

***“IMPLANTAÇÃO IÔNICA EM FILMES
FINOS DEPOSITADOS POR PECVD”***

Elidiane Cipriano Rangel

Orientador: Mário Antonio Bica de Moraes

Tese apresentada no Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos à obtenção do título de Doutor em Ciências – Dezembro de 1999.

Dedico este trabalho à Tu, ao Gar e ao Nilson

Agradecimentos

Ao Prof. Mário Antonio Bica de Moraes pela orientação deste trabalho.

Ao prof. Edson Correa da Silva pelas medidas EPR.

Ao Prof. Carlos Maurício Lepienski pela realização dos ensaios de dureza.

Ao Prof. Manfredo Tabacniks pela colabaração através de análises RBS.

À Profa. Lucila Cescato pelas análises, discussões e pela prontidão.

À Prof. Annete Goreinstein pela seriedade e competência.

Ao amigo e incentivador Rogério Pinto Mota.

Ao Sr. Antonio Carlos Costa pelos muitos favores nas horas difíceis.

À querida Cláudia pela constante disposição, profissionalismo e amizade.

À Lucia e Flávia pelos muitos favores.

Ao amigão Tércio, só pela amizade mesmo.

A meus pais e à minha família pela confiança.

À Rita pela perseverança.

Às amadas Dolores e Rebeka.

Ao Nilson por tornar meu dia-a-dia mais feliz.

Ao meu querido Didimus pela maravilhosa lição de vida.

A todos os amigos que me seguiram nesta jornada.

Ao CNPq e ao FAEP pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho, investigou-se a influência da implantação iônica sobre as propriedades de filmes finos de polímero depositados a partir de plasmas de radiofrequência (40 MHz, 70 W) de dois compostos orgânicos (acetileno e benzeno) e de suas misturas com gases nobres. As irradiações foram realizadas em um implantador iônico, com íons He^+ , N^+ e Ar^+ , à fluências entre 10^{18} e 10^{21} íons/m² e energias de 50 a 150 keV. As propriedades estruturais e ópticas dos filmes foram analisadas por espectroscopias no infravermelho e no ultravioleta-visível, respectivamente. Através de Ressonância Paramagnética de Elétrons, foi verificado que o bombardeamento iônico produz radicais livres na estrutura polimérica. A concentração destas espécies no filme foi investigada em função da energia e da fluência do feixe iônico. Variações nas concentrações dos elementos químicos presentes nas amostras com o bombardeamento iônico foram investigadas por Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford. A espessura dos filmes foi medida com um perfilômetro, e associada aos dados obtidos por RBS, permitiu a determinação da densidade dos polímeros. Medidas de dureza dos filmes foram realizadas com a técnica de nanoindentação. Usando o método de duas pontas foi determinada a resistividade elétrica dos filmes e, através da exposição a plasmas de oxigênio, foi avaliada a resistência à oxidação. A interpretação dos resultados foi baseada nos perfis de perda de energia dos íons obtidos com o programa TRIM (TRansport of Ions in Matter).

Abstract

This work reports the influence of the ion implantation on the properties of thin plasma polymer films deposited from radiofrequency (40 MHz, 70 W) plasmas of two organic compounds (acetylene and benzene) and from their mixtures with noble gases. The irradiations were performed with an ion implanter, using He⁺, N⁺ and Ar⁺ ions, in the fluence and energy range of 10¹⁸ to 10²¹ ions/m² and 50 to 150 keV, respectively. Infrared and ultraviolet-visible spectroscopies were employed to characterize the structural and optical properties of the films, respectively. Using Electron Paramagnetic Resonance spectroscopy, the formation of free radicals in the film structure was investigated as a function of the ion beam energy and fluence. Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) was employed to determine the elemental composition of the samples and its change induced by the irradiation. Thicknesses of the films were measured with a profilometer. Combination of the RBS and film thickness data allowed the determination of the density of the films. Hardness measurements were performed using the nanoindentation technique and the electrical resistivity of the films was determined by the two-point probe. The resistance to oxidation was determined from the etching rate of the polymers in an oxygen plasma. Interpretation of various experimental results were based on the implanted ion and energy loss simulation profiles, obtained with the TRansport of Ions in Matter – TRIM code.

Índice

Introdução.....	I
Capítulo 1 – Revisão Teórica.....	1
1.1 – Polimerização a Plasma.....	1
1.1.1 – Formação de Filmes de Polímero.....	1
1.1.2 – Mecanismos de Formação de Polímeros a Plasma.....	6
1.2 – Implantação Iônica.....	10
1.2.1 – Mecanismos de Perda de Energia.....	12
1.2.2 – Interação entre Íons e Materiais Poliméricos.....	17
1.2.3 – Influência dos Parâmetros de Bombardeamento nas Propriedades dos Polímeros.....	21
Capítulo 2 – Métodos Experimentais.....	23
2.1 – Deposição dos Filmes.....	23
2.2 – Implantação Iônica.....	28

Capítulo 3 – Métodos de Análise Empregados.....	31
3.1 – Espectroscopia de Absorção no Infravermelho.....	31
3.2 – Espectroscopia Ultravioleta-Visível.....	34
3.3 – Determinação da Espessura dos Filmes por Perfilometria.....	38
3.4 – Método de Duas Pontas – Resistividade Elétrica.....	39
3.5 – Taxa de Corrosão – Resistência à Oxidação.....	41
3.6 – Nanoindentação – Medidas de Dureza.....	42
3.7 – Espectroscopia de Retro-Espalhamento Rutherford.....	43
3.8 – Ressonância Paramagnética de Elétrons.....	48
Capítulo 4 – Resultados e Discussões.....	54
4.1 – Influência da Energia dos Íons nas Propriedades	
dos Filmes.....	54
4.1.1 – Simulação dos Mecanismos de Perda de Energia dos Íons.....	54
4.1.2 – Análise da Estrutura Molecular dos Filmes por	
Espectroscopia no Infravermelho.....	57
4.1.3 – Influência da Irradiação na Composição Elemental, na	
Espessura e na Densidade dos Filmes.....	62
4.1.4 – Análise da Concentração de Radicais Livres por	
Ressonância Paramagnética de Spins.....	67

4.1.5 – Dureza.....	70
---------------------	----

4.2 – Efeito da Fluência de Bombardeamento nas Propriedades

dos Filmes.....	73
4.2.1 – Análise da Estrutura Molecular dos Filmes por Espectroscopia no infravermelho.....	73
4.2.2 – Análise da Concentração de Radicais Livres por Ressonância Paramagnética de Spins.....	77
4.2.3 – Composição Elemental e Espessuras dos Filmes Irradiados.....	82
4.2.4 – Taxa de Corrosão.....	87
4.2.5 – Propriedades Ópticas.....	89
4.2.6 – Resistividade Elétrica.....	97

4.3 – Influência da Massa do Íon Implantado nas Propriedades

dos Filmes.....	100
4.3.1 – Análise da Estrutura Molecular dos Filmes por Espectroscopia no Infravermelho.....	100
4.3.2 – Simulação dos Mecanismos de Perda de Energia dos Íons.....	106
4.3.3 – Propriedades Ópticas e Elétricas.....	110
4.3.4 – Taxa de Corrosão.....	116
4.3.5 – Dureza.....	119

Conclusões.....	123
Referências.....	129
Relação dos Trabalhos Publicados e Submetidos para Publicação em Revistas Científicas.....	135

CAPÍTULO 1 – REVISÃO TEÓRICA

1.1 - Polimerização a Plasma

Polimerização a plasma, ou polimerização em descargas luminescentes é uma técnica amplamente empregada na síntese de materiais orgânicos na forma de filmes ou pós. O mecanismo de polimerização é baseado na fragmentação molecular de um gás, também chamado de monômero, por ação do plasma. A dissociação química origina espécies reativas que se depositam em superfícies expostas à descarga luminescente. Assim a polimerização a plasma depende essencialmente da presença de espécies energéticas na descarga para produzir quebra de ligações químicas.

1.1.1 – Formação de Filmes Finos de Polímero

Filmes finos de polímero são facilmente depositados em plasmas de compostos orgânicos diversos como C_2H_2 , C_6H_6 , $C_6H_5F_3$, etc com espessuras variadas (0,05 até vários micrometros). Descargas luminescentes de gases nobres (He, Ar) e de gases quimicamente reativos como N_2 , O_2 não produzem material depositado e conseqüentemente não são consumidos pela descarga. Entretanto, quando misturados a compostos que formam polímeros sob a ação de um plasma, são co-polimerizados ou incorporados na estrutura do material. As características dos filmes de polímeros são fortemente dependentes dos parâmetros utilizados no processo de deposição. Dentre eles pode-se citar a natureza do gás utilizado como monômero, a potência e a frequência

aplicada a descarga, a pressão, a temperatura do substrato durante a deposição, o formato do reator e dos eletrodos [1.1,1.2].

O plasma é gerado pela aplicação de campos elétricos contínuos ou alternados em um gás ou vapor a baixa pressão (10^{-1} a 10^3 Pa) [1.3], utilizando-se eletrodos. A figura 1.1 é um exemplo típico de um reator de polimerização a plasma. O gás é introduzido no reator ou câmara de vácuo através de uma válvula e o plasma é então estabelecido. Durante o processo de deposição uma bomba de vácuo é continuamente utilizada para manter a pressão do reator constante, retirando subprodutos gasosos e também moléculas que não foram consumidas.

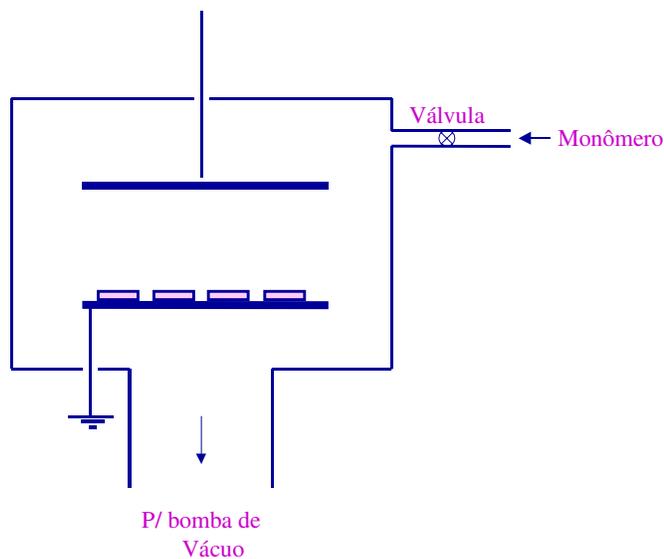


Fig.1.1 – Processo de polimerização a plasma representado em um reator diodo.

Elétrons livres do gás são acelerados pelo campo elétrico aplicado aumentando assim sua energia. Colisões inelásticas entre elétrons energéticos e átomos ou moléculas do gás produzem mais elétrons, radicais livres neutros ou carregados, moléculas, espécies

em estados excitados, metaestáveis e íons. Como tais espécies são geralmente muito reativas entre si e com a superfície exposta ao plasma, a deposição de um filme fino é favorecida. Entretanto, sucessivas dissociações e recombinações podem ocorrer na fase gasosa antes que tais espécies sejam depositadas.

O impacto entre elétrons energéticos e moléculas do gás pode resultar na ruptura de ligações químicas caso a energia transferida na colisão seja suficiente para tal. Este mecanismo origina radicais livres no plasma que, como veremos posteriormente, são essenciais no mecanismo de polimerização. Valores de energia de dissociação de algumas moléculas são dadas na Tab.1.1.

Átomos e moléculas excitados são os responsáveis pela luminescência apresentada pelo plasma. Tais espécies são geradas quando a energia depositada na colisão promove o átomo do estado fundamental para níveis de maior energia. Como os estados excitados são pouco estáveis, o átomo tende a retornar rapidamente ao nível de origem liberando a energia excedente na forma de fóton.

Estados excitados que possuem maior estabilidade são chamados de estados metaestáveis. Neste tipo de configuração eletrônica a probabilidade do elétron retornar para o estado fundamental emitindo luz é muito baixa. A energia do metaestável pode ser transferida para espécies do plasma, através de colisões e sem a emissão de luz. Por outro lado, há também a possibilidade de que o metaestável ganhe mais energia, ao invés de perder, em tais colisões. Neste caso dois fenômenos podem ocorrer: a promoção do elétron para estados excitados de maior energia ou a completa liberação do elétron, formando um íon.

Os íons presentes no plasma são formados pela remoção de elétrons dos orbitais eletrônicos dos átomos e das moléculas do gás (íons positivos) ou ainda pela recombinação entre elétrons e espécies neutras (íons negativos). Ions positivos são comumente formados em descargas de praticamente qualquer gás, pelo processo de transferência de energia entre elétrons e espécies do plasma. Já os negativos são mais comumente formados em plasmas que contém elementos eletronegativos (O, F, Br, Cl).

Os elétrons liberados durante a formação dos íons positivos, chamados de elétrons secundários, também contribuem para o processo de polimerização: adquirem energia do campo elétrico e reinicializam o processo de ativação das moléculas e átomos do monômero. Como parte das espécies reativas são perdidas do plasma por deposição do polímero e parte pelo sistema de vácuo, há necessidade da formação de novas espécies ativas para dar continuidade ao processo. Diz-se, desta forma, que o processo de ionização é essencial para o estabelecimento e manutenção da descarga.

Entretanto, Bell [1.4] demonstrou que a concentração de radicais livres em descargas luminescentes é cerca de cinco a seis ordens de grandeza maior que a concentração de íons, ou seja, os plasmas de descargas luminescentes são somente fracamente ionizados. Isto ocorre devido aos diferentes valores de energia envolvidos no processo de ionização, excitação e fragmentação de espécies químicas. A Tab.1.1 mostra valores de energia necessários para produzir quebra de ligações, metaestáveis e ionizações de alguns átomos e moléculas.

De acordo com os dados da Tab.1.1 dissociações são processos mais favorecidos na descarga luminescente que as ionizações, por exigirem valores de energia

consideravelmente menores. Como resultado, átomos, radicais neutros e moléculas do monômero são primariamente os responsáveis pelo processo de deposição.

Plasmas de descargas luminescentes são também conhecidos como plasmas frios. Esta denominação é devida ao não-equilíbrio termodinâmico entre as espécies químicas presentes na descarga, ou em outras palavras, elétrons, íons e moléculas possuem diferentes temperaturas. Tipicamente, em plasmas de descargas luminescentes a temperatura dos elétrons é de cerca de 10^4 K (2 a 4 eV), dos íons entre 300 e 1000 K e

Tab.1.1 – Energias de dissociação, excitação e ionização de algumas espécies.

Gás	Energia de Dissociação (eV)	Energia de Metaestável (eV)	Energia de Ionização (eV)
He	-	19,80	24,60
Ne	-	16,60	21,60
Kr	-	9,90	14,00
Xe	-	8,32	12,10
H ₂	4,50	-	15,60
N ₂	9,80	-	15,50
O ₂	5,10	-	12,50

das moléculas cerca de 300 K. Esta diferença é atribuída as formas distintas com que tais espécies recebem e dissipam sua energia no plasma. Por exemplo, elétrons e íons podem ganhar energia quando acelerados por um campo elétrico, já as moléculas não. A quantidade de energia transferida em colisões elétron-molécula e molécula-molécula é

diferente. Esta característica dos plasmas frios favorece certos tipos de polimerização nos quais o aquecimento do composto químico é indesejável ou impossível devido a combustão ou explosão.

Compostos considerados não-polimerizáveis pelo processo de polimerização química, como por exemplo, benzeno e alcanos saturados, são facilmente depositados pelo processo de polimerização a plasma. Isto ocorre devido a predominância de diferentes mecanismos de polimerização em cada uma das duas técnicas: a polimerização a plasma ocorre a níveis atômicos enquanto a polimerização convencional procede via mecanismos moleculares.

1.1.2 - Mecanismos de Formação de Polímeros a Plasma

Assim que o plasma é estabelecido, o composto gasoso inicial é convertido em uma série de subprodutos do monômero e reações, algumas delas conhecidas e outras completamente não entendidas, ocorrem na descarga [1.5]. Dentre estas reações pode-se reconhecer três principais mecanismos no processo de polimerização a plasma: a *polimerização induzida a plasma*, a *polimerização no regime de plasma* e a *ablação*. Os dois primeiros mecanismos favorecem o crescimento do filme enquanto o último contribui com a remoção do material depositado. O grau de contribuição de cada um destes processos é ditado pelos parâmetros da descarga e pela natureza dos gases empregados. A Fig.1.2 [1.6] exemplifica os três mecanismos acima citados.

A *polimerização induzida a plasma* é um mecanismo parecido com o processo de polimerização convencional. Neste caso, espécies moleculares reativas são criadas por

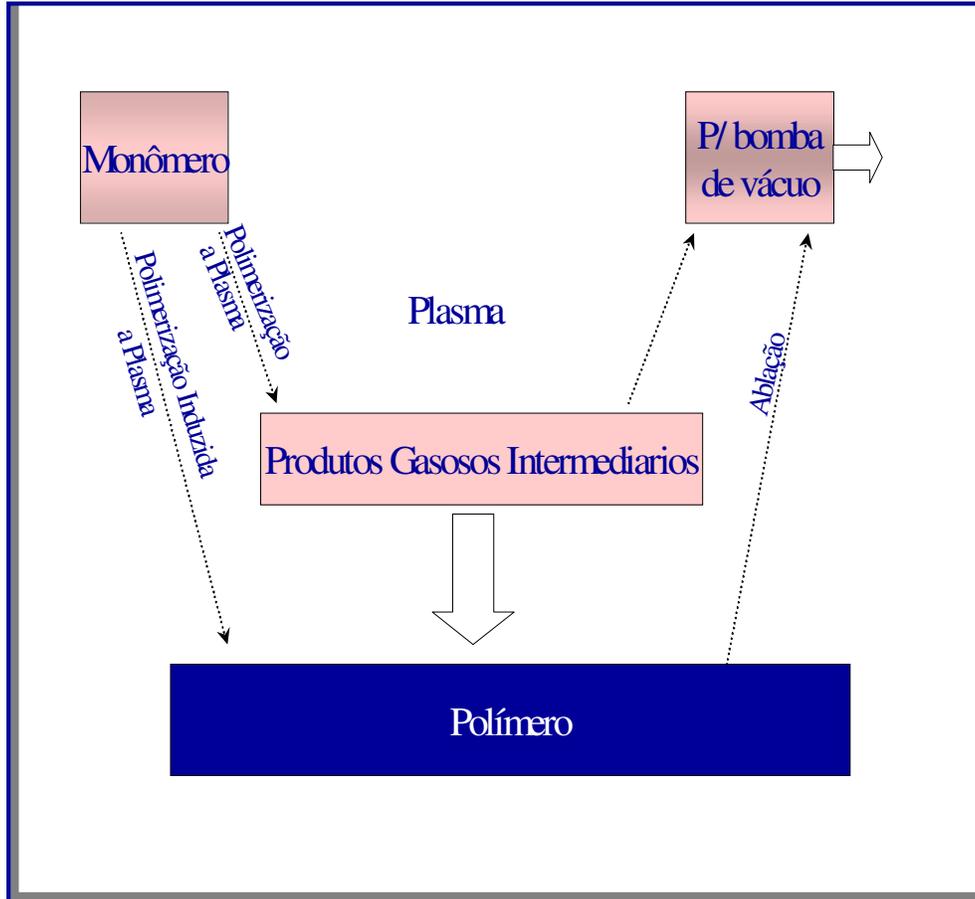


Fig.1.2 – Representação esquemática dos mecanismos envolvidos no processo de polimerização a plasma.

ação do plasma e a polimerização ocorre pelo agrupamento ou adição das moléculas ativadas (mecanismo de propagação de cadeias). Quando este mecanismo é predominante, a estrutura do material depositado tende a ser muito parecida com a estrutura do monômero.

A polimerização no *regime de plasma* ou simplesmente *polimerização a plasma* induz a fragmentação das moléculas do monômero pelo impacto com elétrons energéticos da descarga. A dissociação molecular do composto utilizado produz uma série de espécies reativas que tendem a se recombinar e se dissociar muitas vezes antes de se

depositarem. O filme polimerizado nestas condições possui estrutura desordenada, com alto grau de entrelaçamento e ramificação.

Geralmente a *polimerização induzida a plasma* e a *polimerização no regime de plasma* atuam concomitantemente na deposição de polímeros em descargas luminescentes. Apontar um ou outro mecanismo ocorrendo isoladamente é geralmente impossível. Entretanto, pode-se otimizar as condições experimentais obtendo-se maior ou menor influência de um determinado mecanismo, possibilitando assim a deposição de filmes com características desejadas para uma dada aplicação [1.1].

Contrariamente aos mecanismos acima discutidos, o processo de *ablação* tende a remover material depositado via interação química ou física de espécies do plasma com a superfície do filme. A ablação química é chamada de *etching* e a física de *sputtering*.

O *etching* ocorre quando há remoção de material da superfície do filme pela reação química entre espécies extremamente reativas da descarga e espécies do polímero. Há formação de subprodutos voláteis que são liberados para a fase gasosa ou retirados pelo sistema de vácuo. Descargas contendo O, F ou Cl são bons exemplos de plasmas produtores de *etching*, liberando espécies gasosas tais como CO, CO₂, CF_x, etc.

O processo físico ou *sputtering* ocorre quando átomos energéticos do plasma colidem com átomos da superfície do filme, transferindo energia suficiente para remover espécies do sólido. Geralmente, elementos químicos não reativos e massivos contribuem mais efetivamente para o *sputtering* devido ao maior momentum transferido e por não se incorporarem ao material depositado.

É importante salientar neste ponto que o material removido da superfície pela ablação não necessariamente é retirado da fase gasosa pelo sistema de vácuo. Tais fragmentos podem permanecer no plasma e ser redepositados.

O processo de fragmentação molecular dos gases envolvidos na polimerização a plasma resulta em materiais com estruturas aleatórias [1.7,1.8], não existindo uma unidade mínima de repetição como acontece no processo de polimerização convencional. Além disto, a fragmentação possibilita reestruturação do material cada vez que uma espécie do plasma chega à superfície, de modo a ser incorporada no polímero. Espécies pequenas são mais facilmente acomodadas na estrutura que espécies de alto peso molecular como as produzidas no processo de polimerização convencional. Há formação de ligações covalentes entre o filme e a espécie assentada, tornando o polímero ramificado e entrelaçado. Estas características tornam o material insolúvel em diversos solventes químicos [1.9] e mais resistente ao etching [1.10,1.11] e ao desgaste mecânico [1.12] que os polímeros convencionais.

Polímeros a plasma geralmente apresentam superfícies altamente brilhantes favorecendo aplicações ópticas. Esta característica é relacionada com a ausência de irregularidades na superfície, como buracos ou calombos, devido a constante reorganização estrutural durante a deposição.

Os filmes são aderentes a uma série de substratos como metais, vidros, cerâmicas e polímeros convencionais. Variando-se a composição química ou os parâmetros experimentais da descarga, polímeros são obtidos com características de materiais isolantes até condutores [1.13-1.16]. Tais materiais são largamente empregados na

confeção de componentes eletrônicos [1.17], onde espessuras extremamente reduzidas são exigidas.

Polímeros depositados em descargas luminescentes podem também ser submetidos a tratamentos pós-deposição que induzem alterações profundas em suas propriedades, produzindo assim, materiais distintos daqueles como-depositados. Tais tratamentos incluem recozimento, tratamento por plasmas, bombardeamento iônico, bombardeamento eletrônico [1.18-1.21], etc. Na próxima seção os princípios básicos do processo de bombardeamento iônico em sólidos são discutidos, enfatizando os efeitos da irradiação em materiais poliméricos.

Pode-se concluir então da discussão acima que filmes de polímero obtidos por polimerização a plasma são uma classe diferente de materiais poliméricos, nos quais os mecanismos de polimerização são distintos daqueles apresentados pela polimerização convencional. A forte dependência entre os parâmetros da descarga e as propriedades do filme depositado é uma característica peculiar desta técnica que possibilita a deposição de filmes com propriedades bem definidas.

1.2 – Implantação Iônica ou Bombardeamento Iônico

No processo de irradiação iônica, átomos ou moléculas são ionizados, acelerados em um campo elétrico e subsequentemente implantados no material alvo. Há penetração dos íons que transferem sua energia para o sólido, modificando as propriedades da região próxima da superfície. Tais modificações são fortemente dependentes do material utilizado como alvo e dos parâmetros de bombardeamento: energia cinética dos íons,

fluência ou dose (que representa o número de íons implantados por unidade de área do material), corrente do feixe, espécie iônica utilizada como projétil, temperatura da amostra durante o bombardeamento, etc.

Durante muitos anos, a implantação iônica foi direcionada ao processo químico de “doping” de semicondutores [1.22-1.25], especialmente silício que ainda hoje é de grande interesse para a indústria eletrônica. Neste processo, espécies são implantadas, reagem com o material hospedeiro formando novas ligas ou precipitando fases pela auto-aglutinação dos elementos químicos implantados. Um efeito indesejável neste caso é a produção de defeitos na estrutura do sólido pelo processo físico de desaceleração dos íons. Neste caso, processos térmicos [1.26-1.28] são utilizados para restaurar a ordem do material.

Somente em anos mais recentes, tais “defeitos” causados pelo processo de freamento de íons em sólidos começaram a ser considerados como uma nova forma de alteração das propriedades de materiais [1.29-1.34]. É importante salientar que reações químicas também ocorrem durante o processo físico, mas são fenômenos induzidos pelo processo de transferência de energia.

A energia empregada no processo de bombardeamento iônico encontra-se entre algumas dezenas de keV até alguns MeV [1.35-1.37]. Nesta faixa, os íons param de se mover em regiões abaixo da superfície. Os efeitos químicos dos íons implantados são, desta forma pouco sentidos, especialmente quando propriedades superficiais são investigadas. Além disto, a concentração de íons implantados é geralmente muito baixa, devido as baixas fluências utilizadas (10^{15} a 10^{21} íons/m²). As alterações mais profundas

nas propriedades de sólidos bombardeados com partículas carregadas são consequência da transferência de energia entre íons e alvo.

1.2.1 – Mecanismos de Perda de Energia

Quando íons energéticos penetram a superfície de um sólido eles são continuamente desacelerados à medida que a profundidade de penetração é aumentada. O freamento ocorre devido a transferência de energia de íons para elétrons e núcleos do alvo, através de colisões. Assim, classifica-se a perda de energia de um íon atravessando um material, através dos seguintes eventos:

- * colisões inelásticas entre íons e elétrons (*freamento eletrônico*)
- * colisões elásticas entre íons e elétrons
- * colisões inelásticas entre íons e núcleos
- * colisões elásticas entre íons e núcleos (*freamento nuclear*)

Na faixa de energia de interesse para o processo de bombardeamento iônico (keV a MeV), as colisões elásticas com elétrons e as inelásticas com núcleos, desempenham um papel insignificante quando comparadas com as colisões elásticas nucleares (*freamento nuclear*) e as colisões inelásticas com elétrons (*freamento eletrônico*). Assim, somente estas duas últimas são consideradas no processo de freamento de partículas carregadas em sólidos [1.38].

Colisões inelásticas entre íons e elétrons produzem excitações, ionizações e até mesmo quebra de ligações químicas. Já as colisões elásticas nucleares (colisões Coulombianas entre esferas rígidas) produzem deslocamentos de núcleos pesados de suas posições originais, gerando desordem e degradação do material. Define-se a perda de energia [1.39] de um íon, por unidade de caminho percorrido dentro do material como:

$$-\frac{dE}{dx} = \left(\frac{dE}{dx}\right)_n + \left(\frac{dE}{dx}\right)_e \quad (1.1)$$

que corresponde à energia perdida em colisões nucleares mais a energia perdida em colisões eletrônicas. O comportamento destas componentes em função da energia, ou correspondentemente da velocidade do íon, é mostrada esquematicamente na Fig. 1.3 [1.39].

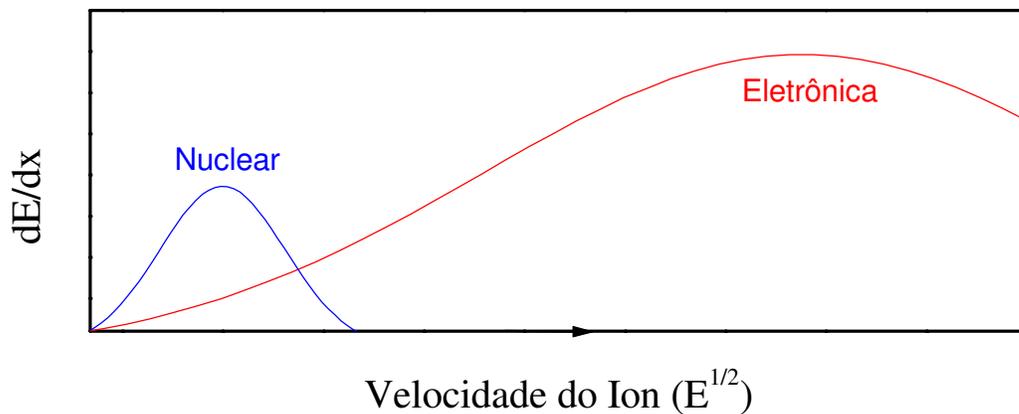


Fig.1.3 – Componentes nuclear $(dE/dx)_n$ e eletrônica $(dE/dx)_e$ da perda de energia de uma partícula carregada cruzando o alvo, em função da energia ou velocidade do íon.

Ambas as componentes aumentam com o aumento da velocidade do íon, alcançam um valor máximo e voltam a cair [1.40]. Nota-se ainda que o freamento nuclear é mais importante na desaceleração de íons com energias menores enquanto o freamento eletrônico predomina para íons com energias maiores. Este comportamento está relacionado com as seções de choque de freamento eletrônico e nuclear. De acordo com definições clássicas [1.41], a seção de choque de freamento eletrônico é proporcional a raiz quadrada da energia do íon:

$$S_e \propto E^{1/2} \quad (1.2)$$

Por outro lado, a seção de choque de freamento nuclear é inversamente proporcional ao quadrado da energia do íon incidente [1.42]:

$$S_n \propto \frac{1}{E^2} \quad (1.3)$$

Assim, quando o íon penetra o material, sua velocidade é muito alta e conseqüentemente a seção de choque de espalhamento nuclear direto é muito baixa. Desta forma, o íon percorre o sólido e é continuamente desacelerado por colisões com elétrons. Quando a energia do projétil é diminuída para algumas dezenas de keV, a seção de choque nuclear aumenta e o freamento nuclear torna-se o mecanismo mais importante, sendo responsável pela dispersão angular do feixe de íons. A contribuição de cada um destes mecanismos em um processo de irradiação iônica é definida pelas características do alvo e pelos parâmetros utilizados no bombardeamento.

A distância total percorrida por um íon a partir da superfície até o ponto em que ele pára de se mover dentro do sólido é definida como alcance total R_T (Fig.1.4) [1.43] e pode ser escrita em função da eq.(1.1) da seguinte maneira:

$$R_T = \int_0^E \frac{dE}{-(dE/dx)} \quad (1.4)$$

Definindo-se a seção de choque de freamento de íons como

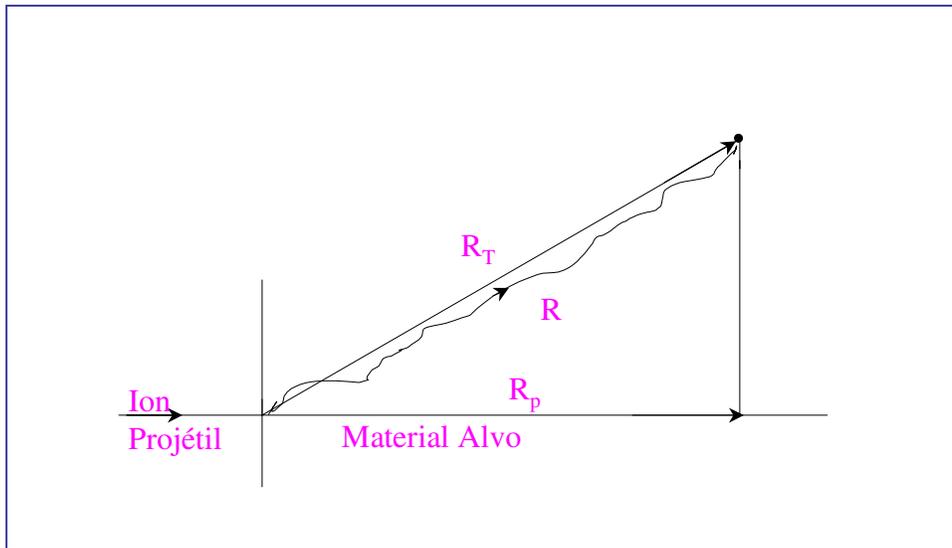


Fig.1.4 – Representação esquemática do alcance total R_T e do alcance projetado R_p dos íons no material alvo.

$$S = -\frac{1}{N} \left(\frac{dE}{dx} \right) \quad (1.5)$$

onde N é a densidade atômica do alvo, podemos reescrever a eq.(1.1) como

$$-\frac{dE}{dx} = N[S_n(E) + S_e(E)] \quad (1.6)$$

e R_T [1.43] fica

$$R_T = \frac{1}{N} \int_0^E \frac{dE}{[S_n(E) + S_e(E)]} \quad (1.7)$$

Ou seja, conhecendo-se o comportamento das seções de choque eletrônica e nuclear com a energia, o alcance total pode ser calculado integrando-se a eq.(1.7).

Outro conceito bastante empregado no estudo da irradiação de materiais por feixes iônicos é o alcance projetado R_p [1.43]. Como detalhado na Fig.1.4, a componente do alcance total R_T , projetada na direção de incidência do feixe é definida como alcance projetado. Como a determinação da distribuição de íons em sólidos é um processo estatístico, define-se o valor mais provável de localização dos íons como o valor médio do alcance ou o alcance médio projetado, que representa o local de máxima concentração de implante no material.

O perfil de distribuição dos íons implantados é geralmente aproximado por uma Gaussiana de desvio padrão ΔR_p e pode ser calculado através da seguinte equação [1.43, 1.44]

$$N(x) = \frac{\Phi}{[2\pi(\Delta R_p)]^{1/2}} \exp\left[-\frac{(x - R_p)^2}{2(\Delta R_p)^2}\right] \quad (1.8)$$

onde x é medido ao longo da direção de incidência, Φ é a fluência de bombardeamento, R_p é o alcance projetado e ΔR_p é o desvio padrão do alcance projetado. A eq.(1.8) gera uma distribuição Gaussiana aproximada, fornecendo uma noção básica de como os íons se distribuem no sólido. Cálculos mais precisos podem ser obtidos por simulações computacionais. Baseado no método de Monte Carlo, o programa TRIM (*Transport of Ions in Matter*) [1.45, 1.46] proporciona informações mais realísticas quanto ao perfil de distribuição e aos mecanismos de perda de energia dos íons no sólido.

1.2.2 – Interação entre Íons e Materiais Poliméricos

A exposição de um material polimérico a um feixe de íons energéticos produz alterações significativas nas propriedades estruturais, mecânicas, elétricas e ópticas do alvo [1.47, 1.48]. Tais modificações são interpretadas em termos de dois principais fenômenos: o freamento eletrônico e o freamento nuclear.

O impacto de íons velozes com as nuvens eletrônicas do polímero produz emissão de elétrons, formação de espécies ionizadas e excitadas assim como radicais livres. Átomos ou moléculas em estados excitados podem liberar sua energia através de fónons ou promovendo a quebra de ligações quando a energia de excitação está localizada em uma determinada ligação química. A perda de energia através de fónons constitui decaimento térmico através de vibrações de átomos e elétrons e não causa modificações significativas nas propriedades dos polímeros.

A fragmentação de ligações geralmente ocorre em *grupos laterais*, também chamados de *grupos pendentes*, liberando espécies químicas do sólido como H, N, O, CH_x, CO, etc [1.49]. A estrutura polimérica ao redor da ligação pendente tende a se reorganizar de modo a “absorver” o radical, induzindo assim a formação de ligações insaturadas (C=C e C≡C), como é mostrado na Fig. 1.5.

Quando radicais livres são formados em cadeias adjacentes, há possibilidade de reação entre eles e união de cadeias vizinhas através de ligações covalentes [1.50]. Este mecanismo de conexão é chamado de reticulação ou entrelaçamento e ocorre quando há proximidade suficiente para ocorrer reação entre os radicais livres. A reticulação é favorecida pelo movimento vibracional do esqueleto da cadeia polimérica que, eventualmente, coloca os radicais em distâncias suficientemente próximas para haver reação. Quanto maior o número de espécies reativas formadas nas cadeias, maior a probabilidade de recombinação entre elas. Assim a concentração de ligações pendentes e de espécies ionizadas formadas ao longo do caminho percorrido pelos íons é de fundamental importância no grau de entrelaçamento do material bombardeado. A Fig.1.5 mostra o entrelaçamento de cadeias que também pode ocorrer via ligações insaturadas.

O alto grau de reticulação gera cadeias fortemente conectadas umas as outras e com pontos âncoras que retêm o movimento vibracional. A estrutura torna-se compacta, rígida e de difícil penetração, melhorando propriedades tais como resistência ao desgaste, condutividade elétrica, resistência a solventes e estabilidade térmica [1.51-1.53].

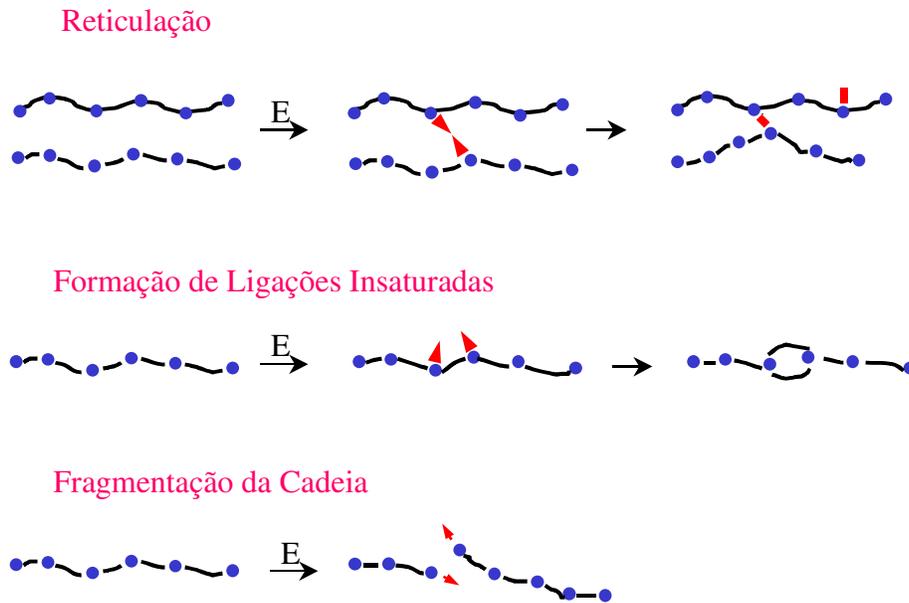


Fig.1.5 – Exemplos da formação de ligações insaturadas (C=C e C≡C), de reticulação e de fragmentação induzida em cadeias poliméricas pelo bombardeamento iônico.

Por outro lado, o processo de freamento nuclear deposita energia suficiente no material para deslocar átomos ou segmentos moleculares de suas posições. Este mecanismo de transferência de energia produz fragmentação das cadeias e liberação de espécies químicas grandes. Há redução no peso molecular e degradação do material polimérico. Quando o freamento nuclear é dominante no processo de bombardeamento iônico, o polímero torna-se mecanicamente fragilizado [1.50, 1.54] e pouco resistente a

ataques químicos [1.55]. Um exemplo de dissociação da cadeia polimérica é mostrado na Fig.1.5.

Dentre os diversos fenômenos que ocorrem no material polimérico durante o bombardeamento, pode-se citar três como os principais responsáveis pela modificação das propriedades do alvo: a reticulação, a formação de ligações insaturadas e a fragmentação molecular das cadeias. Uma outra forma de alteração induzida por feixe de íons é a modificação composicional. A intensa quebra de ligações induzida por esta técnica leva a liberação de espécies químicas (H, N, O, CO, CO₂, etc), alterando fortemente a composição do polímero. Como mencionado anteriormente, íons implantados não geram gradientes composicionais significativos, visto que as concentrações implantadas são geralmente muito baixas.

A irradiação de sólidos com partículas carregadas não é dependente dos limites de solubilidade termodinâmica do sólido, como é o caso da difusão. Há possibilidade de implantação de qualquer íon em qualquer material, mesmo em doses bastante elevadas. Além disto, o bombardeamento pode ser efetuado com o alvo a diversas temperaturas. O processo é rápido, limpo e permite a obtenção de perfis bastante específicos através de irradiações sucessivas com energias variadas.

A seleção da espécie iônica utilizada no bombardeamento pode ser efetuada por separação de massa, permitindo um alto grau de pureza do material implantado. Esta característica é particularmente importante em processos de doping de semicondutores e na confecção de dispositivos microeletrônicos. Além da pureza, há controle preciso do número total de íons implantados que são monitorados pela corrente do feixe. Isto torna o processo repetitivo e com alto grau de confiabilidade.

1.2.3 – Influência dos Parâmetros de Bombardeamento nas Propriedades dos Polímeros

Como foi enfatizado nas discussões acima, as modificações nas propriedades de sólidos induzidas por feixes de íons são fortemente dependentes dos parâmetros de bombardeamento tais como a energia, a fluência, a espécie iônica, a corrente do feixe, a temperatura da amostra durante a irradiação e o ângulo de incidência do feixe. Dentre eles, os três parâmetros mais intensivamente investigados em processos de modificação de materiais por feixes iônicos são a energia do feixe, a fluência de bombardeamento e a espécie iônica utilizada. A influência destes três parâmetros nas propriedades de materiais poliméricos é discutida abaixo.

A energia de aceleração do feixe de íons desempenha um papel marcante nos mecanismos segundo os quais partículas carregadas perdem sua energia em sólidos. Com o aumento da velocidade do íon, as probabilidades de excitação, ionização e de fragmentação de ligações químicas são aumentadas, produzindo um maior grau de entrelaçamento das cadeias poliméricas. Consequentemente o nível de degradação é diminuído, promovendo melhoramentos nas propriedades do material. Entretanto, este comportamento tende a uma saturação a partir da qual o aumento da energia não representa mais aumento no grau de reticulação. Há somente incremento na profundidade de penetração dos íons, aumentando o volume de material modificado. Tal valor de energia é específico de cada combinação íon-alvo.

A fluência utilizada no bombardeamento, definida como o número de íons implantados por unidade de área do material, afeta fortemente o grau de entrelaçamento e de degradação do polímero. O aumento contínuo da fluência produz incremento no

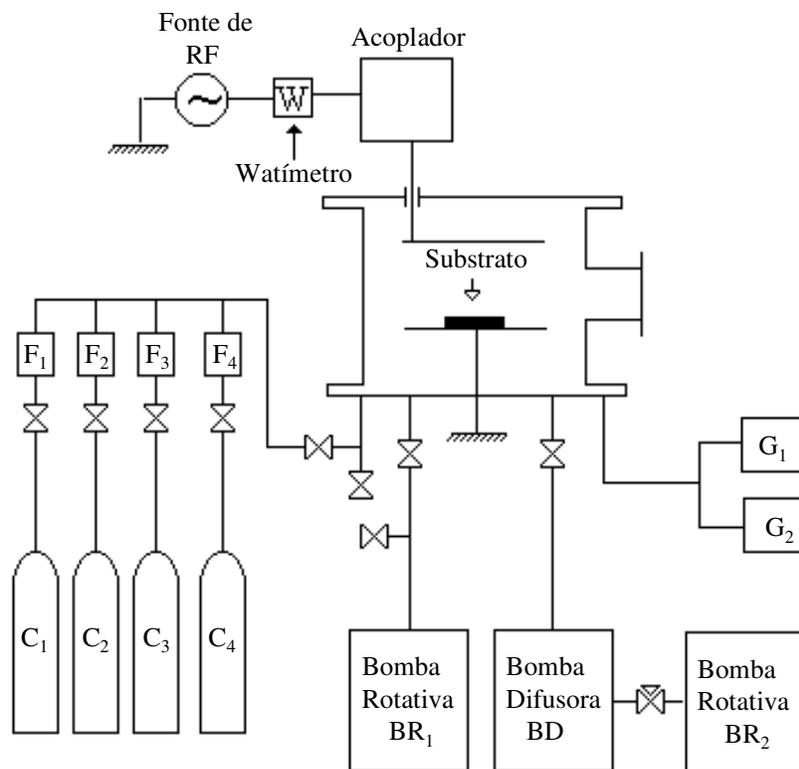
número de pares de íons produzidos ao longo do caminho percorrido pelos projéteis e conseqüentemente no grau de reticulação das cadeias. Neste caso também existe um ponto crítico a partir do qual o aumento da fluência produz degradação das cadeias.

Além da energia e da fluência de bombardeamento, o íon utilizado como projétil também é de fundamental importância nas alterações induzidas por feixes iônicos. Para uma mesma energia de aceleração, íons mais leves penetram mais profundamente na estrutura do alvo que íons mais pesados, causando assim um maior volume de material modificado. Entretanto, íons mais leves produzem um menor grau de ionização, de degradação e conseqüentemente de modificação das propriedades dos materiais que os íons mais pesados. Estes efeitos estão associados com as diferentes formas de perda de energia dos íons, devido as suas diferentes seções de choque de colisão. É importante lembrar que a composição química e a densidade do alvo também são decisivos na resposta do material ao bombardeamento. Existe um grande número de estudos que discutem a influência dos parâmetros do feixe nas propriedades estruturais, ópticas, elétricas e mecânicas de polímeros [1.56-1.62]. Discussões mais gerais sobre o efeito dos parâmetros do bombardeamento nas propriedades de sólidos são encontradas na ref.[1.39].

Capítulo 2 – Métodos Experimentais

2.1 – Deposição dos Filmes

Os filmes utilizados neste trabalho foram depositados em um sistema montado no próprio laboratório, que está esquematicamente mostrado na Fig.2.1.



G₁: medidor de membrana capacitiva
G₂: medidor de vácuo Penning
F₁ a F₄: fluxômetros eletrônicos
C₁ a C₄: cilindros de gás

Fig.2.1 – Aparato experimental utilizado na deposição dos filmes

Os plasmas a partir dos quais os filmes são depositados são gerados em um reator ou câmara de vácuo de aço inoxidável. O reator é cilíndrico com 36 cm de diâmetro e 30 cm de altura e possui uma janela de quartzo frontal que permite observação da descarga. Dois eletrodos planos e circulares de cobre paralelos entre si são dispostos no interior da câmara, separados por uma distância de 4,2 cm. Os diâmetros dos eletrodos superior e inferior são 10,0 e 15,5 cm respectivamente. Para evitar aquecimento excessivo durante as deposições os eletrodos são refrigerados a água, como mostrado mais detalhadamente na Fig.2.2.

O eletrodo inferior é aterrado e é utilizado como porta-substratos. O eletrodo superior é conectado a uma fonte de radiofrequência (Laakmann Eletro-Optics de 40 MHz e potência máxima de 100 W) através de um acoplador e de um wattímetro (SWR & Power Meter, SX-200, Diamond Antenna). A função do acoplador ou casador de impedância é reduzir a potência refletida do plasma para a fonte de tensão.

Antes de cada deposição o reator é evacuado por dois sistemas de vácuo. O primeiro deles é constituído por uma bomba mecânica ou bomba rotativa de palhetas BR1, cuja velocidade de bombeamento é $12 \text{ m}^3/\text{h}$. Esta bomba é utilizada para evacuar a câmara desde a pressão atmosférica até cerca de 1 Pa. Ao atingir este valor, o reator passa a ser evacuado pelo segundo sistema de vácuo, composto por uma bomba de difusão BD e por uma segunda bomba rotativa BR2. A velocidade de bombeamento da bomba difusora é 150 l/s, o que torna a limpeza do reator mais eficiente. A bomba rotativa BR2, com capacidade de bombeamento de $8 \text{ m}^3/\text{h}$, tem a função de auxiliar o funcionamento da bomba de difusão, diminuindo a pressão na saída da mesma. Quando a pressão da câmara

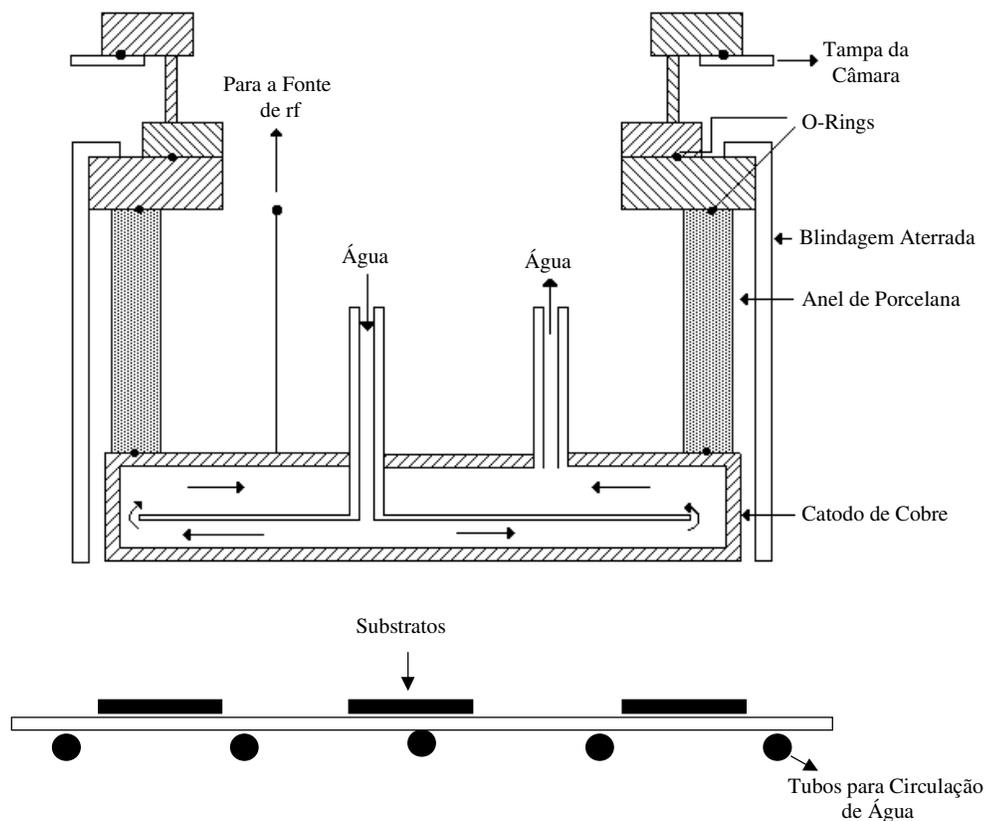


Fig.2.2 – Representação esquemática dos eletrodos empregados no aparato de deposição dos filmes.

alcança os níveis desejados (10^{-2} Pa), a bomba difusora é isolada através de uma válvula e a bomba rotativa BR1 é novamente empregada.

Após o procedimento de limpeza, os gases são introduzidos no reator através de linhas de cobre que conectam os cilindros (C_1 a C_4 na Fig.2.1) à câmara de vácuo. O fluxo de cada gás é controlado por fluxômetros eletrônicos de alta precisão (Datametrics, modelo 825). Para introduzir na câmara compostos orgânicos tais como benzeno C_6H_6 , que é líquido nas condições normais de temperatura e pressão, utiliza-se um dispositivo de evaporação, como o mostrado na Fig.2.3. Essencialmente, este dispositivo é um tubo de vidro pirex recurvado com uma válvula agulha na extremidade. Quando este composto é utilizado, uma linha de cobre é liberada de um dos cilindros de gases e conectada ao dispositivo através da válvula agulha. Devido a diferença de pressão nas duas

extremidades do tubo de cobre o composto é introduzido na câmara como vapor. Compostos orgânicos e gases empregados neste trabalho, assim como suas purezas e seus fornecedores são indicados na Tab.2.1.

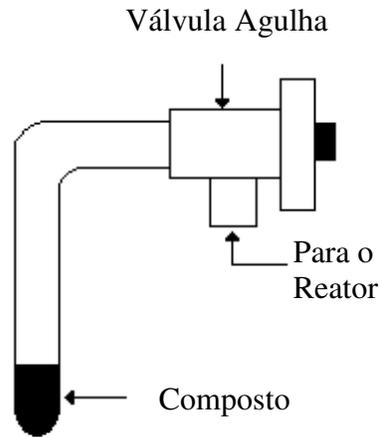


Fig.2.3 – Dispositivo utilizado na evaporação de compostos orgânicos.

A pressão do sistema é monitorada por um medidor de membrana capacitiva (Edwards-Datametrics 1500) que trabalha com pressões na faixa de 10^{-1} a 10^3 Pa e por um medidor Penning (Edwards modelo 8) para a faixa entre $1-10^{-5}$ Pa. Ambos medidores estão representados na Fig.2.1 por G_1 e G_2 , respectivamente.

O plasma é então estabelecido com a aplicação de radiofrequência no eletrodo superior. Durante as deposições, a bomba rotativa BR1 é continuamente utilizada para remoção de subprodutos gasosos, mantendo a pressão no reator constante.

Tab.2.1 – Produtos químicos utilizados na deposição dos filmes, assim como suas purezas e seus fornecedores.

<i>Gás/Composto</i>	<i>Pureza %</i>	<i>Fornecedor</i>
Acetileno (C ₂ H ₂)	99,500	White Martins Gases Industriais S/A
Benzeno (C ₆ H ₆)	99,900	Cetus Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda
<i>Hélio</i> (He)	99,995	White Martins Gases Industriais S/A

Neste trabalho, os filmes foram depositados com 70 W de potência, utilizando-se compostos orgânicos (C₂H₂ e C₆H₆) e misturas destes compostos com gases nobres (He). A Tab.2.2 mostra a composição dos filmes, o composto ou a mistura a partir do qual eles foram depositados e a pressão dos gases em cada experimento.

Após a deposição, os filmes foram submetidos a uma série de análises, como será discutido no próximo capítulo. Diferentes técnicas de análise exigem diferentes substratos. Desta forma, materiais tais como lâminas de vidro, lamínulas, grafite polido, carbono vítreo, alumina e lâminas de vidro espelhadas foram empregados como substratos.

Tab.2.2 – Descrição dos compostos orgânicos empregados nos experimentos de deposição dos filmes. Os elementos químicos contidos nos filmes são indicados.

Composição Elemental dos Filmes	Gases Empregados	Pressão dos Gases (Pa)
C e H	C ₂ H ₂ e He	C ₂ H ₂ : 3,0 He: 5,0
C e H	C ₆ H ₆	C ₆ H ₆ : 8,0

2.2 – Implantação Iônica

As irradiações foram realizadas em um implantador iônico Eaton GA4204, instalado no Centro de Componentes Semicondutores, CCS, da Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, FEEC, da UNICAMP, variando-se a espécie utilizada como íon, a energia de aceleração do feixe e a fluência de bombardeamento (Tab.2.3). Os detalhes experimentais do implantador Eaton GA4204 são mostrados na Fig.2.4.

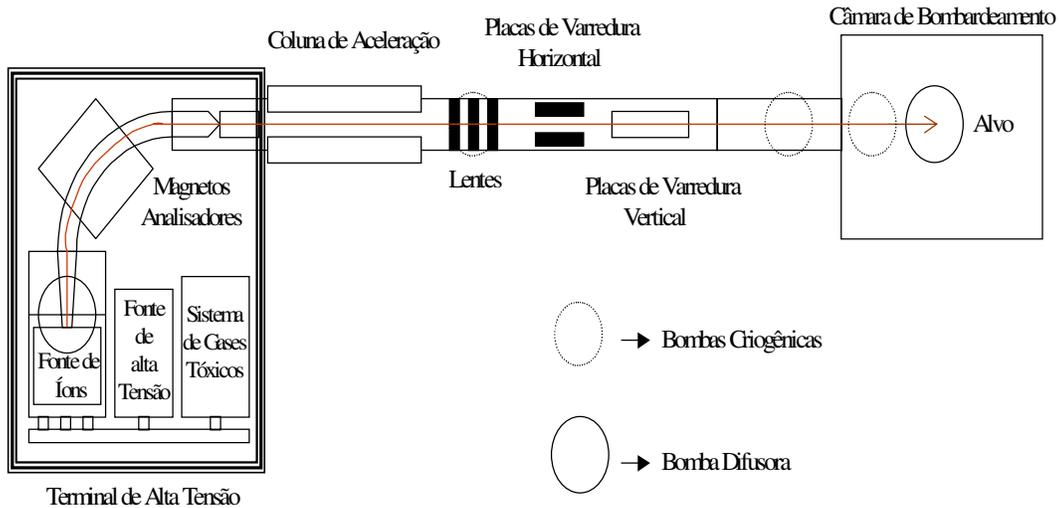


Fig.2.4 – Detalhes do implantador iônico GA4204, utilizado na irradiações das amostras.

Essencialmente, o implantador iônico é constituído por uma fonte de íons, um sistema de aceleração e focalização do feixe, um sistema de varredura, responsável pela distribuição uniforme do implante no alvo, uma fonte de alta tensão e um sistema de vácuo.

Os íons são gerados em plasmas de catodo quente a partir de compostos na fase gasosa ou sólida que contenham a espécie química a ser implantada. Não há necessidade de utilização de compostos com alto grau de pureza visto que há um processo bastante preciso de separação dos íons que constituirão o feixe. A fonte de alta tensão fornece alimentação necessária para estabelecimento e manutenção da descarga e também para extração (20 keV) das diversas espécies iônicas formadas no plasma. Através de um eletroimã (90°) os íons retirados da descarga são selecionados e somente partículas com carga e massa especificadas farão parte do feixe de íons. O feixe é então acelerado por um campo elétrico, com tensões entre 0-180 kV, e focalizado sobre a amostra com o auxílio de lentes eletrostáticas.

O processo de irradiação das amostras é realizado na câmara de bombardeamento em ultra-alto vácuo (10^{-5} Pa). Tais pressões são exigidas para evitar dispersão do feixe por colisões com as moléculas da atmosfera residual. Na câmara de bombardeamento, a introdução e a retirada das amostras é efetuada automaticamente e sem que haja quebra do vácuo. As irradiações são realizadas com o auxílio de um sistema de varredura eletrostática do feixe constituído por placas verticais e horizontais alimentadas por rampas de tensão triangulares. Este procedimento garante grau de uniformidade e repetibilidade com incertezas menores que 0,75% e 0,50% respectivamente.

O implantador iônico GA4204 pode ser utilizado tanto para pesquisa quanto para produções em larga escala, com capacidade de processamento de até 200 lâminas (3" de diâmetro) por hora. A energia de aceleração do feixe pode ser variada entre alguns keV até 200 keV para espécies monoionizadas. Este intervalo de energia torna o implantador

atrativo para um vasto campo de aplicações. Fluências ou doses na faixa 10^{15} a 10^{21} íons/m² são disponíveis neste tipo de equipamento com correntes de até 3 mA.

Neste trabalho, filmes finos de polímero depositados a plasma com diferentes composições foram irradiados variando-se a fluência, a energia, e a espécie iônica utilizada como projétil. Os detalhes são dados na Tab.2.3.

Tab.2.3 – Especificação dos parâmetros utilizados no bombardeamento iônico dos filmes polimerizados a plasma de diferentes compostos.

<i>Composição do Plasma de Deposição</i>	<i>Composição Elemental do Filme</i>	<i>Espécie Iônica</i>	Energia (keV)	Fluência (m ⁻²)	Densidade de Corrente do Feixe (μA/cm ²)
C ₂ H ₂ + He	C e H	N ⁺	150	10 ¹⁸ -10 ²¹	2
C ₂ H ₂ + He	C e H	He ⁺	150	10 ¹⁸ -10 ²¹	2
C ₂ H ₂ + He	C e H	Ar ⁺	150	10 ¹⁸ -10 ²¹	2
C ₆ H ₆	C e H	N ⁺	50-150	5X10 ¹⁹	2
C ₆ H ₆	C e H	N ⁺	150	10 ¹⁸ -10 ²¹	2

CAPÍTULO 3 – Métodos de Análise Empregados

3.1 – Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

A região infravermelha do espectro eletromagnético encontra-se entre a microondas e a visível, estendendo-se desde 200 até 12500 cm^{-1} (50 a 0,8 μm). Neste amplo intervalo, a região entre 400 e 4000 cm^{-1} (25 a 2,5 μm) é a de maior importância para espectroscopia no infravermelho (IV) por corresponder a faixa de energia das vibrações moleculares

Quando um feixe de radiação microondas (10^2 a 10^1 cm^{-1}) incide em uma molécula orgânica, energia é absorvida do feixe e é convertida em energia rotacional molecular. Como os níveis rotacionais são quantizados, os espectros moleculares são compostos por linhas de absorção. Por outro lado, quando uma molécula absorve energia de um feixe de luz infravermelha, esta energia é convertida em vibrações, cujos níveis energéticos também são quantizados. Neste caso entretanto, os espectros são constituídos por bandas, ao invés de linhas de absorção. Isto ocorre devido à existência de vários níveis de energia rotacional para cada transição vibracional, de modo que uma série de linhas se sobrepõem dando origem as bandas de absorção.

São sensíveis à radiação infravermelha somente as vibrações moleculares que geram alterações nos momentos de dipolo, como consequência da variação da distribuição dos elétrons na ligação. O movimento de oscilação molecular gera um campo elétrico alternado que, quando em fase com o campo elétrico da radiação incidente,

absorve energia do feixe, aumentando a amplitude das vibrações moleculares. É a detecção da energia transferida do feixe para a molécula que constitui a espectroscopia infravermelha (IV).

Cada grupo funcional vibra com uma frequência característica, que depende da massa dos átomos, da geometria das moléculas e da constante de força da ligação. Desta forma, cada composto ou material apresenta um espectro infravermelho distinto, como se fosse sua impressão digital. A identificação de um composto através de seu espectro IV é realizada através da comparação das frequências das absorções com frequências de padrões existentes na literatura [3.1, 3.2]. Este procedimento possibilita identificar a composição química e a estrutura molecular de amostras sólidas, líquidas ou gasosas.

A fração de radiação transmitida através de uma fina camada de um determinado material, freqüentemente expressa como transmitância (T), depende do número de grupos absorventes existentes na amostra e da intensidade do momento de dipolo associado aos mesmos. A transmitância é definida como a razão I/I_0 , onde I é a intensidade da luz transmitida através do sólido e I_0 é a intensidade incidente.

Moléculas grandes possuem modos de vibração complexos. Entretanto, considerando-se grupos funcionais isolados, as vibrações moleculares podem ser classificadas como *deformação axial* (ou de estiramento) e *deformação angular*. Ambos os modos podem ocorrer de forma simétrica ou assimétrica, como mostrado na Fig.3.1 [3.3, 3.4].

Na *deformação axial*, a vibração se dá ao longo do eixo das ligações dos átomos de modo que a distância interatômica varia periodicamente. No caso da vibração de *deformação angular*, o ângulo de ligação dos átomos de uma molécula varia

continuamente com o movimento oscilatório. A *deformação angular* pode ocorrer no plano e também fora do plano, como exemplificado na Fig.3.1.

Neste trabalho, os espectros IV foram obtidos a partir de filmes depositados sobre lâminas de vidro espelhadas, utilizando-se um espectrofotômetro Jasco IR700, instalado no Laboratório de Espectrofotometria do IFGW da UNICAMP. O espelhamento foi feito evaporando-se uma fina camada de alumínio ($\approx 0,1 \mu\text{m}$) sobre lâminas de microscópio. Com a deposição do filme, obteve-se um sanduíche: filme de polímero no topo, camada de alumínio no meio e lâmina de microscópio embaixo, como

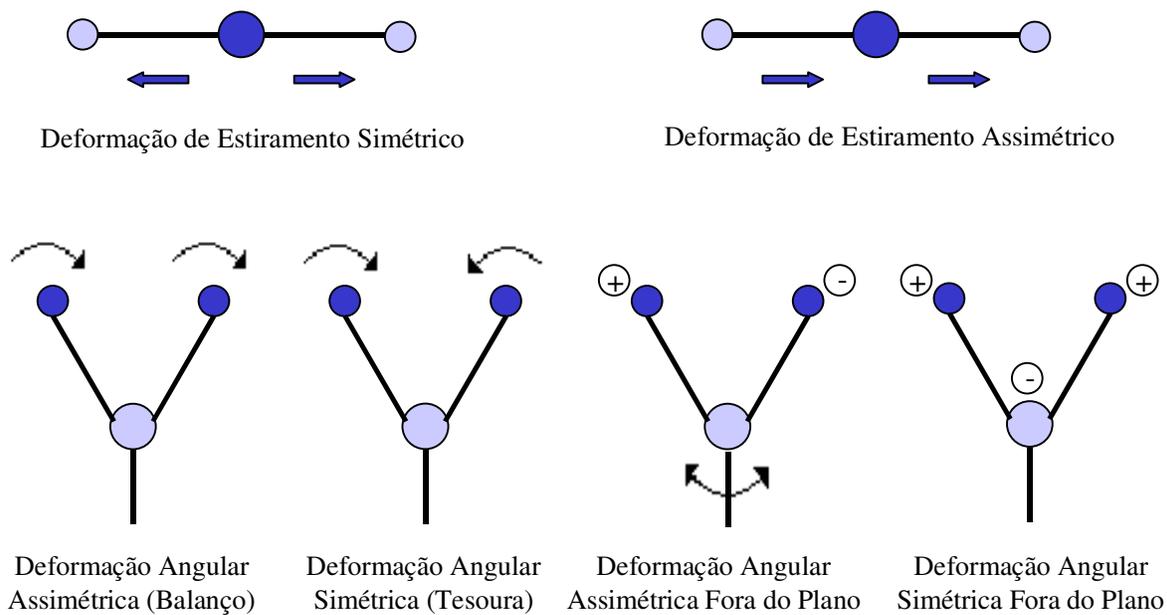


Fig.3.1 – Modos vibracionais de moléculas poliatômicas simétricas e assimétricas. Os símbolos \oplus e \ominus indicam que o movimento é perpendicular ao plano da página.

exemplificado na Fig.3.2. Com esta configuração, o feixe incide na amostra e ao atravessá-la, encontra a camada refletora de alumínio. O feixe é refletido de volta,

passando mais uma vez através de toda a espessura do filme. Este procedimento permite obter espectros IV do material depositado sem que haja absorções devidas ao substrato.

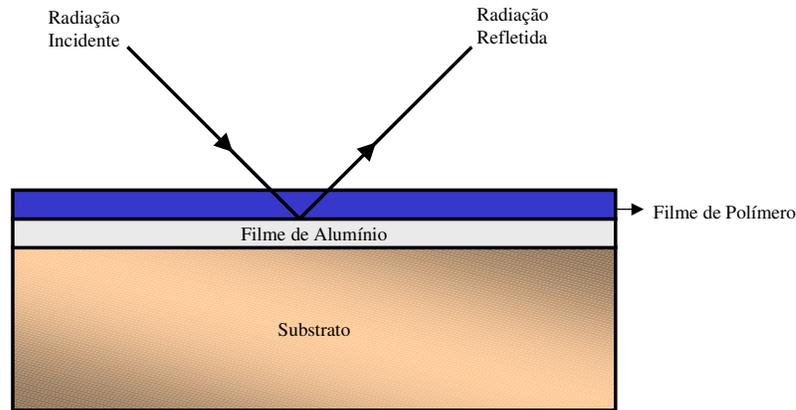


Fig.3.2 – Representação esquemática de um filme fino de polímero depositado sobre uma lâmina de vidro (substrato) revestida com uma fina camada de alumínio. Este tipo de amostra é submetida a análises IV. O feixe de luz incide na amostra, atravessa o filme e, ao encontrar a camada de alumínio, é refletido para fora.

3.2 – Espectroscopia Ultravioleta-visível

A região do espectro eletromagnético que corresponde ao ultravioleta-visível varia entre 200 e 800 nm (6,2 – 1,55 eV). Esta faixa de energia é equivalente à diferença de energia ΔE entre os níveis eletrônicos de átomos e moléculas.

Quando um feixe de radiação uv-vis cruza uma fina camada de um determinado material, ele é atenuado como consequência de absorções devidas a transições eletrônicas. A energia absorvida da radiação é utilizada para promover o átomo de um estado de menor energia para outros de maior energia (Fig.3.3). Como cada molécula possui uma diferente configuração eletrônica, a detecção da energia ou do comprimento

de onda da radiação onde houve a absorção permite em princípio, identificar o grupo absorvedor e, desta forma, caracterizar a estrutura eletrônica da amostra. Espectroscopia

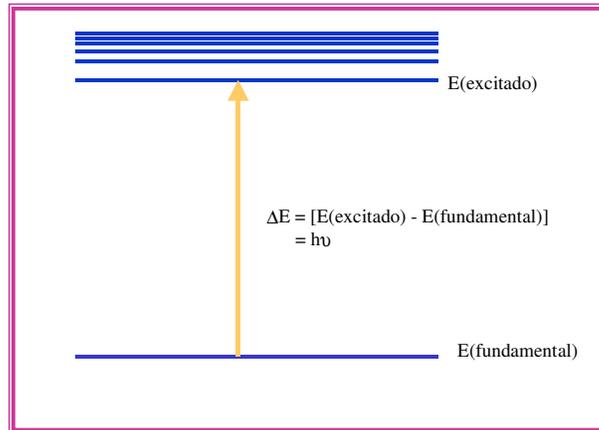


Fig.3.3 – Processo de excitação de um elétron de um estado fundamental para um estado de maior energia.

no ultravioleta-visível (UV-vis) é utilizada neste sentido [3.5].

Entretanto, para muitas estruturas eletrônicas as absorções ocorrem em uma região de difícil acesso do ultravioleta, tornando muitas moléculas e grupos funcionais transparentes à radiação UV-vis. Assim, espectroscopia de absorção é muitas vezes, limitada nesta região.

As informações obtidas em espectros UV-vis podem também ser empregadas para a determinação das constantes ópticas de filmes, como o índice de refração n , os coeficientes de absorção α e de extinção k e o gap óptico E_G .

Em materiais amorfos, como polímeros a plasma, o gap óptico não possui um valor de energia bem definido, mas ao invés disto, uma faixa de energia. Neste caso, é usual definir-se o gap como o valor de energia do fóton para o qual α é igual a 10^4 cm^{-1} . Este procedimento é largamente empregado no cálculo das propriedades ópticas de filmes

de polímero [3.6] e de silício amorfo [3.7], com o auxílio de programas computacionais diversos.

A Fig.3.4 mostra um feixe de luz uv-vis cruzando um filme fino em um substrato transparente. Os índices de refração do filme e do substrato são n_2 e n_3 respectivamente. A figura ilustra o fato que reflexões ocorrem nas duas interfaces do filme, de modo que as intensidades totais de radiação refletida e transmitida devem ser a soma de todos os raios parcialmente refletidos e transmitidos. Segundo a teoria eletromagnética [3.8], estes valores são expressos por:

$$T = \frac{n_1}{n_3} \left| \frac{t_{32}t_{12}e^{(i\beta)}}{1 - r_{32}r_{12}e^{(2i\beta)}} \right|^2 \quad 3.1$$

$$R = \left| \frac{r_{12} - r_{32}e^{(2i\beta)}}{1 - r_{12}r_{32}e^{(2i\beta)}} \right|^2 \quad 3.2$$

onde os índices 1, 2 e 3 correspondem ao ar, filme e substrato respectivamente, r_{ij} e t_{ij} são os coeficientes de Fresnel [3.8], que para incidência normal são escritos como:

$$t_{ij} = \frac{2n_i}{n_i + n_j} \quad r_{ij} = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \quad 3.3$$

onde n_i e n_j são os índices de refração dos meios i e j , respectivamente. Levando-se em consideração a parte complexa do índice de refração do filme, $n_2 = n + ik$, pode-se escrever o ângulo complexo β como:

$$\beta = \frac{2\pi hn}{\lambda} + \frac{2\pi hk}{\lambda} i \quad 3.4$$

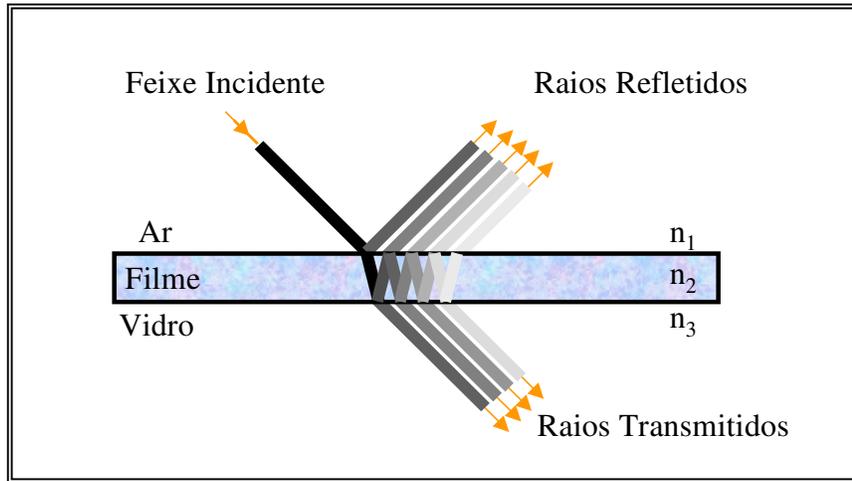


Fig.3.4 – Reflexões múltiplas de um feixe de radiação uv-vis incidindo em um filme fino sobre um substrato transparente. Raios transmitidos também são observados.

A transmitância e a refletância de um material são então funções dos índices de refração do filme (n) e do substrato (n_2), do coeficiente de extinção (k), da espessura do filme (h) e do comprimento de onda da radiação (λ), ou seja:

$$T = T(n, n_2, k, h, \lambda)$$

$$R = R(n, n_2, k, h, \lambda)$$

O índice de refração do substrato é geralmente conhecido; o índice de refração do filme é função do comprimento de onda da radiação, e pode ser escrito como $n(\lambda)$. O coeficiente

de absorção pode ser substituído por $x = \exp - (4\pi kh/\lambda)$ ou $x = \exp - (\alpha h)$, de modo que a dependência da transmitância e da refletância nos parâmetros ópticos muda para:

$$T = T [n, x]$$

$$R = R [n, x]$$

Três incógnitas foram eliminadas das equações de T e de R, e elas podem ser resolvidas.

Os valores da transmitância e da refletância, para cada λ , são conhecidos através dos espectros experimentais. Assim, pode-se encontrar o índice de refração e os coeficientes de extinção e de absorção, a partir das equações 3.1 e 3.2. O programa computacional utilizado neste trabalho é baseado neste método.

Os espectros de transmitância e refletância que serão apresentados neste trabalho foram adquiridos através de um espectrofotômetro Perkin Elmer $\lambda 9$, instalado no Laboratório de Espectrofotometria do IFGW da UNICAMP, utilizando-se filmes depositados sobre lâminas de vidro de microscópio.

3.3 – Determinação da Espessura dos Filmes por Perfilometria

A espessura dos filmes foi medida com o auxílio de degraus formados durante o processo de deposição. Para tal, parte da superfície do substrato foi coberta com uma máscara de vidro e o filme foi então depositado. Obteve-se um degrau entre a parte do substrato protegida e a revestida com o filme de polímero.

A altura dos degraus foi medida com um perfilômetro Tencor Alfa-Step 200 e com um Veeco Dektak3. As amostras preparadas para este teste foram depositadas em lâminas de vidro de microscópio.

3.4 – Método de Duas Pontas - Resistividade Elétrica

Filmes finos de polímero depositados a plasma são, de uma forma geral, excelentes isolantes [3.9]. Este caráter é atribuído ao baixo número de portadores de carga existentes e também à baixa mobilidade dos mesmos nas cadeias.

Em polímeros convencionais inicialmente isolantes, o bombardeamento iônico produz uma série de modificações estruturais que desencadeiam alterações bruscas nas propriedades elétricas. Um bom exemplo deste comportamento foi verificado por Marletta et al [3.10] para o kapton irradiado com íons de Ar^+ a 150 keV. Variando-se a fluência de bombardeamento entre 0 e 2×10^{21} íons/m², obteve-se queda de cerca de 20 ordens de grandeza na resistividade elétrica deste polímero. A exemplo do que ocorre em polímeros convencionais, em polímeros a plasma o bombardeamento iônico também induz alterações estruturais que tendem a modificar as propriedades elétricas destes materiais.

O aparato experimental ilustrado na Fig.3.5a foi utilizado para medir a resistência elétrica dos filmes pelo método de duas pontas. Os filmes submetidos a este teste foram depositados sobre placas de 1” quadrada de alumina. Para garantir um bom contato elétrico entre as pontas de prova e o filme, dois pequenos eletrodos de alumínio em forma de meia lua (Fig.3.5b), foram evaporados termicamente na superfície dos filmes, com o

auxílio de máscaras. Uma fonte de tensão contínua variável (0-50 V) foi utilizada neste experimento. Com a aplicação de tensão entre os contatos de alumínio gerou-se uma corrente no circuito, medida por um eletrômetro Keithley 610CR. A resistividade elétrica dos filmes foi então calculada, usando-se a seguinte expressão:

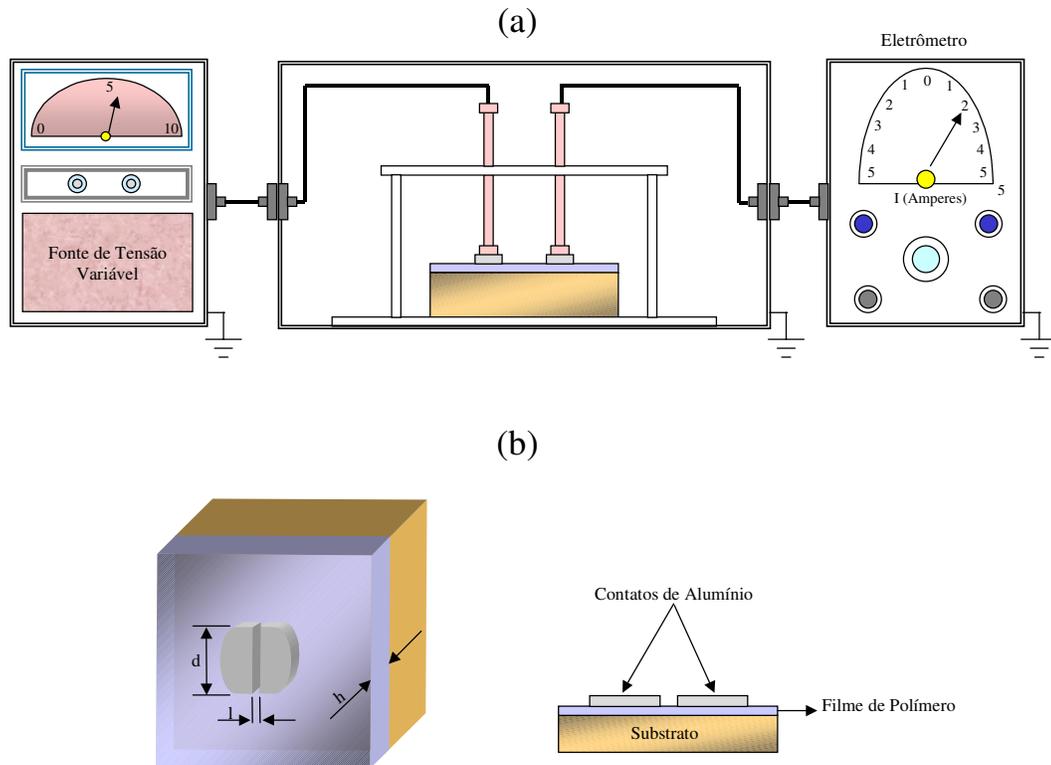


Fig.3.5 – Aparato experimental utilizado para medir a resistência elétrica dos filmes pelo método de duas pontas (a). Contatos de alumínio em forma de meia lua evaporados sobre o filme para melhorar o contato na medida (b). Os filmes submetidos a este teste foram depositados sobre lâminas de alumina.

$$\rho = \frac{hdV}{Il} \quad 3.5$$

onde h é a espessura do filme, d e l são o comprimento e a largura do canal entre os contatos respectivamente, V é a tensão aplicada entre os eletrodos e I é a corrente elétrica medida no circuito.

3.5 – Taxa de Corrosão - Resistência à Oxidação

Materiais resistentes à oxidação são de grande interesse para aplicações tecnológicas aeroespaciais como painéis solares de naves espaciais, componentes de satélites, etc., onde o bombardeamento com oxigênio é intenso. Para simular estes ambientes, plasmas e feixe de íons de oxigênio são frequentemente empregados. O estudo da resistência de materiais à oxidação é realizado através de sua taxa de corrosão R .

É bem estabelecido que plasmas de O_2 são ricos em oxigênio atômico [3.11] que é uma espécie muito reativa. A exposição de sólidos orgânicos a estes plasmas produz gradativa remoção de material da superfície pela reação entre oxigênio atômico do plasma e espécies do filme. Tais reações formam espécies voláteis como CO , CO_2 , H_2O , etc. que representam perda de material do sólido [3.11].

Neste trabalho, a taxa de corrosão dos filmes foi investigada empregando-se plasmas de oxigênio de rf (40 MHz, 80 W). Este procedimento foi realizado no mesmo sistema utilizado para a deposição dos filmes. Uma máscara de vidro foi utilizada para proteger parte da superfície do filme da corrosão. A espessura do degrau formado entre a parte protegida pela máscara e a parte exposta ao plasma foi medida por perfilometria. A taxa de corrosão, R , foi então calculada como $R = h/t$, onde h é a espessura da camada removida pelo ataque químico e t é o tempo de exposição ao plasma.

3.6 – Nanoindentação - Medidas de Dureza

Como mencionado anteriormente, filmes finos depositados a plasma possuem espessuras que variam de décimos de μm até vários μm . Esta característica torna o estudo da dureza destes materiais um pouco complexo, visto que as propriedades mecânicas do substrato podem interferir na medida. Deve ser levado em consideração ainda que a implantação iônica, utilizada neste trabalho para modificar as propriedades dos filmes, altera as camadas superficiais (algumas dezenas de nm) do sólido. Assim, para se estudar o real efeito da implantação nas propriedades mecânicas dos filmes, indentações com profundidades entre 0,05 a 1,00 μm são exigidas.

Estas condições são satisfeitas quando nanoindentadores, equipamentos sofisticados direcionados ao estudo das propriedades mecânicas de revestimentos finos, são empregados. Neste trabalho, um Nano Indenter II, da NanoInstruments, instalado no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas da Universidade Federal do Paraná, foi utilizado para realizar os testes de dureza. Este medidor é equipado com uma ponta de diamante piramidal de três faces opostas (tipo Berkovich) com capacidade de realizar indentações com cargas de 1 mg até 40 g. O teste consiste em fazer a ponta de diamante com uma carga P penetrar a superfície do material ou corpo de prova. Quando a ponta é removida uma impressão de área A é deixada na superfície e a dureza é calculada através da relação [3.12]:

$$H = \frac{P}{A} = \frac{P}{k(h_c)^2} \quad 3.6$$

onde k é uma constante de calibração da ponta de diamante e h_c é a profundidade de contato, determinada pelas curvas de carga e descarga do indentador [3.13].

Os filmes utilizados para testes de dureza foram depositados sobre lâminas de vidro Corning 7059.

3.7 - Espectroscopia de Retro-espalhamento Rutherford

Espectroscopia de Retro-Espalhamento Rutherford, RBS, [3.14] é uma técnica de análise não destrutiva que fornece informações quantitativas sobre a concentração das espécies químicas presentes na amostra analisada. Com RBS, impurezas presentes no sólido podem ser detectadas mesmo a baixas proporções (10^{15} cm⁻²), assim como seus perfis de distribuição ao longo da espessura da amostra. Estas características tornam RBS uma técnica muito atrativa para o estudo de filmes finos, especialmente aqueles bombardeados com feixe de íons, nos quais a irradiação produz gradientes de composição.

Em um experimento de RBS, como o ilustrado nas Figs.3.6 e 3.7, um feixe de íons He⁺ de alta energia, incide perpendicularmente em uma fina camada de um determinado material. Como a energia dos íons projéteis é muito alta (1-3 MeV), grande parte do feixe é transmitido. As poucas colisões elásticas nucleares entre os íons de He e os átomos do alvo produzem grandes modificações na direção e na energia do projétil. Partículas espalhadas detectadas em ângulos maiores que 90° da direção de incidência (Fig.3.7) são ditas retro-espalhadas e daí a origem do nome espectroscopia de retro-espalhamento Rutherford.

A partícula retro-espalhada possui informações quanto a massa do átomo com o qual colidiu e também a localização deste átomo ao longo da espessura da camada analisada. O processo de transferência de energia entre um projétil veloz e um núcleo atômico em uma colisão elástica, é um processo que pode ser tratado pela mecânica clássica e ao qual está associado o fator cinemático K , definido como a razão entre as

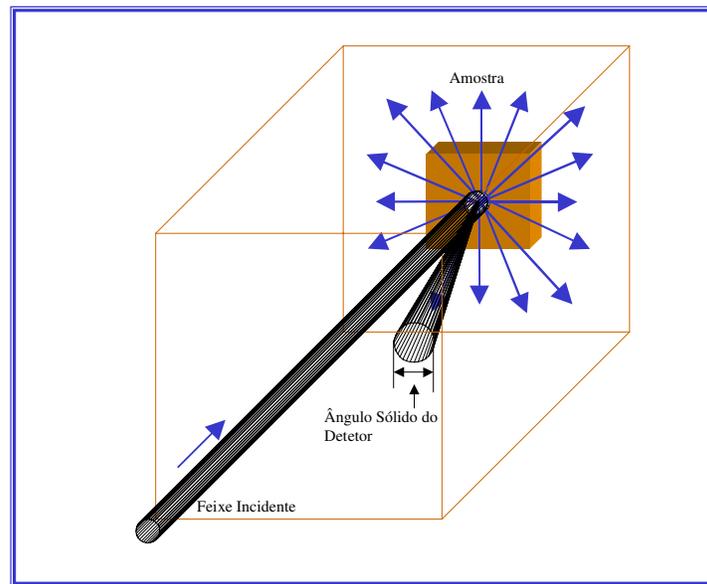


Fig.3.6 – Arranjo experimental da câmara de espalhamento utilizada para análises RBS.

energias após (E_1) e antes (E_0) da colisão:

$$K = \frac{E_1}{E_0} \quad 3.7$$

Pelas leis de conservação de energia e momento K pode ser escrita como:

$$K = \left\{ \frac{\left[1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \Theta \right]^{1/2} + (M_1/M_2) \cos \Theta}{1 + (M_1/M_2)} \right\} \quad 3.8$$

onde M_1 é a massa do íon incidente, M_2 é a massa do átomo alvo e Θ é o ângulo de espalhamento do projétil. Ou seja, K é função das massas do projétil e do alvo e do ângulo de espalhamento das partículas α . Como a massa do projétil e Θ são conhecidos, a massa M_2 com a qual houve a colisão é facilmente determinada pela eq.3.8.

Considerando-se que a camada espalhadora possui uma espessura t , um evento de espalhamento na superfície frontal do filme é detectado com uma energia KE_0 , enquanto o mesmo evento de espalhamento ocorrido na interface final do filme é detectado com uma energia menor (Fig.3.7). Eventos que ocorrem em uma região intermediária entre a superfície frontal e final são registrados com energias intermediárias. É com base neste comportamento que o perfil de distribuição das espécies químicas presentes no alvo são determinadas por RBS.

Outro conceito muito importante em RBS é a seção de choque de espalhamento, que torna possível a obtenção de valores quantitativos da composição atômica do alvo. A probabilidade de um projétil sofrer uma colisão nuclear elástica com um átomo x do alvo, ser retroespalhado e detectado em um ângulo sólido diferencial $d\Omega$ é definida como a seção de choque de espalhamento diferencial e pode ser escrita como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{1}{Nt} \right) \left[\left(\frac{dQ}{d\Omega} \right) / Q \right] \quad 3.9$$

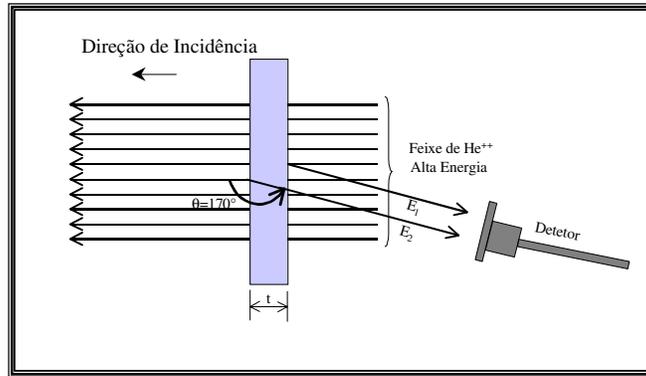


Fig.3.7 – Exemplo de uma camada espalhadora de partículas α , com espessura t . A partícula perde energia ao atravessar a camada. Assim quando o evento de espalhamento ocorre na interface final do filme, a partícula retro-espalhada chega ao detetor com energia menor que uma partícula retro-espalhada na interface frontal.

onde N e t são a densidade volumétrica e a espessura do alvo, respectivamente, Q é o número total de partículas que chegam no sólido e dQ é o número de partículas retroespalhadas dentre o ângulo sólido $d\Omega$.

Detetores utilizados em RBS possuem ângulo sólido de detecção finitos e, desta forma é desejável um valor médio da seção de choque sob o campo de visão do detetor, que é descrita pela seção de choque de espalhamento integral Σ :

$$\Sigma = \int_{\Omega} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega \quad 3.10$$

A seção de choque de espalhamento diferencial média é definida como:

$$\sigma \equiv \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega \quad 3.11$$

Pode-se então, escrever o número de partículas detectadas A como:

$$A = \sigma \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot t \quad 3.12$$

Ou seja, quando um feixe de partículas carregadas incide em um alvo uniforme de área maior que a do feixe, obtém-se um número A de partículas retro-espalhadas registradas no detector. Este número é proporcional à seção de choque de espalhamento média σ para uma determinada espécie x da amostra, ao ângulo sólido de detecção Ω , ao número total de partículas incidentes Q e ao número de átomos x presentes no alvo por unidade de área, Nt . Como o número de partículas que incidem no alvo e que chegam no detector, a seção de choque de espalhamento da espécie x e o ângulo sólido de detecção são parâmetros conhecidos, pode-se calcular Nt .

A capacidade de RBS fornecer valores quantitativos do número de átomos presentes na amostra é baseado no fato que σ é um valor conhecido e bastante preciso para os elementos químicos.

Os espectros RBS empregados neste trabalho foram adquiridos em um espectrômetro instalado on LAMFI, Laboratório de Análise de Materiais por Feixe de Íons, do IFUSP, utilizando-se filmes depositados sobre lâminas de carbono vítreo e de grafite polida. Com o auxílio do programa computacional RUMP [3.15], as simulações dos espectros experimentais foram realizadas, fornecendo as composições das espécies presentes na amostra e a espessura das camadas.

Muito embora hidrogênio não seja detectado por RBS, as simulações computacionais realizadas com o RUMP são sensíveis a este elemento. Assim,

utilizando-se H nos ajustes dos espectros experimentais, as concentrações atômicas destas espécies puderam ser determinadas.

3.8 – Ressonância Paramagnética de Elétrons

Ressonância Paramagnética de Elétrons, EPR, [3.16, 3.17], é uma técnica de análise empregada no estudo de materiais paramagnéticos, ou seja, materiais que possuem elétrons desemparelhados em suas estruturas. Este estudo é efetuado em espectrômetros EPR, como o esquematicamente mostrado na Fig.3.8.

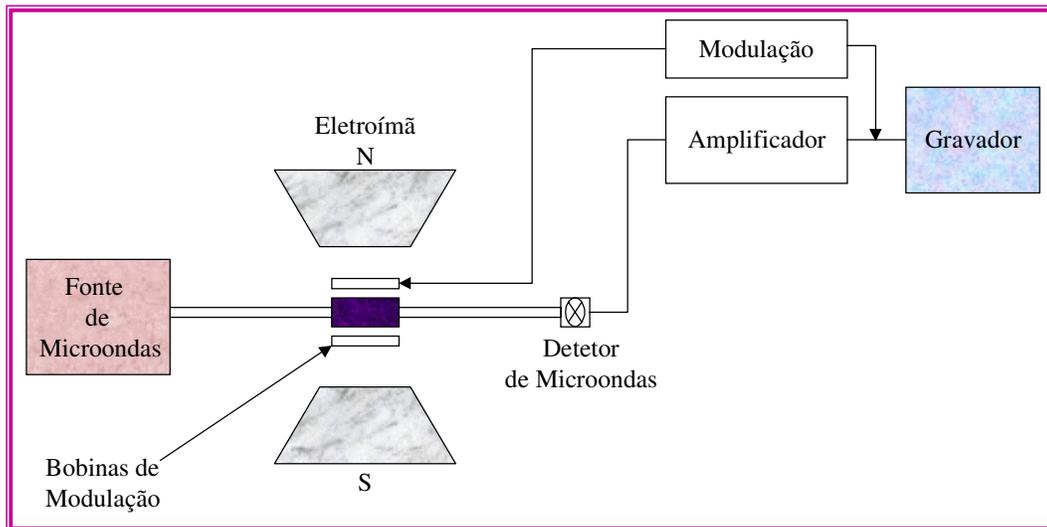


Fig.3.8 – Diagrama em blocos de um espectrômetro EPR.

A amostra é colocada em uma célula que é chamada de cavidade e imersa em um campo magnético homogêneo. Através de guias de ondas, radiação na faixa de

microondas, proveniente de um gerador é direcionada para a cavidade. Como em muitas outras espectroscopias, parte da radiação incidente é absorvida pela amostra e parte é transmitida. A radiação transmitida é captada por um detetor, modulada, amplificada e gravada na forma de um espectro. A energia absorvida pela amostra é devida a transições entre níveis de energia magnéticos dos elétrons.

Um elétron é caracterizado por sua massa m , carga e , momento de dipolo magnético μ , e momento angular de spin S . O momento angular de spin e o momento de dipolo magnético se relacionam pela seguinte equação [3.18]:

$$\vec{\mu} = -\frac{ge\mu_0}{\hbar} \vec{S} \quad 3.13$$

onde μ é o vetor momento de dipolo magnético do elétron, g é o fator de Lande que para elétrons livres tem o valor 2,0023, μ_0 é o magneto de Bohr, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π e S é o vetor momento angular de spin do elétron.

Elétrons com momentos magnéticos μ expostos a um campo magnético tendem a ser alinhados de modo que eles apontem no mesmo sentido do campo. Este sentido corresponde à orientação de mínima energia de μ . A energia magnética [3.19] do sistema é escrita como:

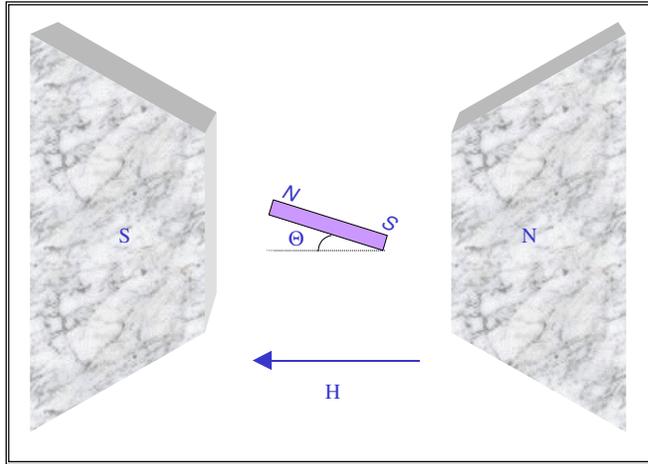


Fig.3.9 – Possível orientação de um momento de dipolo magnético μ , formando um ângulo Θ com o campo magnético externo \mathbf{H} .

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad \text{ou} \quad E = -\mu H \cos\Theta \quad 3.14$$

onde H é o campo magnético e Θ é o ângulo formado entre μ e \mathbf{H} (Fig.3.9). Para sistemas macroscópicos μ pode assumir qualquer direção, com Θ variando entre 0 e 2π . Entretanto, para sistemas atômicos e moleculares, Θ tem dois valores bem definidos pela mecânica quântica. Supondo que o campo magnético externo aponte na direção z , $\mathbf{H} = H_z \mathbf{k}$, $H_x = H_y = 0$, e substituindo-se a eq.3.13 em 3.14, obtém-se:

$$E = \frac{g\mu_0}{\eta} S_z H_z \quad 3.15$$

Como o número quântico de spin de um elétron é $\pm 1/2$, S_z tem dois possíveis valores $\pm 1/2 \hbar$. Isto representa dois níveis de energia distintos:

$$E = \pm \frac{g\mu_0}{2} H_z \quad 3.16$$

A diferença de energia ΔE [3.20] entre os dois possíveis estados magnéticos eletrônicos é:

$$\Delta E = g\mu_0 H_z \quad \text{ou} \quad h\nu = g\mu_0 H_z \quad 3.17$$

Assim, para que haja transição do estado de menor energia ($E = -g\mu_0 H/2$) para o de maior energia ($E = g\mu_0 H/2$), a frequência da radiação incidente deve satisfazer a relação:

$$\nu = \frac{g\mu_0 H}{h} \quad 3.18$$

Esta equação é chamada de condição de ressonância e é a essência da espectroscopia paramagnética de elétrons. Em experimentos de EPR o campo magnético utilizado varia entre alguns kGauss a dezenas de kGauss. Estes valores de campo colocam ν na faixa de microondas (GHz).

A frequência que deve ser aplicada na amostra para satisfazer a eq.3.18 depende do campo magnético utilizado. Como espectrômetros EPR podem operar com faixas de frequências e de campos magnéticos diferentes, a identificação da linha de absorção é feita através do fator g da eq.3.18:

$$g = \frac{h\nu}{\mu_0 H} \quad 3.19$$

Para elétrons livres, g é igual a 2,0023 enquanto para radicais em átomos e moléculas g tem valores diferentes que dependem do estado eletrônico onde ele se encontra.

Por razões experimentais, o espectro resultante de uma varredura EPR tem a forma da derivada da curva de absorção, como o mostrado na Fig.3.10b. A intensidade total de uma absorção ou a área sob a curva (a), é proporcional à temperatura da amostra, ao número de centros paramagnéticos existentes, à frequência e potência da radiação incidente e ao campo magnético empregado. Quando todos estes fatores são levados em consideração, pode-se encontrar a concentração de spins existentes na amostra analisada.

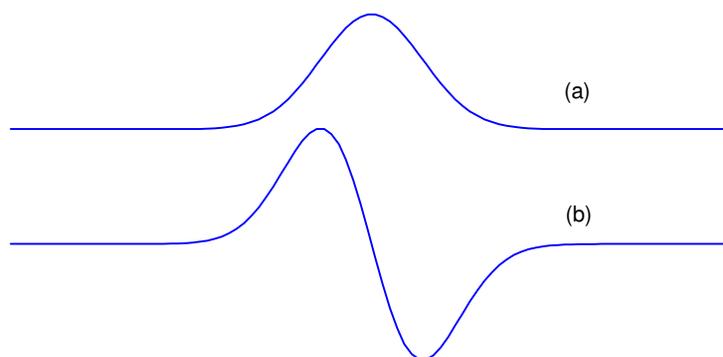


Fig.3.10 – (a) Banda de absorção como as apresentadas em outras formas de espectroscopias, (b) típico espectro EPR, resultado da derivação da banda de absorção.

Neste trabalho, espectroscopia EPR foi utilizada para a determinação da concentração de radicais livres formados no filme de polímero antes e após o processo de bombardeamento iônico. Para tal, espectros foram adquiridos em um espectrômetro EPR

da Varian (modelo E-12), instalado no Laboratório de Fototérmica e Ressonância Magnética do Instituto de Física Gleb Wataghin, utilizando-se amostras depositadas sobre vidro Corning 7059.

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

4.1 – Influência da Energia dos Íons nas Propriedades dos Filmes

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos de filmes irradiados com íons de diferentes energias. Os filmes empregados neste estudo foram depositados em plasmas de benzeno (C_6H_6), com 70 W de potência. A pressão total de benzeno foi de 8 Pa e o tempo de deposição foi de 20 minutos.

O bombardeamento iônico foi efetuado utilizando-se íons N^+ com energias E_0 de 50 a 150 keV, mantendo-se a fluência em 5×10^{19} íons/m². A densidade de corrente do feixe foi mantida em torno de 2,0 $\mu A/cm^2$. Este procedimento evita aquecimento excessivo das amostras, que poderia induzir alterações nas propriedades dos filmes, mascarando o real efeito do parâmetro investigado. Os resultados são apresentados a seguir.

4.1.1 – Simulação dos Mecanismos de Perda de Energia do Íons

Para entender mais claramente as modificações induzidas nos filmes pelo bombardeamento iônico, os mecanismos segundo os quais os íons dissipam sua energia no sólido foram analisados. Empregou-se para isso o programa computacional TRIM (TRansport of Ions in Matter) [4.1].

Os resultados das simulações estão representados na Fig. 4.1 e foram realizadas em função da energia de íons N^+ , utilizando-se como alvo um polímero com a mesma composição elemental dos filmes depositados no plasma de benzeno.

Nesta figura são comparadas a perda de energia dos íons por processos eletrônicos e nucleares. Para qualquer valor de E_0 utilizado, nota-se que a magnitude da perda total de energia por eventos eletrônicos é maior que a nuclear, indicando que os íons dissipam maior parte de suas energias no sólido por colisões eletrônicas.

Comparando-se as áreas sob as curvas representadas na figura, nota-se que tanto as contribuições dos processos eletrônicos quanto as dos nucleares aumentam com E_0 . O pico de perda de energia por eventos eletrônicos ocorre sempre na superfície, independentemente da energia de aceleração dos íons, e cai gradativamente com o aumento da profundidade de penetração. Já o pico de perda de energia por eventos nucleares desloca-se para regiões cada vez mais profundas do filme a medida que E_0 é aumentada.

O aumento no número de eventos eletrônicos representa maior número de excitações, ionizações e de fragmentação de ligações químicas. Por outro lado, o aumento progressivo na deposição de energia no filme por colisões nucleares indica que quantidades cada vez maiores de núcleos atômicos são deslocados de suas posições, gerando fragmentação da cadeia polimérica e conseqüentemente degradação do material. Entretanto, quando as razões entre a perda de energia por processos eletrônicos e nucleares são consideradas, nota-se que a taxa de aumento de eventos eletrônicos torna-se progressivamente maior que a nuclear com o aumento de E_0 . Em outras palavras, o

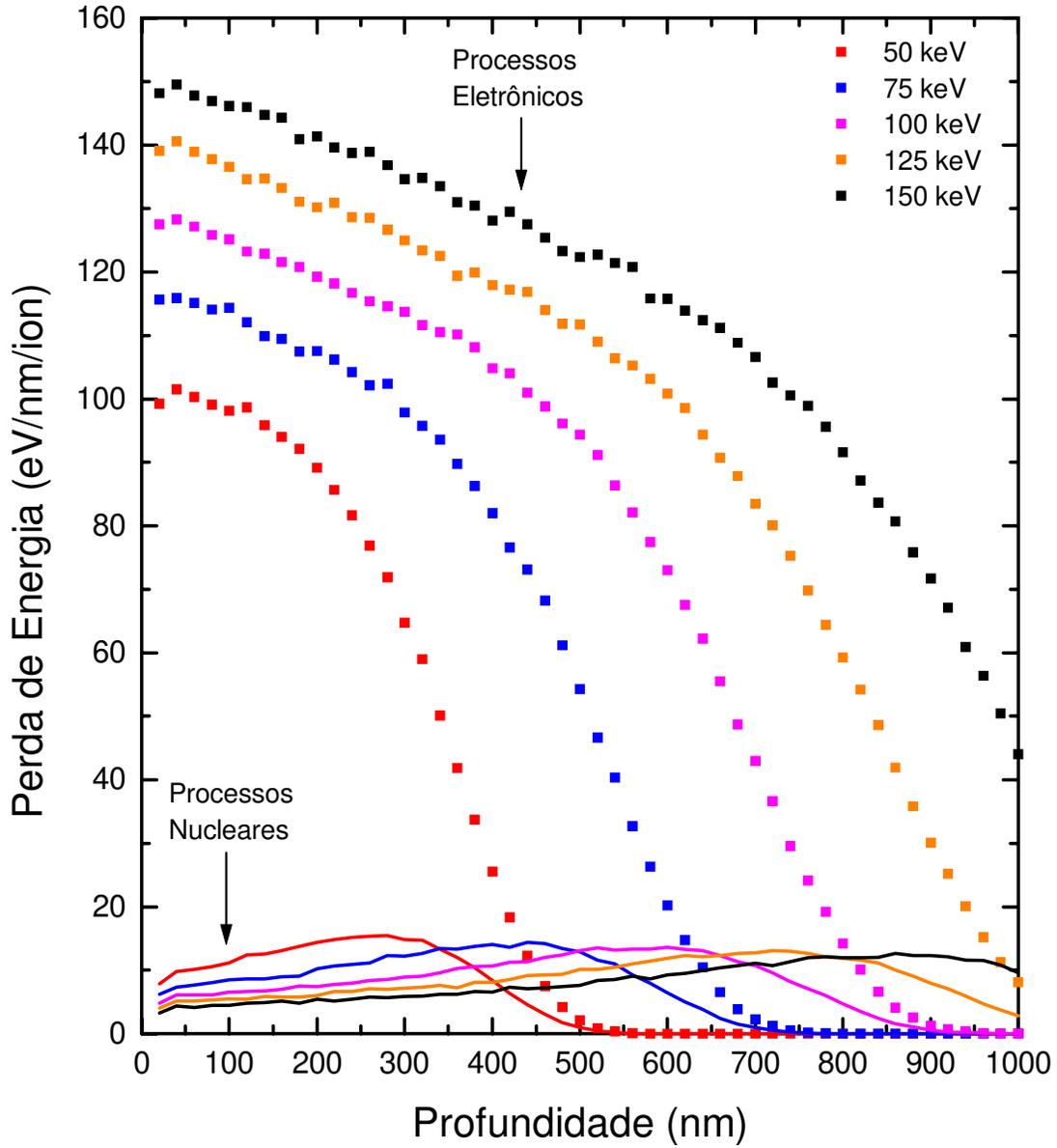


Fig.4.1 – Perda de energia dos íons no filme por eventos eletrônicos (pontos) e nucleares (linhas). As simulações foram realizadas com o programa computacional TRIM, empregando-se íons N^+ com diversas energias (50-150 keV).

aumento no número de eventos eletrônicos com E_0 é maior que aquele para os eventos nucleares.

O perfil de distribuição dos íons N^+ no sólido é mostrado na Fig.4.2 para diferentes energias de irradiação. Aumentando-se E_0 , os íons penetram mais fundo, resultando em um volume maior de material modificado.

Para baixos valores de energia, os íons penetram pouco, deixando camadas mais profundas de material inalterado. Com o aumento de E_0 há aumento no volume total de material modificado. Esses dados serão de grande utilidade na interpretação dos resultados desta seção.

4.1.2.- Análise da Estrutura Molecular dos Filmes por Espectroscopia no Infravermelho

A Fig.4.3 mostra espectros infravermelhos (IV) de filmes irradiados com diversas energias a uma fluência constante de $5 \times 10^{19} N^+/m^2$. O espectro A corresponde ao filme como-depositado enquanto os espectros B a F foram tomados de amostras irradiadas a 50, 75, 100, 125 e 150 keV, respectivamente.

O espectro do filme não bombardeado, apresenta bandas de absorção que indicam a presença de anéis benzênicos na estrutura do polímero. Estas absorções encontram-se em 3056, 3024, 1500, 1450, 750 e 700 cm^{-1} . As duas primeiras são atribuídas a vibrações de estiramento e as duas últimas a vibrações de deformação de ligações C-H no anel aromático. As absorções em 1500 e 1450 cm^{-1} são relacionadas ao estiramento de ligações C=C no anel.

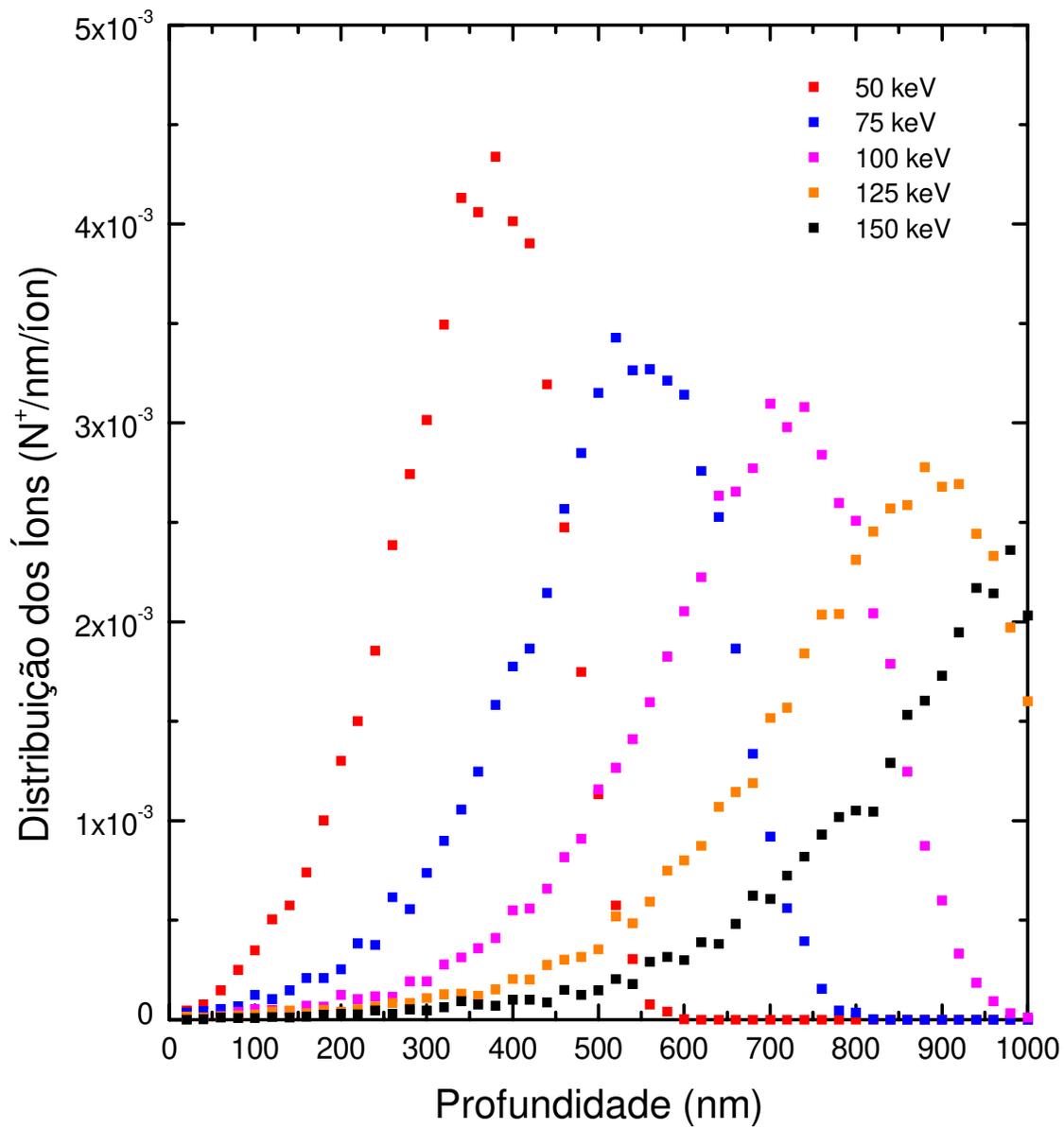


Fig.4.2 – Distribuição dos íons implantados no filme em função da profundidade de penetração. As simulações foram realizadas variando-se E_0 entre 50 e 150 keV.

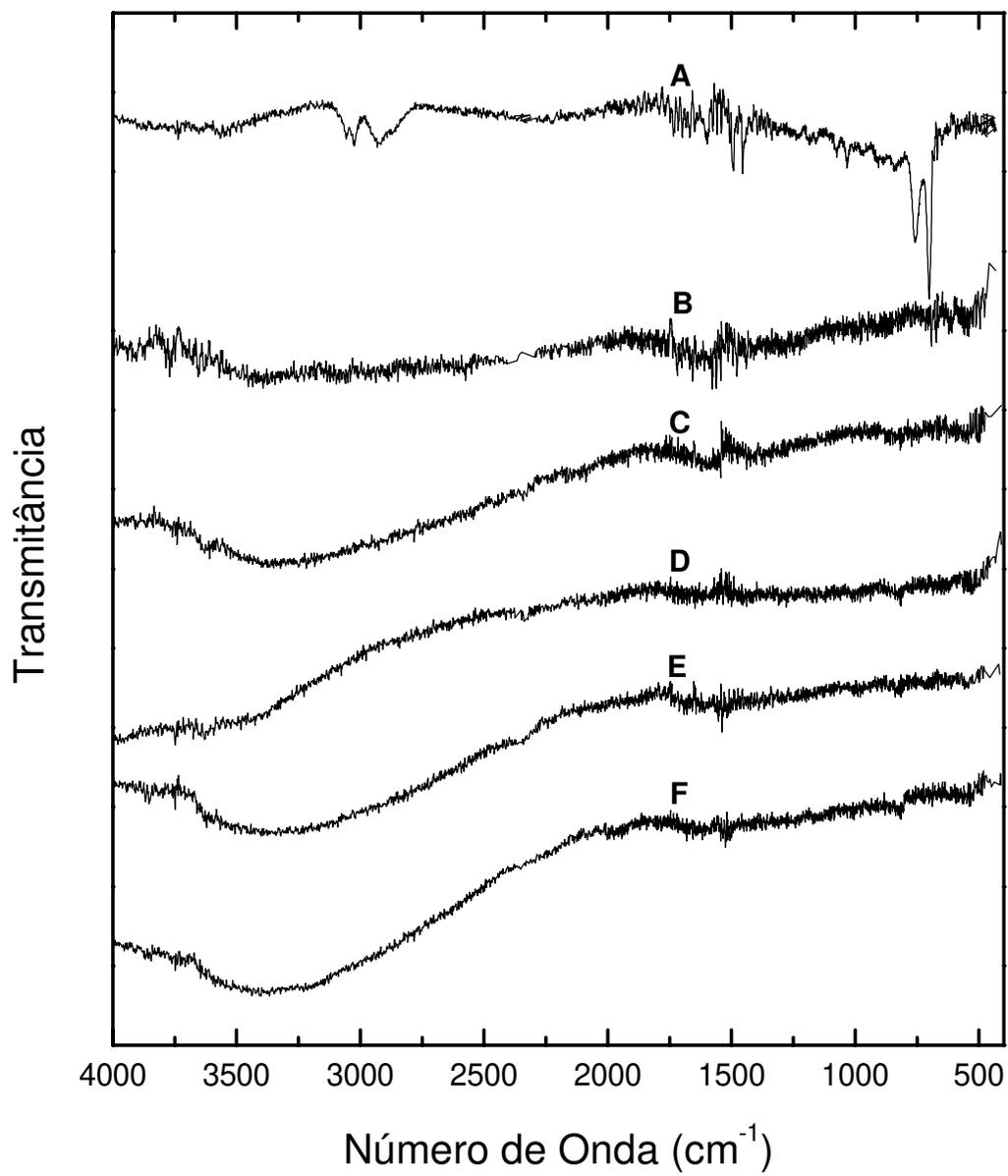


Fig.4.3 – Espectros IV de filmes como-depositado (A) e irradiados a $5 \times 10^{19} \text{ N}^+/\text{m}^2$ com as seguintes energias: 50 keV (B), 75 keV (C), 100 keV (D), 125 keV (E) e 150 keV (F).

Absorções devidas a vibrações de ligações em grupos alifáticos, também são detectadas no espectro do filme como-depositado em 3480 (O-H), 2920 e 2870 (C-H), 1720 (C=O) e 1600 cm^{-1} (C=C).

As bandas em 3480 (O-H) e 1720 cm^{-1} (C=O) demonstram a presença de oxigênio na estrutura polimérica, muito embora O_2 ou gases contendo oxigênio não tenham sido admitidos no reator durante a deposição dos filmes. O surgimento destes grupos em polímeros a plasma é bastante comum e muitas vezes inevitável, como discutiremos a seguir.

É uma característica do processo de polimerização a plasma a incorporação de radicais livres na estrutura polimérica. Estas espécies possuem tempos de vida que variam de alguns minutos até vários meses [4.2]. Quando os filmes recém-depositados são retirados da câmara de vácuo, os radicais tendem a reagir com oxigênio e vapor d'água atmosféricos, incorporando grupos contendo oxigênio no polímero. De fato, por análises de ressonância paramagnética de elétrons, observa-se que a concentração de radicais livres no filme decai com o tempo em consequência dessas reações [4.3].

Os espectros B a F dos filmes irradiados indicam que a estrutura polimérica é fortemente afetada pelo bombardeamento iônico. Como uma tendência geral, nota-se desaparecimento das bandas devidas a vibrações de ligações C-H em grupos alifáticos (2920 e 2870 cm^{-1}) e em grupos aromáticos (3056, 3024, 750 e 700 cm^{-1}).

Provavelmente, umas das causas do desaparecimento das ligações C-H é a de-hidrogenação do material pela quebra das ligações C-H inicialmente abundantes, devido à interações eletrônicas e nucleares. Em polímeros convencionais, foi de fato demonstrado [4.4] que o bombardeamento iônico produz emissão de espécies químicas leves (CH, H,

H₂, CF, CO, etc), sendo que o processo que contribui mais efetivamente para este efeito é o desprendimento de grupos laterais e terminações de cadeias através de processos eletrônicos induzidos pelo feixe de íons. Isso implica que a ejeção de espécies contendo ligações C-H possa também contribuir para o decaimento da intensidade das bandas C-H quando a energia é aumentada.

A diminuição na banda de absorção devida a vibrações esqueléticas de ligações C=C no anel aromático (1500 e 1450 cm⁻¹) com E₀ sugere que os anéis benzênicos presentes na estrutura do filme como-depositado são dissociados pelo bombardeamento iônico.

Outro efeito observado nos espectros IV dos filmes irradiados é o surgimento de uma banda larga na região de mais alta frequência, que se sobrepõe à absorção O-H (3480 cm⁻¹). A medida que a energia de bombardeamento é aumentada, esta banda torna-se mais intensa e desloca-se em frequência entre um espectro e outro. Como será discutido na seção 4.2.5, estas bandas não são devidas à absorção de energia do feixe IV pela vibração de ligações químicas, mas à interferência óptica do feixe com o filme.

As bandas em 3480, 1720 e 1600 cm⁻¹, atribuídas respectivamente a vibrações de ligações O-H, C=O e C=C em grupos alifáticos são ligeiramente aumentadas quando a irradiação é feita com baixas energias (50 keV). Para maiores valores de E₀ (75-150 keV) os espectros tornam-se cada vez mais sem destaques, em parte devido ao mascaramento das bandas de absorção pelas bandas de interferência óptica.

4.1.3 – Influência da Irradiação na Composição Elemental, na Espessura e na Densidade dos Filmes

O efeito do bombardeamento iônico na composição elemental dos filmes foi investigado por espectroscopia de retro-espalhamento Rutherford (RBS). Os espectros foram adquiridos de filmes depositados sobre substratos de grafite polido de alta pureza, empregando-se um feixe de íons He^+ à 3,55 MeV.

A Fig.4.4 mostra a concentração volumétrica de átomos de carbono, [C], e oxigênio, [O], nos filmes em função da energia do feixe de íons. Nota-se o aumento de cerca de 6 vezes na concentração de oxigênio nos filmes irradiados quando E_0 aumenta de 50 para 125 keV. A partir deste valor, parece haver tendência de queda em [O].

A concentração de carbono no filme é também gradativamente aumentada com E_0 . Em contraste, a concentração de hidrogênio, [H], mostrada na Fig.4.5 sofre queda com o aumento da energia. A concentração de H no filme como-depositado ($3,2 \times 10^{22}$ átomos/cm³) é diminuída para $2,1 \times 10^{22}$ átomos/cm³, pelo efeito da irradiação à 150 keV.

A ejeção de espécies químicas do filme irradiado, discutida na seção anterior, produz a diminuição da espessura h dos filmes e também a sua densificação. Como mostra a Fig, 4.5, h diminui monotonicamente com E_0 , caindo para 70% de seu valor inicial para a irradiação à 150 keV.

A partir da concentração das espécies químicas presentes nas amostras fornecidas por RBS e as espessuras dos filmes, as suas densidades foram calculadas e estão mostradas na Fig.4.6 em função da energia dos íons. De fato nota-se um aumento contínuo na densidade dos filmes com aumento de E_0 .

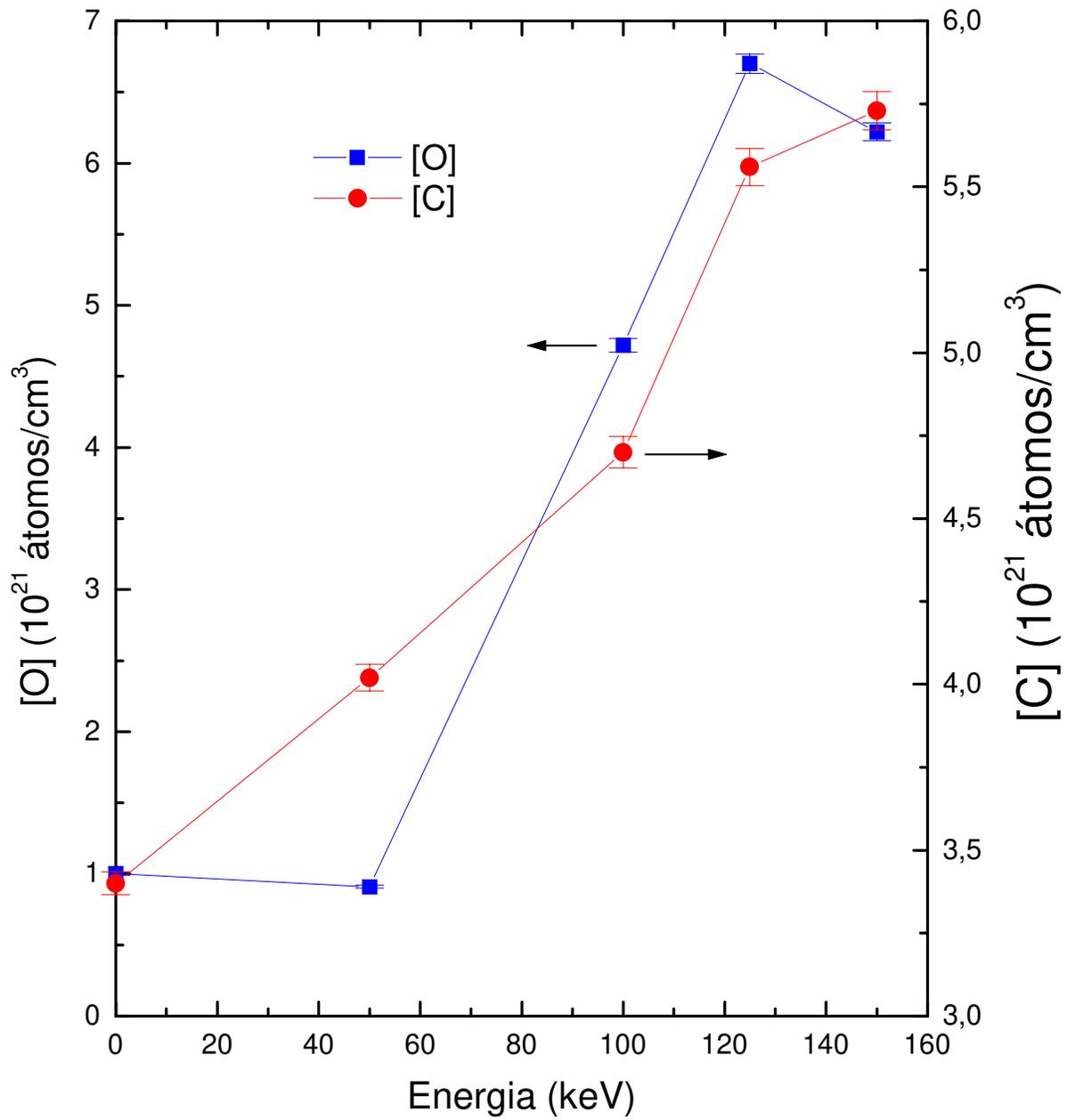


Fig.4.4- Concentração volumétrica de átomos de C e O no filme em função da energia de bombardeamento. Os valores apresentados neste gráfico foram calculados a partir de ajustes dos espectros RBS com o programa computacional RUMP.

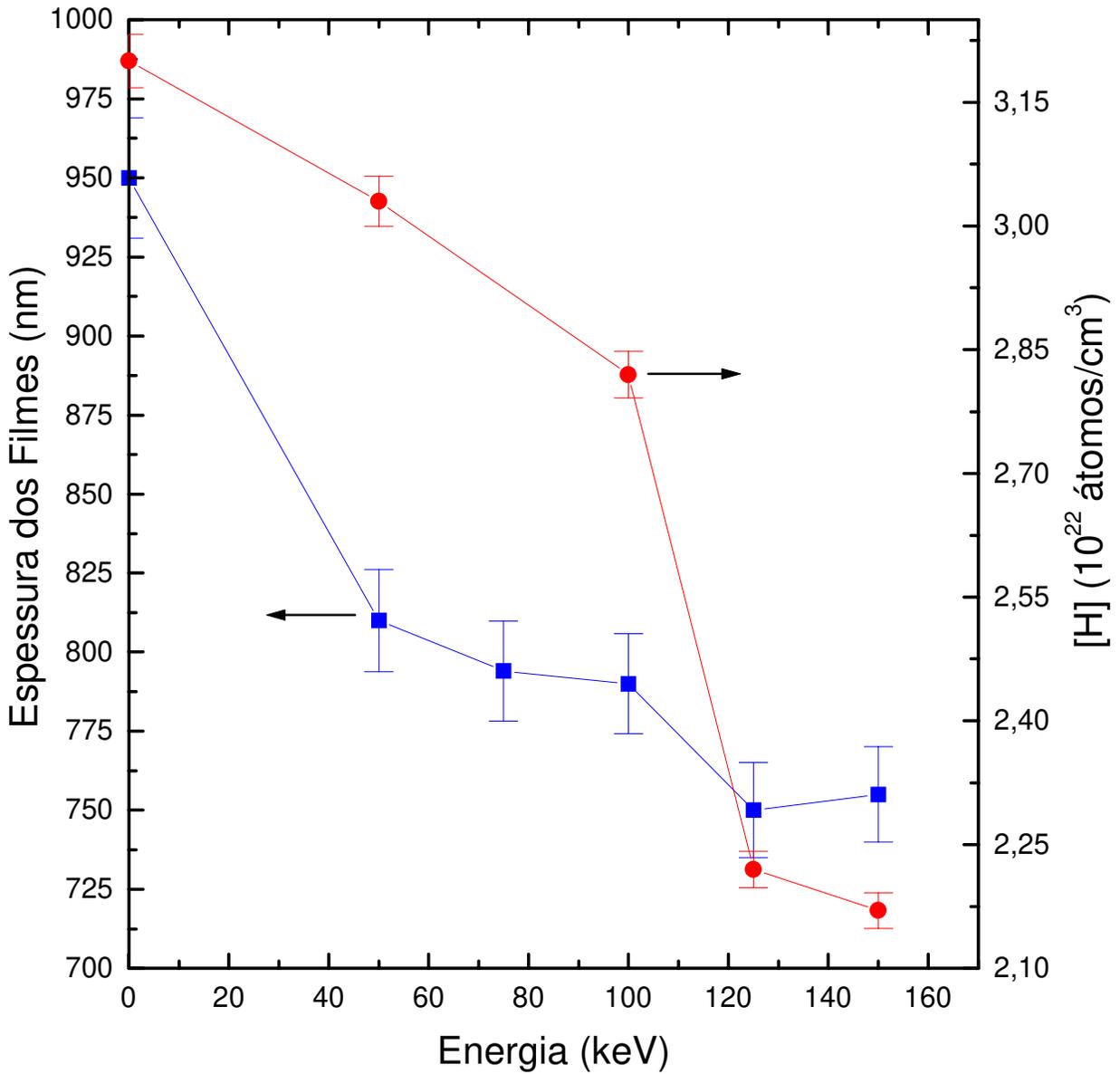


Fig.4.5 – Espessura dos filmes e concentração volumétrica de átomos de H na amostra em função da energia de aceleração dos íons E_0 . Estas informações foram obtidas a partir de simulações computacionais dos espectros RBS com o programa RUMP.

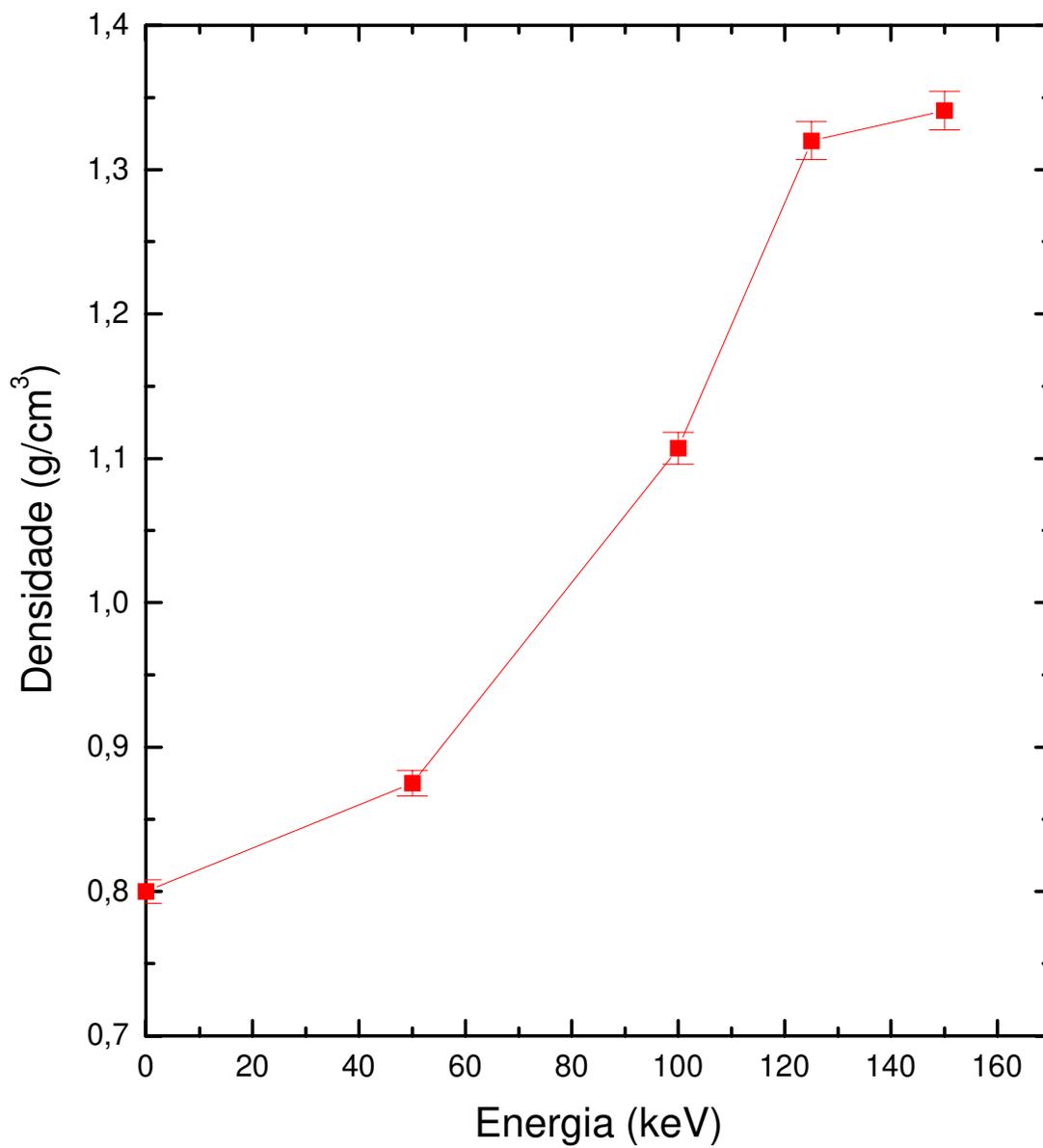


Fig.4.6 – Densidade volumétrica dos filmes em função da energia do feixe de íons.

A quebra de ligações químicas e a ejeção de átomos e moléculas do sólido gera ligações pendentes, ou radicais livres, que podem se recombinar na própria estrutura através da formação de ligações de carbono insaturadas ($C=C$ e $C\equiv C$) ou pela recombinação entre dois radicais livres em cadeias vizinhas. Este último processo dá origem à reticulação, ou entrelaçamento, das cadeias que se unem por ligações geralmente covalentes (Fig. 1.5).

Tanto a formação de ligações insaturadas quanto o entrelaçamento tendem a formar uma estrutura polimérica mais coesa. A reticulação aumenta os pontos de conexão entre as cadeias aumentando a proximidade entre átomos e moléculas do sólido, resultando em compactação da estrutura carbônica. Este efeito, aliado a perda de espécies químicas, também contribui para a diminuição da espessura do filme com o bombardeamento iônico (Fig.4.5).

Desta forma, pode-se interpretar o aumento na concentração de átomos de C na Fig.4.4 como uma consequência do aumento no grau de compactação e de densificação da estrutura polimérica com o aumento da energia de irradiação. Ambos os processos tendem a aumentar o número de átomos de C por unidade de volume do material.

Existe, entretanto, um estágio a partir do qual os radicais livres não mais se recombinam na estrutura polimérica, resultando em filmes com ligações pendentes. Quando eles são expostos ao ar, as ligações pendentes tendem a capturar oxigênio e vapor d'água, dando origem a novos grupos carbonila e hidroxila na estrutura do sólido.

Assim, o aumento na concentração de oxigênio com o aumento da energia de bombardeamento (Fig.4.4) é explicado pela existência de radicais livres deixados no filme após o bombardeamento iônico.

4.1.4 – Análise da Concentração de Radicais Livres por Ressonância Paramagnética de Spins

De modo a investigar mais detalhadamente os radicais livres presentes nos filmes, análises de ressonância paramagnética de spins (EPR) foram realizadas. A concentração de spins foi diretamente calculada a partir da intensidade dos espectros. Os resultados são mostrados na Fig.4.7 em função da energia de implantação.

O filme como-depositado não apresentou sinal EPR, muito provavelmente devido a análise ter sido realizada muito tempo após o processo de deposição. Assim, o longo tempo de exposição ao ar pode ter levado à aniquilação dos spins, por reações com o ar ambiente.

Como pode ser verificado nesta figura, há aumento na concentração de spins no filme com o aumento da energia de bombardeamento. Existe, entretanto, uma saturação a partir da qual o aumento da energia de bombardeamento não representa mais aumento no número de spins. Esta estabilização é iniciada para irradiações a 125 keV e também é refletida na concentração de átomos de O presentes no filme, mostrada na Fig.4.4.

Dois processos podem ser apontados como os responsáveis pelo aumento na concentração de spins no filme quando E_0 é aumentada: i) o aumento no número de eventos eletrônicos e ii) o aumento no número de eventos nucleares.

Como foi constatado no perfil de distribuição dos íons implantados (Fig.4.2), há aumento na profundidade de penetração dos íons com o aumento de E_0 . Assim, regiões mais profundas do filme passam a ser afetadas pelo bombardeamento, resultando na formação de ligações pendentes em camadas antes completamente inalteradas. Este

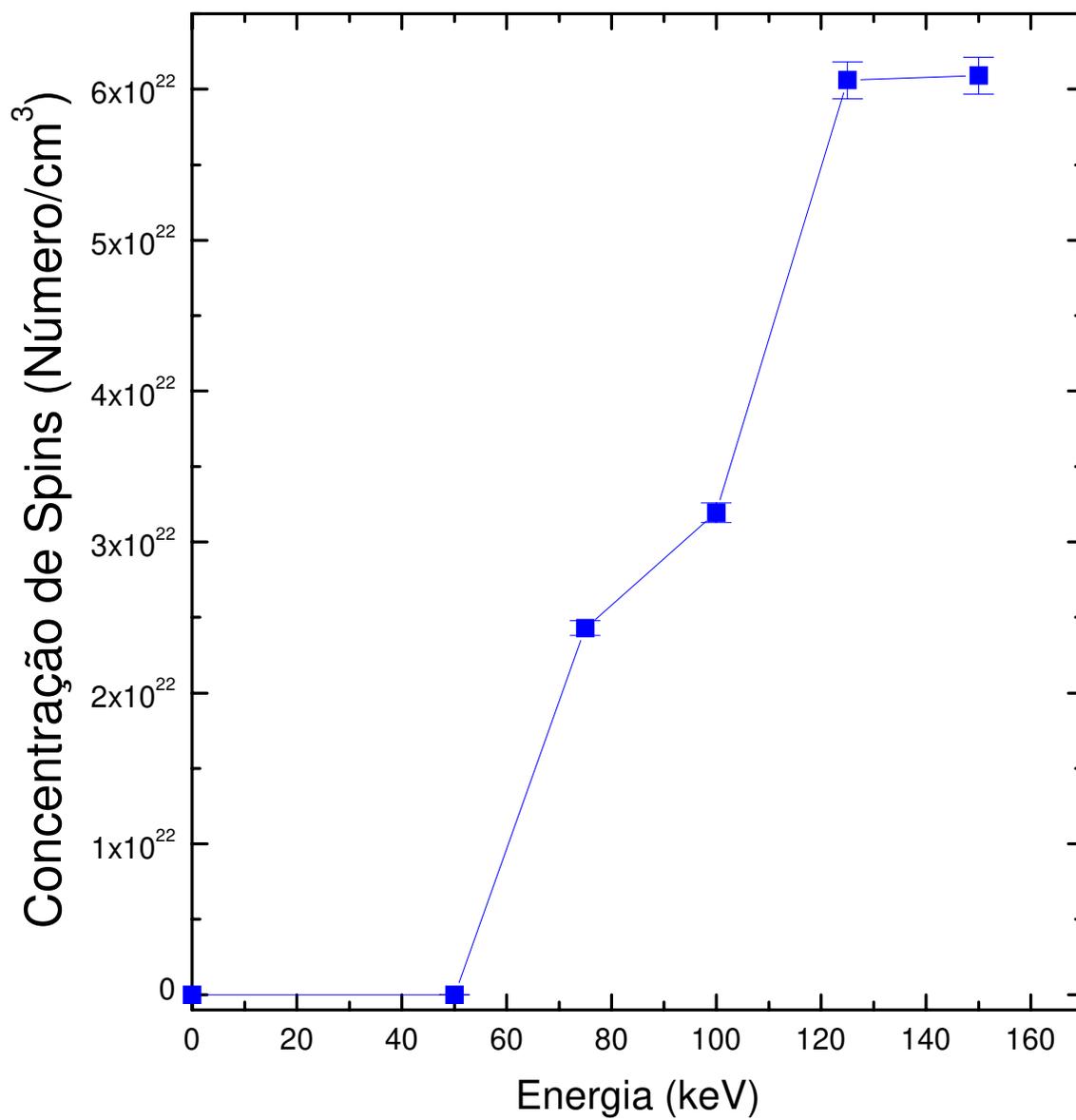


Fig.4.7 – Concentração volumétrica de spins no filme em função da energia do feixe de íons.

processo gera aumento na concentração de spins por unidade de volume do material analisado.

Através das simulações computacionais realizadas com o TRIM foi verificado que há aumento na energia depositada no filme por eventos eletrônicos quando E_0 é aumentada. Este processo representa, além de outros fatores, aumento no grau de fragmentação de ligações químicas e conseqüentemente de centros paramagnéticos formados, contribuindo para a tendência de aumento na concentração de spins no filme observada na Fig.4.7.

Processos nucleares também contribuem. O aumento na perda de energia por colisões nucleares produz incremento no grau de fragmentação de cadeias nas quais ligações pendentes são formadas.

Para interpretar a tendência de estabilização na concentração de spins obtida nos filmes irradiados com energias entre 125 e 150 keV, deve-se levar em consideração que a espessura h dos filmes é modificada com o bombardeamento iônico. Os valores de h apresentados na Fig.4.5 são mostrados na Tab.4.1 juntamente com a localização do pico de eventos nucleares. Como pode ser verificado nesta tabela, o aumento na energia de irradiação produz deslocamento do pico de eventos nucleares para o substrato. Assim nas irradiações a 150 keV, a maior parte dos eventos nucleares passa a ocorrer fora do filme e, desta forma, tais eventos contribuem fracamente para a geração de spins. O aumento no número de colisões eletrônicas nesta mesma faixa de energia, não consegue sozinho aumentar a produção de spins no filme de modo que há estabilização na concentração destas espécies.

Tab.4.1 – Espessura dos filmes e localização do pico de eventos nucleares com a energia de bombardeamento E_0 .

E_0 (keV)	Espessura (nm)	Localização do Pico de Eventos Nucleares (nm)
50	810	280
75	794	440
100	790	600
125	750	720
150	755	860

4.1.5 – Dureza

Nesta seção são apresentados os resultados de medidas de dureza realizadas nos filmes bombardeados com diferentes energias. O resultado deste estudo é mostrado na Fig.4.8. Os valores de dureza apresentados neste gráfico foram medidos a 50 nm de profundidade que corresponde a cerca de 5% da espessura do filme. A esta profundidade a dureza pode ser determinada sem que haja interferência das constantes elásticas do substrato na medida.

Nota-se aumento progressivo na dureza dos filmes com aumento de E_0 até um ponto onde parece haver uma saturação, iniciada para o filme irradiado a 100 keV. A dureza do filme como-depositado foi verificada ser 1,6 GPa, enquanto a dureza da

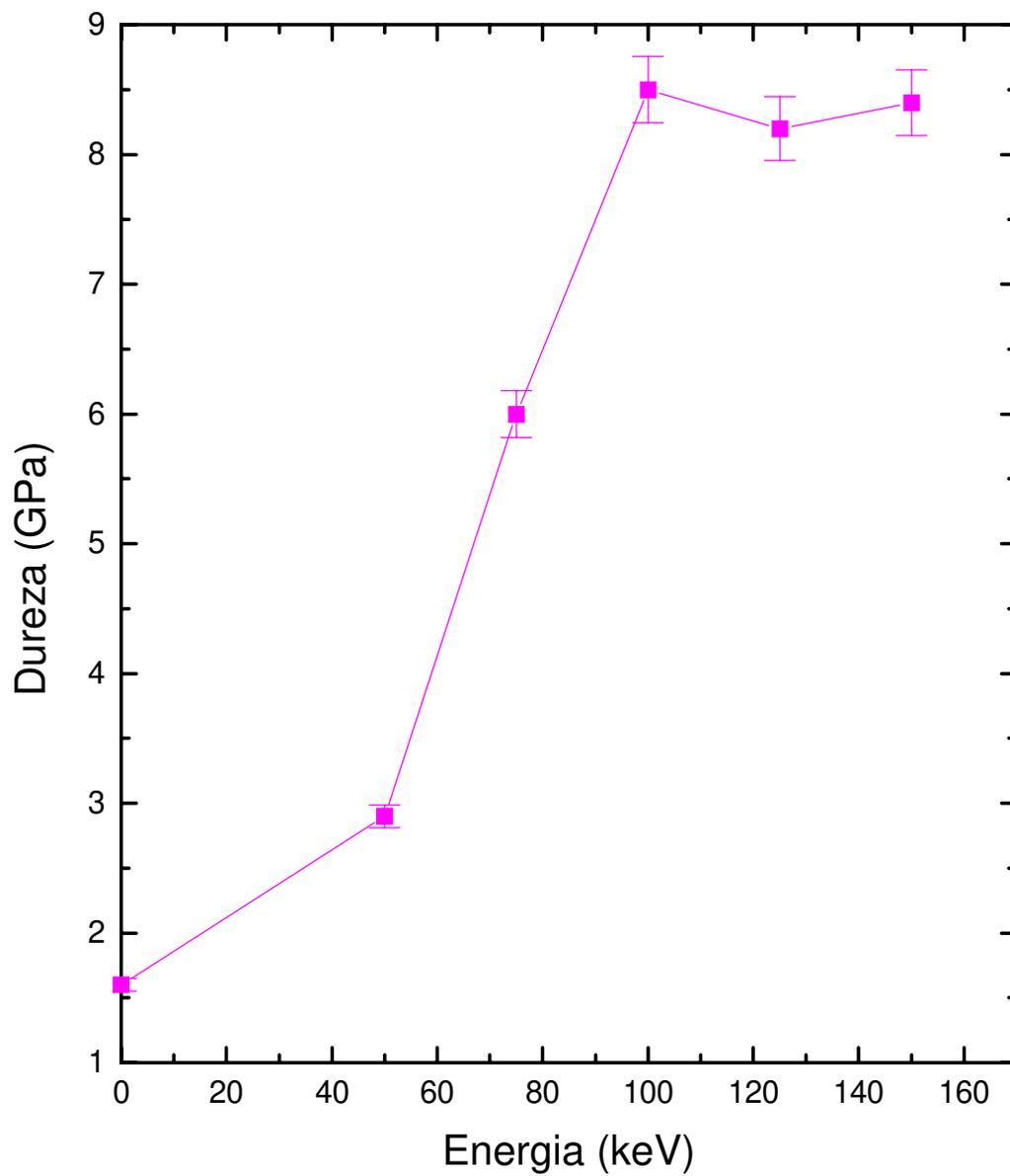


Fig.4.8 – Dureza dos filmes implantados com diferentes energias. A dureza da amostra não irradiada é representada pelo ponto $E_0 = 0$ keV. Os valores apresentados neste gráfico foram adquiridos com indentações a 50 nm de profundidade.

amostra irradiada a 100 keV foi de 8,5 GPa. Ou seja, para irradiações com energias entre 50 e 100 keV há aumento de cerca de 6 vezes na dureza dos filmes de polímero.

Pode-se atribuir este aumento abrupto na dureza ao aumento no grau de entrelaçamento das cadeias poliméricas com o aumento de E_0 . O filme de polímero como-depositado possui um certo grau de reticulação. Entretanto, quando o material é irradiado, o grau de entrelaçamento tende a aumentar com a energia de bombardeamento. Isto ocorre em virtude do aumento no grau de fragmentação de ligações químicas com E_0 , tornando o entrelaçamento das cadeias um processo mais efetivo.

De acordo com esta interpretação, a estabilização na dureza dos filmes irradiados com energias maiores que 100 keV, reflete uma saturação no grau de reticulação das cadeias como consequência da saturação na produção de radicais livres no filme (Fig.4.7).

Evidentemente, a baixa resistência mecânica dos polímeros depositados a plasma pode limitar as suas aplicações. Como este inconveniente é removido pelo processo de irradiação, a aplicação de polímeros irradiados como camadas protetoras resistentes ao desgaste é imediatamente sugerida pelos resultados desta seção.

4.2 – Efeito da Fluência de Bombardeamento nas Propriedades dos Filmes

Nesta seção é discutido o efeito da dose ou fluência de irradiação Φ nas propriedades de filmes de polímero contendo estruturas aromáticas. Os filmes utilizados neste estudo foram depositados em plasmas de benzeno, C_6H_6 , durante 20 minutos. A pressão total do composto no reator foi de 8 Pa.

As implantações foram realizadas com íons N^+ a 150 keV, variando-se a fluência entre 10^{18} e 10^{21} íons/ m^2 . A densidade de corrente do feixe foi sempre inferior a 2 $\mu A/cm^2$ para evitar que as propriedades das amostras fossem modificadas por aquecimento. Os resultados são discutidos a seguir.

4.2.1 – Análise da Estrutura Molecular dos Filmes por Espectroscopia no Infravermelho.

A Fig.4.9 mostra espectros infravermelhos de filmes de benzeno irradiados com íons N^+ a 150 keV. O espectro A corresponde ao filme como-depositado, enquanto os espectros B-G são de filmes implantados com as seguintes fluências: $1 \times 10^{18} m^{-2}$ (B), $1 \times 10^{19} m^{-2}$ (C), $5 \times 10^{19} m^{-2}$ (D), $1 \times 10^{20} m^{-2}$ (E), $5 \times 10^{20} m^{-2}$ (F) e $1 \times 10^{21} m^{-2}$ (G).

A presença de anéis aromáticos do benzeno no filme como-depositado é claramente identificada no espectro A pelas absorções em 3056, 3024, 1500, 1450, 750 e 700 cm^{-1} . As duas primeiras são devidas a vibrações de estiramento de ligações C-H no anel. As bandas em 1500 e 1450 cm^{-1} correspondem a vibrações esqueléticas de grupos C=C na molécula do benzeno, enquanto as absorções intensas em 750 e 700 cm^{-1} são

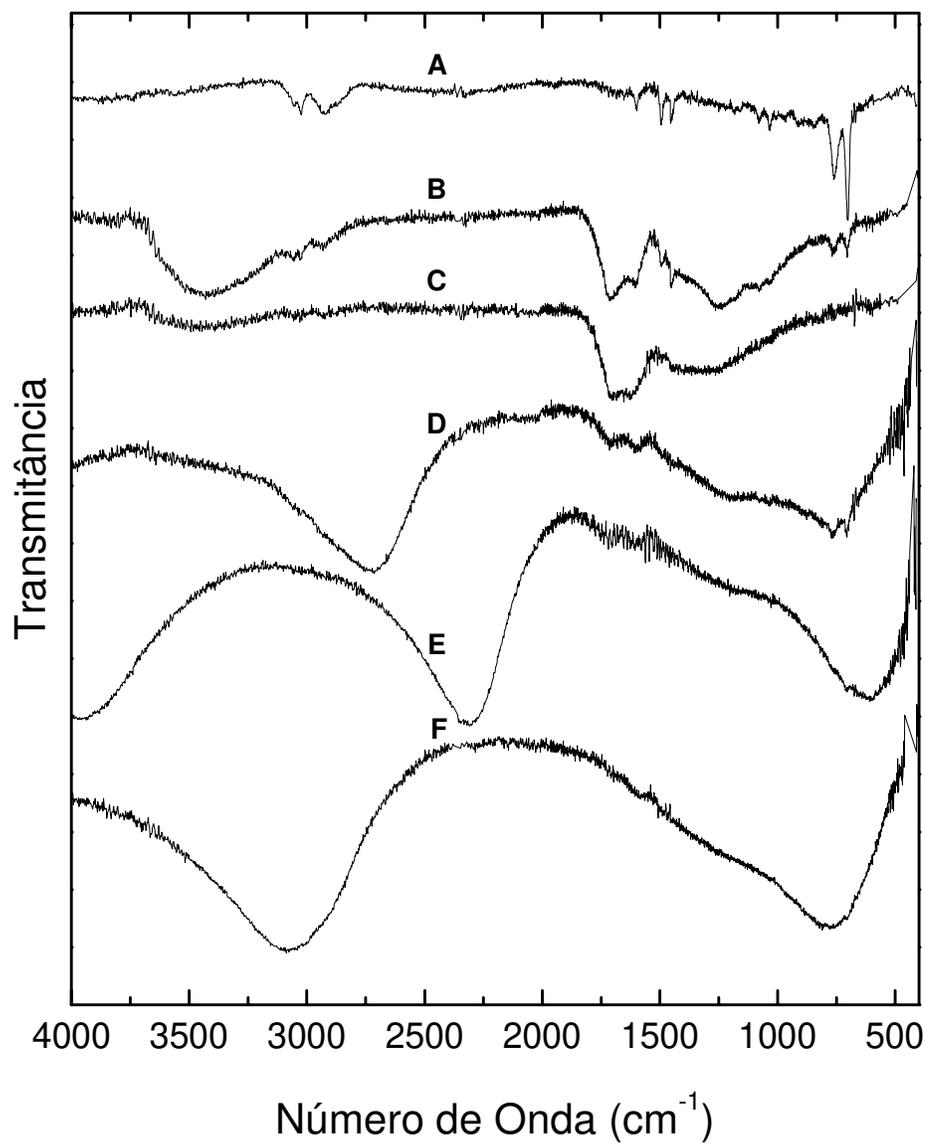


Fig.4.9 – Espectros de transmitância no IV de um filme como-depositado (A) e daqueles irradiados a 1×10^{18} íons/m² (B), 1×10^{19} íons/m² (C), 1×10^{20} íons/m² (D), 5×10^{20} íons/m² (E) e 1×10^{21} íons/m² (F).

características da deformação de ligações C-H no anel aromático.

Absorções devidas a grupos alifáticos também são observadas no espectro do filme como-depositado em 3480 (O-H), 2920 e 2870 (C-H), 1720 (C=O) e 1600 (C=C) cm^{-1} . O surgimento de grupos hidroxilas (3480 cm^{-1}) e carbonilas (1720 cm^{-1}) na estrutura do polímero, é atribuído à reação pós-deposição de radicais livres residuais do filme com O_2 e H_2O atmosféricos, conforme discutido anteriormente.

Os espectros dos filmes irradiados (B-G) demonstram que o bombardeamento iônico altera significativamente a estrutura molecular dos filmes, sendo o grau de modificação dependente da fluência empregada.

Nota-se perda gradativa de H das amostras a medida que Φ é aumentada. Este efeito é evidenciado pela contínua diminuição nas bandas de absorção C-H tanto em grupos aromáticos (3056, 3024, 750 e 700 cm^{-1}) quanto em alifáticos (2920 e 2870 cm^{-1}).

Além da perda de H, o bombardeamento iônico produz ruptura dos anéis benzênicos presentes no filme. Esse processo é evidenciado pela diminuição contínua nas bandas em 1500 e 1450 cm^{-1} , atribuídas a vibrações esqueléticas de ligações C=C no benzeno.

A perda de H do filme pode ser associada com a quebra de ligações C-H, principalmente via processos eletrônicos. Nas simulações mostradas na Fig.4.5, pode ser verificado que a perda de energia é apresentada em unidades de eV por íon incidente. Ou seja, a quantidade total de energia depositada no material depende do número de íons implantados. A medida que a fluência é aumentada, a quantidade de energia depositada no filme por eventos eletrônicos e nucleares cresce. Como a energia depositada por processos eletrônicos em geral é, para uma mesma fluência e energia dos íons, muito

maior que para processos nucleares, eventos eletrônicos podem ser apontados como os principais responsáveis pela perda gradativa de H do sólido irradiado.

Outro efeito do bombardeamento na estrutura química dos filmes é o aumento na concentração de ligações de carbono insaturadas (1600 cm^{-1}) nos espectros B a C. Grupos contendo oxigênio, também têm sua concentração aumentada no filme quando irradiações com baixos valores de Φ são realizadas. Este comportamento é caracterizado pelo aumento nas bandas de absorção O-H (3480 cm^{-1}), C=O (1720 cm^{-1}) e C-O ($1000\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$).

Como espécies contendo O no filme são resultantes da reação entre radicais livres e O_2 ou H_2O do ar, o acompanhamento das bandas de absorção O-H, C=O e C-O pode fornecer informações qualitativas sobre a variação na concentração de ligações pendentes no polímero com Φ . Entretanto, para os filmes irradiados com fluências elevadas, bandas largas e intensas surgem na região de mais alta frequência do espectro, sobrepondo-se às absorções e impossibilitando a correta interpretação dos resultados.

Como já foi discutido na interpretação dos espectros da Fig. 4.3, tais bandas são provavelmente devidas à interferência óptica do feixe IV ao atravessar o filme. Na Fig. 4.9 esta hipótese é fortemente reforçada pelo espaçamento constante, em número de onda, entre mínimos consecutivos. Esta periodicidade é uma característica de bandas de interferência óptica. Na seção 4.2.5, discussões mais detalhadas sobre a origem e o comportamento destas bandas são apresentadas.

4.2.2. – Análise da Concentração de Radicais Livres por Espectroscopia Paramagnética de Spins

Os resultados das análises EPR dos filmes irradiados com diferentes fluências serão apresentados a seguir. Discutiremos também o efeito da irradiação na largura à meia-altura, ΔH do espectro de absorção.

A Fig. 4.10 exibe a concentração de spins, N , e a largura ΔH de filmes irradiados em função de Φ . Nota-se que a concentração de spins no filme é fortemente afetada pelo bombardeamento iônico. O filme como-depositado e aquele irradiado a 10^{18} íons/m² não apresentam nenhum sinal de spins. Entretanto, para valores de Φ entre 10^{19} e 5×10^{20} ions/m², observa-se um abrupto crescimento em N . Este crescimento é abruptamente interrompido quando o bombardeamento é efetuado a 10^{21} íons/m². Para esta fluência, a concentração de spins no filme sofre queda acentuada.

Para interpretar este resultado deve ser levado em consideração que a concentração de spins no filme é um balanço entre sua formação e seu aniquilamento. Como já foi discutido, processos responsáveis pela aniquilação de radicais do filme são a formação de ligações insaturadas de carbono ($C=C$ e $C\equiv C$), ligações envolvendo átomos em diferentes cadeias (reticulação), e reações com O_2 e H_2O do ar ambiente.

Nos espectros IV mostrados na Fig.4.9 foi verificado que há variação com Φ na intensidade das absorções devidas a grupos contendo oxigênio. Segundo Popok et al [4.5], a forma preferencial de fixação de O atmosférico em polietileno irradiado com feixe de íons é através da formação de grupos carbonilas ($C=O$).

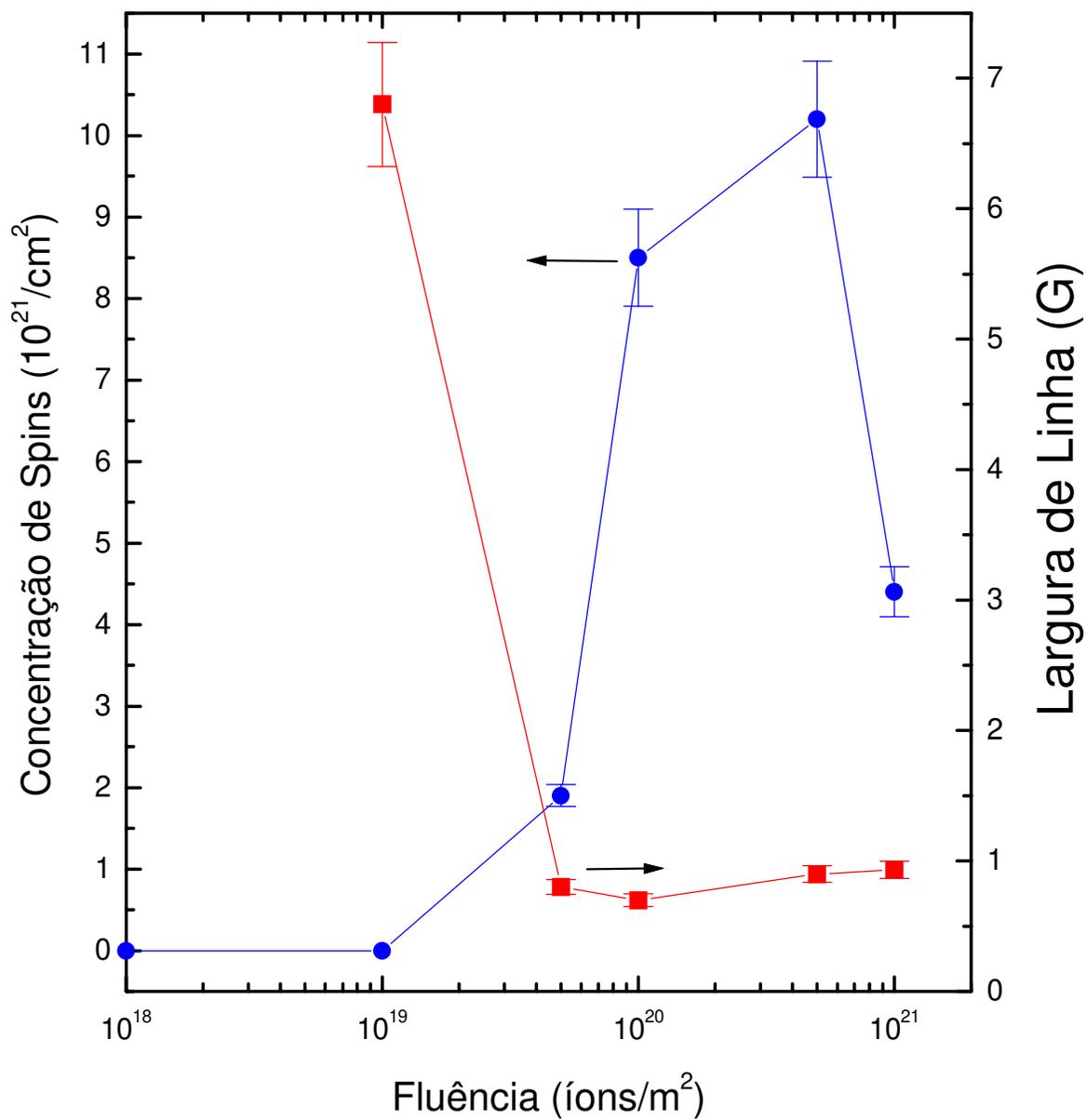


Fig.4.10 – Concentração volumétrica de spins no filme e largura das linhas de absorção EPR em função da fluência de bombardeamento.

Assim, quando os polímeros são irradiados com baixas fluências (10^{18} íons/m²), radicais são formados, sendo parte aniquilada pela formação de ligações duplas de carbono e pelo entrelaçamento. A parte restante é extinta quando a amostra é retirada da câmara de vácuo do implantador, reagindo com moléculas de ar. Isto explica a ausência de sinal EPR para os filmes irradiados com baixas fluências.

A permanência de um número bastante elevado de ligações pendentes na estrutura dos filmes implantados com médias e altas fluências (1×10^{20} – 5×10^{20} íons/m²), pode ser explicada em termos do grau de reticulação das cadeias poliméricas.

Muito embora polímeros a plasma apresentem um grau de reticulação maior que em polímeros convencionais, sua estrutura ainda é bastante aberta, facilitando a penetração de gases. Quando estes materiais são irradiados com feixes de íons, o grau de entrelaçamento tende a aumentar.

Polímeros fortemente entrelaçados tornam-se compactos, com diminuição do espaçamento entre as cadeias, tornando-se menos susceptíveis à permeação de gases. Assim, as ligações pendentes da estrutura polimérica permanecem ativas pela ausência de espécies com as quais reagir, resultando em intensos sinais EPR. Além disto, os radicais existentes no polímero são impedidos de recombinar entre si em virtude da baixa mobilidade das cadeias imposta pelo entrelaçamento.

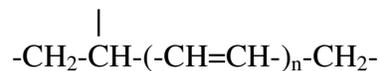
Quando os filmes são irradiados com fluência muito altas, a baixa mobilidade da cadeia impede o seu entrelaçamento por recombinação dos radicais livres e a irradiação passa a degradar a estrutura polimérica tornando o material outra vez aberto, facilitando a difusão de gases da atmosfera e as conseqüentes reações com oxigênio. Isso explicaria a queda acentuada de N para $\Phi = 1 \times 10^{21}$ íons/m².

Além da concentração de spins, espectros EPR podem fornecer importantes informações sobre a estrutura molecular da amostra através da largura ΔH e do valor do fator g de Landé.

O comportamento de ΔH com a fluência de bombardeamento é mostrado na Fig.4.10 juntamente com a concentração de spins no filme. Como já foi mencionado, o filme como-depositado e aquele bombardeado a 10^{18} íons/m² não apresentaram sinal de spins. A amostra irradiada a 10^{19} íons/m² resultou em uma absorção com largura de 6,8 Gauss. Este valor é consistente com outros trabalhos que mostram que polímeros a plasma apresentam valores de ΔH que variam de 5 a 30 Gauss [4.6].

Quando a fluência é variada entre 1×10^{19} a 5×10^{19} íons/m² nota-se queda abrupta de cerca de 8 vezes em ΔH . Para maiores valores de Φ , não há alteração significativa na largura de linha, indicando que a partir deste valor de fluência, não ocorrem variações drásticas na estrutura molecular do sólido.

De acordo com estudos realizados por Ohnishi et al. [4.7], o estreitamento das linhas de absorção de polímeros convencionais irradiados a doses elevadas com feixes de elétrons, raios γ e radiação ultravioleta é uma consequência do aumento no grau de delocalização dos radicais detectados, devido a presença de ligações de carbono insaturadas. Foi proposto neste trabalho que o radical formado a partir de polietileno irradiado tem a seguinte forma:



A medida que n cresce, ou seja, aumentando-se o número de ligações insaturadas, ΔH é diminuída. Ligações de carbono insaturadas possuem elétrons π que são delocalizados. Quando o número destes elétrons é aumentado na cadeia o radical

delocaliza e, desta forma, não é sensível à interação hiperfina de sua vizinhança, tornando a linha de absorção EPR bastante estreita.

Assim, a diminuição abrupta em ΔH na Fig.4.10 indica que o aumento no grau de insaturação das cadeias poliméricas é mais pronunciado na faixa de fluência para a qual a queda na largura da absorção é observada. As linhas extremamente finas apresentadas pelos filmes irradiados com maiores fluências são fortes indicadores de que os radicais livres detectados estão em grupos contendo grande número de ligações insaturadas. Esta interpretação é consistente com os resultados obtidos por espectroscopia IV nos quais observou-se aumento nas bandas de absorção C=C em 1600 cm^{-1} com a fluência de bombardeamento.

A Tab.4.2 mostra os valores g de Landé, para os filmes irradiados com diversas fluências. Tais valores não apresentam nenhuma variação sistemática com a fluência e são muito próximos ao de um elétron livre (2.002319) [4.8].

Estudos EPR realizados em grafite [4.9] demonstram que o valor de g varia entre 2,0026 e 2,0495 devido a forte anisotropia apresentada por este material. Caso a irradiação iônica produzisse grafitação do filme de polímero, variações significativas no valor de g deveriam ser observadas para a faixa de fluência em que este efeito estivesse ocorrendo. Com base nos valores praticamente constantes com Φ apresentados na Tab.4.2, pode-se dizer que a irradiação iônica não induz grafitação da estrutura polimérica. Esta conclusão é bastante relevante em virtude de muitas alterações induzidas por feixes de íons em polímeros convencionais serem atribuídas à formação de fases gráficas.

Tab.4.2 – Fator g de Landé para filmes irradiados com diferentes fluências.

Fluência (íons/m ²)	g
1X10 ¹⁹	2,00306
5X10 ¹⁹	2,00281
1X10 ²⁰	2,00289
5X10 ²⁰	2,00287
1X10 ²¹	2,00279

A partir destes resultados pode-se notar que o processo de formação e aniquilação de radicais livres desempenha um papel marcante na estrutura e na composição química de polímeros irradiados, sendo responsáveis pela incorporação de grupos contendo O e pela insaturação e reticulação das cadeias poliméricas.

4.2.3 – Composição Elemental e Espessura dos Filmes Irradiados

De modo a estudar o efeito da fluência na composição elemental dos filmes, empregou-se espectroscopia de retro-espalhamento Rutherford. As análises foram realizadas em filmes depositados sobre lâminas de carbono vítreo de alta pureza, utilizando-se um feixe de íons He⁺ a 2,175 MeV.

A Fig.4.11 mostra as concentrações volumétricas de átomos de carbono e oxigênio nos filmes em função de Φ . Nota-se que enquanto [C] cresce monotonicamente, [O] apresenta diferentes tendências, de acordo com a faixa de fluência empregada. Para

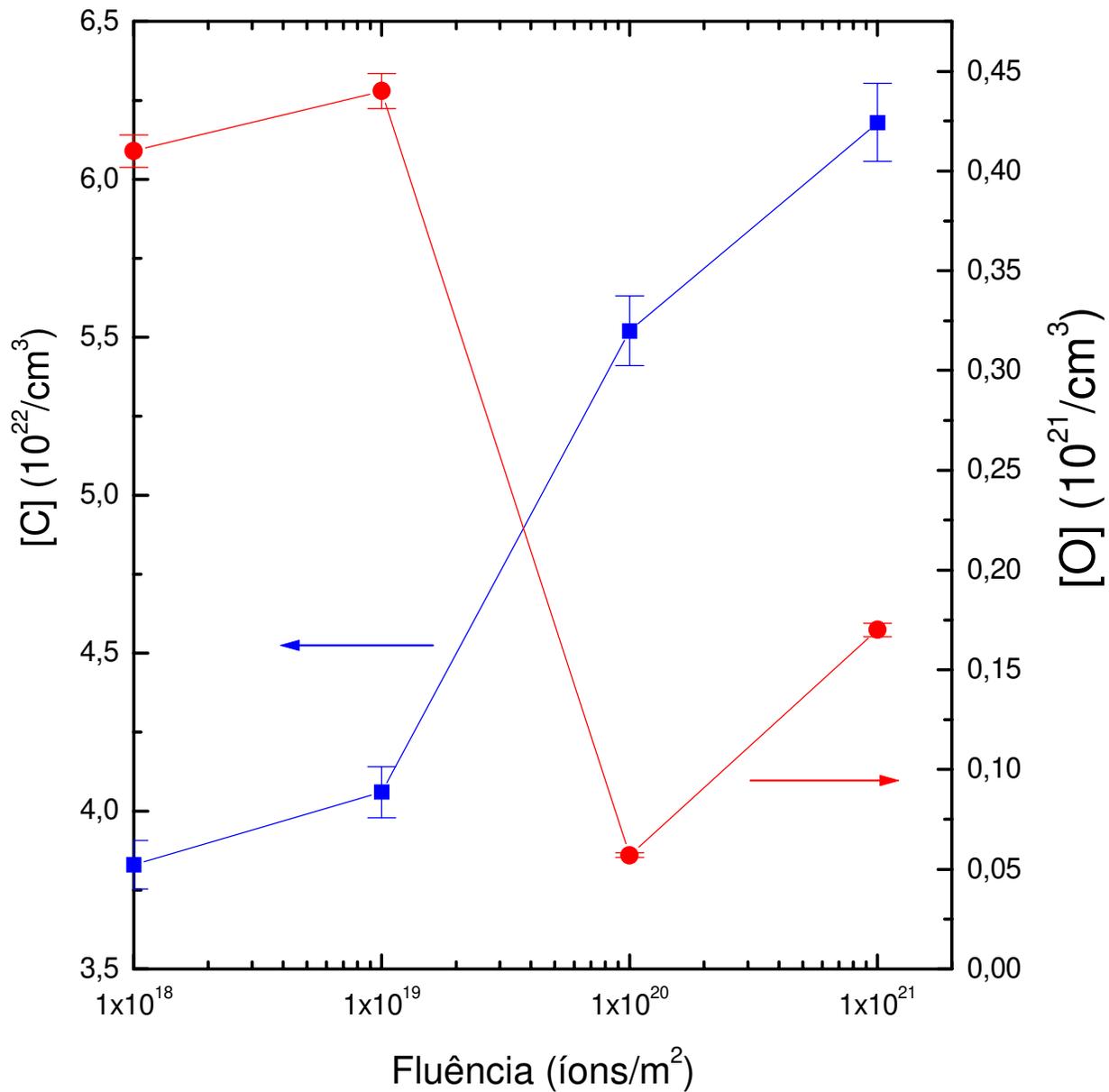


Fig.4.11 – Concentração volumétrica de átomos de C e O no filme em função da fluência de irradiação. Estes resultados foram obtidos através de simulações dos espectros RBS realizadas com o programa computacional RUMP. As concentrações de C e O no filme como-depositado são respectivamente $3,8 \times 10^{22}$ e $0,2 \times 10^{21}$ átomos/cm³.

baixos valores de Φ , nota-se suave aumento em [O], seguido por queda abrupta para fluências entre 10^{19} e 10^{20} íons/m². Quando Φ é aumentada para 10^{21} íons/m², a tendência de queda é revertida e há novo aumento na concentração de oxigênio.

Como o filme não-implantado apresenta grupos contendo O em sua estrutura, a concentração final desta espécie depende do número de unidades ejetadas durante o bombardeamento e do número capturado pelos radicais formados durante a irradiação.

O aumento em [O] para baixas fluências indica que a captura foi superior à perda. Já para maiores valores de Φ a perda excedeu a captura, como consequência do aumento no grau de reticulação e compactação das cadeias. O aumento em [O] para $\Phi=10^{21}$ íons/m² indica que a degradação da cadeia tomou dimensões importantes para esta faixa de fluência e a estrutura tornou-se mais aberta facilitando a difusão de O₂ e H₂O do ambiente para dentro do filme. Este comportamento é consistente com a queda na concentração de radicais livres (Fig.4.10) apresentada para esta mesma faixa de fluência.

A Fig 4.12 mostra a concentração de H nas amostras em função de Φ . Nota-se que [H] decresce monotonicamente em função de Φ . Conforme foi discutido anteriormente, a irradiação iônica induz a perda de H por emissão de átomos ou moléculas de hidrogênio ou de espécies químicas contendo H, tais como CH, COH, etc. O aumento de [C] com Φ , entretanto, indica que a primeira hipótese é predominante. Da mesma forma que no estudo anterior (seção 4.1.3) a perda de H é acompanhada pela diminuição de espessura dos filmes com o aumento de Φ . Isso é mostrado pelo gráfico de h vs Φ , também plotado na Fig. 4.12. Considerando-se que a espessura do filme como-depositado é igual a 980 nm e daquele irradiado a 10^{21} íons/m² é de 600 nm, verifica-se diminuição de cerca de 40% na espessura da amostra implantada com maior fluência.

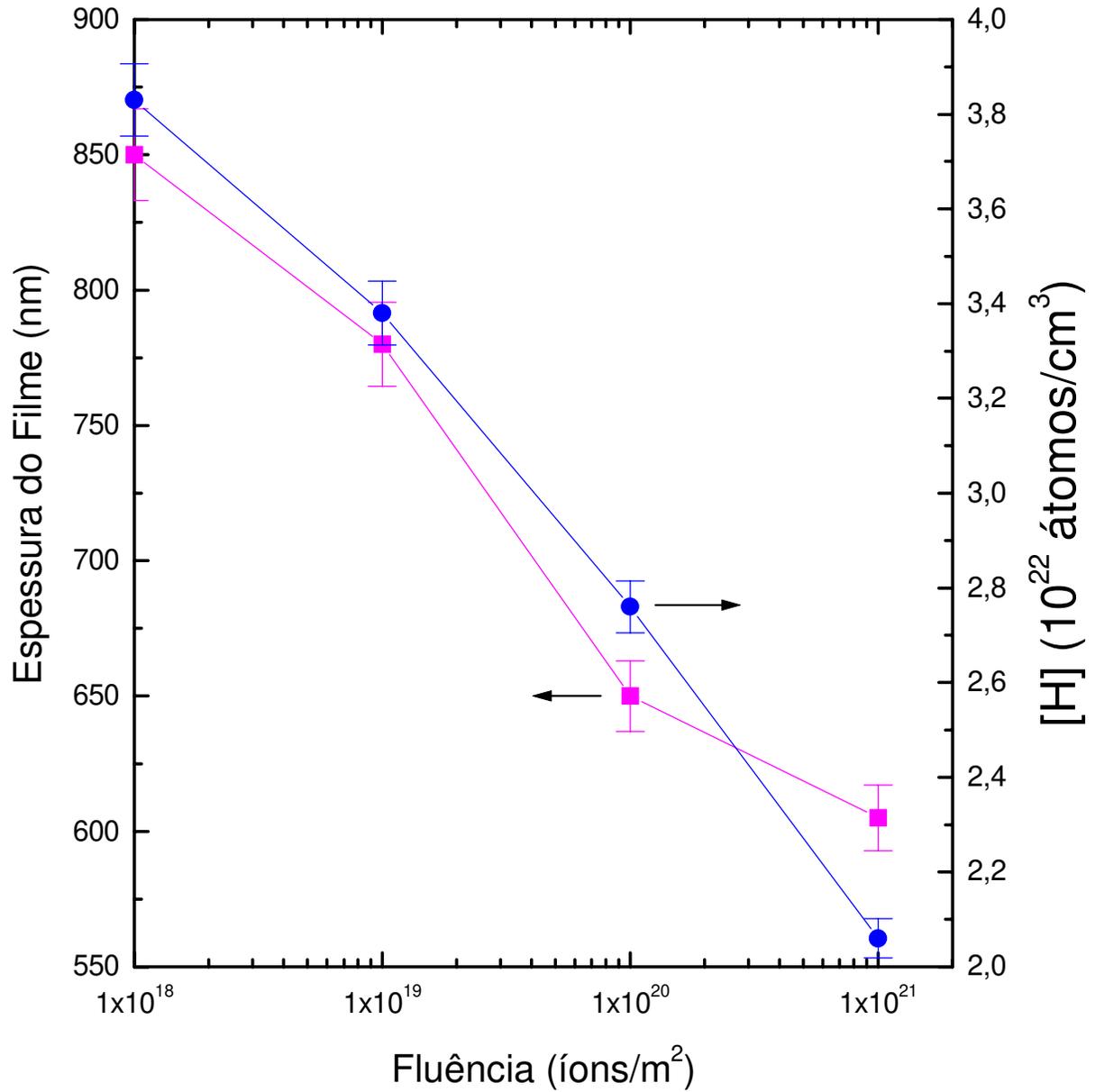


Fig.4.12 – Espessura dos filmes e concentração volumétrica de átomos de H nas amostras em função da fluência de íons N⁺. Os valores de h e [H] na amostra não bombardeada são 980 nm e 3,8X10²² átomos/cm³, respectivamente.

A densidade dos filmes em função da fluência é mostrada na Tab.4.3. Os valores da densidade foram calculados a partir das concentrações de C, O e H e da espessura. Nota-se que a densidade aumenta com a fluência de 0,90 g/cm³ (filme como-depositado) para 1,30 g/cm³ (filme irradiado à $\Phi = 1 \times 10^{21}$ íons/m²). Como já foi mencionado, polímeros reticulados têm suas cadeias aproximadas, diminuindo os espaços vazios no filme, tornando o material mais compacto. Isto implica que se pode controlar o grau de porosidade destes materiais através do entrelaçamento das cadeias. Essa característica torna polímeros depositados a plasma e irradiados com feixe de íons especialmente atrativos para serem aplicados como barreiras permoseletivas.

Tab.4.3 – Densidade dos filmes irradiados com diferentes fluências

Fluência (íons/m ²)	Densidade g/cm ³
0	0,90
1x10 ¹⁸	0,93
1x10 ¹⁹	0,98
1x10 ²⁰	1,15
1x10 ²¹	1,30

Em virtude das alterações estruturais e composicionais induzidas pelo bombardeamento, as propriedades dos filmes de polímero são fortemente modificadas. Exemplos destes comportamentos são verificados na resistividade elétrica, nas constantes ópticas e na taxa de corrosão dos filmes. A variação destas propriedades com a fluência de bombardeamento são discutidas nas próximas seções.

4.2.4 – Taxa de Corrosão

A Fig.4.13 mostra o efeito da fluência de irradiação na taxa de corrosão, R , dos filmes por um plasma de oxigênio. Como uma tendência geral há queda em R com o aumento de Φ . Entretanto, quando o filme como-depositado é levado em consideração ($R_0=15,7$ nm/min), nota-se que há aumento inicial na taxa de corrosão para a irradiação à $\Phi = 1 \times 10^{18}$ íons/m².

Como já foi mencionado, filmes finos de polímero depositados a plasma possuem um certo grau de reticulação. Quando estes materiais são submetidos ao bombardeamento iônico a baixas fluências, o grau de reticulação torna-se menor que aquele apresentado pelo filme como-depositado. Isto ocorre em virtude da baixa concentração de radicais livres gerados e pelo posicionamento destas espécies ser distante o suficiente de modo que elas não se recombinam eficientemente. Assim, muitas das conexões existentes nas cadeias são rompidas e não voltam a ser reestabelecidas, tornando o polímero bombardeado mais fragilizado que o como-depositado. A maior susceptibilidade destas amostras à reações com oxigênio também é evidenciada pelo aumento na intensidade das absorções O-H, C=O e C-O nos espectros IV dos filmes irradiados com baixos valores de Φ , conforme pode ser visto nos espectros da Fig.4.9.

Por outro lado, quando médias e altas fluências são empregadas (10^{19} a 10^{21} íons/m²), a produção e a recombinação de radicais tornam-se processos competitivos e as cadeias altamente insaturadas e entrelaçadas. Como a estrutura formada é mais coe.sa, mesmo espécies da superfície tornam-se mais resistentes à remoção. Além disso, a difusão de oxigênio no filme é dificultada pelo alto grau de entrelaçamento das cadeias.

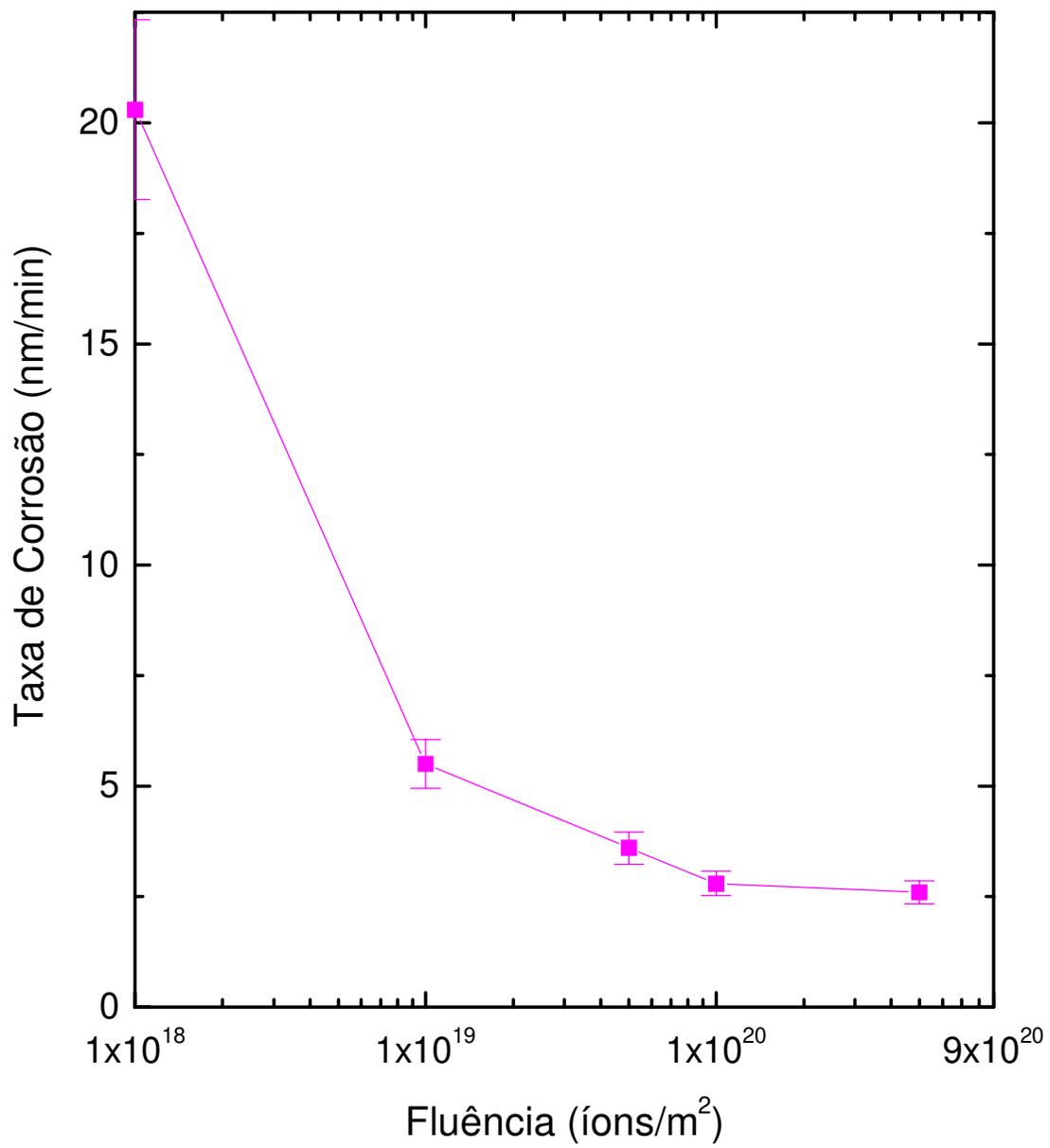


Fig.4.13 – Taxa de corrosão dos filmes implantados em função da fluência de íons N⁺. A taxa de corrosão do filme como-depositado é igual a 15,7 nm/min.

Estas características tornam estes materiais extremamente atrativos para aplicações aeroespaciais nas quais o bombardeamento com oxigênio atômico é intenso. Outra aplicação potencial importante é em litografia de circuitos integrados, empregando-se o filme de polímero como um *resist*. Neste caso o padrão litográfico latente é inicialmente delineado por um feixe iônico. A seguir, o filme é exposto a um plasma de oxigênio que ataca preferencialmente a região não irradiada, deixando a parte irradiada, ou seja, revelando o padrão.

4.2.5 – Propriedades Ópticas

Uma das primeiras modificações observadas nos filmes irradiados foi a mudança de cor. O polímero inicialmente amarelo e transparente, tornou-se preto brilhante e absorvedor nas irradiações com altas fluências (10^{21} íons/m²). Este escurecimento dos filmes era um forte indicador de que o gap óptico estava sendo diminuído com a fluência de irradiação. Foi a partir destas constatações que as propriedades ópticas dos filmes foram investigadas com mais rigor.

A Fig.4.14 mostra espectros de transmitância dos filmes desde a região visível até a infravermelho-próximo (400-2700 nm). Com o aumento de Φ há queda gradativa na transmitância das amostras com deslocamento progressivo da margem de absorção para comprimentos de onda maiores.

Utilizando-se os espectros de transmitância e reflectância dos filmes, o coeficiente de absorção α foi calculado para cada um dos filmes irradiados. A Fig. 4.15 mostra o comportamento de α com a energia do fóton incidente para os polímeros irradiados com

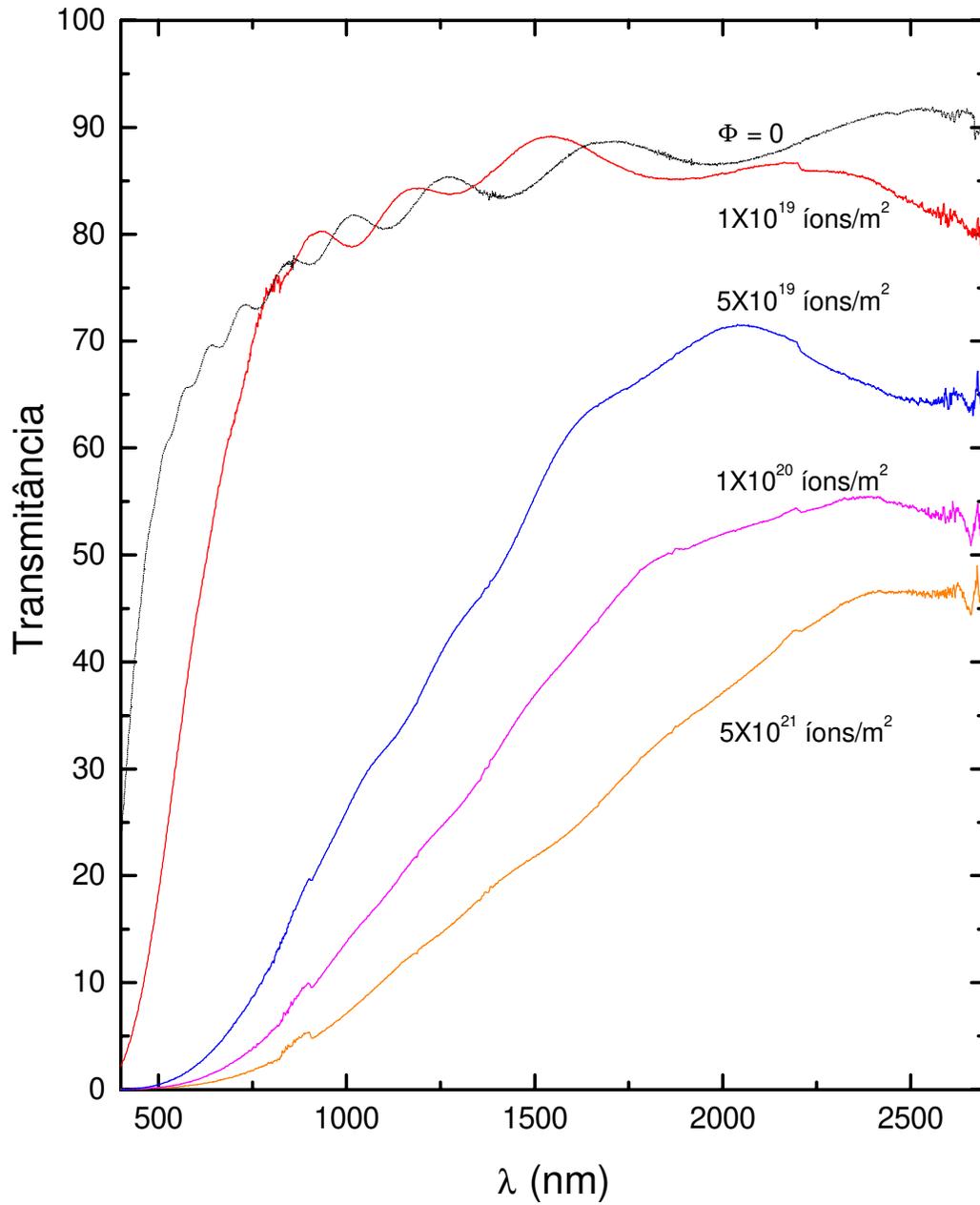


Fig.4.14 – Espectros Uv-vis de transmitância de filmes irradiados com diferentes fluências. O espectro do filme como-depositado também é apresentado.

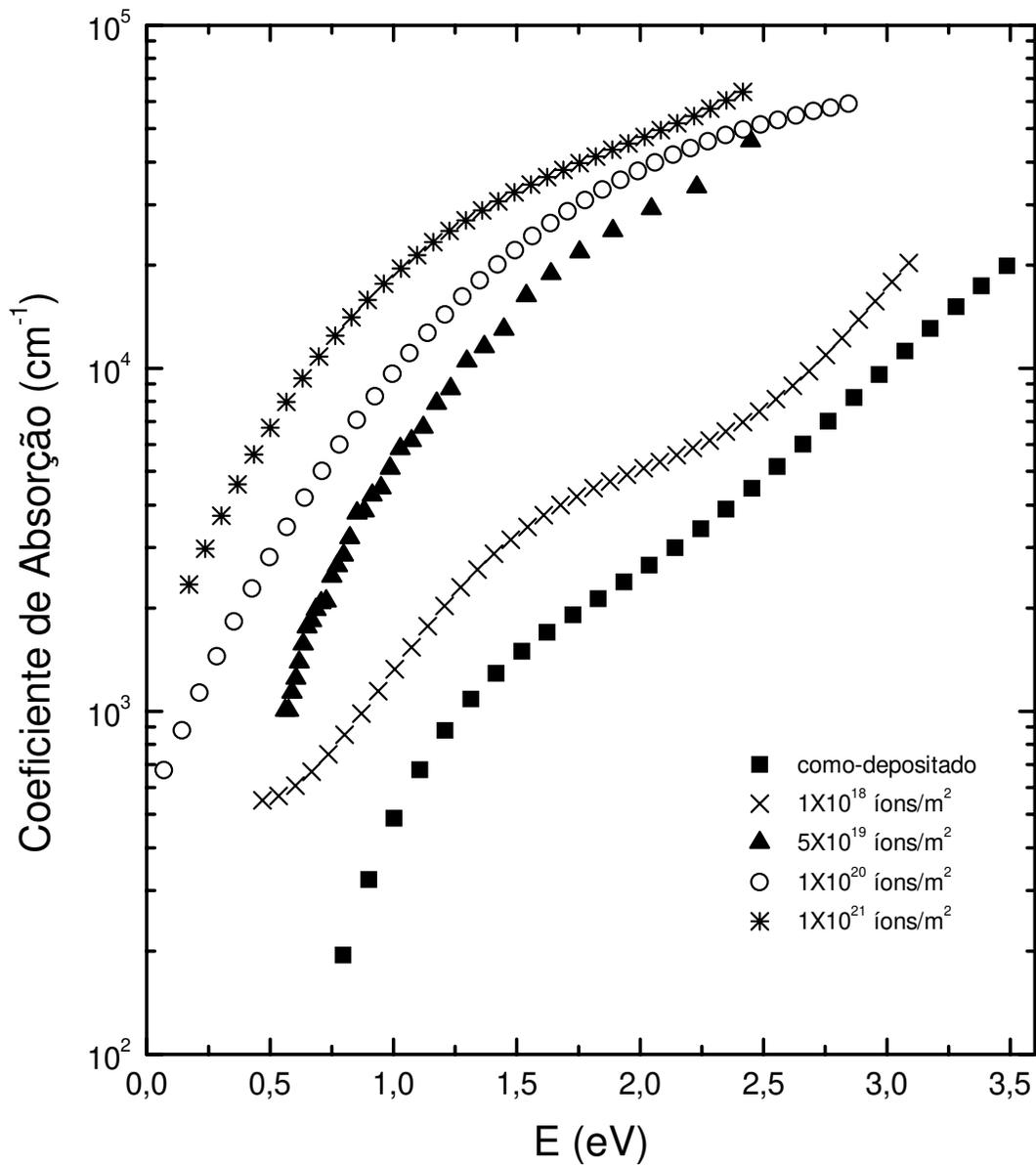


Fig.4.15 - Coeficiente de absorção dos filmes em função da energia do fóton de luz incidente para amostras implantadas com fluências diversas.

diversos valores de Φ . Em toda a faixa de energia analisada nota-se que o coeficiente de absorção dos filmes é aumentado com Φ . A partir deste gráfico, pôde-se determinar o gap óptico dos filmes, E_G , definido como o valor de energia do fóton para o qual α corresponde a 10^4 cm^{-1} . Os resultados são apresentados na Fig.4.16.

Como se pode ver na figura, o gap óptico decresce monotonicamente com a fluência. Para o menor valor de Φ , E_G apresenta uma pequena variação (de 3,0 para 2,7 eV) enquanto que para $\Phi = 5 \times 10^{20} \text{ íons/m}^2$ a modificação é muito acentuada (de 3,0 para 0,7 eV). Este comportamento é comumente observado em polímeros convencionais irradiados com feixe de íons e é atribuído ao aumento na concentração de ligações insaturadas (C=C e C≡C) com o aumento da fluência.

Ligações de carbono insaturadas adicionam elétrons π na estrutura polimérica. A separação de energia relativamente pequena entre os níveis π -ligantes e π^* -antiligantes é responsável pela absorção na faixa visível-UV próximo. Com o aumento das concentrações das ligações C=C e C≡C a separação média entre os níveis π e π^* decresce, explicando portanto a diminuição de E_G com o aumento da fluência.

A Fig.4.17 mostra espectros de transmitância de filmes implantados a diversas fluências desde a região visível até a infravermelha ($400\text{-}25000 \text{ cm}^{-1}$). Esta figura foi obtida unindo-se os espectros adquiridos por espectroscopia no IV com aqueles obtidos por espectroscopia no UV-Vis. As partes dos espectros na região IV ($400\text{-}5000 \text{ cm}^{-1}$) são idênticas aos espectros da Fig.4.9.

A região do espectro obtida por espectroscopia UV-vis ($25000\text{-}5000 \text{ cm}^{-1}$), apresenta oscilações com máximos e mínimos devidos ao processo de interferência óptica entre o feixe de luz e o filme. Este fenômeno é comumente observado em filmes

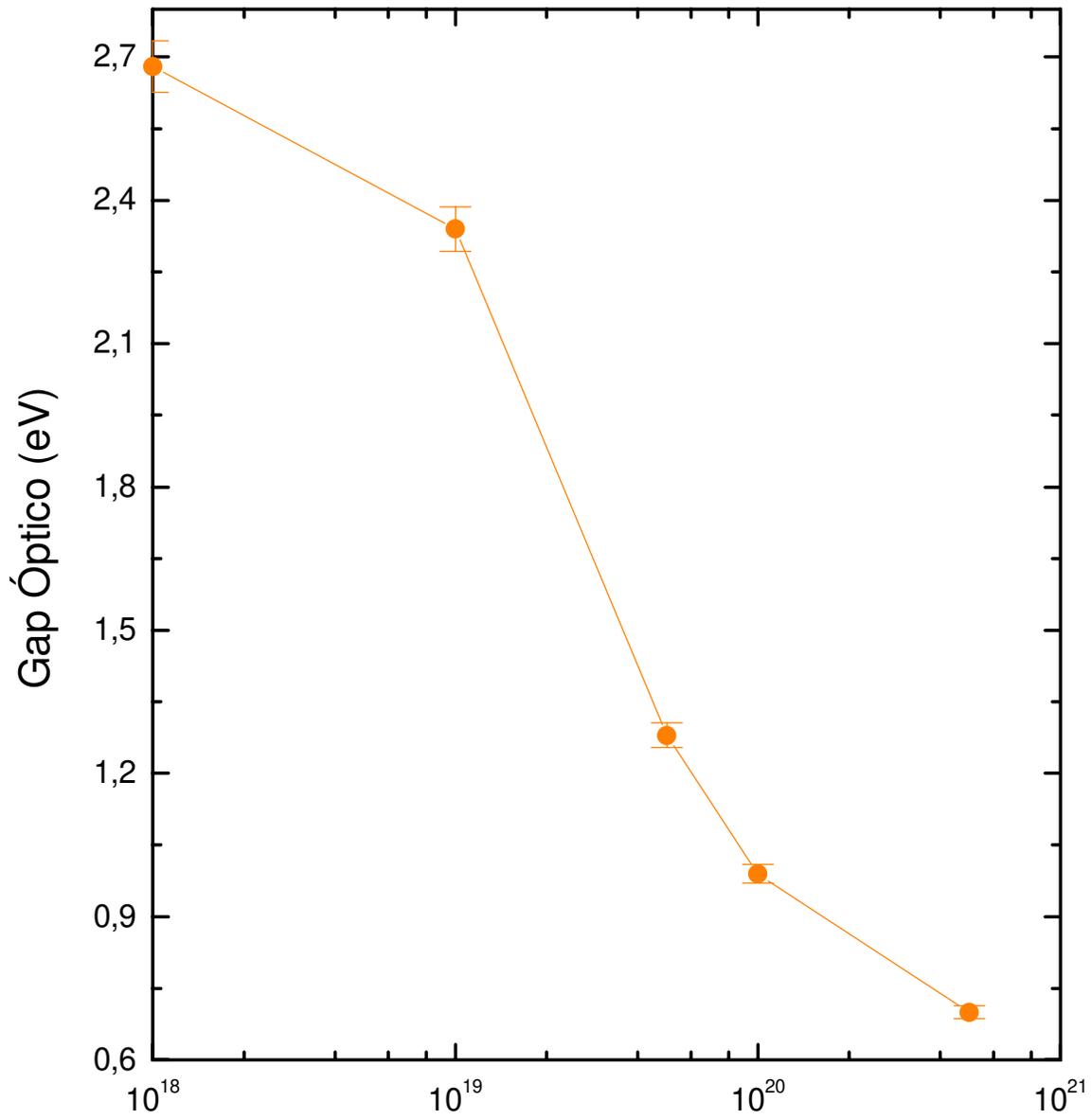


Fig.4.16 – Gap óptico dos filmes em função da fluência empregada no bombardeamento. O gap do filme como-depositado é 3,0 eV.

Fig.4.17 – Espectros de transmitância de filmes depositados sobre lâminas de vidro espelhadas, variando desde a região visível até a infravermelha. Esta figura foi obtida associando-se espectros adquiridos por espectroscopias no IV e no UV-vis.

cuja espessura é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da luz incidente.

Como pode ser visto, há plena continuidade entre os trechos UV-Vis e IV dos espectros, deixando claro que as bandas largas observadas na região IV dos espectros da Fig. 4.17 são de fato um resultado do processo de interferência óptica entre o feixe e o filme.

Com o aumento da fluência há aumento na amplitude destas oscilações, indicada por setas e pela letra A na figura. É sabido que em filmes fracamente absorvedores (α pequeno) depositados sobre substratos altamente refletivos, o aumento na amplitude das oscilações reflete aumento do índice de refração n [4.10]. Assim o surgimento atípico de máximos e mínimos de interferência intensos na região IV do espectro eletromagnético pode ser uma consequência do aumento pronunciado do índice de refração dos filmes.

A partir desta interpretação esforços foram direcionados para a realização de medidas experimentais do índice de refração dos filmes. Estes experimentos foram realizados pelo método de Abeles [4.11] e os resultados são mostrados na Fig.4.18 em função de Φ . Nota-se aumento gradativo em n com a fluência até um ponto onde parece haver uma estabilização.

Este comportamento pode ser interpretado como uma consequência da densificação da estrutura polimérica com o aumento da fluência. De acordo com esta interpretação, a saturação de n para maiores valores de Φ reflete uma estabilização no processo de densificação do material com o bombardeamento iônico.

Outro efeito observado nos espectros da Fig.4.17 é que há aumento no espaçamento entre dois mínimos consecutivos com o aumento de Φ . Enquanto o aumento

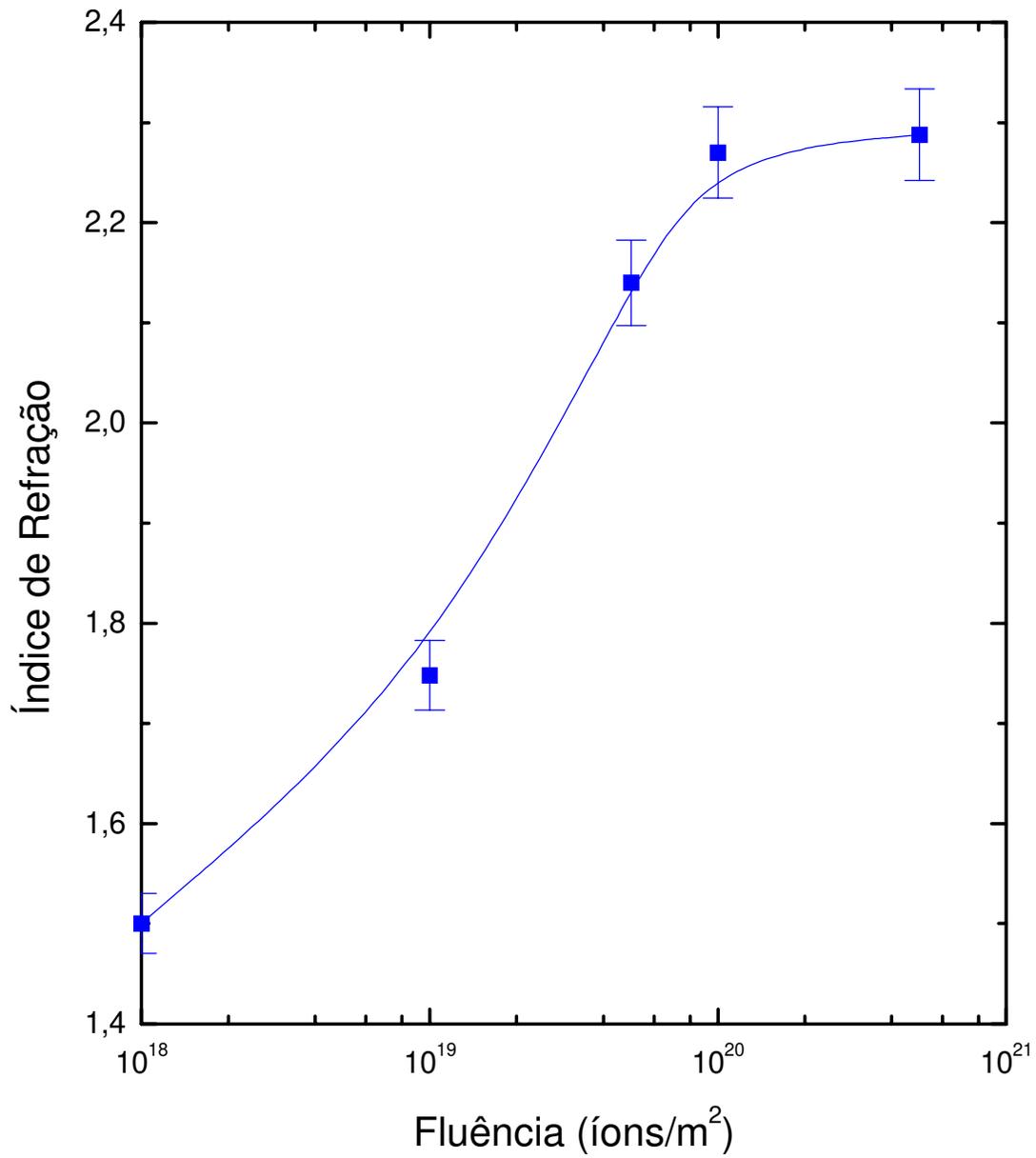


Fig.4.18 – Índice de refração dos filmes em função da fluência de íons N⁺. O valor de n do filme não implantado é igual a 1,55.

na intensidade das oscilações reflete aumento em n , o aumento do espaçamento entre mínimos consecutivos está associado com a diminuição na espessura dos filmes.

4.2.6 – Resistividade Elétrica

A resistividade elétrica, ρ , é uma das propriedades mais fortemente afetadas pelo bombardeamento iônico, como mostra a curva ρ vs Φ na Fig.4.19. Os valores apresentados neste gráfico foram normalizados à resistividade do filme como-depositado ($\rho_0=1,955 \times 10^7 \Omega\text{m}$). Há portanto queda de cerca de 12 ordens de grandeza em ρ quando a fluência é variada entre 0 e 10^{21} íons/m².

Este comportamento é consistente com a diminuição do gap óptico com Φ e pode ser interpretado como causado pela mesma alteração estrutural: aumento na concentração de ligações insaturadas.

Ligações duplas de carbono induzem elétrons π delocalizados na estrutura polimérica, aumentando a concentração de portadores de carga. Outro processo que favorece a diminuição em ρ é o entrelaçamento das cadeias carbônicas. Polímeros altamente entrelaçados fornecem caminhos de condução mais longos para os portadores, aumentando assim a mobilidade dos mesmos.

O aumento na condutividade elétrica em polímeros convencionais irradiados com feixes de íons é, em alguns casos, associado à formação de precipitados gráfiticos [4.12-4.14]. Entretanto, como verificado por espectroscopia EPR não há evidências de que haja precipitação de fases gráficas na estrutura polimérica. Além disto, as propriedades mecânicas e ópticas do grafite são distintas das propriedades dos filmes discutidas neste

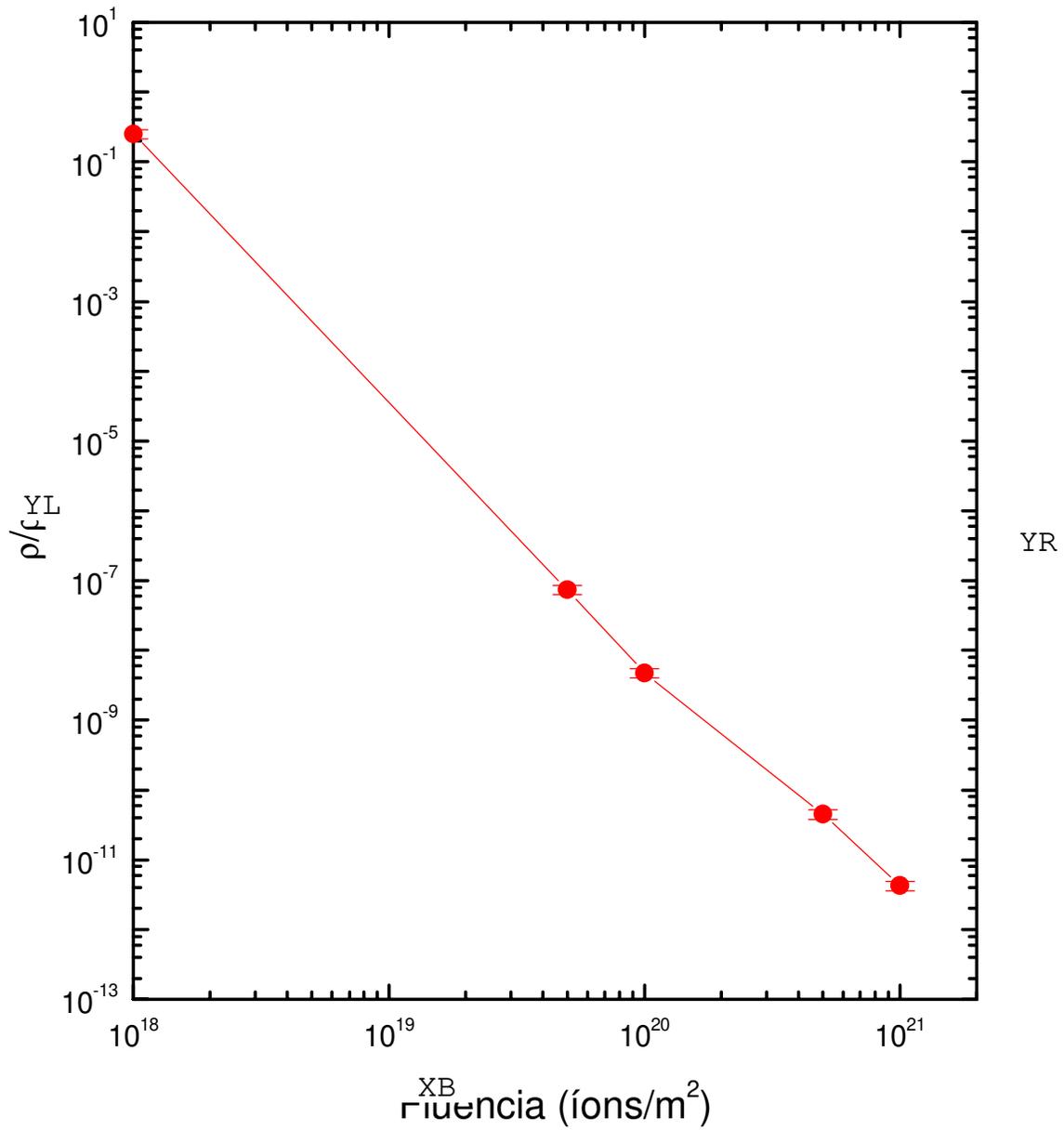


Fig.4.19 – Resistividade elétrica dos filmes em função da fluência. Os valores apresentados neste gráfico foram normalizados pela resistividade do filme como-depositado ($\rho_0 = 1,955 \times 10^7 \Omega.m$).

trabalho. Assim, a forte diminuição em ρ com Φ pode ser atribuída à formação de uma estrutura rica em carbono, tridimensionalmente conectada e com alta concentração de portadores de carga.

De acordo com os resultados apresentados nesta seção, filmes finos de polímero depositados a plasma podem ter sua resistividade elétrica variada desde a de um isolante até a de um condutor. Este amplo controle de ρ possibilita a utilização destes materiais como películas condutoras semi-transparentes.

4.3 – Influência da Massa do Íon Implantado nas Propriedades dos Filmes

Nesta seção, discute-se o efeito da implantação de íons de diferentes massas nas propriedades estruturais, ópticas, elétricas e mecânicas dos filmes. Este estudo foi desenvolvido em filmes depositados a partir de plasmas de misturas de acetileno, C₂H₂, e hélio, com fluxos de 3 e 5 sccm respectivamente. A pressão total dos gases no reator foi de 8 Pa e o tempo de deposição foi de 20 minutos.

As implantações foram realizadas com íons de He⁺, N⁺ e Ar⁺ a 150 keV, variando-se a fluência entre 10¹⁸ e 10²¹ íons/m². Para evitar aquecimento excessivo das amostras, a densidade de corrente do feixe de íons não foi superior a 2,0 µA/cm².

4.3.1 – Análise da Estrutura Molecular dos Filmes por Espectroscopia no Infravermelho

Espectros IV de filmes como-depositados e implantados a diversas fluências com He⁺, N⁺ e Ar⁺ são apresentados respectivamente nas figuras 4.20, 4.21 e 4.22.

Os espectros dos filmes como-depositados (A) são característicos de polímeros depositados a partir de hidrocarbonetos alifáticos, apresentando bandas de absorção em 2920, 2870 e 1400 cm⁻¹. As duas primeiras são atribuídas ao estiramento e a última à deformação de ligações C-H em grupos CH₂ e CH₃. Vibrações de estiramento de ligações C=C dão origem a uma banda de absorção em torno de 1600 cm⁻¹.

Grupos carbonila (C=O) e hidroxila (O-H) também são identificados na estrutura do polímero pelas absorções em 1720 e 3480 cm⁻¹, respectivamente. Como oxigênio não foi deliberadamente introduzido no reator durante o processo de deposição, atribui-se o

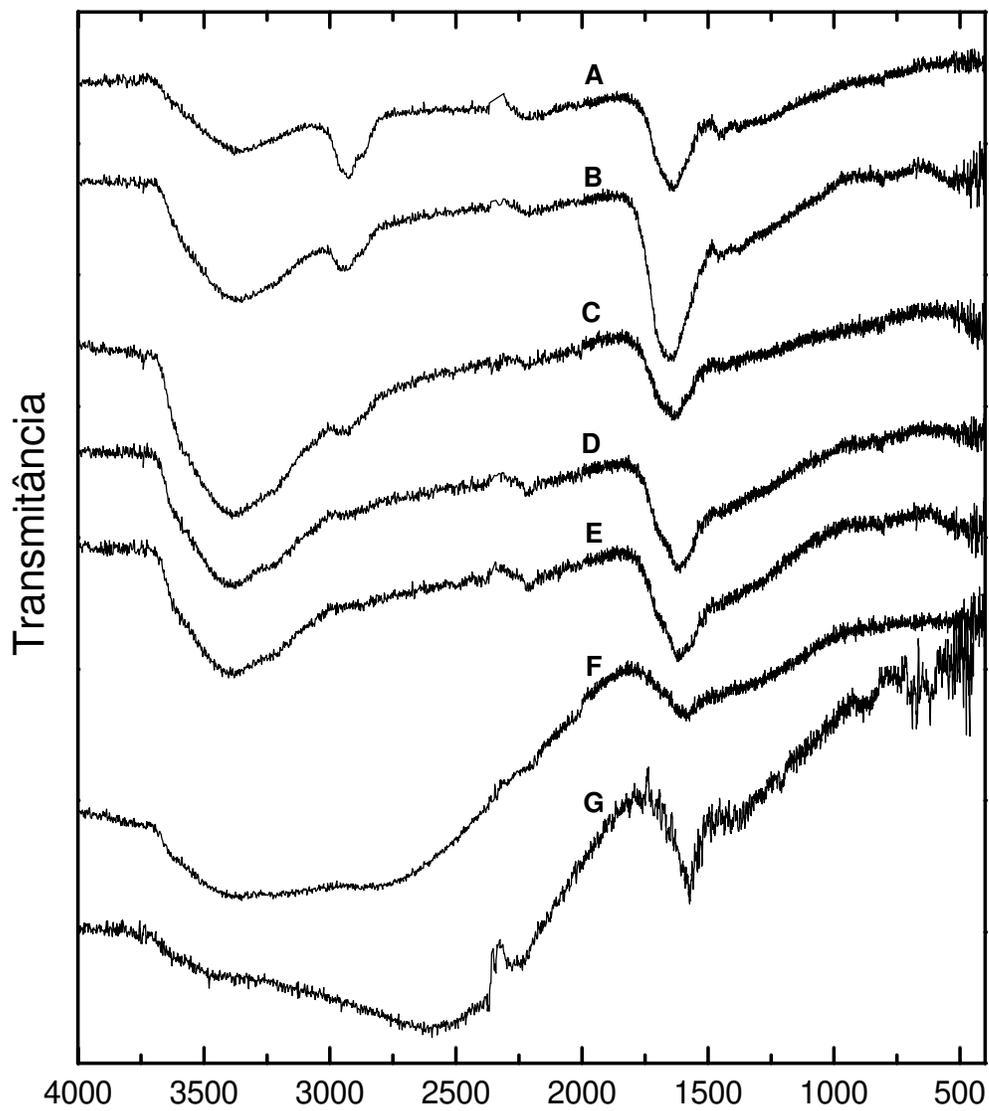


Fig.4.20 – Espectros IV de transmitância dos filmes: (A) como-depositado e irradiados a 150 keV com He^+ a (B) 1×10^{18} íons/ m^2 , (C) 1×10^{19} íons/ m^2 , (D) 5×10^{19} íons/ m^2 , (E) 1×10^{20} íons/ m^2 , (F) 5×10^{20} íons/ m^2 e (G) 1×10^{21} íons/ m^2 .

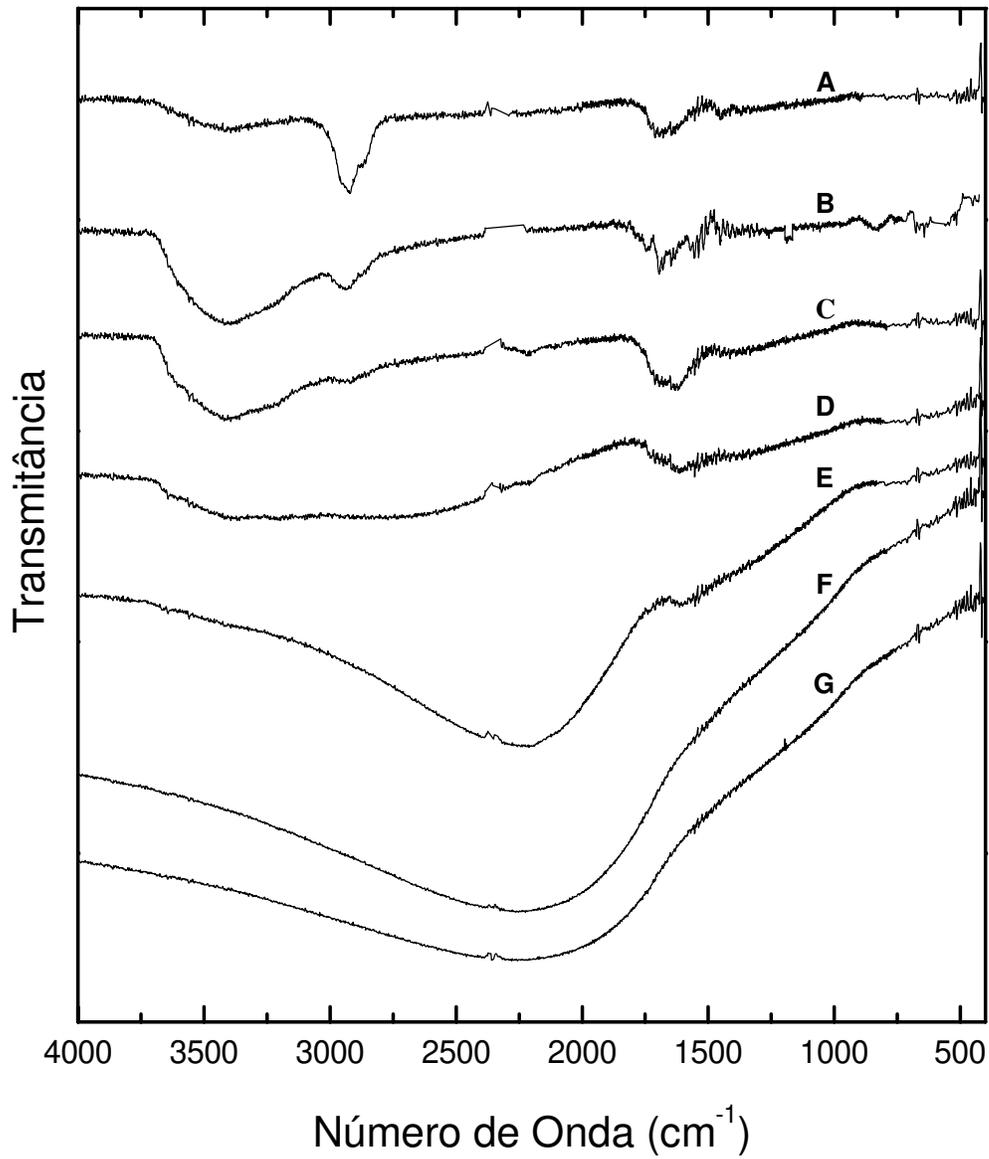


Fig.4.21 -- Espectros IV de transmitância dos filmes: (A) como-depositado e irradiados a 150 keV com N⁺ a (B) 1x10¹⁸ íons/m², (C) 1x10¹⁹ íons/m², (D) 5x10¹⁹ íons/m², (E) 1x10²⁰ íons/m² e (F) 5x10²⁰ íons/m² e (G) 1x10²¹ íons/m².

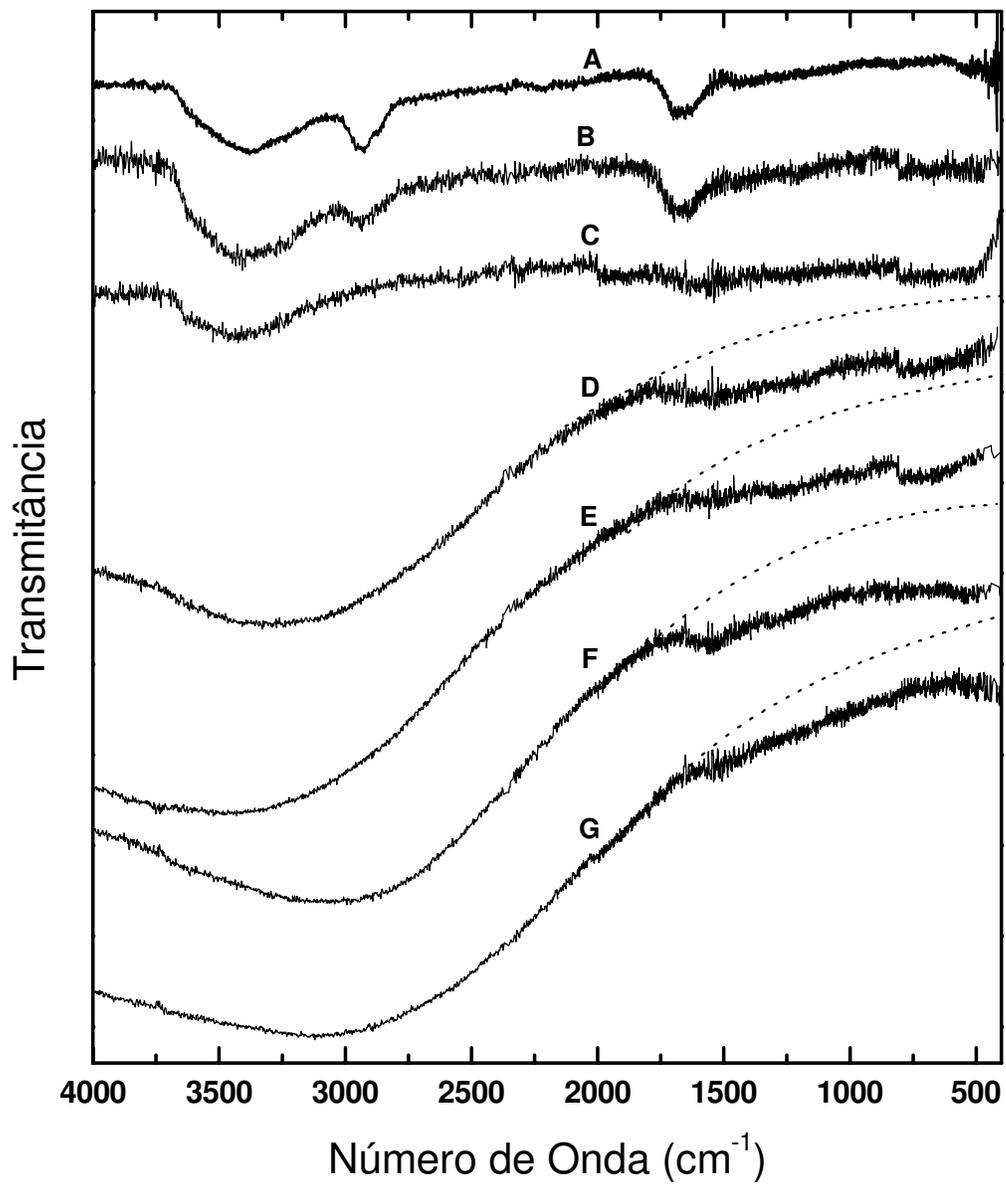


Fig.4.22 -- Espectros IV de transmitância dos filmes: (A) como-depositado e irradiados a 150 keV com Ar^+ a (B) 1×10^{18} íons/ m^2 , (C) 1×10^{19} íons/ m^2 , (D) 5×10^{19} íons/ m^2 , (E) 1×10^{20} íons/ m^2 , (F) 5×10^{20} íons/ m^2 e (G) 1×10^{21} íons/ m^2 .

surgimento destas espécies no filme à captura de oxigênio e vapor d'água atmosféricos, pelos radicais livres residuais incorporados na estrutura do sólido durante o processo de polimerização a plasma.

Foi observado em estudos desenvolvidos por Yasuda et al [4.6], que compostos com ligações triplas ou duplas conjugadas polimerizam em plasmas com pouca liberação de hidrogênio, sugerindo que a polimerização destes compostos ocorre via ruptura das ligações duplas e triplas. Assim, a ausência da banda em torno de 2100 cm^{-1} , relacionada com o estiramento de ligações $\text{C}\equiv\text{C}$, indica que há fragmentação da ligação tripla do acetileno durante o processo de deposição.

Os espectros dos filmes bombardeados (B-G), revelam que a passagem do íon pelo material causa mudanças estruturais significativas. Pode ser observado nas três figuras que, quando a fluência é aumentada há perda contínua de hidrogênio dos filmes, caracterizada pela diminuição na intensidade das absorções C-H em 2920, 2870 e 1400 cm^{-1} . Este processo é chamado de dehidrogenação e é atribuído à intensa fragmentação de ligações químicas produzida na estrutura polimérica pelo processo de bombardeamento iônico. Os espectros das figuras 4.20, 4.21 e 4.22 demonstram ainda que há aumento nas bandas de absorção $\text{C}=\text{C}$ (1600 cm^{-1}) quando a fluência é aumentada. Este efeito é mais evidente nos filmes irradiados com He^+ (Fig.4.20). As intensidades das absorções devidas a grupos carbonila (1720 cm^{-1}) e hidroxila (3480 cm^{-1}) também aumentam quando irradiações com baixas fluências são realizadas. Para valores mais elevados de Φ , há tendência de queda na intensidade das absorções O-H e $\text{C}=\text{O}$, exceto nos espectros dos filmes irradiados com He. Ou seja, o comportamento destas e das demais bandas de absorção com a fluência é fortemente dependente do íon empregado no bombardeamento.

Nota-se que o crescimento das bandas C=C, C=O e O-H com a fluência ocorre mais lentamente nos espectros dos filmes irradiados com He⁺. Nas amostras bombardeadas com N⁺ e Ar⁺ este aumento é observado somente para baixos valores de Φ (10^{18} íons/m²).

A intensa fragmentação de ligações químicas induzida pelo bombardeamento iônico gera, além de outras espécies, radicais livres na estrutura polimérica. É sabido que ligações de carbono insaturadas e o entrelaçamento das cadeias são formados a partir de ligações pendentes no sólido. Assim, o aumento na concentração de ligações insaturadas, reflete aumento no grau de dissociação de ligações químicas com Φ .

Como já foi discutido, o aumento da fluência de bombardeamento tende a aumentar o grau de reticulação das cadeias poliméricas, tornando a difusão de gases para o volume do polímero cada vez mais difícil. Como consequência, a incorporação de oxigênio no filmes é diminuída com Φ . Estes são os típicos resultados obtidos para filmes de polímero altamente entrelaçados, como aqueles bombardeados com N⁺ e Ar⁺ a altas fluências.

Entretanto, quando há aumento na concentração de O com Φ , como o observado nos espectros dos filmes irradiados com He⁺, pode-se dizer que o grau de entrelaçamento das cadeias é baixo, permitindo o fluxo de gases para o corpo do polímero. Este comportamento sugere que os filmes irradiados a altas fluências com N⁺ e Ar⁺ tornam-se mais entrelaçados que aqueles irradiados com He⁺.

Assim como nos demais espectros IV discutidos até o presente momento, nota-se nas figuras 4.20, 4.21 e 4.22, o surgimento de bandas de interferência óptica no espectro

IV dos filmes. As fluências de bombardeamento para as quais tais bandas começam a aparecer dependem da espécie iônica empregada no bombardeamento. No caso de filmes irradiados com He^+ as bandas aparecem a partir de $\Phi = 5 \times 10^{20}$ íons/m², enquanto nas implantações realizadas com Ar^+ elas surgem para fluências dez vezes menores.

De acordo com os resultados obtidos por espectroscopia IV pode-se concluir que a irradiação iônica produz um material rico em carbono, pela perda de H, com aumento na concentração de ligações insaturadas e no grau de reticulação das cadeias. Entretanto o grau destas alterações é fortemente dependente da fluência e da massa do íon empregado.

4.3.2 – Simulação dos Mecanismos de Perda de Energia dos Íons

Nesta seção, as simulações da perda de energia dos íons foram realizadas empregando-se como alvo um polímero com a mesma composição elemental dos filmes depositados em plasmas de acetileno. As perdas de energia de íons He^+ , N^+ e Ar^+ a 150 keV por processos eletrônicos e nucleares, são respectivamente mostradas nas Fig.4.23 e 4.24, em função da profundidade de penetração dos íons.

Como discutido na seção 1.2, a perda de energia dos íons pelo impacto com elétrons de átomos e moléculas do polímero gera espécies ionizadas, excitadas e ruptura de ligações químicas. Já as colisões entre íons e núcleos induz deslocamento de átomos de suas posições e conseqüentemente, a fragmentação da cadeia polimérica. Nas simulações apresentadas nas Figs. 4.23 e 4.24, os processos eletrônicos são representados por ionizações e os nucleares por deslocamentos de átomos.

Para pequenas profundidades de penetração, íons Ar^+ produzem maior ionização das cadeias que o N^+ (Fig.4.23). Já o He^+ produz o menor grau de ionização na região próxima da superfície por ser o átomo mais leve dentre os três comparados. Entretanto,

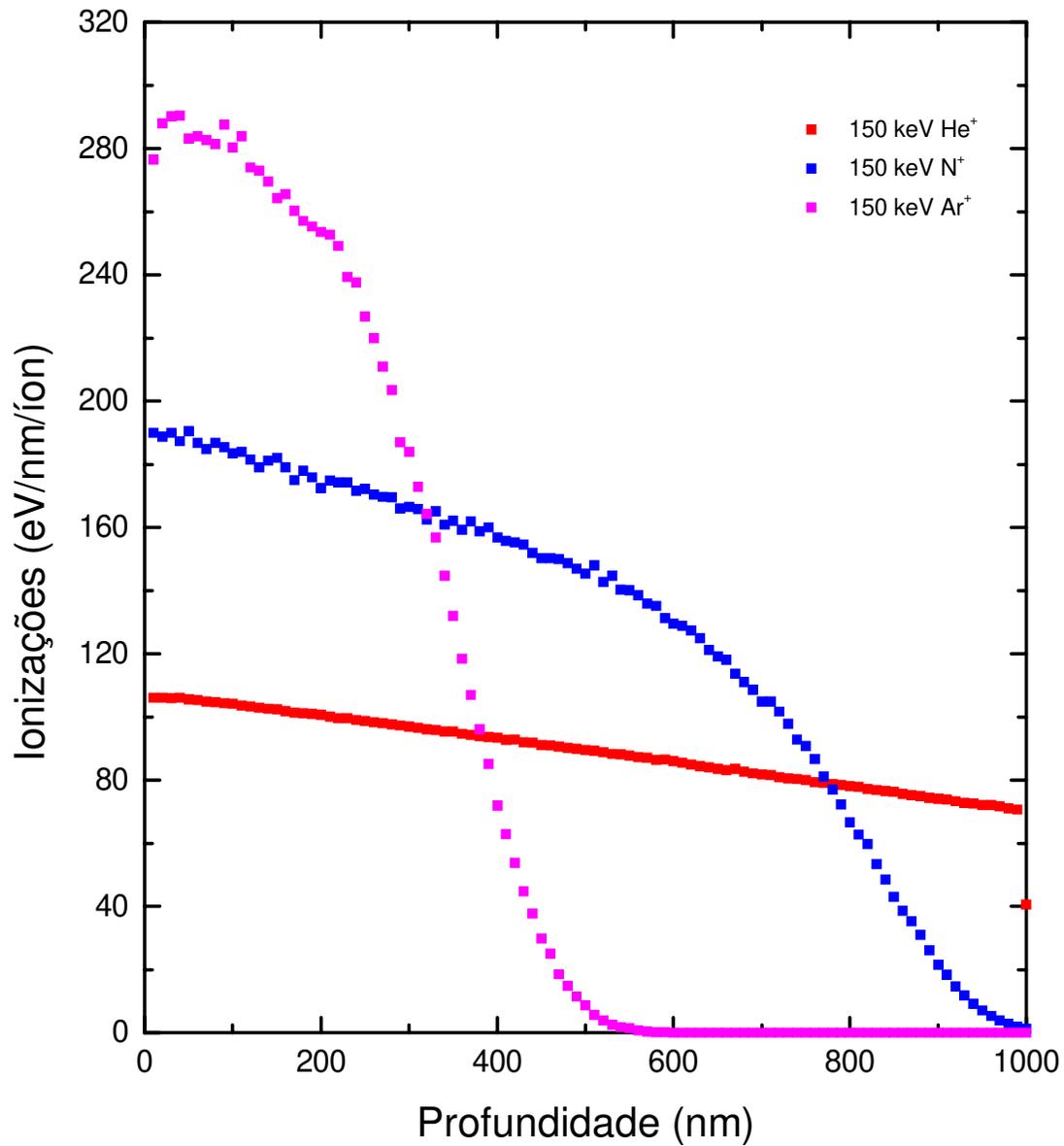


Fig.4.23 – Perda de energia dos íons He⁺, N⁺ e Ar⁺ a 150 keV por ionizações de átomos e moléculas do filme. As simulações foram realizadas com o programa computacional TRIM, considerando-se a espessura dos filmes como 700 nm.

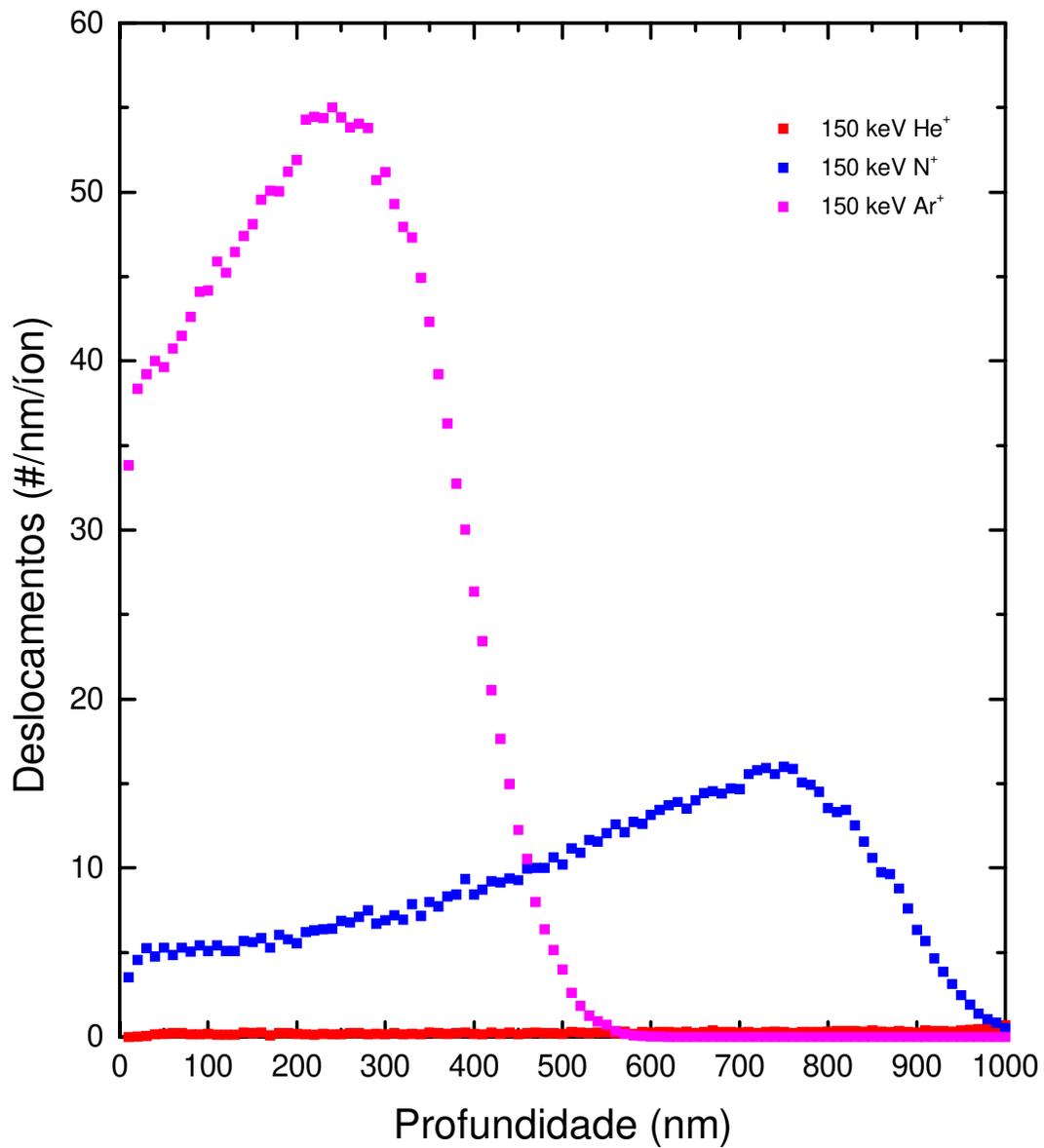


Fig.4.24 – Perda de energia dos íons He⁺, N⁺ e Ar⁺ por deslocamentos de átomos de suas posições na cadeia polimérica. As simulações foram calculadas com o programa TRIM, considerando-se a energia de aceleração dos íons de 150 keV.

He^+ penetra mais profundamente que N^+ e Ar^+ , produzindo maior ionização em camadas mais profundas do polímero. Isto resulta em maior volume de material modificado.

A Fig.4.24 mostra que o número de deslocamentos produzidos por íons He^+ é pequeno em toda a extensão do filme, com o número máximo de eventos ocorrendo no substrato. Como a capacidade de ionização de Ar^+ é muito alta na região próxima da superfície, os íons incidentes são rapidamente desacelerados e as colisões nucleares começam a ocorrer em camadas superficiais, produzindo um máximo no número de deslocamentos ao redor de 240 nm. Na região próxima da superfície íons N^+ produzem um alto grau de ionização, mas cerca de sete vezes menos deslocamentos que íons Ar^+ .

Foi proposto na interpretação dos espectros IV que o grau de entrelaçamento das cadeias é maior para irradiações a altas fluências com íons mais pesados, N^+ e Ar^+ . Em polímeros, o processo de reticulação é atribuído principalmente aos mecanismos de perda de energia dos íons por colisões eletrônicas. Assim, o maior nível de entrelaçamento das cadeias nos filmes irradiados com íons mais pesados, reflete o maior grau de ionização produzida na estrutura do sólido por estes elementos que o produzido por He^+ .

Os perfis de distribuição dos íons implantados são mostrados na Fig. 4.25. É interessante notar que íons He^+ e N^+ penetram toda a extensão do filme (700 nm) e são implantados no substrato. Por outro lado, íons Ar^+ são implantados no volume do polímero, deixando uma camada, de cerca de 30% da espessura do filme, de material inalterado.

4.3.3 - Propriedades Ópticas e Elétricas

As condições de bombardeamento empregadas neste estudo resultaram em mudança de cor das amostras, com perda da transparência. Filmes inicialmente amarelos tornam-se marrons e pretos brilhantes quando implantados com médias (1×10^{19} - 5×10^{19} íons/m²) e altas (1×10^{20} - 1×10^{21} íons/m²) fluências, respectivamente. Com o intuito de investigar mais a fundo tais fenômenos, espectroscopia no ultravioleta-visível, UV-vis, foi empregada.

Espectros de transmitância dos filmes, variando desde a região visível até a infravermelho-próximo (400-2500 nm), revelaram que a queda na transparência das amostras com Φ , ocorre não somente para luz visível, mas para toda a região do espectro analisada. Há portanto, estreitamento do gap óptico dos filmes com o aumento da fluência de bombardeamento. A partir de espectros de transmitância e refletância das amostras, a dependência do coeficiente de absorção α com a energia do fóton incidente foi determinada e o gap óptico foi então obtido. Os resultados são apresentados na Fig.4.26 para as três espécies iônicas investigadas.

Nota-se queda em E_G com o aumento de Φ para qualquer das espécies utilizadas no bombardeamento. Este comportamento é consistente com o aumento no grau de insaturação das cadeias com o aumento de Φ , conforme já foi discutido.

Nota-se também, nas curvas da Fig.4.26 que a diminuição no gap óptico com Φ é fortemente dependente da massa do íon implantado. A amostra irradiada com N⁺ a 10^{20} íons/m² resultou em um valor de E_G cerca de duas vezes menor que aquela irradiada com Ar⁺, e cerca de 3 vezes menor que a implantada com He⁺.

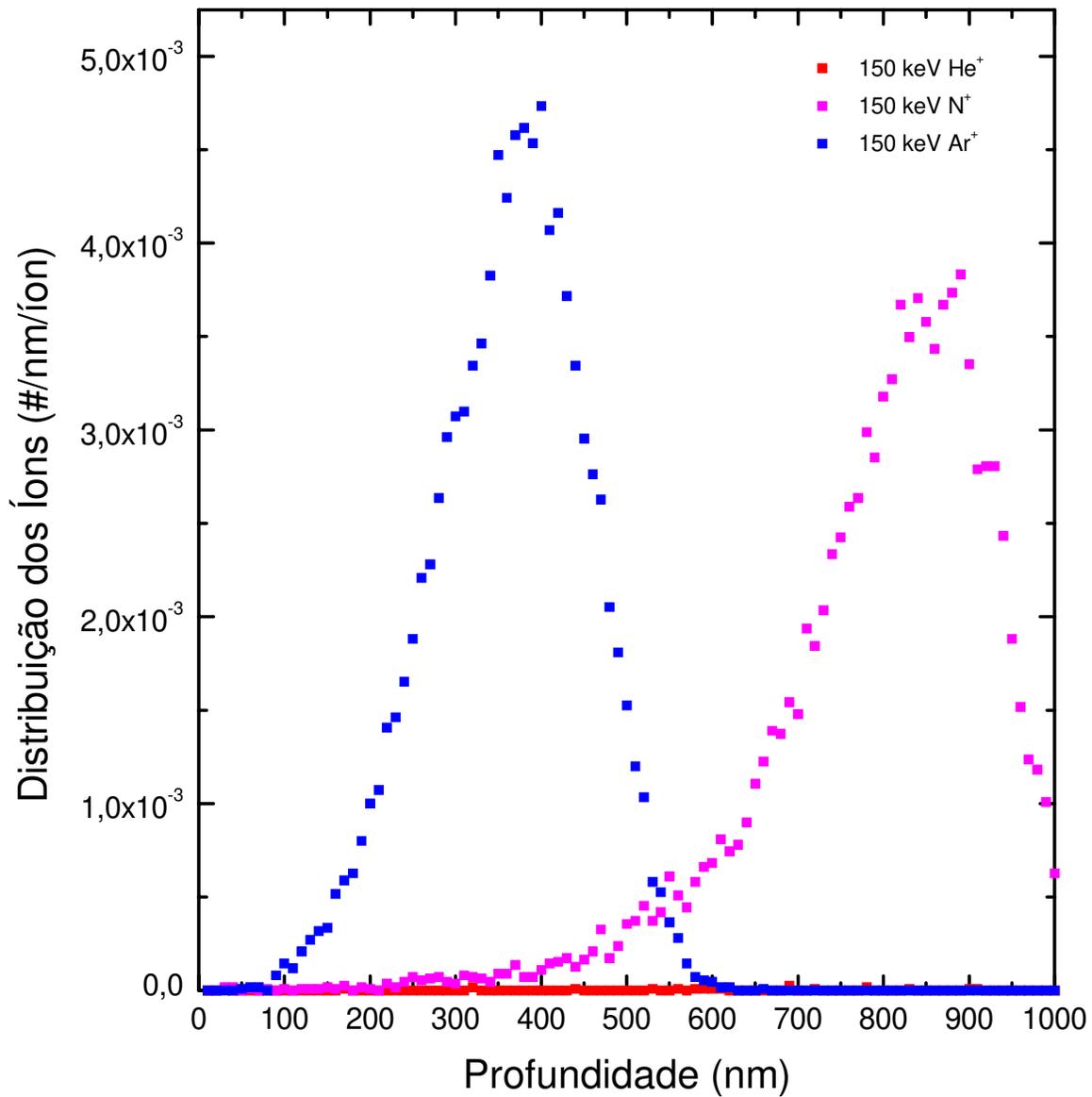


Fig.4.25 – Perfil de implantação de íons He⁺, N⁺ e Ar⁺ no filme de polímero. Estas informações foram obtidas a partir de simulações computacionais realizadas com o programa TRIM, considerando-se E₀ = 150 keV.

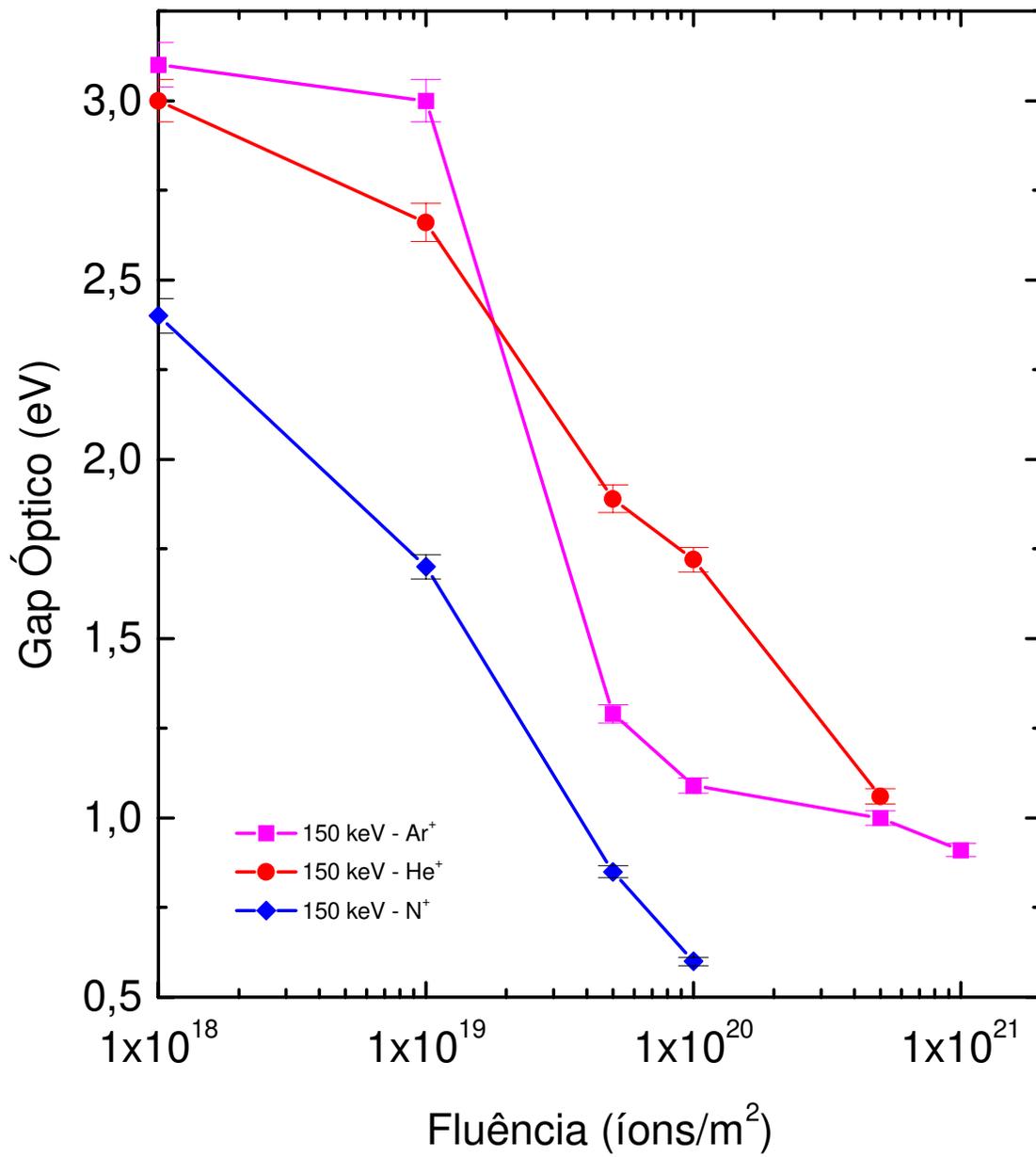


Fig.4.26 – Gap óptico dos filmes implantados com íons He⁺, N⁺ e Ar⁺ em função da fluência de irradiação. O valor de E_G do filme como-depositado é igual a 3,0 eV.

Além da mudança de cor, observou-se também que os filmes irradiados com maiores fluências (dependente da espécie iônica utilizada), adquiriam um brilho metálico. Este efeito pode ser associado com o processo de compactação da estrutura polimérica, que de uma certa forma, produz um rearranjo estrutural tornando a microestrutura superficial menos rugosa que a do filme irradiado com condições menos intensas. A diminuição no tamanho dos poros, diminui o número de defeitos que agem como centros espalhadores de luz.

Elétrons π , das ligações de carbono duplas, são elétrons delocalizados e, desta forma, quando presentes em grande número, fornecem caráter metálico ao filme de polímero. Estas características adquiridas pelos polímeros irradiados tornam-se de grande utilidade para fabricação de janelas ópticas, revestimentos para lentes de óculos e camadas decorativas.

Uma outra propriedade bastante sensível à irradiação iônica é a resistividade elétrica ρ . A Fig.4.27 mostra a dependência de ρ com a fluência para filmes implantados com He^+ , N^+ e Ar^+ . Os valores apresentados neste gráfico foram normalizados pelo valor da resistividade do filme como-depositado ($5 \times 10^8 \Omega\text{m}$).

Observa-se queda de várias ordens de grandeza em ρ quando a fluência é variada entre 0 e 10^{21} íons/ m^2 . A queda mais pronunciada, de cerca de 11 ordens de grandeza, foi verificada para o filme implantado com N^+ a 10^{20} íons/ m^2 .

A queda em ρ com Φ também reflete o incremento no número de elétrons π delocalizados das ligações de carbono insaturadas. Entretanto, há outro efeito induzido pelo bombardeamento iônico na estrutura do filme que tende a diminuir sua resistividade elétrica: o entrelaçamento das cadeias. Em polímeros altamente reticulados, a mobilidade

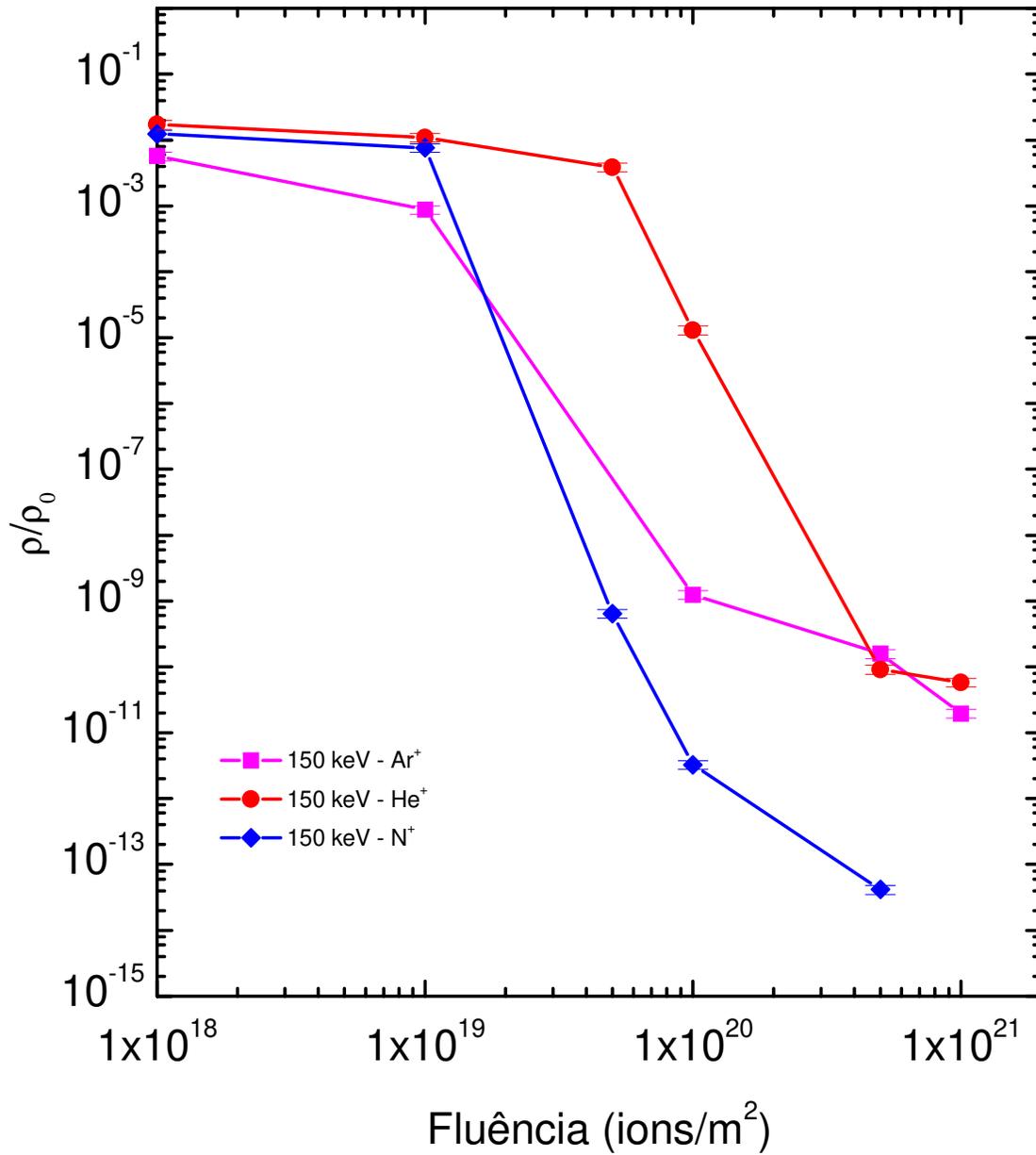


Fig.4.27 – Resistividade elétrica dos filmes em função da fluência de bombardeamento, empregando-se íons de diferentes massas: He, N e Ar. Os valores apresentados neste gráfico foram normalizados pela resistividade do filme como-depositado ($5 \times 10^8 \Omega \cdot m$).

dos portadores é aumentada pelos caminhos de condução mais longos oferecidos por este tipo de estrutura.

Assim, duas modificações estruturais podem ser apontadas como as principais responsáveis pela queda na resistividade elétrica dos filmes: o aumento na concentração de ligações insaturadas e no grau de entrelaçamento das cadeias. A primeira tende a aumentar o número de portadores de carga enquanto a última aumenta a mobilidade dos mesmos.

Como Ar^+ é o átomo mais pesado dentre os três comparados neste trabalho, esperava-se que as irradiações com este íon causassem o maior nível de alteração nas propriedades do sólido. Entretanto, como pode ser verificado nas Figs.4.26 e 4.27, as modificações mais acentuadas são observadas para filmes irradiados com N^+ . Este comportamento é um resultado das diferentes maneiras de dissipação de energia das três espécies iônicas utilizadas.

A capacidade de íons He^+ de deslocar átomos e ionizá-los é menor que a de íons N^+ e Ar^+ (Figs.4.23 e 4.24). Neste sentido, as alterações induzidas nas propriedades dos filmes bombardeados com He^+ são menos intensas.

O grau de ionização produzido por íons Ar^+ é muito pronunciado na região próxima da superfície. Entretanto, irradiações com este elemento geram um número elevado de deslocamentos ao redor de 240 nm. O recuo de átomos e moléculas de suas posições fragmenta as cadeias carbônicas, diminuindo suas conectividades e fragilizando o material. Ou seja, há duas tendências em oposição nas irradiações com Ar^+ a 150 keV: há alto grau de entrelaçamento mas a degradação das cadeias ocorre em regiões muito próximas da superfície.

Deve ser lembrado ainda que, para a energia de bombardeamento empregada, íons Ar^+ não penetram toda a extensão do filme (700 nm), deixando uma camada relativamente espessa de polímero inalterada. Quando propriedades tais como a resistividade elétrica e o gap óptico são investigadas, esta camada deixa de contribuir na modificação das propriedades do sólido.

Já as implantações com N^+ produzem um grau relativamente elevado de ionização e um número máximo de eventos nucleares cerca de 13 vezes menor que o eletrônico. Além disto, este máximo de deslocamentos atômicos é localizado na interface filme-substrato (700 nm). De acordo com estes resultados e dos obtidos nas investigações das propriedades ópticas e elétricas, pode-se afirmar que para a energia de bombardeamento empregada neste trabalho, íons N^+ são mais eficazes na alteração das propriedades dos filmes.

4.3.4 – Taxa de Corrosão

A resistência dos filmes à oxidação, investigada através de suas taxas de corrosão R , é outra propriedade sensível ao bombardeamento iônico. A Fig.4.28 mostra o comportamento de R em função da fluência de íons He^+ , N^+ e Ar^+ . Para as amostras comodepositadas, R é igual a 7,9 nm/min e aumenta para as irradiações a 10^{18} íons/m². Já as amostras irradiadas com fluências entre 10^{18} e 10^{21} íons/m² apresentam decréscimo contínuo em R . Para interpretar este resultado deve-se levar em consideração que o grau de reticulação das cadeias poliméricas varia com a fluência de bombardeamento.

Como discutido na seção 4.2, a concentração de radicais livres formados no filme durante o bombardeamento é fortemente dependente do número de átomos implantados.

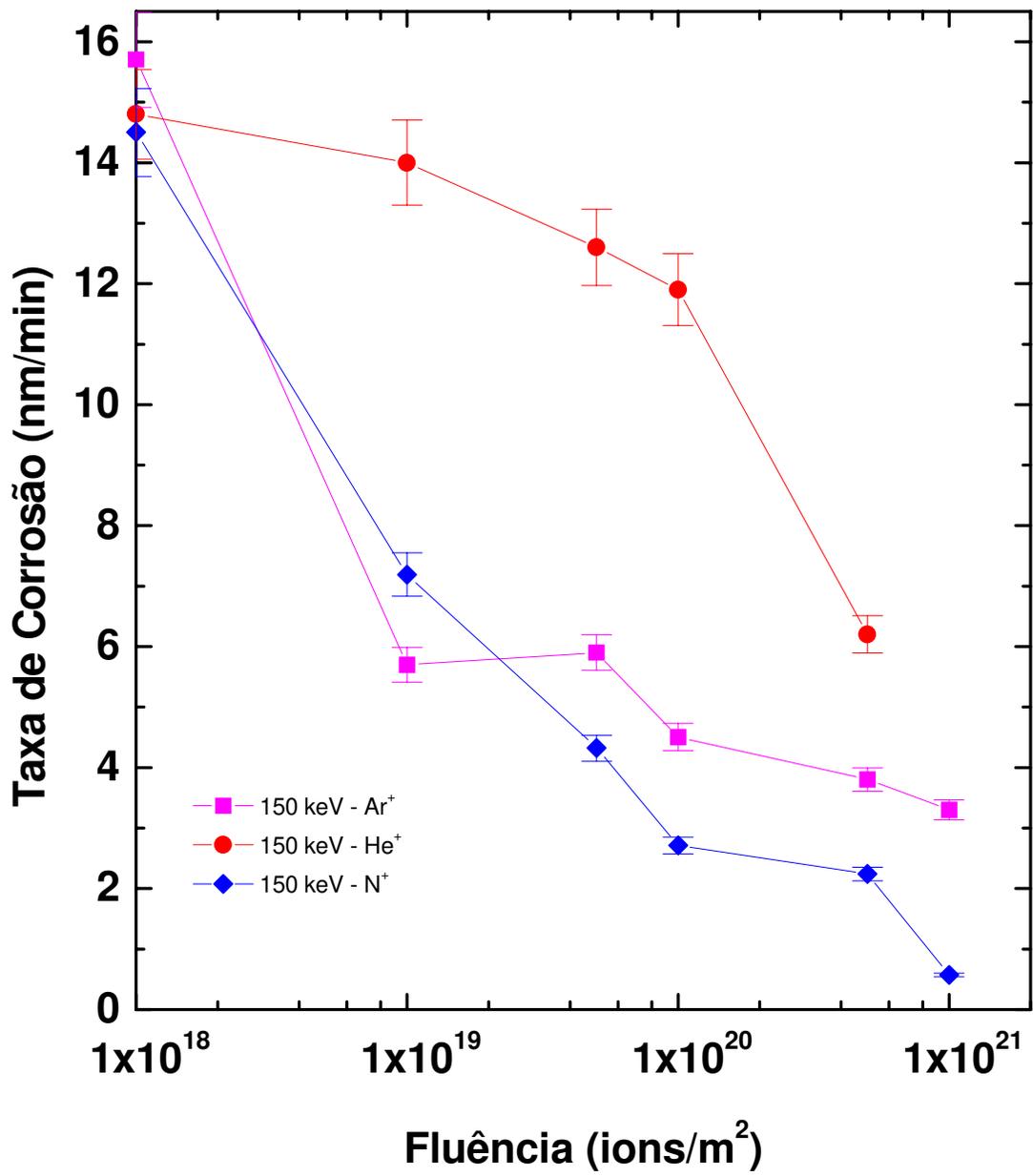


Fig.4.28 – Taxa de corrosão dos filmes em função da fluência de íons He⁺, N⁺ e Ar⁺. A taxa de corrosão da amostra como-depositada é igual a 7,9 nm/min.

Quando a fluência empregada na irradiação é baixa, ligações pendentes são formadas, mas em pequeno número e distantes de modo que recombinações não ocorrem efetivamente. Ao invés disto, conexões inicialmente existentes no filme como-depositado são rompidas e não voltam a ser estabelecidas. Neste caso, o efeito do bombardeamento iônico é o de degradar a estrutura polimérica.

Quando irradiações são efetuadas com médios e altos valores de Φ (10^{19} - 10^{21} íons/m²), um número elevado de ligações pendentes é formado na estrutura do filme. Nestas condições, a recombinação de radicais em cadeias vizinhas torna-se um processo bastante provável, resultando em um material altamente entrelaçado.

O entrelaçamento gera pontos de conexão entre as cadeias que limitam o movimento vibracional do esqueleto carbônico tornando a estrutura rígida. Além disto, as cadeias são aproximadas quando unidas por ligações covalentes, diminuindo a distância entre átomos e moléculas do filme. Estes processos tornam o filme compacto e fechado, aumentando fortemente sua resistência ao ataque químico.

Dentre as três espécies iônicas empregadas neste estudo, observou-se que irradiações com He⁺ resultam em filmes com taxas de corrosão expressivamente maiores que os irradiados com N⁺ e Ar⁺. Muito embora íons de He produzam um menor grau de degradação das cadeias, sua capacidade de ionização (Fig.4.23) e conseqüentemente de reticulação, também é baixa. O filme que demonstrou maior resistência à corrosão foi o bombardeado com íons N⁺ a 10^{21} íon/m², cujo valor de R é cerca de 8 vezes menor que o do filme como-depositado.

4.3.5 – Dureza

Neste trabalho, a investigação da dureza foi motivada pela verificação que os filmes tornavam-se bastante resistentes a riscos e a remoção do substrato após o bombardeamento. A partir desta constatação, medidas de dureza foram realizadas com a técnica de nanoindentação, obtendo-se resultados que serão apresentados a seguir.

A influência da espécie utilizada como íon na dureza, D , dos filmes é mostrada na Fig.4.29 para diversos valores de Φ . Os valores de D apresentados neste gráfico foram medidos a 30 nm de profundidade, que corresponde a cerca de 5% da espessura do filme.

Os filmes bombardeados a 10^{18} íons/m² não apresentam grandes variações na dureza, que permanece praticamente a mesma do filme como-depositado (0,5-1,1 GPa). Entretanto, quando Φ é aumentada entre 10^{19} e 10^{21} íons/m², há aumento progressivo em D para qualquer das espécies utilizadas no bombardeamento. Este resultado é mais uma vez atribuído ao aumento no grau de reticulação das cadeias com o aumento de Φ , formando uma estrutura compacta, rígida e coesa.

Filmes irradiados com condições mais severas, como por exemplo com Ar⁺ a 10^{21} íons/m², resultam em valores de D tão altos quanto 10,2 GPa. As durezas de aços inoxidáveis e aços ferramentas encontram-se entre 2-3 e 5-12 GPa, respectivamente. Com base nestes valores pode-se dizer que o filme de polímero inicialmente mole, torna-se duro com o bombardeamento iônico, com durezas comparáveis a de aços ferramentas.

Para médias e altas fluências (10^{19} - 10^{20} íons/m²), onde o efeito da espécie utilizada como íon torna-se mais evidente, nota-se que irradiações com N⁺ e Ar⁺, resultam em filmes substancialmente mais duros que aqueles irradiados com He⁺. Entretanto, para toda

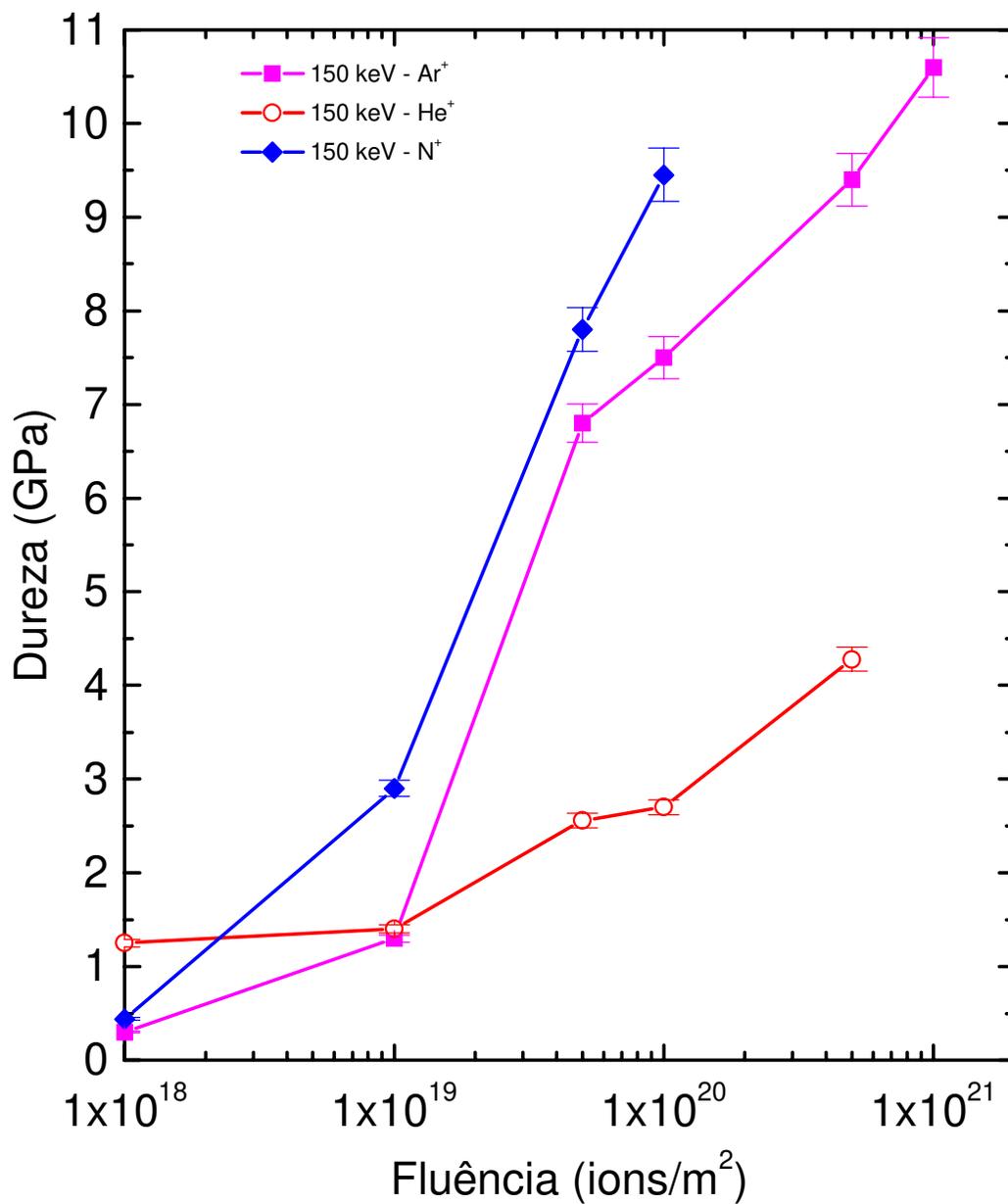


Fig.4.29 – Dureza dos filmes em função da fluência de íons He⁺, N⁺ e Ar⁺. Os valores apresentados neste gráfico foram obtidos a 30 nm de profundidade no filme. A dureza da amostra não-implantada está entre 0,5 a 1,0 GPa.

a faixa de fluência comparada, melhores resultados são obtidos para os filmes implantados com N^+ .

Para a energia de aceleração empregada, íons Ar^+ não penetram toda a extensão do filme (Fig.4.25), resultando em regiões mais profundas da amostra completamente inalteradas. Quando propriedades de bulk são investigadas, esta porção de filme não modificada também é levada em consideração e não contribui para a modificação. Associado a este fato está o alto nível de deslocamentos atômicos (Fig.4.24) produzido por Ar^+ em regiões próximas da superfície, que favorece a fragmentação e conseqüentemente a degradação das cadeias poliméricas.

O nível máximo de deslocamentos atômicos gerado por N^+ é cerca de 3 vezes menor que o produzido por Ar^+ como mostra a Fig.4.23. Além disto, deve-se considerar que grande parte dos eventos nucleares ocorre fora do filme nas irradiações com N^+ , especialmente para maiores valores de fluência, onde há diminuição acentuada na espessura dos filmes. Íons N^+ são mais leves que Ar^+ e assim penetram maiores distâncias causando maiores volumes de material modificado. Estes são os principais fatores responsáveis pelo melhor desempenho de íons N^+ a 150 keV na modificação das propriedades dos filmes investigados.

Filmes de polímero depositados a plasma são materiais bastante versáteis e com um amplo campo de aplicações em virtude da facilidade e do baixo custo com que são sintetizados. Além disto, deve-se mencionar o controle de suas propriedades através do ajuste dos parâmetros empregados no processo de deposição. Entretanto, filmes depositados a plasma são materiais mecanicamente frágeis, o que torna algumas aplicações inviáveis.

Neste trabalho, foi constatado que a dureza dos filmes é drasticamente aumentada pelo processo de bombardeamento iônico. Este resultado é bastante promissor pois viabiliza a aplicação destes materiais como camadas protetoras duras e resistentes à oxidação.

De uma forma geral, a adesão destes filmes a uma série de substratos é pobre, sendo mais um fator limitador para aplicações tecnológicas. Muito embora testes de adesão e de resistência a riscos não tenham sido realizados, pôde-se constatar que ambas as propriedades foram sensivelmente melhoradas com o bombardeamento iônico. Este efeito foi verificado quando tentou-se remover os filmes de um determinado substrato. Eles tornaram-se bastante resistentes a riscos e só foram parcialmente removidos com a utilização de lixas.

Assim, pode-se classificar os filmes implantados como materiais duros, compactos, densos e resistentes a riscos, adequados a uma série de aplicações tecnológicas tais como: revestimentos de peças automotivas, camadas endureedoras de próteses ósseas, camadas duras anti-riscos para óculos e dispositivos ópticos, revestimentos protetores resistentes ao ataque químico e condutores elétricos para fabricação de dispositivos eletrônicos.

Conclusões

5.1 – Influência da Energia dos Íons nas Propriedades dos Filmes

De acordo com os resultados discutidos na seção 4.1, foi verificado que filmes finos depositados em plasmas de benzeno e irradiados com N^+ à fluência de $5 \times 10^{19} N^+/m^2$ e energias no intervalo 50 a 150 keV, são modificados pelo bombardeamento iônico. O grau destas modificações é fortemente dependente da energia empregada na irradiação. Foi constatado que a irradiação produz:

- fragmentação de ligações químicas, excitações, ionizações e deslocamentos de átomos de suas posições na estrutura polimérica devido a eventos eletrônicos e nucleares;
- depleção de H dos polímeros devido à intensa fragmentação de ligações químicas induzida por este processo;
- modificação nas proporções dos elementos químicos do filme;
- aumento na densidade das amostras em virtude da perda de hidrogênio e de outras espécies químicas de baixo peso molecular;
- aumento na concentração de radicais livres, o que aumenta a concentração de átomos de oxigênio incorporados no filme e o grau de insaturação e reticulação das cadeias poliméricas;
- compactação das cadeias, induzida pelo processo de entrelaçamento, tornando a estrutura fechada e de difícil penetração;

- diminuição na espessura dos filmes devido a perda de espécies químicas durante o bombardeamento e à compactação induzida pelo entrelaçamento;

Como consequência das alterações estruturais e da composição, a dureza dos filmes foi fortemente aumentada. Obteve-se filmes com durezas maiores que a de aços inoxidáveis e comparáveis a de aços ferramentas. Este resultado é bastante promissor pois abre um novo campo de aplicações para filmes de polímero

Nas irradiações a 150 keV, há saturação na concentração de radicais livres no filme e assim, na concentração de oxigênio, no grau de reticulação, insaturação, densificação e compactação da estrutura polimérica.

5.2 – Efeito da Fluência de Bombardeamento nas Propriedades dos Filmes

Filmes depositados a partir de plasmas de benzeno foram irradiados a 150 keV com íons N^+ , variando-se Φ . O aumento da fluência de irradiação produz alterações estruturais e de composição tais como:

- queda gradativa na concentração de átomos de H no filme, refletindo o aumento no grau de fragmentação de ligações químicas com o aumento de Φ ;
- aumento na densidade dos filmes devido a emissão de espécies químicas leves durante a irradiação;
- aumento na concentração de spins como resultado do aumento no grau de fragmentação de ligações químicas;

- incorporação de O no filme em diferentes níveis, que é fortemente dependente da fluência utilizada;
- aumento progressivo no grau de insaturação e de reticulação das cadeias, formando uma estrutura compacta, coesa e fechada;
- Diminuição no tamanho dos poros, diminuindo a reflexão difusa da luz na superfície e conseqüentemente tornando os filmes mais brilhantes. Outro fator que fornece brilho metálico a estes materiais é o aumento na concentração de ligações insaturadas.

Estas alterações são refletidas nas propriedades dos filmes:

- observou-se queda na taxa de corrosão dos filmes. Este resultado foi atribuído à formação de uma estrutura coesa fechada, dificultando ou impossibilitando a difusão de gases para o volume do polímero;
- como consequência do aumento da concentração de ligações insaturadas, os filmes tornaram-se mais escuros, ou seja, houve queda na transmitância e aumento no coeficiente de absorção e no gap óptico dos filmes;
- o processo de densificação e compactação da estrutura polimérica resultaram em aumento acentuado no índice de refração dos filmes;
- a resistividade elétrica foi fortemente diminuída com o bombardeamento iônico. O filme inicialmente isolante tornou-se condutor como consequência do aumento no grau de insaturação e de reticulação das cadeias. Este amplo controle da resistividade elétrica torna os filmes depositados a plasma e

irradiados com feixes de íons promissores como películas condutoras de alta resistência mecânica;

Assim como na energia de aceleração dos íons, na fluência de bombardeamento empregada também existe uma saturação a partir da qual as modificações induzidas pelo feixe de íons não são mais aumentadas. Neste caso, esta estabilização é iniciada à fluência de 5×10^{20} íons/m².

5.3 – Influência da Massa do Íon Implantado na Propriedades dos Filmes

Na seção 4.3 foi verificado que filmes depositados em plasmas de misturas de acetileno e hélio são diferentemente alterados, de acordo com a espécie iônica empregada no bombardeamento (He⁺, N⁺ ou Ar⁺). Foi verificado nesta etapa do trabalho que:

- a diminuição no gap óptico dos filmes é fortemente dependente da massa do íon implantado. A amostra irradiada a 10^{20} íons/m² com N⁺ resultou em um valor de E_G cerca de duas vezes menor que aquela irradiada com Ar⁺, e cerca de três vezes menor que a implantada com He⁺;
- a resistividade elétrica dos filmes foi diferentemente afetada de acordo com a massa do íon implantado. Íons He⁺ produziram o menor grau de variação na resistividade elétrica, enquanto N⁺ e Ar⁺ resultaram em filmes com resistividades extremamente reduzidas;
- dentre as três espécies iônicas empregadas, observou-se que irradiações com He⁺ resultaram em filmes com taxas de corrosão expressivamente maiores que

os implantados com N^+ e Ar^+ . Muito embora alterações mais significativas fossem esperadas ocorrer no bombardeamento com Ar^+ , resultados mais pronunciados foram obtidos com N^+ ;

- irradiações com N^+ e Ar^+ produziram filmes substancialmente mais duros que os irradiados com He^+ . Assim como nas demais propriedades, melhores resultados foram alcançados empregando-se N^+ ;

Em todas as propriedades investigadas foi constatado que a 150 keV as alterações mais pronunciadas são observadas nos filmes irradiados com N^+ . Os resultados acima são uma consequência dos seguintes fatores:

- a capacidade de He^+ de deslocar e ionizar átomos é menor que a de N^+ e Ar^+ . Assim, as alterações induzidas por este íon são menos intensas;
- Ar^+ produz um alto grau de ionização na região próxima da superfície, mas produz também degradação nesta região. Além disto, íons Ar^+ não penetram toda a extensão do filme, deixando camadas relativamente espessas de material inalterado. Estas camadas também são levadas em consideração quando propriedades de volume são investigadas;
- irradiações com N^+ produzem um grau relativamente alto de ionização e um número máximo de eventos nucleares cerca de 13 vezes menor que o eletrônico. Além disto, o número máximo de deslocamentos atômicos ocorre na interface filme-substrato.

Assim, pode-se afirmar que, para a energia de aceleração empregada neste trabalho, íons N^+ são mais efetivos na alteração das propriedades dos sólidos.

Referências

Introdução

- [1] E. H. Lee, in *Polyimides: Fundamental Aspects and Technological Applications*, K. Mittal and M. Ghosh (eds.), (Marcel Dekker, N. Y., 1996), cap. 17.
- [2] M. B. Lewis and E. H. Lee, *Nucl. Instr. Meth. B*, **61**, 457 (1991).
- [3] G. R. Rao and E. H. Lee, *J. Mat. Res.* **11**, 2661 (1996).
- [4] G. Marletta, C. Oliveri, G. Ferla and S. Pignataro, *Surface Interface Anal.* **12**, 447 (1988).
- [5] S. Morita e S. Hattori in *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*, R. d'Agostino (ed.), (Academic Press, N. Y., 1990), cap. 6.
- [6] Y. Osada and M. Takase, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **23**, 2425 (1985).
- [7] T. Kashiwagi, K. Okabe e K. Okita, *J. Membr. Sci.* **36**, 353 (1988).
- [8] P. Schreiber, M. R. Wertheimer and A. M. Wrobel, *Thin Solid Films*, **72**, 487 (1980).

Capítulo 1

- [1.1] N. Morosoff, em *Plasma Deposition, Treatment, and Etching of Polymers*, editado por R. d'Agostino, (academic Press, New York, 1990), cap.1.
- [1.2] H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, (Academic Press, New York, 1985), cap. 9.
- [1.3] H. Yasuda, *J. Polym. Sci, Macromol Rev.* **16**, 199 (1981).
- [1.4] H. Kabayashi, M. Shen, and A. T. Bell, *J. Macromol. Sci. Chem.* **A8**, 1354 (1974).
- [1.5] W. Hess, *J. Vac. Sci. Technol.* **A8**, 1677 (1990).
- [1.6] H. Yasuda and T. Hsu, *Surf. Sci.* **76**, 232 (1978).
- [1.7] J. M. Tibbit, M. Shen, and A. T. Bell, *J. Macromol. Sci Chem.* **A10** (8) 1623 (1976).

- [1.8] I. Tajima and M. Yamamoto, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **23**, 615 (1985).
- [1.9] J. F. Friedrich, L. Wigant, W. Unger, A. Lippitz, H. Wittrich, D. Prescher, J. Erdmann, H. V. Gorsler, and L. Nick, *J. Adhesion Sci. and Technol.* **9** (9) 1165 (1995).
- [1.10] T. Hirotsu and P. Nugroho, *J. Appl. Polym. Sci.* **66** (6), 1049 (1997).
- [1.11] W. K. Choi, Y. M. Chan, C. H. Ling, Y. Lee, R. Gopalakrishnan, and K. L. Tan, *J. Appl. Phys.* **77** (2) 827 (1995).
- [1.12] K.-T. Rie, A. Gebauer, J. Whole, *Surf. Coat. Technol.* 86-87, 498 (1996).
- [1.13] S. Lee, J. Mazurowski, G. Ramseyer, and P. A. Dowben, *J. Appl. Phys.* **72** (10), 4925 (1992).
- [1.14] P. Spatenka, H. Suhr, G. Erker, and M. Rump, *Appl. Phys. A* **60**, 285 (1995).
- [1.15] E. Kny, L. L. Levenson, W. J. James, and R. A. Auerback, *J. Phys. Chem.* **84**, 1635 (1980).
- [1.16] E. Kny, L. L. Levenson, W. J. James, and R. A. Auerback, *Thin Solid Films* **85**, 23 (1981).
- [1.17] S. Morita and S. Hattori em *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*, editado por R. d'Agostino, (academic Press, New York, 1990), cap. 6.
- [1.18] A. Bradley, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 773 (1965).
- [1.19] T. Hirai, and O. Nakada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **7** (2), 112 (1968).
- [1.20] J. G. Hong, G. Turban, *J. Vac. Sci. and Technol. A* **17** (1), 314 (1999).
- [1.21] E. C. Rangel, N. C. da Cruz, M. A. B. de Moraes, and L. C. Kretly, *Nucl. Instrum. And Meth. B* **141**, 211 (1998).
- [1.22] J. C. Bourgoin and J. W. Corbett, *Phys. Letts.* **38A**, 135 (1972).
- [1.23] G. Fladda, P. Mazzoldi, E. Rimini, D. Sigurd, and L. Eriksson, *Rad. Effec.* **1**, 243 (1969).
- [1.24] B. L. Crowder in *Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials – Proceedings of the 3rd International Symposium on Ion Implantation in Semiconductors and Other Materials* (Yorktown Heights, New York 1972).
- [1.25] D. S. Shen, R. Y. Kwor, *Nucl. Instrum. Meth. B* **74**, 113 (1993).
- [1.26] R. Galloni, Y. S. Tsuo, D. W. Baker and F. Zignani, *J. Non-Cryst. Solids*, **114**, 271 (1989).

- [1.27] R. Galloni, M. Ruth, A. Desalvo and Y. S. Tsuo, *Physica B*, **170**, 273 (1991).
- [1.28] F. J. Fonseca, R. Galloni and A. Nylandsted Larsen, *Philos. Mag. B*, **67**, 107 (1993).
- [1.29] K. Fukumi, A. Chayahara, K. Fujii, J. Hayakawa and M. Satar, *Nucl. Instrum. Math. B* **91**, 413 (1994).
- [1.30] S. Shrivastava, A. Jain, R. D. Tarey, D. K. Avasthi, D. Kabiraj, L. Senapati and G. K. Mehta, *Vacuum*, **47** (3) 247 (1996).
- [1.31] Z. Tonghe, J. Chengzhou, X. Jindong, C. Jun and W. Fuzhong, *Vacuum* **45** (9) 945 (1994).
- [1.32] Y. Shigesato and D. C. Paine, *J. Appl. Phys.* **73** (8) 3805 (1993).
- [1.33] D. G. Mc Culloch, E. G. Gerstner, R. D. McKenzie, S. Prawer and R. Kalish, *Phys. Rev. B*, **52** (2) 850 (1995).
- [1.34] V. Svorcik, V. Rybka, R. Endrst, V. Hnatowicz and J. Kvitek, *J. Electrochem. Soc.* **140** (2) 542 (1993).
- [1.35] J. Davenas and G. Boiyeux, *Adv. Mater.* **2**, 251 (1990).
- [1.36] A. V. Kulkarni, N. Mate, S. M. Kanetkar and S. B. Ogale, *Surf. and Coat. Technol.* 54/55, 508 (1992).
- [1.37] P. Mazzoldi, *J. of Non-Cryst. Solids*, **120**, 223 (1990).
- [1.38] J. F. Ziegler, S. Mader, J. Gyulai and P. L. F. Hemment em *Ion Implantation-Science and Technology*, editado por J. F. Ziegler (Academic Press, San Diego, 1988).
- [1.39] M. S. Dresselhaus and R. Kalish em *Ion Implantation in Diamond, Graphite and Related Materials* (Springer-Verlag, New York, 1992) cap.3.
- [1.40] R. S. Nelson em *The Observation of Atomic Collisions in Crystalline Solids* (John Wiley and Sons, Amsterdam 1968).
- [1.41] G. Dearnaley, J. H. Freeman, R. S. Nelson and J. Stephen em *Ion Implantation* (North-Holland, Amsterdam 1973) pg 17.
- [1.42] W. K. Chu, J. W. Mayer, M. A. Nicolet em *Backscattering Spectrometry* (Academic, New York 1978) pg 29.
- [1.43] R. E. Johnson em *Introduction to Atomic and Molecular Collisions* (Plenum Press, New York 1982) pg 222.

- [1.44] H. Ryssel and J. Ruge em *Ion Implantation* (John Willey and Sons, Chichester 1986) pg 15.
- [1.45] J. P. Biersack and L. G. Haggermark, Nucl. Instrum. Meth. B **174**, 257 (1980).
- [1.46] J. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark em *The Stopping Range of Ions in Solids* (Pergamon, New York 1985).
- [1.47] E. H. Lee, G. R. Rao and L. K. Mansur, TRIP **4** (7) 229 (1996).
- [1.48] C. S. Wang, J. Burkett, C. Y-C Lee and F. E. Arnold, J. Polym. Sci B, Polym. Phys. **31**, 1799 (1993).
- [1.49] M. B. Lewis and E. H. Lee, Nucl. Instrum. Meth. B **61**, 457 (1991).
- [1.50] E. H. Lee em *Polyimides: Fundamental Aspects and Technological Applications*, editado por K. Mittal and M. Ghosh (Marcel Dekker, 1996) pg 471.
- [1.51] R. S. Bhattacharya, Surf. Coat. Technol. **104**, 151 (1998).
- [1.52] J. Davenas, Appl. Surf. Sci **43**, 218 (1989).
- [1.53] U. S. Sias, G. Sánchez, J. R. Kaschny, L. Amaral, M. Behar and D. Fink, Nucl. Instrum. Meth. B **141**(1-4) 187 (1998).
- [1.54] E. H. Lee, G. R. Rao, M. B. Lewis and L. K. Mansur, J. Mat. Res. **9**, 1043 (1994).
- [1.55] A. Chapiro em *Radiation Chemistry of Polymeric Systems* (Interscience 1963) pg 37-65.
- [1.56] E. H. Lee em *Ion Beam Modification of Polyimides* editado por M. K. Ghosh and K. L. Mittal (Marcel Dekker, New York 1996).
- [1.57] Y. Q. Wang, R. E. Giedd, M. G. Moss, J. Kaufmann, Nucl. Instr. Meth. B **127/128**, 710 (1997).
- [1.58] J. Davenas, G. Boiteux, X. L. Xu and E. Adem, Nucl. Instr. Meth. B **32**, 136 (1998).
- [1.59] E. H. Lee, G. R. Rao and L. K. Mansur, Mat. Sci. Forum **248**, 135 (1997).
- [1.60] R. S. Bhattacharya, Surf. Coat. Tech. **104**, 151 (1998).
- [1.61] Y. P. Feng, D. S. Robey, Y. Q. Wang, R. E. Giedd and M. G. Moss, Mat. Lett. **17** (3-4) 167 (1993).
- [1.62] L. Guzman, R. Celva, A. Miotello, E. Voltolini, F. Ferrari and M. Adami, Surf. Coat. Tech. **104**, 375 (1998).

Capítulo 3

- 3.1 F. Scheinmann (ed.) *An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds*, vol.1 (Pergamon Press, Oxford, 1970).
- 3.2 E. G. Brame and J. G. Grasselli (eds.) *Infrared and Raman Spectroscopy Part B* (Marcel Dekker, New York, 1977).
- 3.3 D. Campbell and J. R. White in *Polymer Characterization – Physical Techniques* (Chapman & Hall, London, 1991) cap.5.
- 3.4 S. H. Pine, J. B. Hendrikson, D. J. Cram and G. S. Hammond in *Organic Chemistry* (McGraw-Hill, Kogakusha, 1970) cap.5.
- 3.5 D. L. Pavia, G. M. Lampman and G. S. Kriz em *Introduction to Spectroscopy* (Saunders College Publishing, Orland, 1979) cap.6.
- 3.6 S. F. Durrant, S. G. Castro, J. I. Cisneros, N. C. da Cruz and M. A. B. de Moraes, J. Vac. Sci. Technol. A **14** (1) 118 (1996).
- 3.7 J. C. Manificier, J. Gasiot and J. P. Fillard, J. Phys. E: Sci. Instrum. **9**, 1002 (1976).
- 3.8 J. R. Reitz, F. J. Milford and R. W. Christy em *Fundamentos da Teoria Eletromagnética* (Editora Campus, Rio de Janeiro, 1982) cap. 18.
- 3.9 H. Yasuda em *Plasma Polymerization* (Academic Press, Orland, 1985) cap. 11.
- 3.10 G. Marletta, C. Oliveri, G. Ferla and S. Pignataro, Surf. Interf. Anal. **12**, 447 (1988).
- 3.11 F. D. Egitto em *Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers*, R. d'Agostino, ed. (Academic Press, N. Y., 1990) cap. 5.
- 3.12 W. C. Oliver and G. M. Pharr, Mrs Bulletin (1992) pag. 28.
- 3.13 F. C. Nascimento em “*Nanoindentação em Superfícies de Ferro e Aço Endurecido por Implantação de Nitrogênio e Pós-bombardeadas com Argônio*” Tese de Mestrado defendida em 1998 no Instituto de Física da UFPR.
- 3.14 W. K. Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet em *Backscattering Spectrometry* (Academic Press, N. Y., 1978).
- 3.15 R. L. Doolittle, Nucl. Instr. Meth. B **15**, 227 (1986).
- 3.16 N. M. Atherton em *Principles of Electron Spin Resonance* (Ellis Horwood and Prentice-Hall, N. Y., 1993).
- 3.17 R. J. Myers em *Molecular Magnetism and Magnetic Resonance Spectroscopy*, H. S. Johnston (ed.), (Prentice-Hall, N. Y., 1973), cap.8.
- 3.18 R. Chang em *Basic Principles of Spectroscopy* (McGraw-Hill, Kogakusha, 1971), cap. 6.
- 3.19 H. C. Box em *Radiation Effects – ESR and ENDOR Analysis* (Academic Press, N. Y., 1977).

3.20 J. R. Pilbrow em *Transition Ion Electron Paramagnetic Resonance* (Clarendon, Oxford, 1990).

Capítulo 4

- [4.1] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark in *The Stopping and Range of Ions in Solids* (Pergamon, N. Y., 1985).
- [4.2] H. Yasuda, M. O. Bumgarner, H. C. Marsh and N. Morosoff, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **14**, 195 (1976).
- [4.3] S. Nakamura, S. Yamanaka, S. Yamagushi and G. Sawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **19** (4) 777 (1980).
- [4.4] M. B. Lewis and E. H. Lee, *Nucl. Instr. Meth. B* **61**, 457 (1991).
- [4.5] V. N. Popok, V. B. Odzhaev, I. P. Kozlov, I. I. Azarko, I. A. Karpovich and D. V. Sviridov, *Nucl. Instr. Meth. B* **129**, 60 (1997).
- [4.6] H. Yasuda and T. Hsu, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **15**, 81 (1977).
- [4.7] S. I. Ohnishi, Y. Ikeda, S. I. Sugimoto and I. Nitta, *J. Polym. Sci.* **47** (149) 503 (1960).
- [4.8] M. Bersohn and J. C. Baird in *An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance*, (W. A. Benjamin, Inc., N. Y., 1966) pag.69.
- [4.9] G. Wagoner, *Phys. Rev.* **118** (3) 647 (1960).
- [4.10] E. D. Palik in *Handbook of Optical Constants of Solids*, (Academiv Press, Orlando, 1985)
- [4.11] M. Gibson and J. Frejlich, *Appl. Opt.* **23** (12) 1904 (1984).
- [4.12] T. Venkatesan, R. Levi, T. C. Banwell, T. Tombrello, M. Nicolet, R. Hamm and A. E. Meixner, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **45**, 189 (1985).
- [4.13] M. P. Zussman, S. Wood, L. C. Scala, J. Bartko and A. Vincenz, *J. Appl. Polym. Sci.* **35**, 2183 (1988).
- [4.14] B. Wasserman, *Phys. Rev. B* **34**, 1296 (1986).

Relação de Trabalhos Publicados e Submetidos para Publicação em Revistas Científicas

“Influence of N⁺ Implantation on the Properties of Polymer Films Deposited in Benzene Glow Discharges”

E. C. Rangel, N. C. Cruz, L. C. Kretly and M. A. Bica de Moraes, Nuclear Instruments and Methods B 141, 211 (1998).

“Nitrogenation of Diamond by Glow Discharge Plasma Treatment”

S. F. Durrant, L. Bin Bin, A. Peterlevitz, E. C. Rangel, J. Wang, S. G. Castro, V. Baranauskas and M. A. B. de Moraes, Thin Solid Films 355-356, 184 (1999).

“Amorphous Carbon Nitride Films Irradiated with Argon Ions”

J. Wang, E. C. Rangel, N. C. Cruz, J. W. Swart and M. A. B. de Moraes, submetido ao Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.

“Influence of Ar⁺ Implantation on the Properties of Plasma Polymer Films”

E. C. Rangel, N. C. Cruz, C. M. Lepienski and M. A. B. de Moraes, submetido ao Surface and Coatings Technology.