimento calculado é o que “restaria” para ser atravessado. Logo, verificando-se novamente o gráfico, pode-se estimar a energia necessária para percorrer esse comprimento restante, que corresponderá à energia de saída do íon do material. De posse da energia inicial (conhecida) e da energia final (através do gráfico), é possível saber o valor de ΔE . Por outro lado, se o íon não tem energia suficiente para emergir, a variação da energia será igual a E_0 , sua energia inicial total.

Como o valor de S não aumenta sempre que a energia do feixe aumenta (conforme gráficos de poder de freamento já apresentados), então o valor de ρ também não irá necessariamente aumentar com o aumento da energia do feixe primário. Logo, a conclusão importante que se avalia com esses dados é que os danos que o material eventualmente sofrerá não segue uma relação linear com a energia do feixe incidente.

Para fechar a seção de polímeros com incidência de íons, é interessante destacar um estudo encontrado na literatura que pode ser útil para visualização dos danos que a incidência do feixe causa na superfície do polímero [32]. O resultado está mostrado na figura 3.8. Em (a) aparecem cinco pontos de impactos de um feixe de ouro-197 carregado positivamente ($^{197}\text{Au}^{20+}$) com energia de 197MeV em um alvo de poliestireno, um polímero cujo monômero está apresentado na figura 3.9. O polímero em questão possui peso molecular médio de 160000u, o que fornece um grau de polimerização próximo de 1450, ou seja, 1450 monômeros juntos para formar a cadeia). A incidência ocorreu com um ângulo de 79° em relação à direção normal (11° em relação à superfície), uma direção bem rasante à amostra. A imagem foi feita por microscopia de força atômica (*SFM – Scanning Force Microscopy*), e a escala de tons de cinza indica a altura de cada ponto, quanto mais próximo do branco, mais alto (com o máximo de 10nm de altura para o branco).

Quatro pontos de referência estão destacados: 1, 1', 2 e 2', e se pode tirar também duas direções perpendiculares para orientação: direção 1-1' e direção 2-2', representadas pelas retas tracejadas na figura. Em (b) é apresentada a mesma região da figura (a), mas em contraste de fase. As propriedades do dano formado são bem analisados principalmente pelos gráficos (c) e (e) e pelas dimensões que estão destacadas neles: ao longo da trajetória 1-1', o comprimento da cratera gerada é cerca de 100nm, seguida de uma elevação do nível da superfície, que possui um comprimento também da ordem de 100nm e uma altura de 4nm. A profundidade da cratera no dano é próxima de 7nm. Ao analisar o perfil ao longo da trajetória 2-2', percebe-se uma largura do dano causado pelo impacto entre 30nm e 40nm. Já em relação à figura (b), em contraste de fase, existe ainda controvérsia sobre o significado do que ela representa na escala de cores, mesmo assim existe certo convencimento de que está ligada com alterações estruturais no material, como mudanças no coeficiente de elasticidade ou enfraquecimento de ligações [33, 34], e, então, quanto maior for a diferença de cor entre duas regiões, mais intensas serão as diferenças estruturais entre elas. Analisando por este ponto de vista, tanto a figura (b) quanto o gráfico (d), através da direção 3-3', verifica-se que a alteração estrutural nas propriedades do material, comparado a um ponto qualquer da superfície que não sofreu impacto, é maior no interior das crateras dos danos gerados do que na estrutura de elevação logo depois das crateras, mostrando que a elevação em relação à superfície é composta, praticamente, por polímero virgem que foi “empurrado” com a incidência do íon primário.

Nos experimentos envolvidos nesta tese, os regimes de energia dos impactos dos íons primários não são tão grandes quanto o deste exemplo de polímero bombardeado com ouro, no entanto vale a discussão e visualização das propriedades dos danos gerados pelo impacto, pois pode ser enriquecedor na ilustração do tipo de fenômeno que está sendo estudado.

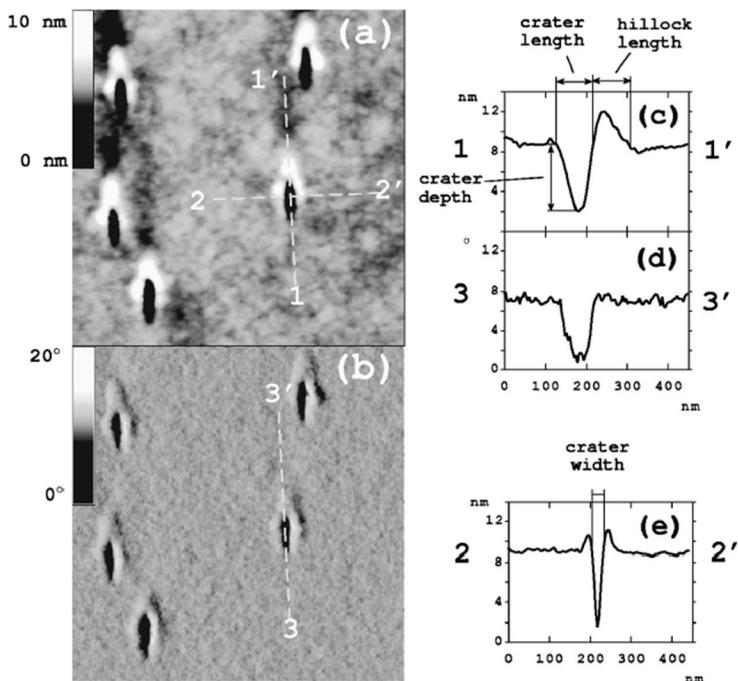


Figura 3.8 – Impactos de $^{197}\text{Au}^{20+}$ com 197MeV em alvo de Poliestireno [32].

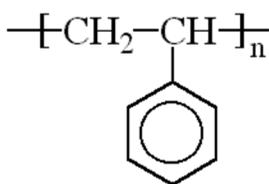


Figura 3.9 – Estrutura do poliestireno. [Retirado de: *pslc.ws*]

3.2 – Aspectos da Interação de Elétrons na Matéria

A descrição da deposição de energia dos elétrons na matéria pode ser feita com a mesma grandeza já utilizada para os íons: o poder de freamento. A diferença é que os componentes da equação geral são outros: *poder de freamento colisional* (S_c) e *poder de freamento radiativo* (S_r), referindo-se, respectivamente, a processos de perda de energia por colisões coulombianas inelásticas no material e por produção de radiação de freamento (emissão de fótons) à medida que os elétrons são desacelerados nas interações. Parte desses fótons produzidos podem ser absorvidos pelo material, enquanto outra parte pode ser emitida para o meio externo. Um exemplo cotidiano de poder de freamento radiativo, onde parte dos fótons são emitidos do material, está no processo de geração de raios-X utilizados em física médica: um feixe de elétrons é acelerado e colide com um alvo metálico, gerando radiação de freamento correspondente aos comprimentos de onda de raios-X. Nesse caso, as emissões são chamadas de *raios-X de Bremsstrahlung* [35].

$$S = \frac{dE}{dx} = S_c + S_r = \left(\frac{dE}{dx}\right)_c + \left(\frac{dE}{dx}\right)_r \quad (3.9)$$

A figura 3.10 apresenta o resultado dos cálculos dessas grandezas para os elétrons incidindo em PMMA, de modo análogo ao que foi feito com íons. O programa utilizado, também semi-empírico, foi o *Stopping Power and Range Tables for Electrons (ESTAR)* [36], onde os pontos calculados são mostrados explicitamente, e as linhas contínuas pretas entre os pontos servem para guiar a visão. A linha contínua em cor vermelho é o poder de freamento total, obtido pela soma dos componentes colisional e radiativo. As conclusões obtidas pelos gráficos para íons podem ser adaptadas para o caso de elétrons, onde se salienta que: as perdas de energia por processos colisionais ou radiativos são simultâneas, mas diferentes energias do feixe levam ao domínio de uma componente ou de outra (sendo as mais altas energias dominadas pelo freamento radiativo), não é válida a relação de que se aumentar a energia do feixe incidente, maior será a taxa de deposição de energia (veja que um feixe de elétrons de 30keV tem poder de freamento total, inicial ao incidir no material, cerca de 10 vezes maior que um feixe de 1,0MeV), e à medida que o feixe penetra e vai perdendo energia, sua taxa de deposição também vai mudando de forma correspondente ao

gráfico apresentado (levando a um dano maior quando a deposição de energia também é maior, nos regimes de mais baixa energia, no final do caminho percorrido pelos elétrons no material).

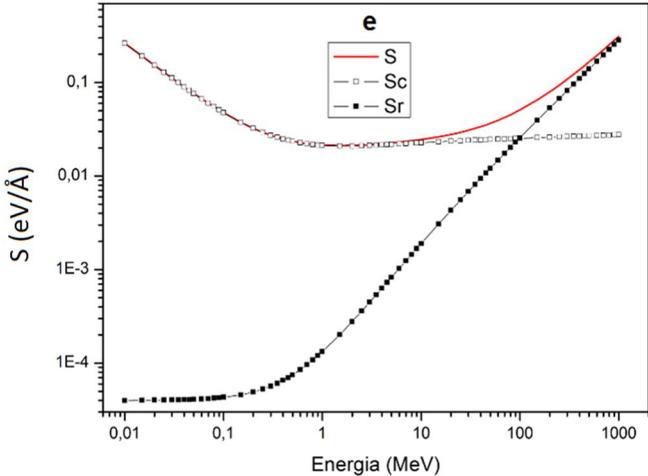


Figura 3.10 – Poder de freamento de elétrons em PMMA.

A comparação dos cálculos dos poderes de freamento totais para os íons usados neste trabalho e os elétrons está na figura 3.11. Enquanto elétrons de 3,0keV possuem poder de freamento total maior que 0,3eV/Å (o ESTAR não calcula para esta energia), um feixe iônico de nitrogênio de 1,0MeV terá taxa de deposição inicial, ao incidir na amostra, próxima de 60eV/Å, correspondendo a um valor três ordens de grandeza superior.

A figura 3.12 mostra os cálculos de profundidade de penetração para os elétrons em PMMA, obtidos com ESTAR. A janela interna ao gráfico é uma ampliação no regime de menor energia, quando se coloca os dados obtidos para elétrons com a comparação com íons, feitos com SRIM e apresentados previamente na seção de interação dos íons com a matéria. O resultado deste gráfico está de acordo com aquele obtido para os poderes de freamento total, afinal os elétrons, com menor taxa de deposição de energia que os íons (fixando-se uma energia inicial de incidência), conseguem atingir uma profundidade maior no PMMA.

No intuito de simular a irradiação com elétrons em PMMA deste trabalho, dois programas de simulações computacionais com *Monte Carlo* foram utilizados: *Monte Carlo Simulation of Electron Trajectory*

in Solids (CASINO) e *Penetration and Energy Loss of Positrons and Electrons (PENELOPE)*, disponíveis para *download* [37, 38]. Foram simulados feixes de elétrons com energia de 3,0keV incidindo sobre superfície de PMMA com diferentes espessuras depositados em substrato de silício, no intuito de comparar as diferenças na deposição de energia em cada amostra diferente. Com o primeiro programa, gerou-se as figuras 3.13, 3.14, 3.15 e 3.16. Elas trazem a escala de tamanho em profundidade e na direção da superfície da amostra, e a linha pontilhada horizontal demarca a profundidade do PMMA. Os resultados aparecem em diferentes tons de cinza, sendo as regiões mais escuras onde se tem a maior deposição de energia. Já com o PENELOPE, as figuras 3.17, 3.18, 3.19 e 3.20 apresentam a densidade de probabilidade de encontrar elétrons que saem da espessura do PMMA e penetram no silício com diferentes energias, representadas no eixo horizontal. Quanto maior a densidade de probabilidade, espera-se que mais elétrons sejam ejetados com aquela determinada energia.

Os resultados obtidos são úteis no momento de analisar a influência da espessura da amostra nos efeitos da deposição de energia. A partir do que se obtém com CASINO, percebe-se a mudança na forma da região de deposição de energia e também quais são as regiões onde o dano causado pelo feixe de elétrons é maior, ou seja, as partes mais escuras das figuras. Enquanto no polímero fino, a maior parte da deposição de energia está dentro do substrato de silício, esse cenário gradativamente se inverte até a amostra mais espessa, com 130nm. Espera-se, portanto, que esses polímeros de maior espessura sejam mais danificados pelo feixe de elétrons quando comparado com os polímeros finos.

Os resultados provenientes das simulações com PENELOPE corroboram o que foi apresentado. As espessuras de 20nm, 50nm, 80nm e 130nm fazem com que o pico de probabilidade para os elétrons saírem do PMMA e incidirem no silício sejam próximos de 2900eV, 2750eV, 2600eV e 2200eV, respectivamente. Logo, espera-se que espessuras maiores sofram danos mais intensos ou significativos, devido à maior quantidade de energia depositada na estrutura da amostra. Os resultados apresentados ao final deste trabalho não corroboram essa expectativa, e esse argumento será retomado na discussão oportuna. Também se percebe que o aumento da espessura acarreta em um espalhamento em energia maior para os elétrons que emergem da amostra, também aumentando a barra de erro associada aos próprios cálculos probabilísticos executados pelo programa.

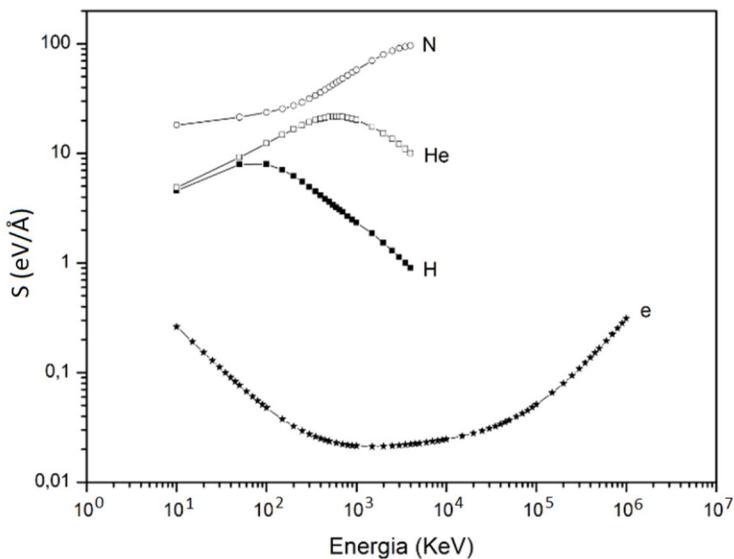


Figura 3.11 – Comparação do poder de freamento total entre íons e elétrons.

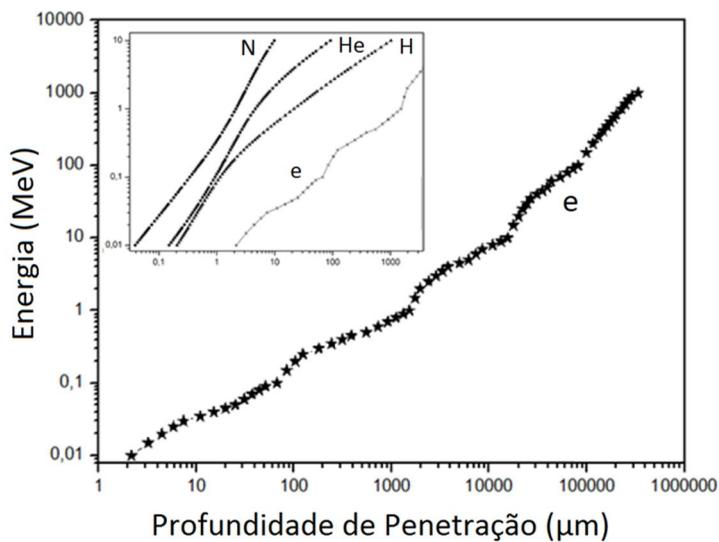


Figura 3.12 – Comparação da profundidade de penetração de elétrons e íons.

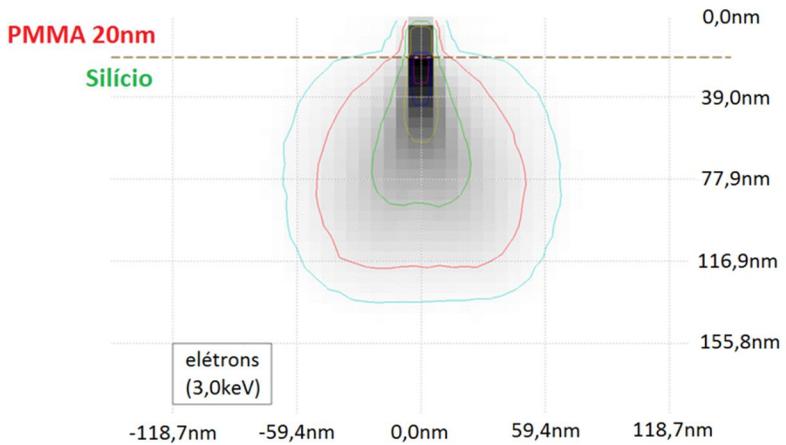


Figura 3.13 – Energia depositada por elétrons de 3,0keV em 20nm de PMMA.

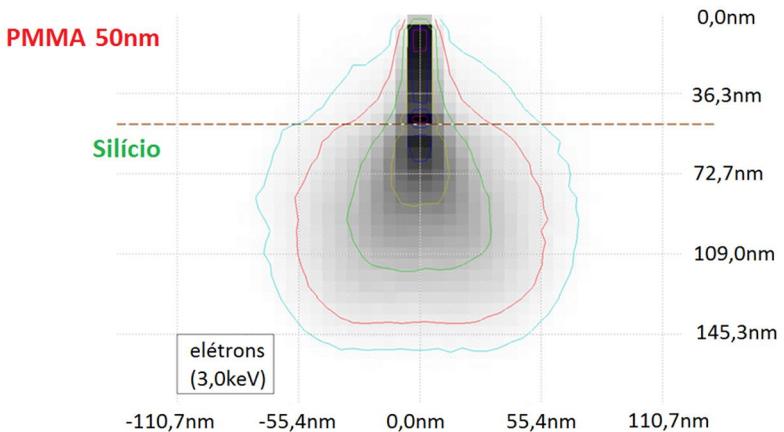


Figura 3.14 – Energia depositada por elétrons de 3,0keV em 50nm de PMMA.

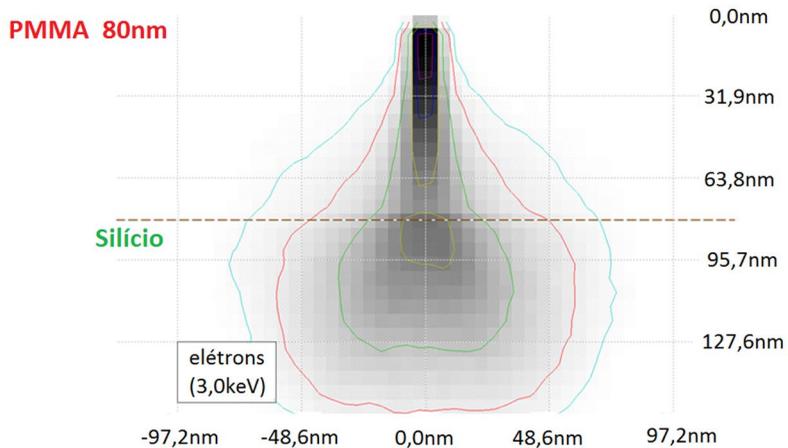


Figura 3.15 – Energia depositada por elétrons de 3,0keV em 80nm de PMMA.

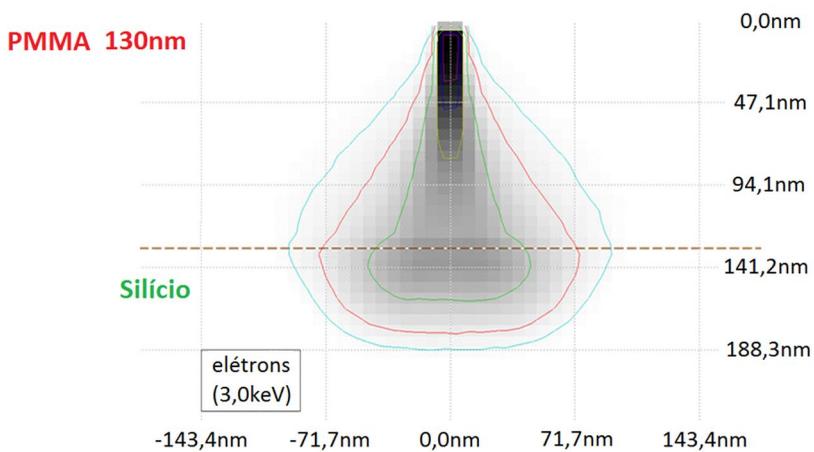


Figura 3.16 – Energia depositada por elétrons de 3,0keV em 130nm de PMMA.

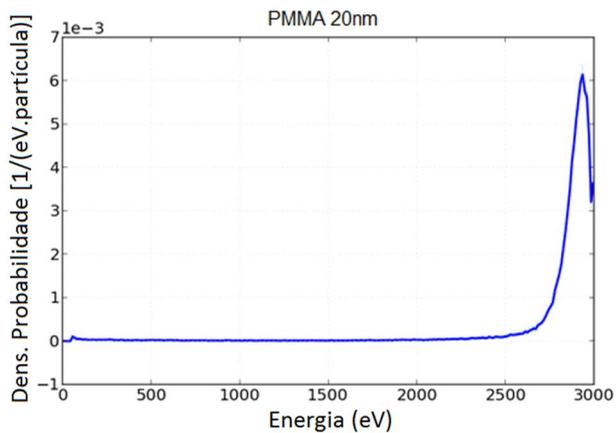


Figura 3.17 – Energia de saída dos elétrons de 3,0keV em 20nm de PMMA.

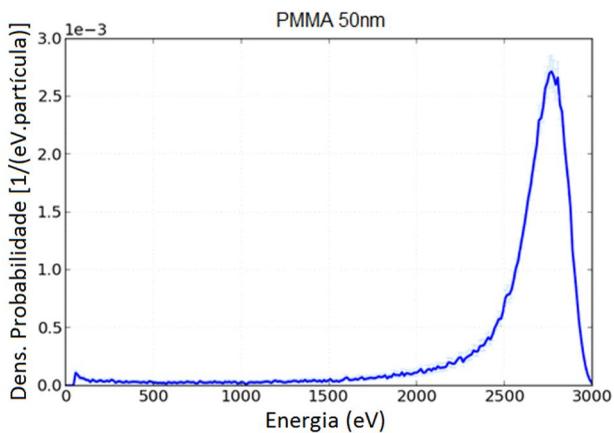


Figura 3.18 – Energia de saída dos elétrons de 3,0keV em 50nm de PMMA.

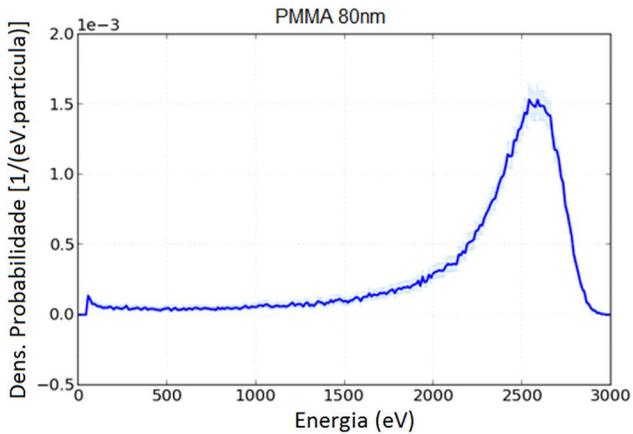


Figura 3.19 – Energia de saída dos elétrons de 3,0keV em 80nm de PMMA.

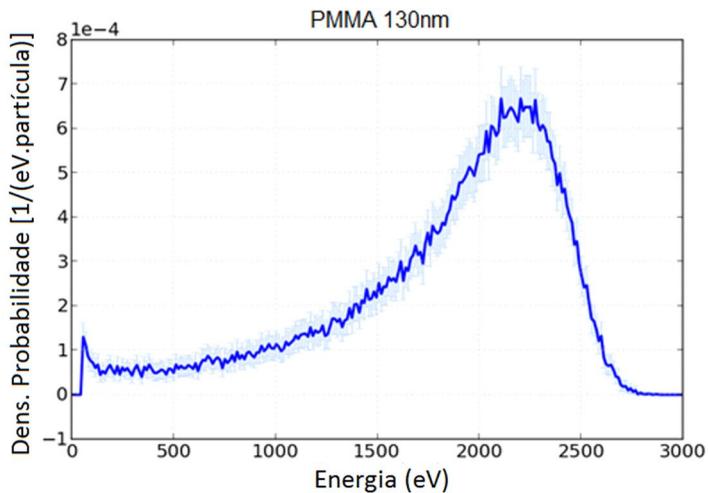


Figura 3.20 – Energia de saída dos elétrons de 3,0keV em 130nm de PMMA.

Faz sentido destacar que se forem comparados os danos em dois polímeros cujas espessuras são maiores que a profundidade de penetração, eles não devem ser significativamente diferentes, uma vez que o feixe incidente não terá condições de interagir com toda a profundidade da amostra. Para esses casos, o polímero mais fino terá um percentual de dano maior do que o polímero espesso, pois o volume que permaneceu inalterado é maior no polímero com espessura maior.

É possível, ainda, verificar concordância entre os gráficos do PENELOPE e os cálculos do ESTAR. Com um cálculo simples, verifica-se que elétrons incidindo com 3,0keV tem maior probabilidade de sair da amostra de PMMA com energia de 2900eV, 2750eV, 2600eV e 2200eV para as espessuras correspondentes a 20nm, 50nm, 80nm e 130nm, respectivamente. Portanto, para as respectivas espessuras, a perda de energia mais provável é de 100eV, 250eV, 400eV e 800eV, o que resulta, ao dividir pela espessura atravessada, na taxa média de deposição de energia. O resultado obtido para cada uma das divisões é 0,5eV/Å, 0,5eV/Å, 0,5eV/Å e 0,6eV/Å, porém esta última possui uma incerteza maior, pois está relacionada a um espalhamento maior em energia. Comparando este resultado com uma extrapolação da curva de poder de freamento para os elétrons, obtida com ESTAR (figura 3.11), até uma energia em torno de 3,0keV, é razoável esperar que o poder de freamento esteja nessa ordem de grandeza.

Por fim, a ideia das trilhas de defeitos apresentadas com íons incidindo na matéria também pode ser utilizada para elétrons, pois com sua interação ele também irá gerar um caminho inicial de excitações e ionizações e, a partir daí, uma cascata de elétrons secundários distribuem energia por uma volume maior da amostra. No entanto, as equações empíricas para os raios de infratrilha e ultratrilha, usadas para íons, não são válidas para elétrons, o que dificulta o cálculo da densidade de energia depositada no volume de amostra.

3.3 – Aspectos da Interação de Fótons na Matéria

Para tratar de luz, o primeiro destaque importante a ser feito é mostrar que ela não se trata apenas da parte visível ou sensível aos olhos dos seres humanos. É um conjunto amplo formado por todas as radiações que apresentam a mesma natureza da luz visível, ou seja, o conjunto das *ondas eletromagnéticas*, que são classificadas por diferentes nomenclaturas e costumam aparecer representadas no *espectro eletromagnético*, mostrado na figura 3.21 [39], trazendo a ordem de grandeza do comprimento de onda e da respectiva frequência

de cada faixa do espectro. As divisões do espectro são arbitradas conforme se percebem mudanças nas formas como os diversos comprimentos de onda interagem com diferentes meios (átomos, moléculas, etc), e os limites entre cada grupo (micro-ondas, infravermelho, visível, etc) não são rígidos, mas são mais corretamente descritos como uma zona de transição aproximada entre eles [40].

O comportamento das radiações eletromagnéticas pode ser entendido como ondulatório (possuindo comprimento de onda e frequência, por exemplo) e também como corpuscular. Na descrição corpuscular, a radiação eletromagnética será composta por *fótons*, ou seja, quantidades finitas e pequenas de energia transportada pela onda. Quanto maior for a frequência da onda eletromagnética, maior será a dominância do caráter corpuscular, quântico, em detrimento do caráter ondulatório. A energia do fóton (E_v) é dada pela relação de Planck [41]:

$$E_v = h \cdot \nu \tag{3.10}$$

Onde ν é a frequência da radiação e h é a constante de Planck, que vale:

$$h = 6,6 \cdot 10^{-34} J \cdot s \tag{3.11}$$

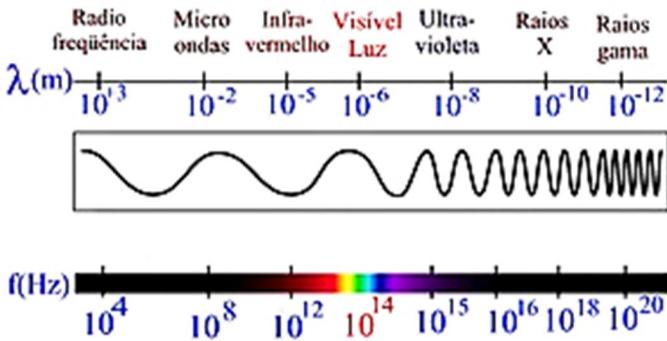


Figura 3.21 – Espectro eletromagnético [39].

Outra maneira de caracterizar as diferentes faixas do espectro é através do número de onda (k) da radiação eletromagnética, que se relaciona inversamente com o comprimento de onda (λ) através da relação 3.12 [42]. No entanto, algumas referências chamam esta relação de *número de onda angular*, e, para determinar o número de onda (k)

acabam usando a relação 3.13 [3]. Reconhece-se que essas duas notações podem gerar confusão, e, por esta razão, adota-se para fins de cálculo a relação mais comum em referências de infravermelho, a 3.13.

$$k = \frac{2 \cdot \pi}{\lambda} \quad (3.12)$$

$$k = \frac{1}{\lambda} \quad (3.13)$$

Neste trabalho, serão frequentemente usadas radiações eletromagnéticas pertencentes ao infravermelho e ao ultravioleta. Assim sendo, vale destacar o fato de que estes conjuntos também podem ser subdivididos em classificações menores, apresentadas nas tabelas 3.2 e 3.3, para infravermelho [43] e ultravioleta [44], respectivamente. Elas fornecem, na primeira linha, a divisão geral do espectro eletromagnético (em comprimento de onda e energia do fóton), e algumas especificações nas linhas seguintes. Enquanto o infravermelho costuma ser também representado em número de onda, o ultravioleta costuma aparecer também através da energia do fóton de cada comprimento de onda. O infravermelho, basicamente, divide-se em três regiões, enquanto o ultravioleta tem mais especificações comuns. Vale comentar que a emissão de fóton característica da transição de um elétron que livra o segundo e vai para o primeiro nível energético num átomo de hidrogênio é responsável por uma faixa estreita e bem determinada do espectro, chamada de transição Lyman-alpha do hidrogênio, e está dentro da região UV [45], também indicada na tabela 3.3. Por fim, a justificativa do nome conhecido como “ultravioleta de vácuo” está no fato de que esta parte do espectro é fortemente absorvida pela atmosfera, fazendo com que experimentos envolvendo esta parte da radiação UV só possa ser realizado em câmaras de vácuo adequadas.

À medida que a radiação eletromagnética penetra um meio material, a sua interação com os átomos e moléculas no caminho faz com que ela perca intensidade (por absorção, espalhamento, reflexão, etc), num processo conhecido por *atenuação*. A diminuição percentual do sinal é conhecida por *transmitância* (T), sendo um valor adimensional entre 0 e 1 dado pela razão entre a intensidade do sinal eletromagnético que sai da amostra (I) e a intensidade do sinal incidente (I_0). Esse valor é específico para cada comprimento de onda do espectro, tendo em vista que cada átomo ou molécula que absorve num

comprimento de onda, não necessariamente terá mesmo efeito sobre outros comprimentos de onda [3].

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.14)$$

Tabela 3.2 – Divisões comuns da radiação IV.

<i>Radiação</i>	<i>Sigla</i>	<i>Comprimento de Onda (μm)</i>	<i>Número de Onda (cm⁻¹)</i>
Infravermelho	IV	350 – 0,7	28,6 – 1,43.10 ⁴
Infravermelho Distante	FIR	350 – 25	28,6 – 400
Infravermelho Médio	MIR	40 – 5	250 – 2,00.10 ³
Infravermelho Próximo	NIR	5 – 0,7	2,00.10 ³ – 1,43.10 ⁴
Infravermelho Vibracional	---	25 – 2,5	400 – 4,00.10 ³

Tabela 3.3 – Divisões comuns da radiação UV.

<i>Radiação</i>	<i>Sigla</i>	<i>Comprimento de Onda (nm)</i>	<i>Energia do Fóton (eV)</i>
Ultravioleta	UV	400 – 100	3,10 – 12,4
Ultravioleta A	UVA	400 – 315	3,10 – 3,94
Ultravioleta B	UVB	315 – 280	3,94 – 4,43
Ultravioleta C	UVC	280 – 100	4,43 – 12,4
Ultravioleta Próximo	NUV	400 – 300	3,10 – 4,13
Ultravioleta Médio	MUV	300 – 200	4,13 – 6,20
Ultravioleta Distante	FUV	200 – 122	6,20 – 10,16
Hidrogênio Lyman-alpha	H Ly-α	122 – 121	10,16 – 10,25
Ultravioleta Extremo	EUV	121 – 10	10,25 – 124
Ultravioleta de Vácuo	VUV	200 – 10	6,20 – 124

Uma outra maneira de escrever o valor de T é na forma de porcentagem, nesse caso ela pode aparecer sob a denominação de *transmitância percentual* ($\%T$), ou, simplesmente *transmitância*.

$$\%T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 \quad (3.15)$$

Por conseguinte, a *absorbância percentual* ($\%B$) pode ser definida como o percentual complementar à transmitância, correspondendo à fração de intensidade que foi absorvida na amostra, ao invés de transmitida.

$$\%B = 100 - \%T \quad (3.16)$$

Vale salientar que esta não é a única forma de definir *absorbância* (B). Ela pode aparecer também sendo definida pelo logaritmo do inverso da transmitância [3], podendo também ser chamada de *densidade óptica* (DO) [46]. Ela será, como esperado, inversamente relacionada à transmitância, porém sua escala não variará entre 0 e 1, mas valerá 0 quando a transmitância valer 1, e tende a infinito quando a transmitância tende a 0, conforme mostra a escala de relação da tabela 3.4.

$$B = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (3.17)$$

Tabela 3.4 – Relação entre valores de transmitância (T) e absorbância (B) correspondentes.

<i>Transmitância</i> (T)	<i>Absorbância</i> (B)	<i>Transmitância</i> (T)	<i>Absorbância</i> (B)
0,00010	4,0	0,25	0,60
0,010	2,0	0,50	0,30
0,020	1,7	0,60	0,22
0,040	1,4	0,70	0,15
0,080	1,1	0,80	0,097
0,15	0,82	0,90	0,046
0,20	0,70	1	0

A partir de dados empíricos, mede-se a absorvência como sendo diretamente proporcional ao número de moléculas ou átomos capazes de absorver o comprimento de onda incidente (relacionado à *concentração molar do componente* – c), e ao *comprimento* percorrido pelo feixe dentro da amostra (x). A constante de proporcionalidade do processo está relacionada com a eficiência ou capacidade de absorver esse comprimento de onda pela referida molécula ou átomo (representada pela *absortividade molar* – ε) [3]. Essa lei experimental é chamada “lei de Beer-Lambert”.

$$B = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \cdot c \cdot x \quad (3.18)$$

Por análise dimensional, x costuma aparecer em *cm* e c em *mol/l*, logo ε tem que ter unidade comum sendo $(\text{mol/l})^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, enquanto B é adimensional [47]. No entanto, uma interpretação interessante para a absortividade molar é que ela corresponde ao valor da absorvência quando a concentração de unidades absorvedores é 1,0mol/l e a espessura atravessada de amostra é 1,0cm, e, por esta razão, os valores de ε podem aparecer sem unidade em algumas referências [3, 48], tendo valores que variam entre 0 e 10^6 . Valores de absortividade maiores que 10^4 fazem o componente ser classificado como um absorvedor de alta intensidade [3].

Vale salientar que a Lei de Beer-Lambert é empírica e tem validade para concentrações relativamente baixas de unidades absorvedoras. Nas concentrações altas, a proporcionalidade direta discutida anteriormente é perdida, e a referida lei não tem validade para descrever matematicamente a atenuação do sinal [47]. Outro fator limitante da utilização desta lei é quando a amostra apresenta uma mistura de moléculas ou átomos absorvedores de luz de mesmo comprimento de onda, pois a proporcionalidade não será mantida, tendo em vista que a absortividade molar não será a mesma para ambos [46].

Pode-se também operar a equação anterior para determinar o comportamento da intensidade da radiação eletromagnética no interior da amostra. Basta, para isso, aplicar uma exponencial de base 10 dos dois lados da equação.

$$10^B = 10^{\log(I_0/I)} \quad (3.19)$$

$$10^B = \frac{I_0}{I} \quad (3.20)$$

$$I = I_0 \cdot 10^{-B} \quad (3.21)$$

Substituindo-se a absorvância pela equação em função da espessura, percebe-se que o comportamento da intensidade é uma queda exponencial à medida que a onda se propaga no interior do material.

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot x} \quad (3.22)$$

Algumas variações são encontradas na forma de descrever e definir as constantes na lei de Beer-Lambert. Um comentário estendido sobre este assunto encontra-se no anexo A deste trabalho.

Uma análise que pode ser feita a partir da equação 3.22 é que materiais sólidos de densidade constante possuem uma concentração, em mols de moléculas por litro, que será constante se for cristalino, ou aproximadamente constante se amorfo. Sendo assim, tanto ε quanto c serão constantes, e a equação pode ser reescrita em termos de apenas uma constante, que será chamada aqui de *constante de absorção* (α):

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot x} \quad (3.23)$$

A partir de dados encontrados na literatura para a *profundidade de penetração* (p_d) ou também chamado de *comprimento de atenuação*, que é uma grandeza definida como a espessura responsável por fazer com que a intensidade da radiação incidente caia a 10% do seu valor inicial, pode-se calcular o valor de α para os referidos comprimentos de onda a partir de 3.23. Aplica-se as seguintes condições: $I = 0,1 \cdot I_0$ quando $x = p_d$. Obtém-se:

$$0,1 \cdot I_0 = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot p_d} \quad (3.24)$$

$$\ln(0,1) = -\alpha \cdot p_d \quad (3.25)$$

$$\alpha = -\frac{\ln(0,1)}{p_d} \quad (3.26)$$

A tabela 3.5 apresenta os valores de profundidade de penetração encontrados na literatura para diferentes comprimentos de onda de radiação eletromagnética incidente. Além disso, os respectivos valores da constante de absorção calculados pela equação 3.26, em nm^{-1} . Fica claro que diferentes comprimentos de onda apresentam interações de forma distinta, enquanto um feixe de 125nm é fortemente absorvido já nas primeiras camadas, outro de 193nm tem penetração maior que 250nm. Além disso, para outros comprimentos de onda que vão do visível até infravermelho próximo, a penetração é ainda maior, onde o polímero é considerado “transparente”, pois os feixes atravessam com intensidade de 90% da inicial uma espessura de 0,1mm de amostra. É essa propriedade de transparência significativa nos comprimentos de onda do visível que confere ao PMMA a sua propriedade e aplicações por semelhança ao vidro.

Tabela 3.5 – Profundidade de penetração de diferentes comprimentos de onda em PMMA.

<i>Comprimento de Onda (λ) – nm</i>	<i>Profundidade de Penetração (p_d) – nm</i>	<i>Constante de Absorção (α) – nm^{-1}</i>	<i>Ref.</i>
46,9	19	$1,21 \cdot 10^{-1}$	[49]
125	~0,15	15,4	[50]
157	117	$1,97 \cdot 10^{-2}$	[49]
193	250	$9,21 \cdot 10^{-3}$	[50]
400 a 2000	“transparente”	(não calculada)	[51]

A figura 3.22 apresenta as quedas de intensidade (razão I/I_0) em função da espessura atravessada de PMMA para feixes incidentes com diferentes comprimentos de onda indicados na tabela 3.5. O gráfico foi construído com base nas constantes de absorção da tabela citada. A linha de referência que define a profundidade de penetração está desenhada de forma tracejada, e o feixe de 125nm não foi mostrado no gráfico por uma questão de escala, pois é absorvido mais intensamente já nas camadas iniciais da amostra.

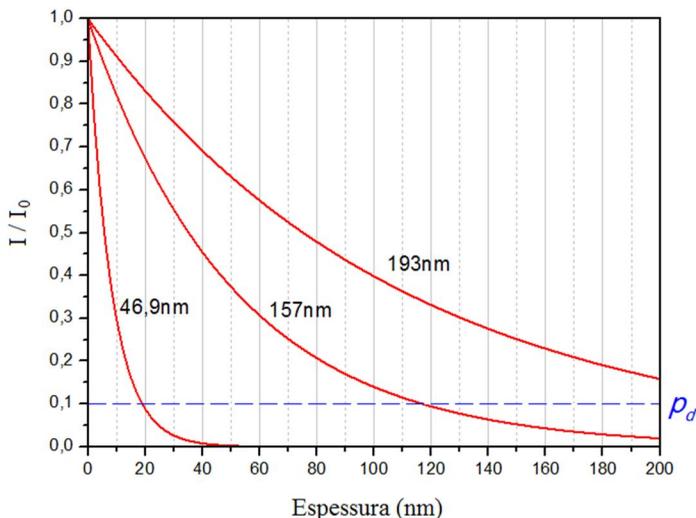


Figura 3.22 – Atenuação de diferentes comprimentos de onda em PMMA.

3.4 – Observações Sobre os Programas de Cálculo Utilizados

Neste trabalho, foram utilizados alguns programas semi-empíricos para estimar o poder de freamento de íons e elétrons incidentes em PMMA: *SRIM*, *ESTAR*, *CASINO* e *PENELOPE*. Os códigos computacionais utilizados para o cálculo de deposição de energia de elétrons (*ESTAR*, *CASINO* e *PENELOPE*) relatam um corte a partir de uma energia mínima considerada para interação dos mesmos com a matéria. Essa limitação é importante, pois nesse regime de baixa energia a seção de choque de interação é maior, havendo diversas ressonâncias, um fenômeno que tem lugar ao final do caminho do feixe incidente dentro do material. Os cálculos, portanto, utilizaram esta energia de *corte*, onde, abaixo dela, o programa não leva em consideração novas interações. Ela foi regulada para 50eV, e a duração das simulações ficou em torno de 1 a 2 minutos, simulando um total de 500 mil eventos incidentes.

Alguns desses programas possuem o PMMA em seu banco de dados de materiais disponíveis para simulação com incidência dos feixes, como o *SRIM*, o *ESTAR* e o *CASINO*. Já o *PENELOPE*, que não possui, permite que sejam inseridos os parâmetros de átomos que constituem o material e sua fração de massa em comparação com a molécula inteira que se deseja simular. Nesse caso, o PMMA é descrito

a partir da inserção da sua fórmula química ($C_5H_8O_2$), massa molecular (100Da), densidade ($1,19g/cm^3$) e frações de massa, obtidas dividindo-se a massa total de cada átomo componente da molécula pela massa molecular: carbono (0,6), hidrogênio (0,08) e oxigênio (0,32).

Por fim, vale comentar que o *SRIM* considera como “íons incidentes” os átomos providos de energia cinética inicial que incidem sobre a amostra escolhida, mas não é possível indicar o estado de carga do mesmo. No entanto, é sabido que o estado de carga do átomo incidente irá mudar à medida que interage no material, até estabilizar numa ionização de equilíbrio. O programa *SRIM* usa esse valor de carga de equilíbrio para calcular as interações. Quando se deseja analisar o processo de interação íon-alvo nas primeiras camadas do material, o estado de carga inicial deveria ser considerado, mas não é o caso das medidas desta tese, pois analisa-se aqui o poder de freamento do íon ao atravessar todo o volume da amostra.

CONSEQUÊNCIAS DA DEPOSIÇÃO DE ENERGIA

A deposição de energia causada pelo evento primário na amostra (impacto de íons, elétrons ou fótons) pode desencadear uma série de fenômenos, como transferência de momento, ejeção de massa da superfície, excitação, quebra de ligações químicas, implantação, aquecimento, desencadeamento de reações químicas, etc [17]. É um fenômeno, portanto, de múltiplo interesse para quaisquer áreas que busquem compreender e descrever a interação da radiação com a matéria, como a química e a física [4]. Neste capítulo, serão tratados dos fenômenos que estão diretamente relacionados às medidas experimentais executadas, a saber: dessorção, degradação química e luminescência.

4.1 – Alterações Químicas e Estruturais

A energia depositada no alvo pelos eventos primários pode ser suficiente para quebrar ligações químicas ou promover ionizações e excitações no material. Quando ocorre quebra de ligações através da incidência de radiação, o fenômeno é denominado *radiólise*, podendo também aparecer o termo *fotoólise* quando se tratar especificamente de fótons [52, 53]. Cada tipo de ligação possui uma energia adequada para quebrá-la, e, como consequência, nem todo comprimento de onda de luz será adequado para quebrar todos os tipos de ligações químicas no substrato. Algumas ligações típicas em polímeros, e suas respectivas energias necessárias para rompê-las estão na tabela 4.1. São apresentadas duas unidades úteis de energia: uma que os químicos estão mais familiarizados, em *kcal/mol*, e outra mais comum para os físicos, em *eV*. Percebe-se que as energias dos fótons necessárias para romper as ligações em PMMA apresentadas na tabela estão na faixa da luz ultravioleta.

A partir do momento que uma ligação química se quebra e forma radicais na amostra, é possível que eles se liguem a outras moléculas ou átomos também presentes no ambiente químico e acabem por formar novos compostos, que não estavam presentes antes da incidência da radiação [55, 56]. Nos polímeros, isso pode acarretar no aparecimento de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas vizinhas que inicialmente estavam desconectadas entre si, processo denominado *reticulação*. Essas ligações são chamadas de *cross-link* e acabam por aumentar a resistência mecânica do material quando elas aparecem [54, 57]. Por outro lado, outros polímeros acabam quebrando as ligações

químicas e não gerando ligações cruzadas, deixando suas cadeias principais menores, mais fragmentadas, o que se conhece por *degradação* da cadeia polimérica e que costuma acarretar em diminuição da resistência mecânica do material.

Tabela 4.1 – Energias de quebra de algumas ligações químicas.

Ligação	Energia		Região do Espectro	Referência
	(kcal/mol)	(eV)		
C – C	80,0	3,5	UVA	[54, 58]
C – O	85,5	3,7	UVA	[58]
C – H	102,0	4,4	UVB	[54]
C = C	146,0	6,4	UVC	[58]
C = O	179,0	7,8	UVC	[58]

Cada polímero diferente irá apresentar uma tendência diferente entre fazer a cisão da cadeia ou a reticulação da sua estrutura. Sendo assim, comumente se faz uma distinção na literatura entre polímeros do *tipo I* e polímeros do *tipo II*. Esses dois tipos correspondem a materiais que fazem, predominantemente, reticulação e degradação das cadeias poliméricas, respectivamente. Alguns polímeros de cada tipo estão na tabela 4.2 [59]. Percebe-se que o polímero de interesse deste trabalho, o PMMA, é do tipo degradante, executando, preferencial e predominantemente, a quebra da cadeia em fragmentos menores.

Para se ter uma ideia de quais polímeros são mais susceptíveis à degradação por luz, pode-se definir uma grandeza chamada *rendimento de quebra de cadeia* (Y_q), que é dada dividindo-se o número de moléculas quebradas no polímero (N_q) pelo número de fótons incidentes no mesmo (N_ϕ):

$$Y_q = \frac{N_q}{N_\phi} \quad (4.1)$$

Naturalmente, quanto maior for o valor de Y_q para um polímero submetido a determinada radiação, mais facilmente ele se quebra e menos resistente ele é para permanecer intacto. Valores típicos desse rendimento de quebra de cadeia estão apresentados na tabela 4.3, que foi obtida para o comprimento de onda específico de 253,7nm, o que corresponde a ultravioleta médio [54]. A tabela mostra o nome dos polímeros analisados, em inglês, e o rendimento correspondente. Nota-

se que o PMMA está representado com um rendimento alto em relação ao demais, com valores de Y_q entre $1,7 \cdot 10^{-2}$ e $3,0 \cdot 10^{-2}$.

Em um estudo realizado com PMMA, foram feitas irradiações com fótons UV e a posterior medida do efeito que isso gerou nas propriedades mecânicas do polímero, causadas pela degradação do mesmo. Foram medidas duas grandezas relacionadas a este fato: a *tensão de estiramento* e a *elongação de ruptura*. A tensão de estiramento, medida em MPa, está relacionada à resistência mecânica do polímero, ou seja, quanto maior for o seu valor, mais resistente o polímero será quando submetido a estiramento. A elongação de ruptura indica a elasticidade do material. Ela é dada em porcentagem, dividindo-se o a variação do comprimento do material no momento em que há fratura pelo comprimento inicial da amostra utilizada. O resultado está sintetizado na tabela 4.4 e foi adaptada de [15]. Quanto à tensão de estiramento, o PMMA teve diminuição de resistência mecânica após ser irradiado, e isto está ligado ao fato de as quebras consecutivas na cadeia polimérica diminuírem o seu peso molecular médio. O mesmo aconteceu com a elasticidade, que diminuiu pela mesma razão, resultado observado por um decréscimo na elongação de ruptura após a amostra ter sido irradiada.

Na literatura, grupos de pesquisas distintos, ao realizarem incidência de diversas radiações ionizantes distintas em alvos de PMMA para promover a degradação, também propõem diferentes esquemas para tentar explicar a forma como ocorre a quebra das ligações químicas no material. É concordante em diversos trabalhos que utilizaram diferentes radiações incidentes que a degradação do PMMA pode ocorrer de várias formas: liberação de um hidrogênio da molécula do monômero, podendo vir da cadeia principal ou de alguma região do grupamento éster [13, 60, 61]. O próprio grupo éster pode ser quebrado pela retirada do CH_3 e também pela saída de carbono e oxigênio, formando moléculas de CO ou CO_2 [60, 61]. Uma molécula de CH_3 liberada do monômero também pode se ligar a outro próton e formar o metano, CH_4 , ao passo que essa captura de próton também pode ocorrer em outra fragmentação possível do grupo éster, formando metanol, CH_3OH [15, 61]. A ligação entre os carbonos também pode ser desfeita, levando à quebra da cadeia principal em fragmentos ou, eventualmente, dois carbonos adjacentes passam a fazer uma dupla ligação na cadeia principal para suprir a saída de um átomo de H [13, 23, 60, 61]. O material quebrado, por sua vez, pode ficar aprisionado no polímero ou ser volatilizado (dessorção, que será discutida na seção seguinte) para o ambiente [60]. As figuras 4.1 e 4.2 foram adaptadas a partir dos

trabalhos de Ennis e Kaiser [60] enquanto a figura 4.3 foi adaptada de Gupta *et al* [61]. Elas sumarizam os processos de degradação possíveis para o PMMA. De forma menos dominante na literatura, é possível encontrar trabalhos que corroboram o fato do PMMA também poder fazer reticulação a partir das ligações cruzadas entre cadeias vizinhas, o que aumentaria sua resistência mecânica [62].

Tabela 4.2 – Comportamento de polímeros submetidos à radiação [59].

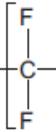
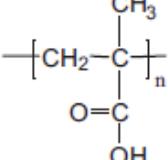
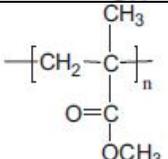
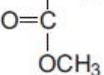
<i>Polímero</i>	<i>Sigla</i>	<i>Monômero</i>	<i>Tipo</i>
Poli(etileno)	PE	$\text{---}[\text{CH}_2\text{-CH}_2]_n\text{---}$	I
Poli(estireno)	PS	$\text{---}[\text{CH}_2\text{-CH}]_n\text{---}$ 	I
Poli(cloreto de vinila)	PVC	$\text{---}[\text{CH}_2\text{-CH}]_n\text{---}$ 	I
Poli(tetrafluoretileno)	PTFE	$\text{---}[\text{C}-\text{C}]_n\text{---}$ 	II
Poli(ácido metacrílico)	PMAA	$\text{---}[\text{CH}_2\text{-C}]_n\text{---}$ 	II
Poli(metacrilato de metila)	PMMA	$\text{---}[\text{CH}_2\text{-C}]_n\text{---}$ 	II
Poli(ácido maleico)	PMA	$\text{---}[\text{CH}_2\text{-CH}]_n\text{---}$ 	I

Tabela 4.3 – Rendimentos de quebra de cadeia para 253,7nm [54].

<i>Polymer</i>		Y_q
Poly(phenyl isopropenyl ketone)		$1,7 \cdot 10^{-1}$
Poly(methyl isopropenyl ketone)		$2,2 \cdot 10^{-1}$
Poly(methyl methacrylate)		$1,7 \cdot 10^{-2}$ a $3,0 \cdot 10^{-2}$
Poly(vinyl acetate)	in vacuum	$6,7 \cdot 10^{-2}$
Poly(ethylene terephthalate)		$1,6 \cdot 10^{-3}$
Poly(vinyl acetate)	in air	$5,0 \cdot 10^{-3}$
Polystyrene	film	$5,5 \cdot 10^{-4}$
Polysulphones	film	$8,4 \cdot 10^{-4}$

Tabela 4.4 – Modificação de propriedades mecânicas do PMMA após irradiação com UV.

<i>Medida</i>	<i>Polímero Virgem</i>	<i>Polímero Irradiado</i>
<i>Tensão de Estiramento (MPa)</i>	69,5	30,1
<i>Elongação de Ruptura (%)</i>	5,5	3,9

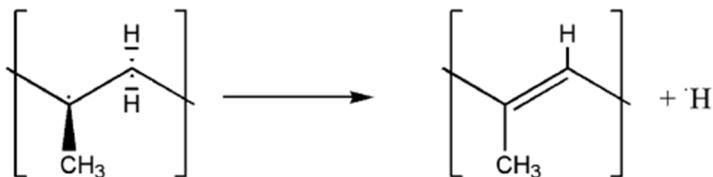


Figura 4.1 – Caminho 1 de degradação do PMMA proposto em [60].

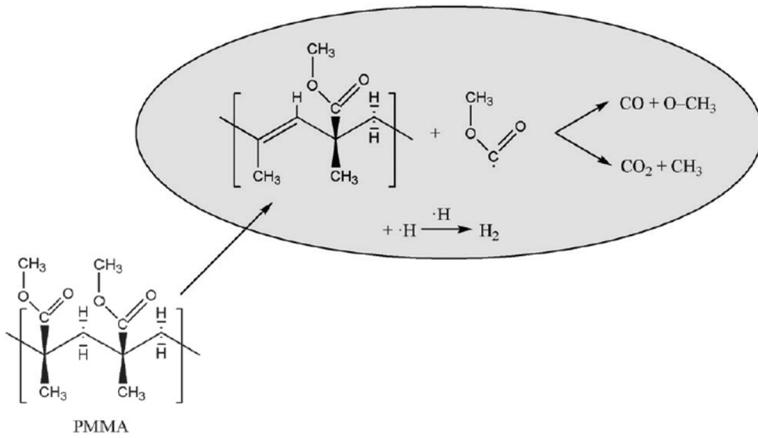


Figura 4.2 – Caminho 2 de degradação do PMMA proposto em [60].

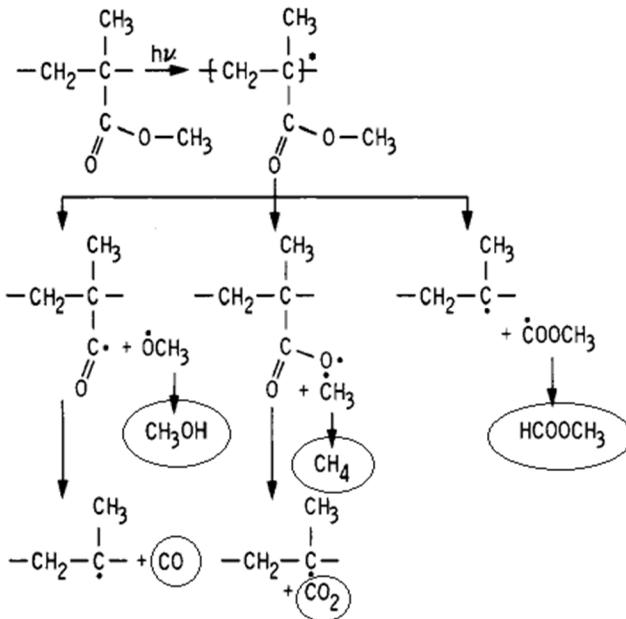


Figura 4.3 – Caminho de degradação do PMMA proposto em [61].

4.2 – Dessorção, Desbaste e Ablação

A deposição de energia no substrato submetido à radiação ionizante pode gerar processos que resultam na emissão de matéria do substrato para fora, fenômeno este conhecido como *dessorção*. Podem ser emitidos moléculas inteiras, átomos isolados, aglomerados de átomos ou moléculas, e tudo isso pode estar em estado de carga neutro ou ionizado. Quando se tratar de matéria ionizada, o fenômeno é denominado *dessorção iônica* [4].

Devido ao fato de íons serem sensíveis a campos elétricos, a *dessorção iônica* é mais fácil de ser detectada experimentalmente. Porém, quando se trata de neutros, geralmente o que se faz é ionizar o material *dessorvido* depois que ele é ejetado da superfície, processo conhecido como *pós-ionização*, e pode ser feito, por exemplo, com a incidência pulsada de um feixe de laser UV rente à superfície da amostra: os aglomerados, moléculas e átomos atingidos por ele acabam perdendo elétrons devido a absorção de fótons e tornam-se ionizados, facilitando assim a detecção em espectrômetros que utilizam campos elétricos [63].

Na literatura, ainda podem aparecer estudos que tratam de *sputtering* (desbaste) ou *ablation* (ablação). Vale o comentário de que esses dois fenômenos possuem a mesma natureza que a *dessorção*, ou seja, ejeção de massa da superfície bombardeada, eles apenas se diferenciam pela quantidade relativa de matéria emitida: a maior delas é chamada de *ablação*, enquanto a que menos ejeta material é a *dessorção*.

O processo de *dessorção* pode ser induzido por interação com diferentes tipos de radiação: elétrons [17], íons [8], fragmentos de fissão nuclear de algum elemento químico instável [4], moléculas ou átomos neutros [64], e até mesmo fótons de UV, onde se referencia o processo por *fotodessorção* [54]. O impacto externo sobre a amostra é considerado o evento primário, e ocorre com uma determinada taxa geralmente conhecida experimentalmente. Aquilo que é emitido pela *dessorção* é o que se conhece como evento secundário, e é a incógnita do problema. O que geralmente se apresenta para efeito de quantificação é uma grandeza chamada de *rendimento de dessorção* (*yield* – Y). O rendimento é calculado como o número de eventos secundários (N_s) dividido pelo número de eventos primários (N_p), sendo assim um valor adimensional.

$$Y = \frac{N_s}{N_p} \quad (4.2)$$

Para ilustrar o que se quer dizer, considere a figura 4.4: Ela mostra diversos valores de Y para bombardeamento de uma superfície de carbono na conformação estrutural de grafite, utilizando-se diversos íons primários indicados na legenda inferior direta [25]. A energia dos íons antes do impacto está representada no eixo horizontal da figura. Enquanto o bombardeio de hidrogênio, H^+ , com energia de 10keV, tem como resultado um rendimento de 10^{-2} (uma emissão secundária para cada 100 impactos primários), ao utilizar-se xenônio, Xe^+ de 50keV o rendimento aumenta para cerca de 2 (duas emissões secundárias para cada evento primário). Outro ponto importante de analisar a figura é que a relação de Y com a energia do impacto não é linear, indicando que o processo não deve ter uma relação diretamente proporcional entre as duas grandezas. De fato, o rendimento de dessorção depende de vários fatores envolvidos no processo: massa e energia do evento primário (colocando íons de diferentes massas sob a mesma energia cinética de impacto, aquele de maior massa terá menor velocidade), taxa de deposição de energia na amostra (ligada ao poder de freamento e ao fato de ele não crescer linearmente com o aumento da energia do íon primário), tipo de alvo utilizado e do tipo de material que se deseja medir nas emissões da superfície, afinal cada espécie ejetada possui um rendimento de dessorção diferente.

Resultados comuns para os produtos da dessorção⁸ são as emissões da chamada *série de aglomerados*, ou seja, conjuntos de átomos agregados de tamanhos variados, mas com variação de massa sucessiva, ou seja, cada agregado de determinada massa difere do seu anterior e do seu sucessor por apenas uma molécula, átomo ou unidade de repetição bem determinados. Esses agregados podem ser iônicos ou neutros. Alguns agregados iônicos encontrados na literatura estão representados na tabela 4.5, informando o tipo de substrato usado no

⁸ Em uma pesquisa na literatura, quando se coloca o termo “dessorção” referindo-se a polímeros, é comum encontrar estudos sobre como um polímero adsorve ou dessorve de uma superfície a partir de efeitos térmicos, ou na presença de solventes químicos, etc [68]. Portanto, outros termos que se relacionam a polímeros ejetados por incidência de diferentes tipos de eventos primários são “sputtering” ou diretamente o nome da técnica experimental, como “ToF-SIMS of polymers” [69]. Outros termos também são: “polymer etch” [70], “ablation” [71] e “shrinking” [14].

experimento, o íon usado para gerar o evento primário, as séries medidas e os respectivos valores máximo de “n” e “m”. Vale o comentário de que a sigla FF²⁵²Cf significa que os fragmentos de fissão nuclear do elemento químico Califórnio-252 é que foram usados para gerar dessorção na amostra. Além disso, os polímeros indicados estão com um átomo de prata no aglomerado, isso se explica pela presença desse elemento químico no substrato onde esses polímeros foram depositados. Naturalmente, essas não são as únicas espécies a sofrerem dessorção da superfície, e isso varia de experimento para experimento. Por exemplo, também pode aparecer a ejeção de hidrogênio sozinho, na forma ionizada (um próton individual), também podem aparecer agregados compostos quando o substrato for formado por misturas de gelos [65] ou misturas de polímeros [66], e assim sucessivamente. Um exemplo do espectro de massa obtido para o poli(estireno), onde os agregados aparecem claramente, está na figura 4.5 [67].

Além dos agregados, é comum a observação de *fragmentos* da molécula do substrato que são ejetados pelo bombardeio dos eventos primários. Para o PMMA, a literatura apresenta diversos espectros de massa que analisam os fragmentos da cadeia. Para ilustrar a interpretação dos fragmentos, as figuras 4.6 [69] e 4.7 [72] trazem as possíveis combinações dos átomos do polímero que formam os picos que as respectivas referências encontram em suas medidas experimentais.

Para explicar como ocorre a dessorção das moléculas, íons, e até mesmo aglomerados de moléculas, a partir da superfície sujeita a bombardeio de feixes energéticos, diversos modelos são propostos na literatura [63, 75], mas todos eles estão de acordo com as dependências do processo discutidas até aqui neste trabalho, o poder de freamento e a formação das trilhas de defeitos nos materiais. As condições e descrições do fenômeno vêm sendo propostas ao longo das últimas décadas, desde os anos 1980.

Para regimes de mais baixa energia, ou seja, íons na faixa de keV interagindo com substratos sólidos, costuma aparecer o chamado modelo da cascata de colisões, ou modelos de impactos (*collision-cascade model / hit theory of desorption*). Eles apareceram propostos por Sigmund, em 1969 [76] e 1981 [77], e por Hedin e colaboradores, em 1985 [78]. Suas considerações são dominadas pelo fato de que, nesses regimes de energia, a interação se dá por freamento nuclear, e as colisões possuem um caráter elástico de interação átomo-átomo. O feixe incidente colide, forma as trilhas de defeitos e espalha elétrons secundários. A movimentação dos elétrons e dos próprios átomos da

rede irá acarretar em uma série de colisões entre eles, e o critério de desorção ocorrerá sempre que as colisões fornecem momento linear suficiente para que uma molécula, ou um aglomerado de moléculas, ou um fragmento molecular, consiga romper as ligações com o substrato.

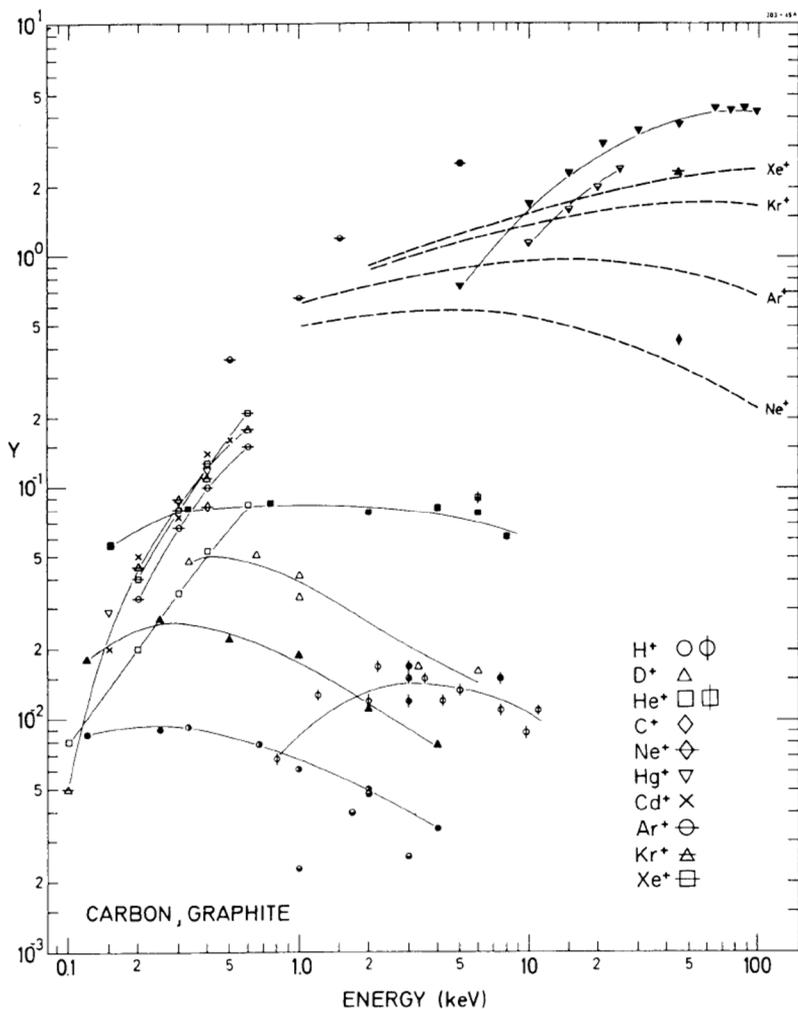


Figura 4.4 – Rendimentos de desorção para diversos impactos em carbono [25].

Tabela 4.5 – Exemplos de séries de aglomerados detectadas experimentalmente.

Substrato		Íon	Séries	m / n	Ref.
Gelo de amônia NH ₃		FF ²⁵² Cf	(NH ₃) _n NH ₄ ⁺ (NH ₃) _n NH ₂ ⁻	-- / 04	[17]
Gelo de água H ₂ O		N 1 a 2 MeV	(H ₂ O) _n H ₃ O ⁺ (H ₂ O) _n OH ⁻	-- / 15	[17]
		Au 15 keV	(H ₂ O) _n H ⁺	-- / 30	[73]
Outros gases condensados	CO	FF ²⁵² Cf	C _n ⁺ / C _n ⁻	-- / 05	[17]
			(CO) _m C _n ⁺	02 / 03	
			C _m O _n ⁻	03 / 03	
	N ₂	FF ²⁵² Cf	(N) _n ⁺	-- / 20	
O ₂	FF ²⁵² Cf	(O) _n ⁻	-- / 30		
Ar	FF ²⁵² Cf	(Ar) _n ⁺	-- / 20		
Fluoreto de Lítio LiF		FF ²⁵² Cf	(LiF) _n Li ⁺ (LiF) _n F ⁻	-- / 40	[74]
Poliestireno C ₈ H ₈		Ar 12 keV	[C ₈ H ₈] _n C ₄ H ₉ Ag ⁺ [C ₈ H ₈] _n HA _g ⁺ [C ₈ H ₈] _n CH ₂ C ₄ H ₉ Ag ⁺ [C ₈ H ₈] _n CH ₂ Ag ⁺ [C ₈ H ₈] _n C ₇ H ₆ Ag ⁺ [C ₈ H ₈] _n Ag ⁺ [C ₈ H ₈] _n C ₇ H ₆ HA _g ⁺	-- / >18	[71]
Dimetil polissiloxano C ₂ H ₆ OSi		Ar 12 keV	H[C ₂ H ₆ OSi] _n CH ₃ Ag ⁺ [C ₂ H ₆ OSi] _n Ag ⁺	-- / 32	[71]

A ideia dessa forma de descrever o fenômeno de interação íon-matéria está representada na figura 4.8. Em (a), o processo sendo apresentado em um sólido atômico, como um metal por exemplo. As colisões dissipam energia e, eventualmente, desorvem alguns átomos sozinhos ou aglomerados. Em (b), (c) e (d) é o modelo aplicado a um sólido molecular. Nos momentos iniciais depois do impacto, por maior que seja a interação molécula-molécula no substrato, as colisões têm caráter atômico, ocasionando um momento de maior interação na rede, mostrado em (b). À medida que a energia vai sendo dissipada, antes do próximo impacto de íon primário, as forças intramoleculares dominam e as colisões agora perdem o teor átomo-átomo e ganham uma interação molécula-molécula, mostrado em (c). Por fim, novamente, em (d), tem-se a condição de desorção sendo cumprida para uma molécula inteira, recebendo um número mínimo de colisões externas para poder ser liberada da superfície.

O esquema geral de conformação das ligações está mostrado na figura 4.9. O resultado da desorção será uma molécula inteira intacta

quando as colisões conseguirem romper as ligações intermoleculares, do tipo B na figura, e mantiverem intactas as intramoleculares, apresentadas como ligações A na figura. Um fragmento molecular também pode ser desorvido por quebras de ligações dos dois tipos, A e B.

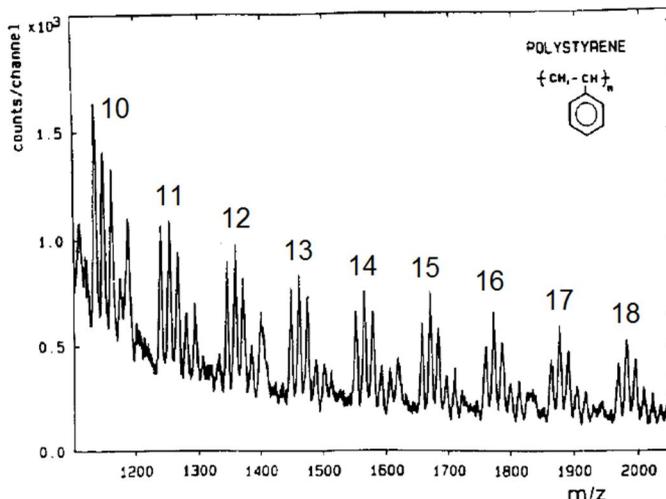


Figura 4.5 – Espectro positivo de massas do poli(estireno) [67].

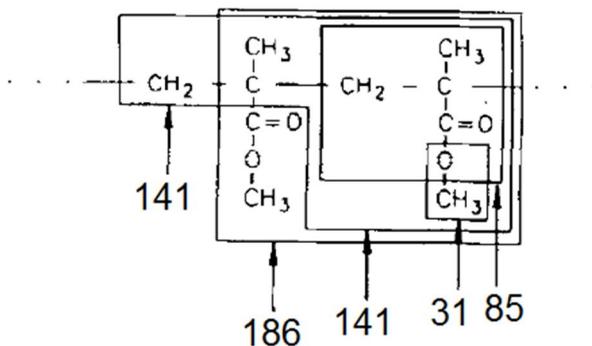


Figura 4.6 – Algumas fragmentações do PMMA [69].

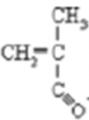
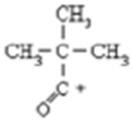
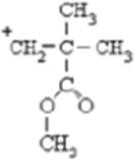
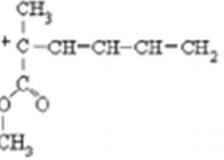
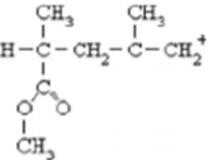
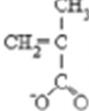
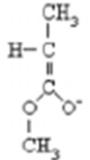
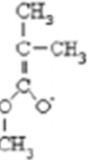
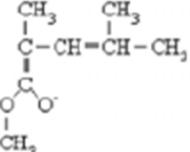
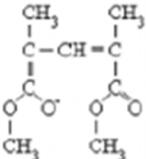
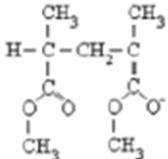
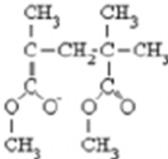
Positive Ions		
m/z 59 - Ester group 	m/z 69 - Main chain 	m/z 85 - Main chain 
m/z 115 - Main chain 	m/z 139 - Unknown 	m/z 142 - Main chain 
Negative Ions		
m/z 31 - Ester group 	m/z 55 - Main chain 	m/z 85 - Main chain 
m/z 87 - End group 	m/z 101 - End group 	m/z 141 - Main chain 
m/z 185 - Main chain 	m/z 187 - End group 	m/z 201 - End group 

Figura 4.7 – Guia de possíveis íons positivos e negativos a partir do PMMA [72].

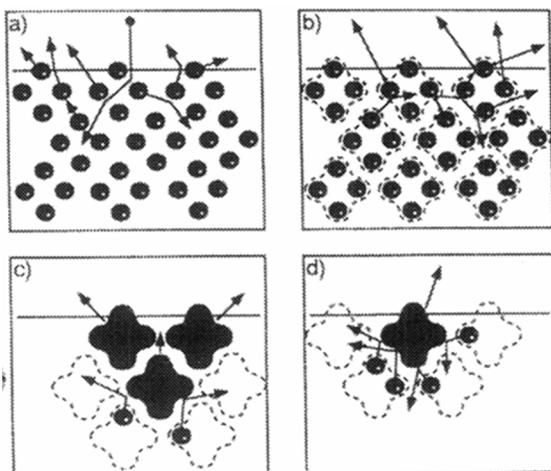


Figura 4.8 – Modelo de impactos para dessorção.

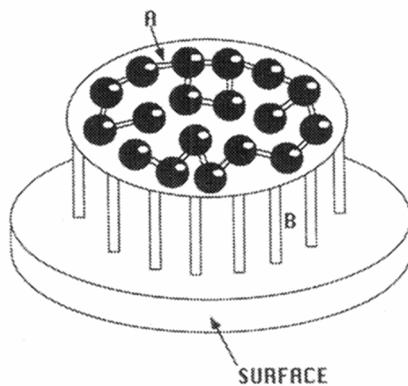


Figura 4.9 – Configuração das ligações no modelo mecânico de impactos.

Na descrição de impactos de íons de alta energia, ou então com um fluxo muito intenso de colisões sobre o alvo, alguns modelos térmicos são sugeridos para explicar o fenômeno da dessorção. Eles consistem na ideia de que a energia transferida à amostra, nesses regimes energéticos maiores, gera um aumento muito grande na agitação molecular, principalmente na região de infratrilha, fazendo com que essa região tenha um aumento local de temperatura, funcionando como uma fonte térmica cujo valor de potência é conhecida e determinada pela taxa de eventos primários. À medida que o tempo passa, a energia se propaga pelo material na forma de um pulso térmico via condutividade térmica da substância que o compõe [75].

Como resultado do aquecimento, dois modelos distintos entram na explicação, e estão representados na figura 4.10. No primeiro, chamado de modelo de ativação térmica (*thermally activated desorption*) [79, 80], as moléculas receberão energia térmica e poderão evaporar da superfície uma a uma, conforme ilustra a figura (a). Logicamente, quanto mais longe da região de impacto ela estiver, menos chances ela tem de desprender do substrato, pois a intensidade do pulso térmico que a atinge diminui com a distância em relação à infratrilha. Já no chamado modelo da explosão térmica (*thermally induced bulk desorption*) [81], apresentado em (b), a potência térmica gerada na fonte de impactos é tão alta que o material pode simplesmente vaporizar, sofrendo uma transição de fase generalizada e fazendo com que o rendimento de dessorção seja elevado.

Existem outros modelos propostos na literatura, apresentados em [4, 63, 75], mas a diferença entre todos os modelos apresentados está basicamente no mecanismo proposto para difundir a energia dos íons primários pelo material e também na questão do critério utilizado para determinar quando a dessorção poderá ocorrer ou não. Sendo assim, não há ainda uma formulação teórica única que descreva um mecanismo geral acerca da dessorção, pois cada um está de acordo com um grupo restrito de experimentos, não sendo possível, portanto, fazer generalizações ou tirar conclusões definitivas [63]. É provável que não exista um modelo unicamente correto para a descrição de todos os experimentos, todos os diferentes possíveis eventos primários, e todos os regimes de energia, ou seja, eles coexistem e contribuem para explicar este fenômeno complexo que é a dessorção. Em contrapartida, a ideia usada anteriormente falando sobre o poder de freamento e as regiões de infratrilha e ultratrilha são descrições gerais do fenômeno, e podem ser aplicadas independentemente do mecanismo de dessorção que realmente esteja acontecendo a nível molecular [4].

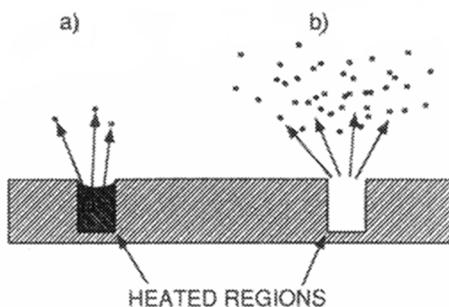


Figura 4.10 – Modelos térmicos de dessorção.

Para se ter uma ideia geral das dimensões temporais que envolvem o processo da dessorção, um cálculo teórico feito por Bringa e Johnson [82] está sumarizado na tabela 4.6, feitos com dinâmica molecular, usando a suposição de que a energia incidente fosse distribuída espacialmente pelo material através de pulsos térmicos, e o regime de energia escolhido foi para íons cujo poder de freamento na amostra é da ordem de $1,0\text{GeV/cm}$ até $10,0\text{GeV/cm}$. Isso não corresponde aos regimes experimentais desta tese, mas, mesmo assim, a visualização do resultado pode contribuir para um entendimento adequado do processo [4].

A energia inicial com que os átomos e moléculas são dessorvidos da superfície não é alta, e está na faixa de alguns eV até algumas dezenas de eV [83]. E quanto ao rendimento de dessorção medido experimentalmente, os valores de Y para aglomerados e moléculas que são carregados negativamente é, geralmente, menor que os valores de Y para aglomerados e íons positivamente carregados. O motivo se justifica agora, depois das explicações dos mecanismos envolvidos e dos conceitos de infra e ultratrilhas: devido ao fato de que a colisão inicial do feixe primário gera uma quantidade de ionizações muito grandes, liberando elétrons secundários que levarão a novas colisões, a probabilidade de uma molécula, átomo ou aglomerado, presente no sistema de perder um elétron durante a sequência de eventos e ser ejetado positivamente carregada é maior do que ganhar um elétron extra e sair com carga negativa.

Tabela 4.6 – Tempos característicos no fenômeno da dessorção [4].

<i>Tempo (s)</i>	<i>Eventos</i>
10^{-17} a 10^{-13}	<ul style="list-style-type: none"> - À medida que o íon primário penetra no material, ele gera a primeira série de ionizações e excitações no material, fazendo com que elétrons secundários sejam espalhados em todas as direções; - Os elétrons secundários voltam a causar uma série de ionizações pelo material, abrangendo uma região de raio aproximadamente 100 .
10^{-13} a 10^{-11}	<ul style="list-style-type: none"> - Quando as excitações e ionizações deixam de acontecer, os átomos envolvidos estão com uma energia da ordem de alguns eV. Graças a essa energia, alguns átomos e moléculas presentes na superfície podem romper suas ligações com o substrato e serem soltos, dando a primeira contribuição para o rendimento de dessorção; - Nesse intervalo de tempo, a distribuição de energia pode ser encarada como pulsos térmicos, ondas de choque, ou pulsos de pressão.
10^{-11} a 10^{-9}	<ul style="list-style-type: none"> - A vibração molecular aumentou com a deposição de energia. Nesse período, as colisões dominam os processos moleculares; - Quando uma molécula, ou um aglomerado, recebe um certo número suficiente de colisões lhe transferindo energia suficiente para romper a ligação com o substrato, novas ejeções podem ocorrer, aparecendo uma segunda contribuição para o rendimento total de dessorção.
10^{-9} a 10^{-5}	<ul style="list-style-type: none"> - Com o aumento de temperatura local estabelecido no substrato, a energia extra que as moléculas adquiriram pode ser suficiente para elas se soltarem da superfície, e novamente podem ocorrer novas contribuições à dessorção; - Esse período final de termalização do material pode ser entendido como a contribuição do modelo da “ativação térmica” discutida anteriormente.

4.3 – Luminescência

A energia fornecida a uma molécula através da absorção de fóton pode ser usada para gerar diversos efeitos, dentre eles citam-se: quebra de ligações ou cadeia polimérica, mudança conformacional, transferência eletrônica entre níveis de energia, transferência de prótons entre níveis de energia nucleares, iniciação de reação fotoquímica, mudanças em estados rotacionais ou vibracionais, e também efeitos ópticos de fluorescência ou fosforescência, etc [54, 84]. Nesta seção, analisar-se-á uma das consequências da absorção de um fóton: o processo de *luminescência* de um material. A luminescência pode ser de dois tipos: fluorescência ou fosforescência.

A explicação desse processo óptico encontra-se ilustrada a partir da figura 4.11, rica em detalhes, e nem todos interessam e serão tratados neste trabalho, mas alguns precisam ser comentados. Os estados indicados por “S” e “T” são níveis de energia eletrônicos de uma dada molécula, dos tipos singleto e tripleto, respectivamente. Eles diferem entre si pelo número quântico de *spin*, relacionado ao pareamento de *spin* dos elétrons [41, 45]. O subíndice “0” indica o nível energético mais baixo, o estado fundamental. As linhas horizontais usadas na subdivisão dos estados S e T são representações dos níveis de energia vibracionais, e entre duas dessas linhas sucessivas ainda existem os níveis rotacionais, que não estão desenhados na figura. A absorção direta do fóton incidente leva o sistema para um estado eletrônico singleto excitado (setas desenhadas com linhas retas verdes). A partir daí, existem diversos canais (possibilidades) de liberação de energia para a molécula, até que a mesma retorne ao estado de menor energia inicial: fluorescência e fosforescência são apenas 2 canais possíveis dentre vários [85]. As mudanças de níveis de energia representadas por setas com linhas onduladas são transições não-radiativas, que não envolvem emissão de luz, e, neste caso, a energia é dissipada ao ambiente vizinho na forma de calor ou por colisão entre moléculas vizinhas. A fluorescência será caracterizada, portanto, pela emissão de um fóton de um estado singleto excitado para outro de menor energia (setas desenhadas com linhas retas vermelhas), enquanto a fosforescência é proveniente de fóton emitido a partir da transição de um estado tripleto excitado para um estado singleto de menor energia. (reta vermelha entre T₁ e S₀ é o exemplo). Em ambos os casos, a luminescência sempre envolverá emissão de fóton de menor energia e maior comprimento de onda que o fóton incidente. Devido à regras de

seleção para transições eletrônicas da mecânica quântica, que não serão tratadas aqui, a fluorescência é uma emissão que leva menos tempo para ocorrer quando se compara com o tempo necessário para emissão de fosforescência: enquanto a primeira ocorre num intervalo de tempo entre 10^{-9} s e 10^{-7} s após a excitação inicial, a segunda leva, tipicamente, entre 10^{-3} s e 10^2 s. A espectroscopia de fluorescência e fosforescência pode ser muito útil na caracterização dos materiais, sendo muito usada em biomoléculas, como o DNA [54]. Vale destacar que outros canais possíveis de relaxamento estão indicados na figura, como o *quenching* e o relaxamento não-radiativo, mas não serão tratados neste trabalho [85].

Cada molécula ou grupamento químico com sinal de luminescência pode ser chamado de *lumóforo*, e cada um deles apresenta luminescência para diferentes comprimentos de onda que incidem sobre eles (comprimentos de onda de *excitação*), emitindo também em comprimentos de onda característicos do lumóforo (comprimentos de onda de *emissão*). Logo, a espectroscopia de fluorescência⁹ pode ser usada para caracterizar e analisar a degradação de um material, pois a intensidade do sinal de emissão (luminescência) em um determinado comprimento de onda será proporcional à concentração do lumóforo que o emitiu presente na amostra. À medida que ela se degrada, essas concentrações de diferentes moléculas ou grupos químicos irá mudar, e o sinal de luminescência sofrerá alteração [16].

Vale salientar que o sinal de fluorescência de uma molécula pode ser afetado pelo ambiente químico e mudanças nos níveis de energia da mesma. Alguns fatores com condições causar essas alterações são: pressão a que está submetida, temperatura, polaridade, potencial elétrico, viscosidade, pH do meio, etc [84].

A figura 4.12 mostra os picos de absorção e emissão correspondentes a dois compostos que apresentam luminescência: BOZ 7, um derivado de benzoxazinona (acima), e a rodamina 6G (abaixo). A partir desses picos, pode-se perceber uma propriedade peculiar do fenômeno, conhecida por *Desvio de Stokes*. Ele é caracterizado por uma diferença de comprimento de onda entre o fóton absorvido e o fóton emitido, e a diferença é característica de cada material, conforme se

⁹ Costuma-se chamar “espectrofotometria de fluorescência”, mas este tipo de espectrofotômetro também tem condições de captar sinal de fosforescência da amostra. Alguns modelos distinguem entre ambos os sinais fazendo a medida em função do tempo transcorrido para a amostra emitir, enquanto outros modelos pegam os sinais de fluorescência e fosforescência juntos.

observa o desvio de 102nm para BOZ 7, e 30nm para a rodamina. O pico da emissão de luminescência está sempre na região de menor energia que o pico de absorção, devido ao fato do fóton emitido ser proveniente de transição cujos níveis de energia inicial e final compreendem uma variação energética menor que os níveis responsáveis por absorver o fóton incidente. Já a intensidade dos picos nem sempre é a mesma, pois ela se relaciona com o número de fótons envolvidos no processo [84]. Serão picos de mesma intensidade se o número de fótons de excitação for igual ao número emitido por luminescência. Porém, caso a molécula use canais de relaxamento energético não radiativos, ela emitirá menos fótons que absorveu. As estruturas da benzoxazinona e da rodamina estão apresentadas nas figuras 4.13 e 4.14, respectivamente.

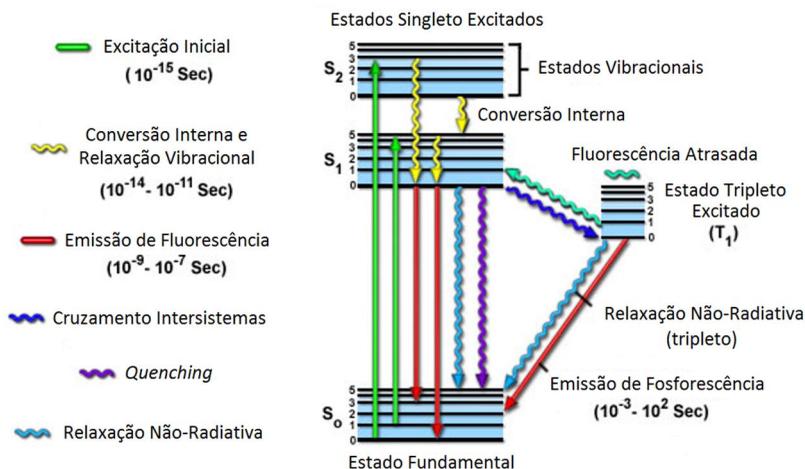


Figura 4.11 – Esquema de fluorescência e fosforescência: diagrama de Jablonski [85].

O processo de luminescência pode ser iniciado por diversos meios de excitação, desde da própria absorção de fótons, discutida até aqui, até outras fontes de energia, como calor, atrito, reações químicas e campos elétricos. Uma sumarização da forma como a luminescência é denominada em cada caso encontra-se na tabela 4.7 [84].

Diversos estudos na literatura que envolvem o polímero de interesse deste trabalho, o PMMA, não relatam comportamento de luminescência no mesmo. No entanto, estudos com fluorescência são

feitos, como, por exemplo, utilizando dopantes de interesse diverso no PMMA e análise do sinal de fluorescência para diferentes concentrações desses dopantes [86, 87], ou então vestígios de solventes orgânicos com sinal de fluorescência podem permanecer na estrutura do polímero após a confecção do filme [88]. Outra fonte possível é a presença de impurezas na fabricação do polímero na sua forma adquirida comercialmente para a posterior confecção dos filmes [16].

Sabendo-se disso, uma das motivações das medidas experimentais desta tese é investigar se um possível sinal de fluorescência ou fosforescência pode vir a surgir no PMMA depois de ter recebido diferentes doses de radiação ionizante, na expectativa de formar ligações químicas e grupamentos que possam ter emissão de luminescência.

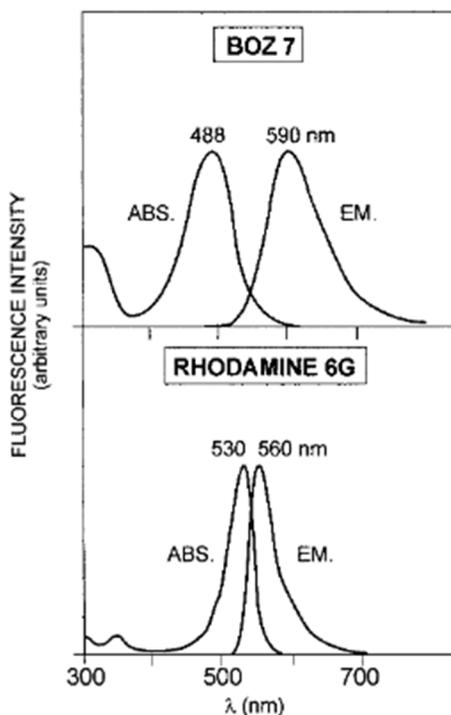


Figura 4.12 – Demonstração do Desvio de Stokes, adaptada de [84].

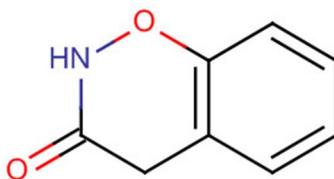


Figura 4.13 – Estrutura da benzoxazinona [Retirado de: *lookchem.com*].

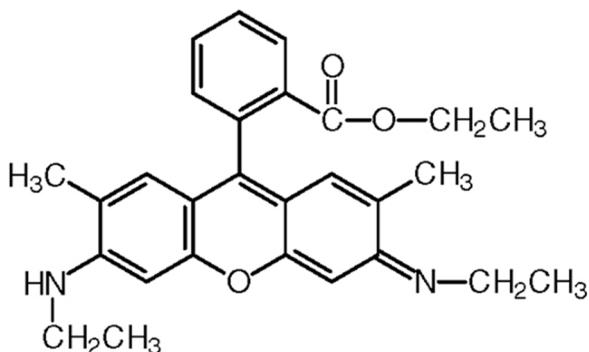


Figura 4.14 – Estrutura da rodamina 6G [Retirado de: *sethcurry.ga*].

Tabela 4.7 – Diferentes fontes de excitação para luminescência [84].

<i>Processo</i>	<i>Meio de Excitação</i>
Fotoluminescência	Luz (fótons)
Radioluminescência	Radiação ionizante
Catodoluminescência	Raios catódicos (elétrons)
Eletroluminescência	Campos elétricos
Termoluminescência	Calor
Quimioluminescência	Reação química
Bioluminescência	Processo biológico
Triboluminescência	Atrito ou fricção
Sonoluminescência	Ultrassom

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este trabalho consiste em investigar o comportamento de degradação do PMMA após diferentes doses de radiações ionizantes distintas. Algumas técnicas de análise foram escolhidas com este propósito, e a utilidade de cada uma será apresentada nas seções específicas. De modo geral, para cada uma delas, o que se faz é uma *comparação* de dois resultados obtidos: a medida-padrão, ou também chamada de medida do “polímero virgem”, obtida para o filme ainda não submetido à radiação, e a medida após expor a diferentes doses. A partir das mudanças nos resultados, procede-se com a interpretação e discussão dos possíveis efeitos no polímero. Esse esquema básico está representado na figura 5.1.



Figura 5.1 – Esquema experimental do trabalho.

Com o intuito de situar este trabalho a partir do que foi feito na literatura, apresenta-se a tabela 5.1. Nela, é possível observar a espessura do PMMA utilizado, qual variável foi envolvida no estudo, e quais técnicas de análises foram empregadas. A última linha da tabela corresponde ao presente trabalho, onde se percebe que existe uma diferença em relação aos demais: optou-se por usar uma gama maior de radiações ionizantes (fótons, íons e elétrons) e também foi feita variação da espessura do PMMA para algumas medidas envolvendo a mesma radiação, o que não aparece nos demais trabalhos.

Tabela 5.1 – Comparativo de trabalhos experimentais com PMMA e radiação ionizante.

<i>Espessura</i>	<i>Exposição</i>	<i>Variável</i>	<i>Técnica</i>	<i>Ref.</i>
50µm	Elétrons (5,0keV)	Temperatura	QMS-RGA / UV-Vis / FTIR	[60]
(50-100)µm	UV (253,7nm e 266nm)	Dois comprimentos de onda e temperatura	GC-MS / ESR / FTIR	[61]
Não disponível	Gama (Co-60)	Preparação e temperatura	GPC / ESR	[89]
30nm	Elétrons (10-50)eV	Temperatura	FTIR	[13]
3,2mm	UV e visível (lâmpada Xe) Umidade (60%) Calor (60°C)	Tempo de equivalência exposto ao ambiente externo (0 a 18 meses) e fabricantes diferentes	UV-Vis / TGA / SEM / Fluorescência	[16]
140nm	SF ₅ ⁺ (5,0keV)	Taticidade e temperatura	ToF	[57]
1,0mm	H ⁺ e He ⁺ (0,1-10)MeV	Dose e temperatura	Perfilometria	[14]
1,0mm	H ⁺ (350keV)	Dose	FTIR / UV-Vis / Raman / RBS / GPC	[90]
30µm	UV (259nm)	Técnica de análise	FTIR / UV-Vis / GPC	[15]
0,2mm	N ₂ ⁺ (500eV, 700eV e 1,0keV) elétrons (200eV)	Radiação incidente	XPS / Nanoindentação	[62]
5,0µm	UV (110-190)nm	Diferentes lâmpadas de UV	FTIR / XPS	[53]
20nm até alguns microns	UV (lâmpada Ar e lâmpada H) elétrons (3,0keV) H ⁺ (600keV e 1,5MeV) He ⁺ (1,0MeV) N ²⁺ (1,5MeV)	Dose, radiação usada e espessura do polímero	FTIR / ToF / QMS-RGA / Fluorescência	Presente trabalho

Sem dúvida, não é possível entrar em todos os detalhes das técnicas experimentais que as referências da literatura acabaram utilizando. No entanto, é possível encontrar a nomenclatura das técnicas experimentais por extenso nas páginas iniciais deste trabalho, na *lista de siglas e abreviaturas*. Daqui para frente, segue-se a apresentação das técnicas experimentais, técnicas de irradiação, e de preparação de amostras que foram empregadas nas medidas desta tese.

5.1 – Elaboração dos Filmes Poliméricos

Os filmes poliméricos foram feitos a partir da diluição do PMMA na concentração de 30mg/ml de xileno, usado como solvente. O polímero foi produzido pela *Sigma-Aldrich* e adquirido comercialmente na forma granulada. Sua massa molecular média é 500.000Da e está na conformação estrutural atática. A concentração utilizada foi escolhida com base nas experiências de preparação dos filmes, foi a que se obteve o resultado mais próximo do desejado.

Após a elaboração da solução dentro de um *eppendorf*, ela foi agitada manualmente por alguns segundos e colocada em banho-maria para dissolver o polímero, onde permaneceu por 10 minutos à temperatura de 80°C. Em seguida, foi aplicado banho em ultrassom também por 10 minutos. Percebeu-se que a superfície estava ficando irregular, com grânulos de defeitos gerados por partes do PMMA que não foram bem dissolvidas. A fim de corrigir o problema, a elaboração do filme foi feita logo após o banho-maria, sem a aplicação do ultrassom, e a qualidade da dissolução melhorou significativamente.

Para elaboração do filme, utilizou-se duas técnicas diferentes, dependendo do planejamento para aplicação daquelas amostras e da disponibilidade de equipamento do momento: a primeira foi deposição a partir de gotejamento da solução em um substrato de silício colocado para girar num *spinner* a 2600 rotações por minuto. Esse processo espalha rapidamente o polímero sobre a superfície e forma o filme desejado. A segunda técnica aplicada foi *casting*, onde a solução é gotejada sobre um substrato e depois colocado em estufa para secar o solvente e deixar o filme polimérico que se deseja obter. Para esta técnica foram utilizados dois substratos: brometo de potássio (KBr) em formato de pastilha e disco metálico de cobre. Após o gotejamento, as amostras eram submetidas a aquecimento até 50°C para acelerar a evaporação do solvente. A preparação dos substratos de silício e de KBr antes da elaboração dos filmes encontra-se descrita no anexo B desta tese.

5.1.1 – Medidas de Espessura

As espessuras dos filmes de PMMA depositados sobre substrato de silício com *spinner* foram determinadas através da técnica de perfilometria. Ela consiste, basicamente, em varrer a superfície da amostra com uma ponteira micrométrica para poder perceber o perfil vertical (“picos e vales” de altura) em função da distância percorrida.

O esquema de funcionamento do perfilômetro está apresentado na figura 5.2. Dois feixes de *laser* distintos incidem verticalmente sobre a parte superior da sonda, que é o conjunto que contém a ponteira de detecção. Eles refletem no topo da sonda e são direcionados para os detectores ópticos pelos divisores de feixe. A medida do perfil é feita de duas formas: um dos detectores é responsável por gerar o sinal que será interpretado como a “altura” da ponteira em relação à superfície, e o outro gera o sinal de posição angular da ponta, auxiliando na conformação geométrica do objeto que está sendo medido. Quando a ponteira está numa superfície horizontal, na altura de referência, e sem deformação angular, os feixes de *laser* atingem o centro dos detectores ópticos, e, à medida que a ponta passa pelas diversas configurações durante a varredura, os feixes passam a ser detectados nas diferentes regiões dos sensores, denominadas didaticamente por *A*, *B*, *C* e *D*. É com esses sensores sensíveis à posição do feixe que o *software* gera a informação do perfil da amostra.

Para saber a espessura do filme polimérico sobre o silício, foi feito um corte com uma lâmina de bisturi através da superfície. Como esse corte não altera a superfície do silício, quando se passa a sonda de perfil perpendicularmente à marca deixada, têm-se a espessura do filme em relação à referência do silício. Para ilustrar o processo, apresenta-se um gráfico de perfil gerado para um filme de PMMA com espessura aproximada de 50nm na figura 5.3. O “vale” da figura corresponde à região onde a ponteira atravessou o corte feito pela lâmina na superfície do polímero.

Cada medida de perfilometria foi feita com uma velocidade de varredura da ordem de 5,0 micrômetros por segundo, o diâmetro da ponta utilizada foi 2,0 micrômetros e a força que ela exerceu sobre a amostra foi calibrada no menor valor possível: 1,0 miligrama-força, para evitar danos ao polímero. O perfilômetro está instalado na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), e é da marca *Bruker*, cuja fotografia aparece no anexo C da tese.

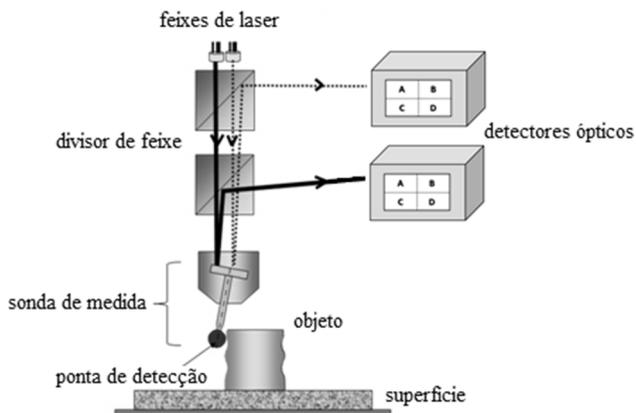


Figura 5.2 – Esquema experimental do perfilômetro, adaptada de [91].

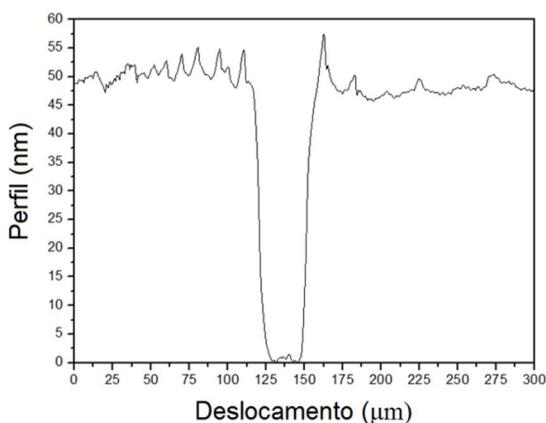


Figura 5.3 – Perfil medido para uma amostra de PMMA sobre silício.

As medidas de espessura do PMMA não puderam ser feitas em todas as amostras utilizadas nesta tese. Nos filmes feitos por *casting* sobre cobre, a espessura não foi determinada porque seria submetido a uma técnica experimental de superfície, onde essa medida não é relevante, já no PMMA depositado sobre KBr, a técnica de fazer um corte com bisturi para aplicar a perfilometria é inútil, uma vez que o KBr também será arrancado pela lâmina metálica. Além disso, a rugosidade da própria pastilha desse material dificulta tomar uma horizontal de referência para a medida da espessura do polímero. Porém, estima-se que as espessuras dessas últimas eram da ordem de décimos

de microns até alguns microns, e sabe-se disso pela própria aparência *esbranquiçada* do material sobre o KBr, bem diferente do visual encontrado nos filmes nanométricos sobre silício que foram analisados com perfilometria.

5.1.2 – Limpeza Adicional

Após a deposição do filme de polímero sobre silício no *spinner* é preciso fazer a limpeza da parte de trás do silício (que ficou “para baixo” no processo), pois o equipamento acaba sujando com as diversas utilizações e acaba passando para a parte de baixo do silício. Ao fazer medidas por transmissão na amostra, o sinal gerado pelas impurezas de trás também será detectado. Esse problema é menos importante quando se faz medidas de reflexão ou análises por técnicas experimentais que pegam apenas as primeiras camadas do polímero, como a espectrometria de massa por tempo de voo que foi utilizada nesta tese. De qualquer maneira, vale destacar que a limpeza foi feita, quando necessário, utilizando-se o mesmo solvente da solução de PMMA, xileno, aplicado num algodão preso à extremidade de haste plástica. Pressiona-se levemente o algodão contra o silício para evitar quebrá-lo ou arranhar a superfície do mesmo.

5.1.3 – Cuidados com Transporte e Armazenamento

As amostras que são produzidas com espessura muito pequena, da ordem de dezenas de nanômetros, necessitam cuidados especiais no armazenamento e transporte, afinal a camada de material sobre o substrato é pequena e qualquer perturbação na superfície pode arrancar o polímero, gerando imperfeições que vão implicar em alterações nos sinais produzidos nas técnicas de análise. Logo, se muito material é arrancado, não se terá condições de identificar os danos reais causados pela radiação no polímero, pois não haverá garantias de que as condições de amostra sejam as mesmas.

Para ilustrar este fato, considere a figura 5.4, que apresenta um filme polimérico de espessura 130nm depositado sobre silício através do *spinner*. À esquerda, o filme conforme seu estado logo após a deposição, onde a linha vertical na figura tem 1,0mm de altura e está dividida em 10 partes de 100 microns cada. É possível observar a borda do silício à direita do filme. A sombra em formato de triângulo que aparece é gerada pela ponteira do perfilômetro onde esse microscópio

está acoplado. Na imagem da direita, tem-se uma fotografia da mesma amostra após diversos procedimentos de transporte incorretos e sujeição da amostra a uma folha de papel para cobri-la no armazenamento, além de tentativas de segurá-la com a pinça, cuja ponta escapa da borda do silício e atinge o polímero. O ponto circular é uma marcação de referência para guiar a comparação das duas imagens e está posicionado em uma irregularidade do filme logo após a deposição do PMMA. Em destaque com as setas, aparecem os efeitos de arranhões na superfície do polímero. A foto não foi tirada no mesmo microscópio por uma questão de disponibilidade do equipamento.

Essa amostra não foi utilizada nas medidas, mas serve de referência no sentido de manter o cuidado com o armazenamento da amostra e o transporte do local onde ela foi irradiada até o local onde será submetida à técnica de análise de danos causados pela radiação.

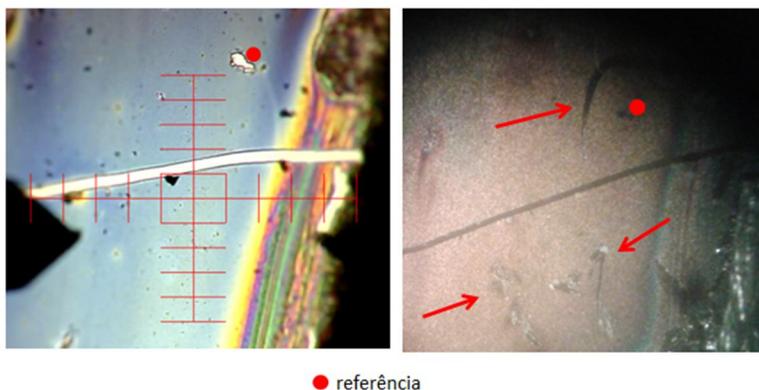


Figura 5.4 – Exemplo de danos que surgem no polímero devido a condições ruins de armazenamento e transporte da amostra.

5.2 – Irradiações do Polímero

Os polímeros foram submetidos a diferentes radiações ionizantes para gerar alterações posteriormente analisadas por diversas técnicas. A quantificação da radiação recebida será feita com base nas grandezas definidas pela literatura [13, 57, 14]: o *fluxo de radiação* (ϕ_r) e a *dose*¹⁰ *de radiação recebida* ou *fluência* (D_r).

¹⁰ A grandeza “dose”, neste caso, é sinônimo de “fluência”, que se relaciona ao número de eventos incidentes na amostra por unidade de área. Não deve ser

O fluxo é definido como a quantidade de eventos incidentes na amostra (N_i), podendo ser o número de íons, elétrons ou fótons no contexto deste trabalho, por unidade de tempo (Δt) e por unidade de área do feixe (A_i). Logo:

$$\Phi_r = \frac{N_i}{A_i \cdot \Delta t} \quad (5.1)$$

Por praticidade, a unidade de área será usada fora do sistema internacional, e a unidade do fluxo será *eventos/cm².s*, ou, simplesmente, *cm⁻².s⁻¹*.

Já a dose fornece o número total de eventos incidentes por unidade de área da amostra, e é determinada pela multiplicação do fluxo pelo intervalo de tempo em que ele atuou sobre o polímero.

$$D_r = \Phi_r \cdot \Delta t \quad (5.2)$$

A unidade da dose será *eventos/cm²*, ou, simplesmente, *cm⁻²*.

A determinação experimental do fluxo será tratada dentro das seções que correspondem a cada tipo de feixe utilizado neste trabalho. Em relação à dose, para usar como referência de *dose alta* ou *dose baixa*, considera-se a densidade superficial média de átomos numa superfície polimérica, que é da ordem de 10^{15} átomos/cm² [92]. Logo, pode-se entender a unidade a partir de uma interpretação probabilística: submetendo o polímero a uma dose de 10^{16} eventos/cm², cada átomo da superfície recebeu, em média, 10 unidades de radiação.

A tabela 5.2 apresenta alguns fluxos de radiações ionizantes encontrados na órbita da Terra a partir de dados da literatura [93, 94]. No caso dos dados de vento solar, o fluxo corresponde ao total de partículas, do qual, aproximadamente, 96% é composto de prótons, 4% de partículas alfa, e menos de 1% de elementos mais pesados, e um número de elétrons suficiente para manter a neutralidade de cargas no vento solar [94].

confundida com a grandeza “dose absorvida”, usada no contexto da física médica e radiologia, relacionada à quantidade de energia absorvida por quilograma de material, cuja unidade, no SI, é Gy (gray): $1,0\text{Gy} = 1,0\text{J/kg}$.

Tabela 5.2 – Fluxos de radiações na órbita da Terra.

<i>Radiação</i>	<i>Fluxo (partículas/cm².s)</i>
UV (10eV)	3.10^{11}
Raios-X (150eV)	1.10^7
Próton de raio cósmico (1,0MeV)	1
Outros átomos pesados de raios cósmicos	2.10^{-2}
Vento solar	3.10^8

5.2.1 – Irradiações com Íons

As irradiações com íons aconteceram no *Laboratório Van de Graaff* da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio). No local, um acelerador de partículas é responsável por gerar o feixe de íons para bombardear as amostras. As irradiações com íons na faixa de energia de *MeV* visam simular os efeitos de vento solar, onde partículas e átomos são emitidos do Sol com faixa de energia dessa ordem de grandeza [93] e vão gerar danos aos aparatos em órbita na Terra, situação para a qual está direcionada parte do interesse da interação de PMMA com radiação ionizante.

O feixe de íons é gerado no acelerador de partículas do tipo *Van de Graaff*, fabricado pela *High Voltage Engineering Corporation*, modelo KN4000, capaz de gerar uma diferença de potencial entre 0,15MV e 4,0MV [95]. O esquema simplificado do mesmo encontra-se na figura 5.5. Uma fonte de ionização por radio-frequência gera os íons a partir do gás injetado dentro de uma ampola, processo que ocorre no topo do gerador. Variando-se o gás inserido na fonte, é possível obter diferentes feixes iônicos (hidrogênio, hélio, nitrogênio, carbono e oxigênio são os utilizados mais frequentemente) [96]. A diferença de potencial elétrico é gerada por uma correia isolante que eletriza eletrostaticamente uma série de eletrodos em camadas intercaladas com vidro [97].

O tanque externo do acelerador contém gás a alta pressão para funcionar como isolante elétrico, uma mistura de N_2 e CO_2 a 15,0atm. Já a tubulação por onde os íons são acelerados e conduzidos ficam à baixa pressão, mantida com bombas de vácuo, para diminuir a probabilidade deles serem absorvidos ou desviados por colisão com moléculas e átomos do ambiente. A tubulação dentro da sala do gerador, antes de chegar à sala experimental, fica com pressão de 10^{-6} mbar. O primeiro campo magnético garante que somente o feixe que contenha a razão carga/massa desejada consiga atravessá-lo de forma alinhada com a

tubulação, enquanto o segundo campo magnético desvia esse feixe para a linha que leva à sala experimental.

A linha presente na sala experimental fica a uma pressão da ordem de 10^{-8} mbar, e o feixe atravessa, nesta ordem, uma armadilha de nitrogênio, uma folha de carbono, e um quadrupolo antes de entrar na câmara experimental. A armadilha de nitrogênio líquido faz com que as paredes da tubulação metálica estejam a -196°C , e é um artefato responsável por fazer com que moléculas ou átomos que colidam com as paredes da linha tenham sua energia bruscamente reduzida e acabem aderindo à superfície, o que contribui para “limpar” o vácuo da linha em relação a contaminantes, em especial óleo das bombas de vácuo. Quando o feixe atravessa a folha fina de carbono, acaba tendo um *stragglng* lateral pela interação dos íons com os átomos do material, e isso contribui para uma área de irradiação mais homogênea. Por fim, o quadrupolo possui campos elétricos e magnéticos no seu interior que são responsáveis por auxiliar no ajuste fino das propriedades ópticas do feixe, como alinhamento e focalização [93].

O cálculo do fluxo de íons acontece no porta-amostras da câmara experimental utilizada, e será discutido mais a frente.

Fotografias do acelerador encontram-se no anexo C da tese.

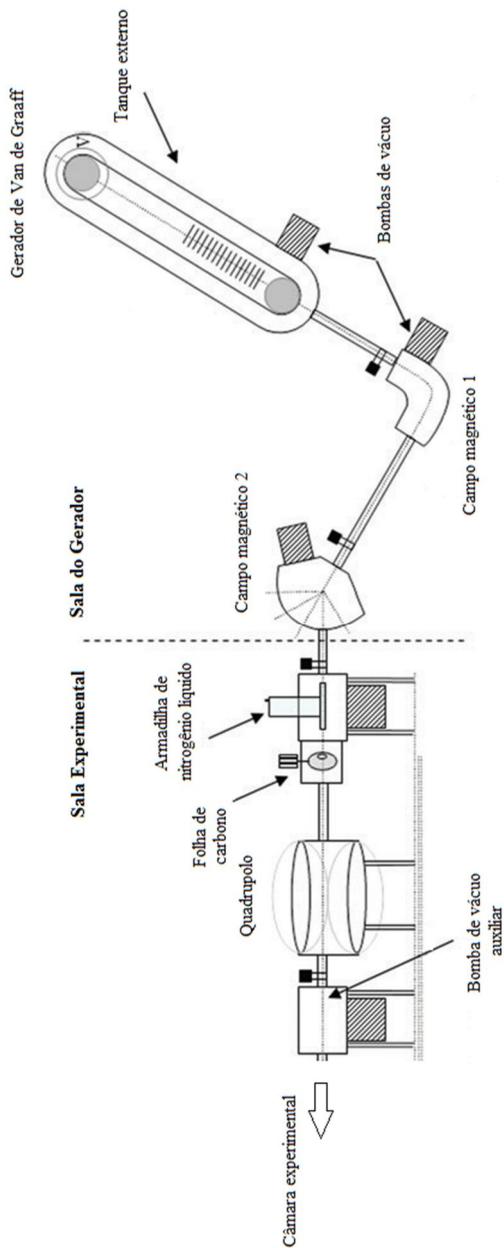


Figura 5.5 – Esquema experimental do gerador de Van de Graaff, adaptado de [93].

5.2.2 – Irradiações com Elétrons

A irradiação com elétrons ocorreu com energia da ordem de keV , pois é com valores de até esta ordem de grandeza que uma parcela dos elétrons secundários são gerados dentro do material quando ocorre incidência de feixes de íons e prótons com energia típica do vento solar e raios cósmicos [60], sendo que a outra parcela dos elétrons secundários, maior que a primeira, é formada por elétrons de baixa energia. A geração do feixe é feita com um canhão de elétrons instalado numa câmara experimental na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em Florianópolis, cedido pelo Prof. Dr. Danilo Paiva Almeida.

Um esquema do processo está apresentado na figura 5.6, onde a câmara experimental é mantida à pressão da ordem de 10^{-6} torr. Um filamento de tungstênio é submetido a um potencial elétrico negativo V_F e uma corrente elétrica de 2,0A. Um sistema de placas furadas a sua frente são responsáveis pela extração do feixe e também pela focalização. O potencial de extração, V_E , é maior que o potencial do filamento, atrativo para elétrons. Três placas em sequência, duas extremas aterradas e do meio num potencial V_L formam um sistema conhecido como *lente einzel*: variando-se o potencial da placa do meio haverá mudança no ponto de focalização do feixe de elétrons. Após a einzel, placas paralelas chamadas *defletoras* formam dois campos elétricos perpendiculares entre si: um na direção horizontal e outro na vertical. A partir da variação no valor do campos, pode-se movimentar o feixe nas respectivas direções: para cima, para baixo e para os lados. A amostra está aterrada e é posicionada após as defletoras. Logo, a diferença de potencial entre o filamento e o porta-amostras é que fornecerá a energia cinética do feixe de elétrons. No experimento desta tese, utilizou-se o filamento a $-3,0kV$ e, conseqüentemente, gerou-se um feixe de elétrons de $(3,000 \pm 0,001)$ keV de energia. O feixe é focalizado fora da amostra, para poder atingi-la com uma distribuição mais homogênea de partículas por unidade de área.

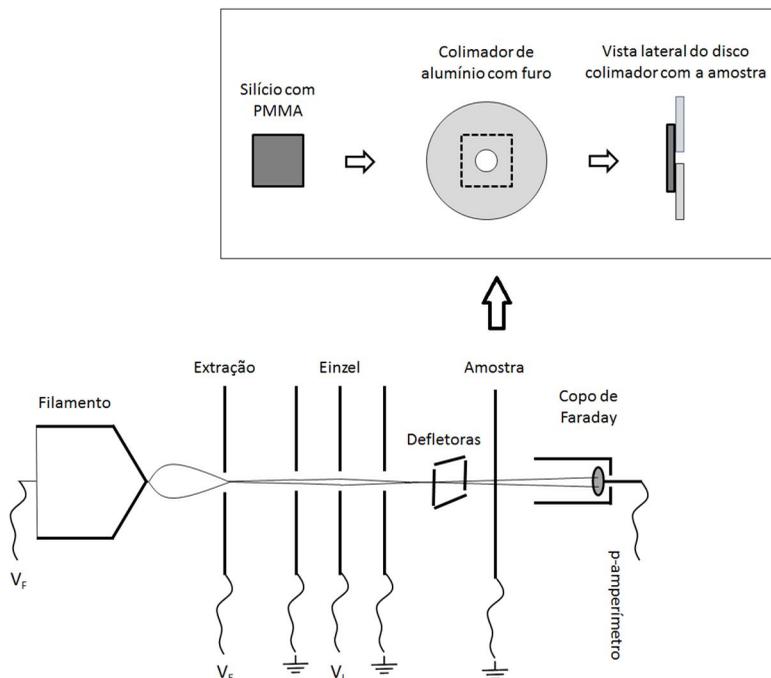


Figura 5.6 – Esquema do canhão de elétrons usado para irradiação.

O porta-amostras é apresentado em detalhes no destaque da figura. Ele é um disco metálico colimador de alumínio de diâmetro 1,0 polegada e furo central de 3,0mm de diâmetro. O pedaço de silício que contém o PMMA na superfície é fixado no disco colimador e depois submetido ao feixe de elétrons. O furo central é importante porque somente o polímero que estiver no diâmetro interno do furo é que será analisado pelo infravermelho posteriormente. Logo, a área do furo é a área através da qual interessa determinar o fluxo de elétrons.

Para determinar o fluxo de elétrons, coloca-se um disco colimador vazio, sem silício, em frente ao feixe. Isso permite a determinação experimental de uma corrente elétrica dada pela absorção dos elétrons que passam através do furo e são coletados na placa de cobre do *Copo de Faraday*, chamada de i_{furo} . Em seguida, desloca-se o disco para fora da região com feixe, e coloca-se o disco que contém o silício e o PMMA para ser irradiado. Nesse caso, liga-se agora o picoamperímetro, que antes media o sinal do copo de Faraday, no próprio porta-amostras metálico, que medirá uma corrente gerada pela

coleta dos elétrons que estão atingindo o disco de alumínio, chamada de i_{am} . Existe uma proporcionalidade entre essas duas correntes, dada pela razão entre elas, que passa a ser conhecida experimentalmente. Durante o tempo de irradiação, que varia de alguns minutos até dezenas de minutos, acompanha-se as medidas da corrente i_{am} , a fim de determinar seu valor médio ao final da irradiação. Em seguida, aplica-se o fator de proporcionalidade e determina-se o valor médio da corrente que *deveria* ter atravessado o furo, a região de interesse. Essa corrente média no furo será chamada de i_{med} , e é com ela que será calculado o fluxo.

Vale o comentário de que, ao final da irradiação, retorna-se o disco furado sem PMMA para frente do feixe e mede-se, novamente, a corrente i_{furo} no intuito de verificar se a proporcionalidade inicial e final entre i_{furo} e i_{am} são iguais. De fato, não são. A razão para isso não é perfeitamente clara, mas pode estar associada a algum carregamento do polímero que dificulte o escoamento da corrente a partir de determinado tempo de irradiação. De qualquer jeito, as razões diferentes entre as correntes (razão inicial e razão final) são úteis para calcular a razão média entre elas, que é a razão realmente usada na determinação de i_{med} . Logo, as razões inicial e final que são distintas entre si servem para o cálculo da barra de erro do valor da dose de elétrons recebida pela amostra.

De posse do valor da corrente i_{med} , determina-se o fluxo através do furo de diâmetro 3,0mm, cuja área é a área de interesse, A_i . Como a corrente pode ser calculada pela taxa temporal da quantidade de carga, dada pelo o número de elétrons incidentes (N_i) multiplicado pela carga do elétron, de módulo e igual a $1,6 \cdot 10^{-19}C$, tem-se:

$$i_{med} = \frac{N_i \cdot e}{\Delta t} \quad (5.3)$$

Logo, o fluxo será calculado através da seguinte relação, substituindo-se a equação anterior na equação 5.1:

$$\Phi_r = \frac{i_{med}}{e \cdot A_i} \quad (5.4)$$

Para os parâmetros atingidos durante a irradiação, consegue-se um fluxo da ordem de 10^{12} elétrons/cm².s.

5.2.3 – Irradiações com Fótons UV

As irradiações com fótons ultravioleta foram feitas em duas condições distintas: a primeira delas foi com a utilização de uma lâmpada de hidrogênio localizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas, São Paulo. A outra foi com uma lâmpada de argônio instalada numa câmara experimental de um espectrofotômetro de fluorescência em ultravioleta, na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Nesta sessão, será descrito o processo com a lâmpada do LNLS, tendo em vista que o funcionamento da câmara do espectrofotômetro será discutida na sessão de câmaras de análise, mais a frente.

A lâmpada utilizada no LNLS é de cavidade coaxial do modelo *McCarroll*, fabricada pela *Ophos Instruments*, cujo detalhamento está na figura 5.7. Ela deve ser utilizada juntamente com um gerador de radiofrequência (RF), responsável por enviar o sinal à cavidade de excitação do gás. O gerador utilizado, também fabricado pela *Ophos*, envia ondas eletromagnéticas na faixa de micro-ondas com frequência 2450MHz com potência de 50,0W, e a potência refletida pelo gás varia entre 0,5W e 1,0W. O gás utilizado foi uma mistura comercial de 95% argônio com 5% hidrogênio sob pressão de 0,88 torr, e o sentido do fluxo não interfere no funcionamento da lâmpada.

A aplicação de radiofrequência num gás pode excitá-lo, e o processo pode ser descrito com diferentes graus de complexidade [98, 99]. Porém, para os fins desta tese, pode-se entender como isso ocorre a partir da interação dos átomos com um campo elétrico oscilante de alta potência gerado pela radiação eletromagnética. Ele interage com o material gerando aquecimento e transições energéticas nos átomos. Parte da energia é dissipada na forma de luz após os elétrons excitados decaírem para estados mais baixos de energia.

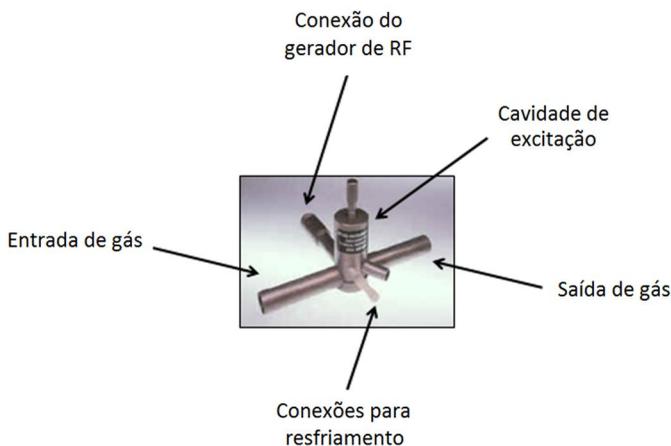


Figura 5.7 – Esquema da lâmpada de hidrogênio do LNLS, adaptada de [100].

O sistema foi montado sobre uma mesa metálica para facilitar a operação e acoplamento na câmara experimental, e uma fotografia do conjunto encontra-se no anexo C. Para evitar o fluxo de gás entre lâmpada e câmara, uma janela de fluoreto de magnésio (MgF_2) foi utilizada. Ela absorve os comprimentos de onda abaixo de 114nm, o que faz com que a emissão dos gases que efetivamente atinge as amostras dentro da câmara seja a transição *Lyman-Alpha* do hidrogênio, com energia de fóton de 10,215eV ou 121,57nm [101].

A determinação do fluxo de fótons emitido pela lâmpada é feita a partir da incidência de luz num fotodiodo, que absorve esses fótons gerando uma transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução e fazendo surgir uma corrente elétrica que pode ser medida experimentalmente. O fotodiodo utilizado é modelo *AXUV 100*, fabricado pela *Opthos*, de formato quadrado e lado 10,0mm, o que gera uma área de interesse dessa medida sendo $1,0\text{cm}^2$. A relação entre o número de elétrons (N_e) que comporá a corrente gerada pelo medidor e o número de fótons incidentes sobre ele (N_i) é dada pela *eficiência quântica* (E_q), definida pela seguinte relação:

$$E_q = \frac{N_e}{N_i} \quad (5.5)$$

Isolando N_i na equação anterior e substituindo na relação do fluxo, equação 5.1, chega-se em:

$$\Phi_r = \frac{N_e}{A_i \cdot E_q \cdot \Delta t} \quad (5.6)$$

A corrente gerada no fotodiodo (i_{dio}) será dada pelo número de elétrons multiplicado pela carga do elétron, por unidade de tempo:

$$i_{dio} = \frac{N_e \cdot e}{\Delta t} \quad (5.7)$$

Isolando-se o número de elétrons dessa equação e substituindo na equação 5.6, pode-se determinar o fluxo da lâmpada em função da corrente medida no fotodiodo.

$$\Phi_r = \frac{i_{dio}}{A_i \cdot e \cdot E_q} \quad (5.8)$$

Vale salientar que a área de interesse é a área do fotodiodo, e é o módulo da carga do elétron e a eficiência quântica é dada pelo fabricante, de forma indireta, através de um gráfico de *responsividade* (R_{dio}): grandeza que relaciona a corrente medida no detector e a potência de fótons incidentes (P_{FI}).

$$R_{dio} = \frac{i_{dio}}{P_{FI}} \quad (5.9)$$

Mas a potência de fótons incidentes é a razão entre a energia total de fótons (E_{TF}) por unidade de tempo.

$$P_{FI} = \frac{E_{TF}}{\Delta t} \quad (5.10)$$

A energia total de fótons pode ser encontrada multiplicando-se o número de fótons incidentes pela energia de um fóton (E_v).

$$P_{FI} = \frac{N_i \cdot E_v}{\Delta t} \quad (5.11)$$

Substituindo-se a equação 5.11 e a equação 5.7 da corrente do fotodiodo na equação 5.9, chega-se em:

$$R_{dio} = \frac{N_e \cdot e}{N_i \cdot E_v} \quad (5.12)$$

Como a razão entre N_e e N_i é a eficiência quântica, então a relação a seguir fornece o valor da mesma em função da responsividade do detector.

$$E_q = \frac{E_v \cdot R_{dio}}{e} \quad (5.13)$$

Por fim, a equação do fluxo de fótons em termos da responsividade será dada ao substituir a equação 5.13 na 5.8:

$$\Phi_r = \frac{i_{dio}}{A_i \cdot E_v \cdot R_{dio}} \quad (5.14)$$

A figura 5.8 foi adaptada das características técnicas informadas pelo fabricante para o fotodiodo. A partir dela, é possível verificar que um fóton com comprimento de onda de 121,57nm gera uma responsividade de 0,11A/W. Para os parâmetros utilizados no experimento do LNLS, já apresentados aqui, o fluxo estava na ordem de 10^{14} fótons/cm².s.

Medidas feitas em outros trabalhos prévios mostraram que o fluxo é sensível à distância amostra-lâmpada (por efeito de divergência do feixe) e à potência emitida pelo gerador de radiofrequência, enquanto pequenas variações na pressão do gás não geram mudança significativa na medida experimental do mesmo. Logo, como os dois parâmetros principais são bem controlados, isso garante uma boa segurança na determinação do fluxo e da dose de radiação que incidiram na amostra [103].

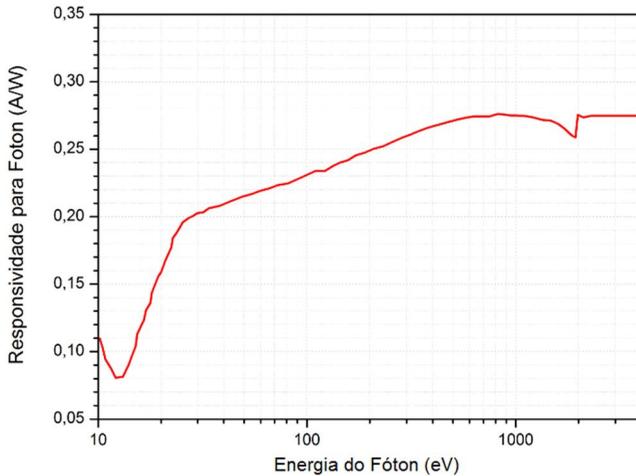


Figura 5.8 – Responsividade para fótons do fotodiodo AXUV 100, adaptado de [102].

5.3 – Técnicas Utilizadas para Análise da Degradação

As técnicas experimentais utilizadas para analisar a degradação, bem como seus princípios e características de funcionamento e as descrições das informações úteis que são interpretadas em cada uma delas, estão descritas a seguir.

As medidas com cada técnica não foram feitas apenas uma vez para cada amostra. Elas são feitas de modo *intercalado* com as técnicas de irradiação para determinar a evolução da degradação em função da dose de radiação ionizante recebida, conforme se explica na sessão inicial deste capítulo.

5.3.1 – Espectroscopia no Infravermelho

A Espectroscopia de Infravermelho consiste em fazer incidir diversas faixas de infravermelho numa amostra de interesse e analisar o percentual de transmissão desses comprimentos de onda: a intensidade transmitida é menor que a intensidade incidente, conforme apresenta esquematicamente a figura 5.9. As diferentes faixas e nomenclaturas do infravermelho e também a descrição matemática das grandezas relacionadas à absorção (absorbância, percentual transmitido, Lei de Beer-Lambert) já foram apresentadas nos capítulos anteriores deste trabalho.

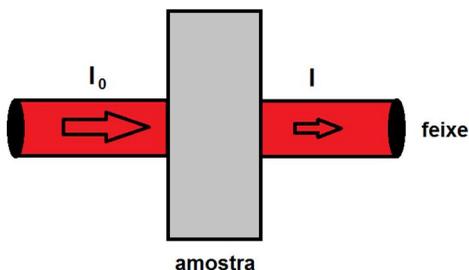


Figura 5.9 – Esquema geral da espectroscopia de infravermelho [104].

A absorção dos comprimentos de infravermelho (IV) vem do fato que as moléculas e átomos não estão em repouso na estrutura da matéria, elas possuem movimento natural de vibração com níveis de energia quantizados. Uma molécula pode absorver uma frequência específica de IV e sofrer um aumento na amplitude de uma vibração específica que ocorre naquela mesma frequência, ou seja, passar para um estado de maior valor energético [3]. Isso diminui a intensidade do sinal daquele comprimento de onda característico que atravessa a amostra. O espectrômetro de infravermelho mede, portanto, o percentual transmitido em diferentes comprimentos de onda (ou números de onda) de IV, gerando um gráfico denominado espectro de infravermelho da amostra.

A figura 5.10 mostra a nomenclatura associada a alguns modos de vibração de moléculas, podendo ser vibrações de estiramento (*stretching*) ou vibrações de dobramento (*bending*), tanto no plano da ligação quanto fora do mesmo. As frequências associadas vão depender do ambiente químico da ligação (grupo funcional e também dos átomos envolvidos em cada ligação). As ligações de interesse na análise do polímero PMMA tem bandas de absorção de infravermelho que estão sumarizadas pelo número de onda na tabela 5.3.

Sabendo-se que cada ligação química absorve em comprimentos de onda de infravermelho característicos, o espectro gerado pelo espectrômetro é útil para identificar quais ligações químicas estão presentes numa amostra desconhecida, ou então, como no nosso caso que a amostra é conhecida, entender como o sinal de cada ligação se altera com diferentes doses de radiação que o material foi submetido. Sendo assim, as amostras devem ser preparadas para serem medidas com IV na sua forma pura (líquido, sólido ou gás) ou utilizando-se substratos que tenham baixas absorção nessa faixa do espectro

eletromagnético. Neste trabalho, foram utilizados substratos de brometo de potássio (KBr) e silício (Si) para deposição dos filmes de PMMA.

Do ponto de vista experimental, existem basicamente dois tipos de montagens vendidas comercialmente para aparelhos de espectroscopia I.V. [3]: um chamado de *dispersivo* e outro que mede por *transformada de Fourier*, também chamado de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR*).

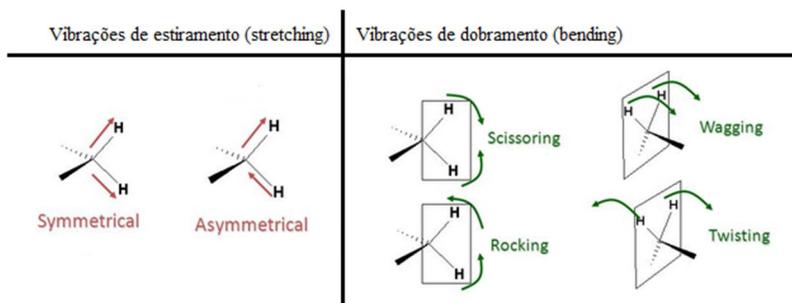


Figura 5.10 – Alguns modos de vibração molecular, adaptado de [3].

Tabela 5.3 – Faixas de absorção de infravermelho para ligações do PMMA [104].

<i>Ligação</i>	<i>Faixa de Absorção (cm⁻¹)</i>	<i>Referência</i>
C-C	406 e 750 a 760 1063	[60] [13]
C=C	888, 909 e 965 1600 a 1680	[53] [3]
O-CH ₃	910 a 1000	[60]
C-CH ₃	950 a 970	[13]
C-O-C	1150 a 1190	[13]
C-[C=O]-O	1250 a 1270	[13]
C-H	1390 a 1490 e 2840 a 3030 2850 a 3000	[60] [3]
C=O	1705 a 1725 e 1730 a 1750	[3]

O espectrômetro do tipo dispersivo está esquematizado na figura 5.11. Uma fonte de luz de infravermelho, podendo ser, por exemplo, uma lâmpada incandescente ou somente um filamento metálico aquecido, dependendo da marca e do modelo, gera um feixe que pode

ser colimado e enviado para um espelho dispersivo, que separa o feixe em dois componentes, cada um seguindo um caminho distinto. Um dos feixes é direcionado para atravessar a amostra de interesse e o outro componente segue por uma célula de referência, que pode, inclusive, estar vazia, sendo passagem livre para o feixe. Em seguida, ambos os componentes são desviados para um sistema seletor, podendo ser um espelho rotativo, que direcionará alternadamente cada um dos componentes para uma grade de difração (ou prisma, ou outro sistema monocromador). À medida que a grade rotaciona, ela coloca um dos comprimentos de onda de IV na condição angular *ótima* para ser detectada sua intensidade. Logo, como o espelho rotativo direciona cada um dos feixes separada e alternadamente, o software é capaz de determinar a intensidade percentual que passou pela amostra, em comparação com o feixe da referência. É com essa informação que o espectro de transmitância é gerado.

Já o espectrômetro por transformada de Fourier tem seu esquema demonstrado na figura 5.12. Ele consiste na incidência da radiação IV sobre um divisor de feixe, que direciona parte dele para um espelho fixo e outra parte para um espelho móvel. Em seguida, os feixes passam novamente pelo divisor de feixe para seguirem, juntos, até o detector, atravessando a amostra localizada no caminho. Os feixes passarão a sofrer interferência mútua neste ponto, e o detector gerará, portanto, um sinal que varia em função do deslocamento do espelho móvel, que é controlado pelo *software* no computador.

O conjunto óptico dos espelhos fixo e móvel com o divisor de feixes para gerar interferência, chama-se *interferômetro* [3]. Para entender o funcionamento básico do mesmo, considere a figura 5.13, onde uma onda monocromática de comprimento de onda λ esteja incidindo sobre o sistema. Depois de passarem pelo divisor de feixe, eles seguirão trajetórias independentes com tamanhos distintos devido à movimentação do espelho móvel. Dependendo da diferença de caminho percorrido pelos dois feixes separados pelo divisor, o momento em que eles se reencontram para se propagarem juntos gera uma interferência do tipo construtiva ou destrutiva entre eles, e isso é uma propriedade geral das ondas [42]. Logo, quando o espelho móvel se desloca ao longo de um eixo fixo, os dois feixes vão interferir, e, conseqüentemente, a intensidade do sinal detectado vai oscilar conforme esse processo ocorre. Haverá interferência construtiva quando o deslocamento do espelho (diferença de caminho percorrido pelos dois feixes) for zero (sem diferença de caminho) ou um múltiplo par da metade do

comprimento de onda incidente, ao passo que múltiplos ímpares da metade do valor de λ gerarão interferência totalmente destrutiva, anulando o sinal detectado. Logo, o gráfico gerado de intensidades em função do deslocamento do espelho é chamado *interferograma* [105] e pode ser usado para identificar a frequência da onda incidente no sistema.

Quando a radiação incidente não é monocromática, como o caso da maioria dos aparelhos de FTIR, a única diferença é que o interferograma será gerado pela *soma* dos efeitos obtidos para todos os comprimentos de onda. Um exemplo típico está apresentado na figura 5.14, onde se pode perceber a propriedade de simetria desse sinal com o deslocamento do espelho tanto para um lado do eixo de movimento quanto para o lado contrário. Com o intuito de separar e identificar as frequências componentes e suas intensidades, o que o *software* faz é uma operação matemática conhecida por *Transformada de Fourier*. Não interessa aqui entrar nos detalhes matemáticos dessa operação, mas é bem útil entender o que ela faz com o sinal sob análise: ela consegue decompor o sinal da interferência no seu respectivo conjunto de frequências e intensidades relativas. Para exemplificar o resultado, considere a figura 5.15: Na esquerda, temos a figura de vários interferogramas. Acima e no meio gerados por duas frequências únicas, e o inferior é gerado pela interferência de duas frequências com a mesma intensidade. O resultado da aplicação da transformada de Fourier encontra-se apresentado no lado direito da figura, onde estão explícitas as frequências que geraram cada um dos interferogramas. Após executar essa operação e determinar a intensidade das frequências incidentes, o computador consegue exibir o espectro final da amostra. Uma vantagem do FTIR em relação ao espectrômetro dispersivo é justamente ele poder medir todos os comprimentos de onda ao mesmo tempo, sem a necessidade de monocromadores [105].

Percebe-se que o espectrômetro de FTIR não possui um feixe que passa pela amostra de referência, como era o caso do dispersivo. Logo, para o *software* poder executar o cálculo do percentual transmitido, é necessário uma medida de referência prévia, chamada de medida de “fundo” ou *background*. Ela pode ser feita tanto com o feixe livre e o porta-amostras vazio (onde os efeitos do ambiente e atmosfera são usados como referência) quanto com alguma amostra que se deseja usar como padrão de transmitância 100%.

- F - Fonte IV
- ED - Espelho dispersor
- E - Espelho
- A - Amostra
- R - Referência
- MER - Motor e espelho rotativo
- S - Fenda
- GD - Grade de Difração Monocromadora
- D - Detector

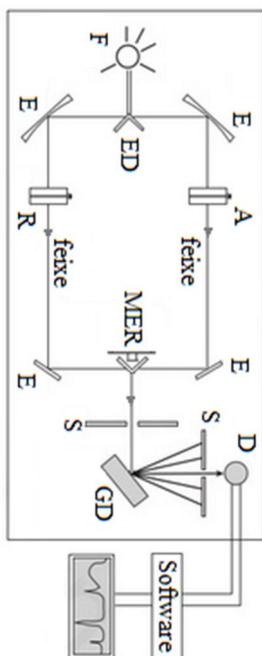


Figura 5.11 – Esquema experimental do espectrômetro dispersivo, adaptada de [3].

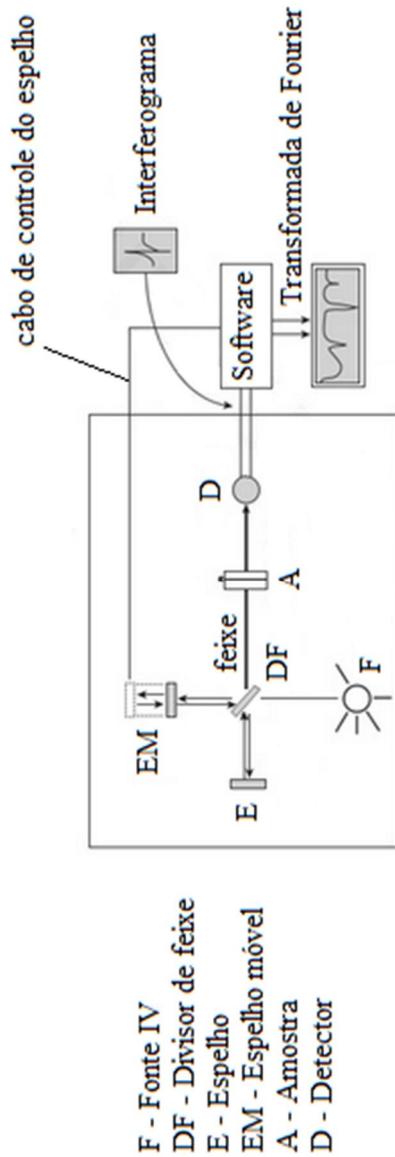


Figura 5.12 – Esquema experimental do espectrômetro FTIR, adaptada de [3].

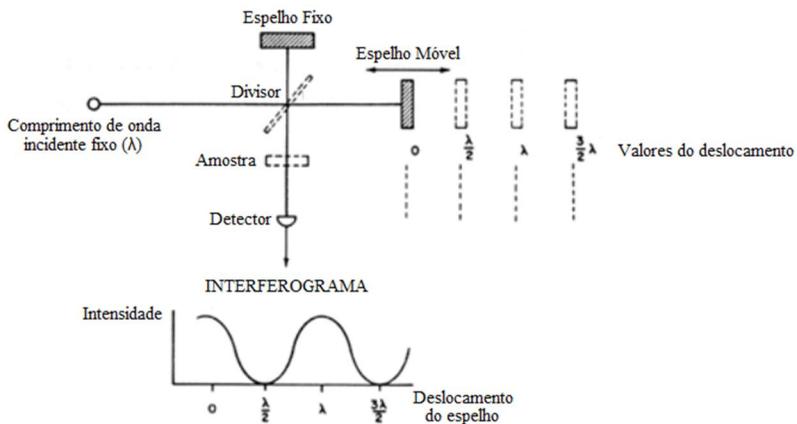


Figura 5.13 – Ilustração do processo de geração do interferograma, adaptada de [105].

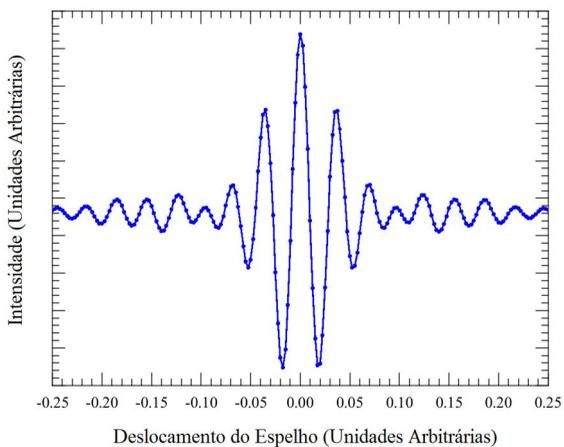


Figura 5.14 – Exemplo de interferograma de luz policromática, adaptada de [106].

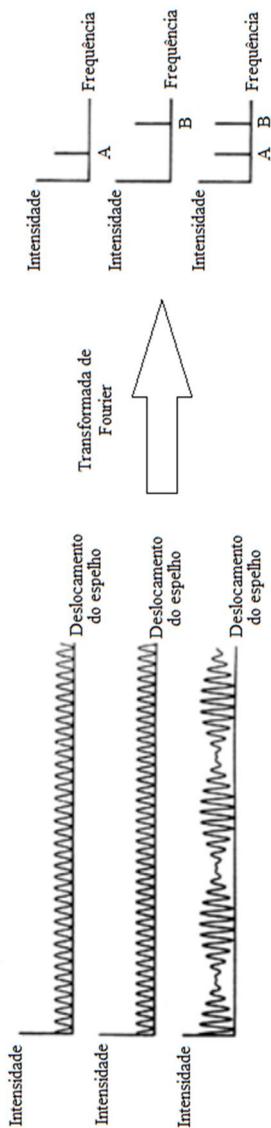


Figura 5.15 – Demonstração da aplicação da transformada de Fourier em três interferogramas, adaptada de [105].

Nas medidas experimentais desta tese, foram utilizados dois espectrômetros de infravermelho: um deles localizado na PUC do Rio de Janeiro, da marca *Nicolet*, com configuração dispersiva e resolução $0,5\text{cm}^{-1}$, e que operava na linha experimental do acelerador *Van de Graaff*, em vácuo de 10^{-8} torr, e o outro no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Santa Catarina (IFSC), câmpus São José, que possui funcionamento por transformada de Fourier e opera em ambiente aberto à atmosfera. A marca é *Perkin Elmer* e o modelo é *Spectrum Two*, com resolução de $0,5\text{cm}^{-1}$. Ambos executaram varredura de números de onda variando entre 500cm^{-1} e 4000cm^{-1} , correspondendo a faixas de infravermelho médio e distante. No caso das medidas envolvendo amostras na atmosfera livre, o laboratório foi previamente submetido à desumidificação por duas horas (tipicamente), tanto pelo aparelho de ar-condicionado nessa função quanto por um aparelho auxiliar comercial de desumidificação de ambiente. O intuito é tentar diminuir a atenuação de IV pelas moléculas de água da atmosfera, que possuem bandas de absorção largas dentro da faixa de medidas usada pelo aparelho.

O cálculo do fluxo de íons que incide na amostra nas irradiações que ocorreram no acelerador *Van de Graaff* pode ser explicado a partir da configuração do porta-amostras do espectrômetro de infravermelho colocado ao final da linha do feixe. Conforme apresenta a figura 5.16, os íons incidentes passam num colimador e depois atingem o porta-amostras, que é composto por uma máscara frontal de alumínio contendo 3 aberturas circulares, e uma placa metálica na parte de trás que contém três amostras circulares: Na posição *A* é colocado o substrato de KBr e o polímero depositado sobre ele, na posição *B* está apenas o substrato de KBr para caso seja necessário medir o seu efeito, e na posição *C* encontra-se um disco de cobre. Com o feixe de interesse já em operação para irradiação, o porta-amostras é colocado na posição *C* e dois microamperímetros são ligados: um deles mede a corrente coletada pela amostra (disco metálico de cobre), chamada i_{am} , e o outro mede a corrente na placa metálica em volta, chamada i_{placa} . Determina-se, portanto, a razão de proporcionalidade entre ambas. Durante a irradiação da amostra (posição *A*), não é mais possível medir a corrente i_{am} , pois ela é isolante e não está conectada a nenhum microamperímetro, mas a corrente i_{placa} continua sendo medida e sua evolução temporal é registrada. Ao final, com a determinação da corrente média coletada pela placa, pode-se aplicar o fator de proporcionalidade e determinar a corrente média que atingiu a amostra, i_{med} . Com seu valor conhecido,

utilizam-se as mesmas equações já apresentadas na sessão de irradiação com elétrons e determina-se o fluxo de íons.

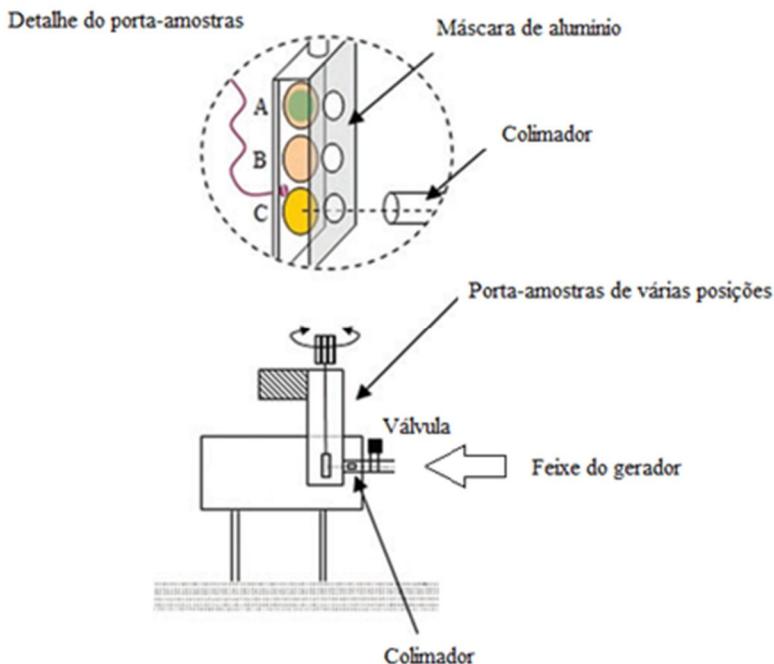


Figura 5.16 – Esquema do porta-amostras do infravermelho na PUC-Rio, adaptada de [93].

Vale salientar que a máscara de alumínio encontra-se aterrada e a placa com as amostras encontra-se com potencial de +70V, atrativo para elétrons, com intuito de evitar que elétrons arrancados pela colisão dos íons na placa sejam perdidos e alterem o valor da corrente medida [93]. Para as condições experimentais utilizadas, o fluxo de íons do acelerador estava na ordem de 10^{10} íons/cm².s.

A importância da máscara de alumínio está no fato de que ela garante que o feixe de FTIR será bloqueado por ela, e o sinal transmitido corresponderá à absorção causada apenas pela amostra. Além disso, como o feixe de íons também é bloqueado pela máscara, isso faz com que toda a superfície da amostra na região interna à abertura da máscara seja atingida pelo feixe. Um problema de ordem experimental na sensibilidade do infravermelho ocorreria se a área

danificada pelo feixe fosse muito menor que a área medida por infravermelho, ou seja, a sensibilidade do IV poderia não ser suficiente para detectar a degradação. Esse mesmo dispositivo de controle de área foi utilizado nas irradiações com elétrons, conforme discutido anteriormente: a amostra era colocada sobre um disco de alumínio de abertura 3,0mm. O feixe de elétrons tem um *spot* maior que isso, e o sinal de infravermelho só pode ser transmitido por dentro dessa abertura, o que garante que toda área analisada foi irradiada com elétrons.

Fotografias do aparelho de FTIR do IFSC encontram-se no anexo C.

5.3.2 – Espectrofotometria de Fluorescência no Ultravioleta

O espectrofotômetro de fluorescência consiste, basicamente, em incidir luz numa amostra de interesse e coletar o que for emitido (podendo ser de origem refletiva ou luminescente) ou transmitido por ela. Os processos de emissão de luz por luminescência já foram discutidos previamente, bem como aspectos do processo de absorção e transmissão de luz por um material.

Como o espectrofotômetro foi adquirido recentemente pelo grupo de pesquisa da UFSC, em agosto de 2014, parte do trabalho desta tese envolveu caracterizar e analisar os parâmetros de funcionamento do equipamento, com o intuito de fornecer dados iniciais que servirão de referência em estudos futuros, além de utilizar a fonte de luz ultravioleta para irradiar as amostras de PMMA, e também caracterizar e investigar as propriedades de reflexão ou luminescência do polímero analisado.

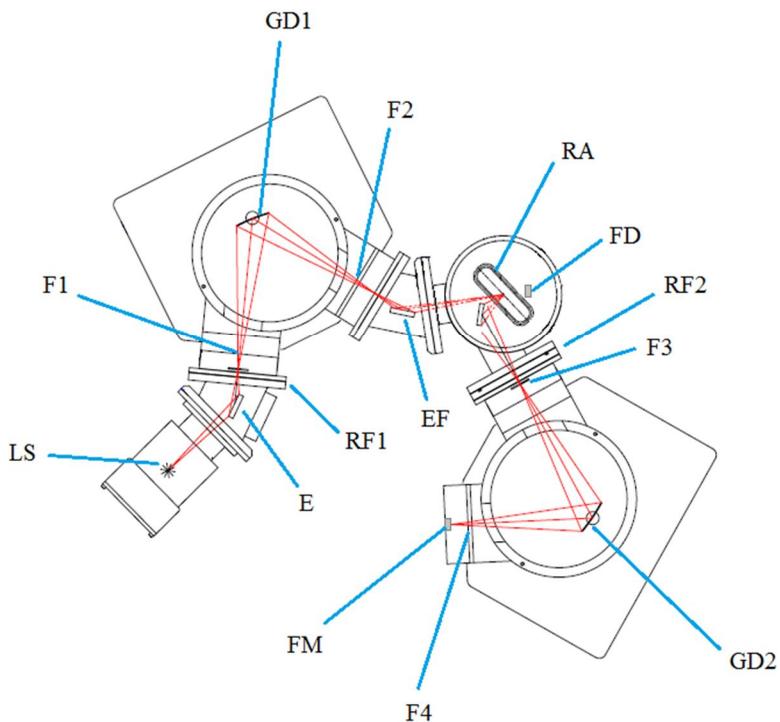
O equipamento foi fabricado pela *McPherson*, modelo 234/302, e seu esquema geral com os principais componentes e o caminho do feixe encontra-se apresentado na figura 5.17. Uma fonte de luz emite um feixe que é colimado por diversas fendas e direcionado com a utilização de espelhos. Antes de atingir a amostra, o feixe passa pelo primeiro monocromador, denominado de *monocromador 1* ou *monocromador de excitação*. Em seguida, a luz pode ser analisada por transmissão, utilizando-se o sinal do fotodiodo atrás da amostra, ou por emissão da amostra, utilizando-se o sinal da fotomultiplicadora no final do caminho do feixe. Nesse caso, a luz é direcionada por outro espelho, passa novamente por fendas colimadoras e pelo segundo monocromador, chamado *monocromador 2* ou *monocromador de emissão*. Esses componentes serão descritos com mais detalhes a seguir.

A fonte de luz é uma montagem chamada *lâmpada de cátodo oco*, um tubo de alguns centímetros de comprimento e 8,0mm de diâmetro onde um gás a baixa pressão flui no interior. Ela é do modelo 629 da *McPherson*, feita com cátodo de aço inoxidável e ânodo de alumínio. Uma fonte externa de alta tensão aplica uma diferença de potencial de 1000V entre os terminais e faz passar uma corrente elétrica da ordem de 300mA pelo gás, que passa a sofrer excitação e ionização. A emissão de luz ocorre quando os elétrons retornam a níveis de energia mais baixos. O gás passa a emitir ondas eletromagnéticas que correspondem ao seu espectro de linhas de emissão.

A figura 5.18 mostra o sistema de fluxo de gás e refrigeração a água no entorno da lâmpada. Percebe-se que a figura só indica a entrada de gás no sistema, pois como o feixe não atravessa nenhuma janela física para entrar na câmara, a mesma abertura por onde a luz emerge da lâmpada, o gás também flui e é bombeado para fora da câmara por uma bomba turbo-molecular próxima à abertura. Essa bomba, no entanto, não impede totalmente que ocorra fluxo de gás e aumento da pressão na câmara experimental enquanto a lâmpada está em operação.

Devido às técnicas de bombeamento diferencial aplicadas na fabricação da câmara, a pressão no compartimento das amostras é menor que a pressão no compartimento da lâmpada. O gás utilizado inicialmente para as medidas foi argônio, e só a partir de dezembro de 2015 o hélio também estava disponível. A tabela 5.4 apresenta as condições de pressão na câmara, tanto no compartimento de amostras quanto no compartimento da lâmpada em três situações: medida de fundo atingida, e medidas com a lâmpada ligada utilizando-se argônio e hélio. Além disso, as pressões dos gases necessárias para gerar a ignição também estão apresentadas, e, nesse caso, não interessa a pressão no compartimento de amostras.

O sistema possui uma roda de filtros que pode ser colocada em duas posições distintas no caminho do feixe: ou na saída da lâmpada ou na saída de luz da amostra. Ele possui cinco posições disponíveis, cada uma com diâmetro de 1,0 polegada e que permite operação de alternância externa à câmara, facilitando o processo de troca quando necessário. Nas medidas deste trabalho, nenhum filtro foi utilizado. De modo análogo à roda de filtros, a roda de amostras também tem o mesmo diâmetro e permite colocação simultânea de cinco delas também com operação externa para a troca. É possível variar o ângulo entre o feixe incidente e a amostra, e o propósito é diminuir o sinal de reflexão de luz na superfície da mesma quando se deseja medir efeitos de luminescência.



LS - Fonte de luz
 E - Espelho
 EF - Espelho de focalização
 RF1, RF2 - Rodas de filtros
 F1, F2, F3, F4 - Fendas micrométricas colimadoras
 GD1, GD2 - Grades de difração monocromadoras
 RA - Roda de amostras
 FD - Fotodiodo
 FM - Fotomultiplicadora

Figura 5.17 – Esquema da câmara experimental do espectrofotômetro de fluorescência de ultravioleta, adaptado de [107].

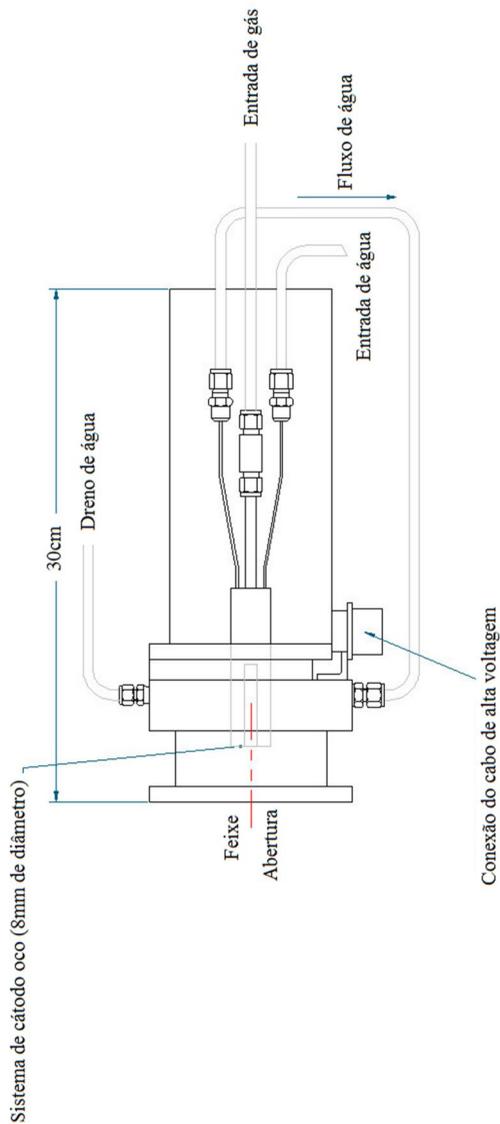


Figura 5.18 – Fluxo de gás e refrigeração na lâmpada de cátodo oco, adaptada de [108].

Tabela 5.4 – Pressões na câmara do espectrofotômetro de fluorescência.

<i>Condição</i>	<i>Compartimento de amostra</i>	<i>Compartimento da lâmpada</i>
Fundo	$4,0 \cdot 10^{-6}$ torr	$5,0 \cdot 10^{-5}$ torr
Uso de argônio	$9,0 \cdot 10^{-5}$ torr	$8,5 \cdot 10^{-2}$ torr
Ignição argônio	---	$1,1 \cdot 10^{-1}$ torr
Uso de hélio	$2,2 \cdot 10^{-4}$ torr	$2,5 \cdot 10^{-1}$ torr
Ignição hélio	---	1,0 torr

Existem quatro fendas no caminho do feixe, utilizadas para colimação e localizadas nas entradas e saídas dos sistemas monocromadores. A diminuição das mesmas gera aumento de resolução nos espectros, mas diminuição da intensidade e do fluxo da radiação. O ajuste deve ser feito de acordo com as necessidades do experimento que se está realizando. Elas possuem ajuste micrométrico de tamanho, e podem ter abertura variável entre 0,01mm e 3,0mm.

Para monocromatizar a luz são utilizadas duas grades de difração que giram para colocar o comprimento de onda desejado na posição *ótima* do caminho do feixe. As utilizadas nesta montagem possuem 1200 ranhuras por milímetro e permitem a passagem de comprimentos de onda entre 10,0nm e 540,0nm. Além disso, quando se deseja fazer uma medida que envolva varredura em comprimentos de onda, fazendo incidir na amostra um valor fixo por vez, o incremento mínimo possível pode ser regulado em 0,1nm. Também é possível ajustar os sistemas para não monocromatizar as ondas eletromagnéticas, deixando todo o feixe atravessar, o que será denominado de luz “branca”, mesmo quando a faixa está fora do visível.

Existem dois detectores de luz na câmara experimental, um fotodiodo e uma fotomultiplicadora. Eles estão em posições diferentes e são ligados a um picoamperímetro que mede uma corrente elétrica proporcional à intensidade da luz incidente sobre os mesmos. Quando se deseja fazer uma medida de transmitância, aciona-se o sinal recebido pelo fotodiodo, localizado atrás da roda de amostras. Quando se deseja fazer uma medida da luz emitida pela amostra (reflexão ou luminescência), capta-se o sinal recebido pela fotomultiplicadora, localizada depois do segundo monocromador.

O fotodiodo utilizado pela *McPherson* é da marca *Opto Diode*, modelo *AXUV 100G*, cuja superfície de detecção é quadrada de lado 1,0cm, fazendo uma área útil de 100mm^2 . Os gráficos de responsividade dele fornecidos pelo fabricante estão nas figuras 5.19 e 5.20. A figura

5.19 mostra a responsividade quando incidem fótons e a 5.20 é a responsividade para incidência de elétrons sobre o fotodiodo. Já a fotomultiplicadora é da marca *Hamamatsu*, modelo *R6094* com diâmetro de captação de luz de 28,0mm. A incidência de um fóton numa superfície metálica arranca um elétron que é acelerado em direção a outra superfície também metálica com potencial atrativo para ele. Ao atingi-la, novos elétrons são arrancados e acelerados para a placa seguinte, e assim sucessivamente gerando uma corrente elétrica final que é proporcional ao número de fótons que incidiram no aparelho. O número de elétrons gerado para cada fóton incidente é conhecido por *ganho* da fotomultiplicadora. Logo, os gráficos de ganho em função da tensão aplicada na fotomultiplicadora e a responsividade do aparelho em função do comprimento de onda incidentes estão apresentados nas figuras 5.21 e 5.22.

O cálculo do fluxo de fótons que a lâmpada do espectrofotômetro emite em cada comprimento de onda pode ser determinado fazendo-a incidir diretamente sobre o fotodiodo e medindo a corrente que ele gera, sem colocar nenhuma barreira ou amostra no caminho do feixe. Vale apenas destacar que este fotodiodo leva alguns minutos para estabilizar o valor da corrente medida. De posse da corrente, o cálculo é idêntico ao que foi feito na determinação do fluxo da lâmpada de hidrogênio e argônio, onde fótons correspondentes à transição Lyman-alpha do hidrogênio incidiam na superfície do fotodiodo. A diferença está apenas na área de interesse (A_i), que é a área exposta à radiação. Para determinar essa grandeza, a câmara foi adaptada substituindo-se uma tampa metálica por uma tampa acrílica que permitisse a visualização do porta-amostras, onde foi colocada uma camada de sulfeto de zinco (ZnS). Como esse material apresenta fluorescência no visível quando radiação UV incide sobre o mesmo, a lâmpada foi ligada e a área exposta ao feixe foi medida pela região que estava emitindo luz visível. O valor típico do fluxo da lâmpada de argônio está na ordem de 10^{14} fótons/cm².s.

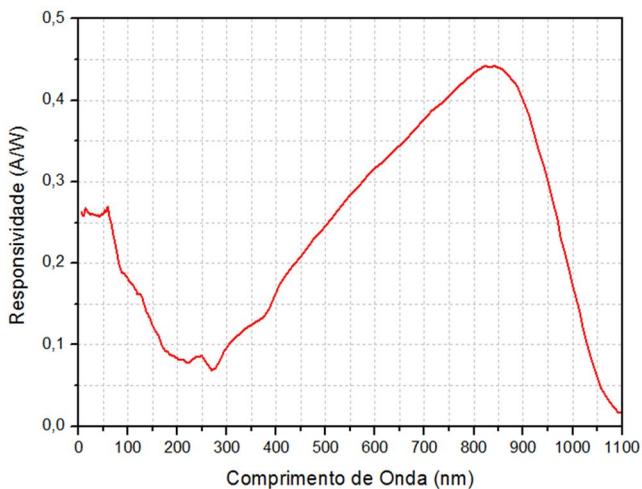


Figura 5.19 – Responsividade do fotodiodo AXUV 100G para incidência de fótons, adaptada de [109].

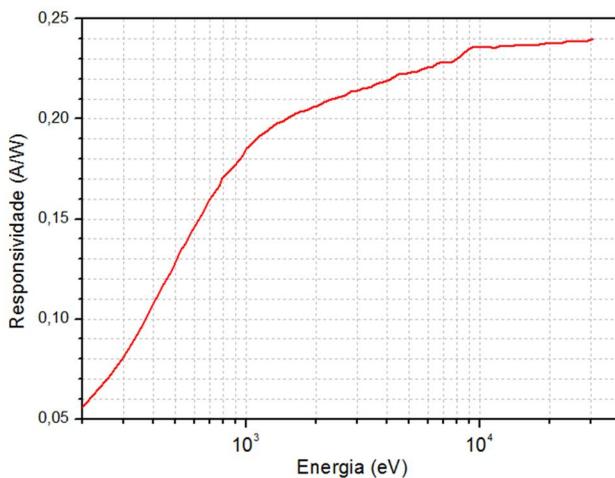


Figura 5.20 - Responsividade do fotodiodo AXUV 100G para incidência de elétrons, adaptada de [109].

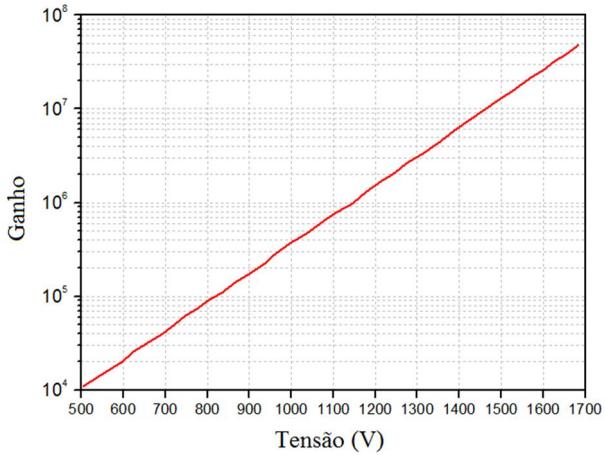


Figura 5.21 – Ganho da fotomultiplicadora em função da tensão de trabalho, adaptada de [110].

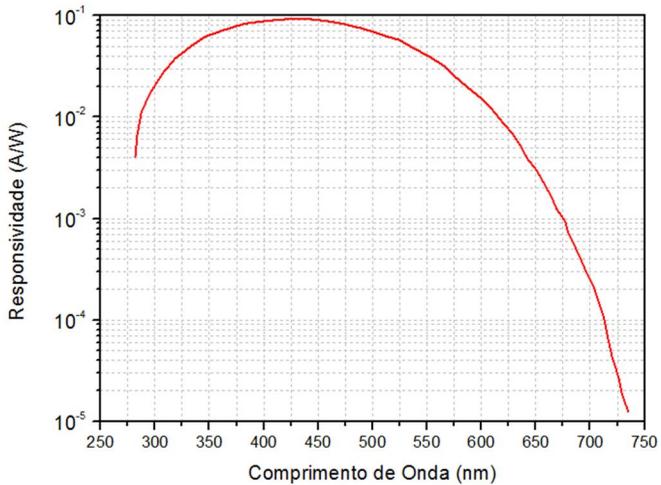


Figura 5.22 – Responsividade da fotomultiplicadora para fótons incidentes, adaptada de [110].

A responsividade é uma grandeza que já foi discutida na sessão sobre irradiações com fótons UV deste trabalho. Aqui, basta comentar que ela também pode ser determinada quando são elétrons incidindo sobre o fotodiodo, ao invés de fótons. Neste caso, o número de elétrons gerados para a corrente no fotodiodo (N_e) por elétron incidente (N_i) é o que define a eficiência do processo (E_q), e ela estará relacionada com a responsividade (R_{dio}) através da equação abaixo, com unidades no SI:

$$E_q = \frac{N_e}{N_i} = \frac{E_e R_{dio}}{e} \quad (5.15)$$

Onde E_e é a energia dos elétrons incidentes e e é o módulo da carga do elétron. A demonstração desta equação é análoga à apresentada na referida sessão anterior, bastando apenas trocar a energia do fóton incidente (E_v) pela energia dos elétrons incidentes. Apesar de não haver incidência de elétrons medida com o fotodiodo neste trabalho, vale o registro de que as equações são análogas.

As variáveis disponíveis no espectrofotômetro de fluorescência são, portanto: o gás utilizado para emissão de luz, a pressão do gás na lâmpada, ângulo da amostra em relação ao feixe de luz incidente, a abertura das fendas colimadoras, a tensão de operação da fotomultiplicadora, o comprimento de onda de excitação, o comprimento de onda de emissão, o passo dos monocromadores quando estão em modo de varredura e a utilização de filtros na excitação ou emissão.

A fotografia da câmara experimental encontra-se no anexo C.

5.3.3 – Espectrometria de Massa por Tempo-de-Voo (ToF)

Já foi discutido que a incidência de fótons, elétrons, íons, átomos ou moléculas com determinada energia sobre uma amostra pode levar à ejeção de matéria da mesma, num fenômeno conhecido por desorção, desbaste ou ablação, dependendo da taxa com que a matéria é ejetada. Sendo assim, a espectrometria de massa por tempo de voo (*time of flight mass spectrometry – ToF-MS*) consiste em medir a distribuição de massa do material arrancado através do “tempo de voo” do mesmo entre o momento em que sai da amostra e quando chega ao detector. Isso permite identificar o que foi emitido com base na composição da própria amostra. Vale comentar que outras identificações dessa técnica podem aparecer na literatura, a depender da energia e da taxa de ejeção de

matéria, como espectrometria de massa de íons secundários (*secondary ions mass spectrometry – SIMS*) [55, 56] e espectrometria de massa por desorção de plasma (*plasma desorption mass spectrometry – PDMS*) [111]. A montagem que será apresentada neste capítulo se enquadra sob a denominação de PDMS.

Neste trabalho, foram feitos espectros de massa do PMMA em diferentes momentos: desde a amostra virgem até as diferentes doses de radiação UV que ela recebera a partir da utilização da lâmpada de hidrogênio localizada no LNLS. O propósito é identificar se há alguma mudança no material ejetado após as diferentes doses de ultravioleta, indicando que a radiação pode ter quebrado ou formado compostos no material irradiado.

Os eventos incidentes que são responsáveis por induzir a desorção são chamados de eventos primários (íons primários, feixe primário, etc), enquanto a ejeção de material é conhecida por eventos secundários, e envolve emissão de átomos isolados, moléculas, aglomerados de moléculas, tanto na forma neutra quanto na forma ionizada. Geralmente, a quantidade de material neutro é maior que a quantidade de material ionizado, porém existe uma facilidade experimental maior para detectar o material que já sai da superfície com estados carregados eletricamente. A detecção de neutros é possível, e algumas técnicas existem na literatura para fazer pós-ionização dos elementos para aceleração por diferenças de potencial antes de atingirem os detectores [63].

Os átomos e íons desorvidos da amostra são provenientes das primeiras camadas da mesma, dependendo da energia e da massa do evento primário, mas esta técnica contrasta, por exemplo, com a espectroscopia por absorção de infravermelho: enquanto esta última analisa toda a espessura do material, a técnica de ToF analisa a distribuição de massa do que foi ejetado das primeiras camadas da amostra.

A figura 5.23 apresenta o esquema experimental do PDMS localizado no LNLS. A amostra (S) fica sobre uma placa metálica conhecida como “alvo” (A) aproximadamente no centro da câmara experimental. Uma válvula de controle permite incidir ou bloquear a luz proveniente da lâmpada de hidrogênio (LH) para irradiar e degradar a amostra. Os eventos primários, que induzem a desorção que será analisada, são gerados pelos fragmentos de fissão de uma fonte radioativa contendo o elemento califórnio-252 (FFCf). A atividade radioativa do mesmo [112, 113] possui meia-vida de 2,6 anos e é proveniente 97% do decaimento por emissão de alfa (energia da ordem

de 6,0MeV) em cúrio-248 e 3% por fissão em dois átomos menores, dados estatisticamente por uma distribuição bimodal com picos nas massas 106Da e 142Da, apresentada no manual do fabricante através da figura 5.24. Quando da fissão espontânea em núcleos menores, existe ainda emissão de nêutrons, sendo, em média, 3,8 nêutrons por fissão [113]. Os átomos mais leves são emitidos com energia da ordem de 65MeV [114] e com diferença angular de 180^0 entre eles por conservação do momento linear. Ao atravessarem as camadas de materiais que envolvem o califórnio, eles não estão neutros, ficando ionizados com carga média de +20 [4]. Uma descrição detalhada das camadas que envolvem a fonte encontra-se em [4]. Logo, quando se deseja degradar a amostra, a fonte radioativa é removida e a válvula da lâmpada UV é aberta. Ao final da dose desejada, fecha-se a válvula da lâmpada e expõe-se o polímero à FFCf.

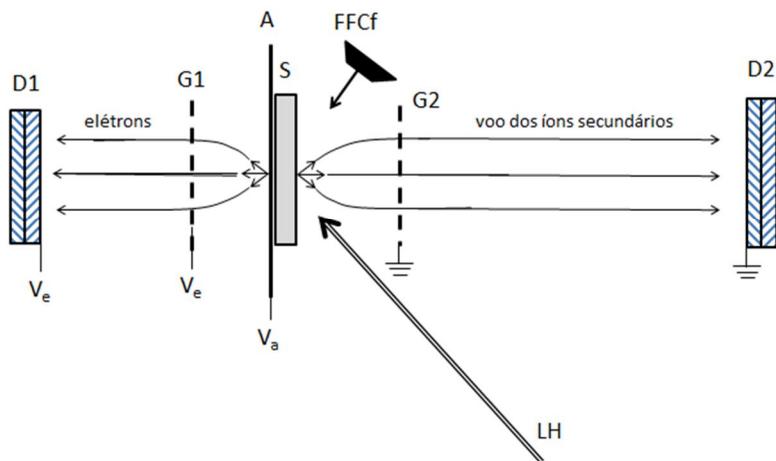


Figura 5.23 – Esquema experimental do espectrômetro de massa por tempo de voo.

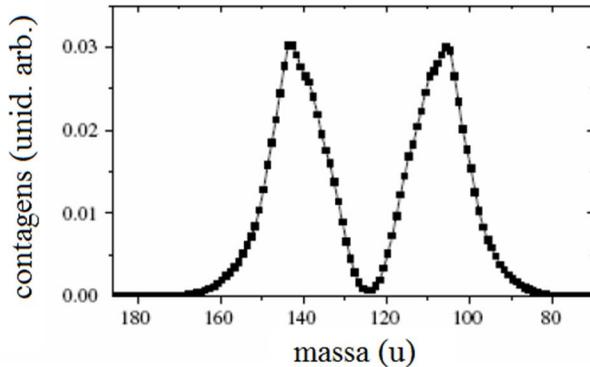


Figura 5.24 – Distribuição probabilística bimodal da fragmentação do ^{252}Cf [114].

A figura do esquema também permite compreender como ocorre a medida da massa do material dessorvido, feita através do *tempo de voo*. Quando os íons primários, provenientes da fonte radioativa, atravessam a amostra e a placa metálica, arrancam elétrons da mesma. Eles são acelerados por uma diferença de potencial elétrico entre o alvo (V_a) e a grade G1 (V_e) de módulo 500V e atrativa para elétrons. Em seguida, eles passam por uma região sem campo elétrico até atingirem o detector D1, conhecido por “detector *start*”. Esse detector gera um pulso elétrico denominado *start* que “abre” a contagem de tempo de um cronômetro digital. Em contrapartida, o material ionizado que foi dessorvido da amostra é acelerado por uma diferença de potencial entre o alvo e a grade G2, que está aterrada. Depois, segue também por uma região livre de campos elétricos até atingir o detector D2 (denominado “detector *stop*”), que gera outro pulso elétrico, denominado *stop*, e que encerra a contagem do cronômetro digital. Tendo em vista os parâmetros de tensão e distâncias desta câmara experimental, determina-se que o tempo que os elétrons levam para atingir D1 é da ordem de nanossegundos e o tempo para os íons saírem da amostra e chegarem a D2 é da ordem de microssegundos. Isso faz com que o tempo medido através do intervalo entre o sinal *start* e o sinal *stop* seja o tempo de voo (t_{TOF}) dos íons secundários entre a amostra e D2. O sistema é capaz de contabilizar um valor máximo de $10\mu\text{s}$ com resolução de $1,0\text{ns}$. É possível demonstrar [4, 103], utilizando-se equações de física geral, que o tempo de voo é proporcional à razão massa/carga (m/q) do íon

secundário. A demonstração considera velocidade inicial nula¹¹ para o íons, e L_1 e L_2 são as distâncias entre a amostra e a grade G2, e G2 e o detector D2, respectivamente. U é o módulo da diferença de potencial entre o alvo metálico e a grade G2 que acelera os íons secundários.

$$t_{TOF} = \sqrt{\frac{m}{q}} \cdot \left[\sqrt{\frac{2}{U}} \cdot \left(L_1 + \frac{L_2}{2} \right) \right] \quad (5.16)$$

Como as energias envolvidas no experimento fazem com que os íons secundários sejam monocarregados (módulo de q igual à carga de 1 elétron) [83, 115], ganha-se uma relação de proporcionalidade direta entre t_{TOF} e a raiz quadrada de m , onde a constante C_1 depende dos parâmetros da equação anterior e é obtida dividindo-se o lado direito da mesma pela raiz quadrada de m .

$$t_{TOF} = C_1 \cdot \sqrt{m} \quad (5.17)$$

Para gerar o espectro de tempo de voo, o *software* associa cada tempo de um evento secundário a uma variável discreta chamada de “canal” (Ch), através de uma relação matemática linear, onde os parâmetros C_A e C_2 são constantes determinadas pelas condições da eletrônica¹² do sistema. Então, quanto maior for o tempo de voo medido, maior será o canal onde esse evento será contabilizado. Uma diferença

¹¹ Na verdade, a velocidade inicial não é exatamente zero, mas é correspondente a uma energia cinética de alguns elétron-volts [83]. Porém, como a ddp entre alvo e a grade G2 é da ordem de milhares de volts, a energia cinética final dos íons secundários é muito maior que a inicial, justificando a consideração de velocidade inicial nula. Essa distribuição de velocidades iniciais contribuem para o alargamento do pico correspondente no espectro de massa [103].

¹² Essa mudança na variável é necessária porque o valor de t_{TOF} , que é a diferença temporal entre os sinais dos dois detectores, não correspondente ao tempo de voo *real* do íon secundário, afinal o tempo que os sinais levam para percorrer os cabos e o tempo que leva para os elétrons do *start* serem detectados são exemplos de intervalos de tempo que precisariam ser contabilizados. De todo modo, esses tempos “extras” são todos constantes durante o experimento e, por isso, vale a linearização com os parâmetros matemáticos apresentados. Esse fato faz com que a técnica experimental funcione sempre que a configuração do sistema é tal que o sinal *start* ocorra antes do *stop* na placa de captura dos mesmos.

de tempo de voo de 2,0ns separam os valores discretos consecutivos do canal. Vale, então:

$$Ch = C_A + C_2 \cdot t_{TOF} \quad (5.18)$$

O *software* acumula, portanto, o número de contagens de eventos secundários em cada valor de canal distinto. A relação entre o canal e a massa do íon secundário é dada juntando-se as equações 5.17 e 5.18, e o produto das constantes C_1 e C_2 será uma outra constante, denominada de C_B . A equação fica:

$$Ch = C_A + C_B \cdot \sqrt{m} \quad (5.19)$$

A determinação dos valores dos parâmetros C_A e C_B é feita sabendo-se os canais de dois picos de massas conhecidas. Para isso, utilizam-se picos de íons que são esperados na medida, uma vez que a composição química da amostra é conhecida. Depois da calibração, é possível converter o espectro de canais (ou espectro de tempos) em espectro de massa, onde o número de contagens de cada uma das massas secundárias é obtida pela integral de cada um dos picos correspondentes.

Os módulos de eletrônica acoplados à câmara experimental, além das fontes de tensão, estão representados na figura 5.25. Os detectores instalados são placas de microcanais (*microchannel plate – MCP*) na configuração *chevron*, que funcionam, basicamente, gerando elétrons após o impacto dos íons na sua superfície sensível. Esses elétrons são multiplicados e geram um pulso detectável experimentalmente. O sinal segue para um amplificador (marca *Ortec*, modelo 476) que o intensifica e envia para um discriminador de fração constante (*constant fraction discriminator – CFD*), produzido pela *Camberra*, modelo 545. A função desse módulo é eliminar os sinais com intensidade abaixo de um valor regulado externamente, e a utilidade é que isso auxilia na eliminação de disparos de ruído dos detectores, e também corta o sinal produzido no detector *start* quando partículas alfa provenientes do ^{252}Cf atravessam o metal do alvo, afinal elas não possuem energia suficiente para causar desorção significativa na amostra. O módulo responsável por efetivamente medir o intervalo de tempo entre os sinais *start* e *stop* é um cronômetro digital denominado *TDC (time to digital converter)*, da marca *Fast ComTec*, modelo P7888. Este modelo recebe o sinal de início da contagem e abre uma “janela de espera” para os sinais de *stop* de 10 μs , podendo operar em menor resolução e captar até 4 sinais de

stop associados ao mesmo *start* ou pode operar com uma resolução maior e contabilizar 2 sinais¹³ de *stop* por *start*. Essa configuração é denominada *multihit* e reduz o tempo de aquisição de um espectro de massa. Neste experimento, utilizou-se a forma de maior resolução.

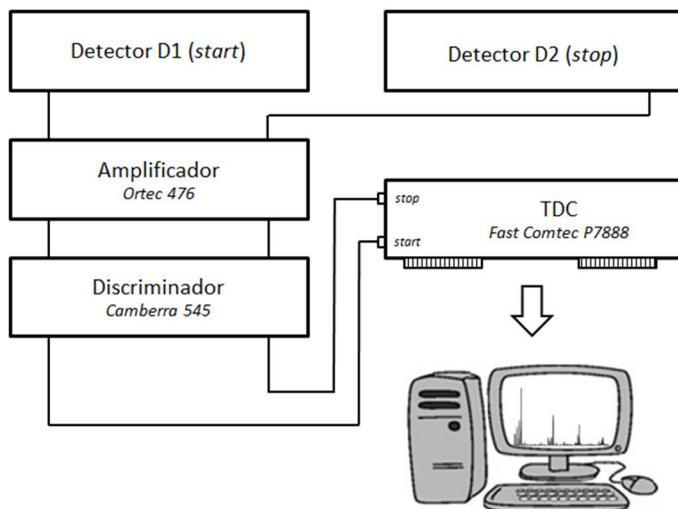


Figura 5.25 – Esquema da eletrônica de análise do ToF-MS, adaptado de [103].

Com as configurações reguladas no CFD e nos demais módulos da eletrônica do sistema, o número de starts ficava entre 20 e 30 por segundo, associado à atividade da fonte, que diminui ao longo dos anos. O tempo de aquisição de um espectro é da ordem de alguns minutos, mas é possível fazer aquisições longas para tentar captar massas maiores, o que também prejudica o espectro por aumentar as contagens de ruído. A distância entre as grades e o alvo é da ordem de 7,0mm (L_1), enquanto a região de voo livre dos íons secundários (L_2) é 2,6cm. Para detecção de íons secundários carregados positivamente, o potencial do alvo (V_a) foi +4000V e o da grade 1 para extração dos elétrons para a detecção do *start* (V_e) foi +4500V. A detecção dos íons negativos ocorreu com V_a valendo -4000V e V_e regulado em -3500V.

¹³ A detecção do sinal *stop* num espectrômetro de tempo de voo deve ser planejada conforme a taxa de ejeção de material da superfície da amostra. Esta configuração de 2 *stops* por *start* é suficiente na nossa análise, porém, em casos de ablação intensa, outros métodos devem ser utilizados.

Vale salientar que a incidência de fótons durante a irradiação da amostra com a lâmpada de hidrogênio também pode causar dessorção, processo conhecido por *fotodessorção*. Não é possível contabilizar esse fenômeno com este aparato experimental, pois não existe a detecção do sinal de *start* com a incidência dos fótons. Além disso, a própria exposição da amostra aos fragmentos de fissão do califórnio pode gerar degradação e causar alterações, pois está ocorrendo depósito de energia através do poder de freamento, no entanto, o fluxo de núcleos filhos da fonte ^{252}Cf é bem inferior ao de luz UV. Logo, a dose recebida pelos fótons é dominante para causar alterações na amostra.

Alguns pontos importantes e detalhados sobre correções que precisam ser aplicadas aos dados experimentais obtidos por esta técnica de tempo de voo, como, por exemplo, a perda de contagens de íons devido à obstrução pela grade de extração e discussões acerca da ocorrência de múltiplos sinais de *start* ou *stop* são encontradas em trabalhos prévios do grupo de pesquisa [4].

5.3.4 – Espectrômetro de Massa por Quadrupolo (QMS)

O espectrômetro de massa por quadrupolo utilizado é da marca *Stanford Research Systems (SRS)*, modelo *Residual Gas Analyzer 200 (RGA 200)*. Seu princípio de funcionamento consiste em gerar ionização dos átomos presentes no ambiente da câmara experimental e depois acelerá-los para dentro de uma região com campos elétricos (quadrupolo), que, conforme seus valores instantâneos de campos, será *ideal* para passagem de apenas um valor bem determinado de massa para ser detectada. Logo, ao fazer uma varredura nas condições ideais para detecção de cada massa individualmente, é possível fazer um espectro de massas dos átomos presentes na câmara experimental. A figura 5.26 apresenta os principais componentes: a unidade de eletrônica, a sonda quadrupolar que é responsável pela seleção da massa a ser detectada, e o ionizador. O comprimento total do RGA é cerca de 45cm, e a primeira flange da direita para esquerda é a que se conecta à câmara de vácuo experimental. O manual do fabricante apresenta algumas informações de funcionamento do sistema de detecção de massas que serão discutidas a seguir [116].

Para gerar ionização, um sistema de simetria cilíndrica é montado em torno de um filamento circular, conforme estão demonstrando as figuras 5.27 (em visão expandida dos componentes) e 5.28 (em visão lateral esquemática num corte paralelo ao eixo do ionizador). O filamento circular é feito de irídio com recobrimento de dióxido de tório

(ThO₂) e quando submetido a uma corrente elétrica, gera emissão de elétrons do material por efeito termoiônico. Esses elétrons gerados na região intermediária entre as duas grades (externa com potencial elétrico repulsivo e a interna com potencial atrativo) são acelerados para a região central do ionizador. Aqueles elétrons que não colidem com a grade atrativa e são absorvidos por ela, ficam livres para entrar com a energia cinética adquirida pela atração na parte central do cilindro e colidir com os átomos presentes no ambiente da câmara experimental, ionizando os mesmos e formando íons positivos. Em seguida, tanto os elétrons liberados na ionização quanto os que a causaram, se não forem recapturados por algum átomo ionizado, sofrem nova atração para a grade interna, mas agora são acelerados para fora da mesma. Ao atravessá-la, serão repelidos pela grade externa e o processo reinicia, até que eles sejam capturados por algum átomo ou pela grade atrativa. Os íons positivos gerados a partir do gás residual são acelerados por um potencial negativo da placa de focalização e, eventualmente, entram pela abertura central para acessar o tubo do quadrupolo.

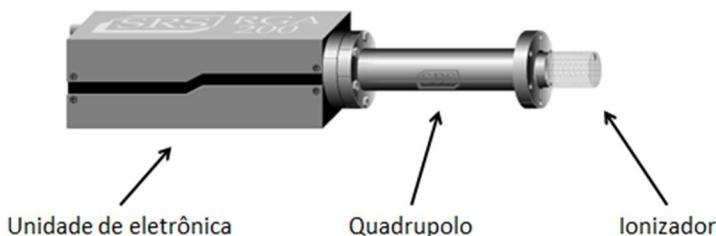


Figura 5.26 – Visão externa do RGA 200, adaptada de [116].

Os elétrons responsáveis pela ionização tem energia que pode ser ajustada entre 25eV e 105eV (utilizado o padrão do aparelho de 70eV). Os íons positivos são acelerados para a placa focalizadora com potencial que pode variar entre 0V e -150V (usado o padrão de -90V), e adquirem energia cinética relacionada à diferença de potencial entre a placa atrativa e a placa de focalização, da ordem de 12eV por padrão. A corrente no filamento pode ser regulada até 3,5mA, e foi utilizado o valor padrão de 1,0mA. O ionizador precisa de baixa pressão para garantir que o filamento não se rompa ou danifique, ideal para funcionamentos entre 10^{-4} torr e 10^{-14} torr.

A sonda responsável por fazer a seleção das massas que conseguem passar por ela e serem detectadas ao final funciona com uma

configuração quadrupolar, cujo esquema está na figura 5.29. Quatro bastões condutores são colocados de forma paralela entre si ao longo do eixo z , o mesmo eixo de movimento dos íons provenientes do ionizador. Ao longo do eixo vertical (x) um potencial elétrico que depende do tempo ($U(t)$) é aplicado nas duas barras ao mesmo tempo, e é formado por dois componentes: um constante (U_c) e um senoidal com amplitude U_v e frequência f . Ao longo do eixo horizontal (y) um potencial $-U(t)$, com os mesmos componentes, é aplicado também de forma simultânea nas duas barras.

$$U(t) = U_c + U_v \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot f \cdot t) \quad (5.20)$$

A partir da variação simultânea entre U_c e U_v , somente íons com uma razão massa/carga específica conseguirão ter uma trajetória estável e chegar ao final da sonda. Os demais íons serão desviados do caminho central e irão colidir com os bastões do quadrupolo. Como as energias envolvidas no processo de ionização formam íons monocarregados, o espectro gerado pode ser interpretado unicamente como um espectro de massas.

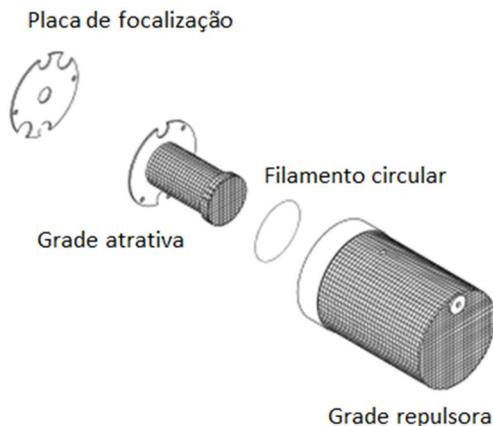


Figura 5.27 – Visão expandida com os componentes do ionizador, adaptada de [116].

O comprimento da região de voo entre os bastões é da ordem de 10,0cm, o diâmetro de cada bastão fica em torno de 6,0mm e a região de voo tem um diâmetro da ordem 2,6mm. A frequência de operação do componente alternado do potencial é 2,7648MHz, e o modelo RGA 200 permite identificação de massas entre 0,5Da e 200,0Da com precisão de 0,5Da.

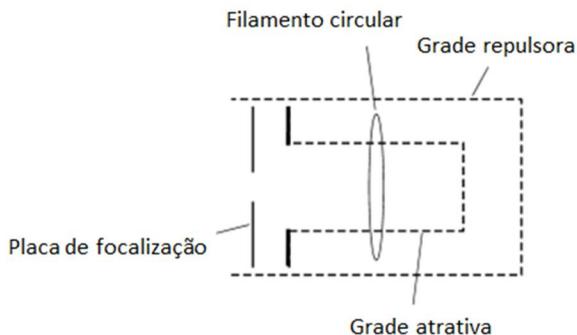


Figura 5.28 – Visão esquemática do ionizador, adaptada de [116].

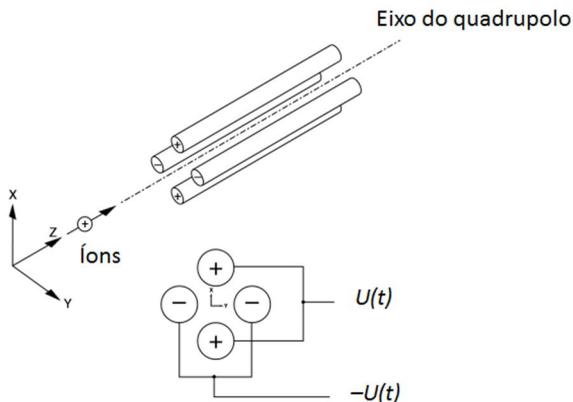


Figura 5.29 – Esquema de funcionamento da sonda quadrupolar de seleção de massa, adaptada de [116].

O sistema de detecção fica localizado ao final do tubo do quadrupolo, acoplado à flange da eletrônica, e está representado na figura 5.30. O RGA possui dois detectores independentes entre si: um copo de Faraday (*Faraday Cup – FC*) e um multiplicador de elétrons ou *channeltron* (*Macro Multi-Channel Continuous Dynode Electron Multiplier – CDEM*), e ambos estão isolados dos campos produzidos por fontes externas ao aparelho e pelo quadrupolo através da blindagem externa e da placa de saída do quadrupolo, ambos aterrados. O FC é montado diretamente no eixo do feixe incidente de íons, e não passa de uma placa metálica que coleta os íons e os neutraliza com elétrons. Essa demanda de elétrons para neutralizar os íons gera uma corrente que é passível de detecção. O CDEM funciona com uma série de microcanais ou microtubos dispostos lateralmente e feitos com um vidro específico que possui emissão intensa de elétrons secundários quando um elétron, íon ou fóton atinge uma de suas paredes. Devido à diferença de potencial aplicada, os elétrons secundários são novamente acelerados dentro do tubo e colidem novamente nas paredes, gerando um efeito cascata e multiplicando a intensidade do sinal. A ponteira do CDEM em forma de cone fica fora do eixo dos íons, mantida na posição por um suporte metálico. Quando em operação, ela é submetida a um potencial elétrico negativo aplicado através do próprio suporte metálico, que atrai os íons positivos que saíram da região do quadrupolo, fazendo-os colidir com a mesma e iniciando o processo de multiplicação de elétrons. Ao final dos tubos, os elétrons são atraídos pelo potencial elétrico do ânodo, que é uma placa metálica que os absorve e gera um sinal elétrico para detecção. O ganho de contagens de elétrons será tão maior quanto maior for a tensão aplicada no CDEM, e esta relação encontra-se apresentada na figura 5.31.

Os detectores geram uma corrente elétrica que é proporcional à pressão dos íons na câmara experimental, afinal uma pressão maior daquele referido íon vai gerar um número maior de íons incidentes no aparelho e uma corrente elétrica maior ao final do processo. Isso faz com que a operação do copo de Faraday tenha uma resposta em torno de $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ A/torr}$, enquanto o *channeltron* aumenta esse valor para a ordem de 10^2 A/torr . Logo, o espectro apresentado pelo *software* já converte a corrente em valores de *pressão parcial*, que é a pressão exercida na câmara experimental pelos átomos ou moléculas que geraram aquele íon detectado no RGA. A pressão total será, portanto, a soma das pressões parciais, desde que conhecidos todos os gases e suas respectivas pressões parciais. As menores pressões parciais detectáveis ficam em $5,0 \cdot 10^{-11} \text{ torr}$ com FC e $5,0 \cdot 10^{-14} \text{ torr}$ com CDEM. Já as condições de

operação desse aparelho ficam restritas a uma temperatura máxima de 70⁰C e pressão na câmara abaixo de 10⁻⁴torr (FC) e 10⁻⁶torr (CDEM).

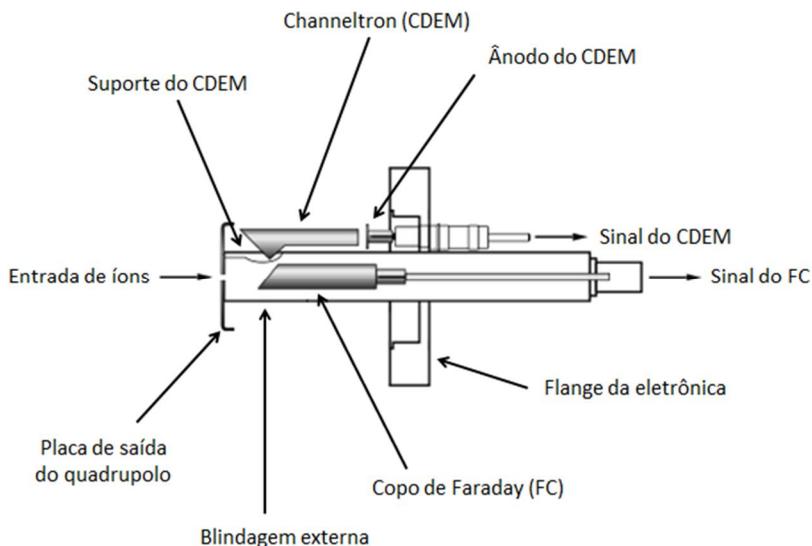


Figura 5.30 – Sistema de detectores do RGA 200, adaptada de [116].

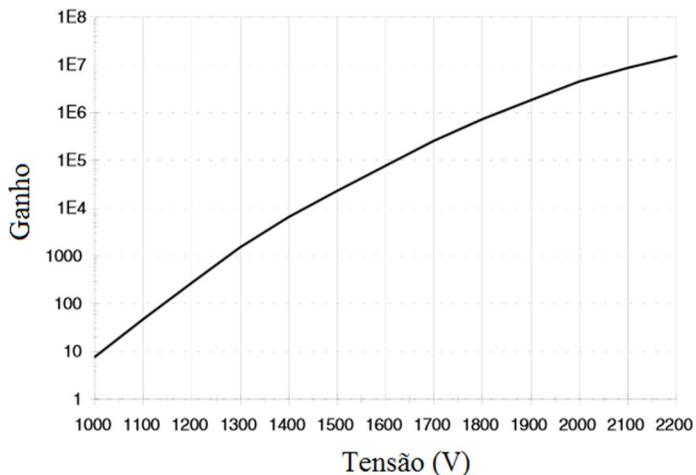


Figura 5.31 – Ganho de elétrons no *channeltron* do RGA 200 [116].

Existem três modos de medida para o RGA 200: o primeiro deles é como espectrômetro de massa, através do qual a condição ideal do quadrupolo é variável para detecção do intervalo de massas escolhido e feita a medida do espectro de pressão para cada uma das massas. O segundo é acompanhamento de um gás específico, onde o quadrupolo mantém a seleção de um único íon e o *software* gera um espectro de pressão em função do tempo de medida. E o terceiro é como medidor de pressão total da câmara experimental, feita apenas com o copo de faraday e com a seleção por quadrupolo desligada, permitindo que todos os íons gerados no ionizador atinjam o detector e gerem uma corrente proporcional à pressão. Vale destacar que um espectro de massa típico, feito pela varredura da condição ideal do quadrupolo para detecção de massas com intervalo entre 1,0Da e 100,0Da demora em torno de 1,0 minuto.

No caso das medidas desta tese, o RGA foi utilizado acoplado à câmara experimental onde ocorria as irradiações com elétrons e a utilidade é a investigação de ocorrências de alterações na composição do vácuo da câmara causadas pela dessorção de material da superfície do polímero. Uma fotografia do aparelho instalado na câmara experimental encontra-se no anexo C.

5.4 – Localização das Técnicas Utilizadas

As utilizações das técnicas experimentais apresentadas ao longo do capítulo ocorreram em diferentes cidades e instituições. A tabela 5.5 apresenta a relação do que foi feito em cada uma das instituições.

Tabela 5.5 – Instituições envolvidas nos trabalhos desta tese e técnicas utilizadas em cada uma.

<i>Instit.</i>	<i>Local</i>	<i>Técnicas utilizadas</i>
UFSC	Florianópolis, SC	Filmes de PMMA por <i>casting</i> ; Filmes de PMMA por <i>spinner</i> ; Perfilometria; Canhão de elétrons para irradiação; RGA-QMS para análise por gás residual; Espectrofotômetro de UV para irradiação e análise.
PUC	Rio de Janeiro, RJ	Filmes de PMMA por <i>casting</i> ; Acelerador de íons para irradiação; Infravermelho dispersivo para análise <i>in situ</i> .
LNLS	Campinas, SP	Lâmpada UV para irradiação; PDMS-ToF para análise.
IFSC	São José, SC	Infravermelho FTIR para análise; Prensa para elaboração de substrato de KBr.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para sistematizar a apresentação dos resultados, dividiu-se o que foi obtido em grupos distintos. Nas seções a seguir, apresentar-se-ão os resultados de cada grupo, conforme numerado pela tabela 6.1. As discussões dos resultados e as conclusões que se pode tirar em cada grupo de medidas também serão apresentadas neste capítulo, por se entender que facilita a leitura e a compreensão.

Tabela 6.1 – Apresentação dos grupos de resultados experimentais.

<i>Grupo</i>	<i>Filme de PMMA</i>	<i>Irradiação</i>	<i>Análise</i>
1	---	---	Caracterização do Espectrofotômetro de Fluorescência
2	Elaborado por <i>spinner</i> em substrato KBr e Si	Ultravioleta	Fluorescência
3	Elaborado por <i>spinner</i> em substrato Si	Elétrons	Fluorescência
4	Elaborado por <i>spinner</i> em substrato Si	Ultravioleta	Infravermelho
5	Elaborado por <i>casting</i> em substrato KBr	Íons	Infravermelho
6	Elaborado por <i>spinner</i> em substrato Si	Elétrons	Infravermelho
7	Elaborado por <i>casting</i> em cobre	Ultravioleta	Espectro de massa (ToF)
8	Elaborado por <i>spinner</i> em substrato Si	Elétrons	Espectro de massa (QMS/RGA)

6.1 – Resultados do Grupo 1

Como já se apresentou no capítulo experimental, no ano de 2014, o Departamento de Física da UFSC recebeu um equipamento destinado a estudos de fluorescência no ultravioleta. Parte do trabalho desta tese foi desenvolvido no sentido de colocar este equipamento em operação e caracterizá-lo. O intuito é poder apresentar e conhecer suas potencialidades e limitações. Assim sendo, este grupo de resultados irá apresentar o que foi executado com este fim.

A primeira medida feita consiste em identificar e caracterizar as fontes de luz que incidem sobre a amostra. Para isso, liga-se a fonte de tensão da lâmpada após fazer circular um fluxo do gás desejado com controle do mesmo através da pressão. Conforme já apresentado na descrição do espectrômetro, a luz emitida pelo gás passa pelo monocromador de excitação (monocromador 1 do sistema) e por duas fendas colimadoras antes de atingir a amostra. A figura 6.1 mostra o espectro da lâmpada operando com argônio, onde mostra o comprimento de onda regulado no monocromador de excitação e a respectiva corrente detectada no fotodiodo. Vale salientar que, para fazer o espectro dos gases da lâmpada, a luz incide diretamente no detector, sem nenhuma amostra colocada no porta-amostras. Para a geração desse espectro, a fonte de tensão estava regulada¹⁴ em 1040V, fazendo uma corrente de 350mA atravessar o gás rarefeito. A pressão de operação foi $5,19 \cdot 10^{-2}$ torr e as fendas ficaram com abertura de 0,4mm. É possível perceber picos intensos de emissão do argônio tanto na faixa do ultravioleta quanto na faixa de luz visível.

A figura 6.2 mostra o espectro da lâmpada feito com o gás hélio em operação. A fonte com tensão regulada¹⁵ em 1040V e uma corrente de 300mA atravessando o gás. A pressão de gás na lâmpada estava em $4,91 \cdot 10^{-1}$ torr e as fendas 1 e 2 com abertura de 0,5mm. Novamente, pode-se verificar picos em ultravioleta e visível, mas os picos mais intensos da emissão do hélio, na faixa analisada neste experimento, estão na região do visível, diferentemente do espectro do argônio.

¹⁴ Esta é a operação padrão das medidas desta tese para lâmpada de argônio. Sempre que as condições da fonte de tensão não forem mencionadas, esta foi a configuração utilizada.

¹⁵ Esta é a operação padrão das medidas desta tese para lâmpada de hélio. Sempre que as condições da fonte de tensão não forem mencionadas, esta foi a configuração utilizada.

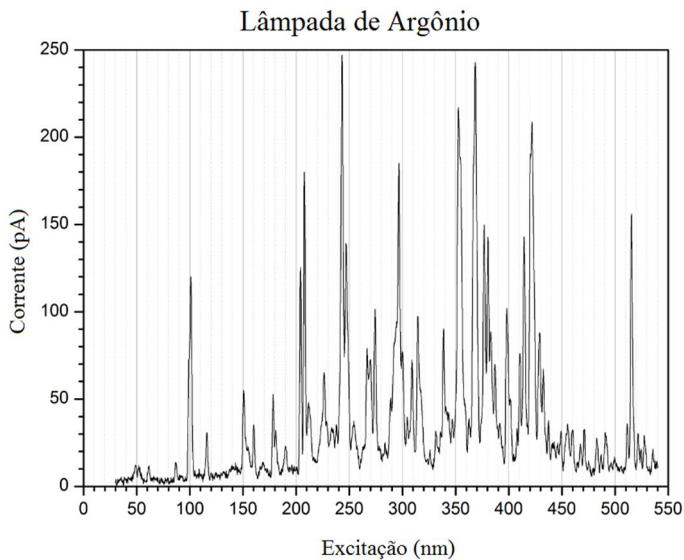


Figura 6.1 – Espectro da lâmpada em operação com argônio.

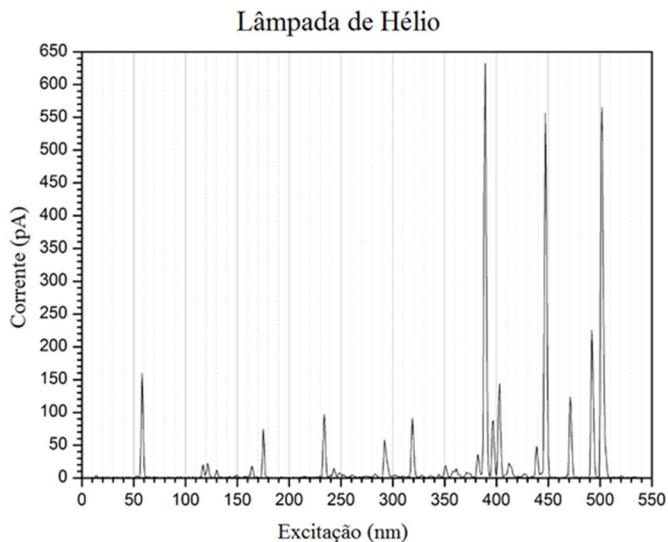


Figura 6.2 – Espectro da lâmpada em operação com hélio.

A intensidade dos picos de emissão do gás variam conforme a pressão regulada para a operação da lâmpada. Isso ficou demonstrado com os espectros apresentados nas figuras 6.3 e 6.4 para os gases de argônio e hélio, respectivamente. Eles foram feitos com as mesmas características experimentais das figuras 6.1 e 6.2, porém variou-se a pressão de gás na lâmpada, e os espectros das diferentes pressões estão sobrepostos. Além disso, para facilitar a visualização do efeito da variação da pressão, apenas uma região limitada de comprimentos de onda está sendo mostrada. O intervalo de pressões analisado é restrito às limitações de operação da fonte, pois pressões muito baixas não entram em ignição com a tensão da fonte, enquanto pressões muito altas sobreaquecem o sistema e a fonte desarma.

É possível perceber que nem todos os picos de emissão do gás são igualmente susceptíveis à variação da pressão, como, por exemplo, a região entre 90nm e 95nm para argônio e 395nm e 405nm para hélio. No caso do pico centrado em torno de 106nm e 107nm, para Ar, o aumento da pressão gerou uma diminuição na intensidade do mesmo, enquanto a região centrada em 389nm, para He, aumenta de intensidade com o aumento da pressão. O fato do aumento sucessivo da pressão não gerar sempre o mesmo comportamento de aumento para os picos de emissão dos gases pode ser explicado na ideia de que o mesmo gás que tem emissão em determinado comprimento de onda, também pode absorver igualmente bem esse mesmo comprimento de onda. Ou seja, o gás tem uma pressão *ótima* de operação, e se for submetido a valores superiores a esse, ele também exercerá a função de meio absorvedor de forma dominante, e a intensidade do pico em questão será diminuída.

A figura 6.5 explorou a mudança no espectro gerada por modificação no tamanho da abertura das fendas colimadoras. Foi utilizado argônio na lâmpada e feitos três espectros para as aberturas de 0,4mm, 1,0mm e 2,5mm nas fendas 1 e 2 (ambas com a mesma abertura). Novamente, a corrente medida é diretamente no fotodiodo, sem amostras em frente ao feixe, e os comprimentos de onda são selecionados pelo monocromador de excitação. Nas medidas com as três aberturas diferentes, a pressão do gás ficou praticamente a mesma, valendo, respectivamente, $8,38 \cdot 10^{-2}$ torr, $8,45 \cdot 10^{-2}$ torr e $8,59 \cdot 10^{-2}$ torr.

Com base nesse resultado, é possível perceber a melhora de resolução com a diminuição das fendas. Compare entre os espectros, por exemplo, a região entre 270 e 280nm e a região entre 350nm e 450nm, é possível resolver uma quantidade maior de picos para os espectros de menor abertura. No entanto, em contrapartida, a diminuição das fendas

gera consequente diminuição da passagem de luz, o que leva a diminuir a intensidade dos picos de emissão da lâmpada.

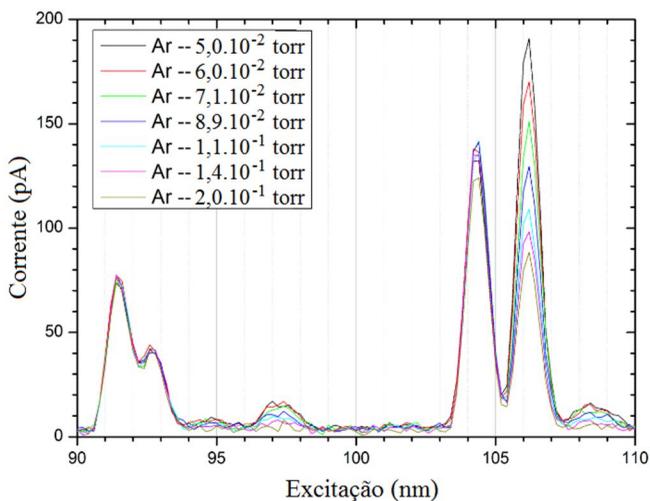


Figura 6.3 – Efeito da variação de pressão de argônio no espectro da lâmpada.

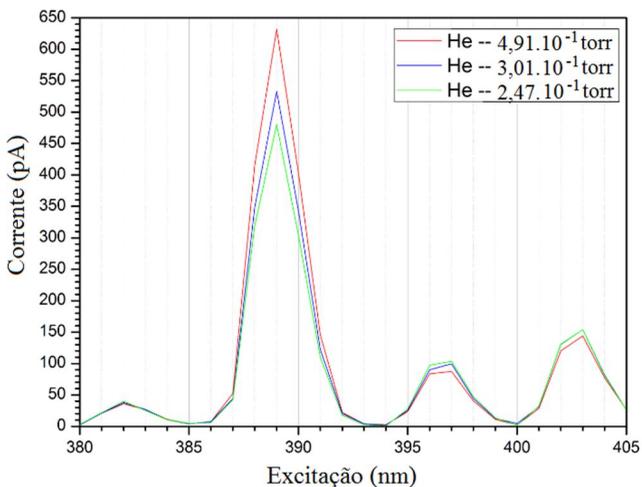


Figura 6.4 – Efeito da variação de pressão de hélio no espectro da lâmpada.

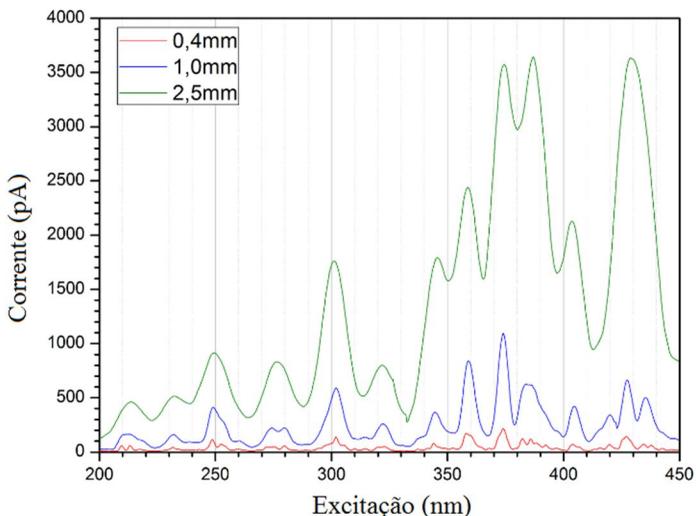


Figura 6.5 – Efeito da variação na abertura das fendas na lâmpada de argônio.

É possível regular o passo da medida dos monocromadores no espectrofotômetro. Quando o passo é pequeno, são feitas mais medidas intermediárias no mesmo intervalo de comprimentos de onda. Essa variável é importante quando se deseja verificar picos muito próximos, quando há necessidade de deconvolução. Nesses casos, é útil reproduzir as medidas com um passo pequeno. O menor passo possível é 0,1nm. A figura 6.6 mostra a medida do pico centrado em 302,0nm da lâmpada de argônio. O monocromador 1 (excitação) estava variando o comprimento de onda que permitia ser detectado pela corrente no fotodiodo. As medidas foram feitas com passos distintos de 0,2nm, 1,0nm e 2,0nm. Nenhuma amostra estava em frente ao feixe, e a pressão de operação foi $8,74 \cdot 10^{-2}$ torr. As fendas estavam com abertura de 1,0mm, todas elas. É possível perceber claramente que um passo menor gera um espectro mais suave e com pico de melhor qualidade.

No capítulo sobre o espectrofotômetro de fluorescência, foi apresentado o gráfico que mostrava o ganho da fotomultiplicadora instalada em função da sua tensão de operação. Para a medida com a fotomultiplicadora apresentada na figura 6.7, o monocromador de excitação foi colocado fixo em 302,0nm e o monocromador de emissão foi variado entre 290nm e 310nm com passo de 0,5nm, enquanto a corrente detectada era proveniente do sinal da fotomultiplicadora. A amostra em questão era um disco de alumínio simples, com uma boa

taxa de reflexão. Portanto, o pico apresentado corresponde ao sinal de reflexão da amostra de alumínio para incidência monocromática em 302nm. Vários espectros estão sobrepostos, cada um feito para uma tensão de operação diferente da fotomultiplicadora. Para as tensões maiores, dentro do regime medido, o ganho também era maior. Isso se traduz no espectro com duas variações práticas: aumento da intensidade do pico, mas também aumento nas contagens de fundo, afinal os disparos aleatórios e sinais de ruído também sofrerão maior amplificação. Durante essas medidas, a pressão de operação da lâmpada de argônio estava em $8,70 \cdot 10^{-2}$ torr e todas as fendas (1 a 4) foram mantidas com abertura de 1,0mm.

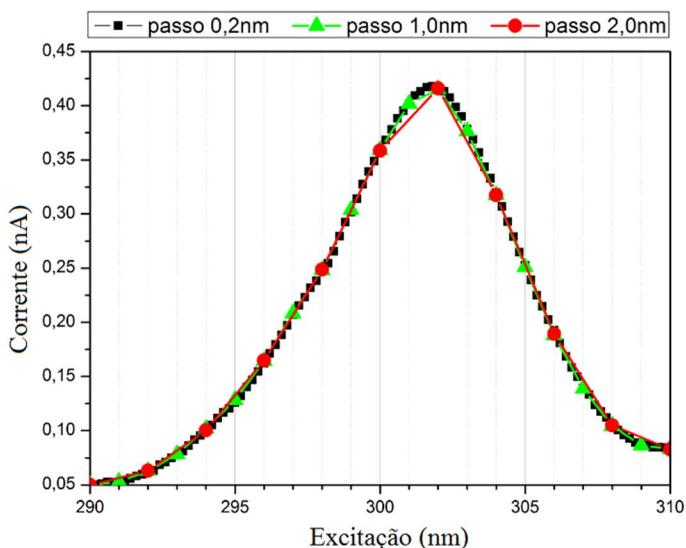


Figura 6.6 – Efeito da variação no passo do monocromador.

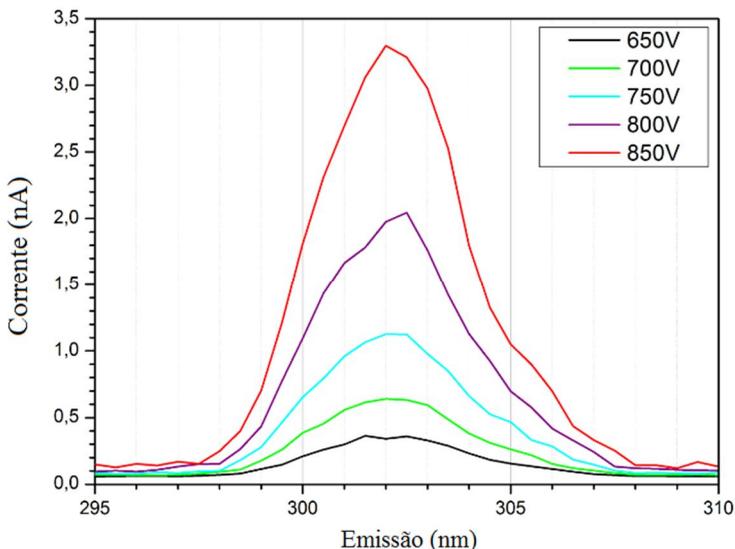


Figura 6.7 – Efeito da variação da tensão de operação da fotomultiplicadora.

6.1.1 – Conclusões do Grupo 1

Este equipamento é de fácil operação através do *software* de controle, o que incentiva que os usuários do departamento possam se apropriar do mesmo sem que precise de muito tempo de instrução, o que é um fator positivo. Além disso, com as duas possibilidades de gases para a fonte de luz, o número de linhas espectrais disponíveis abrange uma variação grande de comprimentos de onda, desde o ultravioleta de vácuo até parte da luz visível.

Os gases têm linhas de emissão cujas intensidades dependem da pressão. Nem sempre que se aumenta a pressão irá ocorrer aumento na intensidade das linhas, pois o próprio gás também pode reabsorver os fótons. Logo, antes de trabalhar com um gás novo, é necessário medir e investigar sua pressão ideal de trabalho.

É preciso estar atento às variáveis que são possíveis de ajuste no espectrofotômetro de fluorescência, elas devem ser reguladas conforme a necessidade de cada experimento e de cada análise. Diminuindo-se o “passo” de variação dos comprimentos de onda nos monocromadores, deixa-se os picos mais suaves, mas a medida demora mais a ser feita. Fechando-se as fendas, ganha-se em resolução, mas se perde em intensidade.

6.2 – Resultados do Grupo 2

Neste segundo grupo, os filmes de polímero foram feitos por *spinner* usando substratos de KBr ou silício. Nos que o KBr foi utilizado, não é possível determinar sua espessura com perfilometria, mas eles são de espessura inferior a 150nm, devido à quantidade de polímero depositado. Já os que foram feitos sobre silício terão sua espessura especificada.

Como já foi discutido nos capítulos anteriores, não é conhecido comportamento de fluorescência no PMMA, por não possuir grupamentos químicos com essa característica. Logo, as primeiras medidas foram no intuito de verificar essa afirmação. Em seguida, procedeu-se com a irradiação dos polímeros com luz policromática da lâmpada de argônio por diferentes intervalos de tempo, gerando, portanto diferentes doses. Entre a aplicação dessas doses, foi feito novamente espectros de reflexão para investigar alterações.

A figura 6.8 mostra o espectro de emissão do PMMA quando submetido a uma excitação de comprimento de onda fixo proveniente da lâmpada. O gás utilizado foi argônio à pressão de $8,8 \cdot 10^{-2}$ torr, e o monocromador de excitação (monocromador 1) teve seu valor fixado nos comprimentos de onda especificados na figura. Todas as fendas colimadoras foram ajustadas em 0,4mm. A amostra de PMMA foi feita sobre substrato de KBr e submetida à incidência de luz, e a corrente especificada na medida foi devido ao sinal produzido pela fotomultiplicadora depois que a luz emitida pela amostra passa pelas fendas 3 e 4 e pelo monocromador de emissão (monocromador 2). Logo, apresenta-se a corrente medida em função do comprimento de onda do monocromador de emissão, e a varredura foi feita para comprimentos de onda de menor energia em relação ao comprimento de onda incidente, no intuito de verificar se aparece algum pico de luminescência do polímero. Como se pode observar pelos resultados, cada um dos comprimentos de onda de excitação gerou um único pico de emissão, cujo valor de comprimento de onda é o mesmo. Isso indica que não há luminescência gerada no PMMA e o pico é proveniente de sinal de reflexão de luz de forma difusa pela amostra. Outros comprimentos de onda que não aparecem na figura também foram medidos e o resultado foi o mesmo.

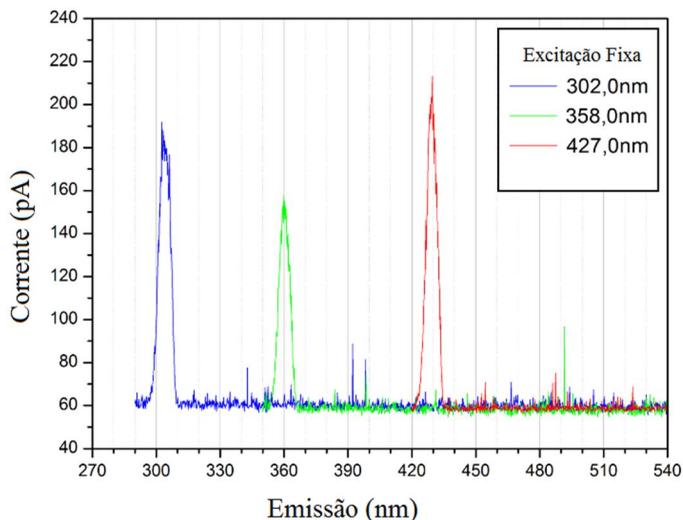


Figura 6.8 – Espectros de emissão para PMMA sob excitações monocromáticas.

Algumas medidas de corrente aparecem na figura como picos bem finos, como os medidos por volta de 340nm, 390nm, 400nm e 490nm. Esses picos aparentes são, na verdade, disparos aleatórios da fotomultiplicadora. Para identificá-los, basta reproduzir o espectro que eles aparecerão em outras posições. Além disso, eles são formados por apenas um ou dois pontos experimentais. Poder-se-ia ignorá-los para montar a figura, mas optou-se por deixá-los no intuito de discutir e identificar essa ocorrência.

A figura 6.9 mostra o comparativo do espectro de excitação da lâmpada de argônio com variação de comprimento de onda no monocromador 1 e corrente medida no fotodiodo sem amostras em frente ao feixe, e o espectro de emissão do PMMA “virgem”, sem que tenha levado nenhuma dose prévia de radiação UV. Neste caso, o espectro foi feito com o monocromador 1 em ordem zero, ou seja, deixando a incidência policromática formada por toda a emissão do argônio simultaneamente, e a corrente foi medida na fotomultiplicadora para diversos comprimentos de onda selecionados pelo monocromador 2. O PMMA estava sobre substrato de KBr, todas as fendas em 0,4mm e a pressão de argônio em $8,80 \cdot 10^{-2}$ torr. A incidência do feixe foi normal à superfície do polímero.

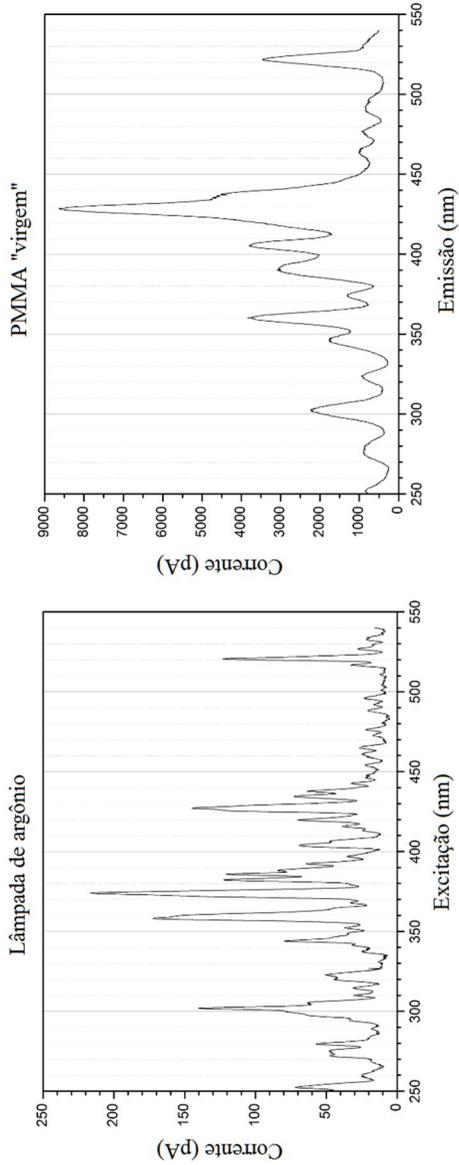


Figura 6.9 – Espectro da lâmpada de argônio com corrente medida no fotodiodo (esq) e espectro de emissão do PMMA virgem com corrente na fotomultiplicadora (dir).

Já que a investigação de picos de luminescência mostrou que o polímero não apresenta esse comportamento, acredita-se que o sinal captado pela fotomultiplicadora devido à incidência de luz que foi emitida pela amostra seja efeitos de reflexão difusa da luz emitida pelo gás na superfície do polímero, uma vez que a incidência de luz é normal à superfície e a luz captada para a fotomultiplicadora fica angularmente deslocada em relação à normal. Logo, se a refletividade fosse uniforme para todos os comprimentos de onda, esperar-se-ia observar a mesma intensidade relativa entre os picos da lâmpada. Não é o caso. Veja que o pico mais intenso da lâmpada está em torno de 375nm, enquanto esse mesmo pico no espectro de reflexão é bem menos intenso que seus vizinhos. O pico mais intenso de reflexão foi medido por volta de 430nm, e não há picos de reflexão para comprimentos de onda menores que 240nm, apesar do argônio possuir picos de emissão nessa faixa de frequências. Pode-se concluir com esse dado que a refletividade do PMMA não é uniforme, possuindo comprimentos de onda de grande absorvidade (como 375nm) e outros de grande refletividade (como 430nm).

Para investigar se a espessura do polímero faria diferença no sinal de reflexão medido nos experimentos, foram feitas amostras sobre substrato de silício e medidas com perfilometria para determinar a espessura. As duas foram colocadas no espectrofotômetro e tiveram seu sinal de reflexão medidos da mesma forma como já descrito anteriormente, usando a lâmpada de argônio como fonte de excitação e sem monocromatização na incidência. As fendas 1 e 2 tiveram abertura ajustada para 0,4mm e as fendas 3 e 4 ficaram em 2,0mm de abertura, para permitir maior passagem de luz e melhora na intensidade do sinal de reflexão. A lâmpada de Ar operou com pressão de $7,00 \cdot 10^{-2}$ torr. O resultado gerado é o gráfico da esquerda da figura 6.10, enquanto o gráfico da direita é apenas uma ampliação da região inferior do gráfico da esquerda.

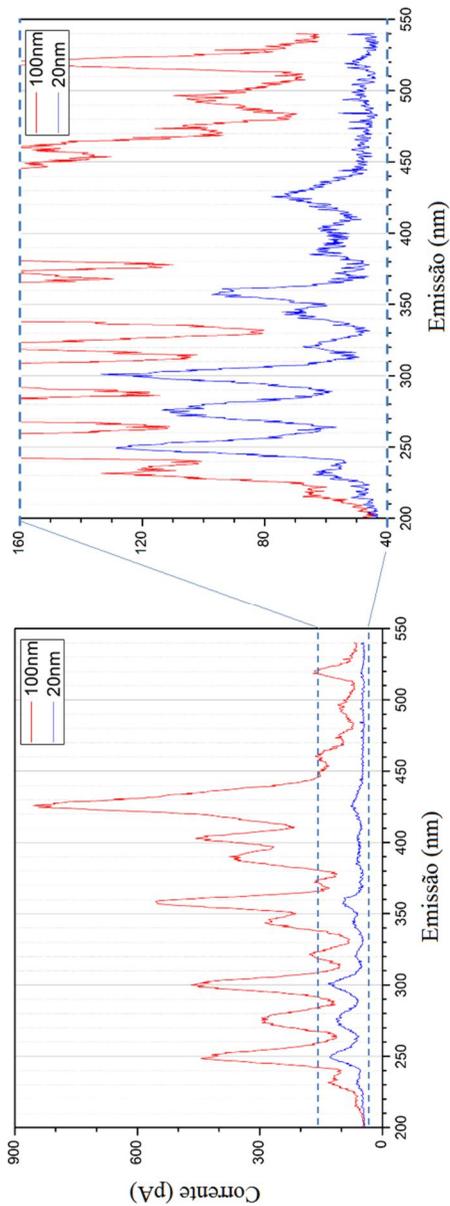


Figura 6.10 – À esquerda, espectros de emissão do PMMA de diferentes espessuras. À direita, apenas uma região ampliada dos espectros da esquerda.

É possível perceber diferenças nos espectros de reflexão do PMMA de diferentes espessuras. Note, por exemplo, que a espessura de 100nm gera seu pico mais intenso em torno de 430nm, enquanto a espessura menor tem picos mais intensos em 250 e 300nm. Além disso, os picos centrados em 390nm, 405nm e 430nm tem intensidades respectivamente crescentes no PMMA de 100nm de espessura, enquanto esses mesmos picos não apresentam esse comportamento crescente de intensidades no PMMA de 20nm. Outra diferença que vale destacar é a intensidade do pico em 360nm: no polímero mais espesso, ele é mais intenso que os picos em 250nm e 300nm, ao passo que isso não ocorre no espectro do polímero de 20nm de espessura. Não se entende a razão de serem diferentes as intensidades relativas nos espectros de reflexão do polímero fino e do espesso, mas talvez o fato de que diferentes comprimentos de onda tenham profundidades de penetração diferentes, o espectro do polímero mais fino pode ter sido medido não apenas pelo comportamento do PMMA mas talvez alguma camada de óxido ou impureza entre o silício e o polímero pode estar contribuindo com atenuação e absorção de luz nos comprimentos de onda de 360nm e 430nm.

Também foram feitas medidas para investigar se a incidência de diferentes doses de radiação UV sobre o PMMA poderia modificá-lo e, conseqüentemente, gerar mudanças em seu espectro de reflexão. A amostra de polímero foi submetida à irradiação contínua pela luz da lâmpada de argônio sem monocromatização por diferentes intervalos de tempo. Como o fluxo de fótons é da ordem de 1.10^{14} fótons/cm².s, é possível estimar a dose recebida pelo polímero com base no tempo da exposição. Os espectros de reflexão foram medidos após diferentes doses e a figura 6.11 mostra esses espectros para o filme de polímero de 20nm sobre silício.

Em tese, a radiação UV deveria danificar quimicamente o polímero, em especial as camadas superficiais, já que alguns comprimentos de onda não possuem grandes profundidades de penetração. Seria esperada, portanto, alguma modificação nos picos de reflexão do PMMA. Com base no que se observa na sobreposição dos espectros para diferentes doses de radiação UV, eles são praticamente coincidentes, e não se conseguiu concluir que estava acontecendo mudanças na refletividade gerada por degradação do PMMA. A razão para não se perceber essa mudança no espectro nestes experimentos ainda não é clara até o momento.

Já que as amostras de PMMA não apresentaram sinal de luminescência e seu sinal de reflexão não teve mudanças para diferentes doses de radiação UV incidentes, um deles foi utilizado para análise de mais uma variável do espectrômetro de fluorescência disponível: o ângulo entre feixe incidente e a amostra. A posição de incidência normal à superfície é considerada como posição de referência (0^0), e a amostra pode ser movida angularmente para os dois sentidos. Num deles serão considerados ângulos positivos (10^0 , 20^0 , ...) e no outro serão definidos os ângulos negativos (-10^0 , -20^0 , ...). A amostra foi iluminada com comprimento de onda fixo de 302nm da emissão de argônio, enquanto foi medida a corrente na fotomultiplicadora para um pico de reflexão de mesmo comprimento de onda. As medidas foram repetidas para diferentes orientações angulares entre a superfície da amostra e o feixe incidente e o resultado está na figura 6.12.

Para facilitar a visualização, os picos de reflexão foram analisados quantitativamente através do cálculo da área dos mesmos, e o resultado dessa integral em função do ângulo da amostra está apresentado na figura 6.13. O ângulo de maior intensidade do pico de reflexão não é zero grau, mas sim próximo de 20 graus. A razão que explica isso é a geometria da câmara, no que se refere às posições relativas entre feixe, amostra e espelho coletor de luz que reflete o sinal para o caminho a ser captado pela fotomultiplicadora. Essas posições estão esquematizadas na figura 6.14.

Pode-se perceber que não há simetria em relação a mover a amostra para o lado positivo de ângulos ou para o lado negativo, devido à posição do espelho. Isso explica o máximo da reflexão ocorrer em torno de 20^0 positivos. Vale destacar que o conhecimento desse fator angular é importante quando o objetivo do experimento realizado é analisar a reflexão especular gerada pela amostra ou quando se quer diminuir esse efeito e potencializar apenas os sinais de luminescência ou reflexão difusa.

Em todas as medidas com esse espectrômetro em que não se especificou o ângulo, a amostra foi colocada na posição de referência, em zero grau.

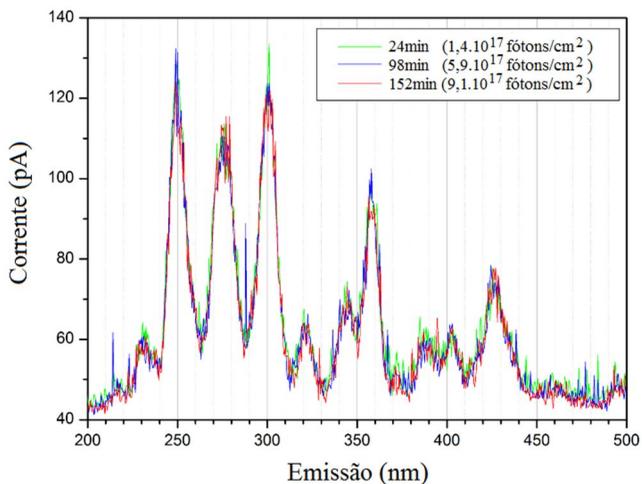


Figura 6.11 – Espectros de emissão de PMMA após diferentes doses de irradiação com UV.

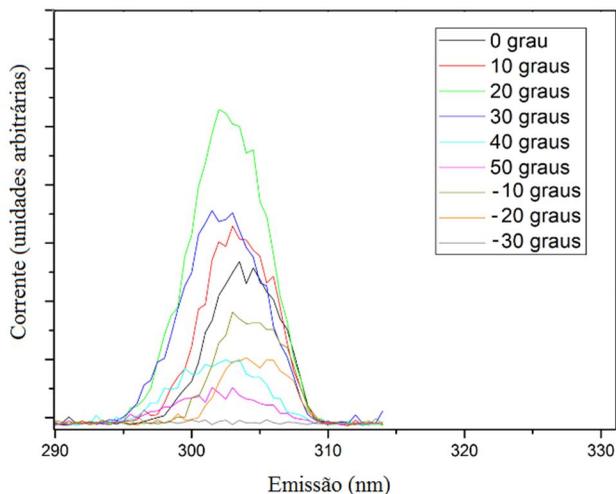


Figura 6.12 – Efeito da variação do ângulo do porta-amostras num pico de reflexão do PMMA.

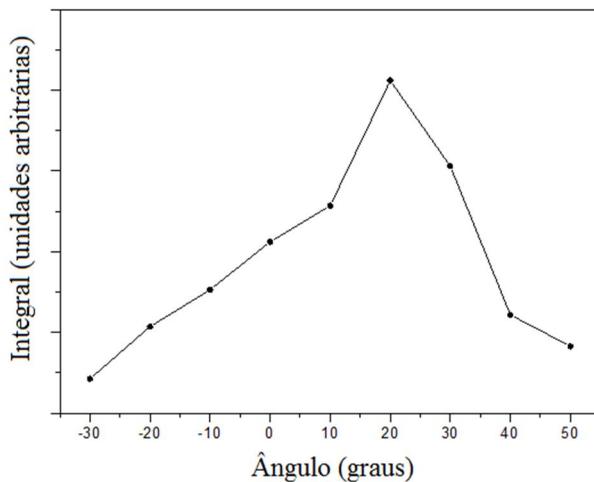


Figura 6.13 – Integral do pico de reflexão em função do ângulo do porta-amostras.

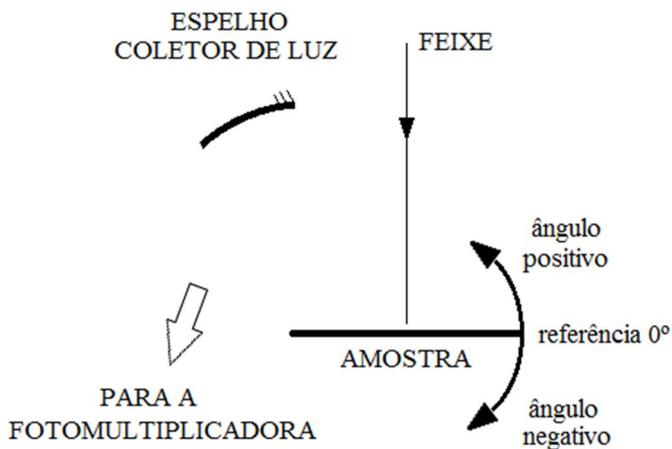


Figura 6.14 – Figura esquemática entre feixe, amostra e espelho coletor.

6.2.1 – Conclusões do Grupo 2

Não foi observado sinal de luminescência em PMMA, o que está de acordo com a literatura sobre este material. Foram medidos espectros de reflexão, permitindo concluir que a refletividade não é a mesma para todos os comprimentos de onda, e o sinal é dependente da espessura da amostra.

O espectro de refletividade não sofreu mudanças com a incidência de diferentes doses de radiação UV. Caso se interprete essa falta de mudança como consequência de não estar havendo degradação no polímero, então isso está em desacordo com a literatura e deve permanecer como meta futura uma nova investigação desse fato para tentar explicar o que pode estar acontecendo.

6.3 – Resultados do Grupo 3

Tendo em vista que a irradiação com diferentes doses de UV não alterou o espectro de reflexão do PMMA, este novo grupo de medidas foi feito no intuito de tentar gerar mudanças no espectro através da irradiação com elétrons. Uma medida de referência foi feita com a amostra “virgem” e depois submetida à irradiação com elétrons em outra câmara experimental. Após essa dose, a amostra foi recolocada no espectrofômetro de fluorescência para executar uma nova medida e investigar alterações.

O resultado obtido está demonstrado na figura 6.15. Pode-se perceber que estão sobrepostos os espectros da lâmpada de argônio e espectros de reflexão do PMMA. O espectro do argônio é medido com a corrente no fotodiodo, sem amostra em frente, e com comprimento de onda selecionado pelo monocromador 1. Já os espectros de reflexão do PMMA foram feitos com a amostra sendo irradiada com luz policromática do argônio (monocromador 1 em ordem zero), corrente medida na fotomultiplicadora e varredura de comprimentos de onda executada pelo monocromador 2. A amostra em questão foi um filme de PMMA de espessura aproximada 35nm depositado sobre silício. A lâmpada foi operada sob pressão $8,50 \cdot 10^{-2}$ torr, as fendas 1 e 2 foram ajustadas em 1,0mm e as fendas 3 e 4 em 2,0mm. Como a incidência do feixe de luz ocorreu normal à superfície e o espelho coletor de luz que envia a emissão da superfície para a fotomultiplicadora está deslocado angularmente em relação à reta normal, essa medida de refletância corresponde à reflexão difusa.

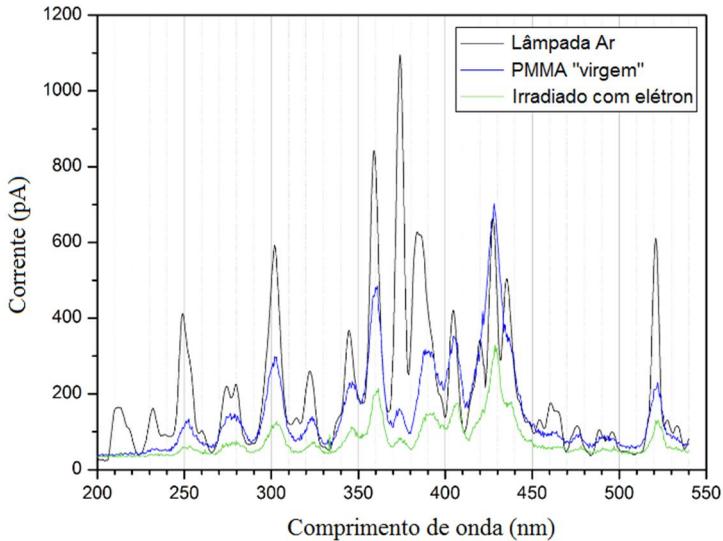


Figura 6.15 – Espectros de emissão de PMMA para a amostra virgem e após irradiar com elétron. Ambos sobrepostos ao espectro de emissão da lâmpada de argônio utilizada.

Com base no que se pode perceber no resultado, o sinal de reflexão difusa diminui com a irradiação por elétrons. Todos os picos são menos intensos que aqueles medidos com polímero virgem. Faz sentido interpretar esse resultado a partir da degradação do material: uma vez que os elétrons incidem no mesmo e quebram as ligações, suas propriedades físicas e químicas são alteradas. Neste resultado, fica clara uma mudança superficial na amostra, o que leva a mudanças na refletividade, uma propriedade óptica do material. Esse resultado vem ainda corroborar o que a própria literatura apresenta como um resultado típico: à medida que radiação ionizante incide na superfície do polímero, isso pode gerar mudanças na aparência da superfície do mesmo, comumente chamada de *amarelamento*. Isso está relacionado a mudança na refletividade em diferentes comprimentos de onda.

Com a sobreposição dos espectros da lâmpada e do PMMA, observa-se que o polímero tem uma absorção intensa do pico da lâmpada por volta de 373nm: no espectro da lâmpada, o 373nm é dominante entre seus vizinhos (360nm e 385nm), enquanto a refletividade do PMMA para este mesmo comprimento de onda é bem menor que os referidos vizinhos. Esse resultado é um indicativo de que a

refletividade do material varia conforme o comprimento de onda incidente, o que faz sentido.

Vale destacar outro detalhe experimental que pode ser discutido com base nessa medida: percebe-se que o pico do PMMA virgem em 430nm tem intensidade um pouco maior que o respectivo pico da lâmpada de argônio. Não é possível, no entanto, argumentar que a amostra emite mais fótons do que os incidentes, afinal o processo de medida da corrente indicada no eixo vertical do gráfico é diferente para se fazer o espectro da lâmpada (corrente medida no fotodiodo) e para fazer o espectro de reflexão do PMMA (corrente na fotomultiplicadora).

Não foi possível fazer espectros sucessivos para diferentes doses de irradiação com elétrons, por duas razões principais: a primeira delas é que o sistema utilizado não permite calcular a dose de elétrons que estão incidindo em toda a superfície do polímero, somente se consegue calcular a dose através de uma pequena região circular de diâmetro 3,0mm, o que não é útil nesta análise, pois o diâmetro do feixe de elétrons é aproximadamente circular com diâmetro da ordem de 1,0cm. No entanto, apenas para dar uma ideia, na região central circular de 3,0mm de diâmetro, a dose de elétrons recebida antes de fazer o espectro de refletância apresentado foi $2,0 \cdot 10^{14} \text{ e/cm}^2$. A segunda razão é que a região da amostra que é analisada por luz UV é menor que 1,0mm de diâmetro (*spot* do feixe de luz do espectrofotômetro de fluorescência), e não é de formato circular, enquanto a amostra está numa placa de silício de formato irregular e área da ordem de $1,0 \text{ cm}^2$. Logo, quando ocorre a retirada da amostra do espectrofotômetro para irradiar com elétrons, não é possível garantir que a recolocação da mesma para a nova medida de refletância irá fazer com que a região onde o feixe de luz irá incidir será exatamente a mesma onde ele incidiu durante a medida da amostra virgem. Assim sendo, pequenas variações na posição, mesmo que seja de milímetros, fazem com que não seja possível comparar duas medidas sucessivas, pois não se estará analisando o mesmo ponto do polímero. Não há um sistema de posicionamento de precisão adequado para garantir repetição da posição da amostra.

Do ponto de vista experimental do sistema, é possível argumentar que enquanto o polímero está sendo analisado por fluorescência, ele também está recebendo incidência de luz da lâmpada de argônio que pode estar causando alterações na amostra. Nesse caso, o efeito observado seria um conjunto de efeitos das irradiações com elétrons e das irradiações de luz durante as medidas dos espectros de reflexão. Porém, como discutido nos grupos anteriores, não foi possível observar

mudanças no espectro de fluorescência ou reflexão enquanto a amostra estava submetida a diferentes doses de UV da lâmpada. Logo, pode-se afirmar que os efeitos observados são unicamente produtos da irradiação por elétrons.

6.3.1 – Conclusões do Grupo 3

Foi possível perceber mudanças no espectro de reflexão difusa do polímero após a irradiação com elétrons. Faz sentido considerar que mudanças nas propriedades da superfície irão acarretar em mudanças na refletividade, o que está de acordo com mudanças de aparência no mesmo reportadas na literatura.

A diminuição na reflexão difusa que foi medida pode estar acompanhada de aumento ou diminuição na reflexão especular, o que não foi medido neste trabalho. Essa medida poderia auxiliar na interpretação de que tipo de mudança a superfície estaria passando. Novas medidas com vistas à reflexão especular poderão ser feitas futuramente, bastando, para isso, alterar a configuração angular entre feixe de luz, amostra e espelho coletor.

6.4 – Resultados do Grupo 4

Neste grupo de medidas, a degradação possivelmente causada pela irradiação do polímero com luz UV, não detectada nas medidas de refletância no espectrofotômetro de fluorescência, será investigada com a técnica de infravermelho. Para executar essas medidas, as amostras eram colocadas no espectrofotômetro de fluorescência e irradiadas com a luz emitida pela lâmpada, sem que nenhum espectro fosse feito. Apenas variava-se o tempo de irradiação para gerar diferentes doses de fótons. A luz incidia no polímero de forma não monocromatizada, com monocromador 1 em ordem zero. Após cada dose, as amostras eram retiradas e levadas para fazer a medida do espectro de infravermelho.

O espectro padrão, obtido com o polímero virgem, está apresentado nas figuras 6.16 e 6.17. A primeira delas é a medida de transmitância e a segunda de absorbância entre 1000cm^{-1} e 3500cm^{-1} . Estão destacadas algumas ligações químicas que geram as absorções nas faixas observadas. No caso do grupo C-H, modos de vibração de estiramento e dobramento são possíveis de identificação. A amostra de polímero foi depositada sobre silício, ficando com espessura de $(100 \pm 20)\text{nm}$.

Para a análise da degradação com luz, foi utilizada uma amostra com espessura menor, na faixa de 20nm, com o mesmo propósito já explicado anteriormente, ou seja, caso a radiação UV esteja alterando apenas as primeiras camadas do material, é necessário que a amostra tenha um volume (espessura) pequeno para que as mudanças sejam passíveis de aparecer nos espectros de FTIR. Assim sendo, a figura 6.18 mostra os espectros sobrepostos para o PMMA virgem e depois de irradiado por 11 horas contínuas sob luz monocromática de 106nm. A dose recebida é estimada em $4,96 \cdot 10^{18}$ fótons/cm². Esse valor para monocromatização foi escolhido porque o PMMA apresenta baixa reflexão nesse comprimento de onda, o que poderia facilitar a absorção e degradação do mesmo.

É possível perceber que os espectros da amostra virgem e da amostra após a irradiação são coincidentes. Isso indica que não foi possível ver alterações químicas no polímero devido à irradiação com ultravioleta desse comprimento de onda. Em resposta a essa verificação, foi submetido o PMMA à luz policromática da lâmpada de argônio durante 7,0 horas, para uma nova medida e comparação dos espectros. O resultado foi o mesmo que esse apresentado para luz monocromática, ou seja, não foi possível observar degradação, os espectros são coincidentes.

Seria esperado, conforme discutido nos capítulos de revisão bibliográfica, que a luz ultravioleta causasse degradação no PMMA. Como isso não foi passível de observação nestas medidas, levantam-se algumas hipóteses para o fato: a primeira delas é que o *spot* de luz do espectrofotômetro onde a irradiação foi feita possui uma área de incidência na amostra que é bem menor que o diâmetro do *spot* do infravermelho, que faz a análise do espectro para verificar a degradação. O diâmetro de análise do FTIR está limitado a 3,0mm por um colimador de alumínio onde a amostra é fixada. Já o diâmetro do feixe de luz UV fica próximo de 1,0mm ou menos, conforme verificado no momento da instalação do equipamento no laboratório. Assim sendo, talvez as degradações estejam acontecendo apenas numa região muito pequena, e o FTIR não esteja com sensibilidade suficiente para conseguir medir essa mudança. Uma outra possibilidade é que o feixe não esteja conseguindo penetrar e degradar todo o volume do PMMA, causando alterações apenas nas camadas mais superficiais. Se assim for, o infravermelho não conseguirá detectar mudanças nos espectros, pois ele é uma técnica que analisa todo o volume da amostra, e não apenas as primeiras camadas.

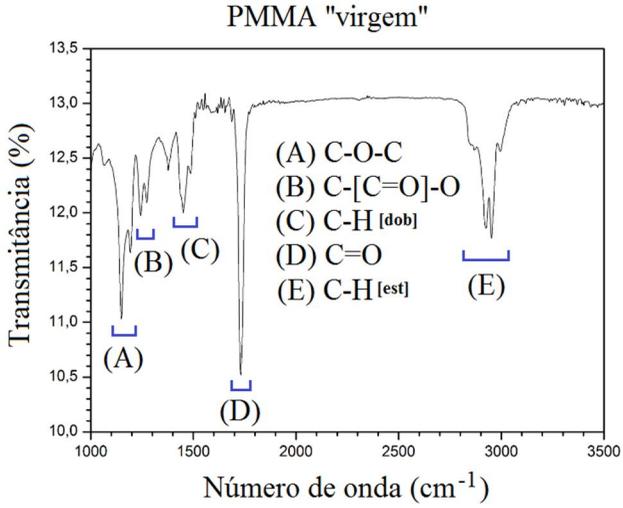


Figura 6.16 – Espectro de transmitância de infravermelho de PMMA virgem.

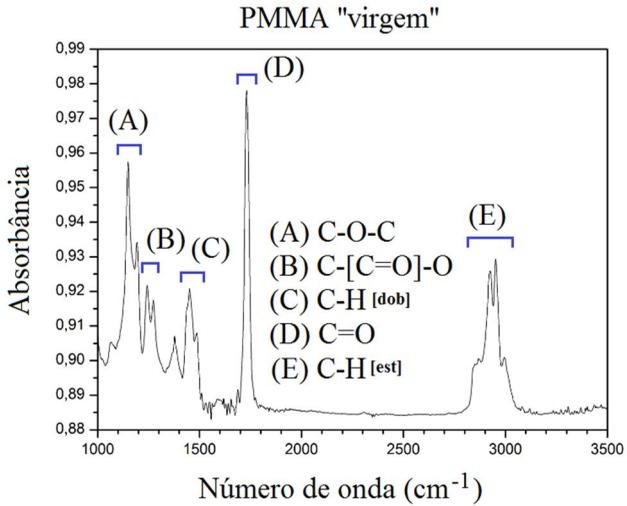


Figura 6.17 – Espectro de absorvância de infravermelho de PMMA virgem.

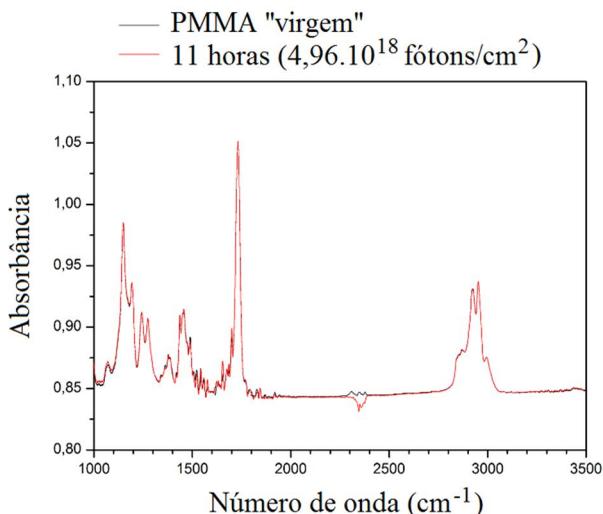


Figura 6.18 – Espectros de infravermelho de PMMA virgem sobreposto ao de PMMA irradiado com fótons UV.

Ainda no intuito de resolver esses problemas apresentados, uma nova amostra de PMMA, com espessura média entre 65nm e 70nm, foi colocada para irradiação diretamente na saída da lâmpada, na roda de filtros, antes mesmo que a luz atravessasse a primeira fenda colimadora. Nesse ponto, espera-se que o *spot* seja maior que a área da amostra, o que resolveria a questão da área de irradiação. No entanto, não há como ter certeza sobre o fluxo de fótons nessa posição, apenas pode-se esperar que seja significativamente maior do que o fluxo medido no fotodiodo localizado atrás do porta-amostras, uma vez que a luz emitida pela lâmpada, ao atravessar a roda de filtros, ainda nem passou pela colimação, reflexão e monocromatização, que podem levar a consequentes perdas de fluxo.

Os espectros de absorvância de infravermelho para esta nova rodada de medidas estão sobrepostos nas figuras 6.19, 6.20 e 6.21. Cada uma delas apresenta regiões de ligações químicas diferentes. A irradiação foi feita com luz policromática da emissão do argônio, e os diferentes espectros não estão identificados por doses, mas sim por tempo de exposição à luz. Para as irradiações, a pressão na lâmpada foi mantida fixa em $8,60.10^{-2}$ torr. As ligações C=O e C-O-C tiveram uma degradação sucessiva para os diferentes tempos de irradiação, o que não ocorre para a ligação C-H de estiramento: ela parece ter uma queda

inicial do sinal comparando a primeira dose com o polímero virgem, mas o pico da ligação fica praticamente constante quando se compararam todas as doses aplicadas. A análise das ligações C-H de dobramento e C-[C=O]-O são mais complicadas nesses espectros, uma vez que o sinal da absorvância está com flutuações significativas nessas regiões, e são causadas por contaminação por água e/ou CO₂, tanto na amostra como no ambiente [117].

Com base no resultado obtido, percebe-se que as ligações de carbono com oxigênio, em especial C=O, devido à degradação sucessiva, parece ser mais sensível à luz UV do que a ligação C-H de estiramento, devido à aparente estagnação do pico para as doses incidentes de fótons. É possível fazer uma análise quantitativa para esses gráficos, comparando a área do pico da ligação em cada uma das doses com a área inicial (do espectro do polímero virgem). Isso será feito após o fim das medidas com esta amostra, ficando como perspectiva futura do trabalho.

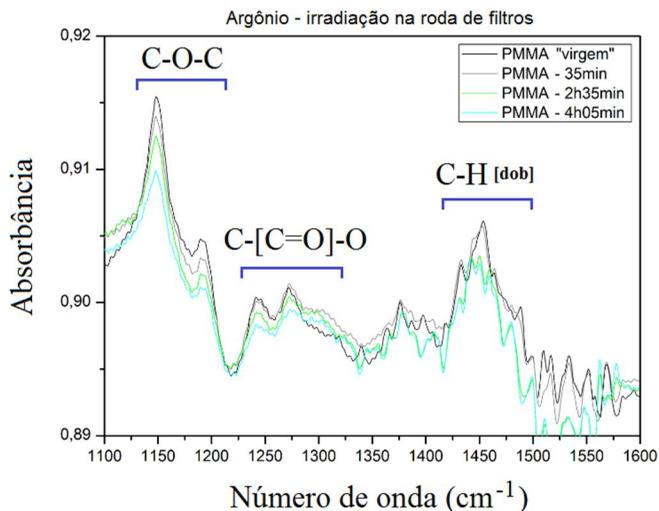


Figura 6.19 – Espectros de infravermelho de PMMA virgem sobreposto ao de PMMA irradiado com fótons UV na roda de filtros (região 1).

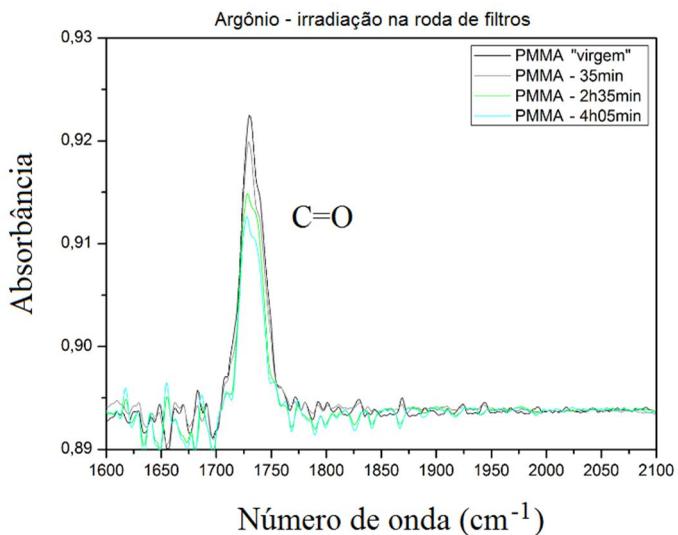


Figura 6.20 – Espectros de infravermelho de PMMA virgem sobreposto ao de PMMA irradiado com fótons UV na roda de filtros (região 2).

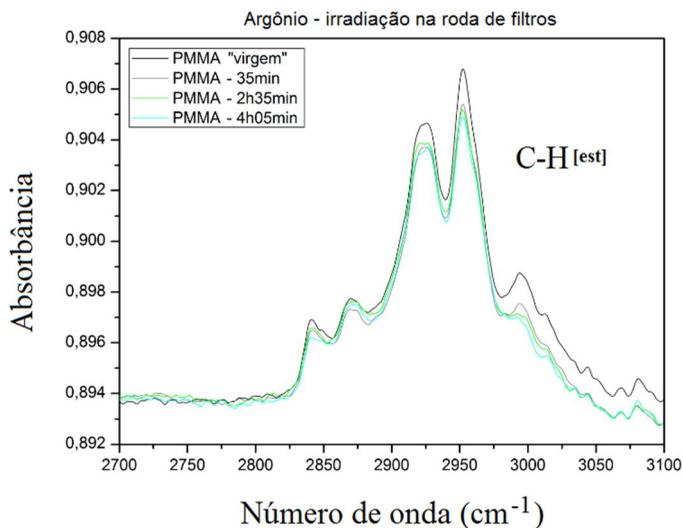


Figura 6.21 – Espectros de infravermelho de PMMA virgem sobreposto ao de PMMA irradiado com fótons UV na roda de filtros (região 3).

6.4.1 – Conclusões do Grupo 4

A forma como foram feitas as medidas de FTIR e as irradiações com UV das lâmpadas de gás do espectrofotômetro com o PMMA colocado no porta-amostras não foi suficiente para se conseguir um bom resultado de análise de degradação. As hipóteses da razão para isso foram discutidas e as novas medidas de irradiação feitas com o polímero na roda de filtros vieram confirmar essas hipóteses: a ausência de comportamento de degradação nas medidas iniciais se deram por *spot* pequeno de irradiação e/ou baixo fluxo de fótons incidente no polímero.

A degradação causada por luz UV é concordante com o que se espera na literatura, apesar de não se ter noção do fluxo de fótons quando colocada a amostra na roda de filtros. Essa medida será planejada para o futuro trabalho desta tese. No entanto, é possível concluir desde já que a sensibilidade à degradação por UV varia para cada ligação química analisada.

6.5 – Resultados do Grupo 5

Neste grupo de medidas, os filmes de PMMA foram feitos por *casting* sobre substrato de KBr: o polímero foi dissolvido em xileno, gotejado sobre a pastilha de KBr e deixado secar a 50°C. A espessura não foi medida, mas estima-se ter atingido um valor da ordem de microns. Em seguida, as amostras foram submetidas à irradiação com íons no acelerador *Van de Graaff*, na PUC-Rio, e analisadas por espectroscopia de infravermelho de duplo feixe, *in situ*, após diferentes doses de irradiação. O propósito é investigar mudanças no espectro de infravermelho após diferentes doses de íons. Os feixes utilizados foram prótons (H^+) de 600keV e 1,5MeV, hélio (He^+) com 1,0MeV e nitrogênio (N^{2+}) com 1,5MeV.

A figura 6.22 mostra o efeito das diferentes doses de radiação de íons N^{2+} sobre o espectro de infravermelho de PMMA a partir da sobreposição de diversos espectros. Algumas ligações químicas estão com suas bandas de absorção destacadas. Como a intensidade do pico de absorbância está relacionada com a concentração daquela ligação química na amostra, a diminuição gradativa do sinal das mesmas, com o aumento da dose, é evidência direta do comportamento de degradação do polímero quando ocorre incidência desse íon sobre ele. Da mesma forma que ocorre com N^{2+} , os demais feixes também geram o mesmo comportamento, com exceção do feixe de prótons de 600keV, conforme será apresentado mais a frente.

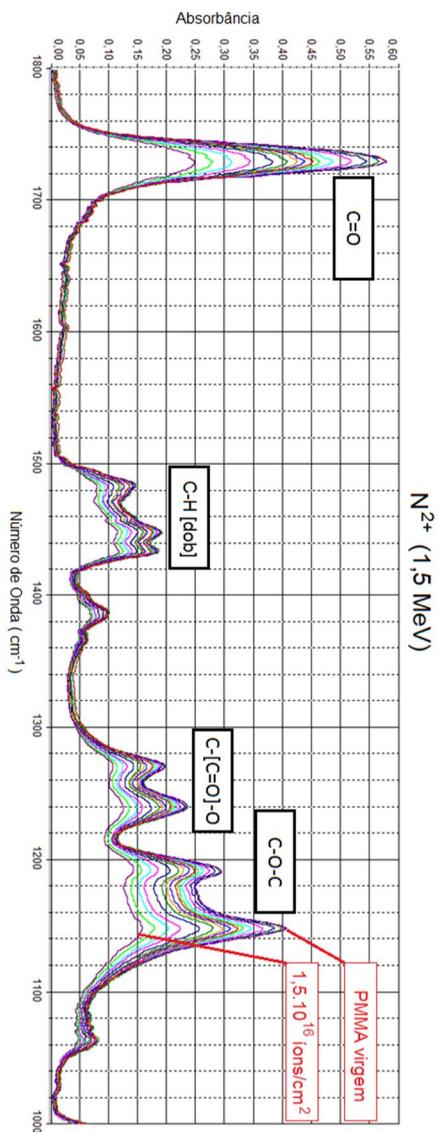


Figura 6.22 – Espectros de infravermelho de PMMA sobrepostos, desde a medida virgem até diferentes doses de irradiação com feixe de íons de nitrogênio [104].

Com o intuito de quantificar o resultado e facilitar a visualização do que está ocorrendo com a área de cada uma das faixas de absorvância, o que se faz é mostrar a evolução da razão de áreas em função da dose. A razão de áreas é dada pela área do pico em uma determinada dose dividida pela área inicial, calculada através do espectro do polímero virgem. A figura 6.23 apresenta esse resultado para todos os feixes de íons utilizados. Em cada gráfico é possível observar a evolução da razão de áreas de cada uma das ligações químicas analisadas. A escala di-log foi utilizada para facilitar a visualização dos pontos experimentais. A figura 6.24 possui a mesma interpretação da 6.23, mas os gráficos estão separados por ligação química, e não por feixe. Assim sendo, cada grupo de pontos experimentais no mesmo gráfico, neste caso, refere-se a um feixe incidente distinto.

A partir da análise dos gráficos, pode-se concluir que o feixe de hidrogênio com 600keV não tem taxa de deposição de energia suficiente para degradar o material, e a evolução da razão de áreas para esse feixe é praticamente constante em todas as ligações. Logo, as variações que este gráfico mostra são provenientes apenas de erro aleatório, e é uma boa maneira de se ter noção da barra de erro dos dados experimentais apresentados para todos os íons incidentes. Em contrapartida, o feixe de nitrogênio de 1,5MeV é o que mais provoca degradação no polímero, em todas as ligações analisadas, quando se fixa uma dose de análise. É possível buscar uma relação desse comportamento com o poder de freamento eletrônico desses feixes em PMMA: foi apresentado que, para as faixas de energia utilizadas, o valor de S_e é maior para nitrogênio e menor para hidrogênio, ficando o hélio com um valor intermediário. Isso pode explicar o fato do feixe de nitrogênio ser o mais degradante. Uma anomalia nessa análise reside no fato do feixe de hidrogênio de 600keV ter um poder de freamento eletrônico maior que o hidrogênio de 1,5MeV, mas estar causando praticamente nenhuma degradação no polímero. É um indicativo de que algo mais pode estar por trás desse comportamento. Uma possibilidade de explicação está no cálculo da densidade de energia (ρ) depositada na região da ultra-trilha gerada com o impacto dos íons. De acordo com as relações matemáticas de determinação do raio da ultratrilha e da densidade de energia depositada, ambas apresentadas no capítulo 3, é possível gerar a tabela 6.2 com os resultados do cálculo. Os valores do poder de freamento eletrônico são provenientes do gráfico também apresentado no capítulo 3. Novamente, o valor de ρ parece não explicar a razão do hidrogênio de 600keV gerar menos degradação que o de 1,5MeV, já que tem uma densidade de

energia depositada maior. É um indicativo de que, talvez, a medida da espessura da amostra fosse necessária para concluir sobre esse comportamento.

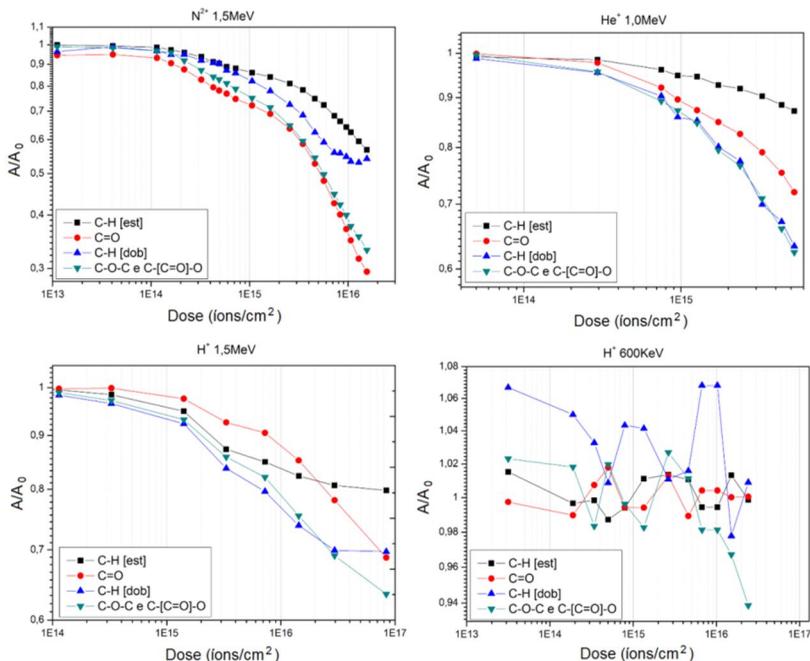


Figura 6.23 – Evolução da razão de áreas dos picos das diferentes ligações químicas em função da dose de íons. Cada gráfico corresponde a um feixe de íons incidente distinto.

Observando os resultados para a evolução da razão de áreas com a dose, também é possível afirmar que cada uma das ligações químicas tem um comportamento de degradação diferente das demais, a sensibilidade à quebra por radiação é uma característica individual das ligações. Isso pode ser levado em conta numa análise quantitativa do resultado de espectroscopia de infravermelho, onde se faz a determinação experimental da *seção de choque de quebra de ligação* (σ), que é uma grandeza relacionada à fragilidade da ligação para o tipo de radiação incidente que se está analisando. Quanto maior o valor da seção de choque de quebra, mais rapidamente essa ligação terá sua razão de áreas diminuída. Ela é calculada a partir da relação a seguir, sendo a seção de choque o expoente da função exponencial que descreve a

queda da razão de áreas. A é a área final da ligação para uma determinada dose de radiação (D_r) e A_0 é a área inicial, para o material virgem [8, 93].

$$A = A_0 \cdot e^{-\sigma \cdot D_r} \quad (6.1)$$

Com o intuito de facilitar a determinação do expoente, procedeu-se com a linearização dos dados da razão de áreas, fazendo a representação de $\ln(A/A_0)$ no eixo vertical em função da dose, numa escala horizontal linear. Caso o comportamento seja, de fato, uma exponencial, os pontos devem aparecer com uma tendência linear para esta escolha de eixos e grandezas. O resultado está na figura 6.25.

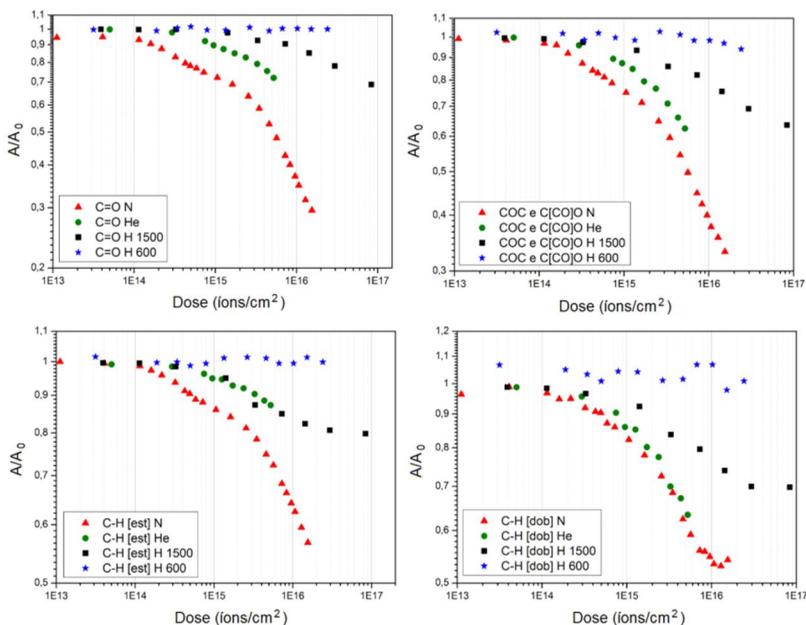


Figura 6.24 – Evolução da razão de áreas dos picos das diferentes ligações químicas em função da dose de íons. Cada gráfico para uma ligação distinta.

Tabela 6.2 – Densidades de energia depositadas no PMMA pelos diferentes feixes de íons.

Feixe	Energia (MeV)	S_e (eV/Å)	r_u (Å)	ρ (eV/Å ³)
H	0,6	3,0	420	$2,7 \cdot 10^{-6}$
	1,5	2,0	1055	$2,9 \cdot 10^{-7}$
He	1,0	20,0	175	$1,0 \cdot 10^{-4}$
N	1,5	80,0	75	$2,3 \cdot 10^{-3}$

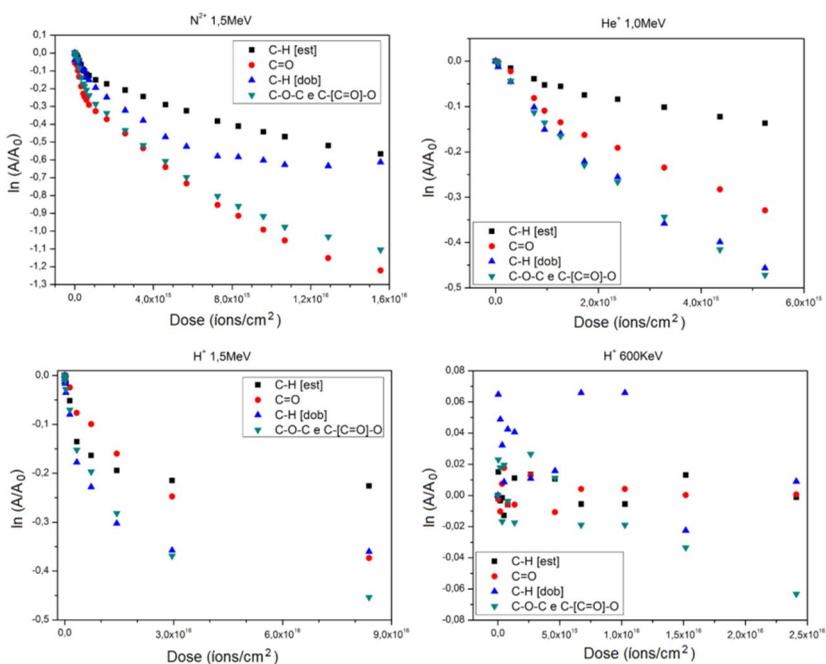


Figura 6.25 – Razão de áreas em função da dose, pontos experimentais linearizados.

É possível verificar que o comportamento de queda da razão de áreas, para todas as ligações analisadas com os íons incidentes (exceto próton de 600keV, que não gera degradação significativa nestes experimentos), possui regiões peculiares: para regimes de mais baixa dose parece que a queda exponencial é mais abrupta, enquanto fica menos inclinada nas mais altas doses. Isso é bem evidente nos gráficos com nitrogênio, e menos evidente nos gráficos com incidência de hélio, mas todos compartilham essa característica. Um ponto curioso nesse fato é que a literatura não apresenta, até o momento, uma explicação teórica para haver dois regimes distintos de degradação. Mas alguns trabalhos da literatura podem servir como base para se tirar uma hipótese acerca do processo: nesses trabalhos, considera-se que as características da amostra (suas propriedades) mudam conforme o número de impactos que uma mesma região recebe [118, 119, 120]. A amostra virgem é considerada em “estado 0” (ou seja, não danificada) e ele muda conforme a região recebe um número maior de impactos. Após o primeiro impacto, a amostra passa para um “estado 1” (ou seja, área que foi danificada por apenas 1 impacto), após o segundo vai para o “estado 2” (área que foi danificada por 2 ou mais impactos na mesma região), e assim sucessivamente. Assim sendo, a seção de choque calculada para cada impacto vai depender, naturalmente, do estado prévio da amostra (pois cada impacto pode levar a mudanças no ambiente químico gerado, mudanças de conformação estrutural, mudanças nas ligações químicas, etc). O fenômeno passa a ser descrito por uma seção de choque de interação entre material virgem e primeiro impacto e seções de choque diferentes para interação da amostra com o segundo impacto, amostra com terceiro impacto, e assim sucessivamente, pois elas estarão em estados diferentes. Uma argumentação mais completa para isso pode ser encontrada na conclusão desta tese, pois será possível discutir em conjunto todos os resultados experimentais obtidos.

Essa descrição está de acordo com o que foi observado nos resultados experimentais desta tese, ou seja, uma mudança na seção de choque de interação entre íon incidente e o PMMA a partir de certa dose de íons por centímetro quadrado. Pode-se interpretar, portanto, que a transição observada entre as regiões de seções de choque diferentes (regiões exponenciais) só ocorre quando inicia a dominância dos segundos impactos sobre a superfície do polímero, pois ela já foi alterada previamente pelos primeiros impactos.

Do ponto de vista matemático, a interação pode ser descrita a partir da estatística: considera-se que a área da amostra efetivamente

afetada pelo impacto de cada evento incidente (neste caso, íons) é igual à sua seção de choque (grandeza que tem unidade de área). Além disso, cada evento incidente é independente do evento anterior e pode ocorrer com igual probabilidade em todos os pontos da amostra. Com base nisso, definem-se as grandezas χ_0 , χ_1 e χ_2 , que são as frações de área da amostra¹⁶ que se encontram, respectivamente, no “estado 0” (nenhum impacto, superfície ainda virgem), no “estado 1” (recebeu apenas 1 impacto) e no “estado 2” (recebeu 2 ou mais impactos). Elas podem ser demonstradas matematicamente, e o resultado obtido encontra-se abaixo, onde σ_1 e σ_2 são, respectivamente, as seções de choque para a interação com o primeiro e segundo impactos, e D_r é a dose de íons incidentes [120].

$$\chi_0 = e^{-(\sigma_1 + \sigma_2) \cdot D_r} \quad (6.2)$$

$$\chi_1 = e^{-\sigma_2 \cdot D_r} - e^{-(\sigma_1 + \sigma_2) \cdot D_r} \quad (6.3)$$

$$\chi_2 = 1 - e^{-\sigma_2 \cdot D_r} \quad (6.4)$$

Para determinar os valores de σ_1 e σ_2 , aplicou-se o ajuste exponencial em duas regiões distintas para os gráficos anteriores, e, com isso, foi possível determinar as seções de choque, em cm^2 , para as quebras de cada uma das ligações. Esse cálculo não foi feito no gráfico de prótons de 600keV. A figura 6.26 está mostrando um exemplo dos ajustes feitos: um gráfico feito para a ligação C=O com incidência de nitrogênio e o outro para a ligação C-H de dobramento sujeita à incidência de hélio. O mesmo foi feito com todas as outras curvas de A/A_0 . O resultado encontrado para os valores de σ_1 e σ_2 , juntamente com o respectivo desvio padrão, está descrito através da tabela 6.3.

¹⁶ Importante salientar que as grandezas χ_0 , χ_1 e χ_2 correspondem a percentuais da área da amostra que se encontram em cada um dos estados. Não é sinônimo das grandezas apresentadas como A/A_0 , que são razões de área para comparação dos picos de absorbância nos espectros de infravermelho.

Tabela 6.3 – Seções de choque calculadas para incidência de íons em PMMA.

<i>Feixe</i>	<i>Ligação</i>	<i>Região de Dose (íons/cm²)</i>	<i>Seção de Choque (cm²)</i>
H ⁺ 1,5 MeV	C=O	3,0.10 ¹⁴ a 3,0.10 ¹⁵	$\sigma_1 = (2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-17}$
		3,0.10 ¹⁵ a 3,0.10 ¹⁶	$\sigma_2 = (6,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-18}$
	C-O-C e C-[C=O]-O	1,0.10 ¹⁴ a 3,0.10 ¹⁵	$\sigma_1 = (4,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-17}$
		3,0.10 ¹⁵ a 3,0.10 ¹⁶	$\sigma_2 = (8 \pm 1) \cdot 10^{-18}$
	C-H [est]	1,0.10 ¹⁴ a 3,0.10 ¹⁵	$\sigma_1 = (4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-17}$
		3,0.10 ¹⁵ a 3,0.10 ¹⁶	$\sigma_2 = (2,8 \pm 0,8) \cdot 10^{-18}$
C-H [dob]	1,0.10 ¹⁴ a 1,0.10 ¹⁵	$\sigma_1 = (4,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-17}$	
	3,0.10 ¹⁵ a 1,0.10 ¹⁶	$\sigma_2 = (1,13 \pm 0,07) \cdot 10^{-17}$	
He ⁺ 1,0 MeV	C=O	5,0.10 ¹³ a 9,0.10 ¹⁴	$\sigma_1 = (1,22 \pm 0,07) \cdot 10^{-16}$
		1,0.10 ¹⁵ a 6,0.10 ¹⁵	$\sigma_2 = (4,78 \pm 0,08) \cdot 10^{-17}$
	C-O-C e C-[C=O]-O	5,0.10 ¹³ a 9,0.10 ¹⁴	$\sigma_1 = (1,47 \pm 0,06) \cdot 10^{-16}$
		1,7.10 ¹⁵ a 6,0.10 ¹⁵	$\sigma_2 = (7,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-17}$
	C-H [est]	7,0.10 ¹³ a 9,0.10 ¹⁴	$\sigma_1 = (4,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-17}$
		1,7.10 ¹⁵ a 6,0.10 ¹⁵	$\sigma_2 = (1,80 \pm 0,05) \cdot 10^{-17}$
C-H [dob]	5,0.10 ¹³ a 9,0.10 ¹⁴	$\sigma_1 = (1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-16}$	
	1,7.10 ¹⁵ a 6,0.10 ¹⁵	$\sigma_2 = (6,8 \pm 0,7) \cdot 10^{-17}$	
N ²⁺ 1,5 MeV	C=O	1,0.10 ¹⁴ a 4,0.10 ¹⁴	$\sigma_1 = (5,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-16}$
		2,0.10 ¹⁵ a 1,0.10 ¹⁶	$\sigma_2 = (7,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-17}$
	C-O-C e C-[C=O]-O	2,0.10 ¹⁴ a 7,0.10 ¹⁴	$\sigma_1 = (2,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-16}$
		2,0.10 ¹⁵ a 9,0.10 ¹⁵	$\sigma_2 = (6,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-17}$
	C-H [est]	1,5.10 ¹⁴ a 6,0.10 ¹⁴	$\sigma_1 = (2,15 \pm 0,09) \cdot 10^{-16}$
		3,0.10 ¹⁵ a 1,3.10 ¹⁶	$\sigma_2 = (3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-17}$
C-H [dob]	2,0.10 ¹⁴ a 1,5.10 ¹⁵	$\sigma_1 = (1,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-16}$	
	1,5.10 ¹⁵ a 6,0.10 ¹⁵	$\sigma_2 = (6,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-17}$	

A determinação da dose de transição entre os dois regimes exponenciais (D_{trans}) é feita a partir do cruzamento das retas dos ajustes extrapoladas, conforme mostra a figura 6.27. De posse dos valores da dose de transição e das seções de choque para cada um dos dois regimes exponenciais, os cálculos de χ_0 , χ_1 e χ_2 foram feitos para diferentes doses e o resultado encontra-se na figura 6.28, feita para as seções de choque de quebra da ligação C=O com incidência de N²⁺ (1,5MeV) em PMMA. É possível perceber que a fração de área virgem, para dose nula, inicia no valor 1,0 e vai decrescendo exponencialmente, enquanto a fração de área que sofreu apenas um impacto inicia em zero, aumenta com a dose até atingir um máximo e depois começa a decrescer, afinal essa área vai perdendo lugar à medida que cada região começa a sofrer 2 ou mais

impactos sobrepostos. A dose de transição aparece como uma reta pontilhada na figura, apenas para referência, pois é neste valor de dose que se deseja saber qual o percentual de área que recebeu 0, 1 e 2 ou mais impactos. As frações valem, respectivamente, 70%, 25% e 5%. Após executar essa análise para todos os feixes de íons incidentes e todas as ligações químicas (com suas diferentes seções de choque), o resultado final dos percentuais de área irradiadas encontram-se na tabela 6.4.

Com base no resultado das tabelas de seção de choque e de dose de transição, pode-se concluir que cada ligação química interage com os diferentes feixes incidentes de forma diferente, além de cada uma delas ter um comportamento distinto das demais quando se incide o mesmo feixe de íons. A ligação mais sensível é aquela que degrada mais facilmente e, portanto, possui valores de seção de choque maiores. Além disso, como as interações são diferentes para diferentes feixes e diferentes ligações, espera-se que a dose de transição entre um regime exponencial e outro também ocorra com diferentes valores de impactos/cm². Nos dados obtidos para todos os íons, a ligação mais sensível foi a C=O para incidência de N²⁺ (1,5MeV), ficando com seções de choque de $5,1 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2$ (primeiro regime) e $7,4 \cdot 10^{-17} \text{cm}^2$ (segundo regime), enquanto a dose de transição ficou em $6,2 \cdot 10^{14}$ íons/cm².

Em relação ao percentual de área irradiada, percebe-se que a transição dos regimes exponenciais ocorre quando a fração de área virgem da amostra estava entre 70% e 90%, enquanto a fração submetida a apenas 1 impacto estava entre 10% e 25% e a fração de área que já recebera 2 ou mais impactos estava entre 3% e 10%. Com base nisso, é plausível a suposição de que o regime de transição entre as duas exponenciais pode ser efeito do número de impactos sobrepostos no PMMA, afinal o regime de exponencial mais suave (nas altas doses) passa a ser dominante somente quando inicia, estatisticamente, as sobreposições de impactos na superfície do material. Conforme o esperado, o impacto anterior deve iniciar uma modificação no polímero, e, com isso, mudar a seção de choque de interação. Veja a conclusão do trabalho para uma retomada desta argumentação.

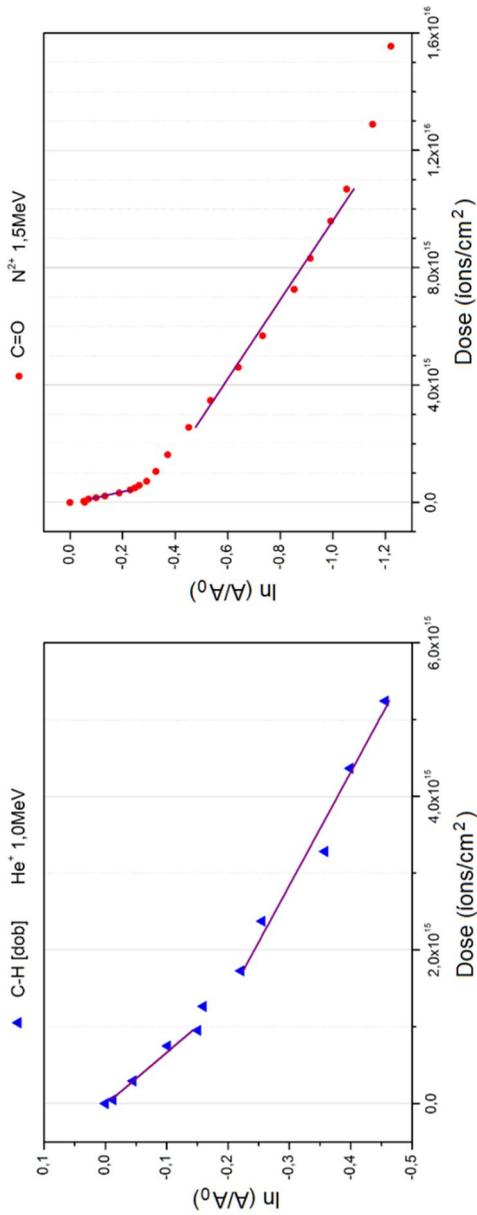


Figura 6.26 – Demonstração de ajustes exponenciais na evolução da razão de áreas.

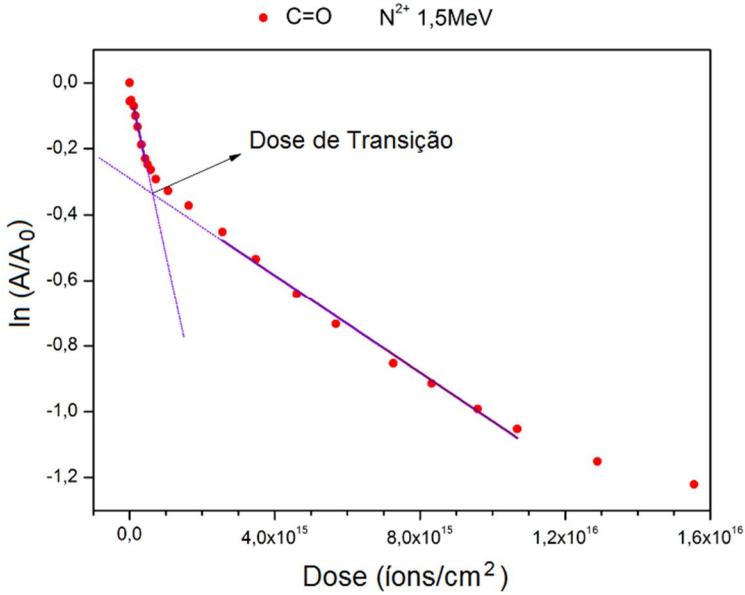


Figura 6.27 – Ilustração do processo de determinação da dose de transição entre os regimes.

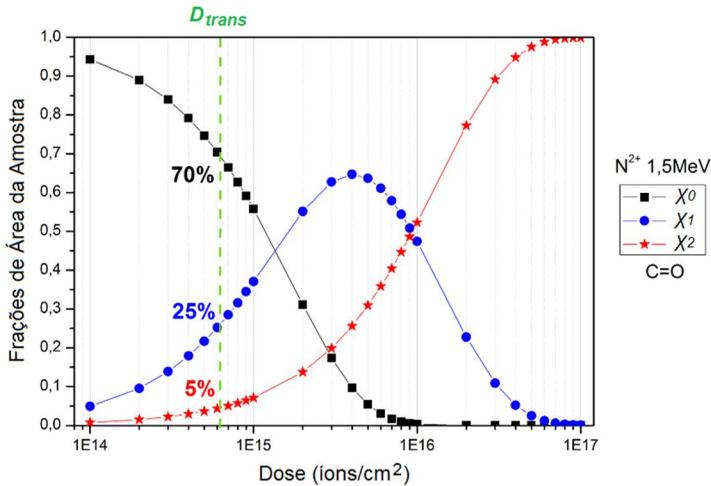


Figura 6.28 – Frações de área de PMMA irradiadas com N²⁺.

Tabela 6.4 – Frações de área irradiadas do PMMA para incidência de íons.

<i>Feixe</i>	<i>Ligação</i>	D_{trans} (íons/cm ²)	χ_0	χ_1	χ_2
H ⁺ (1,5MeV)	C=O	2,6.10 ¹⁵	92%	6%	2%
	C-O-C e C-[C=O]-O	3,7.10 ¹⁵	83%	14%	3%
	C-H [est]	3,7.10 ¹⁵	85%	13%	2%
	C-H [dob]	5,0.10 ¹⁵	81%	15%	4%
He ⁺ (1,0MeV)	C=O	9,2.10 ¹⁴	85%	10%	5%
	C-O-C e C-[C=O]-O	1,4.10 ¹⁵	73%	17%	10%
	C-H [est]	1,2.10 ¹⁵	91%	6%	3%
	C-H [dob]	1,3.10 ¹⁵	75%	16%	9%
N ²⁺ (1,5MeV)	C=O	6,2.10 ¹⁴	70%	25%	5%
	C-O-C e C-[C=O]-O	1,1.10 ¹⁵	50%	38%	12%
	C-H [est]	7,6.10 ¹⁴	84%	14%	2%
	C-H [dob]	1,4.10 ¹⁵	75%	16%	9%

Vale destacar que a razão de áreas dos picos das ligações (A/A_0) parece tender a um terceiro regime de degradação nas doses mais altas medidas nesta tese. Isso é perceptível nos seguintes casos (ver figura 6.25): ligação C-H de estiramento para incidência de H⁺ de 1,5MeV (tendência de estabilização nos dois últimos pontos experimentais de doses mais altas), ligação C-H de dobramento para o mesmo feixe anterior (mesmo comportamento de estabilização nos dois últimos pontos), ligação C-H de dobramento para incidência de N²⁺ de 1,5MeV (parece estabilizar para os três pontos experimentais de doses mais altas), e ligação C=O também para N²⁺ (sutilmente, parece haver um regime de exponencial ainda mais suave aparecendo nos dois pontos experimentais de mais altas doses). Essa mudança final no regime de degradação desses dados experimentais pode ser uma evidência de que a descrição com base no número de impactos incidentes sobrepostos é correta, uma vez que, nessas doses mais altas, poder-se-ia ter a sobreposição de 3 impactos na superfície do PMMA, levando a uma nova mudança de suas propriedades e uma nova seção de choque para cada ligação química. Os cálculos futuros a fim de complementar esses dados ficarão como perspectiva de continuidade deste trabalho.

A determinação dos valores de seção de choque de quebra de ligação são úteis para aplicações tecnológicas, e é isso que está por trás

das medidas e análises feitas até então nesta tese: submeter o PMMA à radiação ionizante. Tendo estes valores de σ , é possível calcular o tempo de meia-vida de cada ligação do polímero ($\tau_{1/2}$) quando submetido a esse tipo de irradiação. O tempo de meia-vida corresponde ao tempo necessário de exposição à radiação para que *metade* das ligações tenham sido quebradas. Como o interesse tecnológico está no fato de que o polímero mantenha suas propriedades químicas (no caso de satélites em substituição ao vidro) ou que se quebre o mais facilmente possível (em alguns casos de litografia), então conhecer o tempo de meia-vida é essencial. A relação que o determina está mostrada a seguir [93], onde ϕ_r é o fluxo de radiação e σ é a seção de choque.

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\phi_r \cdot \sigma} \quad (6.5)$$

Como o tempo de meia-vida vai depender, naturalmente, do fluxo de radiação incidente no material, não cabe calcular esse valor neste trabalho, pois varia com cada aplicação distinta. No entanto, fica como referência para utilizações tecnológicas ou científicas onde se conheça o fluxo de íons incidentes e se deseja saber o tempo de “resistência” que o polímero terá no ambiente de interesse.

6.5.1 – Conclusões do Grupo 5

Foi observada a degradação do PMMA quando submetido a íons incidentes. A partir dos dados, verificou-se que feixes distintos levam a diferentes comportamentos de degradação, e as ligações químicas diferentes também possuem sensibilidades distintas para degradar. Isso foi quantizado a partir de seção de choque de quebra de cadeia, o que é útil na determinação do tempo de meia-vida do polímero, fator importante para as diferentes aplicações científicas e tecnológicas.

Um comportamento característico também foi observado: duas regiões distintas de doses que levam a diferentes taxas de degradação. Doses iniciais levam a uma queda exponencial mais intensa na razão de áreas, enquanto as doses maiores fazem com que a exponencial tenha uma queda mais suave. A partir dessa questão, foram determinadas as seções de choque de cada um dos regimes de degradação, a dose de transição entre os regimes e a discussão acerca da mudança no regime de degradação ser decorrente de sobreposição de impactos na mesma região do PMMA.

Grandezas como a espessura da amostra, o poder de freamento e a densidade de energia depositada também são ferramentas úteis para análise do fenômeno da degradação.

6.6 – Resultados do Grupo 6

Neste grupo de medidas, foram feitos filmes de polímeros de diferentes espessuras sobre silício e depois submetidos à diferentes doses de irradiação com elétrons. Entre uma dose e outra, a amostra era retirada da câmara de irradiação e submetida à análise por espectroscopia de infravermelho. O objetivo é analisar a degradação do polímero com base no cálculo da seção de choque de quebra das ligações e inferir se há alguma influência da espessura do mesmo sobre os valores obtidos como resultado.

Três amostras diferentes foram usadas: uma de espessura $(100\pm 40)\text{nm}$, outra de $(55\pm 10)\text{nm}$ e uma última, mais irregular e mais fina, com espessura de $(13\pm 5)\text{nm}$ e com picos de 60nm e 70nm ao longo da amostra. Conforme discutido nos capítulos de revisão de literatura, essas espessuras diferentes geram efeitos significativos e distintos entre si no que tange a deposição da energia do feixe de elétrons utilizado ao passar por elas. A mais fina tem uma deposição de energia mais provável sobre a amostra de valor menor, uma vez que a energia de saída dos elétrons incidentes é mais próxima de seu valor inicial de entrada. Já a amostra mais grossa vai ter energia depositada sendo proveniente de elétrons que incidiram no polímero e depositaram praticamente toda sua energia, pois a energia média de saída desse feixe dessa amostra é bem menor que a energia inicial de incidência. Para espessura de 20nm, a energia depositada mais provável pelos elétrons está em torno de 100eV, amostra de 50nm de PMMA tem deposição mais provável de 250eV e a amostra da ordem de 100nm tem deposição mais provável em torno de 600eV. Esses dados são baseados nos gráficos de cálculos teóricos do programa PENELOPE, apresentados nos capítulos anteriores.

O feixe de elétrons foi utilizado de forma desfocalizada sobre a amostra para permitir que uma área maior de polímero fosse irradiada. A energia do feixe foi 3,0keV. Como esperado, o sinal de absorbância das ligações químicas do polímero decresce com a dose, o que indica claramente a degradação química do PMMA. Esse resultado foi encontrado para todas as amostras irradiadas. Apenas para ilustrar o processo, a figura 6.29 mostra o pico de absorbância de ligação C=O para a amostra de 100nm de espessura.

Uma análise quantitativa pode ser feita da mesma forma como se procedeu para a degradação causada por incidência de íons: cálculo das áreas de cada pico e apresentação da evolução da razão de áreas (A/A_0) com a dose. Já mostrando no gráfico de forma linearizada, a figura 6.30 resulta do logaritmo natural da razão de áreas em função da dose, para o PMMA de 100nm. O cálculo quantitativo foi feito para três ligações químicas: C=O, C-H de estiramento e o grupo de C-O-C e C-[C=O]-O.

A partir do resultado, observa-se novamente o comportamento de dupla queda exponencial, onde nas doses menores a queda é mais acentuada e depois fica mais suave. O ajuste das exponenciais para as duas regiões exponenciais para todos os grupos químicos também aparece na figura na forma das linhas contínuas entre os pontos experimentais. A partir do ajuste, foram extraídos os valores das seções de choque de quebra de ligação das regiões exponenciais diferentes, σ_1 e σ_2 , e os resultados encontram-se, juntamente com os valores do desvio padrão, na tabela 6.5.

A mesma análise foi executada para as amostras de espessuras menores. As figuras 6.31 e 6.32 apresentam a linearização da razão de áreas em função da dose para as ligações C-H de estiramento e C=O, respectivamente. Os resultados obtidos para as seções de choque de quebra de ligação a partir dos ajustes encontram-se na tabela 6.6.

Vale comentar que a amostra com espessura de 13nm não teve os grupos C-O-C e C-[C=O]-O e C=O analisados, e a amostra de 55nm não teve análise feita para o grupo C-O-C e C-[C=O]-O. A razão foi o surgimento de interferência pelos picos de água adsorvida na superfície do substrato antes da deposição do filme. A opção de refazer os filmes não produziu a mesma espessura dos polímeros, e, por isso, as amostras novas não foram usadas para complementar esta análise. Por razões que ainda não são bem claras, o procedimento de elaboração dos filmes de PMMA sobre silício, por mais que fosse seguido sempre da mesma forma, a espessura final não era reprodutível. Acredita-se que pequenas variações nas condições atmosféricas e do próprio substrato, como umidade e temperatura, possam ser os responsáveis por essa situação. No futuro, pretende-se dominar melhor e buscar soluções para garantir um procedimento que reproduza a espessura desejada nos filmes poliméricos.

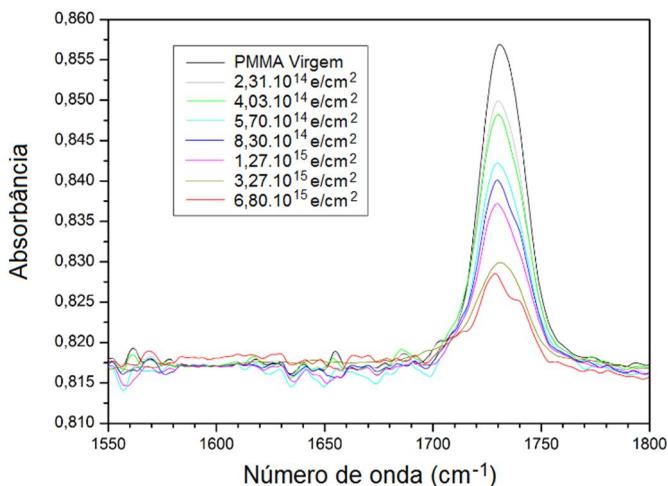


Figura 6.29 – Espectros sobrepostos de infravermelho para o pico da ligação C=O do PMMA, desde a medida virgem até diferentes doses de irradiação com elétrons.

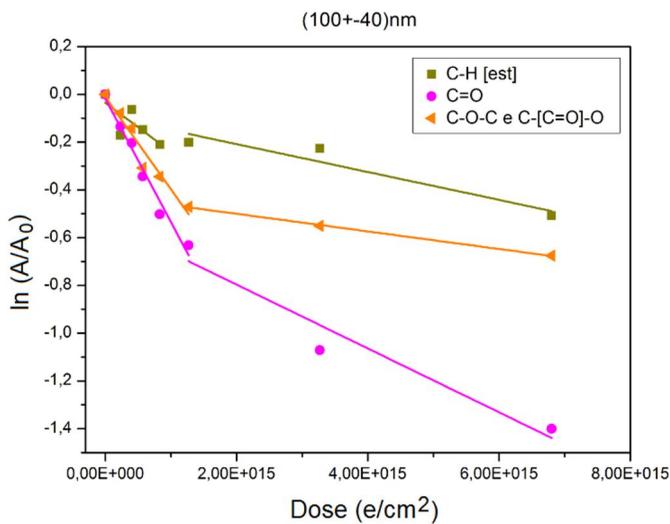


Figura 6.30 – Razão de áreas linearizada para os pontos experimentais obtidos por espectroscopia de infravermelho para PMMA em diferentes doses de elétrons.

Tabela 6.5 – Seções de choque calculadas para incidência de elétrons em PMMA.

Espessura (nm)	Ligação	Região de Dose (íons/cm ²)	Seção de Choque (cm ²)
100 ± 40	C=O	zero a 1,0.10 ¹⁵	$\sigma_1 = (5,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-16}$
		1,0.10 ¹⁵ a 7,0.10 ¹⁵	$\sigma_2 = (1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-16}$
	C-O-C e C-[C=O]-O	zero a 1,0.10 ¹⁵	$\sigma_1 = (3,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-16}$
		1,0.10 ¹⁵ a 7,0.10 ¹⁵	$\sigma_2 = (3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-17}$
	C-H [est]	zero a 8,0.10 ¹⁴	$\sigma_1 = (2 \pm 1) \cdot 10^{-16}$
		1,0.10 ¹⁵ a 7,0.10 ¹⁵	$\sigma_2 = (6 \pm 2) \cdot 10^{-17}$

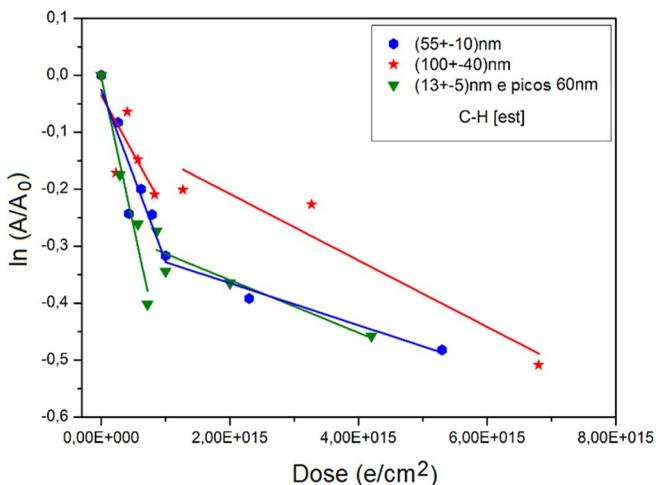


Figura 6.31 – Razão de áreas linearizada para os pontos experimentais obtidos por espectroscopia de infravermelho para a ligação C-H de estiramento no PMMA em diferentes doses de elétrons.

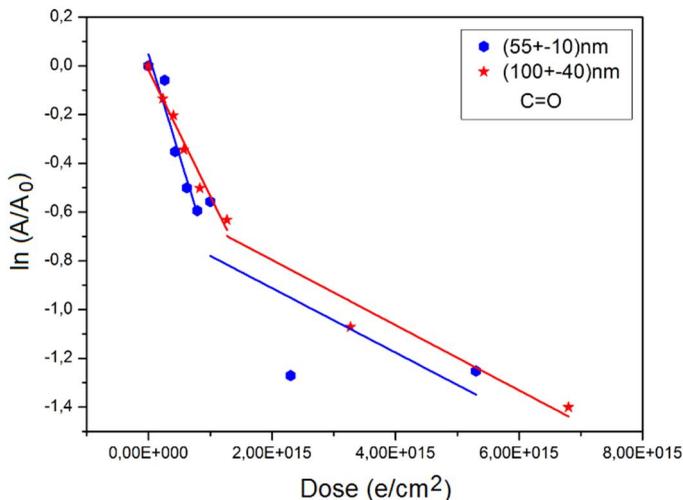


Figura 6.32 – Razão de áreas linearizada para os pontos experimentais obtidos por espectroscopia de infravermelho para a ligação C=O de PMMA em diferentes doses de elétrons.

Tabela 6.6 – Comparação da seções de choque para diferentes espessuras (elétrons em PMMA).

<i>Espessura (nm)</i>	<i>Ligação</i>	<i>Região de Dose (íons/cm²)</i>	<i>Seção de Choque (cm²)</i>
100 ± 40	C=O	zero a 1,0.10 ¹⁵	$\sigma_1 = (5,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-16}$
		1,0.10 ¹⁵ a 7,0.10 ¹⁵	$\sigma_2 = (1,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-16}$
	C-O-C e C-[C=O]-O	zero a 1,0.10 ¹⁵	$\sigma_1 = (3,9 \pm 0,5) \cdot 10^{-16}$
		1,0.10 ¹⁵ a 7,0.10 ¹⁵	$\sigma_2 = (3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-17}$
55 ± 10	C=O	zero a 8,0.10 ¹⁴	$\sigma_1 = (2 \pm 1) \cdot 10^{-16}$
		8,0.10 ¹⁴ a 5,5.10 ¹⁵	$\sigma_2 = (1 \pm 2) \cdot 10^{-16}$
13 ± 05 picos 60nm	C-H [est]	zero a 1,0.10 ¹⁵	$\sigma_1 = (3,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-16}$
		1,0.10 ¹⁵ a 5,5.10 ¹⁵	$\sigma_2 = (3,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-17}$
13 ± 05 picos 60nm	C-H [est]	zero a 7,0.10 ¹⁴	$\sigma_1 = (5,2 \pm 0,7) \cdot 10^{-16}$
		8,0.10 ¹⁴ a 4,0.10 ¹⁵	$\sigma_2 = (5 \pm 2) \cdot 10^{-17}$

A tabela 6.7 apresenta os valores calculados para a dose de transição entre os dois regimes exponenciais, seguidos dos valores das frações de área irradiadas para a referida dose. O valor da dose de transição não foi feito por extrapolação em todos os dados com elétrons, pois o ponto de cruzamento das extrapolações dos ajustes não seria fidedigno à mudança no regime exponencial (veja, por exemplo, os ajustes para ligação C-H de estiramento no PMMA de 100nm e no de 13nm, ambos mostrados na figura 6.31). Para estes casos, o valor de D_{trans} é determinado pela média das doses entre dois pontos experimentais: o que finaliza o primeiro ajuste e o que inicia o segundo ajuste. A figura 6.33 mostra a evolução das frações de área irradiadas com elétrons para o PMMA de 100nm, feita com base nas seções de choque medidas para a ligação C=O. A dose de transição ocorre quando a área virgem fica igual à área que já recebeu 1 impacto de elétron incidente: ambas em torno de 42%, ao passo que a área com 2 ou mais impactos está cobrindo 16% da área do polímero.

Tabela 6.7 – Frações de área irradiadas do PMMA para incidência de elétrons.

<i>Espessura</i>	<i>Ligação</i>	D_{trans} (<i>íons/cm²</i>)	χ_0	χ_1	χ_2
(100±40)nm	C=O	1,3.10 ¹⁵	42%	42%	16%
	C-O-C e C-[C=O]-O	1,2.10 ¹⁵	59%	36%	5%
	C-H [est]	1,0.10 ¹⁵	77%	17%	6%
(55±10)nm	C=O	8,6.10 ¹⁴	46%	46%	8%
	C-H [est]	1,0.10 ¹⁵	71%	25%	4%
(13±5)nm	C-H [est]	8,0.10 ¹⁴	63%	32%	4%

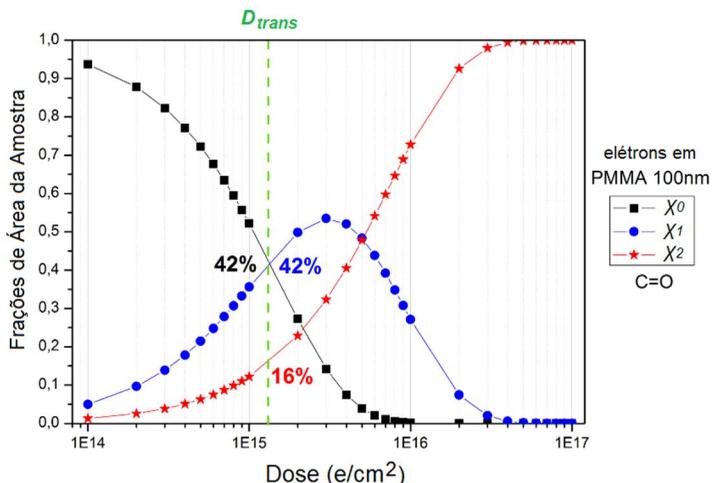


Figura 6.33 – Evolução das frações de área irradiadas do PMMA para incidência de elétrons.

6.6.1 – Conclusões do Grupo 6

Tanto a incidência de íons energéticos quanto a incidência de elétrons geram degradação no PMMA. As seções de choque de quebra de ligação calculadas para os grupos apresentados ficou na mesma ordem de grandeza para íons e para elétrons, com variações de uma ordem a mais ou menos dependendo da ligação e do feixe. Para íons, foi possível concluir que a seção de choque de quebra de cada ligação foi diferente das demais para o mesmo feixe de íons incidentes. Isso também foi observado para incidência de elétrons, sendo, novamente, a ligação C=O a mais sensível à degradação, com a maior seção de choque medida neste grupo de resultados: $(8 \pm 2) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ para o regime de mais baixas doses no PMMA de 55nm.

Apesar de ter sido calculado teoricamente a perda de energia mais provável em cada uma das espessuras utilizadas para os filmes de PMMA e ter obtido que a maior deposição de energia total aconteceria no filme mais espesso, as razões entre a energia total mais provável depositada e a espessura do filme, para todas as amostras feitas, é praticamente a mesma: $100\text{eV}/20\text{nm}$, $250\text{eV}/50\text{nm}$ e $600\text{eV}/100\text{nm}$ resultando entre $0,5\text{eV}/\text{Å}$ e $0,6\text{eV}/\text{Å}$. Esse fato pode justificar o resultado obtido para as seções de choque de quebra de cada ligação analisada: elas são muito semelhantes para as diferentes espessuras do

PMMA submetido a feixes de elétrons. Destaca-se, por exemplo, a ligação C-H de estiramento, medida para todas as amostras, cujos valores de seção de choque na região de mais alta dose, σ_2 , teve valores de $(6\pm 2)\cdot 10^{-17}\text{cm}^2$, $(3,7\pm 0,7)\cdot 10^{-17}\text{cm}^2$ e $(5\pm 2)\cdot 10^{-17}\text{cm}^2$ para polímero de 100nm, 55nm e 13nm, respectivamente.

A mudança no regime exponencial para incidência de elétrons também pode ser interpretada como efeito de impactos sobrepostos na mesma área do PMMA, mas as frações de área (χ) tem valores diferentes dos medidos para íons, o que é esperado, afinal diferentes radiações incidentes devem interagir de maneira diferente com o material. Nestes dados com elétrons, a mudança de regime ocorre para uma fração de área virgem entre 40% e 70%, a fração submetida a apenas 1 impacto em torno de 20% a 40%, e a fração com 2 ou mais impactos sobrepostos ficando entre 4% e 15%.

Uma consideração importante a fazer sobre as amostras é que o processo de elaboração das mesmas ainda não é bem dominado, principalmente no que se refere à elaboração de amostras com reprodutibilidade de espessuras em dias diferentes. Talvez o processo de elaboração de filmes por *spinner* seja sensível à variações de umidade ou temperatura do ambiente, interferindo diretamente na aderência do filme no substrato. Essa questão é importante de se destacar porque a espessura controlada e reprodutível é necessária para análises futuras com variação da espessura do PMMA.

6.7 – Resultados do Grupo 7

Neste grupo de resultados, utilizou-se a técnica de espectrometria de massa por tempo de voo para tentar verificar alterações na distribuição de massa que é ejetada do polímero após o mesmo receber diferentes doses de radiação ultravioleta. Essas medidas foram feitas na câmara do PDMS do LNLS, em Campinas, São Paulo. E a irradiação foi feita *in situ* pela lâmpada de hidrogênio anexa à câmara, conforme já apresentado no capítulo dos procedimentos experimentais.

Os filmes de polímero utilizados foram depositados em substrato de cobre e não tiveram a espessura medida. Fragmentos de fissão do califórnio-252 foram usados para bombardear o polímero e induzir dessorção de massa de suas primeiras camadas. Destaca-se que as medidas de massa na espectrometria utilizada ocorre apenas para o material que é ejetado ionizado, não há condições de analisar os neutros com a montagem experimental disponível. Além disso, as análises que

se seguem correspondem aos íons positivamente carregados, pois os negativos tiveram contagens de massa muito inferiores, não suficientes para uma análise quantitativa satisfatória.

A figura 6.34 mostra o espectro de massa do polímero virgem, apresentando o número de contagens obtidas em cada massa. Destacam-se algumas massas que são provenientes do PMMA, e suas estruturas propostas estão na figura 6.35. O impacto dos fragmentos de fissão induz dessorção a partir da deposição de energia inicial, e pode também contribuir para a quebra da cadeia e dos monômeros em fragmentos com massas diferentes. Essas massas, quando saem ionizadas, são detectadas pela técnica de tempo-de-voo.

A incidência de diferentes doses de radiação UV sobre o polímero, proveniente da lâmpada de hidrogênio anexa à câmara experimental, teve efeitos significativos de mudanças no espectro de massas do PMMA. As medidas de distribuição de massa com o tempo de voo foram feitas no intervalo entre diferentes tempos de exposição à luz UV. A intensidade dos picos sofreu alteração apresentando evidência do comportamento de degradação. Como exemplo, a figura 6.36 mostra a região que corresponde ao pico de massa 15, um dos fragmentos do PMMA. É possível perceber que o incremento da dose leva a uma diminuição do sinal desse pico.

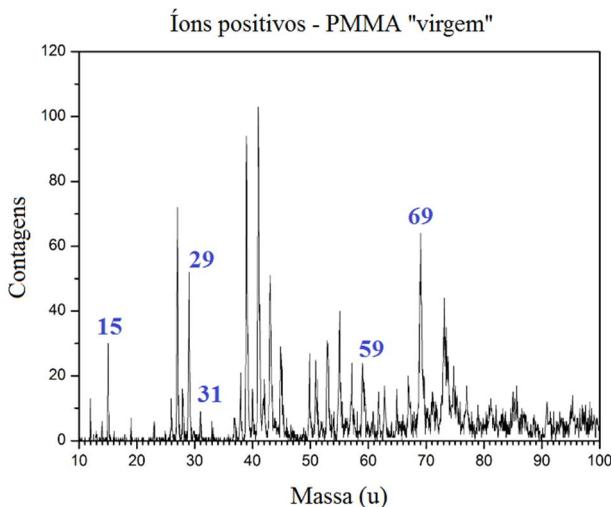


Figura 6.34 – Espectro de massa de PMMA virgem, pela técnica de tempo de voo.

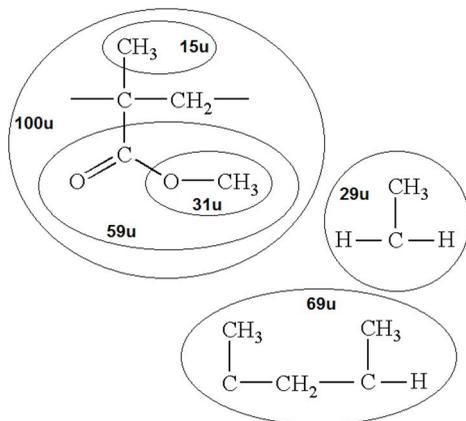


Figura 6.35 – Estruturas propostas para fragmentos encontrados do PMMA.

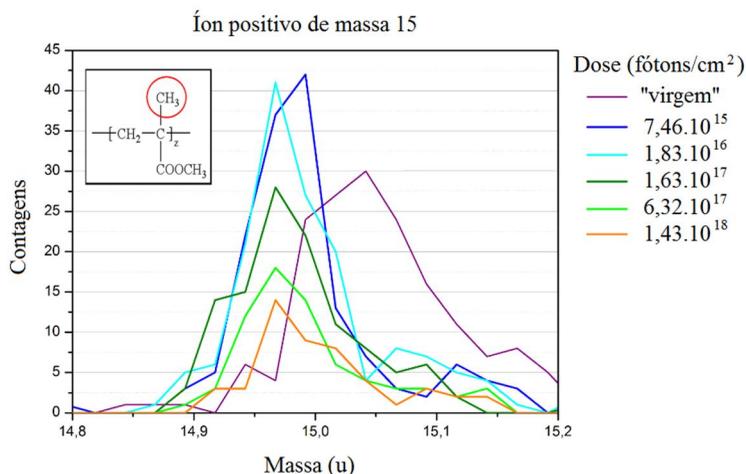


Figura 6.36 – Comportamento do pico de massa 15 no espectro de massa obtido com diferentes doses de radiação UV sobre o PMMA.

Para a análise quantitativa da degradação, novamente calcula-se a área do pico da massa em questão para os espectros tomados com diferentes doses de radiação e divide-se essa área pela área do espectro com polímero virgem. A razão de áreas em função da dose foi feita para os picos de massas correspondentes aos fragmentos ionizados

positivamente e ejetados do PMMA. O resultado está apresentado na figura 6.37. Naturalmente, o primeiro ponto experimental, para dose zero, tem razão de áreas igual a 1,0, mas, como a escala é logarítmica, esse ponto não está representado.

Para todos os picos analisados é possível evidenciar que houve comportamento relacionado à degradação. A incidência de doses maiores de radiação UV vai quebrando gradativamente as ligações do polímero, deixando-o mais fragmentado. Esse efeito foi observado experimentalmente a partir do fato de que o sinal de todos os fragmentos vai diminuindo com a dose, indicando que sua concentração dentro da amostra também está diminuindo, o que se justifica pela incidência e efeito da radiação ultravioleta. Picos como os de massa 15 e massa 31 chegaram a ter sua área reduzida para próximo de 10% da área inicial quando a dose atingiu $2,0 \cdot 10^{18}$ fótons/cm². Além disso, para doses relativamente baixas, o comportamento de degradação é menos intenso, pois após a queda do primeiro ($A/A_0=1,0$) para o segundo ponto experimental, a razão de áreas acaba permanecendo num comportamento aproximadamente constante.

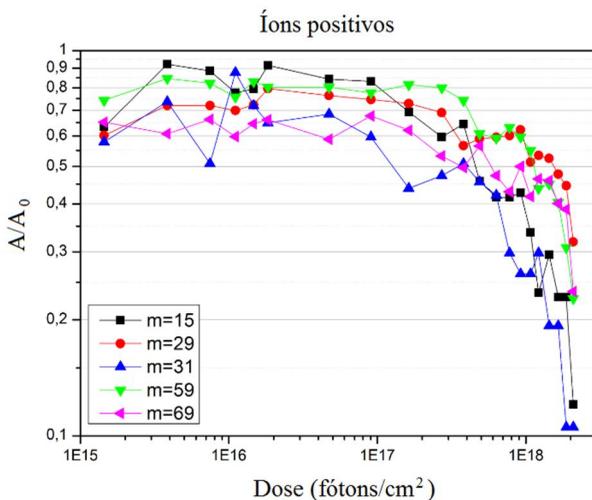


Figura 6.37 – Evolução da razão de áreas dos picos de massa em função da dose de UV.

Pode-se levantar um questionamento sobre a degradação eventualmente causada no polímero pela incidência dos fragmentos de fissão, que induzem a desorção. Sem dúvida, o impacto dos eventos

primários formados por incidência de fragmentos de fissão do calofórnio-252, com energia da ordem de dezenas de MeV, e compostos por átomos de massas maiores que 100Da, devem fazer efeito degradativo na amostra. No entanto, como o tempo de exposição é menor e o fluxo de íons incidentes também é pequeno, da ordem de dezenas por segundo, a dose gerada não é capaz de gerar efeitos degradativos significativos, principalmente quando se compara com horas de exposição aos efeitos da radiação UV.

Quando foram apresentados os resultados da razão de áreas em função da dose de íons e elétrons, foi possível verificar um comportamento de dupla queda exponencial, relacionadas a diferentes seções de choque de quebra de ligação. Com o intuito de verificar uma conexão desses novos dados de espectro de massa com aqueles já apresentados, a figura 6.37 foi linearizada, onde os mesmos pontos experimentais são mostrados com o eixo vertical dado por $\ln(A/A_0)$ e o eixo horizontal numa escala linear de dose de radiação UV. Os gráficos obtidos são apresentados nas figuras 6.38 e 6.39: a primeira delas para a região de mais baixa dose, e a segunda para as doses mais altas.

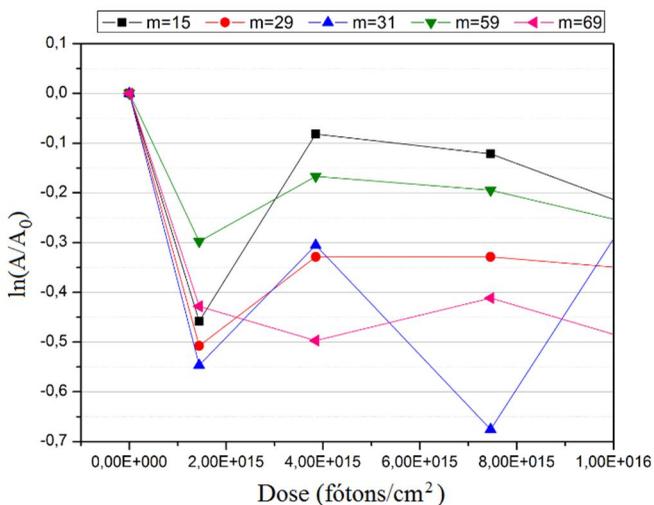


Figura 6.38 – Razão de áreas para picos de massa na espectroscopia de tempo-de-voo em função da dose de ultravioleta (doses baixas).

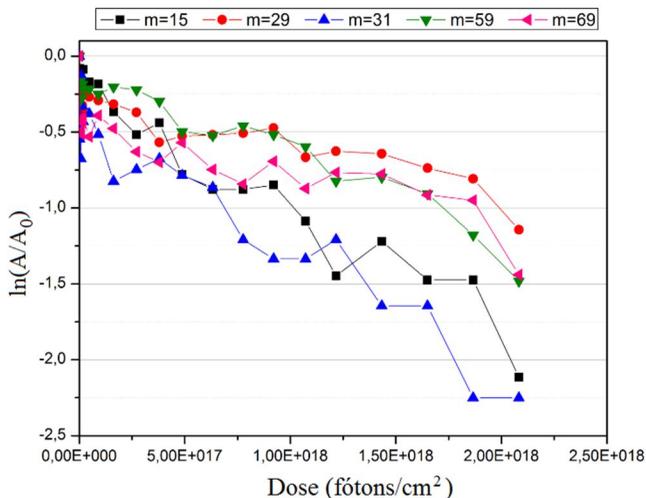


Figura 6.39 – Razão de áreas para picos de massa na espectroscopia de tempo-de-vo em função da dose de ultravioleta (doses altas).

Com base na análise feita para incidência de íons e elétrons, a exponencial mais acentuada vai até uma dose aproximada entre $1,0 \cdot 10^{15}$ e $2,0 \cdot 10^{15}$ incidências/cm². Neste caso, para o espectro de massa, as doses de UV incidentes não apresentam essa transição em baixa dose, razão disso é que as interações entre fótons UV, íons e elétrons no polímero são diferentes, logo, caso haja mesmo uma transição entre dois regimes exponenciais, não necessariamente ela ocorrerá na mesma dose para todos os feixes incidentes.

A partir da análise da figura 6.39, percebe-se que o comportamento de queda da razão de áreas pode ser descrito por uma exponencial. Assim sendo, procedeu-se com o ajuste exponencial da evolução da razão de áreas do espectro de massa para as altas doses de UV, e o resultado encontra-se apresentado na figura 6.40. A partir desses ajustes são determinados os valores da seção de choque de decaimento dos picos no espectro de massa, para cada uma das massas. O resultado, juntamente com o respectivo desvio padrão, encontra-se na tabela 6.8. As seções de choque nesse grupo de medidas chegam a ser três ordens de grandeza menores que as seções de choque de elétrons no espectro de infravermelho, e até duas vezes menores que o mesmo resultado para íons incidentes no PMMA.

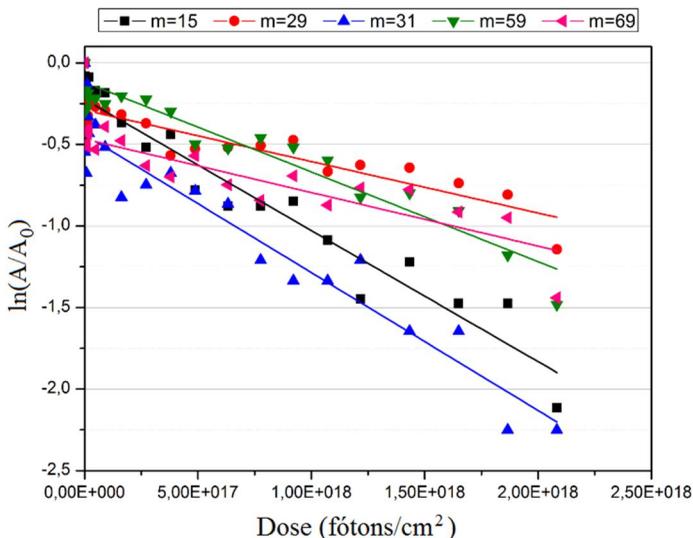


Figura 6.40 – Ajuste de exponencial nas altas doses de UV para espectrometria ToF.

Tabela 6.8 – Seções de choque para diferentes massas no espectro ToF (após UV em PMMA).

<i>Massa</i>	<i>Região de Dose (fótons/cm²)</i>	<i>Seção de Choque (cm²)</i>
15	4.10^{15} a 3.10^{18}	$(8,0 \pm 0,7).10^{-19}$
29		$(3,2 \pm 0,4).10^{-19}$
31		$(8,5 \pm 0,6).10^{-19}$
59		$(5,5 \pm 0,5).10^{-19}$
69		$(3,3 \pm 0,6).10^{-19}$

6.7.1 – Conclusões do Grupo 7

Todos os picos dos fragmentos do PMMA diminuiram suas áreas no espectro de massa com o aumento da dose de radiação UV. Um comportamento inicial, para as doses menores, aproximadamente constante para a razão de áreas é seguido de uma queda nas áreas dos picos, para altas doses, podendo diminuir a razão de áreas para cerca de 10%. O resultado obtido mostrou que a queda dos valores de A/A_0 pode ser descrito por uma exponencial decrescente, e a seção de choque obtida é algumas ordens de grandeza menor que as medidas para elétrons e íons. O resultado é coerente, uma vez que a interação entre

todos os feixes utilizados e o PMMA não segue o mesmo mecanismo e a mesma eficiência de degradação para uma determinada dose fixa de eventos incidentes.

Pode-se explicar a diminuição no sinal das massas dos fragmentos do polímero no espectro de ToF no mesmo sentido do que já se discutiu anteriormente: a radiação degrada o PMMA gerando quebra nas ligações, e as doses maiores geram maior degradação, diminuindo a intensidade do sinal de todas as massas de fragmentos do material.

Vale destacar que foram utilizadas duas técnicas diferentes para analisar os efeitos da radiação UV no PMMA. A espectrometria de massa por tempo de voo e a espectroscopia de infravermelho. Enquanto a primeira é uma técnica de ejeção de massa das primeiras camadas do material, a segunda é capaz de analisar todo o volume da amostra. As duas técnicas juntas são, portanto, complementares entre si e seus resultados apontam na mesma direção: diminuição de ejeção dos fragmentos do polímero para altas doses (espectro ToF) e diminuição na concentração das ligações químicas do polímero ao longo do seu volume degradado com radiação ultravioleta (espectro IV).

6.8 – Resultados do Grupo 8

É sabido que a incidência de radiação ionizante pode gerar dessorção de material da amostra para o ambiente. Portanto, neste último grupo de medidas, analisam-se as variações que ocorrem no espectro de massa de gás residual da câmara experimental pelo aparelho QMS/RGA durante a irradiação do PMMA com elétrons. Vale lembrar que o aparelho fornece a medida da pressão parcial de cada massa presente na câmara e o que se analisa são variações nessa pressão em decorrência de ejeção de massa da superfície do polímero.

A figura 6.41 mostra um espectro de massas de “fundo” da câmara experimental, obtido na condição de vácuo da ordem de 10^{-6} torr, e sem que o polímero estivesse sendo irradiado no instante da obtenção. Alguns picos estão destacados para fins de análise posterior. A vantagem do espectro de massa com quadrupolo é que ele ioniza as moléculas antes de acelerá-las para o tubo de seleção de massa, diferente do aparato de tempo-de-voos já discutido que capta apenas material ionizado.

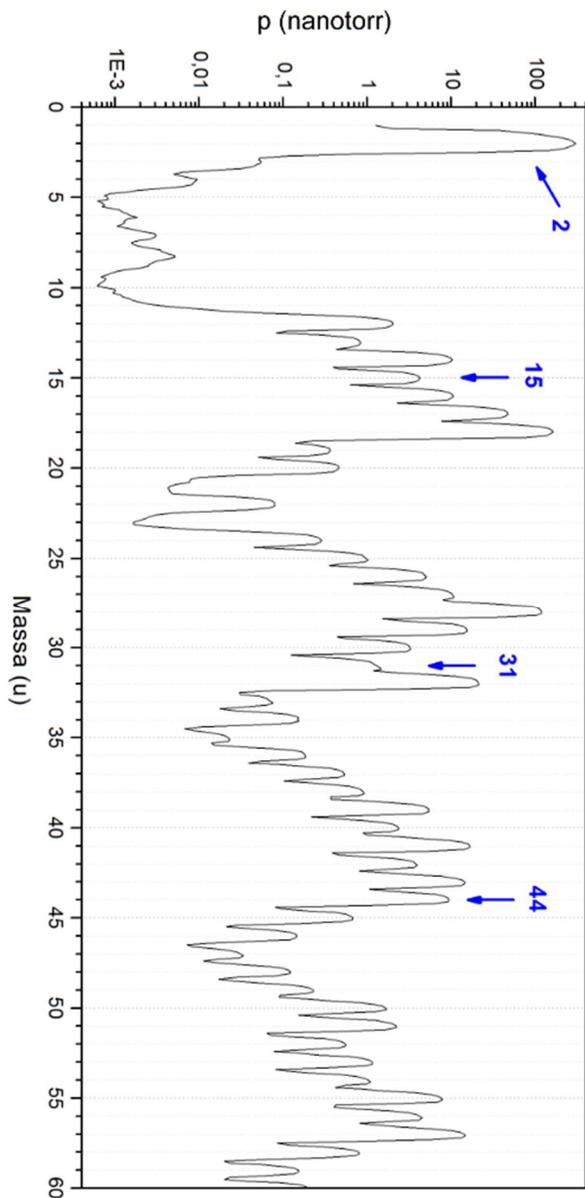


Figura 6.41 – Espectro de massa de fundo da câmara experimental onde ocorriam as irradiações com elétrons. Obtido com QMS/RGA.

A análise através do espectro foi feita com o modo de acompanhamento temporal do espectro de massa. Nesse modo, o aparelho acumula diversos espectros de massa seguidos, com intervalo de tempo entre 30 e 60 segundos entre um e outro, aproximadamente. O que se fez foi uma comparação do espectro gerado quando o polímero estava sendo irradiado por elétrons com espectros de “fundo”, sem que haja amostra em frente ao feixe incidente. Os picos que apresentarem variação na pressão são interpretados como material desorvido do polímero irradiado.

Após analisar diferentes medidas com QMS/RGA, feitas antes e durante a irradiação de diferentes amostras, foi gerada a tabela 6.9, que mostra os picos, com massas entre 1Da e 50Da, que possuem mudanças na pressão quando se compara as duas situações: antes e durante a irradiação. Além das massas encontradas, também estão propostas algumas estruturas que podem ser as responsáveis pelos sinais daquelas massas. Não foi feita análise de massas maiores, apesar do RGA utilizado conseguir medi-las, pois as suas variações de pressão não podem ser atribuídas à irradiação de forma inequívoca, afinal elas são muito pequenas quando comparadas às próprias flutuações estatísticas de pressão medidas pelo aparelho. Uma razão para essa dificuldade observada na variação de pressão muito sutil para as massas maiores é que a montagem do aparelho na câmara experimental utilizada está relativamente longe da amostra, o que pode fazer com que seja mais difícil perceber variações de pressão sutis quando o polímero passa a ser irradiado.

É possível perceber que as massas que foram encontradas por análise de QMS/RGA são coincidentes com fragmentos do polímero que foram encontrados na espectrometria de massa por tempo-de-voe, mas, naquele caso, a quantidade de material desorvido era relativamente maior, afinal os impactos que geravam ejeção de matéria da superfície do polímero eram os fragmentos de fissão nuclear do califórnio-252. Os elétrons, com a energia utilizada aqui, possuem taxa de deposição de energia menor.

A afirmação do fato que uma determinada massa é proveniente da amostra irradiada é feita com base na evolução temporal da pressão do pico da mesma no espectro de massa. Para exemplificar como isso aparece, estão mostradas na figura 6.42 três evoluções temporais (dadas pelo número do espectro, medidos sucessivamente) da pressão do pico correspondente a três massas diferentes: 15Da, 31Da e 44Da. As variações da pressão de fundo são normais, e fazem parte das mudanças nas condições experimentais da câmara, pode-se perceber isso nas três

curvas. Vale destacar que a subida inicial da pressão, entre o primeiro espectro e o espectro por volta do número 120 é artefato do RGA, pois é um tempo necessário que se deixa o filamento e o detector ligados para aquecer e estabilizar. Nesse processo, as medidas da pressão da própria câmara pode sofrer variações. A irradiação do polímero, de fato, teve início no espectro 215 e durou até o 228, quando a amostra foi retirada da exposição ao feixe de elétrons. Em seguida, no espectro 233 a amostra é novamente colocada em frente ao feixe, e assim permanece até o espectro 255, quando é, finalmente, retirada. Nesse caso específico apresentado, a amostra de PMMA tinha espessura aproximada de 65nm feita sobre silício. Não é possível medir a corrente de elétrons que incide em toda a superfície da amostra, também não foi possível medir a área da amostra efetivamente exposta aos elétrons.

Os gráficos da figura 6.43 mostram uma ampliação do gráfico de evolução temporal das pressões, onde também está mostrada a evolução temporal da massa 2Da. Foi tentado executar alguma análise quantitativa envolvendo a variação percentual da pressão que ocorre durante a irradiação, no entanto as tentativas foram frustradas, uma vez que cada amostra irradiada possuía espessuras diferentes, além de serem irradiadas com correntes de elétrons de diferentes intensidades, e não medidas, e terem áreas de tamanhos diferentes, gerando diferentes regiões de exposição ao feixe, o que, certamente, contribui com a quantidade de material ejetado. Uma possibilidade de análise a partir dos gráficos ampliados é o comportamento aparente de queda da pressão em função do tempo de irradiação, ele parece seguir uma taxa de queda aproximadamente constante. Uma possível explicação para essa queda de pressão durante a irradiação com elétrons pode ser mudanças sutis na corrente de irradiação ou também o fato de o material estar sendo exaurido, ou seja, os fragmentos são ejetados e, conseqüentemente, sua concentração na amostra vai diminuindo com o tempo.

Tabela 6.9 – Propostas de estruturas para fragmentos de PMMA encontrados por QMS/RGA.

<i>Monômero do PMMA:</i>		$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{O=C} \quad \text{O---CH}_3 \end{array} $	
<i>Massa (Da)</i>	<i>Estruturas propostas</i>	<i>Massa (Da)</i>	<i>Estruturas propostas</i>
2	H ₂	27	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \end{array} $
12	C	29	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} $
13	C—H	30	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $
15	CH ₃	31	O—CH ₃
16	$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H---C---H} \\ \\ \text{H} \end{array} $	43	CH ₂ —CH ₂ —CH ₃
26	$ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{H---C---H} \end{array} $	44	O=C=O
	H—C=C—H		

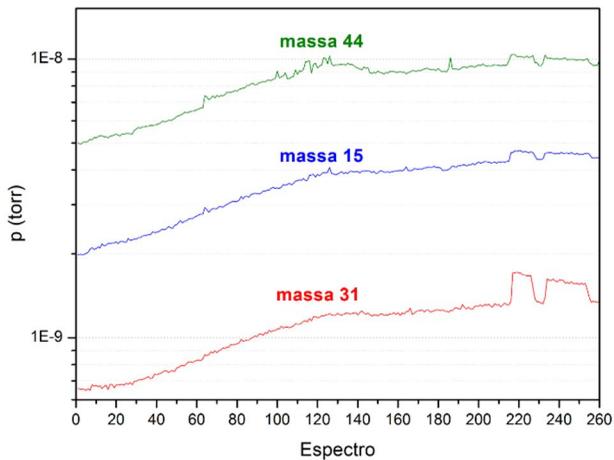


Figura 6.42 – Evolução temporal da pressão medida por QMS/RGA para três massas distintas.

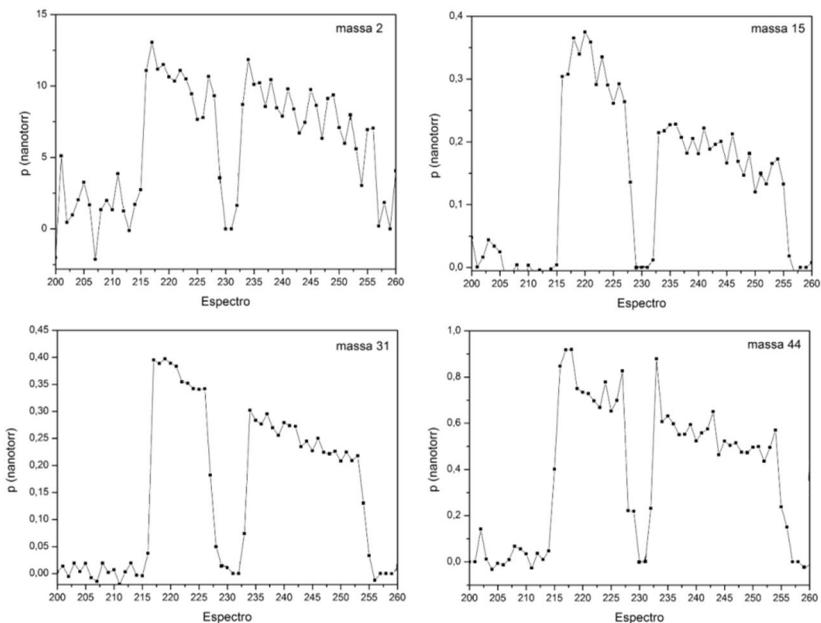


Figura 6.43 – Evolução temporal da pressão medida por QMS/RGA para massas de fragmentos detectados de PMMA irradiado por elétrons.

6.8.1 – Conclusões do Grupo 8

Mesmo estando a instalação do sistema QMS/RGA relativamente longe da amostra irradiada e não haver nenhum sistema de aceleração do material ejetado da superfície para dentro desse detector, ficou demonstrado que é uma técnica possível de se aplicar na detecção de fragmentos do material irradiado que sofreram dessorção, além de ser possível acompanhar as variações sutis na composição de massas do ambiente da câmara experimental ao longo dos experimentos realizados.

Os fragmentos encontrados nestas medidas estão corroborando a hipótese do PMMA estar degradando quando submetido à irradiação com elétrons, o que ficou mostrado pela espectroscopia de infravermelho neste trabalho e também pelos trabalhos apresentados previamente e discutidos a partir da literatura. A cadeia principal, ao quebrar-se, facilita a ejeção dos fragmentos gerados.

Infelizmente, por questões experimentais descritas anteriormente, não foi possível fazer relações quantitativas com estes dados, mas é um caminho a seguir no futuro a fim de tentar se aprofundar no processo de irradiação das amostras com elétrons. Vale salientar que este tipo de acompanhamento por espectros de massa do ambiente também pode ser aplicado futuramente durante irradiação das amostras com íons e com fótons ultravioleta.

CONCLUSÃO

As medidas deste trabalho estão em acordo com a literatura e corroboram a verificação de que o PMMA é um polímero degradante quando submetido à radiação ionizante. Isso se justifica nas observações de mudanças no sinal de absorvância das diferentes ligações químicas analisadas por infravermelho quando o PMMA era submetido tanto a feixes de íons, elétrons e fótons energéticos, além de haver mudanças nas áreas dos picos do espectro de massa de material ejetado da superfície quando diferentes doses de radiação UV foram aplicadas. A detecção de massas ejetadas da superfície do polímero durante irradiação com elétrons e medidas com QMS/RGA também foi possível, mostrando que massas importantes presentes nos grupos laterais da cadeia do PMMA são ejetadas de forma predominante: O-CH₃, CH₃ e CO₂.

Medidas de refletância do polímero antes e depois da irradiação com elétrons se mostraram úteis para futuras investigações. Também foram utilizadas duas técnicas complementares para iniciar os estudos de degradação do polímero com fótons UV: espectrometria de massa e espectroscopia de infravermelho, uma analisando camadas superficiais e a outra analisando todo o volume do material.

O cálculo da seção de choque de quebra de ligação foi uma análise quantitativa importante, pois está diretamente relacionada ao cálculo da meia-vida para as ligações químicas do material de interesse. Esses dados precisam ser levados em consideração no momento de aplicar tecnologicamente o PMMA submetido à radiação ionizante, afinal o tempo de meia-vida está ligado com o fator de durabilidade do polímero, ou seja, por quanto tempo ele poderá ficar exposto a um fluxo conhecido de determinada radiação ionizante sem que perca suas propriedades químicas e físicas.

A seção de choque de quebra de uma ligação será tão maior quanto mais facilmente ela se quebrar sob influência da deposição de energia a partir da radiação incidente. Foi observada mudança na seção de choque a partir de certa dose de radiação recebida. Para explicar esse processo, consideram-se três discussões importantes a seguir:

1. Existem evidências de mudanças estruturais e de composição química no PMMA a partir da incidência de radiação. Esse fato é corroborado com base nos seguintes pontos:

- a. Medidas com as técnicas de espectrometria de massa nesta tese indicaram saída fácil dos grupamentos laterais do PMMA sob incidência de elétrons (QMS/RGA);

b. Medidas de PDMS/ToF desta tese mostram que a fragmentação do polímero aumenta com a dose de radiação UV recebida, evidência esta que veio a partir da diminuição da intensidade dos picos de massas ejetadas do PMMA quando ocorre dessorção induzida pelo impacto de fragmentos de fissão do califórnio;

c. É bem conhecido na literatura o processo de formação de ligações duplas na cadeia principal do polímero submetido à radiação quando ele perde seus grupamentos laterais [54], num processo conhecido por carbonização, ou então a cadeia principal simplesmente permanece quebrada, gerando degradação da mesma;

d. A deposição de energia a partir da radiação incidente pode fazer com que o material fique excitado termicamente, o que gera mobilidade nas cadeias e pode levar a uma reconfiguração das mesmas, diminuindo o volume livre do material, principalmente após a perda dos grupos laterais do polímero. Processo este conhecido por compactação.

e. Ao observar a evolução da banda de absorção de infravermelho, para a ligação C=O, em função da dose recebida de elétrons (figura 6.29), percebe-se que o polímero virgem tem apenas um pico de absorção intenso, enquanto o polímero submetido a maior dose já apresenta um segundo pico, menos intenso, centrado num número de onda um pouco maior, ambos contribuindo para formar a região de absorção medida. Essa evidência mostra que é possível haver mudanças na estrutura do polímero em função da dose, o que está diretamente ligado a geração de modos de vibração excitados que passam a ser permitidos e medidos com infravermelho nas altas doses. Esse comportamento também aparece no espectro de infravermelho medido em função da dose de nitrogênio incidente, para a mesma ligação C=O (figura 6.22).

2. Uma ligação química é sensível a efeitos e influências dos átomos e grupamentos vizinhos da mesma. Conclui-se isso com base nos seguintes pontos:

a. A energia de quebra de uma ligação química muda quando a molécula também muda. Exemplo: C=O tem energia de ligação que vale 170kcal/mol no formaldeído (H_2CO) e aproximadamente 180kcal/mol numa cetona (R_2CO) [124];

b. Os modos de absorção de infravermelho numa molécula também dependem do ambiente químico onde ela se encontra. Essa discussão é bem conhecida em referências que tratam da espectroscopia de infravermelho [3].

3. A seção de choque de quebra de cada ligação química do PMMA sofreu uma mudança de valor a partir de uma dose de radiação incidente

(de elétrons e íons) cujo valor corresponde ao número de eventos primários por centímetro quadrado a partir do qual, segundo análise estatística feita, os impactos começam a ocorrer de maneira sobreposta, onde novos elétrons e íons incidem sobre regiões já submetidas a impactos prévios.

Ao combinar os três pontos apresentados, torna possível concluir que o PMMA virgem possui uma seção de choque inicial para cada ligação química, e a incidência de radiação, em seus primeiros impactos, geraria o início das mudanças no material (sua degradação) em termos de compactação, carbonização e liberação dos grupos laterais, mudando o ambiente químico onde as ligações estão presentes. A mudança na seção de choque, que ocorre para o início da dominância dos impactos sobrepostos, seria consequência da interação da radiação incidente com o material que já tivera seu processo de degradação iniciado, pois a seção de choque de quebra de cada ligação corresponderia a um ambiente químico já diferente daquele relacionado ao PMMA virgem.

Destaca-se também que o comportamento de dupla exponencial aparece em outros sistemas, como gelos astrofísicos submetidos à radiação ionizante [121, 122] e outras moléculas, como a glicina, submetida à irradiação por íons em ambiente análogo a condições encontradas em aplicações astrofísicas [93]. Nas análises aqui executadas, não foi possível perceber essa mudança no regime exponencial de degradação para os dados de ToF com irradiação UV. Como a dose de transição é uma característica individual do sistema, dependente da radiação usada e do material irradiado, é possível que todas as doses aplicadas neste trabalho estejam dentro do mesmo regime de degradação. Outra possibilidade é que o comportamento de dupla exponencial não valha para a interação do material com incidência de íons. Análises futuras nesse sentido são necessárias e ficam como perspectiva desta tese.

O propósito inicial deste trabalho era submeter o PMMA à diferentes radiações ionizantes com intuito de analisar os seus efeitos. Isso foi feito, e ainda utilizando-se de uma diversidade de técnicas experimentais que se mostraram adequadas para o estudo do problema. Essa diversidade, além de tentar cercar o estudo em vários caminhos possíveis, ainda vem tornar a formação em nível de doutorado em física experimental mais completa e abrangente. De modo geral, estes dados apresentados vem contribuir com a literatura científica e tecnológica no sentido de continuar avançando em medidas e análises de comportamento de um material da larga utilização, como o PMMA, quando submetido à radiação ionizante.

PERSPECTIVAS

Submeter materiais à radiação ionizante e analisar alterações geradas é um estudo com interesse em várias áreas da ciência e para várias aplicações distintas. O futuro deste trabalho pode vir à tona com uma diversidade grande de amostras. Pode-se utilizar outros polímeros, como PPS, PVC, PET, etc. Pode-se adaptar a câmara experimental para fazer formação de gelos astrofísicos, que são moléculas condensadas a baixas temperaturas simulando ambientes fora do planeta Terra, onde existe esse tipo de material submetido à radiação cósmica e estelar. Outro interesse na área biológica é submeter aminoácidos aos mesmos procedimentos. Eles formam estruturas básicas da vida, e, como tal, estão sujeitos à radiação do ambiente.

A busca pelo melhor controle no momento de elaborar as amostras, em especial os filmes de PMMA que vierem a ser irradiados no futuro, é essencial. É necessário dominar e compreender as variáveis que fazem gerar diferentes espessuras. Principalmente a busca pela reprodutibilidade das espessuras e a uniformidade (com menores irregularidades) na superfície do polímero.

Quanto às irradiações que foram executadas, novas variáveis ainda podem ser exploradas: mudança na energia do feixe de elétrons, mudança nos íons utilizados para irradiação e também de sua energia cinética. Quanto às irradiações com luz do espectrofotômetro, somente foi possível observar degradação quando a amostra era colocada na roda de filtros. É necessário buscar uma forma de medir o fluxo de fótons nessa posição.

Os espectros de infravermelho medidos após incidência de elétrons e íons de nitrogênio, para a banda da ligação C=O, apresentaram o surgimento de um pico secundário nas altas doses. Esses espectros podem ser analisados por deconvolução dos picos a fim de melhorar a compreensão da participação efetiva de cada um dos picos componentes após cada dose incidente de radiação.

As medidas de refletância do polímero em função de diferentes doses de radiação UV mostraram que não houve alteração no mesmo. Mas é preciso ainda repetir essas medidas colocando a amostra para ser irradiada na roda de filtros, e depois colocar no porta-amostras para verificar mudanças na refletividade (de modo análogo ao que foi feito na irradiação com UV e análise por infravermelho).

As medidas de refletância após a dose de elétrons pode ser novamente explorada, pois a mudança percebida foi na reflexão difusa (diminuição) da luz. Outras medidas podem ser feitas variando o ângulo

do porta-amostras, a fim de se determinar se a reflexão especular está aumentando ou diminuindo em função da dose de radiação recebida.

A análise do material ejetado da superfície do polímero mostrou-se promissora com a técnica de QMS/RGA. Futuramente, alterações e adaptações da câmara experimental de irradiação com elétrons irá permitir inferências quantitativas com o intuito de verificar uma relação entre a variação da pressão de cada uma das massas dos fragmentos do polímero e a corrente de irradiação, ou com a área de exposição, espessura do polímero, etc. A técnica de espectrometria de massa por tempo de voo também pode ser explorada novamente, em especial para medidas de fragmentos ionizados negativamente e ejetados da superfície do polímero.

É possível também utilizar microscopia eletrônica de varredura ou microscopia de força atômica para investigar mudanças superficiais no PMMA após diferentes doses de radiação. O intuito é buscar uma relação entre essas medidas e a mudança na refletividade detectada para o polímero.

Novas medidas experimentais envolvendo outras técnicas podem ser aplicadas neste trabalho futuramente, em especial para vir a corroborar a hipótese de que a incidência de radiação está gerando ejeção dos grupos laterais do PMMA e fornecendo energia de mobilidade tal que permite uma reconfiguração das cadeias, tornando o material mais compacto e, conseqüentemente, diminuindo seu volume livre. A espectroscopia de aniquilação de pósitrons e a espectroscopia fotoacústica podem ser boas candidatas a esse intento.

Em resumo, existem diversas possibilidades para seguir o estudo da interação de feixes de radiação (fótons, elétrons e íons) em PMMA.

REFERÊNCIAS

- [1] CULLITY, B.D. *Elements of X-Ray Diffraction*. 1 ed. Addison-Wesley Publishing Company. 1956;
- [2] WILLIAMS, D.B. and CARTER, C. B. *Transmission Electron Microscopy*. Plenum Press. 1996;
- [3] PAVIA, D., et al. *Introdução à Espectroscopia*. Tradução 4 ed norte-americana. Cengage Learning. 716 p. 2010;
- [4] SCHAPPO, M.G. *Análise da Distribuição de Agregados Iônicos na Dessorção de Gelo de Água*. Dissertação (mestrado em física). Programa de pós-graduação em física. Universidade Federal de Santa Catarina. 2011;
- [5] FARENZENA, L.S. *Estudo de Modificações Induzidas no PPS por Bombardeio com Íons Rápidos e sua Dependência com o Poder de Freamento*. Dissertação (mestrado em física). Instituto de física. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 1996;
- [6] MASTRAPA, R.M.E. *Water Ice and Radiation in the Solar System*. Dissertation (Doctor of Philosophy) – Graduate College. The University of Arizona. 2004;
- [7] BARAGIOLA, R.A., et al. *Atomic Collisions in Solids: Astronomical Applications*. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B. Beam Interactions with Materials and Atoms. **193**. p. 720-726. 2002;
- [8] DUARTE, E.S. *Estudo por espectrometria de infravermelho dos efeitos da irradiação de gelos astrofísicos por íons pesados e rápidos*. Tese (doutorado em física). Programa de pós-graduação em física. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 2009;
- [9] FADANELLI, R.C. et al. *Perda de energia de H e He em filmes de hidroxiapatita: implicações para terapia de câncer por feixes de íons*. Em: VII Encontro Sul-Americano de Colisões Inelásticas na Matéria. p. 32. 2014;
- [10] NAGAI, N. et al. *Infrared Analysis of Depth Profiles in UV-Photochemical Degradation of Polymers*. Polymer Degradation and Stability. **88**. 224-233. 2005;
- [11] EUBELER, J.P. et al. *Environmental biodegradation of synthetic polymers II. Biodegradation of different polymer groups*. Trends in Analytical Chemistry, **29**, 1, 84-100, 2010;
- [12] GROSSMAN, E. and GOUZMAN, I. *Space Environment Effects on Polymers in Low Earth Orbit*. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. **208**. 48-57. 2003;

- [13] BERMUDEZ, V.M. *Low energy electron-beam effects on poly(methyl methacrylate) resist films*. J. Vac. Sci. Technol. B. **17**(6). p. 2512-2518. 1999;
- [14] SCHREMPPEL, F. *et al. Deep Ion Beam Litography in PMMA – Irradiation Effects*. Applied Surface Science, **189**, p. 102-112, 2002;
- [15] ÇAYKARA, T. and GÜVEN, O. *UV degradation of poly(methyl methacrylate) and its vinyltriethoxysilane containing copolymers*. Polymer Degradation and Stability. **65**. p. 225-229. 1999;
- [16] MILLER, D.C. *et al. An Investigation of the Changes in Poly(methyl methacrylate) Specimens After Exposure to Ultra-violet Light, Heat, and Humidity*. Solar Energy Materials & Solar Cells, **111**, 165-180, 2013;
- [17] FARENZENA, L.S. *et al. Electronic Sputtering Analysis of Astrophysical Ices*. Earth, Moon and Planets. v. **97**, p. 311-329. 2005;
- [18] HIEMENZ, P.C. *Polymer Chemistry: The Basic Concepts*. Marcel Dekker, Inc. United States of America. 1984;
- [19] CANEVAROLO Jr, S.V. *Ciência dos Polímeros*. 2ª Ed. Artliber, 2002;
- [20] MANO, E.B. *Introdução a Polímeros*. Edgard Blücher Ltda. Brasil. 1985;
- [21] SALGADO, A.J., *et al. Influence of PLLA molecular weight and cristalinity on the adhesion and proliferation of human osteoblast like cells*. Materials Science Forum Vols. **514-516**. p. 1020-1024. 2006;
- [22] GARDNER, J.S. *et al. Permeability and durability effects of cellulose polymer variation in polymer inclusion membranes*. Journal of Membrane Science. **229**. p. 87-93. 2004;
- [23] MILLER, K.J. *et al. Conformations of Poly(methyl methacrylate) and Its Degraded Forms upon Radiation*. Macromolecules, **26**, 4945-4952, 1993;
- [24] Estruturas de Polímeros. Disponível em:
<<http://www.pmt.usp.br/pmt5783/Aula%20de%20pol%C3%ADmeros%20-%20Aula%20%2028parte%201%29.pdf>>. Acesso em 22 de fevereiro de 2016;
- [25] JOHNSON, R.E. *Energetic Charged-Particles Interactions with Atmospheres and Surfaces*. 1. ed. Springer-Verlag. 232 p. 1990;
- [26] KOSTINSKI, S. and YAO, N. *Rutherford backscattering oscillation in scanning helium-ion microscopy*. J. Appl. Phys. **109**. 064311. 2001;

- [27] GRANDE, P.L. and SCHIWIETZ, G. *Phys. Rev.* **A58**, 3796. 1998; Code Convolute Approximation for Swift Particles CasP, available at: <https://www.helmholtz-berlin.de/people/gregor-schiwietz/casp_en.html>. Acess feb 22th, 2016;
- [28] ZIEGLER, J.F. and BIERSACK, J.P. *SRIM-2003 code*. Available at: <<http://www.srim.org>>. Acess feb 22th, 2016;
- [29] FADANELLI, R.C. *et al. Perda de Energia de H e He em Filmes de Hidroxiapatita: Implicações para Terapia de Câncer por Feixes de Íons*. Em: VII Encontro Sul-Americano de Colisões Inelásticas na Matéria (VII ESCIM). Livro de Resumos, pág. 32, 2014;
- [30] FLEISCHER, R.L. *et al. Nuclear Tracks in Solids: principles and applications*. Berkeley. University of California. 1975;
- [31] SUNDQVIST, B.U.R. *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.* **126**, 1, 1993;
- [32] FARENZENA, L.S. and LIVI, R.P. *Cratering and plastic deformation in polystyrene induced by MeV heavy ions: Dependence on the molecular weight*. *Physical Review B.* **63**. 104108. 2001;
- [33] CLEVELAND, J.P. *et al. Appl. Phys. Lett.* **72**. 2613. 1998;
- [34] BAR, G. *et al. Surf. Sci. Lett.* **444**. L11. 2000;
- [35] TAUHATA, L. *et al. Radioproteção e Dosimetria: Fundamentos*. IRD/CNEN, 2003;
- [36] NIST. National Institute of Standards and Technology. ESTAR: Stopping Power and Range Tables for Electrons. Disponível em: <<http://physics.nist.gov/PhysRefData/Star/Text/ESTAR.html>>. Acesso: setembro de 2015.
- [37] GAUVIN, R. What is CASINO?. Disponível em: <<http://www.gel.usherbrooke.ca/casino/What.html>>. Acesso em 05 de setembro de 2015.
- [38] PyPENELOPE. Disponível em: <<http://pypenelope.sourceforge.net/>>. Acesso em 22 de fevereiro de 2016;
- [39] Ondas EM (eletromagnéticas). Disponível em: <http://www.rc.unesp.br/showdefisica/99_Explor_Eletrizacao/paginas%20htmls/Ondas%20eletromag.htm>. Acesso em 22 de fevereiro de 2016;
- [40] HALLIDAY, D. *et al. Fundamentos de Física – Vol. 4*. 8ª ed, LTC, 2010;
- [41] GRIFFITHS, D.J. *Mecânica Quântica*. 2 Ed. Pearson Prentice Hall. 2011;
- [42] HALLIDAY, D. *et al. Fundamentos de Física – Vol. 2*. 8ª ed, LTC, 2010;

- [43] Near, Mid and Far Infrared. Caltech. Disponível em:
<<http://www.ipac.caltech.edu/outreach/Edu/Regions/irregions.html>>.
Acesso em 22 de fevereiro de 2016;
- [44] ISO21348. *International Standard*. Space environment (natural and artificial – process for determining solar irradiances. ISO. 2007;
- [45] EISBERG, R. and RESNICK, R. *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*. Elsevier, 1979;
- [46] COMPRI-NARDY M., STELLA M.B., OLIVEIRA C. *Práticas de Laboratório de Bioquímica e Biofísica*. Guanabara Koogan, 200 pág, 2009;
- [47] Lei de Beer. Disponível em:
<<http://plato.if.usp.br/1-2004/fap0181d/Lei%20de%20Beer.htm>>.
Acesso em 22 de fevereiro de 2016;
- [48] HENNING, U. Notas de aula. Disponível em:
<<http://www2.iq.usp.br/docente/henning/Aula2absUVVis.pdf>>. Acesso em 22 de fevereiro de 2016;
- [49] JUHA, L. *et al.* Ablation of Organic Polymers by 46.9-nm-laser radiation. *Applied Physics Letters*, **86**, 034109, 2005.
- [50] RIEDEL, D. and CASTEX, M.C. Effective absorption coefficient measurements in PMMA and PTFE by clean ablation process with a coherent VUV source at 125nm. *Applied Physics A*, **69**, p. 375-380, 1999.
- [51] ZIDAN, H.M. *et al.* Optical Parameters and Absorption Studies of UV-Irradiated Azo Dye-Doped PMMA Films. *Journal of Applied Polymer Science*, **117**, p. 1416-1423, 2010.
- [52] JOHNSON, R.E. *Photolysis and radiolysis of water ice*. Physics and Chemistry at Low Temperatures. Chapter 10. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd;
- [53] TRUICA-MARASESCU, F.-E. and WERTHEIMER, M.R. *Vacuum Ultraviolet Photolysis of Hydrocarbon Polymers*. *Macromol. Chem. Phys.* **206**, p. 744-757, 2005;
- [54] RABEK, J.F. *Polymer Photodegradation: Mechanisms and Experimental Methods*. Chapman & Hall. 1994;
- [55] FARENZENA, L.S. *et al.* Secondary ion emission from CO₂-H₂O ice irradiated by energetic heavy ions. Part I: measurement of the mass spectra. *International Journal of Mass Spectrometry*. **243**. p. 85-93. 2005;
- [56] PONCIANO, C.R. *et al.* Secondary ion emission from CO₂-H₂O ice irradiated by energetic heavy ions. Part II: analysis-search for organic ions. *International Journal of Mass Spectrometry*. **244**. p. 41-49. 2005;

- [57] MAHONEY, C.M. *Cluster SIMS depth profiling of stereo-specific PMMA thin films on Si*. Surface Interface Analysis. **42**, 1393-1401. 2010;
- [58] MICHIGAN STATE UNIVERSITY. *Bond Energy Tables*. Disponível em: < <http://www.cem.msu.edu/~reusch/OrgPage/bndenrgy.htm>>. Acesso em 14 de março de 2016.
- [59] MAHONEY, C.M. *Cluster Secondary Ion Mass Spectrometry of Polymers and Related Materials*. Mass Spectrometry Reviews, **29**, 247-293, 2010;
- [60] ENNIS, C.P. and KAISER, R.I. *Mechanistical Studies on the Electron-Induced Degradation of Polymethylmethacrylate and Kapton*. Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 14902-14915, 2010
- [61] GUPTA, A. *et al. Characterization of a Dissociative Excited State in the Solid State: Photochemistry of Poly(methyl methacrylate). Photochemical Processes in Polymeric Systems*. Macromolecules, **13**, 1696-1700, 1980;
- [62] SAKURABAYASHI, Y. *et al. Surface Hardness Improvement of PMMA by Low-Energy Ion Irradiation and Electron Irradiation*. Electronics and Communications in Japan, **94**, 8, 293-298, 2011;
- [63] SIGMUND, P. *Fundamental Processes in Sputtering of Atoms and Molecules (SPUT92)*; Matematisk-fysiske Meddelelser, **43**, 1993;
- [64] YAMASHIRO, M. *et al. Molecular dynamics simulation study on substrate temperature dependence of sputtering yields for an organic polymer under ion bombardment*. Journal of Applied Physics. **101**. 046108. 2007;
- [65] MARTINEZ, R. *et al. Hybrid Molecular Ions Emitted from CO-NH₃ Ice Bombarded by Fission Fragments*. International Journal of Mass Spectrometry, **262**, 195-202, 2007;
- [66] COSSEMENT, D. *et al. PLA-PMMA Blends: A Study by XPS and ToF-SIMS*. Applied Surface Science, **252**, 6636-6639, 2006;
- [67] BLETSOS, I.V. *et al. Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry of Polymers in the Mass Range 500-10000*. Macromolecules. **20**. 407. 1987;
- [68] MING-HUA, C. and FURUSAWA, K. *Desorption behavior of polystyrene from porous glass beads; studied by continuous elution method*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. **109**. p. 175-182. 1996;
- [69] WIEN, K. *TOF-SIMS Analysis of polymers*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. **131**, 38-54, 1997;

- [70] YOSHIMURA, S. *et al.* *Sputtering Yields and Surface Modification of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) by Low-energy Ar⁺/CF₃⁺ Ion Bombardment with Vacuum Ultraviolet (VUV) Photon Irradiation.* *Journal of Physics D: Applied Phys.* **45**, 10 pág, 2012;
- [71] MAO, S.S. *Laser Ablation: Fundamentals and Applications.* Available at:
<<https://www.jlab.org/FEL/LPC/05lpc-mao.pdf>>. Acess feb 27th, 2016.
- [72] PIWOWAR, A.M. and VICKERMAN, J.C. *The Role of Molecular Weight on the ToF-SIMS spectra of PMMA using Au⁺ and C₆₀⁺ Primary Ions.* *Surface and Interface Analysis*, **42**, 1387-1392, 2010;
- [73] CONLAN, X.A. *et al.* *J. Phys. Chem. C*, **114**, 5468-5479. 2010;
- [74] HIJAZI, H. *et. al.* *Cluster Ion Emission from LiF Induced by MeV N^{q+} Projectiles and ²⁵²Cf Fission Fragments.* Submetido para publicação. 2010;
- [75] REIMANN, C.T. *Theoretical Models for Sputtering and Desorption of Bio-Organic Molecules under Collisional and Electronic Excitation by Ion Impact (SPUT92);* *Matematisk-fysiske Meddelelser*, **43**, 1993;
- [76] SIGMUND, P. *Phys. Rev.* **184**, 383, 1969;
- [77] SIGMUND, P. *J. de Physique C* **2**, 175, 1989;
- [78] HEDIN, A. *et al.* *Phys. Rev.* **B31**, 1780, 1985;
- [79] LUCCHESI, RR. *J. Chem. Phys.* **86**, 443, 1987;
- [80] JOHNSON, R.E. *et. al.* *Phys. Rev. B*, **44**, 7263, 1991;
- [81] URBASSEK, H.M. and WALDEER, K.T. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 105, 1991;
- [82] BRINGA, E.M. and JOHNSON, R.E. *The Astrophysical Journal*, **603**, 159-164, 2004;
- [83] COTTER, R.J. *Time-of-Flight Mass Spectrometry*, ACS Professional Reference Books, American Chemical Society, 1997;
- [84] VALEUR, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications.* Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001;
- [85] JOHNSON, I.D. and DAVIDSON, M.W. *Jablonski Energy Diagram.* Olympus Microscopy. Disponível em:
<<http://www.olympusmicro.com/primer/java/jablonski/jabintro/>>.
Acesso em 01 de abril de 2016.
- [86] BEM, D.B. *et al.* *Properties of Green SrAl₂O₄ Phosphor in LDPE and PMMA Polymers.* *Journal of Applied Polymer Science*, **117**, 2635-2640, 2010;

- [87] KAI, J. *Desenvolvimento de Sistemas Luminescentes à Base de Polímeros PHB e PMMA Dopados com Complexos de Terras Raras*. Tese (doutorado em química). Programa de pós-graduação em química. Instituto de Química. Universidade de São Paulo. 2009.
- [88] MEIDINGER, R.F. *et al. Fluorescence of Aromatic Hydrocarbons in Aqueous Solution*. Field Screening Methods for Hazardous Wastes and Toxic Chemicals, 395-403, 1993;
- [89] ICHIKAWA, T. *Mechanism of Radiation-Induced Degradation of Poly(methyl methacrylate) – Temperature Effect*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **105**, 150-153, 1995;
- [90] CHOI, H.W. *et al. Structural modification of poly(methyl methacrylate) by proton irradiation*. Applied Surface Science. **169-170**. p. 433-437. 2001;
- [91] Ultrahigh Accurate 3D Profilometer for High-Precision Components. Disponível em:
<<http://news.panasonic.com/press/news/official.data/data.dir/en090717-5/en090717-5.html>>. Acesso em 22 de fevereiro de 2016;
- [92] SALANECK, W.R. *et al. Science and Applications of Conducting Polymers: Papers From the Sixth European Industrial Workshop*. p. 37, CRC Press, 1990.
- [93] PILLING, S. *et al. The Influence of Crystallinity Degree on the Glycine Decomposition Induced by 1 MeV Proton Bombardment in Space Analogs Conditions*. Astrobiology, **13**, 1, 79-91, 2013;
- [94] Solar Wind Global Properties. Encyclopedia of Astronomy and Astrophysics. Available at:
<https://www.cfa.harvard.edu/~scranmer/ITC/eaaa_solar_wind_schwen_n.pdf>. Access at feb 22th, 2016;
- [95] PEREIRA, J.A.M. *Análise dos Mecanismos de Emissão dos Íons Li^+ , F^- e $(LiF)Li^+$ Emitidos por Filmes de LiF Policristalino Bombardeado por Íons Rápidos de Nitrogênio Atômico e Molecular*. Tese (doutorado em física). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 1998.
- [96] CASTRO, C.S.C. *Estudo dos Mecanismos de Dessorção de Íons H^+ e H^- Emitidos por Superfícies Metálicas sob Impacto de Íons Rápidos*. Tese (doutorado em ciências). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 1997.
- [97] PINHO, R.R. *Estudo da Dessorção Iônica Induzida pelo Impacto de Íons Rápidos sobre Fenilalanina*. Tese (doutorado em física). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. 1993.

- [98] O'CONNELL, D. *et al.* *Plasma Ionization in Low-Pressure Radio-Frequency Discharges. Part I: Optical Measurements.* IEEE Transactions on Plasma Science, **36**, 4, 1382-1383, 2008;
- [99] MEIGE, A. *et al.* *Plasma Ionization in Low-Pressure Radio-Frequency Discharges. Part II: Particle-in-Cell Simulation.* IEEE Transactions on Plasma Science, **36**, 4, 1384-1385, 2008;
- [100] Coaxial Cavities. Ophthos Instruments, Inc. Available at: <<http://www.e-opthos.com/cavities.htm>>. Access feb 22th, 2016;
- [101] CHEN, Y.-J. *et al.* *Vacuum Ultraviolet Emission Spectrum Measurement of a Microwave-Discharge Hydrogen-Flow Lamp in Several Configurations: Application to Photodesorption of Co Ice.* The Astrophysical Journal, **781**, 1, 2014;
- [102] Manual Fotodiodo AXUV 100. Disponível em: <<http://optodiode.com/pdf-library/1.%20IRD%20Photodiodes%20-%20AXUV%20Operating%20Principles%20and%20Apps.pdf>>. Acesso em 22 de fevereiro de 2016;
- [103] TIEDT, R.S. *Efeito da Radiação Ultravioleta na Formação de Núcleos de Condensação de Nuvens em Misturas de Água e Dimetil Sulfeto.* Dissertação (mestrado em física). Programa de pós-graduação em física. Universidade Federal de Santa Catarina. 2005.
- [104] SCHAPPO, M.G. *et al.* *Degradação de Poli(Metacrilato de Metila) por Incidência de Íons Energéticos e Elétrons.* 4º Simpósio de Integração Científica e Tecnológica do Sul Catarinense (SICT-Sul). Anais 2015.
- [105] Espectroscopia no Infravermelho. PUC-Rio. Disponível em: <<http://www.sorocaba.unesp.br/Home/Graduacao/EngenhariadeControl eeAutomacao/steven/infravermelho-i.pdf>>. Acesso em 22 de fevereiro de 2016;
- [106] SPIRE Spectroscopy Mode Cookbook. Available at: <http://herschel.esac.esa.int/hcss-doc-14.0/load/spire_drg/html/spire-spectroscopy.html>. Access feb 22th, 2016;
- [107] Deep UV Excitation Spectrophotometer. Users Guide. McPHERSON.
- [108] Model 629 Vacuum UV Hollow Cathode Source. Instruction Manual. McPHERSON.
- [109] AXUV 100G. Features and Responsivity Document. Opto Diode. 2013.
- [110] Photomultiplier Tubes Handbook. Chapter 10: MCP-PMT. Hamamatsu Photonics.
- [111] TORGERSON, D.F. *et al.* *Biophys. Res. Commun.*, **60**, 616, 1974.

- [112] HALL, E.J. and ROSSI, H.H. *Californium-252 in Teaching and Research*. Vienna: International Atomic Energy Agency, 1974;
- [113] BÉ, M.M. e CHISTÉ, V. 252Cf comments on evaluation of decay data. Laboratoire National Henri Becquerel (LNHB). October, 2007.
- [114] AN34 Laboratory Manual. *Experiments in Nuclear Science*. Third Edition. EG&G Ortec. September, 1987.
- [115] HAKANSSON, P. *An Introduction to the Time-of-Flight Technique*. Brazilian Journal of Physics, **29**, 3, 422-427, 1999;
- [116] Models RGA 100, RGA 200 and RGA 300 Residual Gas Analyzer. Operating Manual and Programming Reference. SRS Stanford Research Systems. 2005.
- [117] CHALMERS, J.M. *Mid-infrared spectroscopy: anomalies, artifacts and common errors*. Handbook of vibrational spectroscopy. Wiley, 2002.
- [118] GIBBONS, J.F. *Ion Implantation in Semiconductors – Part II: Damage Production and Annealing*. Proceedings of the IEEE, **60**, 9, 1062-1096, 1972.
- [119] SALEHPOUR, M. *et al. Damage Cross Sections for Fast Heavy Ion Induced Desorption of Biomolecules*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B2, 752-756, 1984.
- [120] DA COSTA, J.A.T.B. *et al. In Situ Electrical Resistivity of Thin-Film β -NiAl Under Ar Irradiation at 77K*. Physical Review B, **45**, 17, 9626-9628, 1992.
- [121] DUARTE, E.S. *et al. Heavy ion irradiation of astrophysical ice analogs*. Proceedings IAU Symposium, **263**, p. 29-32, 2009.
- [122] PILLING, S. *et al. Radiolysis of astrophysical ice analogs by energetic ions: the effect of projectile mass and ice temperature*. Phys. Chem. Chem. Phys., **13**, 15755-15765, 2011.
- [123] HARRICK, N.J. *Determination of refractive index and film thickness from interference fringes*. Applied optics, **10**, n. 10, p. 2344-2349, 1971.
- [124] HARDINGER, S. *Carbonyl Chemistry – Fundamentals*. UCLA. Disponível em:
<http://www.chem.ucla.edu/~harding/notes/notes_14D_C=Ofun01.pdf>
Acesso em 29 de abril de 2016.

ANEXO A – Considerações da Lei de Beer-Lambert

No capítulo 3, na seção de aspectos da interação de fótons com a matéria, apresentou-se as equações da Lei de Beer-Lambert através das equações 3.18 e 3.22, que serão aqui transcritas na respectiva ordem:

$$B = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot x \quad (\text{A.1})$$

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot x} \quad (\text{A.2})$$

Algumas referências costumam apresentar a lei utilizando a base neperiana, com logaritmo natural ao invés do logaritmo de base 10 [46]. A equação A.1 fica, então:

$$B = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot x \quad (\text{A.3})$$

E a equação A.2 fica conforme o resultado abaixo:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot c \cdot x} \quad (\text{A.4})$$

Porém, quando fazem a conversão para uma descrição na base 10, utilizam uma constante diferente desta que escolheu-se utilizar neste trabalho: ao invés de manter a constante ε , trocam para *coeficiente de extinção* (k_e), e aí a equação A.2 ficaria:

$$I = I_0 \cdot 10^{-k_e \cdot c \cdot x} \quad (\text{A.5})$$

É importante destacar, para manter a coerência entre as diferentes referências, que a constante k_e da equação A.5 é igual à constante ε da equação A.2, pois ambas as descrições são com potências de base 10. No entanto, a constante ε da equação A.4 é diferente de k_e , e sua relação matemática com esta pode ser encontrada igualando-se as equações A.4 e A.5 e depois aplicando-se o logaritmo natural dos dois lados.

$$I_0 \cdot 10^{-k_e \cdot c \cdot x} = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot c \cdot x} \quad (\text{A.6})$$

$$\ln(10^{-k_e \cdot c \cdot x}) = \ln(e^{-\varepsilon \cdot c \cdot x}) \quad (\text{A.7})$$

$$-k_e \cdot c \cdot x \cdot \ln(10) = -\varepsilon \cdot c \cdot x \cdot \ln(e) \quad (\text{A.8})$$

$$\varepsilon = k_e \cdot \ln(10) \quad (\text{A.9})$$

Chama-se atenção de que as diferentes referências tratam as equações de forma diferente, apesar da ideia ser a mesma. Assim sendo, destaca-se que foi utilizada a convenção das equações A.1 e A.2 neste trabalho, por ser as que vêm da referência utilizada predominantemente sobre este tema ao longo do texto.

ABEXO B – Preparação de Substratos para os Filmes de PMMA

B.1 – Substrato de Silício

Os substratos de silício foram adquiridos comercialmente no formato de discos com espessura de 300 microns e diâmetro aproximado de 10,0cm. Ele foi quebrado cuidadosamente em pequenos pedaços irregulares, cujas dimensões laterais são menores que 1,0cm.

No caso de reaproveitamento de pedaços de silício que não tiveram filmes de boa qualidade final depositados sobre eles, é necessário fazer a limpeza e remoção das impurezas. Para isso, seguiu-se com os procedimentos químicos descritos a seguir, sempre utilizando-se de instrumental adequado, luvas de proteção, jaleco de manga comprida, calçado fechado, e execuções dentro de capela química com exaustão.

B.1.1 – Limpeza de Hidrocarbonetos

Inicialmente, lavar as peças de silício com uma solução de 9:1 (volume/volume) de detergente neutro para água destilada. Em seguida, preparar uma solução de 4:1 (volume/volume) de ácido sulfúrico H_2SO_4 e água destilada. Deixar o silício por 10 minutos na solução em um béquer (por se tratar de uma reação exotérmica, tomar cuidado com o aquecimento gerado). Em seguida, retirar da solução e lavar com água destilada. Para secar, coloca-se em forno com temperatura entre $60^{\circ}C$ e $80^{\circ}C$ por alguns minutos.

B.1.2 – Limpeza de Óxidos

Mergulhar os pedaços de silício em ácido fluorídrico (HF) puro ou na proporção de 9:1 (volume/volume) de álcool etílico para ácido fluorídrico. Agitar manualmente em béquer por cerca de 2 minutos. Retirar da solução e colocar para secar na capela com exaustão ligada.

Vale o comentário de que o HF ataca quimicamente o vidro, e ele deve ser manipulado com instrumentos e recipientes de plástico. É um material de compra controlada e que oferece risco sério de queimadura e intoxicação, logo é necessário extremo cuidado ao trabalhar com ele. Via de regra, recomenda-se sempre trabalhar em dupla, para o colega poder prestar socorro em caso de acidente.

B.1.3 – Limpeza de Polímeros

Quando da retirada de polímeros sobre o silício para reaproveitamento do substrato, é necessário usar o solvente químico adequado para o material. Pode ser necessário colocar em solução do solvente puro ou diluído e deixar por algum tempo sob aquecimento na capela. Os solventes mais comuns são xileno, tolueno ou clorofórmio.

A retirada do material pode também ser induzida por algodão em hastes de plástico, onde deve-se friccionar a superfície com cuidado para não arranhar ou quebrar o substrato de silício.

Após o solvente, lavar com acetona ou água deionizada e colocar sob aquecimento para secar.

B.2 – Substrato de Brometo de Potássio

O substrato de KBr foi feito em pastilhas na forma de discos, elaboradas fazendo deposição de sal de KBr numa prensa e aplicação posterior de 9,0 toneladas-força por 1,0 minuto. A massa de sal utilizada foi 200mg, o diâmetro da pastilha é da ordem de 1,0cm e a espessura da mesma fica entre 500 e 600 microns.

Antes de prensar o sal e fazer a pastilha, ele é colocado espalhado sobre uma placa de petri de área grande e aquecido no forno a 120⁰C por 12 horas para diminuir a quantidade de água ou outros voláteis que estejam presentes no sal.

ANEXO C – Fotografias de Aparatos Experimentais Utilizados

O perfilômetro da marca *Bruker*, localizado na Universidade Federal de Santa Catarina aparece na figura C.1.



Figura C.1 – Fotografia do perfilômetro instalado na UFSC.

Tanque externo do acelerador de partículas *Van de Graaff* aparece na figura C.2, onde uma pessoa pode ser usada para comparação de tamanhos. Ele está localizado na PUC-Rio.



Figura C.2 – Tanque externo do acelerador Van de Graaff da PUC-Rio.

A figura C.3 mostra dois eletroímãs. O que está no primeiro plano da figura desvia em 90° o feixe do acelerador (proveniente da vertical para a horizontal), e faz a seleção da razão carga/massa desejada. Ao fundo, outro eletroímã é responsável pelo direcionamento do feixe para a câmara experimental de destino.



Figura C.3 – Eletroímãs na linha do feixe de íons do acelerador Van de Graaff.

A montagem experimental da câmara onde se encontra o canhão de elétrons para irradiação das amostras na Universidade Federal de Santa Catarina encontra-se ilustrada nas figuras C.4 e C.5. A figura C.4 é a vista superior da câmara, e a figura C.5 é a vista frontal do porta-amostras.

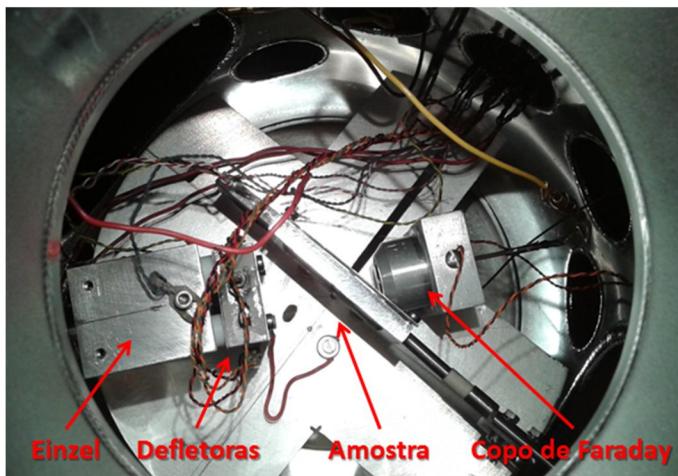


Figura C.4 – Vista superior da câmara da irradiação com elétrons.



Figura C.5 – Vista frontal do porta-amostras de irradiação com elétrons.

A lâmpada de hidrogênio usada para geração de fótons UV no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron encontra-se representada na figura C.6. A coloração emitida por ela é devido a transições energéticas no gás de hidrogênio que estão na faixa do visível.

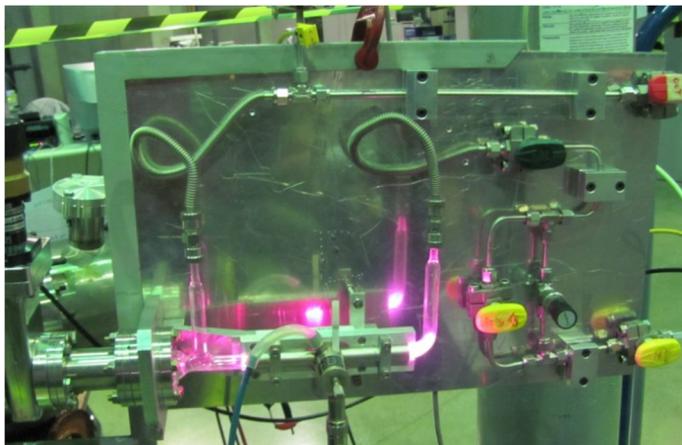


Figura C.6 – Lâmpada de hidrogênio do LNLS [103].

As figuras C.7 e C.8 apresentam, respectivamente, o espectrômetro de infravermelho por transformada de Fourier localizado no IFSC, em São José, SC, e o detalhe do local onde se encaixa o porta-amostras dentro do aparelho.



Figura C.7 – Espectrômetro de infravermelho do IFSC, em São José, SC.



Figura C.8 – Detalhe interno do aparelho FTIR onde se encaixa o porta-amostras.

A figura C.9 é a visão da câmara experimental do espectrofotômetro de fluorescência instalado na UFSC, em Florianópolis.

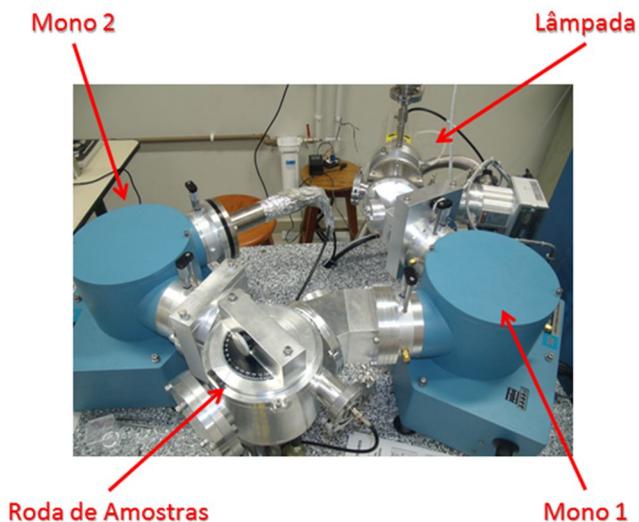


Figura C.9 – Visão geral da câmara do espectrofotômetro de fluorescência no UV.

A figura C.10 mostra a peça metálica que fica em frente à amostra na câmara do PDMS que executa tempo-de-voou no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Nela, é possível ver o suporte da fonte dos fragmentos de fissão do califórnio (FFCf), a entrada por onde passa o feixe UV da lâmpada e a saída para o detector *stop*, onde fica a grade de extração dos íons secundários dessorvidos da amostra. Na fotografia da esquerda nessa figura, vale comentar que a peça é móvel e foi deslocada para baixo a fim de descobrir a posição frontal da amostra. Já a figura C.11 mostra a câmara do PDMS por fora, e é possível ter noção da escala a partir das chaves de manutenção colocadas sobre a bancada da câmara.

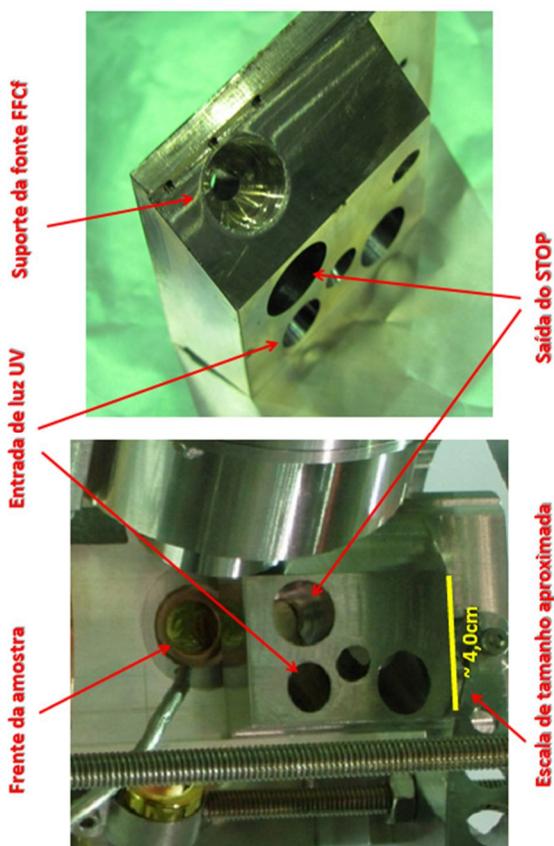


Figura C.10 – Detalhes da região da amostra na câmara do PDMS do LNLS.

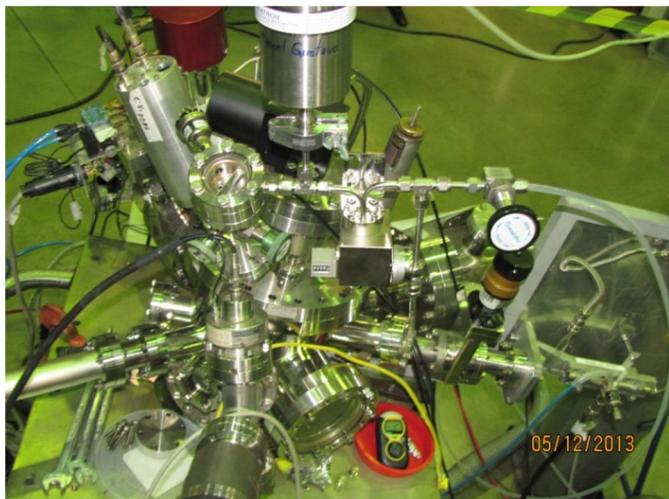


Figura C.11 – Visão externa da câmara do PDMS localizada no LNLS.

A figura C.12 mostra o aparelho RGA 200 instalado na câmara experimental de irradiação com elétrons, onde operou como espectrômetro de massa por quadrupolo.



Figura C.12 – RGA 200 instalado na câmara de irradiação com elétrons na UFSC.

ANEXO D – Franjas de Interferência no Infravermelho

Quando há incidência de luz sobre um filme fino, parte dela pode ser transmitida diretamente pelo filme, enquanto parte pode sofrer sucessivas reflexões internas antes de ser transmitido. A onda transmitida diretamente sofrerá interferência com a onda transmitida após reflexões internas, devido ao fato de que a diferença de caminho percorrido por ambas acaba gerando uma defasagem entre as mesmas. Caso a película de filme tenha espessura constante, variando o comprimento de onda incidente é possível observar interferência construtiva ou interferência destrutiva.

Esse comportamento de sucessivas interferências construtivas e destrutivas para diferentes comprimentos de onda incidentes foi observado nas medidas de infravermelho das amostras de polímero deste trabalho que foram depositadas sobre silício novo. Acredita-se que a origem desse artefato seja uma fina camada de algum material depositado no silício e que esteja gerando o efeito das franjas de interferência no espectro [117]. A figura D.1 mostra o espectro original obtido, onde é possível observar sucessivos picos locais de mínimos e máximos em todo o espectro. Uma ampliação de uma região do mesmo está mostrada na figura D.2, para facilitar a visualização.

Existem algumas maneiras de lidar com o problema: a primeira é promover um ataque ou tratamento químico no substrato de silício para remover a camada que está gerando as franjas, a segunda é utilizar uma rotina de cálculo conhecida por “*fringe removal*”, proposta na literatura [117, 123]. Essa rotina consiste em fazer uma transformada de Fourier no sinal do espectro para detectar as frequências que o compõe. Como as sucessivas “ondulações” no espectro causadas por interferências construtivas e destrutivas podem ser entendidas matematicamente como uma “frequência parasita” no espectro, é relativamente fácil identificá-lo no resultado com transformada de Fourier. Logo, o programa remove essa frequência e depois refaz o espectro original, que fica livre das franjas. Neste trabalho, ainda foi levantada uma terceira possibilidade: aplicar uma função que “suaviza” (*smooth*) o espectro a partir da reconstituição dos pontos do espectro, onde cada novo ponto será dado pela média de pontos adjacentes. Neste caso, quatro pontos adjacentes foram escolhidos.

Como não se tinha ideia de qual material poderia estar gerando o filme fino sobre o silício e o tempo era escasso para promover uma investigação química e posterior tratamento do substrato, optou-se por não executar a primeira solução. Logo, foram executadas a segunda e a

terceira soluções para compará-las e escolher o melhor tratamento para os dados experimentais. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na figura D.2. Ela mostra apenas uma região do espectro, para facilitar a visualização. Percebe-se que as curvas de resultados para *smooth* e para *fringe removal* conseguem resolver satisfatoriamente o problema, inclusive sendo praticamente idênticas tanto na reprodução da linha de base quanto no formato dos picos.

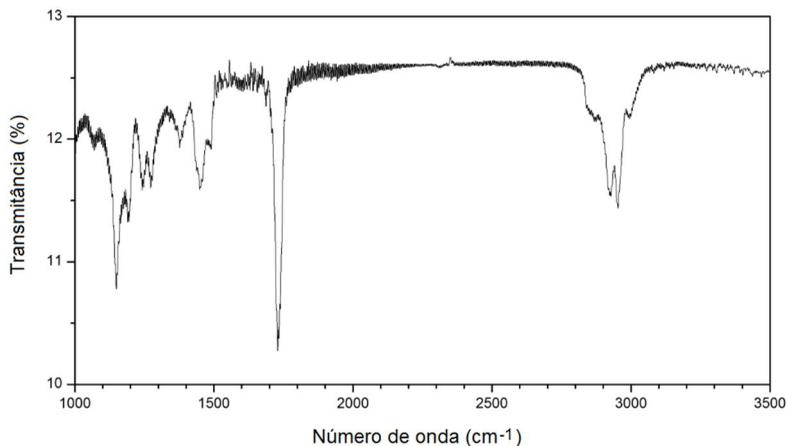


Figura D.1 – Espectro de FTIR com franjas de interferência.

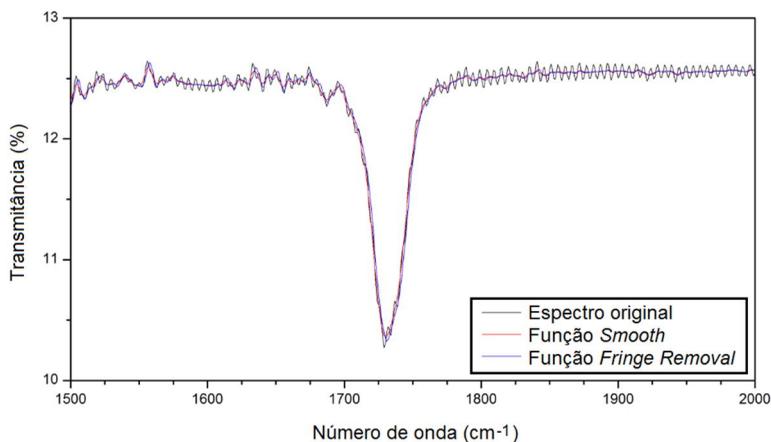


Figura D.2 – Região de espectro de FTIR original e comparação de duas soluções para o problema das franjas de interferência.

A partir da comparação dos dois métodos, pode-se perceber que o resultado prático do espectro final é muito semelhante e não altera a interpretação do mesmo. Para os fins de cálculo desta tese, os resultados podem ser considerados igualmente satisfatórios. Por esta razão, e tendo em vista que o tempo demandado para aplicar a correção “*fringe removal*” em todos os espectros analisados era substancialmente maior que a aplicação da função “*smooth*”, foi escolhida a terceira solução em detrimento da segunda.