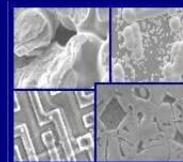




PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**INFLUÊNCIA DA IRRADIAÇÃO COM ÍONS LEVES NA FORMAÇÃO
DE NANOPOROS EM POLICARBONATO PELO MÉTODO DE *TRACK*
*ETCHING***

RAQUEL SILVA THOMAZ
LICENCIADA EM FÍSICA
BACHAREL EM FÍSICA MÉDICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre

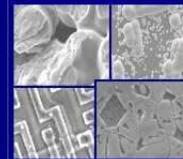
Março, 2011



PUCRS

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E
TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Faculdade de Engenharia
Faculdade de Física
Faculdade de Química



PGETEMA

**INFLUÊNCIA DA IRRADIAÇÃO COM ÍONS LEVES NA FORMAÇÃO
DE NANOPOROS EM POLICARBONATO PELO MÉTODO DE *TRACK*
*ETCHING***

RAQUEL SILVA THOMAZ

LICENCIADA EM FÍSICA

BACHAREL EM FÍSICA MÉDICA

ORIENTADOR: PROF. DR. Ricardo Meurer Papaléo

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

**Porto Alegre
Março, 2011**

" Imagino uma escola, lugar de sonhos e fantasias, onde o corpo faminto de SABER encontre o SABOR da descoberta, o prazer de aprender..."

(Rubem Alves)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, Sérgio Moacir Ferrão Thomaz e Vera Lúcia da Silva Thomaz, que me deram a vida e me ensinaram a vivê-la.

AGRADECIMENTOS

Ao meu querido orientador, Prof. Ricardo Meurer Papaléo, por sua visão crítica, dedicação, paciência e enorme contribuição, não apenas na área científica, mas numa formação acadêmica e pessoal.

Aos demais professores da Faculdade de Física por seus ensinamentos.

À Seção de Pós-graduação: Nádia e Cláudia, pelo trabalho preciso e disposição em ajudar os alunos em todos os momentos.

Ao técnico de Laboratório da Faculdade de Química, Marcus, pelo auxílio durante muitas etapas deste trabalho. Ao André Vargas pela “incansável ajuda” nas técnicas de caracterização. Ao pessoal do Implantador de Íons da UFRGS, Borba, Miro e Augustinho, ajudando sempre que possível.

Aos meus amigos Geisa, pelos conselhos e brincadeiras, Japa, por todos os dias de conversas, brincadeiras e café, Paulinha, pelas conversas pelo prédio da Física, Claudinha, pela ajuda durante esses dois anos de trabalho, Boneca, por sua simpatia sempre à flor da pele, Paulo, por me mostrar como os gaúchos podem ser egoístas, Daniel, por ser meu 50% “bem humorado”, e ao Francisco, querido “Francisquinho”, pela parceria e risadas. E a todos esses de maneira geral pelo carinho, pelas conversas e almoços na cozinha.

Enfim, agradeço a minha irmã Rafaela por ser minha amiga e companheira para todos os momentos. Ao meu irmão Renan, meu maravilhoso irmão mais novo, pelo carinho e amizade de uma vida inteira. A minha mãe Vera por seu AMOR incondicional, por ser uma verdadeira guerreira e um exemplo de determinação e comprometimento. E ao meu pai por seus conselhos em diversas situações importantes, pela amizade e pelo conforto e aconchego na hora do cafezinho. Ao meu noivo, Leandro Izê Gutierrez, pelo amor, carinho, compreensão e companheirismo dedicados a mim durante esses anos. Obrigada por serem meu porto seguro, obrigada por sempre me incentivarem a ir mais longe e obrigada, mais que qualquer outra coisa, por serem tudo o que acredito ser uma FAMÍLIA.

MANA, MANO, MÃE, PAI E LÊ...MUITO OBRIGADA!!

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	4
AGRADECIMENTOS	5
SUMÁRIO	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS.....	11
LISTA DE SÍMBOLOS	12
RESUMO	13
ABSTRACT	14
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS.....	17
2.1. Objetivos Específicos	17
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
3.1. Polímeros	18
3.1.1. Policarbonato.....	20
3.2. Acelerador de Íons	21
3.3. Interação de Íons com a Matéria.....	23
3.3.1. Mecanismos de interação	23
3.3.2. Efeito da irradiação iônica em polímeros.....	25
3.3.2.1. Efeitos da irradiação no PC	27
3.3.3. Trilhas iônicas em polímeros: deposição de energia por íons individuais	28
3.4. Processo de <i>Track Etching</i>	32
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
4.1. Preparação das Amostras	39
4.2. Irradiação das Amostras	39
4.3. Características dos Feixes Utilizados	42
4.4. Processo de Revelação (<i>Etching</i>).....	43
4.5. <i>Caracterização</i>	45
4.5.1. Microscopia eletrônica de varredura	45

4.5.2. Cromatografia de permeação em gel	46
4.5.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	46
4.5.4. Medida de molhabilidade	48
4.5.5. Difração de raios X	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1. Formação dos Poros.....	51
5.2. Efeito da Irradiação com Prótons nos Poros.....	55
5.3. Efeito da Irradiação na Distribuição de Massa Molecular do Policarbonato	
62	
5.4. Alterações Químicas no Policarbonato Devido à Irradiação com Prótons.	65
5.5. Análise da Molhabilidade do Policarbonato	69
5.6. Análise do Espectro de Raios X.....	70
5.7. Interpretação da Dependência dos Diâmetros dos Poros com a Dose de H⁺	
75	
6. CONCLUSÕES	77
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
APÊNDICE.....	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Distribuição de massas moleculares para um polímero típico. Adaptado de [24].	19
Figura 3.2. Representações esquemáticas de estruturas moleculares (a) lineares, (b) ramificadas, (c) com ligações cruzadas e (d) em rede (tridimensional). Os círculos representam as unidades mero individuais [24].	20
Figura 3.3. Unidade monomérica da molécula de policarbonato.	21
Figura 3.4. Gráfico do poder de freamento em função da energia para íons de Au incidentes em um alvo de policarbonato.	24
Figura 3.5. Princípio de criação de defeitos induzidos por íons em polímeros [5].	29
Figura 3.6. Segmento de trilha típico de um íon energético penetrando na matéria. Presença de uma zona de danos altamente concentrados no centro da trilha, enquanto defeitos mais diluídos preenchem a ultratrilha. Modificado de [31].	29
Figura 3.7. Esboço da estrutura lateral de uma trilha iônica [31,63].	32
Figura 3.8. Esquema de processamento dos nanoporos. Modificado de [14].	33
Figura 3.9. Diferentes formatos de nanoporos, à direita, folhas de PC; No centro e esquerda, folhas de PET. Modificado de [65].	33
Figura 3.10. Esquema da geometria de desenvolvimento da trilha. Modificado de [66].	34
Figura 3.11. A densidade de poros pode ser determinada pela fluência, havendo um limite no qual os poros sobrepõem-se. Modificado de [4].	35
Figura 3.12. Formas típicas da taxa de ataque em função do dE/dx . Modificado de [65].	36
Figura 3.13. Representação gráfica do (a) diâmetro efetivo do poro e (b) da derivada do diâmetro dos poros formados em folhas de policarbonato com íons de U de 2,8 MeV/u. Modificado de [18].	37
Figura 4.1. Fotografia do acelerador Tandetron de 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.	40

- Figura 4.2.(a) Câmara de irradiação do Tandentron; (b) Local onde o porta amostra é colocada; (c) Esquema do porta amostra em forma de carrossel [22].40
- Figura 4.3. Esquema do processo de *etching* das amostras de policarbonato. O sistema é composto por um agitador magnético que sustenta um bquer de camisa dupla com solução de NaOH sob agitação induzida por uma barra magnética. Essa solução é mantida em temperatura estável por um sistema de aquecimento controlado por um termopar conectado a um computador.44
- Figura 4.4. Gráfico do registro de temperatura em função do tempo de ataque.44
- Figura 4.5. Espectro FTIR de um filme de policarbonato.....47
- Figura 4.6. Esquema de um sistema de medida do ângulo de contato pela técnica da Gota Sessil (*Sessile drop technique*) com uma gota líquida molhando parcialmente um substrato sólido. Onde γ_{ls} é a interface líquido/sólido, γ_{lv} é a interface líquido/vapor e θ_{AC} é o ângulo de contato. Modificado de [77].49
- Figura 4.7. Interface do *software SurfTens 3.0*. Medida do ângulo de contato da lateral direita da gota analisada.50
- Figura 5.1. Imagem de MEV de uma amostra controle, irradiada com Au^{+7} 18 MeV, fluência nominal de 1×10^8 íons/cm² e corrente de 1 nA/cm² e atacada durante 2 minutos.52
- Figura 5.2. Histogramas dos diâmetros de duas amostra controle, irradiadas com Au^{+7} 18 MeV, fluência de 1×10^8 íons/cm² e corrente de 1 nA/cm² e atacada durante 2 minutos. Os desvios padrões das amostras são: (a) ~35%; (b) ~20%.53
- Figura 5.3. Série de imagens de MEV mostrando a evolução dos diâmetros dos poros para amostras controle, atacadas durante (a) 1 minuto; (b) 2 minutos; (c) 3 minutos.56
- Figura 5.4. Série de imagens de MEV mostrando a evolução dos diâmetros dos poros para amostras irradiadas com Au^{+7} e 1×10^{14} H⁺/cm² com energia de 2 MeV e corrente de 30 nA/cm². As amostras foram atacadas durante (a) 1 minuto; (b) 2 minutos; (c) 3 minutos.56
- Figura 5.5. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras de policarbonato irradiadas com prótons e Au^{7+} para diferentes fluências de H⁺. (a) Amostra controle (irradiada apenas com íons de Au); (b) 5×10^{12} H⁺/cm²; (c) 1×10^{13} H⁺/cm²; (d) 2×10^{13} H⁺/cm²; (e) 5×10^{13} H⁺/cm²; (e) 2×10^{14} H⁺/cm².57

- Figura 5.6. Seqüência de microscopias de amostras de policarbonato irradiadas com Au^{7+} e posteriormente tratadas com diferentes fluências de H^+58
- Figura 5.7. Diâmetro relativo $D(\phi)/D(0)$ dos poros formados em filmes de policarbonato em função da fluência de irradiação de prótons: (a) para a seqüência de irradiação com Au^{7+} 18 MeV seguida de H^+ 2 MeV; (b) para amostras irradiadas com H^+ 2 MeV seguido de irradiação com Au^{7+} 18 MeV.....59
- Figura 5.8. Esquema das seções de choque para as modificações físico-químicas provocadas pela irradiação com prótons no policarbonato. A seção de choque σ_1 é associada ao processo de redução do diâmetro dos poros, enquanto a seção de choque σ_2 é relacionada ao aumento do diâmetro.61
- Figura 5.9. Distribuição das massas molares em folhas controle de PC 12 μm e irradiadas com: (a) íons de Au^{7+} de 18 MeV e posterior tratamento com prótons de 2 MeV; (b) prótons e posterior irradiação com íons de ouro.64
- Figura 5.10. Fração de um intervalo da massa molecular mais provável [$\sim 10^5$ u] em função da fluência de prótons para o caso de irradiação com prótons seguida de irradiação com Au.....65
- Figura 5.11. Espectro de FTIR do Makrofol KG irradiado com íons de Au^{7+} seguidos de H^+ com fluências de 2×10^{13} e 2×10^{14} cm^{-2} . A amostra controle é irradiada apenas com Au^{7+} 66
- Figura 5.12. Absorbâncias normalizadas em função da fluência de prótons dos grupos: (a) metila; (b-d) fenil para-substituído; (e) éter aromático.68
- Figura 5.13. Variações na absorbância normalizada da (a) carbonila e (b) hidroxila em função da fluência de prótons.69
- Figura 5.14. Espectros de XRD de filmes de policarbonato virgem, controle e irradiados com prótons em diferentes fluências. Padrões de XRD das amostras irradiadas primeiramente com: (a) íons de Au^{7+} e posterior irradiação com prótons; (b) prótons e posterior irradiação com íons de Au^{7+} 71
- Figura 5.15. Variação largura a meia altura do pico principal de difração para as amostras de policarbonato com a dose de prótons. Dados extraídos da gaussiana ajustada aos espectros de XRD do policarbonato irradiado com prótons em diferentes fluências para amostras irradiadas primeiramente prótons e posterior irradiação com íons de Au^{7+} . (A linha pontilhada é apenas um referencial para facilitar a visualização).....73
- Figura 5.16. Variação da intensidade do pico de XRD em função da fluência de prótons para amostras irradiadas com ouro e próton.74

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Número de amostras irradiadas em função das fluências e ordem de irradiação, para íons de Au de 18 MeV e de H de 2 MeV projetados em policarbonato.....	42
Tabela 4.2	Valores do poder de freamento eletrônico e nuclear, do alcance projetado, bem como dos valores estimados para R_i e R_u de íons de Au de 18 MeV e de H de 2 MeV incidentes em policarbonato. Dados obtidos no software SRIM 2010 [37]. Os valores para R_i e R_u foram estimados utilizando as Equações 3.10 e 3.11, respectivamente.	43
Tabela 4.3	Principais bandas de absorção de infravermelho para o policarbonato [75]. Os símbolos ν , δ , β e γ , representam respectivamente, o estiramento, a deformação fora do plano, a deformação no plano e a deformação angular dos grupos funcionais do policarbonato.....	48
Tabela 5.1	Fluência de íons de Au medida em amostras com diferentes fluências de prótons. A fluência nominal de Au foi de 1×10^8 íons/cm ²	52
Tabela 5.2	Comparação dos valores encontrados para o diâmetro médio dos poros durante ataques com diferentes soluções de NaOH de 6M para amostras controle e irradiadas com Au e prótons.....	54
Tabela 5.3	Taxa de ataque do <i>bulk</i> para amostra controle e amostras pré-irradiadas com íons de H ⁺ para diferentes fluências.....	60
Tabela 5.4	Ângulo de contato da água sobre a superfície de policarbonato tratado com prótons. A amostra não-irradiada com prótons também não foi irradiada com Au ⁷⁺ (amostra virgem).	70
Tabela 5.5	Dados relevantes do espectro de XRD de amostras virgem e irradiadas com Au e prótons em diferentes fluências.	72
Tabela 5.6	Dados relevantes do espectro de XRD de amostras virgem e irradiadas com prótons em diferentes fluências e Au.	72

LISTA DE SÍMBOLOS

R	Alcance do íon na matéria
δ	Ângulo de abertura do poro
A	Amperè
ρ_E	Densidade de energia
r	Distância radial
eV	Elétron-volt
x_i	Fração do número total de cadeias
w_i	Fração em peso
$m_{\text{át}}$	Massa do átomo
m_e	Massa do elétron
$m_{\text{íon}}$	Massa do íon
M	Molar
S_e	Poder de freamento eletrônico
dE/dx	Poder de freamento total
PC	Policarbonato
H^+	Próton
R_u	Raio da ultratrilha
v	Razão entre as taxas de ataque v_t / v_b
v_t	Taxa de ataque ao longo da trajetória do íon
v_b	Taxa de ataque da região não danificada
T_f	Temperatura de fusão
T_g	Temperatura de transição vítrea
t	Tempo de ataque
TG	Termogravimetria

RESUMO

THOMAZ, Raquel Silva. **Influência da pré-irradiação com íons leves na formação de nanoporos em policarbonato pelo método de *track etching***. Porto Alegre. 2011. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Cavidades e poros micro e nanométricos podem ser produzidos quando superfícies poliméricas são bombardeadas por íons energéticos e expostas a agentes químicos apropriados. Neste trabalho foi investigado o efeito da irradiação de prótons sobre o tamanho dos poros produzidos por íons de ouro no policarbonato, bem como as possíveis diferenças advindas da seqüência de irradiação. Folhas de 12 μm de policarbonato Makrofol KG foram irradiadas com prótons de 2 MeV em vácuo ($\sim 10^{-6}$ Torr) com fluências entre 5×10^{12} e 5×10^{14} íons/cm² à temperatura ambiente. As irradiações foram realizadas antes ou após a formação das trilhas iônicas por bombardeio de Au⁺⁷ de 18 MeV. As amostras foram atacadas com solução de NaOH 6 M em temperatura de $60 \pm 1^\circ\text{C}$ em diferentes tempos (1-3 min). Os resultados obtidos mostram que a irradiação com prótons em baixas fluências causa uma redução nos diâmetros dos poros, quando comparados com amostras irradiadas apenas por íons de Au. Esse comportamento ocorre independentemente da ordem de irradiação. A redução máxima do diâmetro dos poros acontece para fluências de 2 a 5×10^{13} íons/cm². Essa diminuição foi atribuída à existência de dois efeitos competitivos que predominam em diferentes faixas de fluências. O decréscimo do diâmetro dos poros em baixas doses é induzido pelo aumento da cristalinidade. Em fluências mais altas a amorfização e cisão de cadeias são os efeitos dominantes, induzindo um leve crescimento dos poros. Assim, a irradiação com prótons pode ser utilizada para controlar o diâmetro dos poros formados no policarbonato.

Palavras-Chaves: prótons, *track etching*, cristalização e cisão.

ABSTRACT

THOMAZ, Raquel Silva. **Influence of light ion pre-irradiation on the formation of nanopores produced by track etching in polycarbonate.** Porto Alegre. 2011. Master Thesis. Pos-Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Due to the increase reactivity along the tracks of energetic heavy ions on polymers nanometer- to micrometer sized holes can be produced when the bombarded surfaces are exposed to an appropriate etching agent. The effect of proton irradiation on the pore size produced by Au⁷⁺ ions in polycarbonate, as well the possible differences due the irradiation order, was investigated into this work. Makrofol KG polycarbonate foil about 12 μm were treated with 2 MeV H⁺ ions at vacuum (~10⁻⁶ Torr) with fluences ranging from 5x10¹² to 5x10¹⁴ ions/cm² at room temperature. The samples were irradiated with H⁺ before or after the 18 MeV Au⁷⁺ bombardment. These foils were etched with 6 M NaOH solution at 60±1 °C from 1 to 3 minutes. The results show that proton irradiations at low fluences cause a reduction pore size as compared to samples irradiated only with gold ions. This behavior appears for samples in both irradiation order. The greatest decrease is reached at H⁺ fluences around 2 to 5x10¹³ ions/cm². This reduction is attributed to the existence of two competitive effects that dominate in different fluence regimes. The decrease in pore size at low doses is induced by the increase in crystallinity. Amorphisation and chain scission cause a smooth grow of the pore radii at larger fluences. Then the protons irradiations may be used to control the pore size produced in the polycarbonate.

Key-words: protons, track etching, crystallinity and chain scission.

1. INTRODUÇÃO

A pesquisa básica e aplicada nos campos da nanociência e da nanotecnologia tem recebido destaque devido a uma série de fatores, tais como as diferenças nas propriedades físico-químicas dos materiais quando comparadas ao seu volume macroscópico, alta compactação de dispositivos e redução do consumo de energia e de massa [1,2]. Uma das razões para as mudanças no comportamento das propriedades é a elevada razão superfície-volume, que acarreta o crescimento da influência de propriedades de superfície. Além disso, como a escala se aproxima das dimensões atômica e molecular, a natureza quântica da matéria torna-se relevante originando inusitadas propriedades elétricas e térmicas [3-5]

A habilidade de fabricar materiais e dispositivos funcionais na escala de 1-100 nanômetros é de fundamental interesse [6,7]. Atualmente, avanços obtidos na nanotecnologia possibilitaram organizar e manipular as propriedades e o comportamento da matéria em nível atômico e molecular. As aplicações de nanoestruturas e nanopartículas são inumeráveis, dentre elas: filtração, fabricação de sensores, catálise química, computação quântica, recobrimentos, conversão de energia, chip de computador, *lab on a chip* [7], entre outras.

Uma das técnicas utilizadas na nanoestruturação de materiais é a irradiação com feixes iônicos. Em particular, devido à alta localização da energia depositada por íons de alta energia, feixes de íons podem ser utilizados como ferramenta na fabricação de membranas nanoporosas [8,9].

A técnica que permite a produção dessas membranas em polímeros é chamada de *ion track etching*. Esse processo pode ser dividido em três etapas distintas: (1) íons pesados de alta energia bombardeiam o material e sua energia é transferida para os elétrons e núcleos do material; (2) como consequência, uma

trilha de danos é formada a partir da energia depositada (*ion track*); (3) A trilha é “revelada” por ataque químico gerando cavidades ou poros de poucos nanômetros de diâmetro e alguns micrometros de comprimento [4,10,11]. Membranas nanoporosas têm um grande leque de aplicações, tanto como molde para fabricação de materiais nanoestruturados e filtros de alta seletividade como no carregamento de drogas e fabricação de sensores biomoleculares [12-15]. O policarbonato (PC) Bisfenol A é um polímero amplamente utilizado comercialmente, devido a sua alta seletividade do *track etching* [15-17].

A fabricação precisa e reproduzível de estruturas nanoporosas requer um conhecimento detalhado dos fatores que determinam a morfologia dos nanoporos construídos por meio de *ion track etching* [18]. Dessa forma, faz-se necessário o estudo dos parâmetros que influenciam a formação das trilhas iônicas e sua estrutura, tais como o poder de freamento (íon e sua energia), corrente e fluência dos íons, temperatura e tempo de *etching* [19], parâmetro de grande interesse teórico, e de relevante importância para aplicações práticas [20,21].

Estudos recentes desenvolvidos no nosso laboratório [22] indicaram que a pré-irradiação com prótons de alta energia causa modificações no processo de revelação das trilhas iônicas no policarbonato. Neste trabalho, esse problema foi analisado de forma sistemática, sendo investigado o efeito da fluência do feixe de prótons e no tamanho dos poros formados. Primeiramente, no capítulo 3, é apresentada a fundamentação teórica das técnicas e materiais utilizados para a formação dos nanoporos, contendo uma revisão sobre materiais poliméricos, irradiação com íons, a técnica de *etching* utilizada para a transformação de trilhas latentes em poros. No capítulo 4, está descrita a metodologia utilizada para a realização dos experimentos, compreendendo a preparação das amostras, condições de irradiação e de ataque e procedimentos de caracterização. No capítulo 5, são apresentados os resultados e a discussão dos efeitos observados na irradiação com prótons no processo de *track etching*. No capítulo 6, o trabalho é concluído com uma retomada dos principais resultados encontrados e uma perspectiva de continuidade para a pesquisa.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar a influência da pré-irradiação com feixe de prótons no processo de fabricação de nanoporos em filmes de policarbonato, pelo método de *track etching* que envolve a irradiação com Au^{+7} de 18 MeV e posterior ataque químico em solução removedora.

2.1. Objetivos Específicos

- Produzir poros nanométricos em trilhas iônicas latentes em filmes de policarbonato;
- Identificar e determinar o melhor tempo de ataque para observação dos poros formados;
- Investigar a influência da pré-irradiação com prótons e posterior irradiação com íons de ouro Au^{+7} nos diâmetros dos poros formados, bem como as possíveis diferenças advindas da ordem de irradiação;
- Identificar os mecanismos envolvidos nas modificações introduzidas pelos prótons.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Os nanoporos a serem investigados são produzidos em folhas de policarbonato (PC), usando a técnica de *ion track etching*. Dessa forma, este capítulo será dedicado à introdução dos temas básicos envolvidos: polímeros em geral, características particulares do PC, efeitos da radiação iônica e o processo de *ion track etching*.

3.1. Polímeros

Polímeros são compostos de origem natural ou sintética formados por um grande número de unidades de repetição de estruturas idênticas denominadas meros, unidos por ligação covalente [23].

Muitas das propriedades físicas dos polímeros são dependentes dos comprimentos das moléculas. O comprimento de uma cadeia polimérica é determinado pelo número de unidade de meros, e este número é conhecido como grau de polimerização, x . Um polímero sintético tem uma larga distribuição de comprimentos de cadeia. Essa distribuição raras vezes é simétrica e possui cadeias com altos pesos moleculares. Uma distribuição de massas molares de um polímero típico representativa é dada pela Figura 3.1. As massas moleculares médias mais utilizadas são ponderadas pelo número de moléculas e pela massa, e podem ser definidas, respectivamente, como:

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i \quad (3.1)$$

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i \quad (3.2)$$

onde M_i representa a massa molecular média da distribuição de tamanhos i , x_i representa a fração do número total de cadeias dentro da faixa de tamanhos correspondente e w_i representa a fração em peso dentro do mesmo intervalo [24].

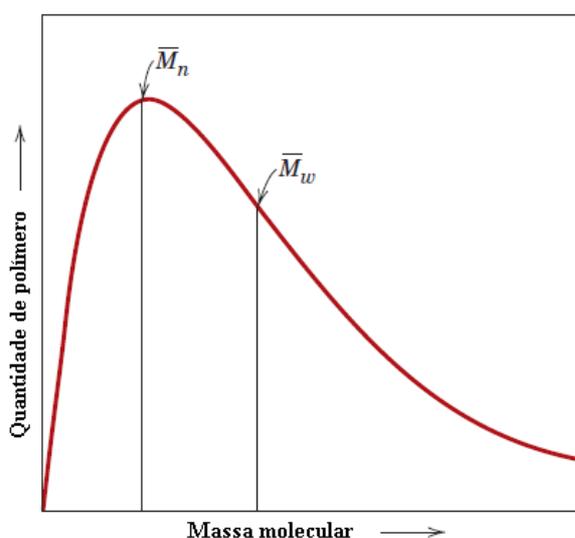


Figura 3.1. Distribuição de massas moleculares para um polímero típico. Adaptado de [24].

Como as moléculas de maior massa contribuem mais para \bar{M}_w que as mais leves, \bar{M}_w é, de forma geral, maior que \bar{M}_n , com exceção de polímeros naturais como as proteínas. A razão \bar{M}_w / \bar{M}_n é a medida da polidispersão de um polímero. Quando essa razão for igual a 1, o material é denominado monodisperso. Os polímeros sintéticos abrangem uma ampla faixa de polidispersão [25].

Além da massa molecular das cadeias poliméricas, as diferentes estruturas moleculares também influenciam nas características físicas dos polímeros. As cadeias poliméricas podem apresentar variações quanto à forma como os meros se repetem ao longo da cadeia, podendo assumir pelo menos quatro diferentes estruturas moleculares: lineares, ramificadas, com ligações cruzadas e em rede [26]. Os polímeros lineares são aqueles em que as unidades mero encontram-se unidas ponta a ponta em cadeias únicas, como representada na Figura 3.2a. São polímeros

flexíveis que possibilitam inúmeras ligações de van der Waals entre cadeias. Os polímeros ramificados têm cadeias de ramificações laterais conectadas às cadeias principais, como indicado na Figura 3.2b. A eficiência da compactação desta cadeia é reduzida, o que promove uma queda na densidade do polímero. Nos polímeros com ligações cruzadas, as cadeias lineares estão unidas umas as outras em várias posições através de ligações covalentes (Figura 3.2c). Já os polímeros em rede possuem três ligações covalentes ativas formando redes tridimensionais, como está representado na Figura 3.2d [24].

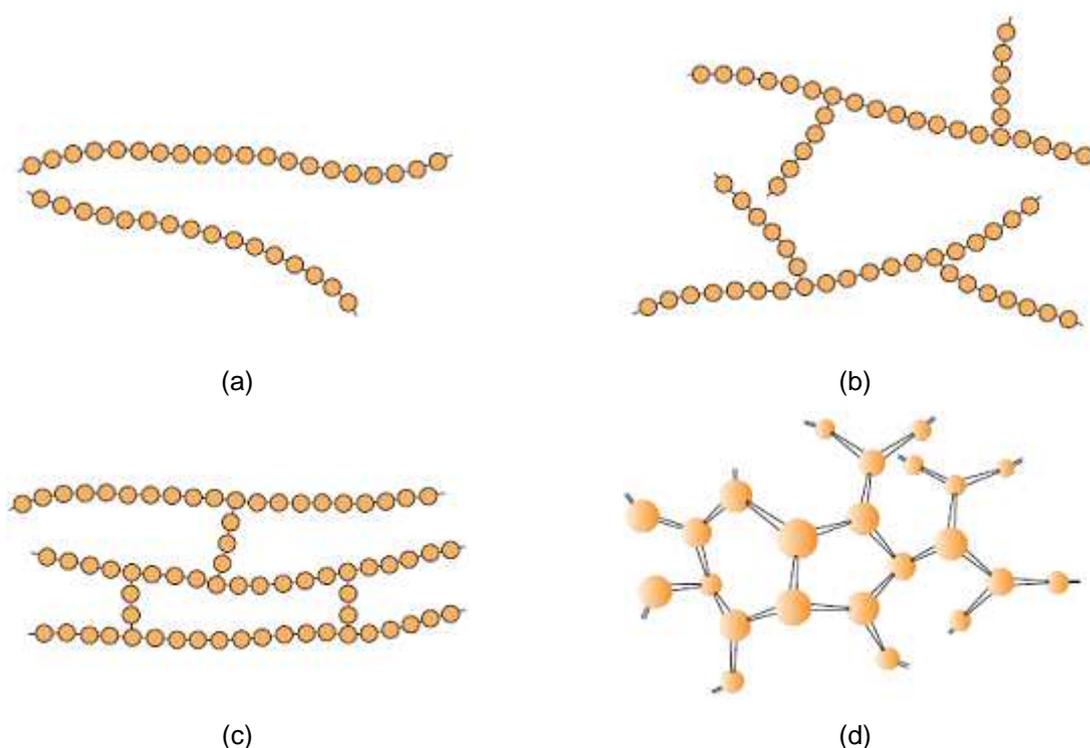


Figura 3.2. Representações esquemáticas de estruturas moleculares (a) lineares, (b) ramificadas, (c) com ligações cruzadas e (d) em rede (tridimensional). Os círculos representam as unidades mero individuais [24].

3.1.1. Policarbonato

Os policarbonatos são poliésteres de cadeias lineares, que têm como ligação -O-CO-O-, que caracteriza os grupos carbonatos. Esses polímeros são procedentes da reação do ácido carbônico com compostos di-hidroxilados aromáticos ou alifáticos [27], têm mero $C_{16}H_{14}O_3$ e apresentam a estrutura básica apresentada na Figura 3.3.

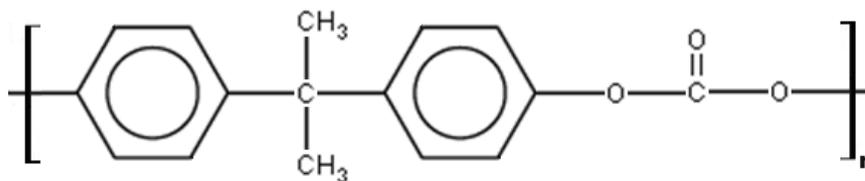


Figura 3.3. Unidade monomérica da molécula de policarbonato.

A introdução do PC no mercado data de 1957 [25]. Atualmente, o policarbonato é o segundo termoplástico de engenharia mais comercializado [28]. Isso ocorre devido suas atrativas propriedades mecânicas e óticas. Um polímero dito cristalino contém dois componentes, a porção composta por lamelas cristalinas incorporadas a uma matriz amorfa [29]. A cristalização do policarbonato é muito lenta devido à rigidez da cadeia e os dois grandes grupos laterais de metilas, que retardam a difusão do polímero. Esse processo ocorre geralmente por recozimento acima da temperatura de transição vítrea (T_g), induzindo à cristalização do PC amorfo [30]. O policarbonato apresenta uma cristalinidade típica de cerca de 15 a 20% [31]. O polímero é transparente, termicamente estável e sua densidade é $1,2 \text{ g/cm}^3$. Em função da presença de anéis benzênicos na cadeia, o polímero apresenta elevadas temperaturas de fusão e de transição vítrea ($T_f = 335^\circ\text{C}$ e $T_g = 145^\circ\text{C}$) [26].

3.2. Acelerador de Íons

Aceleradores iônicos são equipamentos que produzem feixes de íons com energia controlável [31]. Esses dispositivos podem ser utilizados tanto para a irradiação quanto para implantação de materiais com fluências precisas. Na irradiação, os efeitos gerados são devido à passagem do íon ao longo do material, enquanto, na implantação, a energia é suficiente apenas para que os íons percorram parte da espessura total até atingir o repouso no interior da amostra.

Os componentes básicos de um acelerador são: (a) fonte de íons; (b) analisador magnético de massas; (c) sistema de aceleração; (d) sistema de focalização; (e) sistema de varredura e; (f) câmara de irradiação. A seguir estão descritos sucintamente os componentes citados acima [22]. A produção de íons

ocorre na fonte de íons a partir de *sputtering* do alvo selecionado, utilizando um feixe primário de íons com energia da ordem de quiloelétron-volt (keV). Como resultado, forma-se um feixe secundário composto por íons, átomos neutros e moléculas arrancados do alvo, e pelas impurezas do alvo e da fonte. Posteriormente, esse feixe é direcionado, por meio de campos elétricos, para o analisador de massas, que selecionará somente os íons de interesse. O analisador é composto por eletroímãs em formato de seção toroidal sujeitos a diferenças de potencial. Dependendo da carga, massa e velocidade do íon, existe uma condição de campo magnético que faz com que apenas um íon em particular passe pela extremidade de saída do analisador [32]. Assim, apenas íons de uma razão m/q pré-determinada atravessarão este filtro.

O sistema de aceleração é responsável por elevar a energia dos íons selecionados pelo analisador de massas, até que atinjam a energia determinada para irradiação. O modelo de acelerador utilizado nesse trabalho possui um sistema de dupla aceleração. Nesse caso, a aceleração é dividida em dois estágios. No primeiro momento do processo, os íons possuem carga negativa e são acelerados por um campo elétrico uniforme, gerado por um sistema de eletrodos, até o centro do acelerador. Nesse ponto, há uma região de estreitamento, com atmosfera de nitrogênio gasoso, em pressão levemente mais alta. Os íons colidem com as moléculas do gás, ionizando-se, e adquirindo carga positiva. Assim, os íons, agora positivos, são novamente acelerados devido à repulsão com o terminal do equipamento. Esse sistema de dois estágios de aceleração permite obter altas energias a partir de diferenças de potencial relativamente baixas. Os íons acelerados passam outra vez por um conjunto de eletroímãs para serem direcionados à câmara de irradiação. Depois de selecionados os íons, o feixe é focalizado na câmara de alvos por um conjunto de lentes eletrostáticas. O feixe focalizado é defletido na direção vertical e horizontal por campos elétricos alternados aplicados sobre dois conjuntos de placas paralelas, ampliando espacialmente e distribuindo com uniformidade o feixe sobre a amostra na câmara de alvos. O feixe resultante pode ter diâmetro de vários centímetros. O tempo de implantação é determinado a partir do valor da fluência da implantação e da densidade de corrente dos íons (tipicamente da ordem de nA/cm^2).

3.3. Interação de Íons com a Matéria

O objetivo desta seção é introduzir aspectos básicos sobre os processos de interação de íons energéticos com a matéria.

3.3.1. Mecanismos de interação

Ao atingir um material sólido o íon transfere de forma gradativa sua energia para o meio [4,31]. Os mecanismos básicos de interação entre projéteis e átomos dos alvos são: (1) colisões inelásticas, predominando para baixas energias (~ 1 keV/u); e, (2) colisões inelásticas elétron-íon, que geram ionização e excitação eletrônica [5,33].

Para descrever a perda de energia de um íon para o material e definir o grau de modificações geradas por esse íon é utilizado um parâmetro físico conhecido como *stopping power* (poder de freamento), que corresponde à energia média transferida para o meio pelo íon incidente por unidade de comprimento percorrido – dE/dx [34]. O poder de freamento é definido por:

$$S(E) = \frac{dE}{dx}(E) \quad (3.3)$$

Esta grandeza pode ser expressa em termos de eV/Å. Para alvos de múltiplos componentes, o poder de freamento é calculado pela regra de Bragg [34] que assume a média ponderada dos poderes de freamento dos elementos puros [35]:

$$S_c = \sum_i (C_i S_i) \quad (3.4)$$

onde C_i é a fração do átomo i , e S_i é o poder de freamento desde elemento.

O poder de freamento total pode ser separado em duas frações: poder de freamento nuclear (S_n) e eletrônico (S_e). No caso de íons de alta energia (velocidade

do projétil maior que a velocidade de Borh), a transferência de energia por freamento eletrônico é centena de vezes maior que a transferência de energia por freamento nuclear [36]. A relação de predominância entre o poder de freamento eletrônico e nuclear em função da energia pode ser representada por meio de gráficos obtidos a partir dos dados do *software* SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) [37] e CASP, por exemplo. como exemplificado na Figura 3.4, que apresenta o poder de freamento de íons de ouro no policarbonato.

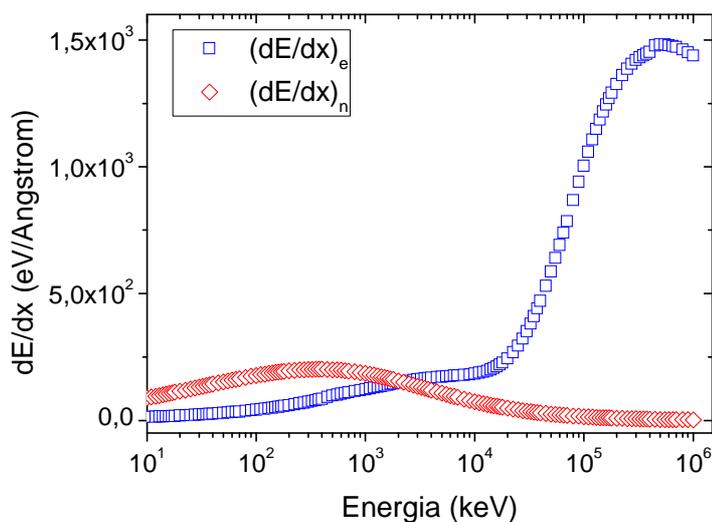


Figura 3.4. Gráfico do poder de freamento em função da energia para íons de Au incidentes em um alvo de policarbonato.

Quando há predominância do freamento eletrônico sobre o nuclear, os íons incidentes descrevem uma trajetória quase linear, pois as colisões são elétron-íon e a $m_{\text{íon}} \gg m_e$, não havendo considerável dispersão na trajetória. De maneira distinta, quando predominam as colisões nucleares, $m_{\text{íon}} \sim m_{\text{át}}$, os íons são espalhados em maiores ângulos, percorrendo uma trajetória mais aleatória e tortuosa [39].

A partir do poder de freamento total dE/dx e da energia inicial do íon E_0 é possível determinar o alcance projetado da partícula no material

$$R = \int_0^{E_0} \left(\frac{dE}{dx} \right)^{-1} dE \quad (3.5)$$

Hoje em dia, muitos softwares são capazes de estimar com boa precisão o poder de freamento e o alcance de partículas carregadas em diferentes meios. O mais conhecido deles é o SRIM, programa desenvolvido por Ziegler, et al [33].

3.3.2. Efeito da irradiação iônica em polímeros

Quando partículas carregadas penetram em um material polimérico, sua energia é perdida, principalmente, por ionização e excitação (freamento eletrônico) e colisões elásticas com os núcleos blindados (freamento nuclear) [21]. A irradiação de uma macromolécula (M) leva à formação de espécies muito reativas [38], que quando de volta ao estado fundamental ocasiona a quebra de ligações químicas [21] e formação de radicais livres. Na reação (3.6), a ionização da molécula do polímero fornece ao meio um elétron que pode induzir ionizações secundárias ou ser preso por íons macromoleculares (M^+) convertendo-as em moléculas excitadas (3.7). A longa cadeia molecular polimérica excitada (M^*) tem uma energia superior à energia de ligações covalentes do tipo C–C ou C–O, ocasionando rompimento por cisão da cadeia principal ou formação de radicais livres. Este processo forma macro radicais livres (3.8), alguns dos quais podem reagir com uma macromolécula (M), produzindo ramificação de cadeia [40].



Por conseqüência, os radicais livres podem gerar cisão de cadeia, cross-linking (reticulação) [41,42], intensa reorganização da estrutura química do material, criação de ligações insaturadas (por exemplo, C=C) e formação de pequenos

fragmentos voláteis de baixa massa molecular (por exemplo, gás hidrogênio) que levam a gradual carbonização de polímeros [43-45]. Enquanto centros ativos induzidos por íons leves tendem a migrar em direção a superfície, onde subseqüentes reações químicas podem ocorrer entre espécies reativas e polímeros modificados [16,42].

Uma grande quantidade de reticulação induz o aumento da massa molecular do polímero, enquanto a cisão leva a uma redução da massa molecular [43,46]. Em certos casos, tanto cisão como reticulação, podem coexistir, podendo haver a predominância de uma sobre a outra [38]. Em geral, para irradiação em doses baixas, o efeito preferencial é a cisão de cadeia, porém, à medida que a dose aumenta, a concentração de macro radicais livres cresce, levando a formação de ramificações e, por fim, a ligações cruzadas [41].

Além da alteração da massa molecular, a reticulação aumenta a viscosidade, temperatura de fusão e a resistência à tração e diminui a solubilidade e o alongamento do polímero. O aumento do módulo de elasticidade, dureza e fragilidade [38] nos polímeros também são relacionados ao acréscimo de reticulações na estrutura polimérica. As modificações na estrutura física e química do polímero podem induzir mudanças irreversíveis em suas características macroscópicas, tais como propriedades térmicas, mecânicas, elétricas e óticas [44,47]. A extensão e caráter dessas alterações são dependentes da energia e poder de freamento, fluência, fluxo do íon e estrutura química do alvo [42,48].

A variação da dose também influencia no grau de cristalinidade do polímero, que decresce, principalmente, para altas doses e moléculas onde os efeitos de reticulação são predominantes. Contudo, para materiais nos quais predominam efeitos de cisão, a tensão na região amorfa é menor, facilitando o acesso à orientação do arranjo cristalino, o que, conseqüentemente, pode aumentar o grau de cristalinidade [38].

Além do parâmetro fluência, o fluxo de íons pode ser alterado a fim de modificar as propriedades dos polímeros, pois tem sido observado que certos níveis

de alteração estrutural podem ocorrer em fluências menores, se um fluxo maior for empregado [42].

A temperatura durante o processo de implantação é um fator que influencia, de maneira geral, todos os efeitos causados pela irradiação. Um acréscimo na temperatura do processo pode levar a intensificação dos efeitos da irradiação. Em implantações realizadas abaixo da T_g , devido à imobilidade dos radicais, o número de reticulações é menor. Enquanto, a temperaturas acima da T_g a formação de reticulações é facilitada [22].

Após a irradiação, o contato das amostras com o ar pode acarretar em oxidação e envelhecimento do polímero. A oxidação promove novas cisões de cadeia, levando, em longo prazo, a degradação de propriedades físicas, químicas e mecânicas do material [49].

3.3.2.1. Efeitos da irradiação no PC

No caso específico do policarbonato, a exposição à radiação provoca formação de radicais livres (resultados da cisão, principalmente, do grupo carbonato), tais como, fenil, fenóxi e $-O-C_6H_4-C(CH_3)_2$, que em grande parte, se recombinam imediatamente pelo mecanismo fenoxi-fenil e fenoxi-fenoxi [38], por reações de radicais com moléculas vizinhas de H, O_2 e H_2O , cuja presença leva a ruptura de cadeia e como resultado o decréscimo na massa molecular, e reações entre radicais, que podem originar ramificações e eventualmente reticulações. Em doses baixas e moderadas a cisão de cadeias domina o processo, enquanto, para altas doses, a reticulação é predominante [46].

Utilizando espectroscopia de FTIR, estudos recentes indicam que a intensidade dos picos de absorção dos espectros tem uma dependência direta com a fluência [16]. O espectro de FTIR após a irradiação apresenta redução de bandas típicas, indicando degradação do material polimérico [44], ocorrendo também o aparecimento de novas bandas induzidas pela radiação.

Algumas pesquisas indicam que um aumento da dose de irradiação no policarbonato induz a redução da massa molecular devido ao aumento de cisão [50], com conseqüente fragilização e redução da resistência à tração, da tenacidade, da dureza e da temperatura de transição vítrea [38]. Enquanto outros testes [51] apontam que o aumento da dose resulta em crescente resistência a abrasão e absorbância no visível (mudanças de coloração – amarelamento), podendo variar com a taxa de dose e condições de irradiação (temperatura, umidade, presença de oxigênio) [38]. Filmes semitransparentes de policarbonato irradiados ficam gradualmente opacos à luz visível e o grau de absorção desloca-se gradualmente em direção a comprimentos de onda maiores em função do aumento da fluência [44,52]. Esse deslocamento geralmente é devido à carbonização do material sob irradiação.

3.3.3. Trilhas iônicas em polímeros: deposição de energia por íons individuais

Ao penetrar em materiais poliméricos íons rápidos (com velocidades muito maiores que a velocidade de Bohr, $v_b=0,22$ cm/ns) seguem uma trajetória geralmente linear com mínima expansão lateral, resultando em matrizes quase unidimensionais de defeitos arranjados ao longo das trajetórias dos íons [4,5]. Como resultado da energia depositada, a estrutura do sólido ao longo da trajetória do íon é modificada, criando uma trilha de danos, como está representado de maneira simplificada na Figura 3.5. No modelo da estrutura de trilha (ou modelo de raio δ), a energia média é depositada aproximadamente como uma distribuição contínua [53] e simétrica radialmente (cilíndrica) ao redor do caminho do íon.

Dependendo da distância radial r em relação ao centro da trajetória do íon, duas regiões podem ser caracterizadas: (1) o núcleo da trilha ou infratrilha R_i , com apenas alguns nanômetros ou menos de diâmetro, onde ocorrem as ionizações primárias e (2) a ultratrilha, halo ou penumbra R_u , região com algumas dezenas ou até centenas de nanômetros, atingida por elétrons secundários energéticos que transportam uma fração da energia depositada para longe do núcleo da trilha. O raio da penumbra R_u é limitado pelo alcance máximo destes elétrons secundários. A

Figura 3.6 mostra uma simulação de Monte Carlo para a trilha de danos causados por um íon penetrando em vapor de água [31], onde se pode perceber a distribuição pouco homogênea dos danos causados pelo íon ao redor de sua trajetória [54].

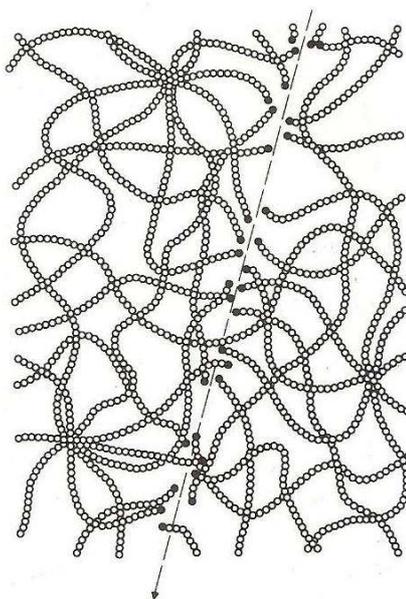


Figura 3.5. Princípio de criação de defeitos induzidos por íons em polímeros [5].

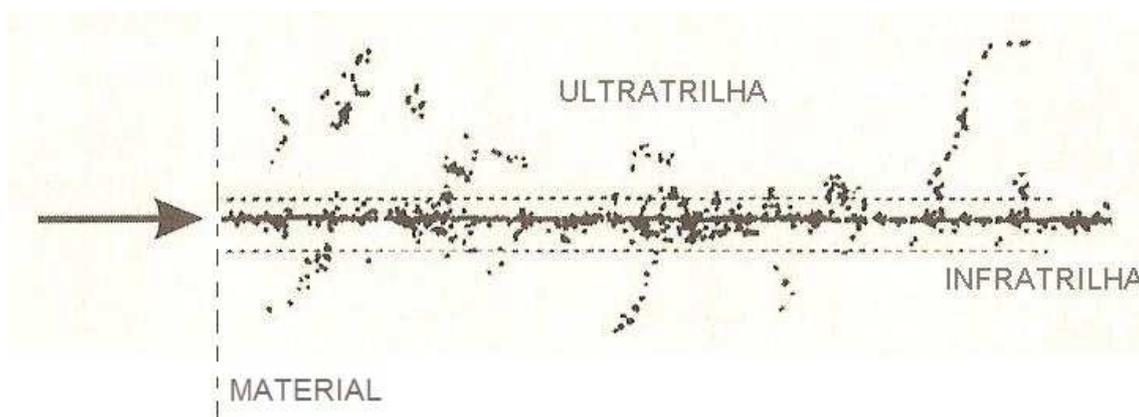


Figura 3.6. Segmento de trilha típica de um íon energético penetrando na matéria. Presença de uma zona de danos altamente concentrados no centro da trilha, enquanto defeitos mais diluídos preenchem a ultratrilha. Modificado de [31].

Os raios máximos para infratrilha R_i e ultratrilha R_u podem ser aproximadamente calculados em Ångström pelas seguintes relações [55]

$$R_i \sim 6,7 \sqrt{\frac{E}{m}} \quad (3.10)$$

$$R_u \sim 840 \frac{E}{\rho m} \quad (3.11)$$

onde E é a energia em [MeV], m é a massa do íon em [u] e ρ é a densidade do material alvo em [g/cm³].

A densidade de energia decresce com o aumento da distância radial do impacto [56,57], decaindo fortemente com o quadrado da distancia do centro da trilha [31]. Dessa forma, para íons pesados, com $E \geq 1$ MeV/u, a deposição de energia é localizada, principalmente, na infratrilha, com uma distribuição espacial dependente do número atômico, da transferência de energia linear e a velocidade do íon incidente [44]. A energia depositada na infratrilha é da ordem de 20 eV/at, enquanto na ultratrilha não ultrapassa ~0,2 eV/at [9].

Como pode ser observado pelas aproximações para o R_i e R_u a infratrilha é diretamente proporcional a velocidade do íon, enquanto o R_u é proporcional a energia do projétil (v^2). Assim, diferentes íons primários tendo a mesma velocidade produzem elétrons secundários de mesma energia máxima e, portanto trilhas de mesmo diâmetro, independente do número atômico do íon. Entretanto, a densidade de energia na trilha $\rho_E(r)$ aumenta com o aumento do poder de freamento para íons com alto número atômico [31]. Por outro lado, projéteis com o mesmo $(dE/dx)_e$, porém, maior velocidade, depositam sua energia em volumes maiores [31], logo, a densidade de energia de uma trilha iônica é menor para íons de maior velocidade [42].

O modelo de estrutura da trilha descreve apenas o transporte de energia via elétrons secundários, contudo, além da difusão desses elétrons, existem outros mecanismos de dissipação de energia na matéria sólida [54]. Para íons no regime de freamento eletrônico, a energia é depositada inicialmente no sistema eletrônico, tornando o centro da trilha altamente ionizado. Devido às altas densidades de energia, processos não lineares de transporte e transferência de energia podem ocorrer. A propagação de energia por explosão coulombiana, pulsos de temperatura (*thermal spike*) e pulsos de pressão, são alguns exemplos dos possíveis mecanismos de transporte.

No processo de explosão coulombiana, uma rápida relaxação converte a energia potencial eletrônica em movimento da rede de átomos [58-60], o que ocorre em um intervalo de tempo da ordem de $\approx 10^{-12}$ - 10^{-9} s. Esse processo de conversão de energia é relatado como base física da explosão coulombiana. A explosão coulombiana acontece de forma eficiente em materiais isolantes como os polímeros. Mesmo que a neutralização da carga ocorra rapidamente, a recombinação eletrônica pode ainda ser lenta, aumentando a temperatura local no centro da trilha. Assim, o processo conhecido como *thermal spike* [52] considera que a excitação eletrônica induz a formação de um plasma e, via interação elétron-phonon, a um aumento da temperatura local [58,59]. No processo conhecido como pulsos de pressão ou ondas de choque (*shock waves*), o movimento molecular resultante da energia depositada pelo íon no polímero causa a expansão desse material contra o material não excitado. Essa expansão ocorre devido a contribuições de impulsos radiais ao longo da trilha [61].

Devido à variação da energia depositada em função do raio, os efeitos produzidos na trilha, podem ser representados por círculos concêntricos, onde cada camada corresponde a um efeito. Um esquema simplificado dos efeitos típicos observados num polímero em função do raio da trilha é apresentado na Figura 3.7. No centro da trilha, os efeitos são severos, tal como carbonização, enquanto, regiões mais afastadas da trajetória do íon, são afetados por efeitos mais sutis, como quebra de ligações individuais, ou alterações na ordem cristalina.

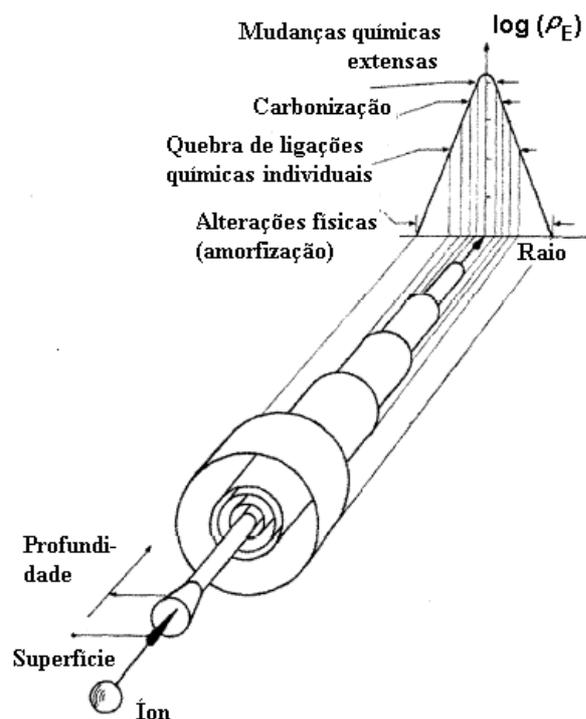


Figura 3.7. Esboço da estrutura lateral de uma trilha iônica [31,63].

3.4. Processo de *Track Etching*

A estrutura das trilhas é de grande interesse científico e de importância para aplicações práticas [14,62]. Uma dessas aplicações é o processo de *track etching* utilizado para a remoção do material na parte central da trilha e formação de poros nanométricos ou micrométricos [5,36]. O processo de *track etching* (químico ou eletroquímico) também é referenciado como “revelação da trilha” (*ion etched track*) [34].

Esse método é baseado no fato de que a região central da trilha, altamente danificada, possui uma reatividade química maior que a matriz não irradiada. Assim, o processo de ataque permite que as trilhas iônicas latentes sejam transformadas em cavidades, podendo ser observadas diretamente por microscopia.

O processo completo de *ion track etching* está representado esquematicamente na Figura 3.8. Primeiramente, o filme é bombardeado com íons pesados de alta energia. As ligações químicas do polímero são então danificadas

por estas partículas carregadas, levando a criação de trilhas lineares de danos. Numa segunda etapa, essas trilhas podem ser seletivamente atacadas, produzindo poros nanométricos ou micrométricos [14].

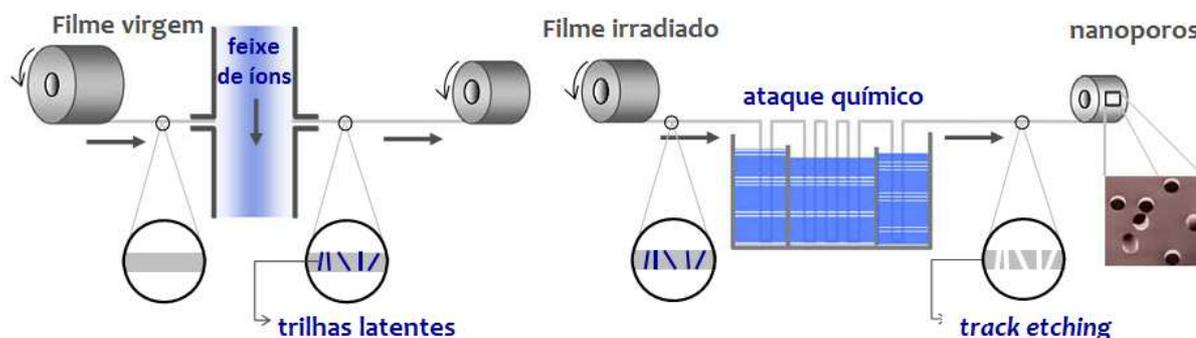


Figura 3.8. Esquema de processamento dos nanoporos. Modificado de [14].

O formato das aberturas dos poros dependerá das condições do procedimento e da estrutura do material, podendo ser cilíndricas, cônicas, semi-esféricas, entre outras [4,5,17,62,64]. A Figura 3.9. mostra poros produzidos em diferentes polímeros pelo método de *track etching*. A porosidade das membranas pode ser ajustada pela fluência de irradiação e o diâmetro do poro regulado por parâmetros do processo de ataque, por exemplo, tempo de ataque, concentração e temperatura da solução de ataque, entre outros [4,17,18,65].

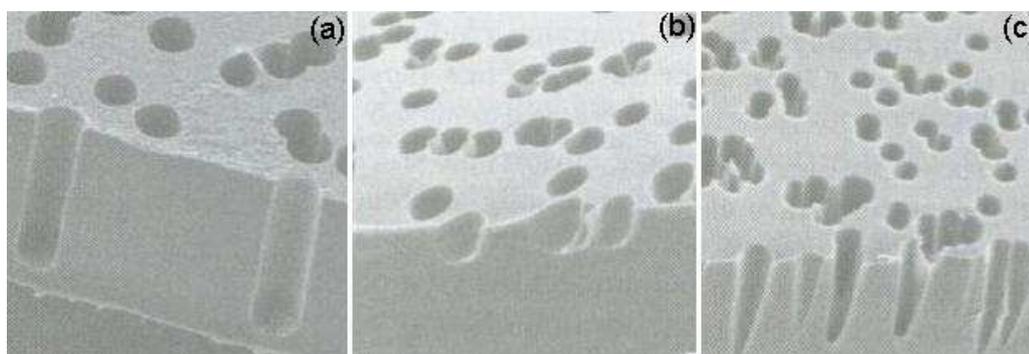


Figura 3.9. Diferentes formatos de nanoporos, à direita, folhas de PC; No centro e esquerda, folhas de PET. Modificado de [65].

A geometria mais simples dos poros produzidos a partir de trilhas iônicas ocorre para materiais amorfos em incidência normal à superfície, como mostra a

Figura 3.10. O ataque acontece pela ação contínua de dois processos: dissolução química ao longo da trajetória da partícula, segundo a taxa v_t (constante ao longo da trilha), e o ataque à superfície não irradiada, respeitando a taxa v_b (constante e isotrópica) [5]. O parâmetro v_t é a taxa de ataque ao longo da trajetória do íon (*track etch rate*), v_b é a taxa de ataque do polímero não danificado (*bulk etch rate*), O é o ponto de entrada. A distância entre a superfície inicial e a final é a espessura da camada removida pelo ataque e L é a profundidade da trilha revelada [65].

O processo de revelação da trilha pode ser considerado semelhante a propagação de ondas. De acordo com o princípio de Huygen, cada frente de onda é uma nova fonte de ondas esféricas. Dessa forma, uma semi-esfera com raio $v_b t$, onde t é o tempo de ataque, é formada ao redor de cada ponto da superfície do polímero, com exceção da trajetória da partícula, onde o processo de ataque segue a taxa v_t [56].

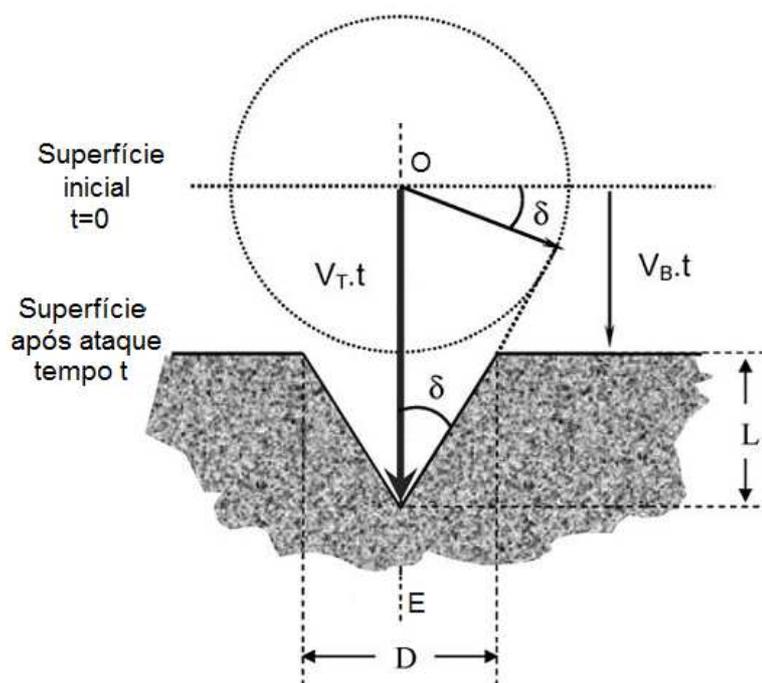


Figura 3.10. Esquema da geometria de desenvolvimento da trilha. Modificado de [66].

A forma final dos poros atacados depende da razão entre as taxas de ataque $v = v_t/v_b$. O ângulo de abertura do poro resultante é determinado por

$\delta = \text{sen}^{-1}(v_b/v_t)$, o que indica que quanto maior for v_t quando comparado v_b , mais cilíndrico será o formato dos poros. A eficiência de ataque é dada por $\eta = 1 - v_b/v_t$.

O parâmetro v_b depende do material, da composição da solução de ataque e temperatura, enquanto v_t depende de parâmetros adicionais às condições de ataque, tais como transferência de energia ao longo da trajetória do íon [36,18,67] e seletividade do material ao ataque após irradiação [64]. Tanto v_t quanto v_b podem depender também da presença de surfactante na solução, dos produtos do *etching*, e da sensibilização por UV [57].

Para irradiações com baixas fluências, as trilhas são individuais, sem interações entre elas, enquanto altas fluências podem gerar sobreposição dos poros (Figura 3.11) [68]. Para fluências, a perda de massa aumenta linearmente com o tempo de *etching* [69].

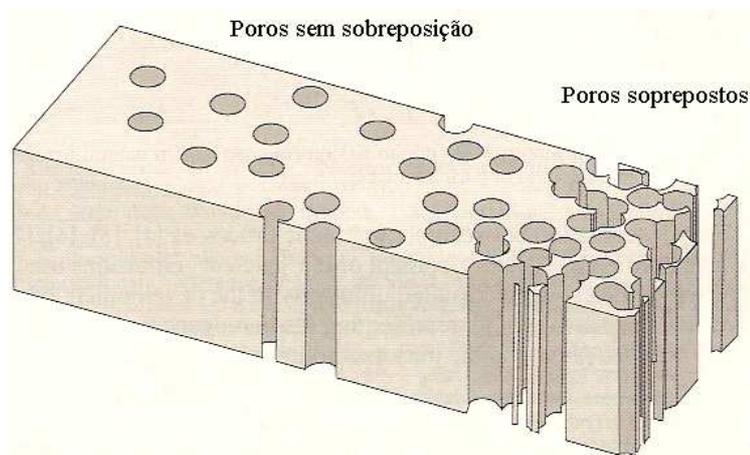


Figura 3.11. A densidade de poros pode ser determinada pela fluência, havendo um limite no qual os poros sobrepõem-se. Modificado de [4].

A Figura 3.12 apresenta formas típicas de curvas v_t/v_b vs. dE/dx para diferentes condições de irradiação no policarbonato. A curva A acompanha uma tendência linear. A curva B apresenta uma saturação com a densidade de energia depositada. Isso pode ser entendido como um efeito de competição entre a degradação das macromoléculas e a síntese de novas estruturas químicas nas

trilhas. Isto leva a formação de ligações carbono-carbono insaturadas (que aumentam a taxa de ataque) e a reticulação (que decresce a taxa de ataque). Com o aumento da densidade de energia, a estrutura do polímero sofre uma profunda reorganização no núcleo da trilha. Os átomos de carbono podem se unir a componentes estáveis que diminuem a taxa de ataque. Este processo manifesta o decréscimo na produção de danos causados na trilha para altos valores dE/dx , resultando na curva C [65].

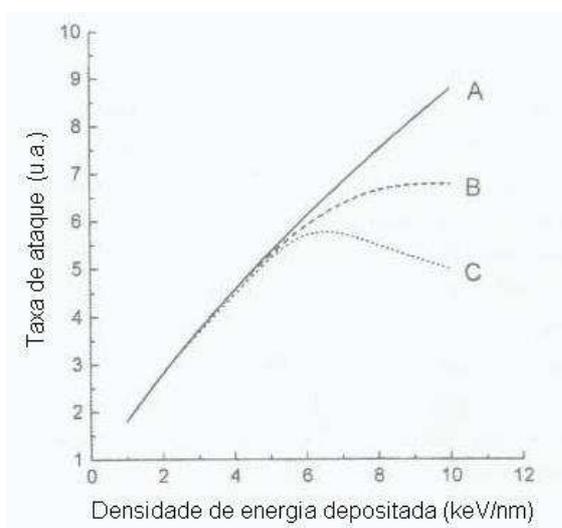


Figura 3.12. Formas típicas da taxa de ataque em função do dE/dx . Modificado de [65].

Além da dependência com o dE/dx , a taxa de remoção das trilhas também depende da densidade de danos causados ao longo da trilha, pois para um mesmo dE/dx , íons rápidos produzem trilhas de menor v_t/v_b que íons de menor energia [65]. Valores máximos de v_t/v_b dependem fortemente do polímero. Para os policarbonatos, a razão entre as taxas de ataque v_t/v_b , que aumenta com a redução da temperatura do ataque [17], pode alcançar valores da ordem de vários milhares. A maior razão v_t/v_b é encontrada para irradiações com íons suficientemente pesados (Kr, Xe), seguidas de sensibilização do material antes do ataque químico [65].

Na Figura 3.13 são mostradas a dependência do diâmetro efetivo do poro (curva a) e sua derivada (curva b) em função do tempo de ataque para o policarbonato irradiado com íons de urânio de 2.8 MeV/u com dE/dx de 18,4 keV/nm [18]. A evolução do diâmetro efetivo dos poros pode ser dividida em três partes

distintas: (I) momento de ruptura que leva tipicamente poucos minutos. O crescimento rápido dos poros é atribuído à dissolução da infratrilha. Um limite mínimo do diâmetro do poro é determinado pelo tempo requerido, para que o centro da trilha do íon seja atacada, possibilitando assim, a abertura do poro [68]. Na fronteira entre a etapa I e II, a derivada atinge um mínimo que é atribuído a reticulações; (II) É um segmento com gradual aumento de diâmetro, podendo ser associado à redução de reticulações entre macromoléculas. Na região (III) a taxa de ataque radial decresce novamente. Sua ocorrência pode ser resultado da redução da susceptibilidade ao ataque químico do policarbonato durante o processo de *etching*, somada ao acúmulo de produtos do *etching* e sua absorção na superfície, reduzindo lentamente a taxa de ataque [18].

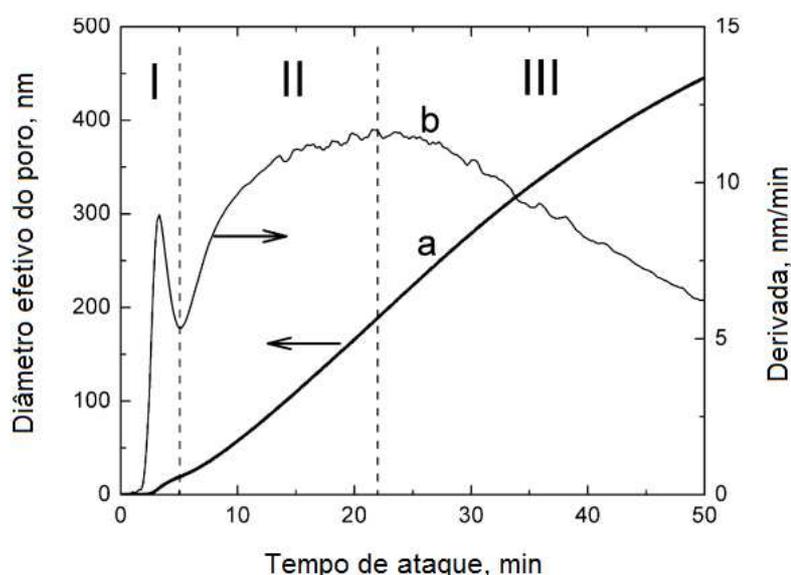


Figura 3.13. Representação gráfica do (a) diâmetro efetivo do poro e (b) da derivada do diâmetro dos poros formados em folhas de policarbonato com íons de U de 2,8 MeV/u. Modificado de [18].

A escolha da solução de ataque depende do polímero tanto quanto da forma do poro desejado. NaOH é usado em polietileno tereftalato (PET) e policarbonatos, enquanto polimida (PI) requer o uso de NaOCl. Para criar poros cilíndricos em PC as condições tipicamente utilizadas são 6M de NaOH a 50 °C [57,70]. A taxa de ataque *bulk* para Makrofol KG (Bayer), de 30 µm de espessura é de aproximadamente 13 nm/min [21], mas varia muito com o processo.

Dados contraditórios do comportamento da ultratrilha no policarbonato são reportados na literatura. Em alguns estudos, o comportamento da taxa de ataque na ultratrilha foi descoberto como sendo menor que a taxa de volume do material (v_b), indicando que o material foi reticulado, enquanto em outros, um comportamento diferente foi encontrado [18]. Apel et al. (2006) citado em [57] encontrou decréscimo da velocidade de ataque para poucos nanômetros do centro da trilha, enquanto em outras pesquisas não há indicação de redução de taxa na ultratrilha. Muitos destes estudos utilizaram surfactantes, que são substâncias que ativam a superfície, aumentando o molhamento e uniformidade no ataque. Porém, a presença destes compostos altera significativamente a forma da curva de *etching*, podendo levar a conclusões erradas sobre a distribuição dos danos nas trilhas [18,57]. A presença de surfactante na solução de ataque aumenta a v_b , produzindo assim, poros mais cônicos [64]. Alguns estudos indicam que surfactantes aceleram o ataque da solução sobre a superfície hidrofóbica do policarbonato.

Estudos têm mostrado que um grande número de fatores podem alterar a formação dos poros. Uma análise completa dos efeitos envolvidos desde a preparação da amostra até o momento posterior ao ataque (condições de armazenamento) é de extrema necessidade.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Preparação das Amostras

As amostras utilizadas foram folhas de policarbonato de 12 μm (Makrofol KG, Bayer, Germany), cuja densidade é $1,2 \text{ g/cm}^3$ e a unidade de repetição do monômero é $\text{C}_{16} \text{H}_{14}\text{O}_3$. Todas as amostras foram pré-atacadas para a remoção de uma camada superficial (dos dois lados do material) que pudesse exibir alguma diferença no comportamento em relação à matriz polimérica. A solução empregada para o pré-ataque foi de NaOH com concentração de 6M, à temperatura de 60 °C. As folhas de PC permaneceram expostas à solução durante 10 minutos.

Após o tempo de imersão em solução de NaOH as amostras foram lavadas em água deionizada, e secas com nitrogênio gasoso, sendo então armazenadas em placa de Petri com tampa até o momento da irradiação.

4.2. Irradiação das Amostras

A irradiação das amostras foi realizada no Laboratório de Implantação Iônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), mediante utilização do acelerador Tandetron de 3 MV, ilustrado na Figura 4.1. A fonte de íons do Tandetron utiliza um feixe primário de íons de césio com energia de 4 keV e um sistema de dupla aceleração, citado na seção 3.2. No acelerador, as amostras foram fixadas em um porta-amostra, em forma de carrossel localizado verticalmente no fim da linha dentro da câmara, Figura 4.2. O carrossel possui 12 posições para a fixação das amostras, sendo o feixe de íons direcionado a uma posição permanente. Ao término da irradiação, o carrossel é girado possibilitando o bombardeio individual das amostras. Todas as irradiações foram realizadas sob vácuo de

aproximadamente 2×10^{-6} torr, com incidência dos íons perpendicular à superfície da amostra. O feixe de íons varre as superfícies da amostra de forma homogênea em todo o plano de interesse.



Figura 4.1. Fotografia do acelerador Tandatron de 3 MV do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

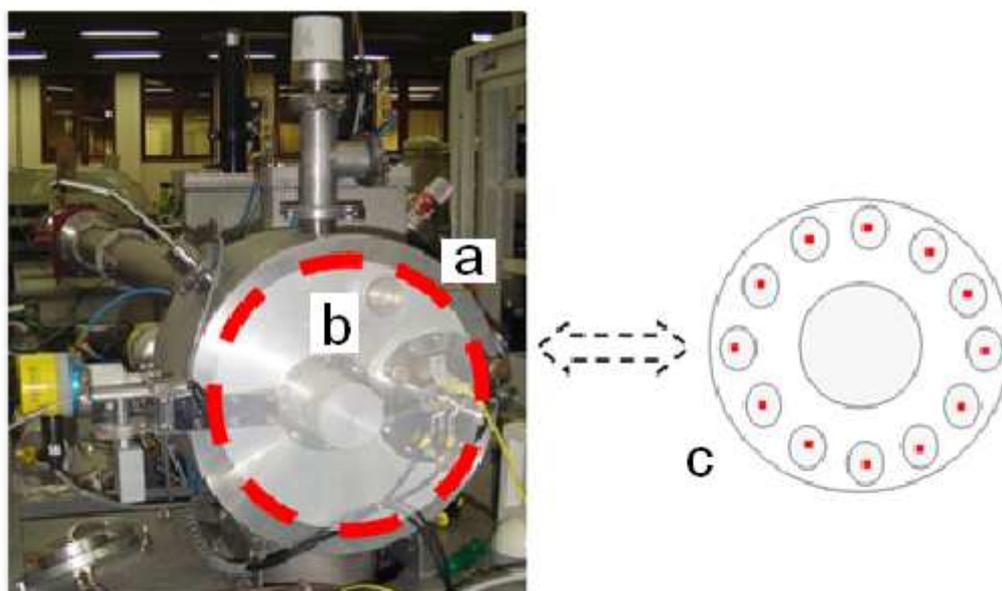


Figura 4.2. (a) Câmara de irradiação do Tandatron; (b) Local onde o porta amostra é colocada; (c) Esquema do porta amostra em forma de carrossel [22].

As amostras de Makrofol foram cortadas com dimensões de 1 cm x 1 cm. Apenas um dos lados do filme de policarbonato foi irradiado, pois cada lado apresenta características distintas devido à diferença de microrugosidades nas superfícies. Os poros sobre o lado mais áspero são caracterizados por maior dispersão dos diâmetros, dificultando o exame dos valores médios. Dessa forma, as irradiações foram realizadas no lado menos áspero da amostra. A determinação do lado mais liso é feita apenas por observação visual, pois o lado mais rugoso dispersa luz com maior intensidade, conferindo à amostra maior opacidade.

Para a formação dos poros, os filmes de policarbonato foram expostos à irradiação com íons de ouro Au^{7+} de 18 MeV. As irradiações com prótons (H^+) de 2 MeV ocorreram tanto antecedendo a irradiação com íons de ouro, como sendo subsequente a ela.

As irradiações com íons de ouro foram realizadas com fluência constante de 1×10^8 íons/cm² e corrente de 1 nA/cm². As exposições a prótons (H^+) ocorreram anterior ou posteriormente a irradiação com ouro, com fluência entre 5×10^{12} e 2×10^{14} íons/cm², corrente de 30 nA/cm² e energia de 2 MeV. No total de 160 amostras produzida. A Tabela 4.1 apresenta a ordem de irradiação, a fluência e o número de procedimentos realizados para cada amostra. A primeira linha da Tabela 4.1 apresenta as amostras irradiadas apenas com ouro 1×10^8 íons/cm². Esses filmes são considerados amostras controle, pois servem como comparação para os efeitos gerados pela irradiação com prótons, seja anterior ou posteriormente à irradiação com íons de ouro.

Tabela 4.1 Número de amostras irradiadas em função das fluências e ordem de irradiação, para íons de Au de 18 MeV e de H de 2 MeV projetados em policarbonato.

Nº de amostras	$\Phi_{H^+} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	$\Phi_{Au^{7+}} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$	$\Phi_{H^+} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$
16	-	1x10 ⁸	-
14	5x10 ¹²		-
14	1x10 ¹³		-
8	2x10 ¹³		-
14	5x10 ¹³		-
14	1x10 ¹⁴		-
8	2x10 ¹⁴		-
14	-		5x10 ¹²
14	-		1x10 ¹³
8	-		2x10 ¹³
14	-		5x10 ¹³
14	-		1x10 ¹⁴
8	-		2x10 ¹⁴

4.3. Características dos Feixes Utilizados

A velocidade dos íons de ouro com 18 MeV, utilizado nas irradiações, é de 0,42 cm/ns, e ao penetrar no policarbonato esse feixe de íons transfere 81,6% de sua energia por freamento eletrônico, enquanto a velocidade cinética dos prótons com energia de 2 MeV é de 1,97 cm/ns, depositando 99,9% de sua energia como excitação eletrônica.

Simulações para obter o poder de freamento eletrônico e nuclear, bem como o alcance dos íons utilizados foram realizadas pelo *software* SRIM 2010 [37] e são apresentados na Tabela 4.2, estão presentes também os valores estimados para a infratrilha e ultratrilha para as energias e alvo utilizados.

Tabela 4.2 Valores do poder de freamento eletrônico e nuclear, do alcance projetado, bem como dos valores estimados para R_i e R_u de íons de Au de 18 MeV e de H de 2 MeV incidentes em policarbonato. Dados obtidos no software SRIM 2010 [37]. Os valores para R_i e R_u foram estimados utilizando as Equações 3.10 e 3.11, respectivamente.

Íon	Energia do íon (MeV)	S_e (eV/Å)	S_n (eV/Å)	Alcance (μm)	R_i (Å)	R_u (Å)
Au	18	228	51	7,3	2,0	64
H ⁺	2	1,9	0,002	67	9,5	1400

4.4. Processo de Revelação (*Etching*)

Após a irradiação, os filmes foram submetidos ao ataque químico em solução alcalina. Esses ataques foram realizados em solução aquosa de 6 M de NaOH na temperatura de 60 ± 1 °C, mantida estável por um sistema de aquecimento e circulação de água, como representado na Figura 4.3.

As condições de ataque utilizadas foram semelhantes as condições apresentadas na referência [22], pesquisa desenvolvida em nosso grupo. As amostras irradiadas foram atacadas em diferentes tempos de ataque utilizando NaOH com três procedências (Merck 99% P.A., Vetec P.A. e o Nuclear P.A.). O processo de ataque é sensível ao tempo, bem como à concentração da solução, à temperatura de ataque [65], à agitação magnética da solução e à pureza da água deionizada. Desta forma, a precisão da técnica é de alta relevância a fim de possibilitar a reprodutibilidade do *etching*, pois pequenas alterações nestes parâmetros podem resultar em significativas mudanças nos resultados do ataque [22].

A quantidade de solução de NaOH era preparada de uma só vez para todas as amostras a serem atacadas, de forma a reduzir as diferenças geradas no processo. Os ataques ocorreram em um béquer de camisa dupla, com 40 ml de solução removedora, sob agitação magnética. A agitação foi provida por um equipamento da Fisatom, modelo 752 induzida por uma barra magnética de

9x25 mm². Ao fim de cada ataque, a solução já utilizada era armazenada em recipiente próprio para este resíduo e o béquer lavado com água deionizada.

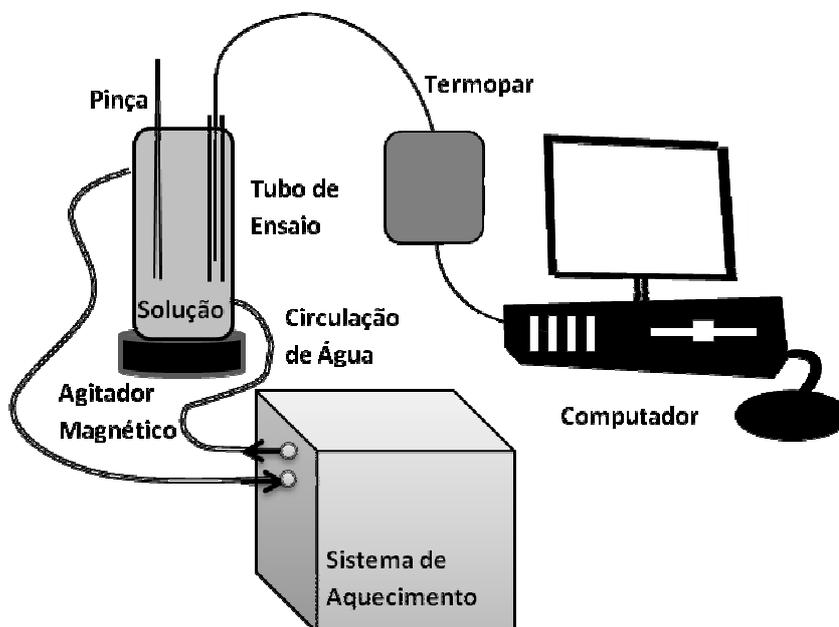


Figura 4.3. Esquema do processo de *etching* das amostras de policarbonato. O sistema é composto por um agitador magnético que sustenta um béquer de camisa dupla com solução de NaOH sob agitação induzida por uma barra magnética. Essa solução é mantida em temperatura estável por um sistema de aquecimento controlado por um termopar conectado a um computador.

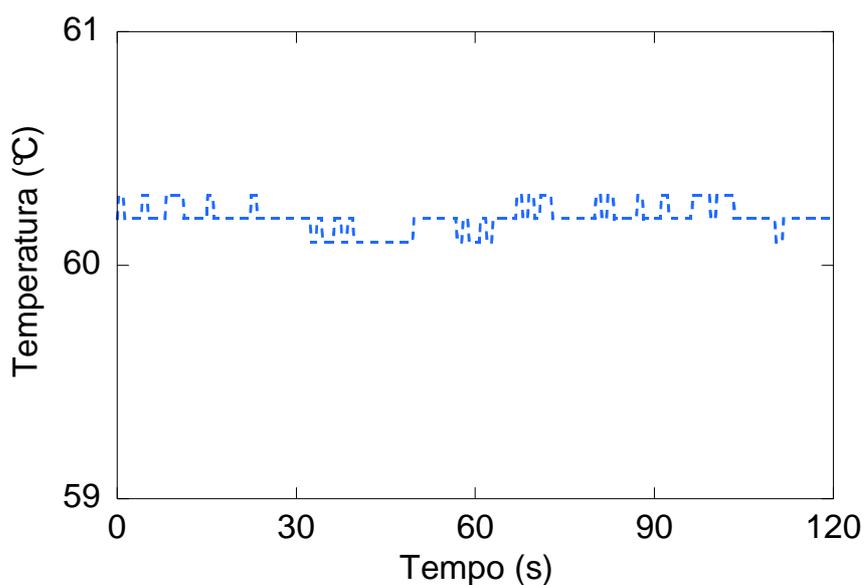


Figura 4.4. Gráfico do registro de temperatura em função do tempo de ataque.

No instante em que a amostra era imersa em solução, o cronômetro e o *software* iniciavam o monitoramento do tempo e da temperatura, respectivamente. Nos primeiros processos de *etching* realizados, as amostras foram abandonadas na solução e retiradas no fim do tempo de ataque. Contudo, o *etching* é muito sensível, podendo ser influenciado por alguns segundos de variação ao retirar a amostra da solução. Assim, nos ataques seguintes as amostras foram imersas fixas por uma pinça de titânio, permitindo a retirada dos filmes no instante exato de término do tempo de ataque. Após o *etching*, as amostras foram lavadas em água deionizada, e secas com nitrogênio gasoso, a fim de forçar a evaporação de possíveis resíduos de água dos poros.

4.5. Caracterização

Técnicas de cromatografia de permeação em gel, espectroscopia por infravermelho por transformada de Fourier, medida da molhabilidade, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X foram aplicadas a fim de investigar a influência da fluência das irradiações com próton na formação dos poros em policarbonato (Makrofol KG). Um resumo dos procedimentos aplicados para cada técnica é apresentado nas seções abaixo.

4.5.1. Microscopia eletrônica de varredura

Para observar os diâmetros dos poros formados pelo processo de *ion track etching* utilizamos como técnica de análise a microscopia eletrônica de varredura. Essa técnica de imageamento utiliza diferentes sinais produzidos na interação entre um feixe de elétrons e a amostra, resultando em uma imagem da superfície [71]. As análises foram realizadas a partir do sinal de elétrons secundários (*secondary electron* – SE). As imagens formadas por este sinal, provenientes da região mais superficial da amostra, são de alta resolução (3-5 nm) e o contraste é obtido, sobretudo, pelo relevo da amostra, que é o principal modo de formação de imagem no MEV [72].

Amostras de PC atacadas foram observadas no microscópio PHILIPS, modelo XL30, do Centro de Microscopia e Microanálises (CEMM) da PUCRS. Os filmes de PC foram colados com fita de carbono nos *stubs* e um filme de ouro foi depositado na superfície das amostras. As imagens obtidas no MEV tiveram aumentos de 20000, 30000 e 40000X. Para cada amostra cinco zonas foram analisadas, sendo realizada uma imagem de cada canto da amostra e uma em seu centro, e para cada imagem todos os poros, com exceção dos sobrepostos foram medidos.

4.5.2. Cromatografia de permeação em gel

A cromatografia é uma técnica analítica de separação componentes de uma amostra. Assim, a partir dos resultados de GPC é possível medir a distribuição de massas molares de um polímero, obtendo-se informações importantes relacionadas com a cisão e a reticulação de cadeias [40].

Esta técnica foi então utilizada para caracterizar as cadeias poliméricas dos filmes de policarbonato. As amostras foram diluídas em clorofórmio (5 mg/mL) e analisadas no cromatógrafo Waters Instruments do Laboratório de Cromatografia da Faculdade de Química da PUCRS, equipado com uma bomba isocrática Waters Instruments 1515 (eluente: CHCl_3 , fluxo: 1mL/min), set de colunas *Styragel* (temperatura das colunas: 40°C) e detector de índice de refração 2414 (temperatura do detector: 35°C).

4.5.3. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), como as demais técnicas espectroscópicas, pode ser usada para identificar um composto ou investigar a estrutura química ou a composição de uma amostra [73]. É considerado um método rápido de análise, não destrutivo, preciso, reprodutivo e de fácil acesso [74].

Esta análise baseia-se na excitação dos modos vibracionais dos grupamentos químicos presentes na amostra, sendo este um processo de absorção discreto. As frequências envolvidas nestas excitações dependem das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria das moléculas [32]. A energia absorvida pelas moléculas será convertida em dois tipos básicos de movimento: as deformações axiais e as deformações angulares. Na análise química, as intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorbância (A), e a principal região de interesse é o IV-médio ($400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$). A Figura 4.5 apresenta um espectro do policarbonato e, Tabela 4.3 apresenta um resumo de seus principais picos de absorção.

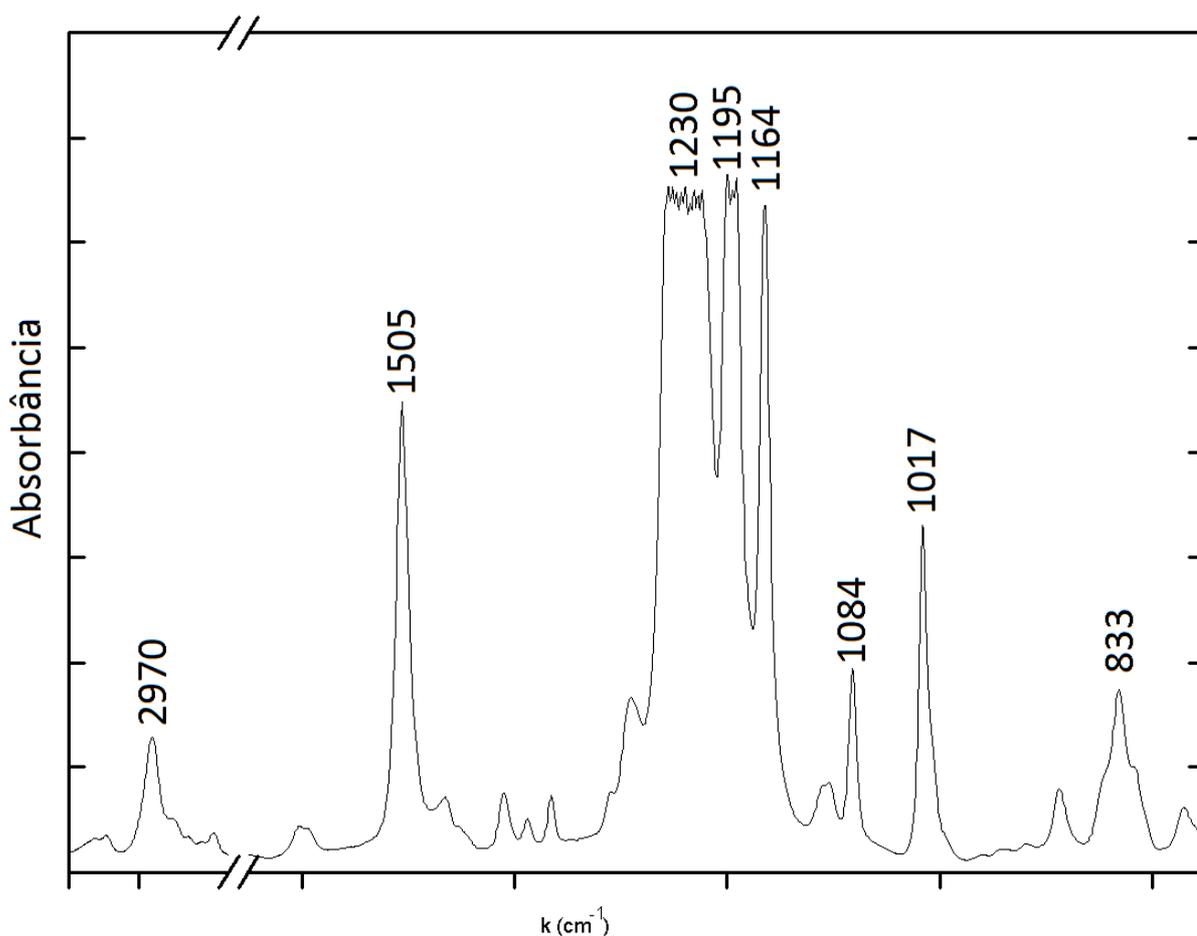


Figura 4.5. Espectro FTIR de um filme de policarbonato.

Tabela 4.3 Principais bandas de absorção de infravermelho para o policarbonato [75]. Os símbolos ν , δ , β e γ , representam respectivamente, o estiramento, a deformação fora do plano, a deformação no plano e a deformação angular dos grupos funcionais do policarbonato.

Grupo Funcional	k (cm ⁻¹)	Modo de Vibração
Metila (-CH ₃)	2970	ν_{as}
	2873	ν_{as}
	1467	δ_{as}
	1366, 1388	δ_{as}
Carbonila (-C=O)	1773	ν_{as}
Fenil para-substituído	3040, 3060	$\nu_{=CH}$
	1603, 1507	$\nu_{C=C}$
	1084, 1017	$\beta_{C=CH}$
	833	$\gamma_{C=CH}$
	560	$\delta_{=CH}$
Éter aromático (O-C-O)	1250	ν_{as}
	889	ν_s

O equipamento utilizado para realização das análises foi um IRPRESTIGE - 21 com coleta de dados do intervalo de 450-4600 cm⁻¹, localizado no Laboratório de Materiais e Nanociências da PUCRS. A resolução utilizada foi de 2 cm⁻¹, com 100 varreduras por espectro e purga com nitrogênio de grau industrial. Durante a coleta dos espectros, as amostras permaneceram fixas em um porta-amostra, sendo este composto por duas placas metálicas foscas aparafusadas. Cada placa continha um orifício circular em seu centro com 1 cm de diâmetro, assim, o feixe de infravermelho cobria a área exposta do filme.

4.5.4. Medida de molhabilidade

A velocidade de ataque da solução de NaOH sobre a matriz polimérica é influenciada pela adsorção da solução removedora na folha de policarbonato. Após a irradiação com íons energéticos é possível a formação de novos grupamentos químicos, hidrofílicos ou hidrofóbicos, tais quais, ligações -(C=O) -, apontadas como componentes polares que aumentam a hidrofiliabilidade superficial [76]. Desta forma, a molhabilidade dos filmes de policarbonato irradiados com diferentes

fluências foi comparada com a do polímero virgem para a análise da possível modificação superficial das amostras.

O ângulo de contato é um importante parâmetro no estudo das superfícies, sendo um método comum nas medias de molhabilidade superficial [77,78]. O ângulo de contato é definido pelo ângulo formado pela intersecção da interface líquido/sólido (γ_{ls}) e líquido/vapor (γ_{lv}), como é ilustrado na Figura 4.6. Um ângulo de contato elevado indica um baixo grau de molhabilidade, enquanto, um baixo ângulo de contato indica um alto grau de molhabilidade.

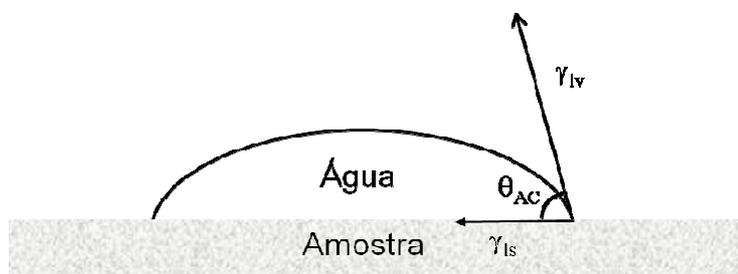


Figura 4.6. Esquema de um sistema de medida do ângulo de contato pela técnica da Gota Sésil (*Sessile drop technique*) com uma gota líquida molhando parcialmente um substrato sólido. Onde γ_{ls} é a interface líquido/sólido, γ_{lv} é a interface líquido/vapor e θ_{AC} é o ângulo de contato. Modificado de [77].

O ângulo de contato da água foi medido no Laboratório de Laser e Ótica da UFRGS, usando um *software* chamado *Surftens 3.0*, acoplado a um sistema de vídeo que captura a imagem da gota sobre a placa de análise. A Figura 4.5 apresenta a interface do *software* de medida durante uma análise de imagem exportada do equipamento de vídeo. O valor final do ângulo de contato é uma média de 5 deposições de uma gota de água em diferentes regiões da amostra, sendo que para cada gota o ângulo é medido pela direita e pela esquerda da fotografia da gota.

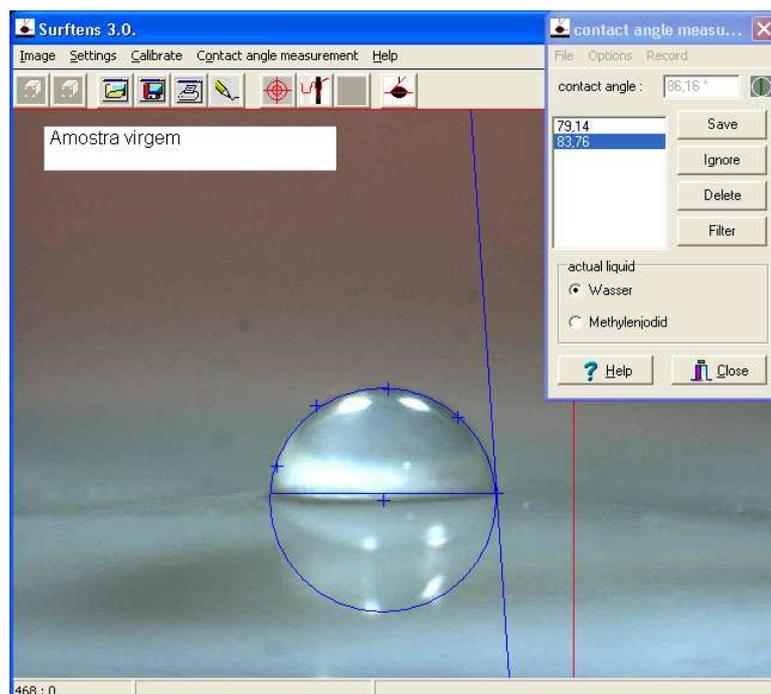


Figura 4.7. Interface do software *Surftens 3.0*. Medida do ângulo de contato da lateral direita da gota analisada.

4.5.5. Difração de raios X

Padrões de difração de raios X (*X ray Diffraction* – XRD) foram obtidos usando radiação Cu K_{α} ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$). A análise foi executada no difratômetro de raios X do Laboratório de Materiais e Nanociência da PUCRS, com monocromador de grafite, varredura do tipo $\theta - 2\theta$ (geometria de Bragg – Brentano). O equipamento utilizado foi um Shimadzu XRD 7000. O ângulo de difração (2θ) foi variado de 5 a 40° ao passo de 0,05°, com 5 segundos por ponto. A tensão utilizada foi de 10 kV e a corrente de 30 mA.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Formação dos Poros

A irradiação com íons de Au^{7+} de 18 MeV foi utilizada a fim de gerar trilhas latentes na matriz polimérica a partir da deposição de alta densidade de energia ao longo da trajetória dos íons. Todas as folhas de policarbonato utilizadas foram irradiadas com Au^{7+} com fluência nominal de 1×10^8 íons/cm² e densidade de corrente de 1 nA/cm² a fim de se manter o mais constante possível as condições de irradiação, facilitando a observação do efeito do tratamento com feixe de H^+ de 2 MeV. Assim, toda vez que a irradiação com íons de Au for mencionada, os parâmetros de irradiação controle acima citados são válidos.

A Figura 5.1a mostra a superfície de uma amostra de PC irradiada com íons de Au e atacada durante 2 minutos em solução de NaOH de 6M, produzindo cavidades com aberturas de 138 ± 47 nm. Para o cálculo do diâmetro médio dos poros de cada amostra é calculada a média de todas as cavidades encontradas em cinco regiões diferentes analisadas no MEV. As condições de *etching* adotadas tipicamente produzem poros cilíndricos em policarbonato [21], contudo, a forma dos poros aqui produzidos não foi analisada.

Apesar da fluência dos íons de ouro ser ajustada para 1×10^8 íons/cm², o número de íons implantados pode variar bastante do valor nominal, aparentemente, devido a limitações no método de contagem de carga do acelerador em fluências ultrabaixas, para exemplificar, a Tabela 5.1 apresenta a fluência medida de amostras irradiadas com prótons e ouro. Essa fluência foi calculada a partir da contagem de poros abertos, observados por MEV dividido pela área de varredura. A fluência nominal chega a apresentar um valor aproximadamente dezoito vezes

maior que a fluência determinada no equipamento. A melhoria do sistema de integração de corrente ou uma modificação do sistema de varredura é fundamental para a garantia da precisão da fluência, principalmente, em processos voltados a aplicação tecnológica e que requerem fluências ultrabaixas.

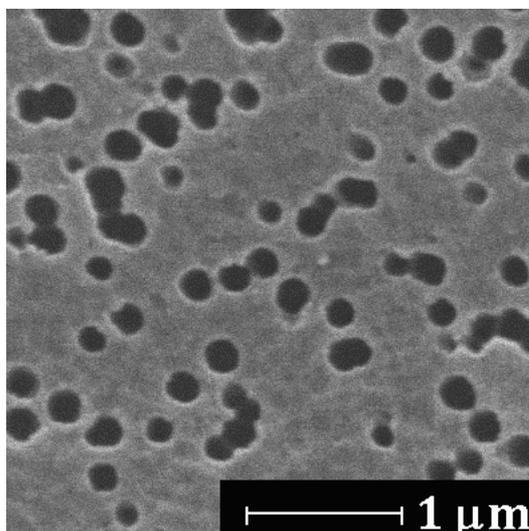


Figura 5.1. Imagem de MEV de uma amostra controle, irradiada com Au⁷⁺ 18 MeV, fluência nominal de 1×10^8 íons/cm² e corrente de 1 nA/cm² e atacada durante 2 minutos.

Tabela 5.1 Fluência de íons de Au medida em amostras com diferentes fluências de prótons. A fluência nominal de Au foi de 1×10^8 íons/cm².

Fluência (H ⁺ /cm ²)	Fluência (10 ⁸ poros/cm ²)	
	Au ⁷⁺ + H ⁺	H ⁺ + Au ⁷⁺
0	5.6	5.6
5×10^{12}	5.9	9.5
1×10^{13}	3.8	10.6
2×10^{13}	6.9	14.0
5×10^{13}	5.5	5.8
1×10^{14}	18.2	4.5
2×10^{14}	6.5	7.0

Além da densidade de poros nas amostras irradiadas com íons de ouro, a distribuição de tamanhos desses poros é outro fator importante a ser considerado. As cavidades formadas após o ataque químico podem apresentar uma dispersão de bastante elevada. A Figura 5.2a apresenta o histograma para uma amostra controle atacada durante 2 minutos em solução alcalina de hidróxido de sódio 6M, produzindo cavidades de diâmetros com desvio padrão da ordem de 35%. Essa foi a maior distribuição de tamanhos encontrada, para outras amostras os valores de dispersão variaram entre 15-25%. A Figura 5.1b apresenta outro exemplo de amostra padrão, onde os diâmetros dos poros têm desvio padrão de aproximadamente 20%.

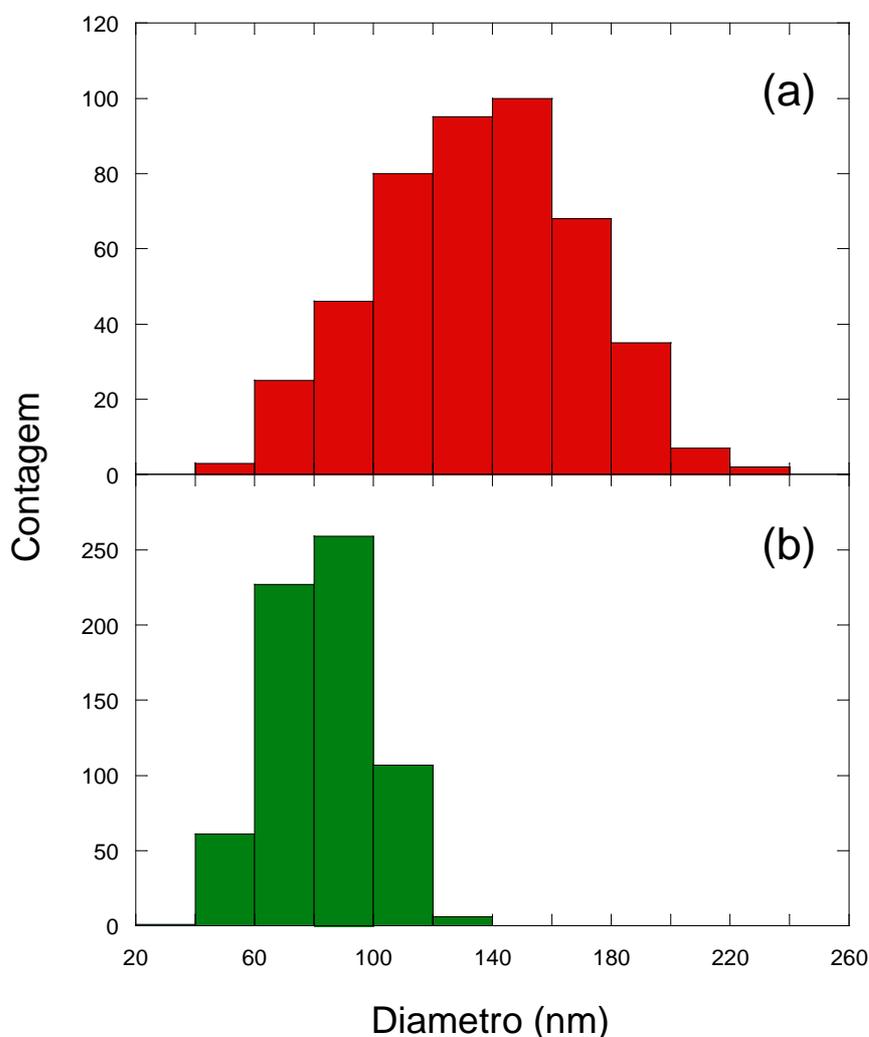


Figura 5.2. Histogramas dos diâmetros de duas amostra controle, irradiadas com Au^{+7} 18 MeV, fluência de 1×10^8 íons/cm² e corrente de 1 nA/cm² e atacada durante 2 minutos. Os desvios padrões das amostras são: (a) ~35%; (b) ~20%.

O tamanho dos poros formados também é muito sensível aos parâmetros do ataque [22,57]. Desta forma, foi feita uma comparação dos diferentes resultados encontrados em diferentes lotes de amostras a fim de avaliar a reprodutibilidade do processo de abertura dos poros. Para tanto testamos a variação dos diâmetros encontrados em amostras de mesma irradiação e outras com alteração da base.

O procedimento utilizado para que a variação entre os diâmetros pudesse ser observada apenas sob a influência do ataque químico, isolando as alterações advindas da irradiação é descrito a seguir: amostras de policarbonato foram irradiadas com íons de Au^{7+} e cortadas em duas partes. A primeira parte da amostra foi atacada, sendo o restante armazenado e atacado no dia seguinte. Os resultados encontrados para os diâmetros médios dos poros advindos da mesma irradiação, porém, submetidos a diferentes ataques (ambos com base da Vetec), bem como os valores encontrados para os outros dois químicos empregados durante a pesquisa (Merk e Nuclear) são apresentados na Tabela 5.2. Para comparação, foram adicionados os valores obtidos num trabalho anterior [22], que utilizou metodologia semelhante.

Tabela 5.2 Comparação dos valores encontrados para o diâmetro médio dos poros durante ataques com diferentes soluções de NaOH de 6M para amostras controle e irradiadas com Au e prótons.

NaOH	Diâmetro do poro formado (nm)	
	Controle	$5 \times 10^{13} \text{ H}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$
Merck 99% P.A. [22]	220±31	100*
Merck 99% P.A.	265 ± 43	77 ± 24
Vetec P.A.	130 ± 42	62 ± 12
Vetec P.A.	138 ± 47	59 ± 14
Nuclear P.A.	82 ± 17	41 ± 8

* A referência utilizada não apresenta o desvio padrão da medida.

A procedência da base utilizada para os ataques químicos altera de maneira surpreendente o diâmetro dos poros formados no policarbonato, como é possível

observar comparando os resultados obtidos com diferentes produtos. A substituição da base da Merck 99% P.A. pela base da Nuclear P.A. reduziu aproximadamente três vezes o diâmetro médio dos poros. Esse resultado indica que mínimas alterações na concentração da solução de NaOH, na temperatura de ataque e na agitação magnética da solução podem induzir variações significativas nos diâmetros dos poros, dificultando a reprodutibilidade do processo. Quando comparados os resultados obtidos para amostras submetidas ao mesmo processo de irradiação e atacadas com Vetec em diferentes dias, variações de apenas 6% são encontradas. Os dados recolhidos de outra pesquisa [22], apontam um desvio inferior a 15% na medida. Essa distribuição de diâmetros dos poros depende da taxa de deposição de energia do íon, sendo maior para baixas transferências de energia [79]. Como é o caso dos íons de Au de 18 MeV bombardeados no policarbonato (235 eV/Å).

5.2. Efeito da Irradiação com Prótons nos Poros

Para investigar a perturbação induzida pelo tratamento com prótons no processo de *track etching* do policarbonato, amostras de policarbonato foram irradiadas com H⁺ tanto antes como depois da irradiação íons de Au⁷⁺. Nas irradiações de prótons, foram mantidas constantes a energia de 2 MeV e corrente de 30 nA/cm² com fluências que variaram de 5x10¹² a 5x10¹⁴ íons/cm². Os parâmetros utilizados para as irradiações com íons de ouro foram: energia de 18 MeV, fluência de 1x10⁸ íons/cm² e corrente de 1 nA/cm² como citado anteriormente. As amostras utilizadas como controle são irradiadas apenas com Au⁷⁺ nas condições acima citadas.

Inicialmente o efeito do tempo de ataque na formação dos poros foi estudado a fim de determinar as melhores condições de ataque para o experimento. Amostras irradiadas foram atacadas com uma solução de hidróxido de sódio com concentração de 6M, durante 1, 2 e 3 minutos. A Figura 5.3 apresenta uma seqüência de imagens de MEV das amostras controle para diferentes tempos de ataque, enquanto a Figura 5.4 apresenta a mesma seqüência para amostras irradiadas com ouro e próton a 1x10¹⁴/cm².

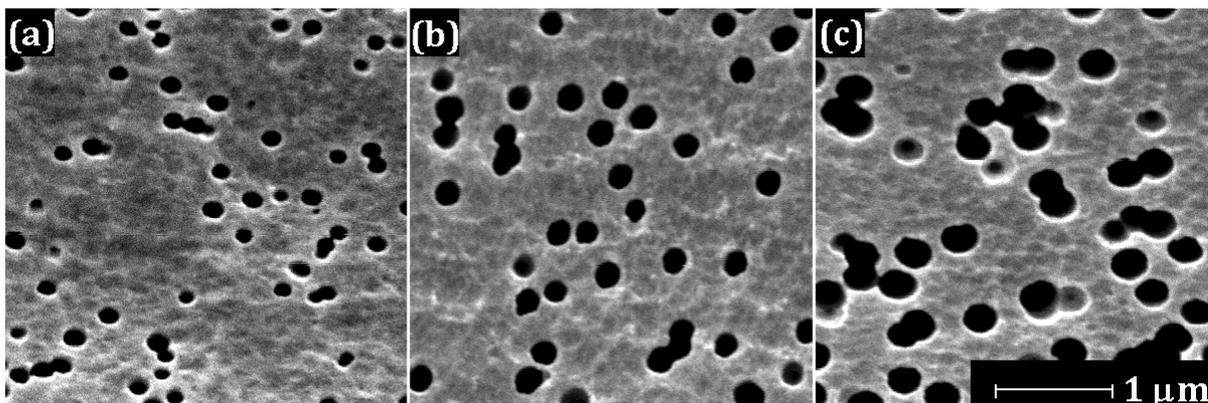


Figura 5.3. Série de imagens de MEV mostrando a evolução dos diâmetros dos poros para amostras controle, atacadas durante (a) 1 minuto; (b) 2 minutos; (c) 3 minutos.

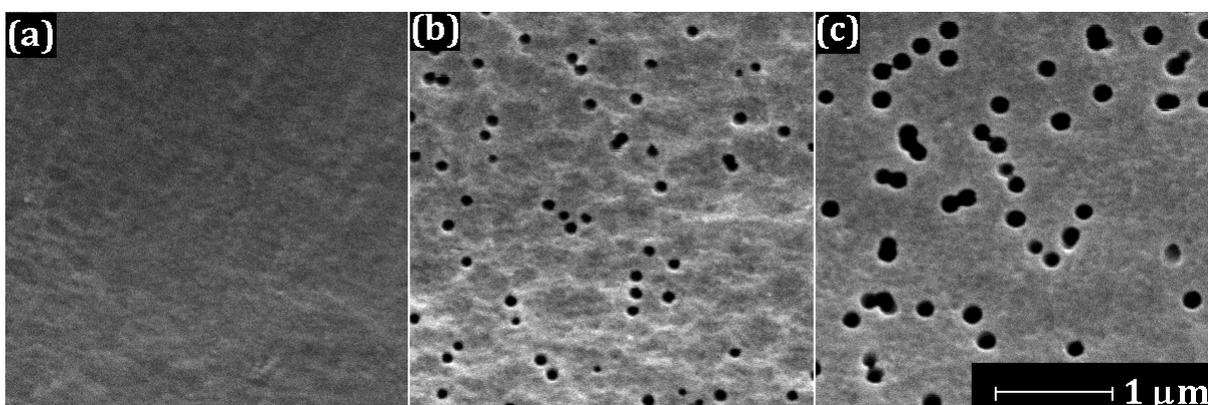


Figura 5.4. Série de imagens de MEV mostrando a evolução dos diâmetros dos poros para amostras irradiadas com Au^{+7} e $1 \times 10^{14} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ com energia de 2 MeV e corrente de $30 \text{ nA}/\text{cm}^2$. As amostras foram atacadas durante (a) 1 minuto; (b) 2 minutos; (c) 3 minutos.

Algumas amostras atacadas por 1 minuto não tiveram seus poros abertos, como pode ser observado na Figura 5.4a. O tempo de incubação (tempo necessário para a dissolução do núcleo da trilha e abertura dos canais na membrana [57]) para algumas fluências de prótons é maior que um minuto. Com o aumento do tempo de ataque, os poros foram abertos e um alargamento dos poros é perceptível. Contudo, em algumas fluências, tempos superiores a 3 minutos pode haver sobreposição demasiada dos poros (como pode ser observado na Figura 5.3) o que dificulta a análise dos efeitos gerados pela irradiação do policarbonato. Dessa forma, o tempo de ataque escolhido para o estudo do efeito da irradiação com prótons foi de 2 min, tempo acima do limiar de incubação, mas pequeno o suficiente para reduzir a sobreposição dos poros.

As irradiações seguintes foram realizadas com prótons nas fluências de 5×10^{12} a $5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$, precedidas ou seguidas de irradiações com íons de Au. Microscopias eletrônicas de varredura dessas amostras irradiadas e atacadas durante dois minutos em solução de NaOH de 6M, à temperatura de $60 \pm 1^\circ \text{C}$ foram realizadas. O efeito das alterações provocadas no tamanho dos poros devido à pré-irradiação com prótons pode ser facilmente observado na seqüência de imagens apresentadas na Figura 5.5.

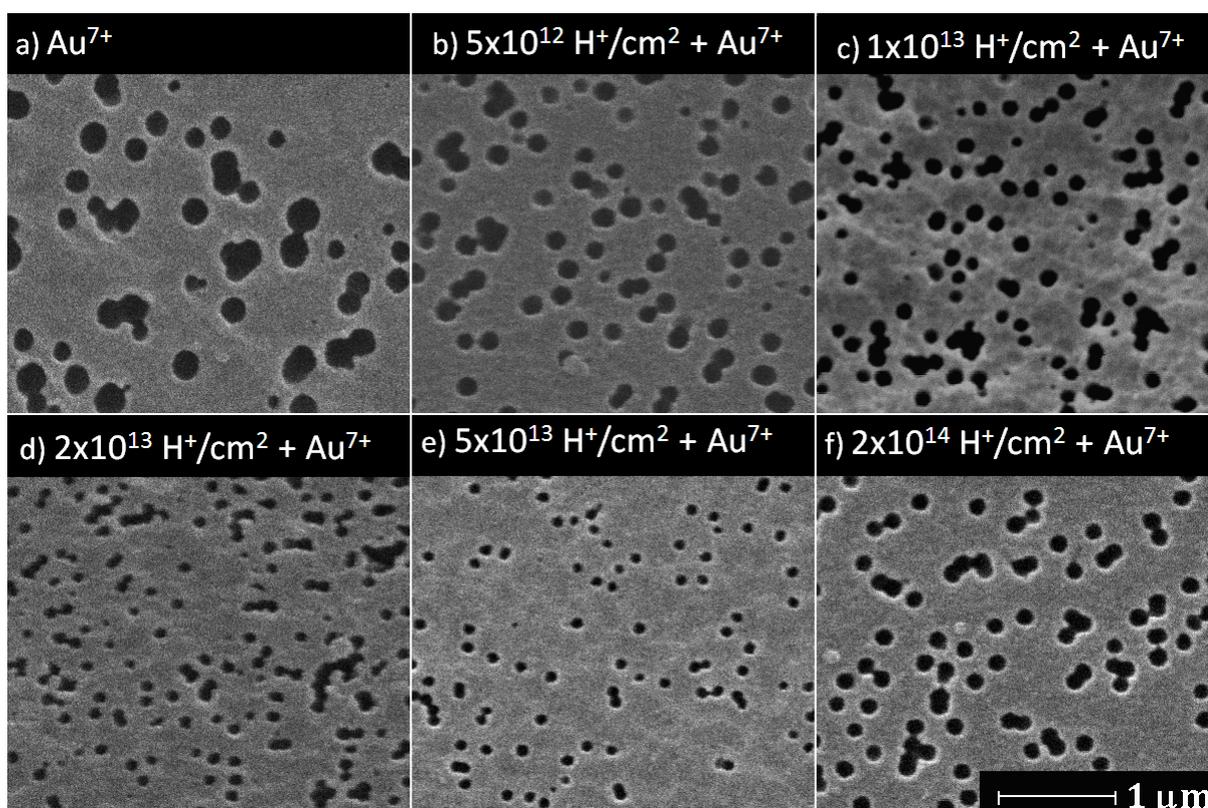


Figura 5.5. Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras de policarbonato irradiadas com prótons e Au^{7+} para diferentes fluências de H^+ . (a) Amostra controle (irradiada apenas com íons de Au); (b) $5 \times 10^{12} \text{ H}^+ / \text{cm}^2$; (c) $1 \times 10^{13} \text{ H}^+ / \text{cm}^2$; (d) $2 \times 10^{13} \text{ H}^+ / \text{cm}^2$; (e) $5 \times 10^{13} \text{ H}^+ / \text{cm}^2$; (e) $2 \times 10^{14} \text{ H}^+ / \text{cm}^2$.

É percebido um rápido decréscimo nos diâmetros médios em amostras que foram pré-irradiadas com íons H^+ para baixas fluências quando comparados a amostra controle (irradiada apenas com íons de Au^{7+}). O efeito de redução parece encontrar um diâmetro mínimo dos poros em certa faixa de fluência. Esse efeito é seguido por um crescimento do diâmetro dos poros para altas fluências. Contudo, mesmo para fluência máxima testada, $2 \times 10^{14} \text{ H}^+ / \text{cm}^2$, o diâmetro máximo

apresentado não atingiu o tamanho médio dos poros da amostra controle. Irradiações com fluências de prótons superiores foram realizados, mas as amostras tornam-se frágeis e quebradiças demais, inviabilizando a manipulação no processo de *etching*. Esse comportamento é válido independente da seqüência de irradiação, como é possível observar na Figura 5.6.

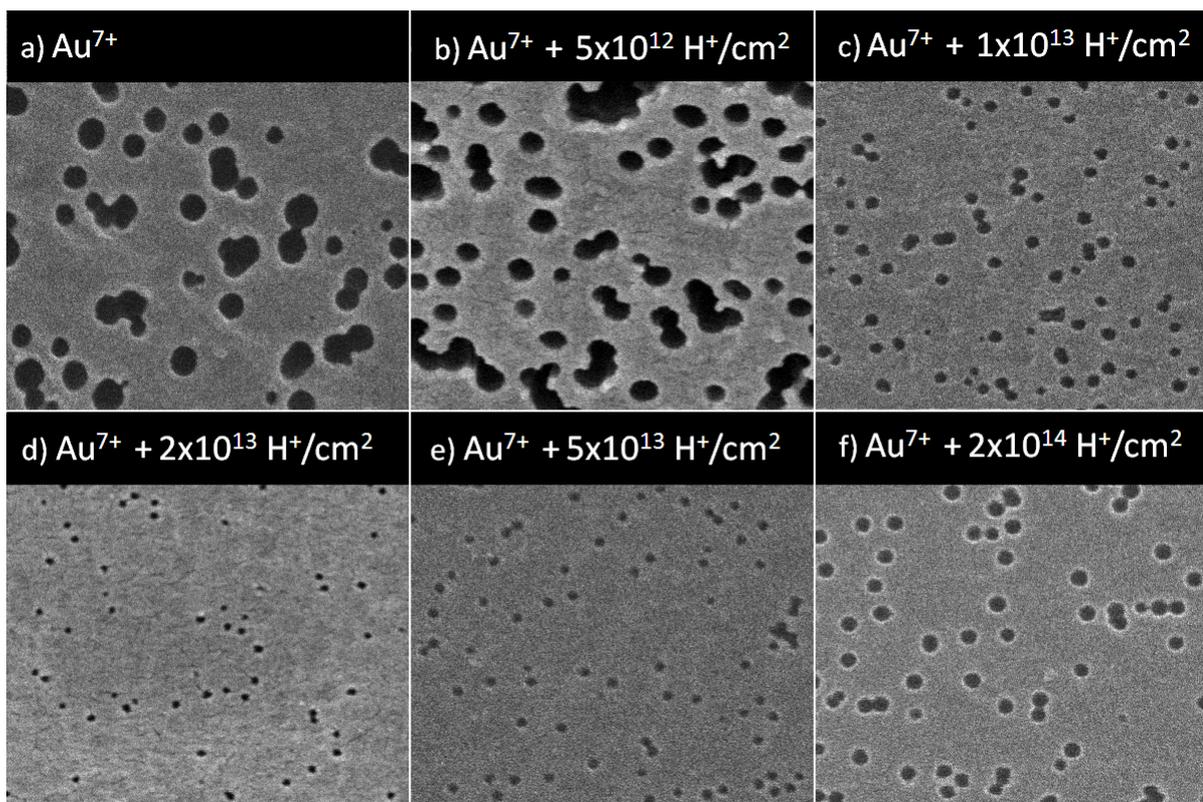


Figura 5.6. Seqüência de microscopias de amostras de policarbonato irradiadas com Au^{7+} e posteriormente tratadas com diferentes fluências de H^+ .

O processo de irradiação com prótons e Au^{7+} e posterior ataque químico foi repetido por completo quatro vezes, para as duas ordens de irradiação a fim de validar a tendência encontrada. Os diâmetros dos poros foram normalizados usando $D(\phi)/D(0)$, onde $D(0)$ é o diâmetro dos poros da amostra controle (irradiada apenas com Au). Os gráficos apresentados na Figura 5.7 apresentam os valores dos diâmetros médios normalizados em função da fluência de prótons.

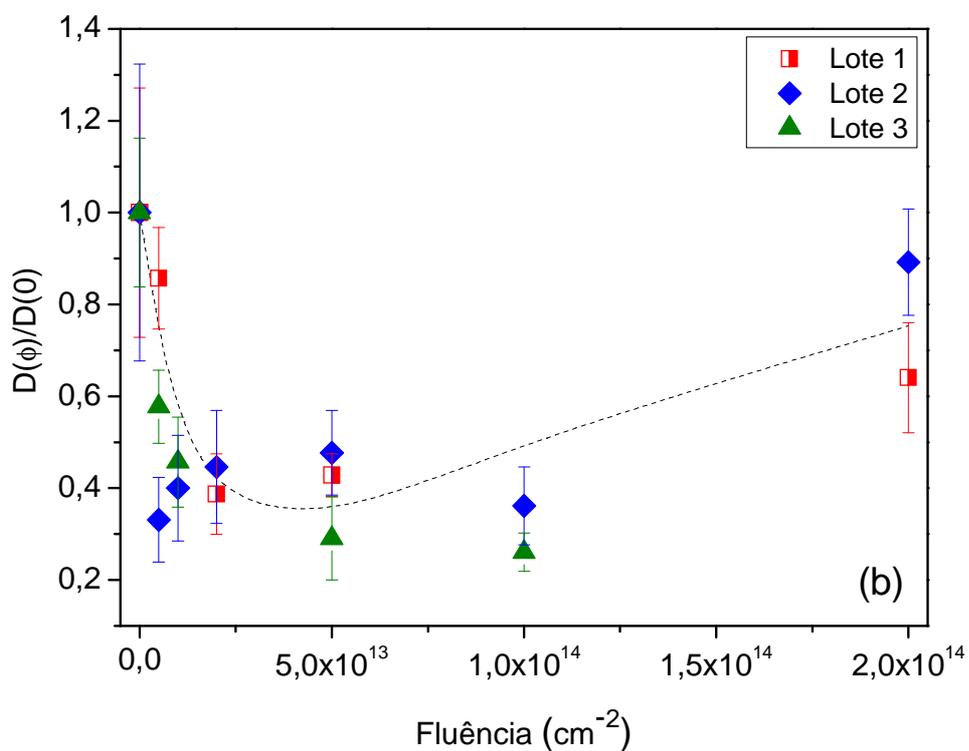
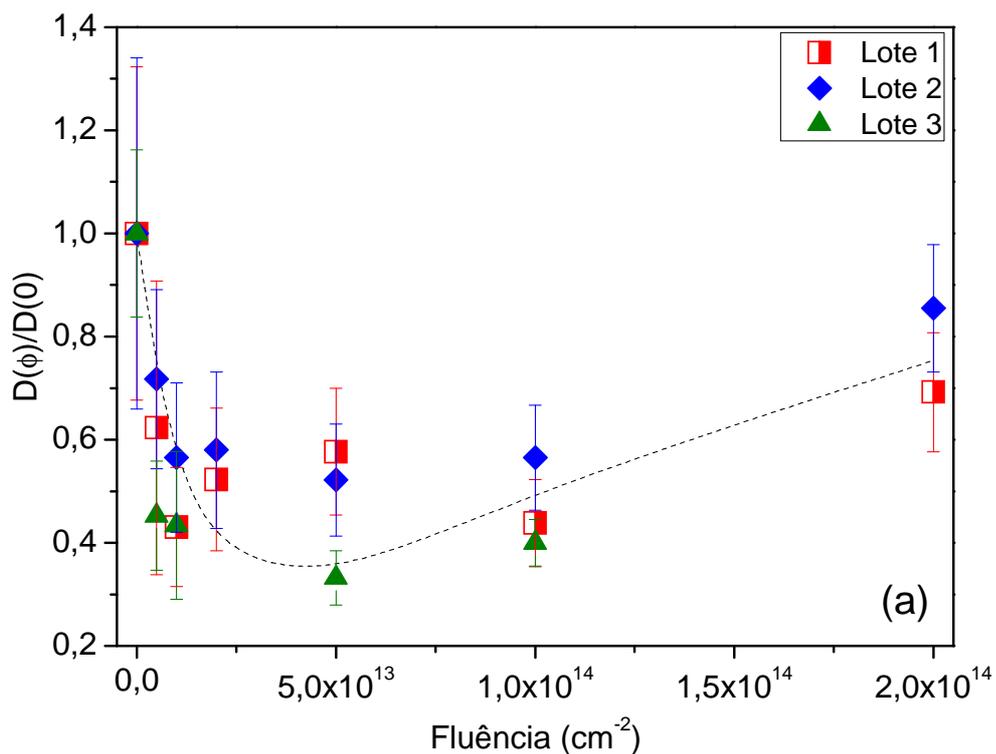


Figura 5.7. Diâmetro relativo $D(\phi)/D(0)$ dos poros formados em filmes de policarbonato em função da fluência de irradiação de prótons: (a) para a seqüência de irradiação com Au^{7+} 18 MeV seguida de H^+ 2 MeV; (b) para amostras irradiadas com H^+ 2 MeV seguido de irradiação com Au^{7+} 18 MeV.

Como observado anteriormente, é possível notar que o efeito de redução máximo é produzido numa faixa de fluência de aproximadamente 2 a $5 \times 10^{13} \text{ H}^+/\text{cm}^2$. Nesses casos as cavidades apresentam apenas 30% do diâmetro da amostra controle. Esse efeito é seguido por um lento crescimento do diâmetro dos poros para doses mais altas, porém, o diâmetro máximo encontrado é de 90% do tamanho da amostra controle. Esse decréscimo no diâmetro dos poros devido à irradiação com prótons deve estar correlacionado com a redução da taxa de ataque do *bulk* v_b ou aumento do tempo de incubação.

Assim, a velocidade de ataque do *bulk* v_b foi calculada para amostras irradiadas sob diferentes fluências de prótons. A velocidade de ataque pode ser encontrada a partir inclinação da curva do diâmetro em função do tempo de etching [70,80]. Para medir v_b , um novo lote de amostras foi realizado. As amostras foram irradiadas e atacadas durante 2, 2,5 e 3 minutos. A Tabela 5.3 apresenta as taxas de ataque encontradas para o policarbonato irradiado com diferentes fluências de prótons. É observado que a velocidade de ataque reduz com o aumento da fluência até um ponto mínimo. Essa redução logo é seguida de um aumento da taxa, acompanhado do aumento dos diâmetros dos poros. Esse comportamento confirma a associação da redução do diâmetro com o decréscimo da taxa de ataque v_b .

Tabela 5.3 Taxa de ataque do *bulk* para amostra controle e amostras pré-irradiadas com íons de H^+ para diferentes fluências.

Fluência ($\text{H}^+.\text{cm}^{-2}$)	v_b . ($\text{nm}.\text{min}^{-1}$)
0	92
5×10^{12}	84
2×10^{13}	19
2×10^{14}	67

A observação de um valor mínimo na curva da Figura 5.7 é compatível com a existência de dois processos competitivos. Um que causa a redução do tamanho dos poros e é predominante em baixas fluências e outro que aumenta o tamanho dos poros lentamente para fluências mais altas. O resultado dessa competição é dado pela soma destas duas contribuições.

Considerando o modelo de estrutura da trilha onde uma distribuição de danos causados pelo íon é aproximada uma região cilíndrica de área σ e assumindo que esses dois processos possam ser descritos por uma exponencial simples, o comportamento do diâmetro dos poros é dado como função da fluência foi aproximado por:

$$\frac{D(\Phi)}{D(0)} = e^{-\sigma_1\Phi} + (1 - e^{-\sigma_2\Phi}) \quad (5.1)$$

onde σ_1 é a seção de choque associada ao processo que causa a redução do diâmetro dos poros e σ_2 associada ao aumento do diâmetro. [81]. Um esquema dos raios efetivos dos danos provocados pelos íons é apresentado na Figura 5.8. O primeiro processo de modificação é ligado a uma alta seção de choque (σ_1) que diminui rapidamente a velocidade de ataque do material (v_b). Enquanto o segundo, com uma seção de choque menor (σ_2) eleva lentamente a taxa de ataque do *bulk*.

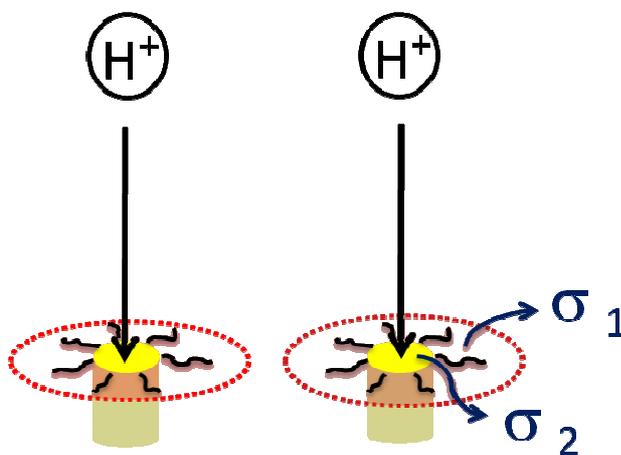


Figura 5.8. Esquema das seções de choque para as modificações físico-químicas provocadas pela irradiação com prótons no policarbonato. A seção de choque σ_1 é associada ao processo de redução do diâmetro dos poros, enquanto a seção de choque σ_2 é relacionada ao aumento do diâmetro.

As linhas pontilhadas na Figura 5.7(a,b) são ajustes resultantes da Equação 5.1. Os valores das seções de choque σ_1 e σ_2 obtidas do ajuste da Figura 5.7 são aproximadamente 7×10^{-14} e $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$, respectivamente. Os raios efetivos das modificações provocados pelos íons associados às seções de choque

$(r_i = \sqrt{\sigma_i/\pi})$ são aproximadamente $r_1 \approx 1,5$ nm e $r_2 \approx 0,4$ nm. Assim, está clara a existência de pelo menos dois processos de modificações induzidas pela irradiação com prótons, com efeitos antagônicos no *etching*, porém, ainda é necessário descobrir quais são os processos físico-químicos nelas envolvidos.

Como dito anteriormente, o efeito envolvido na redução dos diâmetros dos poros pode ser causado pela redução do v_b e/ou aumento do tempo de incubação da solução na amostra de policarbonato. Os processos ligados a esses parâmetros são a intensificação do fenômeno de reticulação, a alteração das propriedades de superfície da amostra ou, ainda, o aumento da cristalinidade do filme de policarbonato frente à irradiação com prótons. Enquanto o efeito de crescimento dos poros é vinculado ao aumento do v_b ou redução do tempo de incubação, que de maneira oposta, são intensificados com a cisão de cadeias e amorfização da estrutura cristalina do policarbonato.

Nas seções seguintes, portanto, foram investigadas em detalhes as possíveis alterações físico-químicas no policarbonato e suas associações com o processo de formação dos poros.

5.3. Efeito da Irradiação na Distribuição de Massa Molecular do Policarbonato

É reportado na literatura, capítulo 3.2.2, que a irradiação de policarbonato com íons de alta energia induz cisões e reticulações nas cadeias poliméricas. A predominância do efeito de cisão ou reticulação é dependente de diversos fatores, tais como o tipo de íon e a dose [8,82]. Alguns autores acreditam que para interações de prótons a cisão de cadeia é o evento preferencial até certo limite de fluência, a partir da qual há uma predominância de processos de reticulação[83].

A distribuição da massa molecular das folhas de policarbonato irradiadas com íons Au^{7+} e prótons pode ser observada na Figura 5.9. O deslocamento em direção a menores massas moleculares, em conjunto com o aumento da polidispersão, indica que as amostras sofrem em geral cisão sob irradiação com prótons de 2 MeV.

A origem de tal comportamento para o policarbonato pode estar em sua estrutura, pois apresenta dois radicais (grupos $-\text{CH}_3$), enfraquecendo a cadeia principal, devido à tensão que causam, podendo levar à cisão de cadeia durante a irradiação [45]. Esta ação geralmente reduz a massa do polímero, deslocando a distribuição em direção a menores pesos moleculares. Esse comportamento é apresentado de forma bastante semelhante para as duas ordens de irradiação com prótons, o que sugere que a alteração na seqüência de irradiação não promove variações significativas na distribuição de massas molares do policarbonato.

A cisão de cadeia pode levar a um processo de *end-linking* (isto é, um fragmento que se liga à cadeia principal de uma molécula vizinha originando uma molécula ramificada de maior massa molecular) ou *crosslinking* para altas doses [45]. A probabilidade de formação de novos produtos é função da densidade de energia depositada, bem como a reatividade das espécies químicas envolvidas [84]. Para pequenas densidades de energia, a probabilidade de recriar a molécula de origem após a quebra da ligação é grande, entretanto, para grandes densidades de energia a probabilidade do radical livre se ligar a outro nas proximidades do caminho do íon aumenta, o que poderia explicar o ombro da curva em pesos moleculares maiores para fluência $2 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-2}$, Figura 5.9(a,b).

A degradação do polímero foi avaliada quantitativamente pela análise da área abaixo da curva do cromatograma numa região em torno da massa molecular mais provável ($\sim 10^5$ u). A fração $F(\phi)$ de moléculas com M_n em torno de $\sim 10^5$ u foi obtida dividindo a área, para o intervalo de 0,9 a $1,1 \times 10^5$ u, pela área total do difratograma. A Figura 5.10 apresenta os valores encontrados em função da fluência da irradiação com prótons.

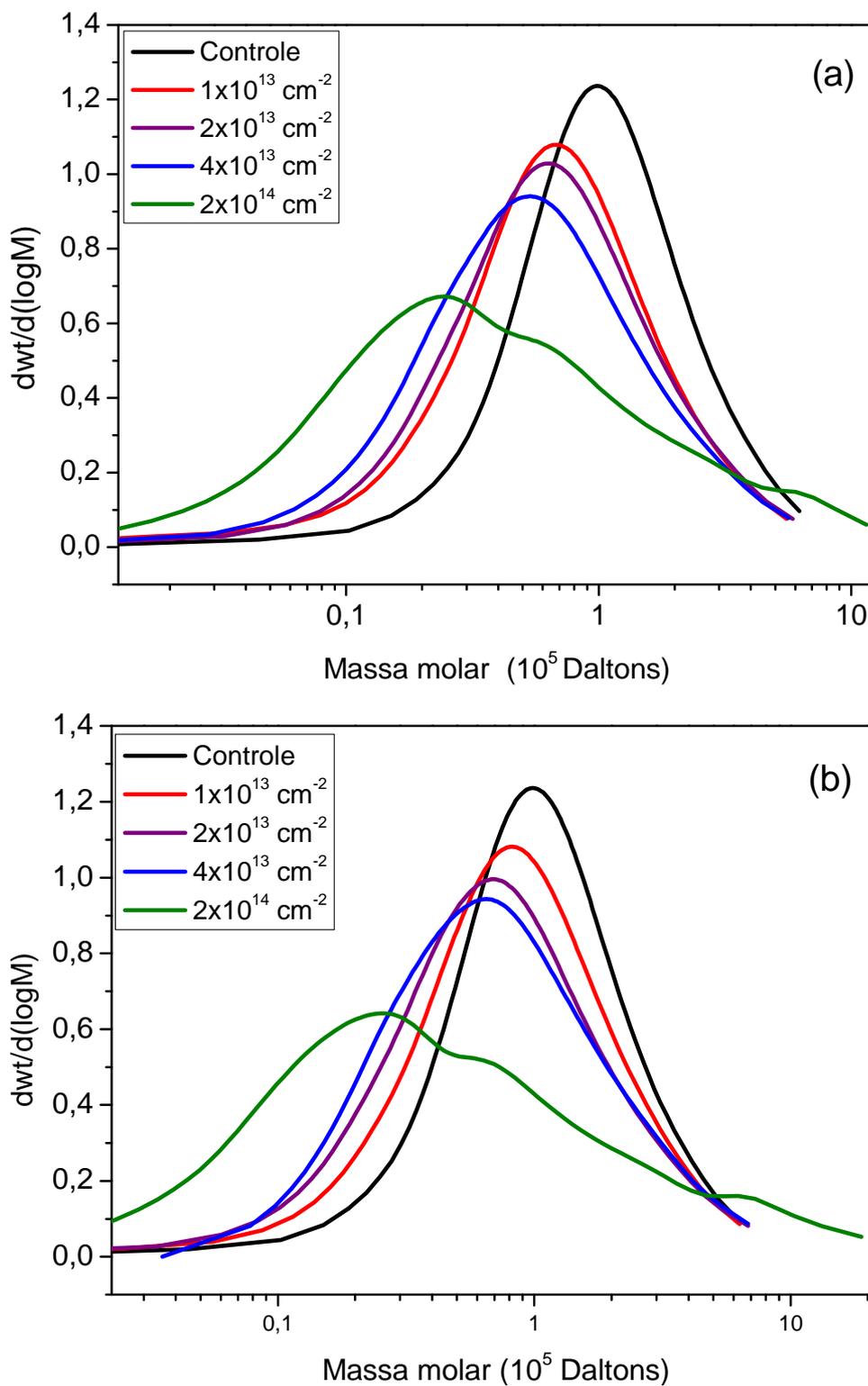


Figura 5.9. Distribuição das massas molares em folhas controle de PC 12 μm e irradiadas com: (a) íons de Au⁷⁺ de 18 MeV e posterior tratamento com prótons de 2 MeV; (b) prótons e posterior irradiação com íons de ouro.

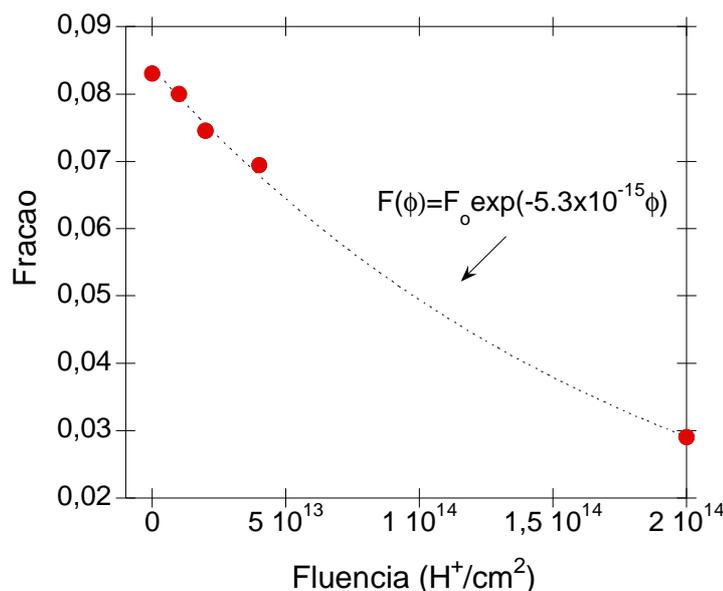


Figura 5.10. Fração de um intervalo da massa molecular mais provável [$\sim 10^5$ u] em função da fluência de prótons para o caso de irradiação com prótons seguida de irradiação com Au.

Um ajuste simples para a dependência de $F(\phi)$ com a fluência foi feito assumindo um decréscimo exponencial de $F(\phi)$:

$$\text{Fração}(\phi) = F_0 e^{-\sigma_{\text{cis}}\phi} \quad (5.2)$$

onde σ_{cis} é a seção de choque associada à redução da massa molecular e ϕ é a fluência dos íons. Para esse ajuste experimental, apresentado pela linha tracejada na Figura 5.10, a seção de choque encontrada tanto para o pré-tratamento com prótons e irradiação com íons de Au^{7+} , é de aproximadamente $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ ($r_1 \approx 0,4 \text{ nm}$). Essas alterações apresentadas na distribuição do massa molecular podem contribuir no processo de crescimento dos poros para maiores fluências.

5.4. Alterações Químicas no Policarbonato Devido à Irradiação com Prótons

A energia transferida para as moléculas poliméricas durante a irradiação com íons resulta em quebras de ligações químicas e podem acarretar em posterior recombinação dos fragmentos moleculares formando novas ligações moleculares.

Estes dois diferentes processos ocorrem durante a irradiação e são dependentes da dose dos íons irradiados. Dessa forma, para diferentes fluências é possível encontrar uma redução de bandas típicas do espectro de FTIR do policarbonato [44], assim como, o aparecimento de novas ligações induzidas pela radiação.

A redução de bandas características do espectro de FTIR do policarbonato, bem como o surgimento de novas bandas em função da irradiação com prótons já foram estudados amplamente [85,86]. O objetivo dessa breve análise foi observar a possível relação de alguma banda de alterações na estrutura química do policarbonato com o efeito da irradiação com prótons no tamanho dos poros. As amostras irradiadas com íons de ouro e prótons para diferentes fluências foram analisadas por FTIR para uma análise qualitativa das ligações químicas modificadas pela irradiação.

Na Figura 5.11 são apresentados os espectros de FTIR de 4000 a 400 cm^{-1} de amostras irradiadas com prótons. As bandas entre 2800 e 1900 cm^{-1} foram omitidas do espectro devido à ausência de picos acentuados nesta região.

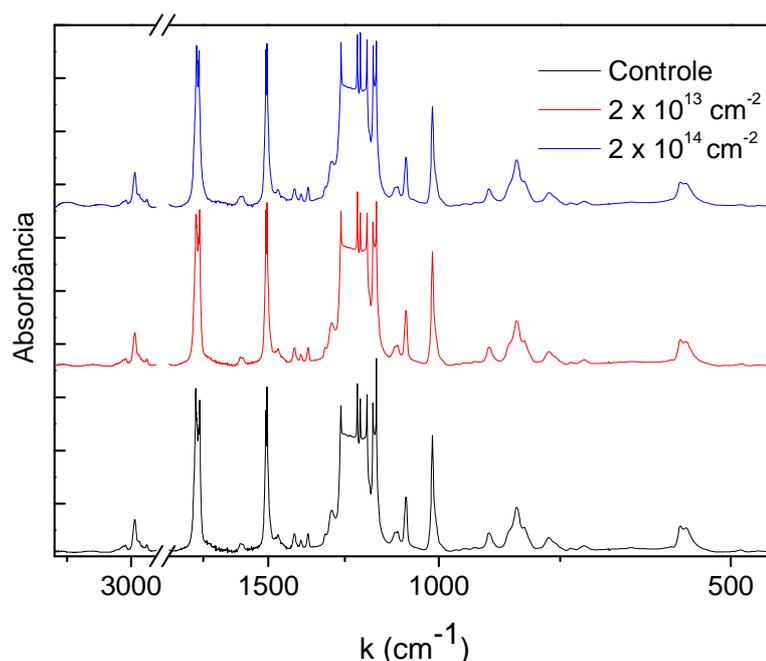


Figura 5.11. Espectro de FTIR do Makrofol KG irradiado com íons de Au^{7+} seguidos de H^+ com fluências de 2×10^{13} e $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. A amostra controle é irradiada apenas com Au^{7+} .

O primeiro fenômeno da irradiação do polímero Makrofol KG é a redução da intensidade de absorvância das suas bandas características. As alterações de cada grupo funcional do policarbonato foram observadas. Os gráficos das Figuras 5.12 e 5.13 apresentam as absorvâncias normalizadas (A/A_0 , onde A e A_0 são as alturas das intensidades de absorvâncias do PC antes e após a irradiação com íons de hidrogênio, respectivamente) como função da fluência de irradiação do próton.

Os resultados apresentados na Figura 5.12a correspondem à deformação simétrica e ao estiramento assimétrico do grupo metila ($-\text{CH}_3$) em 1388 cm^{-1} e 2968 cm^{-1} , respectivamente. A redução revela que as amostras são suavemente degradadas sob irradiação até uma fluência limite de $5 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}$, para as doses maiores a intensidade das bandas pouco varia.

O comportamento das bandas relacionadas ao grupo fenil para-substituído é apresentado na Figura 5.12(b-d). As absorções representadas são as deformações das ligações $=\text{CH}$ em 560 cm^{-1} , $\text{C}=\text{CH}$ em 831 cm^{-1} e 1015 e 1080 cm^{-1} e estiramento das ligações $\text{C}=\text{C}$ em 1603 e 1504 cm^{-1} . O éter aromático ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$), com estiramento simétrico absorvendo em 888 cm^{-1} e assimétrico em 1250 cm^{-1} , assim como o fenil, apresentam comportamento semelhante ao observado para a metila (Figura 5.12e).

A região espectral próxima a 1773 cm^{-1} , correspondente ao estiramento assimétrico $\text{C}=\text{O}$ do grupo $-\text{OCOO}-$, apresenta um leve aumento na absorção após a irradiação com prótons, como pode ser observado na Figura 5.13a. Outros estudos com prótons [85,86], apontam um aumento desta banda e o atribuem a cisão do grupo carbonato, com provável eliminação de dióxido e monóxido de carbono e formação de grupos hidroxila. Como a variação para esta absorção é menor que 5% e esta banda tem alta absorção, sendo encontrado próximo a zona de saturação do espectro, a absorvância pode não ser linear com a concentração das moléculas. Uma banda formada pela provável oxidação do polímero pode ser observada na Figura 5.13b como um pico em aproximadamente 3500 cm^{-1} , que é característico do grupo $-\text{OH}$. Esse grupo pode ser formado devido à reação do policarbonato com o oxigênio atmosférico.

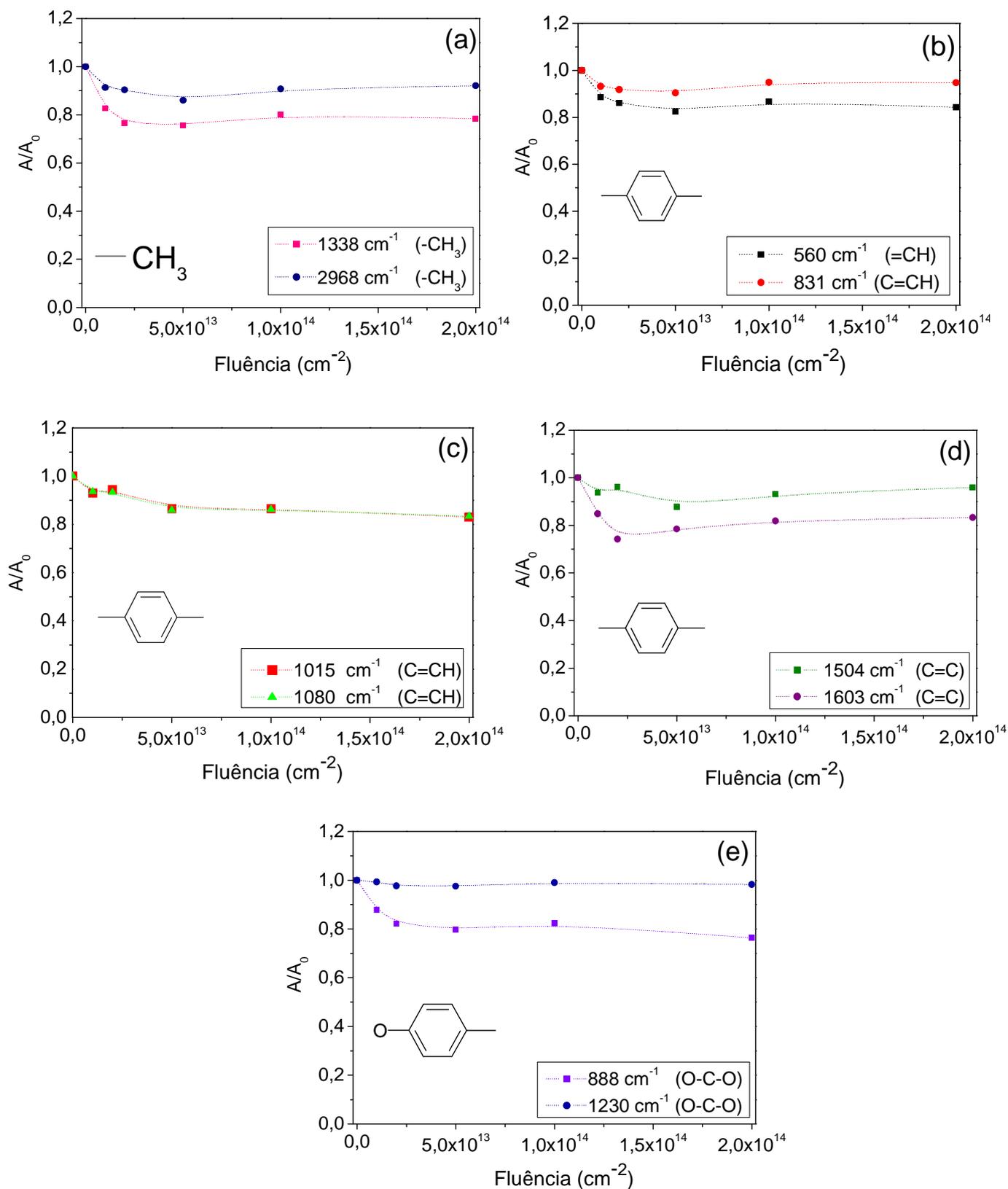


Figura 5.12. Intensidades das absorvâncias normalizadas em função da fluência de prótons dos grupos: (a) metila; (b-d) fenil para-substituído; (e) éter aromático.

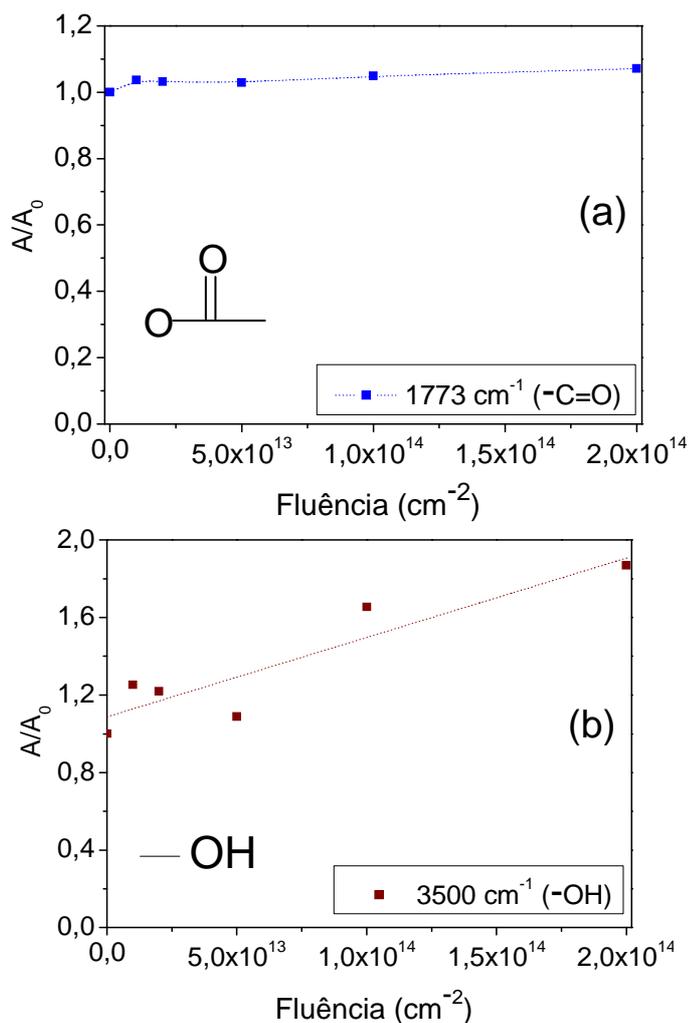


Figura 5.13. Variações na absorvância normalizada da (a) carbonila e (b) hidroxila em função da fluência de prótons.

A espectroscopia no infravermelho aponta variações suaves para as bandas vibracionais presentes no espectro. Assim, não foi possível relacionar a estrutura química do policarbonato com o efeito da irradiação com prótons no tamanho dos poros.

5.5. Análise da Molhabilidade do Policarbonato

A exposição a feixe de íons é capaz de modificar as propriedades de superfície do policarbonato, sem alterar as propriedades de volume [88]. Para avaliar uma possível alteração nas propriedades de superfície, medidas do ângulo de contato foram realizadas tanto para amostras pré-irradiadas com prótons como

para amostras irradiadas primeiramente com íons de ouro e posterior irradiação com prótons. O ângulo de contato na superfície do policarbonato como função da fluência de prótons, para amostras irradiadas primeiramente com prótons e posterior irradiação com íons de ouro, é apresentado na Tabela 5.4. O ângulo de contato da água decresce de seu valor inicial (amostra virgem – 85,6°) para aproximadamente 81° após a irradiação com prótons e ouro. Esses resultados indicam que as modificações induzidas no policarbonato irradiado não alteraram de forma significativa a hidrofobicidade das amostras.

Tabela 5.4 Ângulo de contato da água sobre a superfície de policarbonato tratado com prótons. A amostra não-irradiada com prótons também não foi irradiada com Au^{7+} (amostra virgem).

Fluência ($H^+.cm^{-2}$)	Ângulo de contato (graus)	DP (graus)
0	85,6	2,1
5×10^{12}	81,1	2,2
5×10^{13}	81,2	2,5

5.6. Análise do Espectro de Raios X

A fim de estudar o efeito da irradiação de prótons sobre o grau de cristalinidade do policarbonato, medidas de difração de raios X foram realizadas em amostras não irradiadas e irradiadas. É possível observar na Figura 5.14(a,b) o padrão de difração de raios X da amostra virgem de policarbonato um pico de difração em $2\theta=17,28^\circ$ ($d \approx 5.35 \text{ \AA}$, $d=\lambda/2\text{sen}\theta$ é a distância cristalina interplanar). Os padrões de difração das amostras indicam a natureza semicristalina dos filmes de policarbonato analisados.

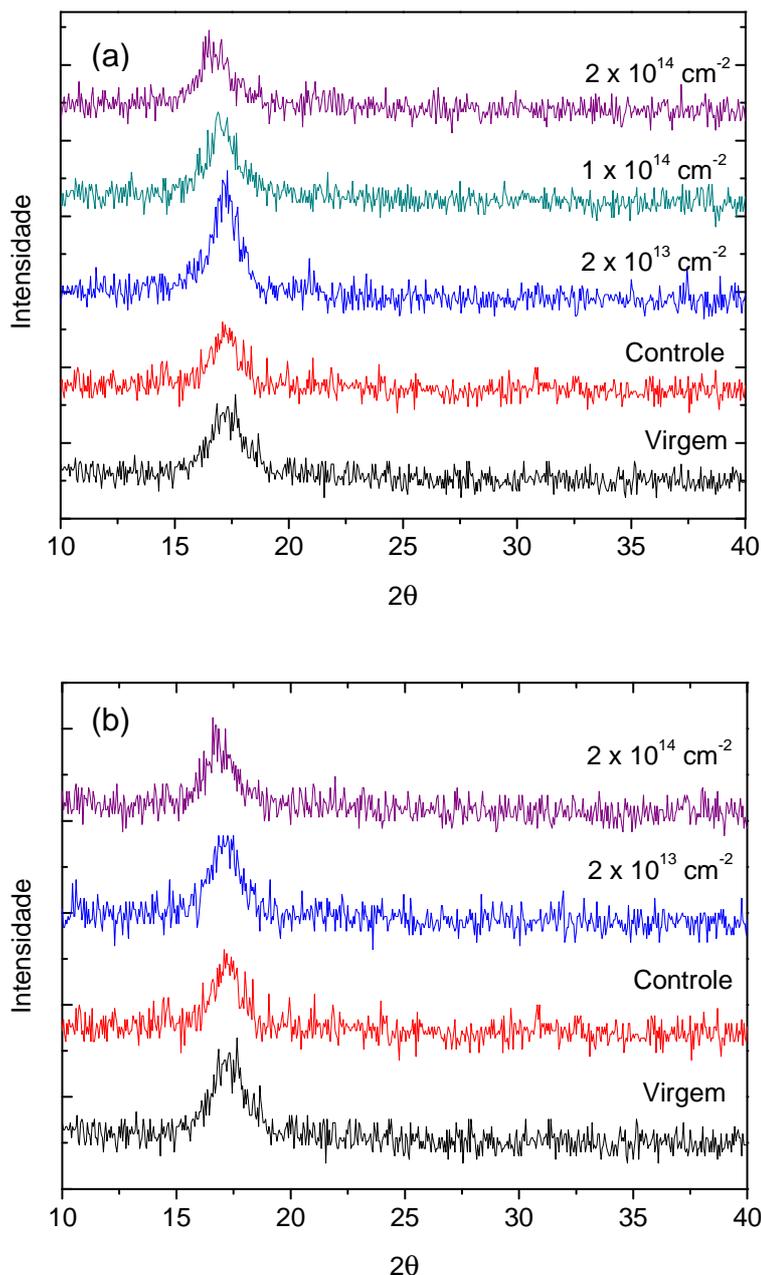


Figura 5.14. Espectros de XRD de filmes de policarbonato virgem, controle e irradiados com prótons em diferentes fluências. Padrões de XRD das amostras irradiadas primeiramente com: (a) íons de Au^{7+} e posterior irradiação com prótons; (b) prótons e posterior irradiação com íons de Au^{7+} .

Os espectros das amostras foram ajustados a uma função de Gauss, assim, a integral da intensidade (área da curva), a FWHM e a altura do pico foram extraídas e são apresentadas nas Tabela 5.5 e Tabela 5.6. Os picos mais nítidos de um espectro de XRD indicam o tamanho dos cristais de um determinado componente para cada plano de cristal [85]. Assim, a largura do pico pode ser relacionada ao tamanho dos cristais. A equação de Scherrer

[89], determina o tamanho dos cristalitos L como sendo:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5.3)$$

onde β é a largura a meia altura (FWHM) em radianos, λ é o comprimento de onda do feixe de raios X (1,54 Å) e k é o fator de forma em geral de 0.9-1,0. O comportamento da intensidade integral da curva e da FWHM foi extraído das gaussianas ajustadas aos espectros de XRD. Assumindo $k = 0,9$ [85] na Equação 5.3, os tamanhos dos cristais foram calculados e reportados na Tabela 5.5 e 5.6 bem como a distância cristalina interplanar.

Tabela 5.5 Dados relevantes do espectro de XRD de amostras virgem e irradiadas com Au e prótons em diferentes fluências.

Fluência (íons cm ⁻²)	H/Au					
	2θ (graus)	β (graus)	L (Å)	d (Å)	I	A
0 (Virgem)	17,28	2,02	39,80	5,13	38,95	83,68
0 (Controle)	17,20	1,59	50,59	5,15	33,41	56,45
2 × 10 ¹³	17,20	1,63	49,40	5,15	62,29	107,80
1 × 10 ¹⁴	17,06	1,89	42,57	5,19	43,39	87,12
2 × 10 ¹⁴	16,76	1,95	41,09	5,28	33,60	69,88

Tabela 5.6 Dados relevantes do espectro de XRD de amostras virgem e irradiadas com prótons em diferentes fluências e Au.

Fluência (íons cm ⁻²)	H/Au					
	2θ (graus)	β (graus)	L (Å)	d (Å)	I	A
0 (Virgem)	17,28	2,02	39,80	5,13	38,95	83,68
0 (Controle)	17,20	1,59	50,59	5,15	33,41	56,45
2 × 10 ¹³	17,12	1,73	46,31	5,17	38,63	71,31
2 × 10 ¹⁴	16,88	1,77	45,42	5,25	31,34	58,96

O comportamento da FWHM exibido na Figura 5.15 indica um efeito suave no tamanho dos cristalitos (espessura das lamelas) do polímero irradiado com fluência de 2×10¹³ íons cm⁻², seguido de aumento mais pronunciado para maiores fluências.

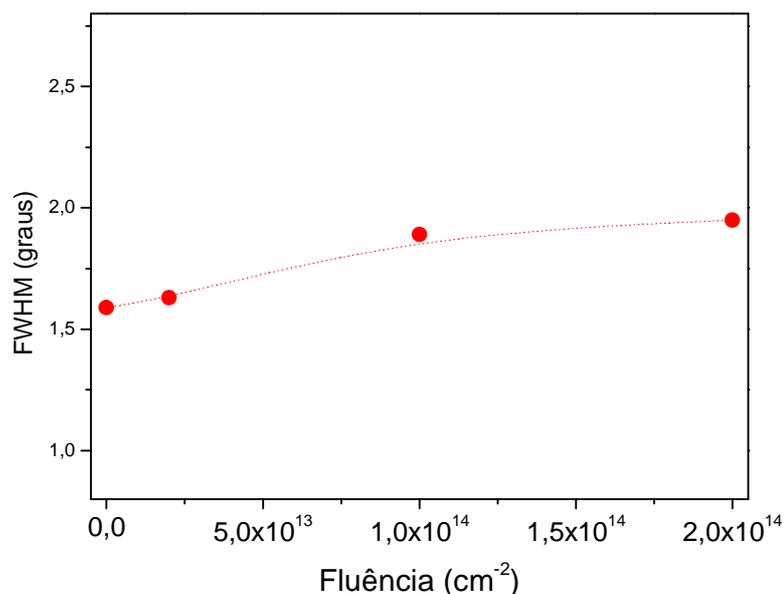


Figura 5.15. Variação largura a meia altura do pico principal de difração para as amostras de policarbonato com a dose de prótons. Dados extraídos da gaussiana ajustada aos espectros de XRD do policarbonato irradiado com prótons em diferentes fluências para amostras irradiadas primeiramente prótons e posterior irradiação com íons de Au⁷⁺. (A linha pontilhada é apenas um referencial para facilitar a visualização).

A Figura 5.16 apresenta a intensidade do pico de difração do policarbonato para diferentes fluências. A redução de aproximadamente 30% da área do pico de difração da amostra controle (irradiada apenas com Au⁷⁺) comparada ao filme virgem está de acordo com estudos prévios [52,81]. De maneira distinta, a área da amostra irradiada com ouro e próton aumenta até um valor máximo de 2×10^{13} íons/cm², aproximadamente 40%, diminuindo, então, suavemente com a dose. Esse acréscimo indica que a irradiação com baixas doses de prótons produz um efeito oposto, ao dos íons pesados, aumentando a cristalinidade da amostra, efeito já observado por [83]. Para altas fluências o efeito provocado pela irradiação com prótons é de uma suave amorfização com o aumento da dose. Esse comportamento é semelhante ao observado no tamanho dos diâmetros dos poros formados para diferentes fluências de prótons, que apresenta uma rápida redução para baixas fluências, seguida de um suave aumento para doses mais altas. Assim, essa relação indica o processo de cristalinidade como o responsável pela redução inicial dos poros.

O aumento de zonas amorfas no polímero para altas fluências pode ser associada a um decaimento exponencial, com uma seção de choque $\sigma_a \sim 2,4 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$, como é observado na Figura 5.16. Esse valor é condizente com a seção de choque encontrada para a modificação química responsável pelo aumento dos poros, indicando uma provável relação entre a amorfização do polímero e o aumento dos diâmetros dos poros para altas doses de prótons.

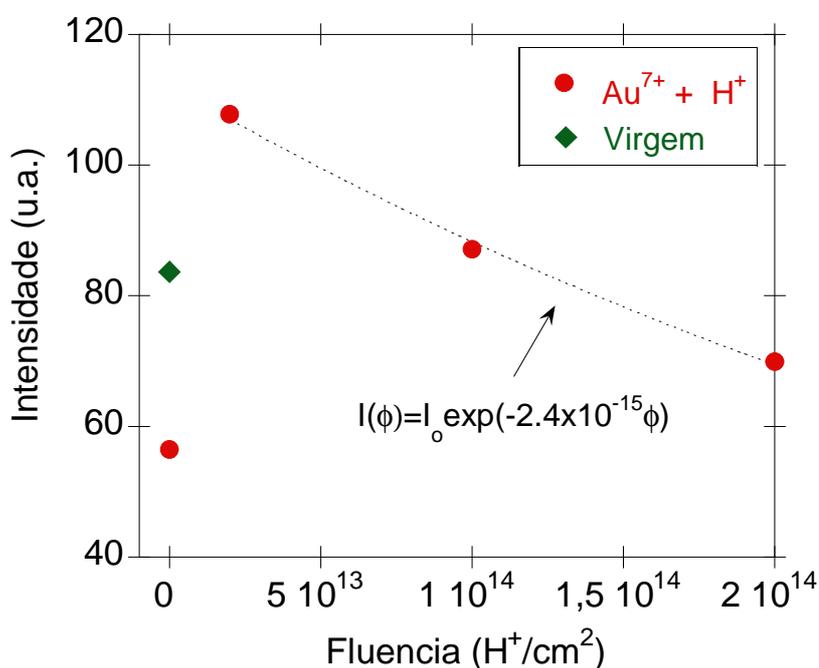


Figura 5.16. Variação da intensidade do pico de XRD em função da fluência de prótons para amostras irradiadas com ouro e próton.

A tendência de um aumento de cristalinidade seguida de amorfização em função da fluência é semelhante para as duas ordens de irradiação. Entretanto, as amostras irradiadas com íons de ouro e posteriormente irradiadas com prótons apresentam um comportamento bem mais suave, quando comparado a matriz pré-irradiada com prótons e posteriormente irradiada com íons de ouro. Contudo, as amostras foram analisadas em momentos distintos, permitindo apenas uma análise qualitativa das curvas.

É observado também na Tabela 5.5 e 5.6 que as amostras irradiadas com prótons sofreram um deslocamento do pico de difração em direção a menores ângulos com o aumento da fluência de prótons, que pode ser atribuído ao pequeno aumento da distância interplanar. A cisão de cadeia e a introdução de grupos hidroxila podem ser responsáveis pelo aumento deste espaçamento intermolecular, que resulta na ampliação dos picos de XRD [85].

5.7. Interpretação da Dependência dos Diâmetros dos Poros com a Dose de H⁺

A interpretação dos resultados das diferentes técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho apontou as possíveis relações da taxa de ataque e do tempo de incubação do removedor com o diâmetro dos poros.

O acentuado decréscimo observado por MEV no diâmetro dos poros formados no policarbonato poderia ser causado por reticulações na matriz polimérica, pois essas provocam uma redução na velocidade de ataque do material v_b . Contudo, os resultados do GPC indicam cisão de cadeia, como efeito preferencial, na irradiação com prótons. Assim, a distribuição da massa molecular de amostras irradiadas com prótons poderia explicar apenas o crescimento dos poros para altas fluências.

A análise da variação do ângulo de contato para diferentes fluências mostrou uma alteração mínima nos valores encontrados. Esse resultado indicou que possíveis alterações no tempo de incubação não devem ser atribuídas ao grau de molhabilidade da superfície das folhas de policarbonato.

O aumento da intensidade do pico de XRD para doses de $2 \times 10^{13} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ indica um aumento na cristalinidade, que pode ser atribuída à degradação da matriz polimérica, induzida pela irradiação com prótons. Essa alteração reduz o número de emaranhamento por moléculas, aumentando a mobilidade da cadeia. Dessa forma, torna-se mais fácil o aumento da cristalinidade do material, visto que o estado cristalino é termodinamicamente estável. A solubilidade e a difusão do material

removedor são facilitadas em regiões amorfas, isto ocorre, pois, regiões com domínios cristalinos são ordenadas e compactas, reduzindo a taxa de *etching*. Assim, o aumento da cristalinidade do polímero irradiado com prótons reduz o diâmetro dos poros. A intensidade do pico de XRD aumenta até uma fluência $2 \times 10^{13} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ e torna a reduzir, indicando o decréscimo da cristalinidade para maiores fluências.

O crescimento suave dos poros em fluências mais altas está ligado, aparentemente, à combinação de amorfização e cisão de cadeias. As seções de choque encontradas para a amorfização σ_a e a cisão σ_{cis} são compatíveis com a seção de choque σ_2 que regula a taxa de crescimento do diâmetro dos poros em função da fluência.

6. CONCLUSÕES

Os efeitos induzidos pela irradiação com prótons de 2 MeV no processo de *track etching* do policarbonato com íons de Au⁷⁺ de 18 MeV foram investigados. Para isso, amostras de policarbonato foram irradiadas com H⁺ tanto antes como depois da irradiação com íons de Au⁷⁺ para a abertura dos poros. As irradiações de prótons foram realizadas com corrente de 30 nA/cm² e com fluências que variaram de 5x10¹² a 5x10¹⁴ íons/cm². O diâmetro médio das cavidades produzidas apenas com irradiação com Au⁷⁺ variou de ~90nm até ~250nm, dependendo das condições de ataque.

A irradiação com prótons induz perturbações na matriz polimérica, influenciando o processo de ataque químico do material. Essas alterações, independente da ordem de irradiação, provocam inicialmente uma rápida redução do tamanho dos poros, seguida de uma lenta recuperação do tamanho original para altas fluências. Nas fluências estudadas, os diâmetros encontrados não retornam aos valores apresentados sem a irradiação com prótons. O efeito de redução dos poros é mais intenso para fluências em torno de 2 a 5x10¹³ H⁺/cm², quando os diâmetros medidos apresentam aproximadamente 30% do valor da amostra controle (sem irradiação com prótons).

Esse comportamento foi explicado pela presença de dois efeitos competitivos produzidos pela irradiação com prótons, um que tende a aumentar a taxa de remoção do polímero virgem v_b e outro que tende a diminuí-la. Foi aplicado um modelo simples para descrever o comportamento do diâmetro dos poros com a fluência, a partir do qual se extraiu as seções de choque σ_1 , que regula a taxa de redução dos poros com a fluência, e σ_2 que caracteriza os processos que levam ao

aumento dos poros em altas fluências. O modelo descreve bem o comportamento da curva $D(\phi)$ versus ϕ com $\sigma_1 \sim 7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ e $\sigma_2 \sim 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$.

A investigação dos processos físico-químicos que podem induzir esses efeitos no policarbonato foi realizada. A análise das curvas de GPC indica que o efeito de cisão de cadeias é predominante nas amostras irradiadas. Medidas de difração de raios X, por sua vez, indicaram um aumento da cristalinidade para fluências de $2 \times 10^{13} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ e amorfização como efeito dominante para altas fluências.

Devido as similaridades entre as seções de choque de indução de cristalinidade σ_c , de cisão de cadeia σ_{cs} e de amorfização σ_a com as obtidas dos processos de redução e subsequente aumento dos poros, σ_1 e σ_2 , conclui-se que o efeito que induz a redução do tamanho dos poros é induzido pelo rápido aumento da cristalinidade do policarbonato sob efeito de baixas fluências de prótons, caracterizado pela seção de choque maior. Enquanto, para altas fluências, a amorfização do polímero, combinada à cisão de cadeias leva ao aumento de v_b e, portanto, do diâmetro dos poros.

A utilização da irradiação com prótons pode ser utilizada para controlar, ao mesmo tempo, os diâmetros dos poros formados pelo processo de *track etching* e alterar suas propriedades mecânicas, principalmente em fluências baixas, nas quais os poros ficam reduzidos e as propriedades do polímero ainda não são fortemente degradadas.

Em trabalhos futuros três tópicos deveriam ser explorados. Em primeiro lugar, a influência da irradiação de prótons sobre a velocidade de ataque da trilha v_t . Em segundo lugar, a forma final dos poros produzidos durante o ataque e a dimensão longitudinal dessas cavidades. Uma forma de realizar essa análise é cortar amostras em pequenos pedaços e visualizá-las transversalmente no MEV. E em terceiro lugar, a dependência do tamanho e densidade dos poros em função da corrente de prótons, pois ao empregar diferentes fluxos, diferentes alterações no polímero irradiado são encontradas. Ainda como sugestão para propostas futuras, deve ser

construído um suporte para pinça de titânio, que mantenha a amostra submersa em solução, sempre no mesmo local e fluxo de circulação do removedor e que permita uma fácil retirada da amostra, a fim de tornar mais preciso o sistema de ataque do material polimérico.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FEYNMAN, R. Há mais espaços lá embaixo. Caltech's Engineering and Science, 1960.
- [2] HORNYAK, G.L. et al. **Introduction to nanoscience**. Boca Raton: CRC, c2008. 815 p.
- [3] KANGA, Y.; KIMB, Y.; CHANG, K.J. Electrical transport properties of nanoscale devices based on carbon nanotubes. **Current Applied Physics**. v. 9, n. 1, p. S7-S11, 2009.
- [4] SPOHR, R. **Ion Track and Microtechnology: Principles and Application**. Braunschweig: Vieweg and Sohn Verlagsgesellschaft mb H, 1990.
- [5] FLEISCHER, R.L., PRICE, P.B., WALKER, R.M. **Nuclear tracks in solids: principles and applications**. Berkeley: University of California Press, 1975. 605 p.
- [6] MANSOORI, GA. **Principles of nanotechnology**. University of Illinois: Chicago, 2005. 360 p.
- [7] CHAKARVARTI, S.K. Track-etch membranes enabled nano-/microtechnology: A review. **Radiation Measurements**. v. 44, p. 1085–1092, 2009.
- [8] NIAZI, B.; ZIAIE, F. SHADMAN, M. Study on polymeric nonporous membrane fabrication using high energy protons. **J. Appl. Chem. Res**. v. 6, p. 17-23, 2008.
- [9] TOULEMONDE, M. et al. Track formation and fabrication of nanostructures with MeV-ion beams. **Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B**. v. 216, p. 1–8, 2004.

- [10] ZHAO, Z; QI, D.; GUO, Z. Etching characteristics for tracks of carbon cluster ions in polycarbonate. **Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B: Beam Interactions with Materials and Atoms.** v. 17, n. 4, p. 621-626, 2004.
- [11] SEROVA, N. et al. Investigation of the initial stage of chemical etching of ion tracks in polycarbonate. **Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.** v. 267, n. 6, p. 1039-1044, 2009.
- [12] GIL, P.R. et al. Nanopharmacy: Inorganic nanoscale devices as vectors and active compounds. **Pharmacological Research.** 2010.
- [13] RAO, V. et al. Etched ion track polymer membranes for sustained drug delivery. **Radiation Measurements.** v. 36, p. 585-589, 2006.
- [14] HANOT, I., FERAIN, E. Industrial applications of ion track technology. **Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.** v. 267, p. 1019–1022, 2009.
- [15] REMMERT, G. et al. Gas permeability and cross section of latent ion tracks in polymers. **Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.** v. 105, p. 197-199, 1995.
- [16] DEHAYE, F. Chemical modifications induced in bisphenol A polycarbonate by swift heavy ions. **Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.** v. 209, p. 103-112, 2003.
- [17] APEL, P.Y. et al. Factors determining pore shape in polycarbonate track membranes. **Journal Colloid Journal.** v. 66, n. 6, p. 649-656, 2004.
- [18] APEL, P.U. et al. Influence of temperature during irradiation on the structure of latent track in polycarbonate. **Radiation Measurements.** v. 44, p. 759–762, 2009.
- [19] TRIPATHY, S.P. et al. Proton dose-dependent modification in track etching response in some polymers. **Radiation Measurements.** v. 36, p. 107-110, 2003.
- [20] ZAGORSKI, D. L. AFM method for investigation of irradiated polymers. **Radiation Measurements.** v. 36, n. 1-6, p. 233-237, 2003.

- [21] SCHIEDT, B. **Characterization and application of ion track-etched nanopores**. Ruperto Carola, 2007. 116 p. Dissertação (Doutorado em Ciências Naturais) - Universidade de Heidelberg, Faculdade de Ciências e Matemática.
- [22] SOUZA, C.T. **Formação de nanoporos em folhas de policarbonato pelo método de *track etching***. Porto Alegre. 2009. 78 p. Dissertação (Mestrado em engenharia e tecnologia de materiais). Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Faculdade de Engenharia. 2009
- [23] CANEVAROLO Jr., S.V. **Ciência dos Polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artliber Editora, 2002. 183 p.
- [24] CALLISTER, W.D. **Materials Science and Engineering**: An Introduction. New York: John Wiley & Sons, 2007. 975 p.
- [25] BILLMEYER, F.W. Textbook of polymer science. New York: John Wiley & Sons, 1984. 7578 p.
- [26] STEVENS, M.P. **Polymer chemistry**: an introduction. New York: Oxford University Press, 1990. 633 p.
- [27] WIEBECK, H. **Plásticos de engenharia**. São Paulo: Artliber, 2005. 349 p.
- [28] FRIED, J.R. **Polymer science and technology**. Upper Saddle River: Prentice Hall, 1995. 509 p.
- [29] RAABE, D.; CHEN, N.; CHEN, L. Crystallographic texture, amorphization, and recrystallization in rolled and heat treated polyethylene terephthalate (PET). **Polymer**. v. 45, p. 8265–8277, 2004.
- [30] YIN, B et al. Polycarbonate/liquid crystalline polymer blend: Crystallization of polycarbonate. **Polymer**. v. 47, p. 8237-8240, 2006.
- [31] FINK, D. **Fundamentals of ion-irradiated polymers**. Berlin : Springer, 2004. 404 p.

- [32] SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C., MORRILL, T.C., **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. Guanabara Koogan: Rio de Janeiro, 1994. 387 p.
- [33] ZIEGLER, J.T.; BIRSACK, J.P.; LITTMARK, U. **The Stopping and Ranges of Ions in Solid**. Oxford: Pergamon Press. 1985.
- [34] FONT, J.; DOMINGO, C.; FERNÁNDEZ, F. A modified REL track formation model and its application to registration of 1 GeV/n Au and U ions in polycarbonate. **Radiation Measurements**. v. 40, n. 2-6, p. 268-273, 2005.
- [35] AMMI, H., CHEKIRINE, M., ALLAB, M. Slowing down of light ions in Makrofol KG solid nuclear track detector. **Radiation Measurements**. v. 32, n. 2, p. 83-86, 2000.
- [36] SPOHR, R. Ion track technology – a persisting challenge. **New Astronomy Reviews**, v. 42, n. 3-4, p. 189-203, 1998.
- [37] ZIEGLER, J.T. **The Stopping and Range of Ions in Matter 2010**. New York, 2010. Disponível em: <<http://www.srim.org>>. Acesso em: 22 dez. 2009.
- [38] MELO, N.S. **Comportamento mecânico do policarbonato exposto à radiação gama**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.
- [39] LEAL, R.T. **Relaxação estrutural de nanodeformações induzidas por bombardeio iônico em superfícies de filmes finos de poli(metacrilato de metila)**. Porto Alegre, 2005. 142 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) - PUCRS, Faculdade de Engenharia.

- [40] OTAGURO, H. High-energy radiation forming chain scission and branching in polypropylene. **Radiation Physics and Chemistry**. v. 79, n. 3, p. 318-324, 2010.
- [41] ALI, S. A. Study of modifications in Lexan polycarbonate induced by swift O^{6+} ion irradiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. v. 268 , p. 1813–1817, 2010.
- [42] PAPALÉO, R.M. et al. Chemical damage in poly(phenylene sulphide) from fast ions: Dependence on the primary-ion stopping power. **Physical review B**. v. 53, n. 5, 1996.
- [43] WANG, Y. et al. Chemical modification of polycarbonate induced by 1.4 GeV Ar ions. **Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B**. v. 164-165, p. 420-424, 2000.
- [44] ZHU, Z. et al. Chemical modifications of polymer films induced by high energy heavy ions. **Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B**. v. 193, p. 271–277, 2002.
- [45] MUJAHID, M. et al. Study of chain scission versus crosslinking in MeV ion-irradiated polycarbonate using dielectric constant measurements and UV spectroscopy. **Radiation Measurements**. v. 38, p. 197 – 203, 2004.
- [46] MUJAHID, M. et al. Estimation of optical band gap and carbon cluster sizes formed in heavy ion irradiated polycarbonate. **Radiation Physics and Chemistry**. v. 74, p. 118-122, 2005.
- [47] PIVIN, J.C. Contribution of ionizations and atomic displacements to the hardening of ion-irradiated polymers. **Thin Solid Films**, v. 263, p. 185-193, 1995.
- [48] SAN, J. et al. Mechanical properties of ion-implanted polycarbonate. **Surface and Coatings Technology**. v. 138, p. 242-249, 2001.

- [49] ABDUL-KADER, A.M. et al. Compositional transformations in ion implanted polymers. **Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res B**. v. 240, p. 152–156, 2005.
- [50] MISHRAA, R. et al. Activation energy of thermal decomposition of proton irradiated polymers. **Radiation Measurements**, v. 40, p. 754-757, 2005.
- [51] BHATTACHARYA, R.S. Evaluation of high energy ion-implanted polycarbonate for eyewear applications. **Surface and Coatings Technology**. v. 103-104, p. 151-155, 1998.
- [52] SINGH, L., SAMRA, K. S. Structural characterization of swift heavy ion irradiated polycarbonate. **Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B**. v. 263, p. 458-462, 2007.
- [53] KRÄMER, M. Calculations of heavy-ion track structure. **Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res B**. v. 105, p.14-20, 1995.
- [54] PAPALÉO, R.M. **Fast-ion-induced sputtering and modification of molecular solids**. Suécia. 1996. 32 p. Dissertação (Doutorado me Física dos Íons). Uppsala University.
- [55] TOMBRELLO, T.A. Predicting latent track dimensions. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**. v. 94, p. 424-428, 1994.
- [56] NIKEZIC, D.; YU, K.N. Formation and growth of tracks in nuclear track materials. **Materials Science and Engineering**. v. 46, p. 51-123, 2004.
- [57] CORNELIUS, T.W. et al. Investigation of nanopore evolution in ion track-etched polycarbonate membranes. **Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B**. v. 265, p. 553-557, 2007.

- [58] SCHIWIETZ, G., LUDERER, E., GRANDE, P. L. Ion tracks — quasi one-dimensional nano-structures. **Applied Surface Science**. v.182, p. 289-292, 2001.
- [59] SCHIWIETZ, G., et al. Femtosecond dynamics - snapshots of the early ion-track evolution. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. v. 226, p.683-704, 2004.
- [60] SZENES, G. Comparison of two thermal spike models for ion–solid interaction. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. v. 269, p.174-179, 2010.
- [61] JOHNSON, R. E. Sputtering by fast ions based on a sum of impulses. **Physical Review B**. v. 40, p.49-53, 1989.
- [62] APEL, P. Track etching technique in membrane technology. **Radiation Measurements**. v. 34, p. 559–566, 2001.
- [63] FINK, D., KLETT, R. Latent Ion Tracks in Polymers for Future Use in Nanoelectronics: an Overview of the Present State-of-the-Art. **Brazilian Journal of Physics**, v. 25, n. 1, 1995.
- [64] KARIM, S. et a. Effect of etching contions on pore shape in etched ion-track polycarbonate mebranes. **Radiatin measurements**. v. 44, p. 779-782, 2009.
- [65] FINK, D. **Transport Processes in Ion-Irradiated Polymers**. Berlin: Springer, 2004. 337 p.
- [66] FROMM, M. Light MeV-ions etching studies ina plastic track detector. **Radiatin measurements**. v. 40, p. 160-169, 2005.

- [67] CHEN, Y. et al. Etching characteristic for tracks of multicharged ions in polymer. **Radiation Measurements**. v. 43, s111 – s115, 2008.
- [68] ENSINGER, W. Formation of nanopore membranes and nanowires by high energy ion irradiation of polymers foils. **Surface and Coatings Technology**. v. 201, p. 8442-8447, 2007.
- [69] SERTOVA, N. Investigation of initial stage of chemical etching of ion tracks in polycarbonate. **Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B**. v. 267, p. 1039-1044, 2009.
- [70] KUMAR, A., PRASAD, R. A comparative study of track registration response of makrofol-(KG, KL & N) polycarbonate to ^{40}Ar ions. **Radiation Measurements**. v. 31, p. 227-232, 1999.
- [71] MALISKA, A.M. **Microscopia eletrônica de varredura**. Florianópolis: Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. Universidade Federal de Santa Catarina. 97 p.
- [72] DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. EDIPUCRS: Porto Alegre, 2007. 60 p.
- [73] BLEIER, Z., BROUILLETTE, C., CARANGELO, R. A Monolithic Interferometer for FT-IR Spectroscopy. **Spectroscopy**. v. 14, n. 10, p. 46-49, 1999.
- [74] CANEVAROLO Jr., S.V. (Coord.). **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2003. 448 p.
- [75] MADKOUR, T. M.. Polycarbonate. In: **Polymer Data Handbook**. Reino Unido: Oxford University Press, 1999. 1102 p.
- [76] CHO, J.; KOH, S. Enhanced adhesion between polycarbonate substrates and tin-doped indium oxide films by ion-assisted reaction. **Nuclear Instruments and**

Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. v 175-177, p. 505-510, 2001.

[77] LAM, C.N.C. et al. Study of the advancing and receding contact angles: liquid sorption as a cause of contact angle hysteresis. **Advances in Colloid and Interface Science.** v. 96, p. 169-191, 2002.

[78] KANDLIKAR, S. G.; STEINKE, M. E. Contact angles of droplets during spread and Recoil after impinging on a heated surface. **Trans IChemE.** v. 79, p. 491-498, 2001.

[79] TRAUTMANN, C.; BOUFFARD, S.; SPOHR, R. Etching threshold for ion tracks in polyimide. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.** v. 116, p. 429-433, 1996.

[80] GUILLOT, G., RONDELEZ, F. Characteristics of Submicron Pores obtained by Chemical Etching of Nuclear Tracks in Polycarbonate Films. **Journal of Applied Physics.** v.52. p.1755-1764, 1981.

[81] SUN, Y. et al. Swift heavy ion induced amorphisation and chemical modification in polycarbonate. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 209, 188–193, 2003.

[82] ARAÚJO, E.S.; KHOURY, H.J.; SILVEIRA, S.V. Effects of gamma-irradiation on some properties of durolon polycarbonate. **Radiation Physics Chemistry.** v. 53, p. 79-84, 1998.

- [83] NOUH, S.A.; NABY, A.A.; SELLIN, P.J. Modification induced by proton irradiation in Makrofol-DE polycarbonate. **Radiation Measurements**. v. 45, n. 10, p. 1655-1660, 2007.
- [84] PAPALÉO, R.M. **Estudo das modificações induzidas na estrutura química e nas propriedades físicas do poli(etileno tereftalado) (PET) por bombardeio iônico**. Porto Alegre. 1990. 122 p. Dissertação (Mestrado em Física). (Universidade Federal do Rio Grande do Sul).
- [85] SINGH, L., SAMRA, K. S. Opto-structural characterization of proton (3 MeV) irradiated polycarbonate and polystyrene. **Radiation Physics and Chemistry**. v. 77 p. 252–258, 2008.
- [86] MISHRA, R. et al. Dose-dependent modification in makrofol-N and polyimide by proton irradiation. **Radiation Measurements**. v.36 p. 719 – 722, 2003.
- [87] SALAH, H., TOUCHRIFT, B., SAAD, M. Influence of the beam intensity on hydrogen desorption under 2.5 MeV helium beam bombardment in lexan polycarbonate. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** v. 160 p. 149-156, 2000.
- [88] SUBEDI, D. P., TYATA, R.B., RIMAL, D. Effect of uv-treatment on the wettability of polycarbonate. **Kathmandu university journal of science, engineering and technology**. v. 5, n. ii, 37-41, 2009.
- [89] PATTERSON, A. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. **Physical Review**. v. 56 (10). 978–982, 1939.

APÊNDICE

Artigo submetido à revista Applied Physics A: Materials Science & Processing em dezembro de 2010.

Influence of light-ion irradiation on the heavy-ion track etching of polycarbonate

R.S. Thomaz¹, C. T de Souza², and R. M. Papaléo¹

¹Faculty of Physics, Catholic University of Rio Grande do Sul, Av Ipiranga 6681, 90691-900 Porto Alegre, Brazil

²Institute of Physics, Federal University of Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, Brazil.

ABSTRACT

We report on the effect of light-ion irradiation on the size distribution of etched tracks produced by medium energy heavy-ions in polycarbonate. Makrofol KG polycarbonate foils were treated with 2 MeV H⁺ ions at different fluences ϕ either before or after a short irradiation with 18 MeV Au⁷⁺. The heavy ion irradiation was used to produce the latent tracks in the foils and the proton beam acted as a perturbation to the defect distribution. The proton irradiation causes initially a decrease in the mean etched pore size, as compared to samples only bombarded by Au ions, reaching a minimum at H⁺ fluences around $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, whilst at higher ϕ the pore size starts to grow again. This effect is attributed to the existence of two competitive effects that dominate in different fluence regimes. The decrease in the pore radius R (or in the bulk etching rate) at low fluences is attributed to an increase in crystallinity induced by the proton beam. As the total dose builds up, this effect is surpassed by chain scission and amorphisation of the polymer that grows at a lower rate (or smaller damage cross section) and causes the pore radii to increase again.

Key-words: ion track etching, polymers, polycarbonate.

1. Introduction

The damaged region created around swift heavy-ion trajectories in dielectric materials often exhibits a different chemical reactivity than the unmodified surroundings. Therefore, when the bombarded region is exposed to an appropriate etching agent, the ion tracks can be developed to tailor micro- or nanostructures on surfaces or to modify materials properties [1, 2]. Track-etching has been extensively applied in particle detectors [1] and in the processing of membranes with a narrow distribution of pore sizes, specially using polymeric materials [3, 4].

Ion track etching is most commonly investigated using beams of heavy-ions at high velocities ($\sim 1\text{MeV/u}$ or larger) [1-3] available only at a few large irradiation facilities around the world. Recently, the prospects of ion track etching with low energy beams (0.1 MeV/u or lower), available at standard medium-energy ion implanters [5-8], have also been investigated. This energy regime is suitable for the application of ion tracks in the nanostructuring of thin layers or the near surface of thicker materials. In the wake of low-velocity heavy ions, sufficiently high density of excitations in the track is still achievable, but along penetration depths of less than a couple of microns.

Because of its excellent mechanical properties and high sensitivity to the track etching, polycarbonate (PC) has been extensively investigated [1,3, 9-12], and is commercially available as precise pore diameter membranes for filtering, detection of contaminants, and other biomedical applications [13]. In this work, we investigated the effect of a 2MeV H^+ treatment on the etching response of the foils to 18 MeV Au^{7+} ions. Contrary to previous work that observed an increase in the etched track radius for PC bombarded by 62 MeV H^+ and exposed to fission tracks [12], here we observe a more complex behaviour, with a sharp decrease in the pore size at low fluences, followed by a slow regrowth of the radii size at the largest fluences. This shows that the proton beam generates two competitive processes: one with large cross-section that slows down the radial etching rate and another with a small cross-section that tends to accelerate the bulk etching rate.

2. Experimental

The samples were made of polycarbonate foils (Makrofol KG, Bayer, Germany), about 12 μm thick. Before the experiments, the near surface of the foils was etched away with a 6M NaOH solution for 10 min. The targets were then exposed, in sequence, to two different ion beams. In one set of samples, the foils were initially pre-treated with 2 MeV H^+ ions with fluences ranging from 5×10^{12} to 5×10^{14} ions/ cm^2 at a current density of $\sim 30 \text{ nA}/\text{cm}^2$ and subsequently bombarded with a 18 MeV Au^{7+} beam at a nominal fluence of 5×10^8 ions/ cm^2 . In another set of samples, the irradiation order was reversed. In both cases, the heavy ion irradiation was used to produce the latent tracks in the foils and the proton beam acted as a perturbation to the defect distribution. The sequence of irradiations was performed at the 3 MV HVEE Tandetron accelerator (Porto Alegre, Brazil) at room temperature and with the samples held at a vacuum of $\sim 10^{-6}$ Torr. The estimated projected ranges R_p in the foils obtained from the SRIM 2010 code [14] are 66.5 μm for the 2 MeV H^+ beam and 6.6 μm for the 18 MeV Au ions. The dE/dx for the proton beam is almost constant through out the foil with a value around 2 eV/ \AA . The irradiated foils were etched with 6 M NaOH solution in a thermal bath at 60 ± 1 $^\circ\text{C}$ for 1 to 3 minutes with continuous magnetic agitation. A total of 3 batches of samples irradiated and processed in different days were analyzed. The etching in the third batch was performed with a different brand of NaOH, resulting in pore sizes smaller than the other 2 batches.

The etched surfaces were analyzed by scanning electron microscopy, using a Philips XL30 microscope and Au coating. Gel permeation chromatography (GPC) was performed using *Styragel* columns and detection by index of refraction. CHCl_3 was used as eluant at a flux of 1mL/min. X-ray diffraction measurements were carried out with a Shimadzu XRD 7000 diffractometer with a graphite monochromator and using Cu $K\alpha$ x-rays ($\lambda=1.5402$ \AA). The diffraction patterns were collected in the 2θ range of $5-40^\circ$ in $0,05^\circ$ steps with 5s acquisition per point (scanning speed of 0.6 $^\circ$ /min). Contact angle measurements were performed using the sessile drop technique and averaging the results obtained for 5 droplets of water deposited in different regions of the samples.

3. Results and discussions

The pores generated on PC foils bombarded by 2 MeV H⁺ + 18 MeV Au⁷⁺ and etched in NaOH for 2 min are shown in Fig. 1 for various proton fluences. It is seen that the proton irradiation causes initially a decrease in the etched pore size as compared to samples not treated with the proton beam. The reduction effect is greatest at H⁺ fluences around 2 to 5 x10¹³ cm⁻². At higher H⁺ fluences, the pore size start to slowly grow again, but in the fluence range investigated, they were still smaller than the control samples (bombarded only with 18 MeV Au). The trend was the same for samples bombarded in the reverse order (first with 18 MeV Au and subsequently with 2 MeV H⁺).

Due to the high sensitivity of the final etched pore diameter to the etching conditions, especially at the short etching times employed [10], the values of the mean pore diameter varied a bit from batch 1 to batch 2 (up to 20%). For the batch 3, where a different NaOH, presumably of poorer quality, was used, the mean pore size decreased by 50% under the same etching conditions. The average values for the control samples of batch 1 and 2 were around 260nm and 220nm, respectively. At the level of electronic stopping power of 18 MeV Au ions (~ 235 eV/Å), the pore size fluctuation for a given sample is relatively large, around 15 to 25%. In order to compare the evolution of the pore size with the proton fluence ϕ for the 3 sets of samples, the normalized mean pore diameter $D(\phi)/D(0)$ was used (Fig 2). It is seen that all three batches showed a similar trend: first a sharp decrease of the diameter with fluence, reaching a minimum value of ~40% of the size of the pores in the control sample (no proton irradiation), followed by a slow regrowth of the pore radii at larger fluences. At $\phi = 5 \times 10^{14} \text{ H}^+/\text{cm}^2$ the proton irradiated PC foils became too brittle and did not withstand the additional increase in mechanical fragility introduced by the pore opening.

The observation of a minimum in the curve of the pore diameter versus fluence is compatible with the existence of two competitive effects induced by the

proton beam: one that causes the decrease in radius and is dominant at low fluences (i.e, it is characterized by a large process cross-section) and another that tend to increase the radial etching rate and is dominant at high fluences (characterized by a small cross-section). We have tested this hypothesis mathematically by assuming that a simple two exponential law governs the fluence dependence of the pore diameter $D(\phi)$:

$$\frac{D(\Phi)}{D(0)} = e^{-\sigma_1\Phi} + A(1 - e^{-\sigma_2\Phi}), \quad (1)$$

where $D(0)$ is the diameter of the pores on the foils not irradiated with protons, σ_1 is the cross-section for the modifications introduced by the proton beam that cause a reduction in $D(\phi)$ and σ_2 is the cross-section of modifications introduced by the proton beam that cause an increase in D . As for all fluences tested $D(\phi) < D(0)$, and for large fluences the samples are too brittle to handle, there was no means to evaluate if A is eventually larger than one at high fluences. Thus we assumed for simplicity that $A=1$ (i.e., that $D(\phi)=D(0)$ at large fluences) in Eq. 1 to fit the data. The result is shown as a solid line in Fig. 2. The best fit was obtained for $\sigma_1 \sim 7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ (or an effective modification radius R_1 of $\sim 1.5 \text{ nm}$) and $\sigma_2 \sim 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ (or an effective modification radius R_2 of $\sim 0.4 \text{ nm}$).

Although it is clear that the existence of two competitive process with different rates is induced by the proton beam, it is still necessary to identify what are the physico-chemical mechanisms behind each process. The decrease in pore size due to the proton irradiation is consistent with a reduction in the radial or bulk etch rate v_B or an increase in the etching induction time. Negligible changes in the contact angle of proton irradiated foils in comparison with the virgin sample were detected (not more than 5% of the initial value of 86°), thus the changes in the etching response cannot be attributed to changes in the wetting properties of the foils, that could alter the induction time.

A reduced v_B could be caused by e.g., crosslinking of the PC matrix induced by the proton beam. However, the GPC curves, shown in Fig. 3, indicate the

predominance of chain scission in the irradiated samples at low fluences, a well known result for polycarbonate [15]. Thus, the changes in the molecular weight distribution caused by the proton beam cannot explain the initial decrease in v_B and the pore radius. On the contrary, chain scission could only be linked to the second process, the one that causes the regrowth of the pore size at larger fluences.

The decrease in the bulk etch rate and the pore radii may be attributed to an *increase* in crystallinity caused by the ion irradiation, what would make the penetration and diffusion of the etchant slower. Fig. 4 shows the x-ray diffraction measurements for the nonirradiated PC and samples bombarded by 18 MeV Au plus 2 MeV H⁺. Fig 5 shows the area of the main diffraction peak at $2\theta=17.2^\circ$ as a function of proton fluence. The effect of the Au irradiation only was to reduce the crystallinity of the sample,. The area of the main diffraction peak was reduced by ~33%, even at fluences around 5×10^8 Au/cm² used for the production of the etched pores. Amorphisation is the typical effect observed for heavy ion irradiation of PC [16, 17]. The H⁺ irradiation, however, produced the opposite effect at low fluences. For a fluence of 2×10^{13} H⁺/cm² the area of the 17.2° line became ~30% larger than the pristine sample and narrower, indicating also an increase in the average crystallite length, calculated using the Scherrer equation [18], from ~4 nm to ~5nm. An increase in crystallinity in Makrofol-DE bombarded by 1 MeV H+ at low fluences was also observed by Nouh et alli [19]. For larger proton fluences, amorphisation is the dominant effect and the crystalline fraction slowly decreased with fluence (Fig. 5).

It is interesting to note, that the shape of the curves of the diffraction peak area and of the pore radii as a function of fluence are correlated: both have a sharp variation at low fluences with a peak close to $\phi=2 \times 10^{13}$ cm⁻². Thus, the processes for crystallinity enhancement induced by the proton beam and for pore radius decrease (given by σ_1 extracted from Fig. 2), evolve with a similar rate or cross section. The set of data strongly indicate that the initial decrease in the pore radii is due to the increase in crystallinity induced by the proton irradiation.

The regrowth of the pore radii at large fluences is apparently a combination of the amorphisation and degradation (chain scission) of the PC foils induced by the

proton beam. The rate of amorphisation, roughly estimated from the decaying part of the curve in Fig 5, has a cross-section $\sigma_a \sim (2.4 \pm 0.2) \times 10^{-15} \text{ cm}^2$. The cross-section for chain scission was estimated from the curve of the fraction F of molecules around the most probable molecular weight ($\sim 10^5 \text{ u}$) as a function of proton fluence. This fraction was extracted from the chromatograms by dividing the area of the curve in the molar mass region of $0.9\text{-}1.1 \times 10^5 \text{ u}$ by the total area under the curve. The results are shown in Fig 6. The solid line is a fit of the exponential curve $F = F_0 \exp(-\sigma_{sc}\phi)$ to the data, yielding $\sigma_{sc} = 5.3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$. It is seen that the cross-sections for chain scission σ_{cs} and amorphisation σ_a induced by the H^+ beam are comparable to σ_2 ($\sim 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$) the cross-section that regulates the rate of regrowth of the pore radius with fluence.

Conclusion

The effect of light-ion irradiation on the pore size distribution of etched tracks produced by medium energy heavy ions (18 MeV Au) in polycarbonate was investigated. The perturbation introduced by the proton beam on the etching response of the foils caused initially a decrease in the mean etched pore size. The reduction effect was greatest at H^+ fluences around $2 \text{ to } 5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ and beyond that the pore radii started to grow again. This behaviour was explained on the basis of the the existence of two competitive effects produced by the H^+ irradiation with distinct cross-sections: one that causes the decrease in radius R and is dominant at low fluences and another that tend to increase the radial etching rate (and R) and is dominant at high fluences. The initial decrease in the pore radii is attributed to an increase in crystallinity, with a characteristic cross-section close to $7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$. As the total irradiation builds up, this effect is surpassed by the chain scission and amorphization of the polymer that grows at a lower rate with a cross-section $\sim 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$. Light ion irradiation at low fluences may be used to simultaneously control the pore size and the mechanical properties of the etched foils.

Acknowledgements

The authors acknowledge the Brazilian funding agencies CNPq and CAPES for financial support and A. Vargas for technical assistance in the XRD measurements.

References

- [1] R. L. Fleischer, P. Price and R. M. Walker, Nuclear tracks in solids (Univ. of California Press, Berkeley, 1975).
- [2] R. Spohr, Ion Tracks and Microtechnology (Vieweg, Braunschweig, 1990).
- [3] P. Y. Apel and D. Fink, Ion-track etching, in D. Fink (ed.) Transport Processes in Ion-Irradiated Polymers, Springer, Berlin, 2004
- [4] S. K. Chakarvarti, Radiat. Meas. 44, 1085 (2008).
- [5] C. Milanez Silva, P. Varisco, A. Moehlecke, P. F. P. Fichtner, R. M. Papaléo, J. Eriksson, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 206, 486 (2003).
- [6] J. Jensen, A. Razpet, M. Skupinski, G. Possnert, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 246, 119 (2006).
- [7] R. G. Musket, J. M. Yoshiyama, R. J. Contolini, and J. D. Porter, J. Appl. Phys. 91, 5760 (2002).
- [8] M. Toulemonde, C. Trautmann, E. Balanzat, K. Hjort, A. Weidinger, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 216, 1 (2004).
- [9] G. Guillot, F. Rondelez, J. Appl. Phys. 52, 7155 (1981).

- [10] T. W. Cornelius, P. Y. Apel, B. Schiedt, C. Trautmann, M. E. Toimil-Molares, S. Karim, R. Neumann, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 265, 553 (2007).
- [11] N. Sertova, E. Balanzat, M. Toulemonde, C. Trautmann, Nucl. Instr. and Meth. in Phys Res. B 267, 1039 (2009).
- [12] S. P. Tripathy, R. Mishra, K. K. Dwivedi, D. T. Khathing, S. Ghosh, D. Fink, Radiat. Meas. 36, 107 (2003).
- [13] H. Hanot, E. Ferain, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 267, 1019 (2009).
- [14] See SRIM 2010 homepage by J. Ziegler (<http://www.srim.org/SRIM/SRIMINTRO.htm>).
- [15] A. Torikai, T. Murata, K. Fueki, Polymer Degradation and Stability 7, 55 (1984)
- [16] Y. Sun, Z. Zhu, Z. Wang, Y. Jin, J. Liu, M. Hou, Q. Zhang, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 209, 188 (2003).
- [17] L. Singh, K. Samra, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B 263, 458 (2007).
- [18] A. Patterson, Phys. Rev. 56, 978 (1939).
- [19] S. A. Nouh, A. A. Naby, P. J. Sellin, Radiat. Meas. 42, 1655 (2007).

Figure Captions

Figure 1. SEM images of etched ion tracks on PC foils bombarded with different 2 MeV H⁺ fluences. The samples were first bombarded by the H⁺ beam and subsequently irradiated with the 18 MeV Au beam to produce the etchable tracks. (a) control sample (Au beam only); (b) $\phi=5 \times 10^{12} \text{ H}^+/\text{cm}^2$; (c) $\phi=2 \times 10^{13} \text{ H}^+/\text{cm}^2$; (d) $\phi=5 \times 10^{13} \text{ H}^+/\text{cm}^2$; (e) $\phi=2 \times 10^{14} \text{ H}^+/\text{cm}^2$.

Figure 2. Normalized diameter of the etched pores ($D(\phi)/D(0)$) as a function of H⁺ fluence ϕ , for three batches of samples. D_0 is the diameter for the samples bombarded with Au only. The solid line is the best fit for the function indicated in the figure with $\sigma_1=7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ and $\sigma_2=5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$.

Figure 3 (a) GPC curves for PC foils bombarded with 2 MeV H⁺ + 18 MeV Au⁷⁺ at different H⁺ fluences. The Au ion fluence was around $5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ for all samples. The control sample was only bombarded by the 18 MeV Au ions.

Figure 4 X-ray diffraction patterns of the nonirradiated and irradiated PC foils. The foils were first irradiated with 18 MeV Au⁷⁺ at $\phi \sim 5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ and subsequently with 2 MeV H⁺ at the fluences indicated in the figure.

Figure 5 Integral intensity of the main x-ray diffraction peak as a function of fluence for the pristine and irradiated samples. The line is a fit with an exponential curve in the decaying part of the curve, starting at $2 \times 10^{13} \text{ H}^+/\text{cm}^2$.

Figure 6. Fraction of molecules at $M_w=10^5 \text{ u}$ as a function of proton fluence. The fraction was calculated dividing the area of the chromatograms in Fig 3 between $0.9-1.1 \times 10^5 \text{ u}$ by the total area under the curve. The solid line is a simple exponential fit to the data.

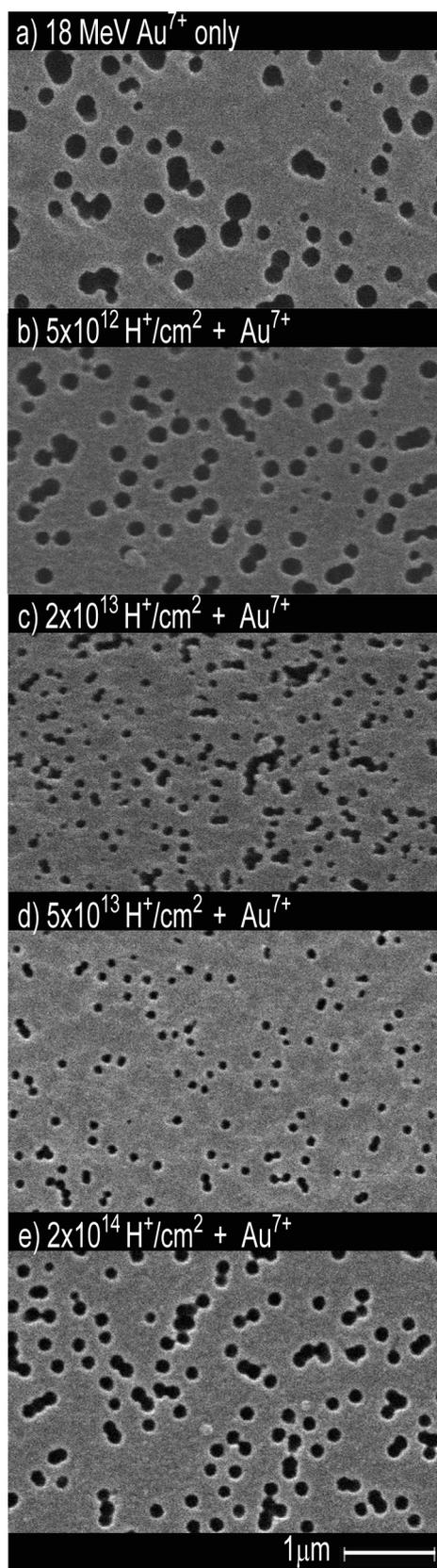


Figure 1

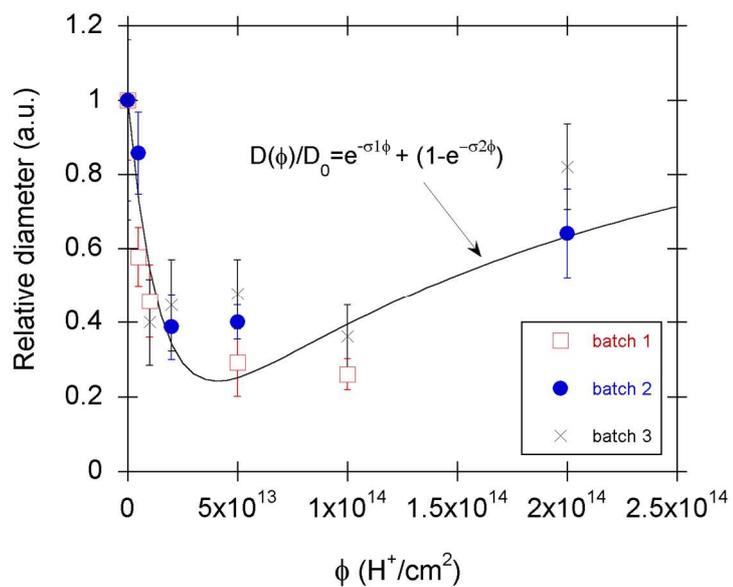


Figure 2

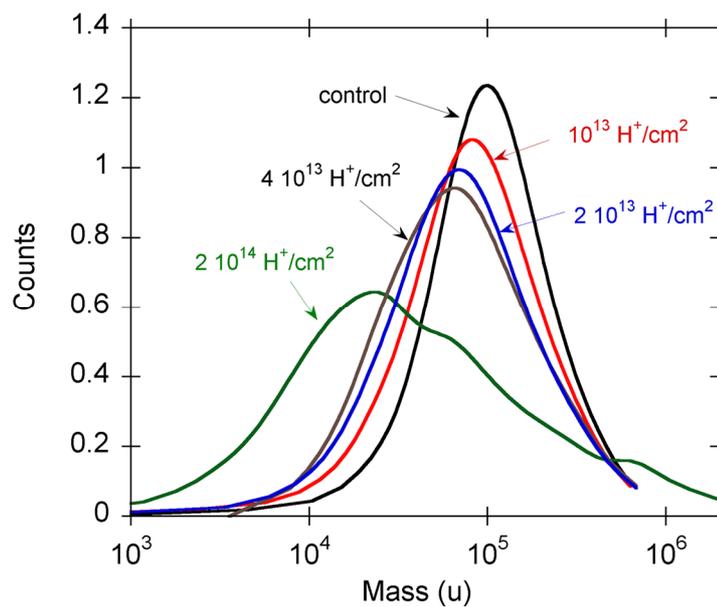


Figure 3

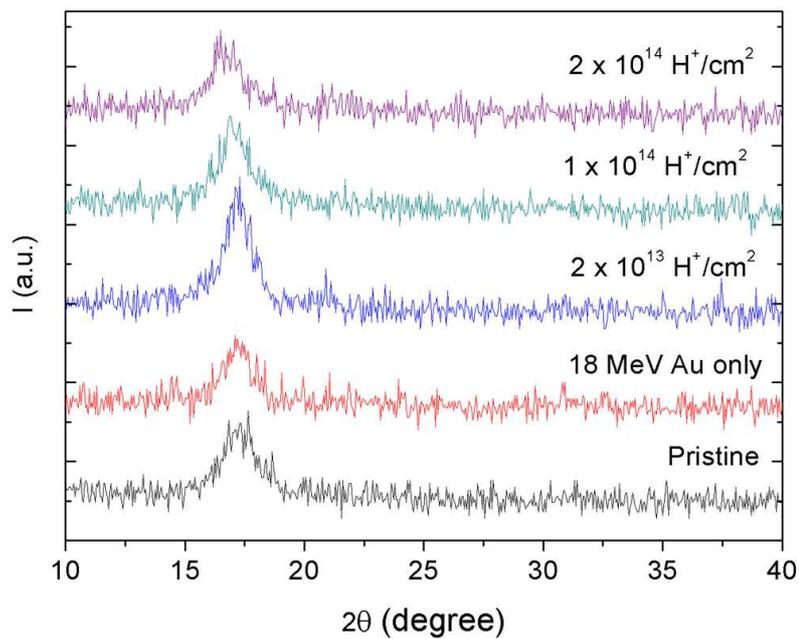


Figure 4

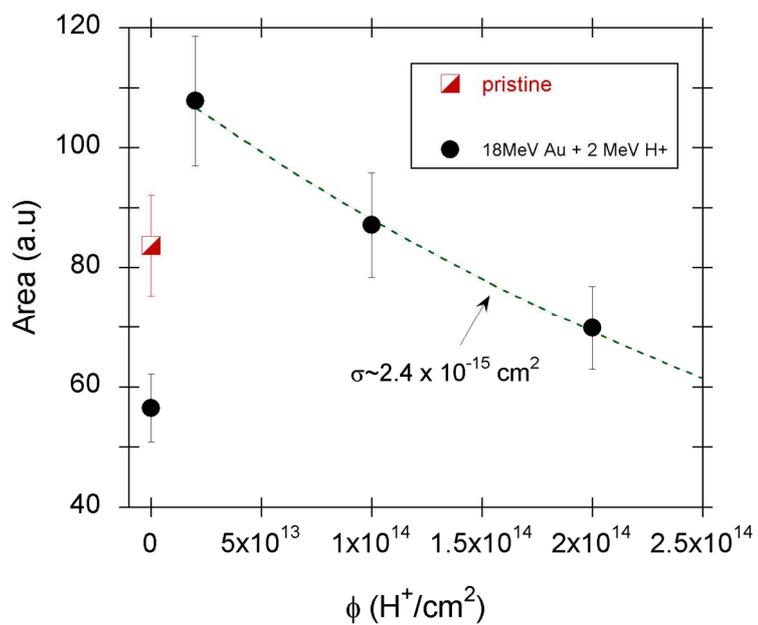
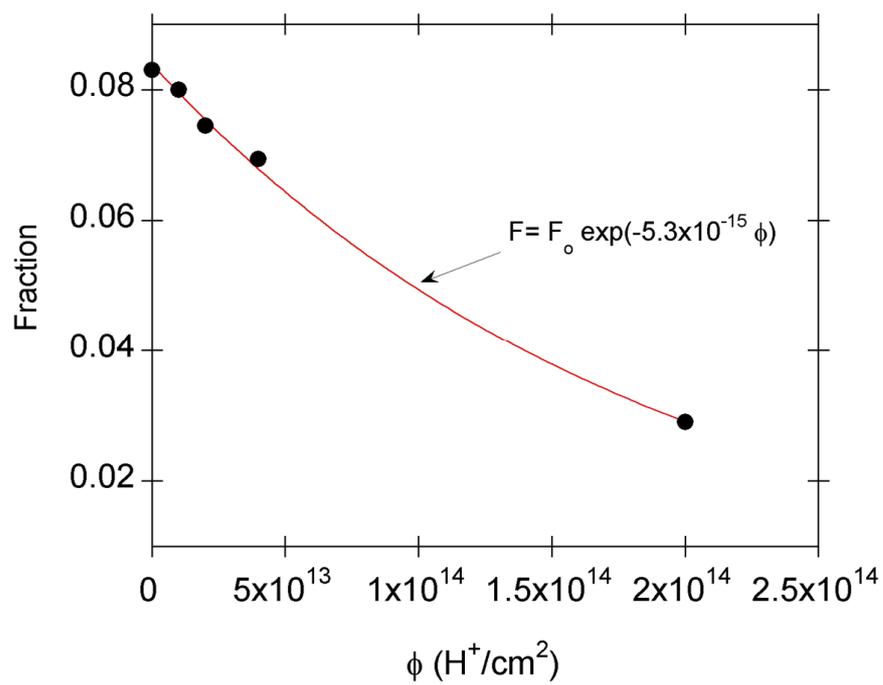


Figure 5

**Figure 6**