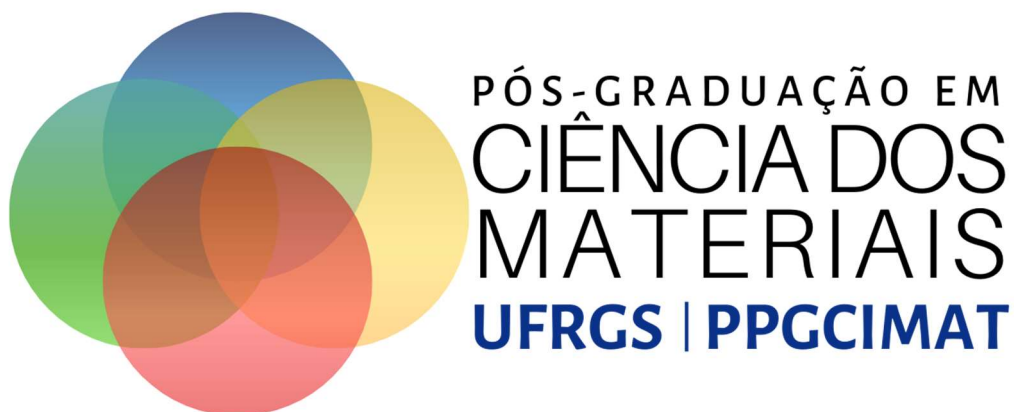


Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



DEIVERTI DE VILA BAUER

**ESTUDO DE MICROESTRUTURAS FABRICADAS EM PTFE
UTILIZANDO A TÉCNICA STIM**

Tese submetida para a obtenção do grau de Doutor
em Ciências dos Materiais.

Porto Alegre, setembro de 2024

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais



DEIVERTI DE VILA BAUER

**ESTUDO DE MICROESTRUTURAS FABRICADAS EM PTFE
UTILIZANDO A TÉCNICA STIM**

Tese submetida para a obtenção do grau de Doutor
em Ciências dos Materiais.

Prof. Dr. Johnny Ferraz Dias

Porto Alegre, setembro de 2024

FICHA CATALOGRÁFICA

CIP - Catalogação na Publicação

de Vila Bauer, Dr. Deiverti
ESTUDO DE MICROESTRUTURAS FABRICADAS EM PTFE
UTILIZANDO A TÉCNICA STIM / Dr. Deiverti de Vila
Bauer. -- 2024.
147 f.
Orientador: Prof. Dr. Johnny Ferraz Dias.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Instituto de Física, Programa de
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre,
BR-RS, 2024.

1. PTFE. 2. Microestruturção através da técnica da
escrita com feixes de prótons. 3. SEM. 4. Tomografia.
5. Ultrassom como método alternativo ao etching
químico. I. Ferraz Dias, Prof. Dr. Johnny, orient.
II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

DEDICATÓRIA

O lugar da ciência no meu mundo tem valor. A experiência humana me ajuda a compreender a complexidade de ser alguém, como todo ser humano, dotado de um cérebro imaginativo, repleto de sentimentos e emoções. É relevante ressaltar que reconheço a significância de cada vivência. Além disso, é essencial ressaltar que, para além da realidade tangível, fui enriquecido por crenças e convicções que transcendem o comum, um presente que devo ao amor incondicional vindo de minha mãe, Marilene de Vila Bauer, e de meu pai Manoel Scheffer Bauer.

Não foi fácil chegar até aqui. O apoio e presença constante de vocês foram essenciais. Este título não é apenas uma conquista pessoal, mas um tributo ao apoio que vocês depositaram em mim ao longo dos anos.

AGRADECIMENTOS

O conhecimento é uma semente lançada em solo fértil, um elemento transformador, que exige um grau de envolvimento significativo daqueles que o desejam. Os determinados são impulsionados por uma forte vontade e não se deixam afetar pelo fracasso. Na verdade, eles buscam o aprimoramento contínuo de suas habilidades, utilizando a curiosidade como uma ferramenta. Nesse sentido, sou alguém sociável por natureza que precisa de um exemplo para evoluir e saber agir. No início, eu me dedicava a pequenas tarefas, abordando um assunto de cada vez. Gradualmente, isso se tornou um hábito, com cada ponto de aprendizado se acumulando ao longo do tempo, levando-me além das verdades superficiais para o verdadeiro conhecimento científico. O reconhecimento que recebo hoje é fruto do apoio e orientação do professor. Ao observar meu progresso, percebo que foi ele mesmo um tijolo nesta construção. Seja qual situação for, eu acredito que a maior recompensa para um educador é ouvir um sincero agradecimento de seu aluno.

Quero expressar minha gratidão a Raquel Thomaz, Lívio Amaral, Johnny F. Dias, Pedro L. Grande, Rafaela Debastiani, Edison Valério N. J, Leandro Tedesco R., Paulo R. Kovalick, Luís G. Pereira, Agostinho A. Bulla, cujo apoio e presença em minha jornada acadêmica foram essenciais.

Quero também expressar meu agradecimento sincero e duradouro a Luiz F. H. Drehmer, Lara E. S. Gomes, Rogério N. Wolff, Gabriel C. Perrone, Theylor S. Klippel, Henrique B. Fonteles, Douglas N. Bilhalva, Marcelo Knebel e Kézya da Rosa Ferrari por seu apoio e contribuição ao longo desta jornada. Muito obrigado por fazerem parte deste capítulo da minha vida.

Agradeço aos membros titulares da banca, Daniel L. Baptista, Jacqueline F. L. Santos, Rosângela A. dos Santos, Henrique Trombini e Carla E. I. dos Santos pelas sugestões. Também agradeço aos suplentes, Cláudia T. de Souza, e João H. S. dos Santos, pela disponibilidade em participar.

Agradeço ao CNPq pelo apoio financeiro.

RESUMO

A técnica de imageamento STIM (Microscopia Iônica de Varredura por Transmissão) tem emergido como uma técnica inovadora, capaz de caracterizar a forma, o tamanho e a organização de microestruturas em diferentes níveis de profundidade construídas em diversos materiais, ao passo que as técnicas SEM (Microscopia Eletrônica de Varredura) e OM (Microscopia Ótica) limitam-se a investigar a morfologia superficial dos materiais. Até o presente momento, há uma lacuna na exploração de imagens geradas pela técnica STIM, relacionada à visualização interna das microestruturas apenas em uma representação bidimensional. Este trabalho tem como propósito preencher tal lacuna, introduzindo os protocolos SPT (Tomografia de Projeção Única) e CT (Tomografia Computadorizada) à técnica STIM, de forma a superar essa limitação. Pretende-se comparar os resultados obtidos com as duas abordagens propostas com aqueles adquiridos por meio das técnicas SEM e OM, visando avaliar as suas capacidades de investigar propriedades em diferentes profundidades do material. Para esse estudo, folhas e chapas de PTFE (Politetrafluoretileno) foram utilizadas como modelo.

O PTFE foi microestruturado através da técnica PBW (Varredura com Feixes de Prótons), utilizando prótons de 2,2 MeV, com feixe de aproximadamente $2 \mu\text{m}^2$ e fluência de 1×10^{15} íons. cm^{-2} na linha de microfeixe iônico do LII-UFRGS (Laboratório de Implantação Iônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul). Um grupo de amostras foi composto por chapas de 2 mm de espessura, irradiadas e posteriormente testadas quanto à corrosão em diferentes meios usando ultrassom. Outros dois grupos de amostras, nesse caso, folhas de PTFE de 25 μm de espessura, também foram microestruturados e sofreram diferentes protocolos de corrosão. Enquanto a temperatura do meio foi mantida constante durante todos os processos de tratamento, os tempos de condicionamento foram variados.

Os resultados para os polímeros, com espessura de 2 mm e de 25 μm , indicam que o uso do ultrassom é adequado para a limpeza das estruturas, levando-as a padrões com uma boa razão de aspecto. Os resultados para o polímero de 25 μm de espessura foram interpretados com as técnicas STIM, SEM e OM, fornecendo informações morfológicas distintas. A técnica STIM provou ser eficaz na caracterização de microestruturas profundas no PTFE. O protocolo CT aplicado à técnica STIM está intrinsecamente ligado à análise prévia do protocolo SPT, evidenciando a sinergia entre eles. A análise comparativa entre as técnicas STIM, SEM e OM mostrou que o emprego da STIM se sobressai na visualização de camadas profundas da microestrutura, enquanto a SEM não alcançou essa capacidade. Esse resultado enfatiza que a técnica STIM é uma alternativa vantajosa à técnica SEM no estudo de microestruturas enterradas.

ABSTRACT

The imaging technique STIM (Scanning Transmission Ion Microscopy) has been emerging as an innovative technique capable of characterizing the shape, size, and organization of microstructures patterned on different materials at different depth levels, whereas SEM (Scanning Electron Microscopy) and OM (Optical Microscopy) techniques are limited to investigating the surface morphology of materials. Until now, there has been a gap in the exploration of images generated by STIM related to the internal visualization of microstructures in a two-dimensional representation. This work aims to fill that gap by introducing the SPT (Single Projection Tomography) and CT (Computed Tomography) protocols to the STIM technique to overcome this limitation. Comparison of the results obtained with the two proposed approaches (SPT and CT) those results acquired through SEM and OM techniques will allow the evaluation of SPT e CT capabilities in investigating material properties at different depths. For this study, PTFE (polytetrafluoroethylene) foils were used as models.

The PTFE was micropatterned using the PBW (Proton Beam Writing) technique, utilizing 2.2 MeV protons with a beam size of approximately $2 \mu\text{m}^2$ and a fluence of $1 \times 10^{15} \text{ ions.cm}^{-2}$ at the ion microprobe line of LII-UFRGS (Ion Implantation Laboratory at the Universidade Federal do Rio Grande do Sul). One group of samples consisted of 2 mm thick sheets, irradiated and then tested for corrosion in different media using ultrasound, while two other groups of samples, in this case, 25 μm thick PTFE sheets, were also microstructured and subjected to different corrosion protocols. The second and third samples groups consisted of 25 μm thick foils. The second group underwent two etching protocols: in protocol I, the samples were immersed in a single etching cycle in different liquids; in protocol II, the samples underwent alternate etching procedures in two distinct stages. The third group underwent etching in an alternate four-stage cycle, composed of ethyl alcohol and low-density oil (syltherm). While the temperature of the environment was kept constant throughout the treatment process, the conditioning time was varied.

The results for the two different polymer thicknesses, namely 2 mm and 25 μm thick foils, indicate that the use of ultrasound is suitable for cleaning the structures, leading to good aspect ratio patterns. The results for the 25 μm thick polymer were interpreted using STIM, SEM, and OM techniques, providing distinct morphological information. The STIM technique proved effective in characterizing deep microstructures in PTFE. The CT protocol applied to STIM technique is intrinsically linked to the previous analysis by the SPT protocol, showing a strong degree of synergy between them. The comparative analysis between STIM, SEM, and OM techniques showed that STIM stands out in visualizing deep layers of the microstructure, whereas SEM could not achieve such capability. This result emphasizes that STIM is an advantageous alternative to SEM in the study of buried microstructures.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Estrutura semicristalina do PTFE (A), e regiões paracristalinas entre regiões cristalinas e amorfas (B). [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer, adaptada em [21]]..... 25
- Figura 2: (A) Irradiação dos feixes de prótons. (B) Cisão das ligações e formação de ligações cruzadas. (C) Estruturas finais obtidas pós-irradiação e etching. [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer]..... 28
- Figura 3: (A) Diagrama de nucleação à cavitação próximo de um poro. (B) Expansão da cavidade. (C) Separação da partícula e permanência de um núcleo de gás ou vapor. [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer, adaptada em [61]]..... 30
- Figura 4: A evolução do raio da bolha no processo de cavitação, quando o líquido experimenta ondas de ultrassom: formação das bolhas e crescimento (A), implosão (B) e onda de choque (C). [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer, adaptada em [93]]..... 31
- Figura 5: Foto do acelerador de íons Tandetron e das respectivas linhas experimentais. [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer]..... 33
- Figura 6: Esquema do acelerador de íons do LII (IF — UFRGS) mostrando a fonte de íons, o sistema de seleção de massas, a unidade de aceleração e o sistema de deflexão e focalização do feixe de íons. [Imagem por Deiverti V. Bauer]..... 33
- Figura 7: (A) Ilustração da linha de microfeixe de íons existente no Laboratório de Implantação Iônica. (B) Detalhes do sistema de demagnificação, varredura e focalização. [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer]..... 34
- Figura 8: Ilustração de um quadrupolo magnético (A) e a atuação do campo magnético na focalização de íons positivos (B-C). Em (A), o feixe de íons positivos está saindo do plano da página sob a ação das forças magnéticas. Em (B), o feixe converge no eixo Z, enquanto em (C) ele diverge na direção X, em (D). [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer]..... 35
- Figura 9: Efeito de dois quadrupolos magnéticos na focalização dos íons antes do quadrupolo (A) e após (B). O feixe de íon positivo está saindo do plano da

página, e o primeiro quadrupolo (a1-b1) está defasado do segundo quadrupolo (a2-b2). [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].....	37
Figura 10: (A) Sistema de aquisição e varredura; (B) espectro de raios X do Cu; (C) mapas 2D Cu (L α), Cu (K α) e Cu (K β) nos painéis (1), (2) e (3) respectivamente. [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].....	39
Figura 11: Varredura iônica (A) sob uma microestrutura com energia E_0 igual a 2,2 MeV; e (B) a detecção de íons H $^+$ transmitido com energia inicial E_0 e energia E_1 pelo detector de partículas carregadas. [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer]	40
Figura 12: Espectro da contagem por energia, demonstrando a distribuição de energia das partículas transmitidas pelo material alvo. As linhas tracejadas representam as faixas de energia do feixe iônico (E_0) e energia com perda (E_1). [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].....	41
Figura 13: Espectro obtido com a técnica STIM e sequência de imagem de uma grade feita de cobre de 2000 mesh (A e B). Dois picos são evidentes: o pico (a1), (íons por perda parcial da energia) e outro (a2), (íons com 2,2 MeV), e uma sequência de imagem 2D colorida dentro do intervalo de energia (a3). [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].....	42
Figura 14: Processamento de imagem pela técnica STIM via SPT, em três partes distintas. A parte I mostra o espectro com seleção de duas faixas de energias E_1 e E_2 . A parte II mostra os detalhes do processo de fatiamento com três cortes distintos. Por último, a parte III mostra as imagens individuais agrupadas conforme uma sequência lógica e, em seguida, empilhadas na direção Y. [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].....	48
Figura 15: Explicação geral do processo CT. O painel A mostra a seleção das regiões específicas no espectro STIM. Os painéis B, C e D apresentam, respectivamente, a geração da imagem PNG, a sua conversão para arquivo de texto e a organização dos dados por pixel de imagem, chamada de projeção. Em seguida, o processo avança para os painéis E, F e G, que mostram, respectivamente, a aplicação da retroprojeção, evidenciando as imagens planares correspondentes e1-e3, e retroprojeção filtrada nos painéis f1-f3 e g1-g3. [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].....	52

Figura 16: Aplicação do método de retroprojeção na reconstrução das imagens de STIM, com foco nas retroprojeções θ_1 (cor amarela), θ_2 (cor vermelha) e θ_3 (cor verde). [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].....	52
Figura 17: Descrição da sequência de etapas para retroprojeção inversa e obtenção de informações compactadas da microestrutura (A, B, C e D). [Imagem por Deiverti V. Bauer].....	54
Figura 18: Sistema ótico da linha de microfeixe de íons do LII — UFRGS, mostrando o sistema de demagnificação (fenda objeto e fenda imagem) e focalização (três quadrupolos magnéticos) com suas respectivas distâncias. [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer, WinTrax e adaptada em [13]].....	57
Figura 19: Interior da câmara do microfeixe de íons; detector RBS, NRA, amostra, detector de PIXE, copo de Faraday e detector de STIM off-axis e on-axis (A e B). [adaptada em [109], [13]].....	58
Figura 20: (A) mostra a representação de uma porta-amostra rotativa utilizada no experimento. (B) mostra detalhe da porta-amostra que permite acomodar três amostras simultaneamente, facilitando a análise de diferentes materiais. (C) mostra conjunto de grades (75, 600, 1500 e 2000 mesh) e outros materiais (como YAG e quartzo) para auxiliar na focalização dos feixes iônicos. [Crédito da imagem: por Paulo Roberto Kovalick].....	59
Figura 21: Tamanho de varredura (A) e dois desenhos (B e C) utilizados para a produção de microestruturas nos polímeros. [Imagem por Deiverti V. Bauer]..	60
Figura 22: Cuba ultrassônica e água dentro do tanque (A), mantendo contato com o copo de vidro (B), no qual circula água a 60°C (C e D) e a amostra no fundo do copo, em equilíbrio térmico com o sensor (E) e o meio propagador de ultrassom (F) [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].....	61
Figura 23: Fluxograma I, II e III resume o processo descrito na seção 6.5 e 6.6..	66
Figura 24: Microestruturas tipo linha de 1x100 pixels escritas em PTFE de 2 mm de espessura. As irradiações foram feitas com prótons de 2,2 MeV e fluência de $1 \times 10^{15} \text{ H}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$. Os painéis (a) e (b) mostram os resultados obtidos com água destilada e solução de NaOH 6M, respectivamente. Ambos os tratamentos foram realizados à 60°C sob a influência de ondas de ultrassom de 40 kHz.....	67

Figura 25: Imagens obtidas após o tratamento com água destilada durante 5min. (A) SEM; (B) STIM-SPT; e (C) OM.....	69
Figura 26: Imagens obtidas pelo protocolo STIM-SPT, bem como pelas técnicas SEM e OM, após o tratamento com água destilada durante 5min e 2h (painéis (A) e (B) respectivamente).....	70
Figura 27: Imagens de microestruturas obtidas por SEM e pelo protocolo STIM-SPT: As microestruturas foram mergulhadas em syltherm, em intervalos de amostragem de 5min e 2h, e, posteriormente, em álcool por 15min (painéis A e B respectivamente).....	72
Figura 28: Microestrutura tipo linha mostrando os resultados das técnicas OM, SEM e pelo protocolo STIM-SPT (painéis A, B e C respectivamente). R1 e R2 no painel (C1) denotam curvas de nível das regiões ampliadas do painel C.....	74
Figura 29: Espectros obtidos pela técnica STIM, mostrando diferentes regiões de energia, sendo um para a grade de Cu (cor preta) e outro para a estrutura somente irradiada (cor roxa). As cores azul, verde e vermelha mostram os espectros após os tratamentos. O espectro azul refere-se ao tratamento com água durante 5min, o verde ao tratamento com água durante 2h, e o vermelho com syltherm (2h) seguido de álcool (15 min).....	75
Figura 30: Mosaico de imagens obtidas pelo protocolo STIM-SPT. Os intervalos 1, 2 e 3 correspondem aos intervalos especificados na figura 29.....	77
Figura 31: Imagens obtidas pela técnica SEM e pelo protocolo STIM-SPT. As imagens foram obtidas após um único ciclo de corrosão. Os tratamentos foram realizados com syltherm por 2h, seguido por imersão em álcool por 15min (painel A), com água por 5min (painel B) e com água por 2h (painel C).....	78
Figura 32: Imagens obtidas pela técnica OM. (A) e (B) mostram a superfície do material pelos lados fosco e brilhoso, respectivamente, em sua condição virgem. As imagens (a1) e (b1) mostram as microestruturas após o processo de corrosão em 4 etapas. Por fim, a imagem C destaca as características microscópicas da estrutura tipo linha apenas irradiada.....	80

Figura 33: Imagens obtidas pelo protocolo STIM-CT mostrando diferentes perspectivas de uma microestrutura tipo linha. A escala de cores ao lado indica os níveis de variabilidade local, variando do preto (muito baixo) ao branco (muito alto).....	82
Figura 34: Imagens da microestrutura obtidas pelo protocolo STIM-CT (A) e pelas técnicas OM (B) e SEM (C).....	83
Figura 35: Superfície do material sensibilizada pelo feixe de prótons. (1) Interação acústica entre uma população de bolhas e a superfície; (2) interação entre os sítios de nucleação; (3) interação entre água, ultrassom e uma população de bolhas; (4) interação entre duas populações de bolhas. [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].....	85
Figura 36: Penetração de prótons (A) e elétrons (B) em PTFE. As imagens foram simuladas usando os pacotes TRIM e CASINO, respectivamente.....	104
Figura 37: Simulação da penetração de prótons em PMMA (A), Mylar (B) e PTFE (C).....	105
Figura 38: Plano XY da STIM: no seu centro, a localização do alvo, uma grade de 75 mesh: (A) intervalos angulares θ_1 e θ_2 delimitam onde o alvo foi mapeado. (B) visão ótica – detalhe do alvo e, especificamente, da malha vertical. [Crédito da foto: por Luiz Fernando Heimerdinger Drehmer].....	106
Figura 39: Sequência de imagens obtida pelo protocolo STIM-SPT, mostrando a grade 75 mesh.....	109
Figura 40: Mosaico comparando duas projeções obtidas pela técnica STIM, com 256 retroprojeções, denominadas pelas letras (A) e (B), e outras duas retroprojeções inversas, denominadas pela letra (C).....	111
Figura 41: Retroprojeção filtrada, primeira fase 1: grade 75 mesh.....	112
Figura 42: Retroprojeção, retroprojeção filtrada, fase 1, e um exame comparativo da dualidade dos ajustes aplicados na fase 2.....	119
Figura 43: Foto da linha de microfeixe existente no LII — UFRGS.....	120
Figura 44: Microfeixe de íons (A) e sua porta-amostra rotativa (B) criada especialmente para STIM-CT. [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].....	121

Figura 45: Amostra (A), o conjunto de materiais (B) para auxiliar na focalização dos feixes iônicos, e detalhes do interior da câmara de irradiação (C) do microfeixe de íons do LII — UFRGS.....	121
Figura 46: Foto da cuba ultrassônica.....	123
Figura 47: Microscópio ótico e modelo de régua calibradora.....	124
Figura 48: Representação tridimensional da microestrutura interna obtida utilizando o protocolo STIM-SPT, exibindo as imagens (A-H).....	126
Figura 49: Imagens adicionais da STIM-SPT da microestrutura da figura 24, (b1).....	127
Figura 50: Imagens adicionais da figura 31.....	127
Figura 51: Configuração do protocolo SPT.....	131
Figura 52: Comparando os protocolos: SPT versus CT (retroprojeção).....	132
Figura 53: Protocolo STIM-CT aplicado à amostra apenas a irradiada: retroprojeção filtrada, fase 1, versus retroprojeção inversa.....	133
Figura 54: Três configurações de processamento aplicadas à técnica STIM, comparando as imagens tridimensionais (A), (B) e (C) após a aplicação da retroprojeção filtrada. A reconstrução I mostra que a retroprojeção ocorreu no intervalo angular θ_1 e θ_2 , enquanto II e III mostram o intervalo θ_1 com e sem simetria. Nos planos XZ são vistos os resultados do processo de retroprojeção (a3, b3 e c3) e do processo de retroprojeção filtrada (a1, b1 e c1). Similarmente, nos planos YZ são mostrados os resultados do processo de retroprojeção (a4, b4 e c4) e do processo de retroprojeção filtrada (a2, b2 e c2).	134
Figura 55: Retroprojeção filtrada, fase 2.....	136
Figura 56: Comparação das configurações I, II e III representadas por imagens em 3D (A, B e C, respectivamente) e suas projeções ortogonais nos planos XZ (a1, b1 e c1) e YZ (a2, b2 e c2).....	137
Figura 57: Mapa da grade de cobre de 2000 mesh (A) por μ -PIXE e estimativa do tamanho do feixe na direção X (gráfico I) e na direção Z (gráfico II).....	138

NOMENCLATURA

H ⁺	Íon de hidrogênio
H ⁺ .cm ⁻²	Íons de hidrogênio por centímetro quadrado
MeV	mega elétron-volt
MV	mega volt
NaOH	Hidróxido de Sódio
SY	Sylterm XLT
PTFE	Teflon™
PET	Polietileno tereftalato
PMMA	Polimetilmetacrilato
STIM	Scanning Transmission Ion Microscopy (Microscopia Iônica de Varredura por Transmissão)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Varredura)
OM	Optical Microscopy (Microscopia Ótica)
LII	Laboratório de Implantação Iônica
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
CMM	Centro Nacional Multiusuário de Microscopia e Microanálise
PUCRS	Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
LabCEMM	Laboratório Central de Microscopia e Microanálise
IF	Instituto de Física
μm ²	micrômetro quadrado
mm	milímetro
SRIM	The Stopping and Range of Ions in Matter (A Parada e o Alcance de Íons em Materiais)
UV	Ultravioleta
PBW	Proton Beam Writing (Varredura com Feixes de Prótons)
FIB	Focused Ion Beam (Feixes de Íons Focalizados)
keV	quiloelétron-volt
PIXE	Particle-Induced X-Ray Emission (Emissão de Raios X Induzidos por Partículas)
K α	K alfa
K β	K beta
L α	L alfa
MeV-SIMS	MeV Secondary Ion Mass Spectrometry (Espectrometria de Massa por Íons Secundários de MeV)
RBS	Rutherford Backscattering Spectrometry (Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford)
NRA	Nuclear Reaction Analysis (Análise por Reação Nuclear)
CFC	Clorofluorcarbono
2D	Duas dimensões
3D	Três dimensões
\vec{F}_x	Vetor força na direção X
\vec{F}_z	Vetor força na direção Z
\vec{V}	Vetor velocidade
\vec{B}	Vetor magnético
$\ \vec{F}_x\ $	Módulo do vetor força X

$\ \vec{F}_z\ $	Módulo do vetor força Z
$\ \vec{V}\ $	Módulo do vetor velocidade
$\ \vec{B}\ $	Módulo do vetor magnético
C_2F_4	Tetrafluoretileno
$^{\circ}C$	grau celsius
ClF_3	Trifluoreto de Cloro
KHz	quilohertz
$kV.mm^{-1}$	quilovolts por milímetro
$eV/\text{Å}$	eletron-volts por angstrom
pA	picoampère
$kg.m^{-3}$	quilogramas por metro cúbico
Pa.s	pascal segundo (unidade para medir a viscosidade dinâmica)
bar	bar (medida de pressão)
pxs	Pixels
\underline{N}	Número de Q por pixel
N_{pixel}	Número de pixels
Q_T	Carga total
Q	10^{-14} C por pixel
C	coulomb
OMDAq	Oxford Microbeams Data Acquisition
Q1	Quadrupolo magnético 1
Mesh	Número de abertura por polegada
YAG	Cristal com a fórmula química $Y_3Al_5O_{12}$
Cu	Símbolo químico do elemento cobre
SDD	Silicon Drift Detector (Detector de Desvio de Silício)
DC	corrente contínua
X	Eixo horizontal
Y	Eixo vertical
Z	Eixo longitudinal
N	Polo magnético positivo
S	Polo magnético negativo
E_{max}	Janela de energia máxima
E_{min}	Janela de energia mínima
E	Intervalo de energia definido entre E_{min} e E_{max}
E_0	Energia igual a 2,2 MeV
E_1	Faixa de energia específica dentro do intervalo E
ΔE	Variação de energia
ppm	partes por milhão
s	segundo
min	minuto
h	hora
W	watts
L	litros
ml	mililitros
M	molaridade
π	3,14
\underline{S}	Perda de energia total (eletrônica + nuclear)

CT	Computed Tomography (Tomografia Computadorizada)
SPT	Single Project Tomography (Tomografia por Projeção Única)
M.A	Muito alto
M.B	Muito baixo
<u>M</u>	Moderado
Θ	Ângulo theta
$\Delta\theta$	Diferença entre dois ângulos θ_1 e θ_2
$\mu_{\text{plano XY}}$	Média dos pixels em uma imagem de 256 x 256 pixels
μ_v	Média dos valores dos pixels em uma matriz de 7x7
σ^2	Variância populacional
S^2	Variância amostral
$P_{x,y}$	Pixel retroprojetado em uma matriz de 256x256 pixels
$I_{x,y}$	Pixel $P_{x,y}$ filtrado na posição (x, y)
$(P_{x,y} - \mu_{\text{plano XY}})^2$	Filtragem do pixel nos índices de iteração (x e y)
$V_{x,y}$	Pixel centrado na posição (x, y) dentro da matriz 7x7
A	Variabilidade local dos pixels ao redor do ponto (x, y).
$V_{i,j}$	Valor do pixel nos índices de iteração (i, j) dentro da distância (x-t) a (x+t) e (y-t) a (y+t), excluindo o pixel $I_{x,y} = V_{x,y}$
t	Variável distância do pixel $V_{x,y}$ ($-3 \leq t \leq +3$)
(2t+1)	Janela da vizinhança
PNG	Portable Network Graphics (Gráficos de Rede Portáteis)
TXT	Text file (Arquivo de texto)
XY	Plano XY da imagem
XZ	Plano XZ da imagem
XM	Varição da média dos pixels na direção horizontal (X)
YM	Varição da média dos pixels na direção vertical (Y)
Demagnificação	Redução do tamanho do feixe de íons
FBP	Filtered Back Projection (Retroprojeção Filtrada)
Pixel	Valor numérico que varia de 0 (preto) a 255 (branco)
Razão de Aspecto	Proporção entre largura e altura
Textura	Padrões e irregularidades perceptíveis
Estereoscópica	Percepção de profundidade
Estereoscopia	Método usado para criar o efeito 3D a partir do mesmo ângulo
R	Caminho pelo qual os pixels são retroprojetados
Quadrupolo magnético	Quatro polos magnéticos
P.A	Pro Análise, ou seja, de alta pureza
ImageJ	https://imagej.net/ij/ (27/08/2024)
Ortec	https://www.ortec-online.com/products/radiation-detectors (27/08/2024)
Merck	https://www.merckgroup.com/br-pt (27/08/2024)
Goodfellow	https://www.goodfellow.com/ (27/08/2024)

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA

AGRADECIMENTOS

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE FIGURAS

NOMENCLATURA

INTRODUÇÃO.....	21
CAPÍTULO 1 — OBJETIVO.....	23
1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
CAPÍTULO 2 — FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	24
2.1 POLITETRAFLUORETILENO (PTFE).....	24
2.2 A FABRICAÇÃO DE MICROESTRUTURAS EM PTFE.....	25
2.3 FUNDAMENTOS DA ESCRITA COM FEIXES DE PRÓTONS (PBW).....	26
2.4 A IRRADIAÇÃO E VARREDURA COM FEIXES DE PRÓTONS FOCALIZADOS.....	27
2.5 INTERAÇÃO ÍON-MATÉRIA.....	28
2.6 O PROCESSO DE REVELAÇÃO ACÚSTICA.....	30
2.6.1 O processo de nucleação.....	31
2.6.2 A implosão da bolha: onda de choque e remoção de material.....	30
CAPÍTULO 3 — ONDE A CIÊNCIA ACONTECE.....	32
3.1 O LABORATÓRIO DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA.....	32
3.2 O MICROFEIXE DE ÍONS DO LII — UFRGS.....	33

CAPÍTULO 4 — TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DE MATERIAIS.....	38
4.1 PIXE (EMIÇÃO DE RAIOS X INDUZIDOS POR PARTÍCULAS).....	38
4.2 MICROSCOPIA IÔNICA DE VARREDURA POR TRANSMISSÃO — STIM.....	39
4.3 DIFERENÇAS ENTRE AS TÉCNICAS STIM E SEM.....	43
4.4 STIM-SPT E STIM-CT.....	44
CAPÍTULO 5 — OS ALICERCES DOS PROTOCOLOS SPT E CT.....	46
5.1 O PROTOCOLO SPT APLICADO À TÉCNICA STIM.....	46
5.2 O PROTOCOLO CT APLICADO À TÉCNICA STIM.....	48
5.3 A ESCALA DE CORES.....	55
CAPÍTULO 6 — AS CONDIÇÕES DO EXPERIMENTO.....	56
6.1 AS AMOSTRAS.....	56
6.2 AS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA IRRADIAÇÃO.....	56
6.2.1 O sistema ótico da linha de microfeixe de íons do LII — UFRGS.....	56
6.2.2 Câmara de irradiação.....	57
6.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	59
6.4 AS CONDIÇÕES DA REVELAÇÃO DA ESCRITA COM FEIXES DE PRÓTONS EM PTFE.....	60
6.5 O MEIO DE PROPAGAÇÃO DO ULTRASSOM.....	62
6.6 A CARACTERIZAÇÃO DAS MICROESTRUTURAS EM PTFE.....	63
CAPÍTULO 7 — RESULTADOS.....	67
7.1 O POTENCIAL DO ULTRASSOM COMO MÉTODO ALTERNATIVO AO ETCHING QUÍMICO (grupo amostral I).....	67
7.2 RESULTADOS DA REVELAÇÃO PELO SISTEMA ACÚSTICO (grupos amostrais II e III).....	68

7.2.1 Tratamento com água destilada durante 5min.....	68
7.2.2 Tratamento com água destilada durante 5 e 2h.....	69
7.2.3 Tratamento com syltherm seguido por álcool.....	70
7.3 RESULTADOS OBTIDOS COM O PROTOCOLO STIM-CT (grupo amostral III).....	79
CAPÍTULO 8 — DISCUSSÃO E CONCLUSÃO.....	84
8.1 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	84
8.1.1 A corrosão sequencial por cavitação acústica.....	85
8.1.2 Processo de corrosão acústica em chapas e folhas de PTFE.....	86
8.1.3 STIM.....	87
8.2 CONCLUSÃO.....	88
8.3 AVANÇOS NECESSARIOS E NOVOS CAMINHOS.....	89
8.4 PRODUÇÃO ACADÊMICA.....	90
REFERÊNCIAS.....	91
APÊNDICE A — PENETRAÇÃO DE PRÓTONS E ELÉTRONS EM PTFE..	104
APÊNDICE B — PROTOCOLO STIM-SPT APLICADO À GRADE DE 75 MESH.....	106
APÊNDICE C — PROTOCOLO STIM-CT APLICADO À GRADE DE 75 MESH.....	110
APÊNDICE D — FILTRO, FASE 1, APLICADO AO PROTOCOLO STIM-CT.....	112
APÊNDICE E — FILTRO, FASE 2, APLICADO AO PROTOCOLO STIM-CT..	113
APÊNDICE F — DETALHES DA LINHA DE MICROFEIXE DE ÍONS EXISTENTE NO LII — UFRGS.....	120
APÊNDICE G — DETALHES DOS EXPERIMENTOS DE MICROESTRUTURAÇÃO DO PTFE 2 MM.....	122

APÊNDICE H — DETALHES DO SISTEMA DE CORROSÃO POR CAVITAÇÃO ACÚSTICA.....	123
APÊNDICE I — DETALHES DO MICROSCÓPIO ÓTICO.....	124
APÊNDICE J — APENAS IRRADIADA.....	125
APÊNDICE L — SPT VS CT.....	131
ANEXO A.....	139
ANEXO B.....	142
ANEXO C.....	147

INTRODUÇÃO

A técnica STIM tem se consolidado como uma ferramenta inovadora para examinar a morfologia interna de microestruturas fabricadas em diferentes materiais. Sua distinção em relação a técnicas como SEM e Microscopia Eletrônica de Transmissão com Varredura (STEM) está no uso de um feixe de íons com energia da ordem de MeV. Além disso, a maior massa dos íons positivos, comparada à dos elétrons, resulta em uma resolução espacial superior e elevado contraste, o que permite a obtenção de imagens mais nítidas e com maior distinção entre diferentes regiões do material. Isso, por sua vez, viabiliza uma análise minuciosa do interior de microestruturas, através da perda de energia do íon transmitido, sem que se comprometa a integridade da microestrutura em questão, [1], [2], [3], [4], [5], [6].

Contudo, a técnica STIM apresenta limitações em relação à obtenção de informações qualitativas sobre a avaliação do processo de microestruturação em materiais poliméricos. Atualmente, a técnica está restrita à visualização interna da microestrutura em uma representação bidimensional. O presente trabalho propõe dois protocolos essenciais para superar essas limitações e ampliar a capacidade da técnica STIM: o protocolo STIM-SPT e o protocolo STIM-CT. Por meio do protocolo STIM-SPT, é empregada uma única projeção para produzir uma sequência de mapas de contagem de partículas, organizada conforme a energia perdida pelas mesmas. Esses mapas auxiliam na identificação de regiões internas do material, nas quais muitas partículas conseguem atravessar. Por outro lado, no protocolo STIM-CT, várias imagens 2D são adquiridas a partir de diferentes ângulos ao redor do alvo e, em seguida, reconstruídas com FBP (Retroprojeção Filtrada), [2], [7], [8], para gerar uma imagem 3D. [8], [9], [10], [11].

A combinação das abordagens STIM-SPT e STIM-CT representa um conjunto de ferramentas práticas para aprimorar o projeto e a concepção de microestruturas com boa razão de aspecto (comprimento significativamente maior que a largura) na linha de microfio de íons do LII-UFRGS. Agora as abordagens STIM-SPT e STIM-CT oferecem informações valiosas sobre os efeitos da irradiação ionizante nas propriedades do PTFE, tanto antes quanto após a irradiação. A técnica oferece uma qualidade de visualização notável ao

longo da extensão de danos gerados após a passagem dos prótons energéticos, permitindo o exame de regiões não vistas pelas técnicas SEM e OM.

Este estudo propõe, também, uma abordagem inovadora para a microestruturação de folhas de PTFE e materiais similares. As microestruturas irradiadas foram tratadas com diferentes líquidos sob ação da agitação ultrassônica, constituindo, assim, uma nova proposta para o tratamento pós-irradiação das microestruturas geradas. O objetivo do presente trabalho foi estudar a viabilidade de examinar a microestrutura dentro do material PTFE em todas as suas camadas, utilizando a técnica STIM.

As informações apresentadas nesta tese são decorrentes de uma revisão bibliográfica abrangente, que serviu de apoio para o desenvolvimento desta pesquisa. É dada atenção às características e propriedades do material PTFE, aos efeitos que os materiais poliméricos manifestam quando irradiados com feixes de prótons e à revelação de microestruturas em materiais por cavitação acústica. Além disso, este estudo apresenta o Laboratório de Implantação Lônica da UFRGS e as técnicas analíticas utilizadas no trabalho. Ademais, são fornecidos detalhes sobre o processamento de imagem aplicado à técnica STIM e uma descrição do procedimento experimental durante irradiação e pós-irradiação.

No desfecho desta tese, os resultados obtidos são apresentados e discutidos. A discussão é feita em relação ao uso do ultrassom como uma alternativa viável ao tradicional etching químico, [12], [13], e da técnica STIM como alternativa eficaz à técnica SEM, por meio do protocolo STIM-SPT em conjunto com o protocolo STIM-CT. Destaca-se a sinergia entre essas abordagens, o que é fundamental para a compreensão de padrões que revelam a microestrutura de camadas internas e interfaces entre diferentes materiais. Espera-se que esse entendimento capacite a técnica STIM para avaliar o real impacto dessa microestruturação sobre as propriedades dos materiais.

CAPÍTULO 1

OBJETIVO

Este trabalho visou investigar o processo de microestruturação através da técnica PBW (Varredura com Feixes de Prótons) e a viabilidade da caracterização de microestruturas enterradas em diferentes camadas dentro de um material polimérico, por meio da utilização da técnica STIM.

1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimizar o sistema de microfeixe iônico do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS, a fim de melhorar a capacidade analítica dessa técnica;
- Desenvolver e otimizar uma sistemática de estruturação, utilizando feixes de prótons energéticos, folhas comerciais de PTFE com espessuras de 25 μm , e chapas de PTFE de 2 mm;
- Verificar o desempenho do tratamento físico-químico (etching) pós-irradiação, utilizando ultrassom para a produção de microestruturas de acordo com diferentes parâmetros, tais como temperatura, solvente e tempo de exposição;
- Caracterizar as microestruturas criadas utilizando as técnicas SEM, STIM e OM;
- Desenvolver protocolos de processamento de imagens obtidos com a técnica STIM possibilitando o estudo de estruturas enterradas em PTFE.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 POLITETRAFLUORETILENO (PTFE)

Em 1938, o químico Roy J. Plunkett da DuPont® desenvolvia um novo gás refrigerador que pudesse ser usado em geladeiras como alternativa ao clorofluorcarbono (CFC), [14]. Essa busca levou à descoberta de um material polimérico com excelentes propriedades químicas, elétricas, mecânicas, térmicas e de antiaderência, [15], [16]: o politetrafluoretileno (PTFE).

Esse material não sofre fenômenos de envelhecimento (degradação das propriedades com o tempo), possui baixo coeficiente de atrito e não transmite odor. Ele é considerado um material especial na medida que dificilmente reage com outras moléculas, e que não permite a propagação do fogo, tendo propriedades antichamas e anticorrosivas. O PTFE foi classificado como um polímero sintético da família fluropolímero, [17], [18].

Também conhecido como Teflon™, [17], [18], [19], o PTFE é constituído por macromoléculas que são geralmente desorganizadas, com muitas delas possuindo alguns sítios orientados no interior da sua estrutura, conforme a figura 1. Nessa figura, A representa um modelo para o PTFE, chamado modelo da micela franjada, com estrutura linear semicristalina, cujas cadeias distribuem-se organizadamente em algumas regiões, com igual cristalinidade e tamanho da região cristalina, [17]. Em B, por sua vez, há algumas regiões paracristalinas entre regiões cristalinas (com 90% de cristalinidade), [20], e amorfas do PTFE.

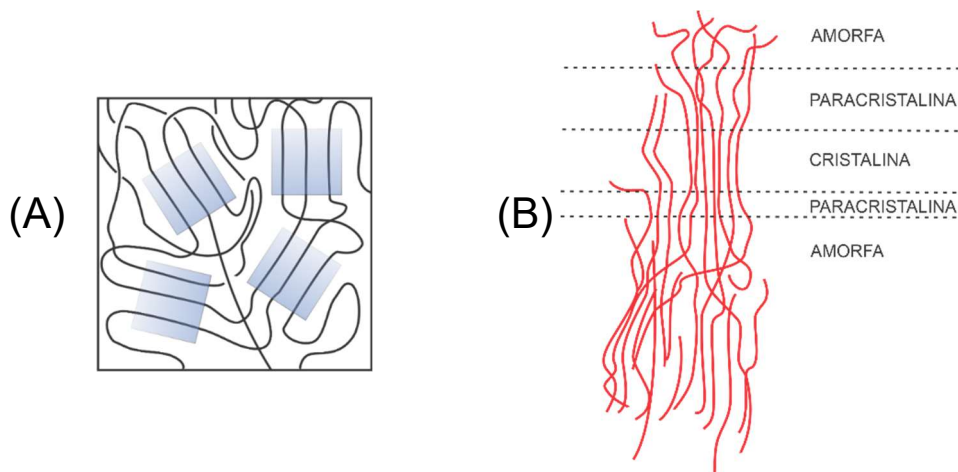


Figura 1: Estrutura semicristalina do PTFE (A), e regiões paracristalinas entre regiões cristalinas e amorfas (B). [Imagem por Deiverti V. Bauer, adaptada em [21]].

O teflon possui uma série de aplicações de alto desempenho, com excelente razão custo-benefício em seguimentos da indústria, e com possibilidade de utilização numa ampla faixa de temperatura, [15], [18], [22], sem prejuízo às suas outras propriedades, [18], [22]. Ele é uma cadeia com várias moléculas de C_2F_4 polimerizadas, conectadas como elos excepcionalmente longos. O carbono fica no meio e é totalmente rodeado por átomos de flúor, que dão características e propriedades especiais advindas da estrutura eletrônica do átomo de flúor, da forte ligação covalente carbono-flúor estável e das interações intramoleculares e intermoleculares, [17], [18], [19].

O PTFE é estável a temperaturas inferiores a $260^\circ C$ e, quando é aquecido a $500^\circ C - 650^\circ C$, sofre pirólise e libera, por degradação térmica, diversos gases tóxicos, [14], [15], [19], [22], [23]. O teflon é muito resistente aos reagentes químicos mais poderosos, como água-régia, ácido fluorídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico e soluções em ebulição de hidróxido de sódio, dentre outros, [18], [19], [24], [25], [26].

O teflon não é afetado quando mantido em contato com materiais orgânicos como ésteres, cetonas, álcoois e substâncias orgânicas altamente halogenadas, [18], [24], [25]. No entanto, ele pode ser corroído por metais alcalinos fundidos, flúor, e alguns compostos como trifluoreto de cloro (ClF_3), sódio-naftaleno e sódio-amônia, [24], [26], [27], [28], [29], [30].

2.2 A FABRICAÇÃO DE MICROESTRUTURAS EM PTFE

O tema em questão enfatiza a impossibilidade de se estruturar o teflonTM usando técnicas convencionais de litografia*, [31], [32], [33], [34]. O material está entre os polímeros mais resistentes quimicamente, sendo praticamente inerte a quase todos os produtos químicos nas condições de temperatura em que ele é estável. A presença dos átomos de flúor encapsulado à cadeia de

*As técnicas convencionais de litografia se referem às metodologias mais utilizadas para fabricar microestruturas em larga escala.

carbono é a principal causa da elevada inércia química do PTFE, o que dificulta o processo de microestruturação e o alcance de resultados comparáveis a outros polímeros, [34], [35], [36], [37], [38], [39].

Alguns trabalhos reportam tentativas de microestruturar o PTFE através da remoção de regiões expostas a elétrons, raio X ou UV, [40], [41], [42], [43]. Outros resultados mostram a obtenção de estruturas verticais, cônicas e porosas adquiridas sem a necessidade de ataque químico, usando ou não aplicação de máscaras litográficas por meio de feixes de radiação de baixa divergência, [44], [45], [46].

Contudo, a modificação do material pela técnica PBW surge como uma alternativa, pois os elétrons secundários induzidos pelo feixe de prótons primário têm baixa energia e alcance limitado, causando baixos efeitos de proximidade. Esses efeitos de proximidade, [47], e elevada capacidade de penetração dos prótons, permitem a produção de estruturas profundas, com paredes verticais e baixa rugosidade, [44], [48], [49], [50].

Após a irradiação, um processo de corrosão seletiva (etching) é aplicado para a remoção do material modificado pelo feixe. Esse processo chamado de etching é utilizado em ciência dos materiais, metalurgia, eletrônica e litografia. Ele consiste em aplicar uma agente química, como ácidos, para remover seletivamente camadas de um material, revelando microestruturas. Em geral, tal corrosão ocorre para temperaturas controladas, [45], [51], e pode ser realizado de maneiras distintas, seja por plasma, [52], [53], [54], [55], [56], por laser, [41], [42], por implantação iônica ou por combinações dessas técnicas, [27], [48], [57], [58]. Entretanto, a remoção de materiais por cavitação acústica, [49], [59], [60], é uma proposta inédita realizada neste trabalho e demonstrou ser uma alternativa versátil e eficiente para o tratamento de PTFE pós-irradiação, [48], [61], [62].

2.3 FUNDAMENTOS DA ESCRITA COM FEIXES DE PRÓTONS (PBW)

A técnica PBW, [13], [37], [47], [63], [64], [65], é vista como a sucessora da litografia ultravioleta, da litografia por raios X e da litografia por feixes de elétrons. Os sistemas modernos usam, para esta técnica, uma linha de

microfeixe de íons constituída por um sistema de demagnificação, focalização e varredura do feixe de íons.

A técnica PBW não deve ser confundida com a técnica FIB, [31], [66], [67], [68], [69]. A PBW utiliza feixes de íons focalizados, com energias acima de 1 MeV, para a fabricação de microestruturas aleatórias, organizadas e complexas de forma direta, ou seja, sem o uso de máscaras, [32], [57], [64], [70], [71]. Nesse caso, a interação íon-matéria ocorre no regime eletrônico, enquanto a técnica FIB utiliza íons da ordem de keV, ocasionando a interação íon-matéria primária no regime nuclear.

Quanto menor o feixe de íons, maior a capacidade de reproduzir microestruturas no material de forma fidedigna ao padrão original. Entretanto, no caso de processos corrosivos pós irradiação, a resolução espacial é determinada principalmente pelo próprio processo de corrosão seletiva (etching), e não pelo tamanho do feixe utilizado. O limite da técnica PBW está no tamanho do feixe iônico e a razão de aspecto, [48], [62], [65], [70], limitada pela seletividade, [72], [73], [74].

A seletividade é fundamental para o sucesso da microestruturação, especialmente quando se busca uma boa razão de aspecto. A seletividade refere-se à diferença nas taxas de remoção entre dois ou mais materiais. Quanto maior a seletividade, maior a diferença nas taxas de corrosão entre os materiais, o que permite a remoção controlada de materiais e resulta em estruturas bem definidas e com dimensões precisas.

2.4 A IRRADIAÇÃO E VARREDURA COM FEIXES DE PRÓTONS FOCALIZADOS

O objetivo da irradiação focalizada é concentrar feixes de prótons energéticos (íons com energia superior a 1 MeV) em uma região relativamente pequena da amostra em estudo, com uma área de $1 \mu\text{m}^2$. A irradiação pode ser controlada através da carga elétrica depositada em uma determinada região da amostra. Uma vez que a carga acumulada tenha sido alcançada, o sistema de varredura faz com que o feixe mude para a próxima posição, [35]. Assim, a

técnica consegue reproduzir uma figura bitmap 2D em polímeros ou alguma outra superfície sensível a eles, [13], [61], [75].

Nos materiais ditos resistivos positivos, as regiões danificadas pela passagem dos prótons são removidas em soluções de etching, [34], [45], [47], [52], [53], [61], [76], [77]. Durante a irradiação com feixe de íons, as ligações químicas nas áreas onde o feixe interagiu são quebradas (cisão), resultando em uma diminuição da massa e na alteração da estrutura química do polímero.

Por outro lado, a resistência negativa, apresenta um comportamento oposto. Quando o feixe de íons interage a esse tipo de material, o material experimenta um entrelaçamento (cross-linking) entre as cadeias do polímero, tornando as áreas expostas pelo feixe menos suscetíveis à corrosão química (etching). Como consequência, as regiões onde a resistência negativa foi aplicada não se dissolvem facilmente, permanecendo essencialmente intactas.

Um esquema de varredura com prótons é mostrado na figura 2. Os feixes de prótons incidem na direção normal do polímero e varrem sua superfície, gerando uma região irradiada (A), com uma certa profundidade. Nesse caso, a irradiação pode causar a cisão ou a formação de ligações cruzadas (cross-linking) em diferentes materiais resistivos (B). A atuação do etching é mostrada em (C) com a remoção final do material.

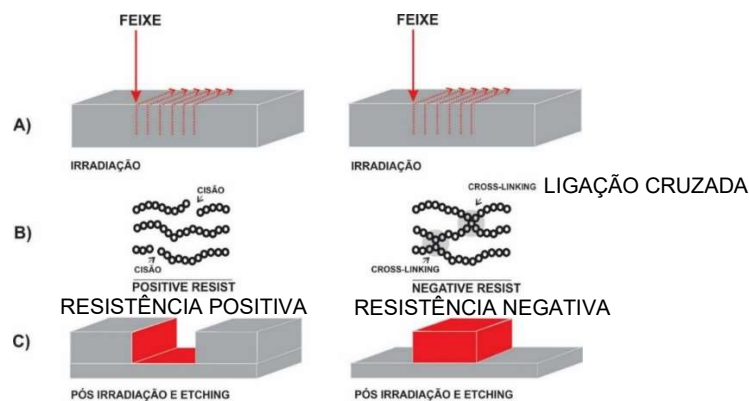


Figura 2: (A) Irradiação dos feixes de prótons. (B) Cisão das ligações e formação de ligações cruzadas. (C) Estruturas finais obtidas pós-irradiação e etching. [Imagem por Deiverti V.Bauer].

2.5 INTERAÇÃO ÍON-MATÉRIA

Em geral, duas características principais caracterizam a passagem de partículas carregadas através da matéria: (I) uma perda de energia pela partícula e (II) um desvio de sua trajetória original. No caso de íons energéticos, o aplicativo SRIM, [78], pode simular essas interações para diversas combinações íon-alvo, a perda de energia da radiação ionizante (S) e o respectivo alcance da partícula em diferentes materiais, considerando tanto os regimes elástico e quanto inelástico

Na colisão elástica, a energia cinética total e o momento são conservados. Por outro lado, durante uma colisão inelástica, há perda de energia cinética total. O resultado é que a energia cinética é dissipada (ou seja, a energia cinética total final é menor do que a energia cinética total inicial) devido à mecanismos como a excitação atômica dos átomos-alvo.

Na interação inicial do íon energético com a matéria, predomina o regime inelástico. Nele, ocorre a transferência de parte da energia cinética do íon para os átomos ou elétrons do alvo, levando às alterações na estrutura do material. Tais processos podem causar deslocamentos atômicos, desbastamento (sputtering), aquecimento, formação de defeitos e transformação de fase, [79], [80].

Nos polímeros, esses processos causam a formação de radicais livres, responsáveis pela maior parte da modificação da densidade de pares elétron-lacuna nas proximidades da trajetória dos feixes iônicos, [79], [80], [81]. Algumas modificações estão atribuídas à cisão da cadeia molecular, à quebra das ligações covalentes, à formação de ligações cruzadas e aos aglomerados de carbono, bem como, em alguns casos, à liberação de espécies voláteis em, [34], [58], [80], [81], [82], [83], [84].

2.6 O PROCESSO DE REVELAÇÃO ACÚSTICA

A cavitação induzida por ultrassom pode ser utilizada como pós-tratamento de estruturas irradiadas, visando remover as camadas poliméricas afetadas pela irradiação iônica. O uso do ultrassom após o processo de irradiação se mostrou uma maneira alternativa ao etching tradicional, [61]. O ultrassom agita as moléculas do meio, transmitindo energia às demais moléculas

adjacentes na forma de movimentos de compressão e expansão periódicos, [85], [86].

Os movimentos são característicos da propagação do ultrassom no meio, e resultam na formação da cavitação, [85]. A agitação das moléculas manifesta a diminuição local da pressão e, quando for suficiente para perturbar o equilíbrio de microdomínios gasosos (vapor e gases), pode criar, aumentar e implodir cavidades de vapor e gases, [59], [60], [87]. A cavitação pode se manifestar tanto no líquido como junto de uma interface sólida-líquida.

2.6.1 O processo de nucleação

A nucleação, [59], é o primeiro passo na formação de uma pequena quantidade de bolhas na interface sólido/líquido, a partir do aprisionamento de vapor ou gases voláteis pós-irradiação com feixes iônicos. A ação do ultrassom gera um processo cíclico, no qual as bolhas, [88], crescem e separam-se da partícula, permanecendo um núcleo residual, [59], [60], [85], [88].

A figura 3 mostra a evolução das cavidades de gases ou vapores na interface de um poro de uma partícula, suspensa em meio líquido. Em (A), é apresentado um diagrama de nucleação da cavitação próximo de um poro; em (B), a expansão da cavidade e, em (C), a separação da partícula e a permanência de um núcleo de gás ou vapor.

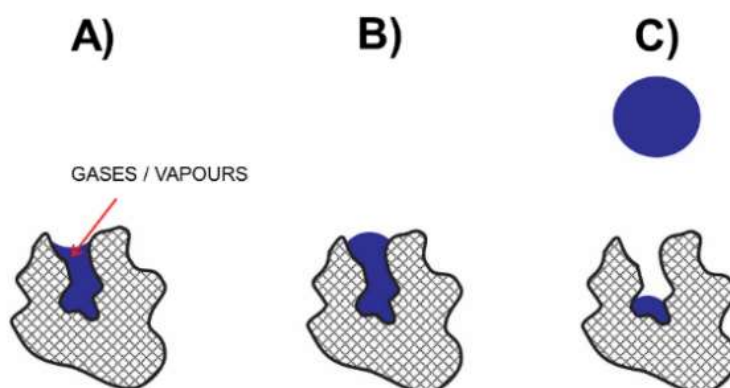


Figura 3: (A) Diagrama de nucleação à cavitação próximo de um poro. (B) Expansão da cavidade. (C) Separação da partícula e permanência de um núcleo de gás ou vapor. [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer, adaptada de [61]].

2.6.2 A implosão da bolha: onda de choque e remoção de material

A forte interação acústica entre bolhas e sítios de nucleação produz ondas de choque e micro jatos com poder erosivo elevado. Os mecanismos de crescimento, desprendimento e colapso das bolhas são influenciados pelas propriedades dos materiais e das características da superfície. Molhabilidade, tensão superficial, viscosidade, temperatura, rugosidade da superfície e natureza do material são outros fatores que possivelmente influenciam esse poder erosivo, [89], [90], [91], [92].

Desta forma, qualquer superfície irregular com cavidades oriundas do resultado da ação dos feixes de prótons no material, [61], torna-se um local em potencial para o processo de nucleação. Os gases ou vapores sofrem expansão até atingirem um tamanho crítico, o que resulta em implosão e liberação de energia nas formas de calor e pressão (ondas de choque), [85], [86].

A figura 4 ilustra a evolução do raio da bolha nesse processo, quando o líquido experimenta ondas de ultrassom, onde aparece a formação das bolhas e seu crescimento (A), a implosão (B) e a onda de choque (C).

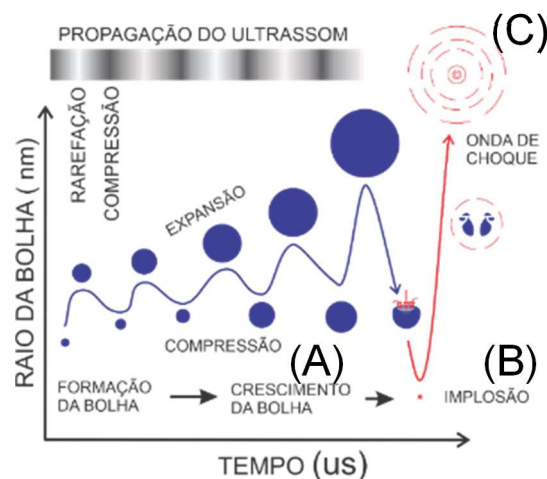


Figura 4: A evolução do raio da bolha no processo de cavitação, quando o líquido experimenta ondas de ultrassom: formação das bolhas e crescimento (A), implosão (B) e onda de choque (C). [Imagem por Deiverti V. Bauer, adaptada em [93]].

CAPÍTULO 3

ONDE A CIÊNCIA ACONTECE

3.1 O LABORATÓRIO DE IMPLANTAÇÃO IÔNICA

O Laboratório de Implantação Iônica (LII) do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul — UFRGS fundado em 1980, por iniciativa de Fernando C. Zawislak. Desde então, o laboratório tornou-se referência internacional na modificação e caracterização de materiais utilizando feixes iônicos energéticos.

O laboratório (figura 5) tem disponível em sua estrutura um acelerador de íons tipo Tandetron de 3 MV, capaz de acelerar feixes iônicos de praticamente todos os isótopos estáveis da tabela periódica. Trata-se de um acelerador eletrostático dedicado a estudos fundamentais da interação íon-matéria e à análise de materiais, superfícies, interfaces e filmes finos, através das técnicas de RBS (Espectrometria de Retroespalhamento de Rutherford), ERDA (Análise por Detecção de Recuo Elástico), PIXE (Emissão de Raios X Induzidos por Partículas) e MeV-SIMS (Espectrometria de Massa de Íons Secundários utilizando íons de mega elétron-volts).

O acelerador possui, também, uma linha de microfeixe de íons, na qual há possibilidade de caracterizar materiais com as técnicas μ -PIXE, μ -RBS, STIM e μ -NRA (Análise de Reação Nuclear). Além disso, é possível modificar materiais com a técnica PBW. Na figura 6, é apresentado um esquema do acelerador Tandetron e das suas linhas experimentais.



Figura 5: Foto do acelerador de íons Tandatron e das respectivas linhas experimentais. [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].

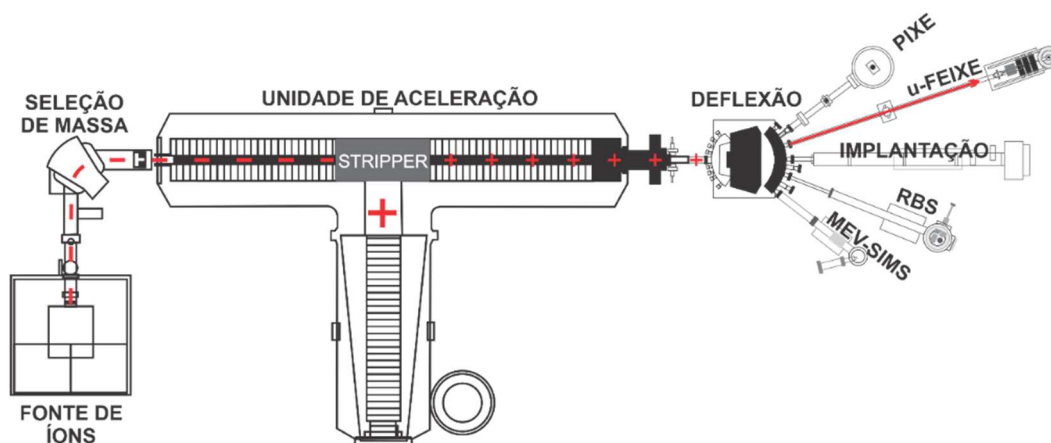


Figura 6: Esquema do acelerador de íons do LII (IF — UFRGS) mostrando a fonte de íons, o sistema de seleção de massas, a unidade de aceleração e o sistema de deflexão e focalização do feixe de íons. [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].

3.2 O MICROFEIXE DE ÍONS DO LII — UFRGS

A figura 7 mostra a visão panorâmica da configuração do sistema de demagnificação (fendas objeto e imagem) e focalização do feixe de íons. O feixe de prótons é colimado pela fenda objeto e é delimitado pela fenda imagem antes de atingir o alvo em estudo.

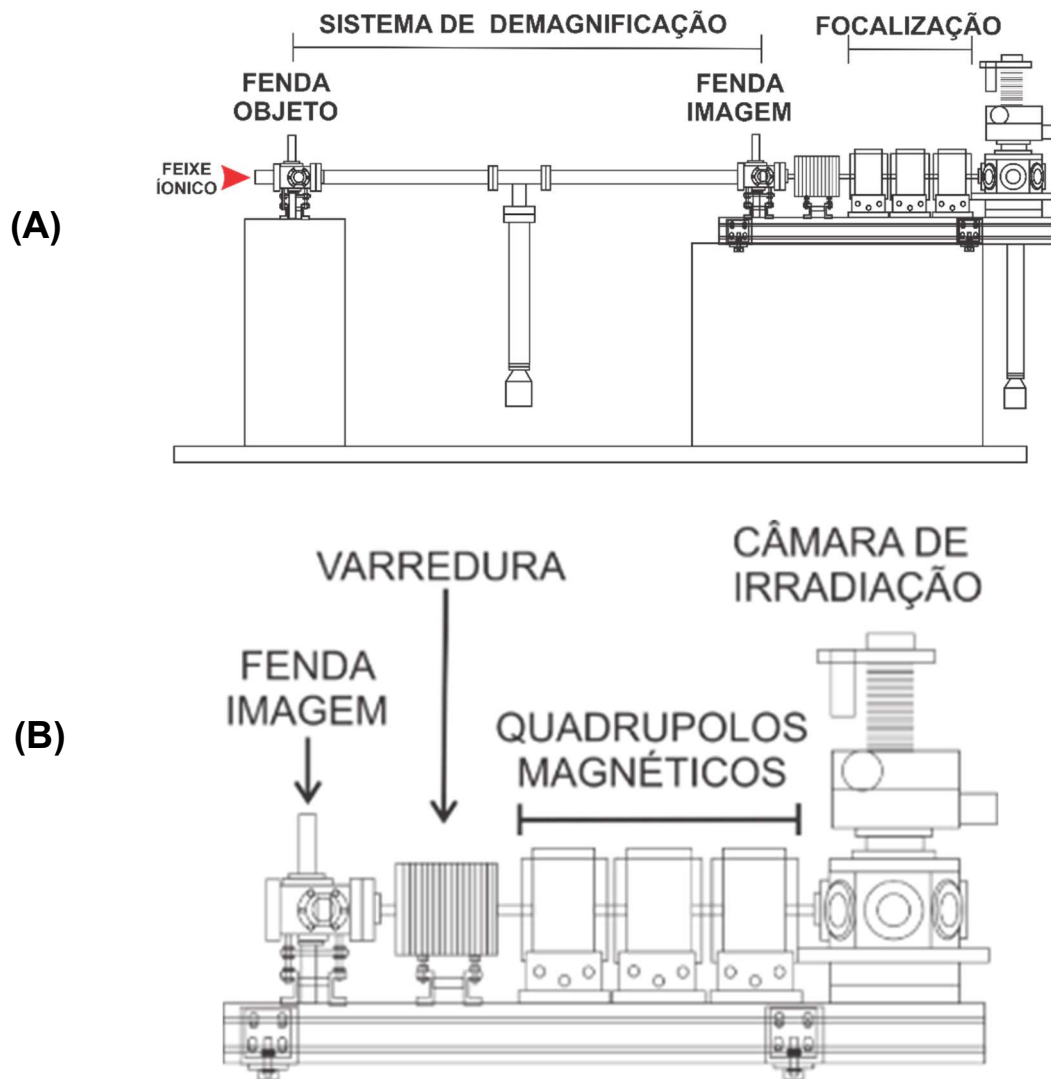


Figura 7: (A) Ilustração da linha de microfeixe de íons existente no Laboratório de Implantação Iônica. (B) Detalhes do sistema de demagnificação, varredura e focalização. [Imagem por Dr. Deiverti V.Bauer].

A focalização de um feixe iônico pode se dar pelo conjunto de quadropolos magnéticos, [79], [94]. O primeiro protótipo funcional desse sistema de lentes magnéticas foi construído no Centro para Aplicações de Feixe de Íons do Departamento de Física da Universidade Nacional de Cingapura, [95].

Em geral, o mínimo de duas lentes quadropolares são necessárias para a focalização do feixe na direção horizontal e vertical. O sistema da Oxford Microbeams em operação no LII possui três lentes quadropolares, sendo duas

acopladas, produzindo campos magnéticos de mesma magnitude e direções opostas.

Quando os íons positivos de velocidade \vec{V} estão sujeitos a um campo magnético \vec{B} , forças resultantes \vec{F}_x , e \vec{F}_z são perpendiculares ao plano definido por ambos. Na figura 8, representada em (A), uma partícula positiva P1 está saindo do plano do papel passando por uma lente quadrupolar. À medida que ela se move ao longo do quadrupolo, a partícula experimenta uma força $||\vec{F}_z||$, na direção do centro do quadrupolo, comprimindo o feixe na direção vertical.

Ao mesmo tempo, uma partícula positiva P2 experimenta uma força defletora, $||\vec{F}_x||$, na direção X. Essa força é responsável por desviar a trajetória da partícula na direção horizontal. O resultado é uma focalização no eixo Z (B) e uma desfocalização no eixo X (C). Portanto, faz-se necessário que esses feixes de íons positivos passem por, no mínimo, uma segunda lente quadrupolar defasada de 90° para que a focalização do feixe ocorra.

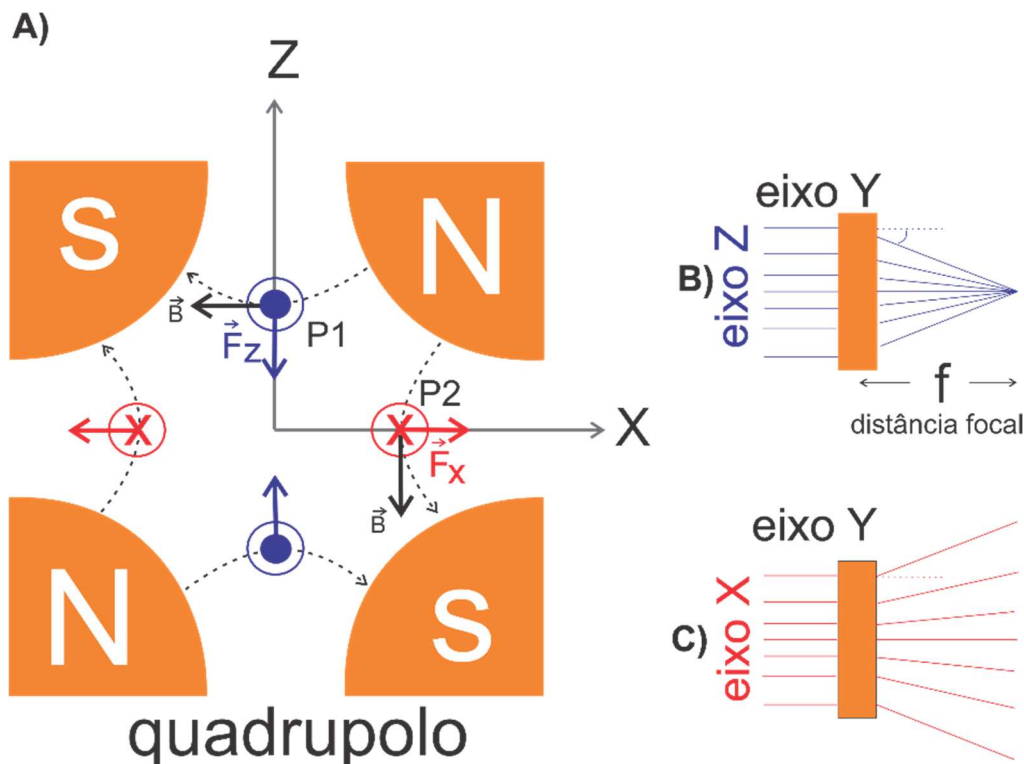


Figura 8: Ilustração de um quadrupolo magnético (A) e a atuação do campo magnético na focalização de íons positivos (B-C). Em (A), o feixe de íons

positivos está saindo do plano da página sob a ação das forças magnéticas. Em (B), o feixe converge no eixo Z, enquanto em (C) ele diverge na direção X, em (D). [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].

A escolha de usar três quadrupolos magnéticos no sistema Oxford Microbeam se deve a razões específicas de concepção e desempenho do sistema, [96]. A figura 9 esquematiza a associação de dois quadrupolos magnéticos defasados de 90° e a atuação do campo magnético na focalização dos íons antes (A) e após (B) a passagem do feixe de íons.

Os feixes de íons positivos estão saindo do plano da página, passando pelo primeiro quadrupolo, a1. As forças resultantes 1 e 2 são mostradas, b1, no sentido da convergência vertical e divergência horizontal. Ao passar pelo segundo quadrupolo, a2, as forças nos eixos vertical e horizontal mudam de sentido, moldando o feixe, como mostra b2. O resultado é um feixe de dimensão menor e simétrico.

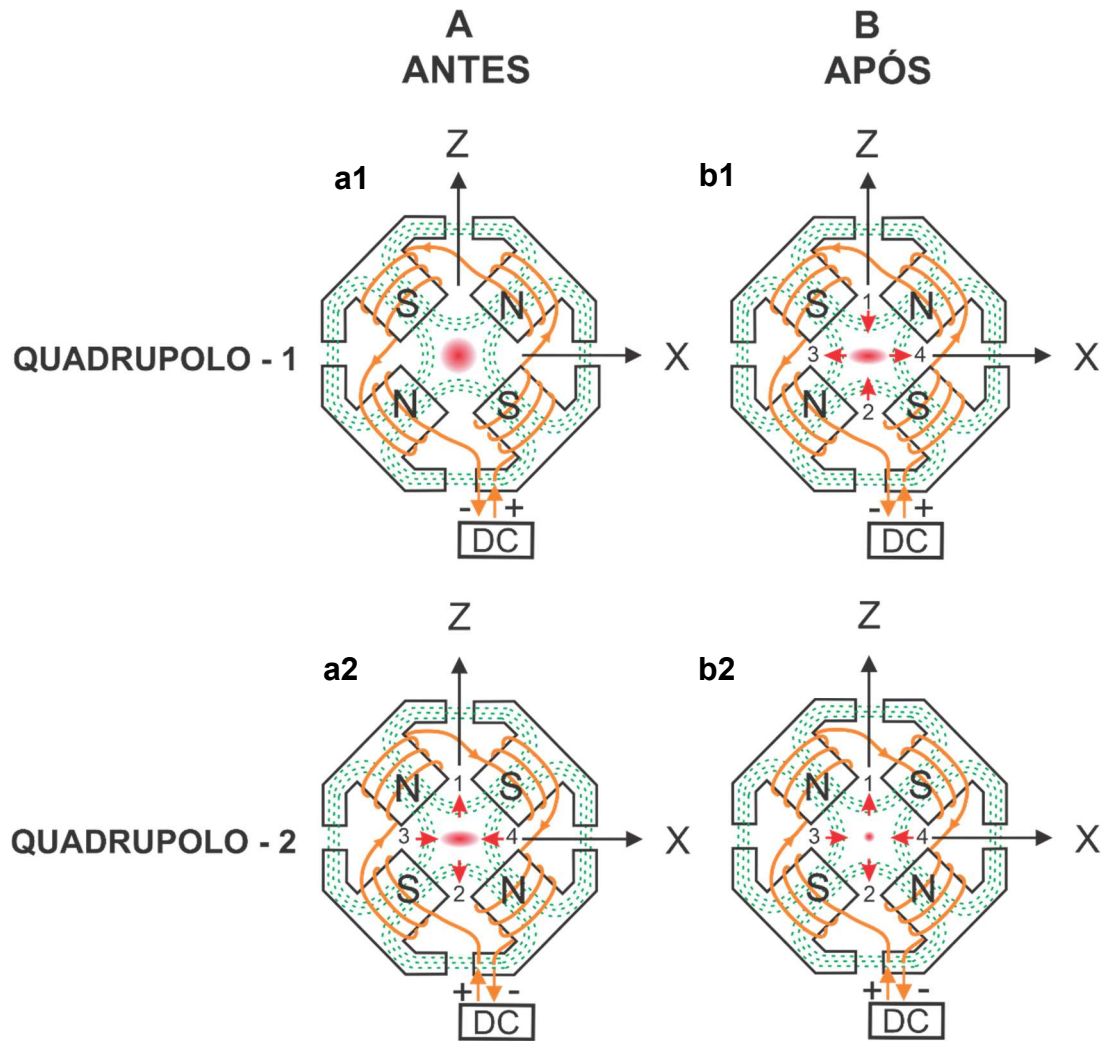


Figura 9: Efeito de dois quadropolos magnéticos na focalização dos íons antes do quadropolo (A) e após (B). O feixe de íon positivo está saindo do plano da página, e o primeiro quadropolo (a1-b1) está defasado do segundo quadropolo (a2-b2). [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].

CAPÍTULO 4

TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE DE MATERIAIS

Neste capítulo, iremos explicar três técnicas de caracterização frequentemente utilizadas para análise e caracterização de materiais, tanto qualitativamente quanto quantitativamente: PIXE, STIM e SEM. Começaremos descrevendo detalhes sobre a PIXE. Em seguida, abordaremos os aspectos fundamentais da técnica STIM e SEM. Adicionalmente, explicaremos as diferenças entre o protocolo SPT e CT, na aplicação da técnica STIM.

4.1 PIXE (EMISSÃO DE RAIOS X INDUZIDOS POR PARTÍCULAS)

A PIXE, [97], [98], [99], é uma técnica analítica multielementar que pode ser usada para identificar e quantificar elementos em uma amostra. Quando um feixe de partículas (por exemplo, prótons energéticos) penetra em um material, pode ocorrer a ionização do átomo da amostra com a emissão de elétrons das camadas internas do átomo (predominantemente, as camadas K e L).

O excesso de energia pode ser liberado na forma de raio X, devido à transição eletrônica entre as camadas internas do átomo. As energias desses raios X são características de cada elemento da tabela periódica e, portanto, se um detector apropriado estiver sendo usado, espectros obtidos podem ser usados para identificar a composição elementar do material exposto ao feixe.

Quando um sistema de varredura é acoplado a um feixe de íons focalizados, é possível fazer uma varredura espacial na amostra, obtendo-se imagens bidimensionais com a localização espacial dos elementos presentes nela, através dos raios X característicos induzidos pelo feixe. Nesse caso, temos a combinação da técnica PIXE com um sistema de focalização e varredura do feixe iônico, o que é conhecida como μ -PIXE, [97].

A figura 10 apresenta um esquema global dessa técnica. No painel A, o sistema de varredura e focalização é ilustrado. No painel B, tem-se um espectro de raios X oriundo da irradiação de uma malha de cobre de 2000 mesh, onde as

transições $K\alpha$, $K\beta$ e $L\alpha$ são visíveis. No painel C, é apresentada uma varredura de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ mostrando a malha de cobre, com uma escala de cores que representa a concentração em partes por milhão (ppm). Trata-se de uma escala qualitativa, em que a concentração do elemento Cu é expressa de maneira relativa, sendo o valor zero correspondente à cor preta.

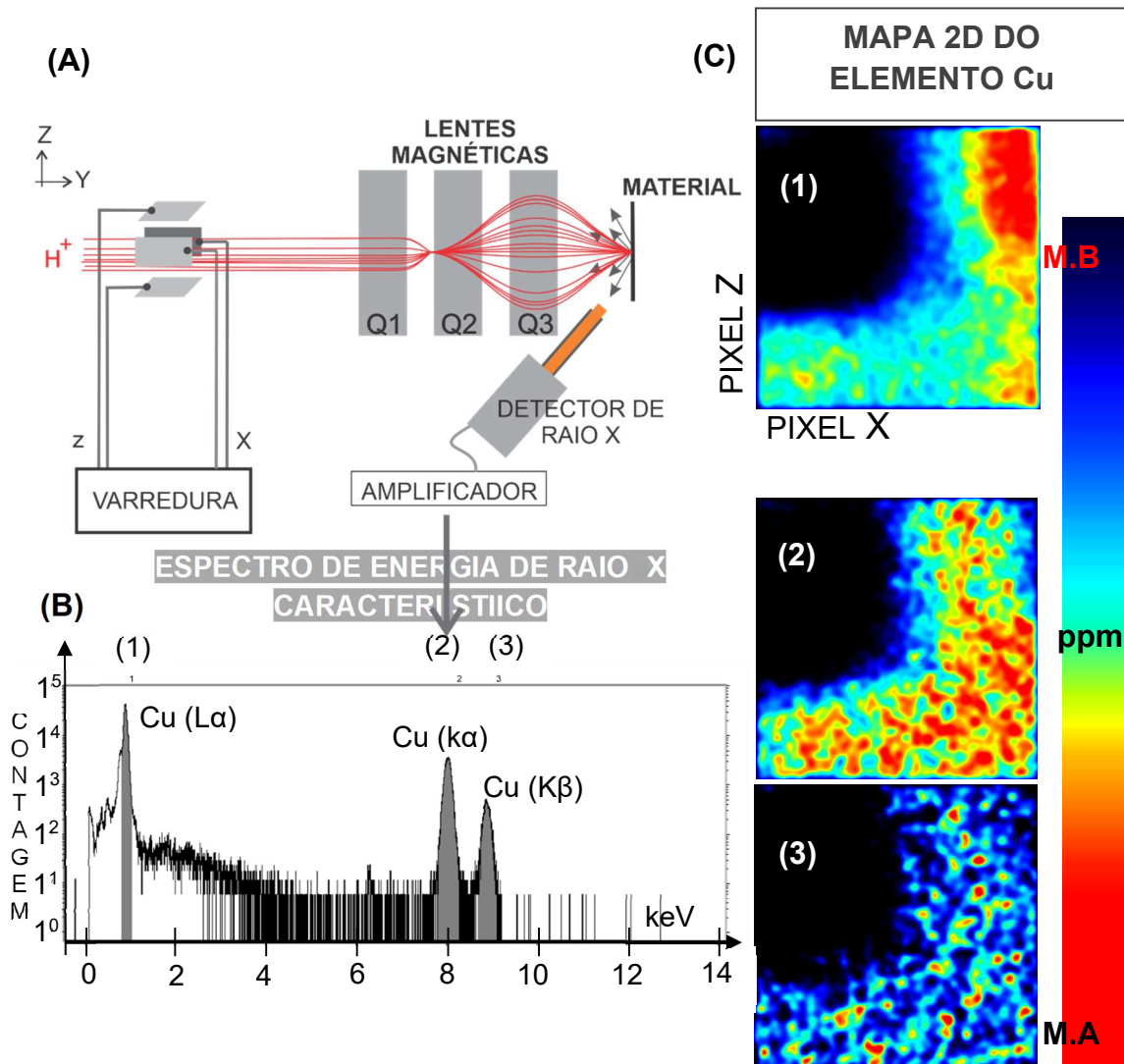


Figura 10: (A) Sistema de aquisição e varredura; (B) espectro de raios X do Cu; (C) mapas 2D Cu ($L\alpha$), Cu ($K\alpha$) e Cu ($K\beta$) nos painéis (1), (2) e (3) respectivamente. [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].

4.2 MICROSCOPIA IÔNICA DE VARREDURA POR TRANSMISSÃO — STIM

A técnica STIM, [4], [100], [101], [102], é a microscopia iônica de varredura baseada na perda de energia do íon quando atravessa, por completo, uma

amostra. Se a amostra for fina o suficiente para a transmissão dos íons incidentes, e um detector for colocado imediatamente atrás da amostra e alinhado ao feixe incidente, as energias detectadas das partículas serão determinadas pela espessura, [2], [103], [104]. Nesse caso, a técnica é conhecida como STIM On-Axis, ou STIM alinhado ao feixe.

A figura 11 ilustra a perda de energia de prótons atravessando diferentes espessuras de uma microestrutura. Neste exemplo, foi utilizado um íon com energia E_0 igual a 2,2 MeV. Alguns íons chegam facilmente ao detector, com energia E_0 , devido à ausência de material, enquanto outros atravessam o material e perdem parte da energia, chegando ao detector com energias $E_1 < E_0$.

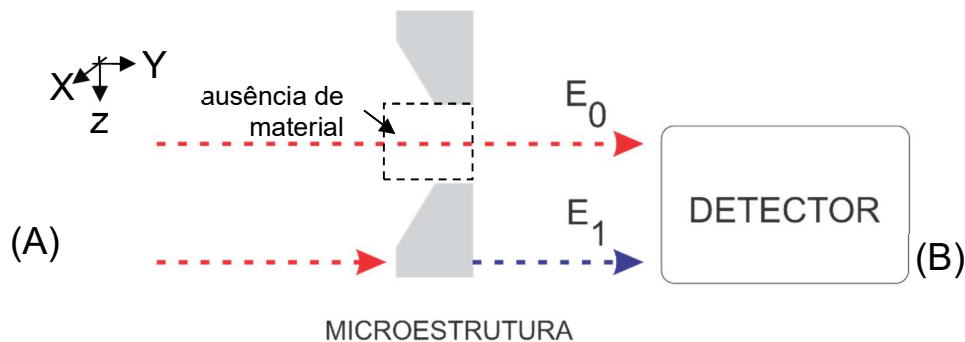


Figura 11: Varredura iônica (A) sob uma microestrutura com energia E_0 igual a 2,2 MeV; e (B) a detecção de íons H^+ transmitido com energia inicial E_0 e energia E_1 pelo detector de partículas carregadas. [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].

O aplicativo OMDAq (Aquisição de Dados da Oxford Microbeams) processa as informações sobre os íons transmitidos, incluindo sua posição (coordenadas X e Z) e sua energia, salvando-as de forma organizada para posterior análise. Esses dados são organizados em um arquivo de modo listagem sequencial de eventos. Além disso, o OMDAq tem recursos integrados que permitem gerar mapas com filtros matemáticos diferentes. Isso ajuda a eliminar ruídos de baixa energia nas imagens obtidas pela técnica STIM.

Um gráfico de contagem de íons transmitidos em função da energia é mostrado na figura 12.

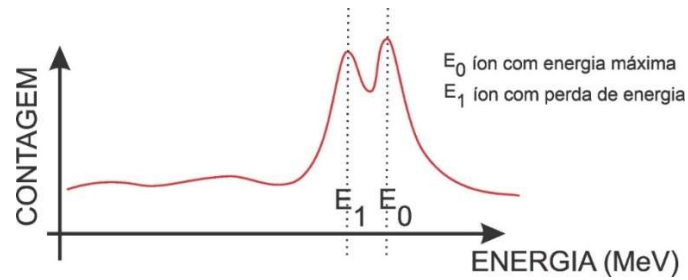


Figura 12: Espectro da contagem por energia, demonstrando a distribuição de energia das partículas transmitidas pelo material alvo. As linhas tracejadas representam as faixas de energia do feixe iônico (E_0) e energia com perda (E_1). [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].

A figura 13 mostra que o usuário pode selecionar regiões específicas do espectro da técnica STIM. Com base em tal seleção, o aplicativo representa os dados dessas regiões em uma imagem bidimensional. Por exemplo, para uma varredura $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ de uma grade de Cu de 2000 mesh (distância de repetição de $12,5 \mu\text{m}$, espessura de barra de $5,0 \mu\text{m}$, e tamanho de buraco de $7,5 \mu\text{m}$), obtemos os resultados mostrados no painel (A). Dois picos são evidentes nesse exemplo: o pico a1 e o pico a2.

O pico (a1) refere-se a íons que atravessam o material e perdem parte de sua energia, ao passo que o pico (a2) vem dos íons com $2,2 \text{ MeV}$, que passam pelo buraco da estrutura e, assim, não perdem energia. A janela de energia, identificada como (a3), compreende o intervalo de perda de energia entre E_{\min} e E_{\max} . O número de íons transmitidos é analisado qualitativamente através de imagens bidimensionais XZ.

Conforme mostrado na sequência do painel (B), cada imagem exemplifica a distribuição espacial dos íons que atravessam a grade para diferentes faixas de energia, denominadas E_1 , E_2 , E_3 e E_4 . O tamanho dessa faixa dependerá da amplitude do intervalo E_{\min} e E_{\max} e do número de divisões escolhidas.

A escala de cor é utilizada para representar o número de íons transmitidos, na qual cores mais escuras indicam menor transmitância de íons e cores mais claras apontam uma maior transmitância desses íons.

Para uma análise qualitativa, o uso de uma escala de cores em níveis mostra-se apropriada, pois essa escala facilita a interpretação visual, permitindo

uma identificação mais clara das regiões de interesse. Nesta escala, o preto é utilizado como valor de referência para zero contagem. Contudo, a relação entre a escala de cor e a contagem de íons pode variar, dependendo do contexto específico e das necessidades do usuário. Para mais detalhes sobre a aplicação dessa escala de cores, consulte a seção 5.3.

No OMDAq, diversos filtros estão disponíveis, como média, perda de energia, moda, mediana, variância, amplitude interquartil e assimetria da distribuição. Cada filtro disponível pode ser visualmente representado usando-se um gradiente de cores, o que facilita a interpretação e análise dos dados.

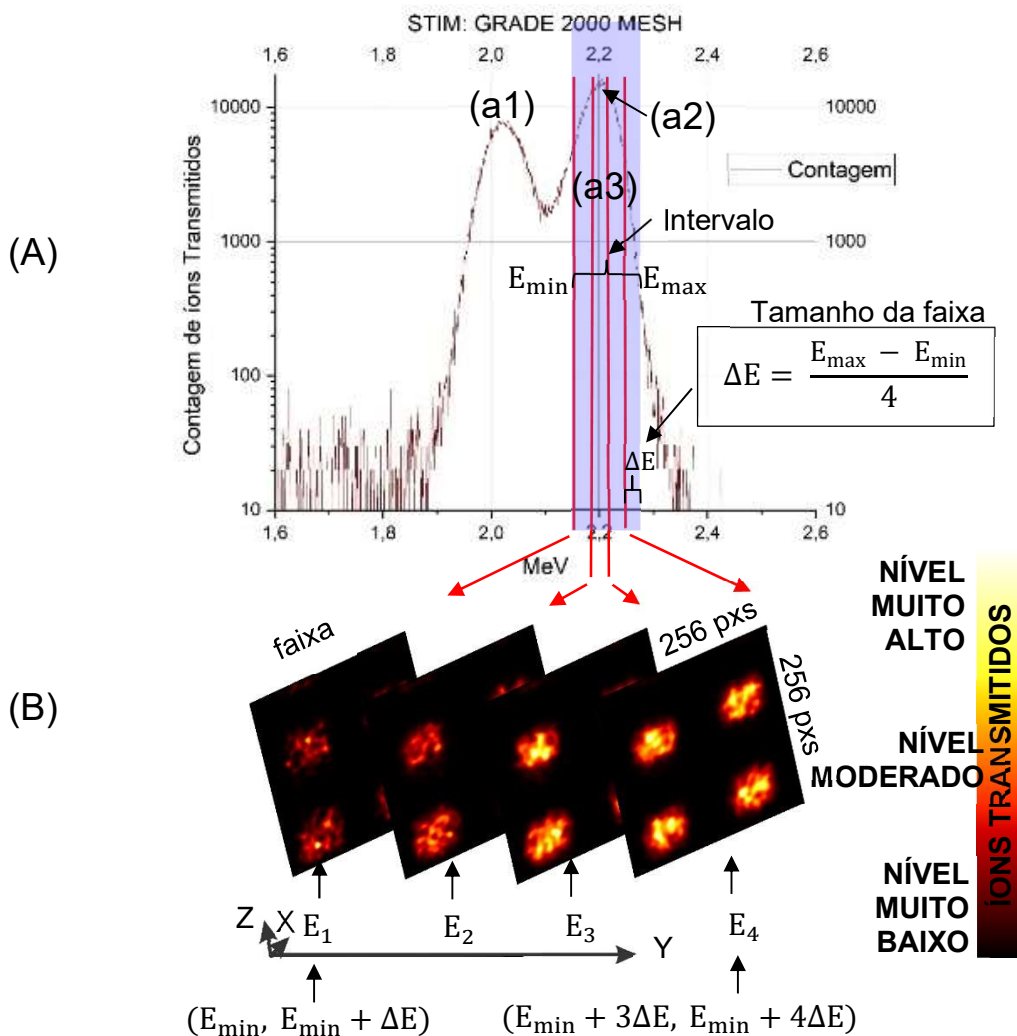


Figura 13: Espectro obtido com a técnica STIM e sequência de imagem de uma grade feita de cobre de 2000 mesh (A e B). Dois picos são evidentes: o pico (a1), íons com perda parcial da energia e outro (a2), íons com 2,2 MeV, e uma

sequência de imagem 2D colorida dentro do intervalo de energia (a3). [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].

4.3 DIFERENÇAS ENTRE AS TÉCNICAS STIM E SEM

Considerando que a técnica SEM já é amplamente estabelecida e descrita na literatura científica, este trabalho focará em aspectos comparativos e suas diferenças em relação a técnica STIM, sem se aprofundar em detalhes operacionais da técnica SEM.

O principal fator que diferencia as duas formas de microscopia é o feixe primário de partículas. A técnica de microscopia eletrônica de varredura (SEM), [105], [106], (106), utiliza um feixe de elétrons de dezenas de keV para prospectar essencialmente as superfícies das amostras. Por outro lado, a técnica STIM utiliza um feixe de íons com energias da ordem de MeV, que propicia o estudo de estruturas superficiais e enterradas na amostra em questão.

A propriedade fundamental que faz com que íons e elétrons interajam de maneira diferente com a matéria é a sua massa em relação à sua carga elétrica. Íons possuem massa consideravelmente maior em relação à sua carga elétrica, o que confere inércia e permite que penetrem mais profundamente no material. Por outro lado, elétrons têm massa extremamente pequena em relação à sua carga elétrica, significando que têm alta mobilidade e energia cinética, mas pouco momento linear. Isso os torna mais propensos a interagir apenas com a camada superficial do material alvo, depositando energia em uma região muito pequena em termos de profundidade.

No apêndice A, pode ser observada uma comparação entre a penetração do feixe de prótons e elétrons em PTFE a 2,2 MeV e 30 keV, nessa ordem. As imagens foram simuladas usando, respectivamente, os pacotes de programas SRIM e CASINO.

No processo de preparação das amostras para as técnicas STIM e SEM, seguir protocolos meticulosos é essencial. No caso da técnica SEM, a amostra precisa ser montada sobre uma fita adesiva em um pequeno suporte (stub), para ser irradiada pelo feixe de elétrons, respeitando-se a melhor orientação em relação ao feixe de varredura e ao coletor de elétrons secundários. Já para uma

possível análise com a técnica STIM, a amostra, logo após o preparo, não precisa ser montada sobre uma fita adesiva, e não requer nenhuma orientação particular em relação ao feixe iônico.

Para a análise com a técnica STIM, a amostra deve ter espessura relativamente fina (em geral, de alguns micrômetros), a fim de que os íons possam atravessar a amostra. O fator determinante é a distância de penetração dos íons dentro do material. Por exemplo, as simulações da penetração de prótons de 2,2 MeV em PTFE realizados com o aplicativo SRIM indicam que o alcance de prótons é de aproximadamente 60 μm , ou seja, são necessárias folhas de PTFE menores do que essa espessura para que a técnica STIM possa ser utilizada.

Outro aspecto importante é o acúmulo de cargas em regiões não condutoras da superfície da amostra em análise que, no caso da técnica SEM, leva a uma distorção da imagem obtida. Para contornar esse problema, uma fina camada de material condutor depositada sobre a superfície do material em análise é usada. Para a análise com a técnica STIM, esse problema não ocorre, pois o feixe é transmitido e, portanto, não há acúmulo de cargas.

4.4 STIM-SPT E STIM-CT

O presente trabalho propõe dois protocolos para o processamento de imagens aplicados à técnica STIM: o protocolo SPT (Tomografia de Projeção Única), e o protocolo CT (Tomografia Computadorizada), [2]. A eficácia desse processamento está intrinsecamente ligada à aplicação do processamento prévio por meio do protocolo STIM-SPT. Entretanto, é através do protocolo STIM-CT que o verdadeiro potencial da técnica STIM se evidencia.

O protocolo SPT refere-se a uma série de imagens planas obtidas em uma única posição do alvo. Esse protocolo cria uma representação visual dos íons transmitidos em uma faixa estreita de energia ou em um intervalo de energia. Diferentes energias correspondem a diferentes imagens XZ. Essas imagens podem ser fatiadas em seções menores utilizando-se a ferramenta de corte e, depois, combinando-as para formar uma perspectiva 3D. Isso é notavelmente útil quando o usuário necessita de uma análise visual qualitativa da

microestrutura em diferentes camadas. O apêndice B apresenta mais detalhes sobre esse protocolo.

Por outro lado, o protocolo CT utiliza a rotação do alvo com relação ao feixe de raios incidentes, e uma série de projeções é obtida em múltiplos ângulos. Um computador processa essas informações por meio de um algoritmo, para reconstruir imagens tridimensionais. Maiores detalhes são fornecidos no apêndice A. Um dos algoritmos preferidos para esse propósito é a Filtragem de Retroprojeção (FBP), devido à sua simplicidade computacional, que permite um processamento ágil e uma integração eficaz com diferentes filtros. Esses atributos contribuem para uma melhoria na qualidade da imagem final.

No capítulo 5, realiza-se uma descrição do algoritmo fundamental por trás dos protocolos SPT e CT aplicado à técnica STIM. Esse capítulo oferece uma relevante compreensão dos princípios teóricos e da implementação prática de um filtro específico no protocolo STIM-CT. Para o leitor que busca uma investigação mais aprofundada, os apêndices D e E estão disponíveis para consulta.

CAPÍTULO 5

OS ALICERCES DOS PROTOCOLOS SPT E CT

5.1 O PROTOCOLO SPT APLICADO À TÉCNICA STIM

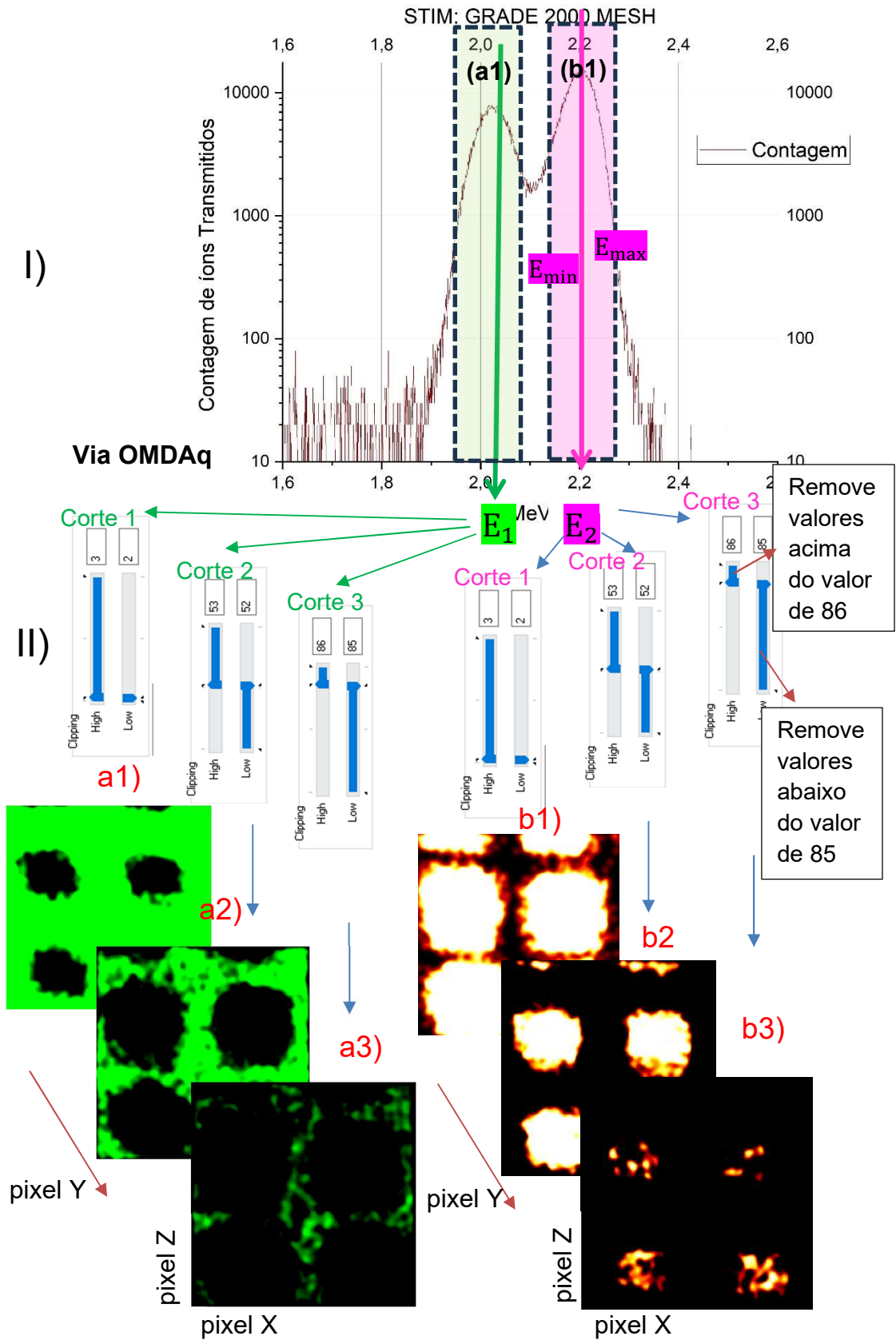
O protocolo SPT, quando aplicado à técnica STIM, incorpora o princípio da estereoscopia (combinação de duas ou mais imagens a partir do mesmo ângulo) para gerar imagens mais detalhadas e informativas. Neste contexto, a figura 14 está dividida em três partes, identificadas como I, II e III, na qual cada uma delas mostra um papel específico no processamento de imagem aplicado à geração de imagens STIM 2D. As medidas referem-se à irradiação de uma malha de cobre de 2000 mesh com varredura de $25 \times 25 \mu\text{m}^2$.

Na parte I, é mostrado o espectro de contagem de íons H^+ transmitidos, através da amostra em função da energia do íon detectado em duas faixas de energia, denominadas E_1 e E_2 . Essas faixas estão dentro de duas janelas de energia E , que compreendem o intervalo de perda de energia (a_1) e (a_2). Na parte II, as faixas de energia E_1 e E_2 são processadas e fatiadas em três cortes* distintos.

Por fim, na parte III, são exibidas as imagens individuais, cada uma com sua própria escala de cor, representando diferentes níveis de informação. Quando essas imagens são combinadas** (parte III), com ou sem a aplicação de algoritmos específicos, podem criar uma imagem estereoscópica (uma imagem com percepção de profundidade). A escala de cor associada a essa soma ou combinação é definida pelo histograma de cor, refletindo o nível dos íons detectados.

*O corte é uma funcionalidade específica do OMDAq, que consiste em fatiar a imagem com base nos valores dos pixels, usando uma escala normalizada de 0 a 100.

**A combinação se refere ao processo de juntar informações. Esse processo dependerá das especificidades do protocolo STIM-SPT.



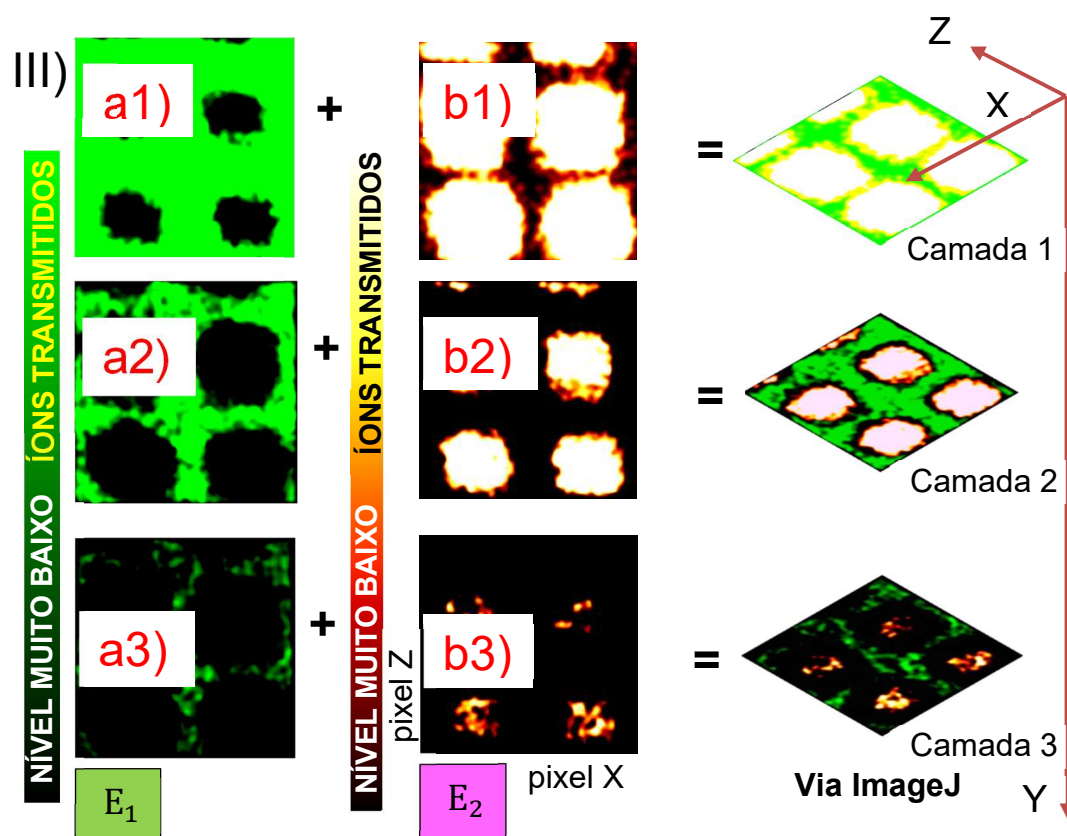


Figura 14: Processamento de imagem pela técnica STIM via SPT, em três partes distintas. A parte I mostra o espectro com seleção de duas faixas de energias E_1 e E_2 . A parte II mostra os detalhes do processo de fatiamento com três cortes distintos. Por último, a parte III mostra as imagens individuais agrupadas conforme uma sequência lógica e, em seguida, empilhadas na direção Y. [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].

5.2 O PROTOCOLO CT APLICADO À TÉCNICA STIM

O protocolo STIM-CT envolve a captura de imagens em 2D através do protocolo SPT, descrito acima, a partir de uma variedade de ângulos de transmissão. Essas imagens são então combinadas para reconstruir uma imagem 3D. A figura 15 fornece uma explicação geral do protocolo CT.

O processo inicia com a conversão dos valores medidos em canais para valores de energia. Em seguida, avança com a seleção cuidadosa de intervalos (painel A), que podem ser divididos em fatias (imagens individuais) ou representados em uma única imagem (intervalo). A seleção do intervalo deve ser do mesmo tamanho para todos os espectros. Então, cada intervalo ou fatia é

salva individualmente no formato PNG (Gráficos de Rede Portáteis), como ilustrado no painel B. Cada imagem, por sua vez, é convertida em arquivo de texto (painel C), e passa por um processo de organização (painel D) de forma a corresponder a um ângulo específico à STIM.

Um algoritmo desenvolvido em linguagem python realiza um processo de reconstrução das imagens pelo método de retroprojeção. Os painéis d1-d3 armazenam dados compactados. Estes são representados por projeções (planos) bidimensionais em diferentes ângulos. Neste caso, temos os planos plan1, plan2 e plan3, que incluem os valores dos pixels ao longo da linha, entre os pixels 1 a 256 e o ângulo. Tais planos são usados para reconstruir imagens. As imagens resultantes de cada plano são apresentadas em tons de cinza, nos painéis e1-e3.

Após a retroprojeção, o algoritmo avança para um processo de filtragem em duas fases. O processo de filtragem foi elaborado com foco na técnica STIM, visando mitigar as características falsas eventualmente geradas pela retroprojeção. No processo de filtragem de uma imagem no plano XY, cada pixel $P_{x,y}$ é transformado para gerar $I_{x,y}$ pela seguinte expressão:

$$I_{x,y} = (P_{x,y} - \mu_{\text{planoXY}})^2 \quad (1)$$

A equação (1) define uma nova matriz I em termos da matriz original. $P_{x,y}$ é o valor original do pixel na posição (x, y), e μ_{planoXY} é a média dos pixels no plano específico. Esta transformação se completa ao longo de todas as imagens (painel F).

Posteriormente, cada pixel $I_{x,y}$ é transformado novamente com base em como se relaciona com seus vizinhos. Esse método fornece uma análise visual qualitativa, baseada na variabilidade local, para suavização e filtragem. Ela é definida por uma escala de cores estabelecida através da equação:

$$\sum_{\text{plano XY}}^{256} = \left(\sum_{x=1}^{256} \sum_{y=1}^{256} I_{x,y} \right) \quad (2)$$

A equação (2) representa a iteração sobre uma série de 256 planos XY, cada um com uma matriz de 256x256 pixels, na qual $I_{x,y}$ representa o pixel na

posição (x, y) . Nessa iteração, cada valor do pixel $I_{x,y}$ é redefinido através do termo

$$I_{x,y} = V_{x,y} \quad (3),$$

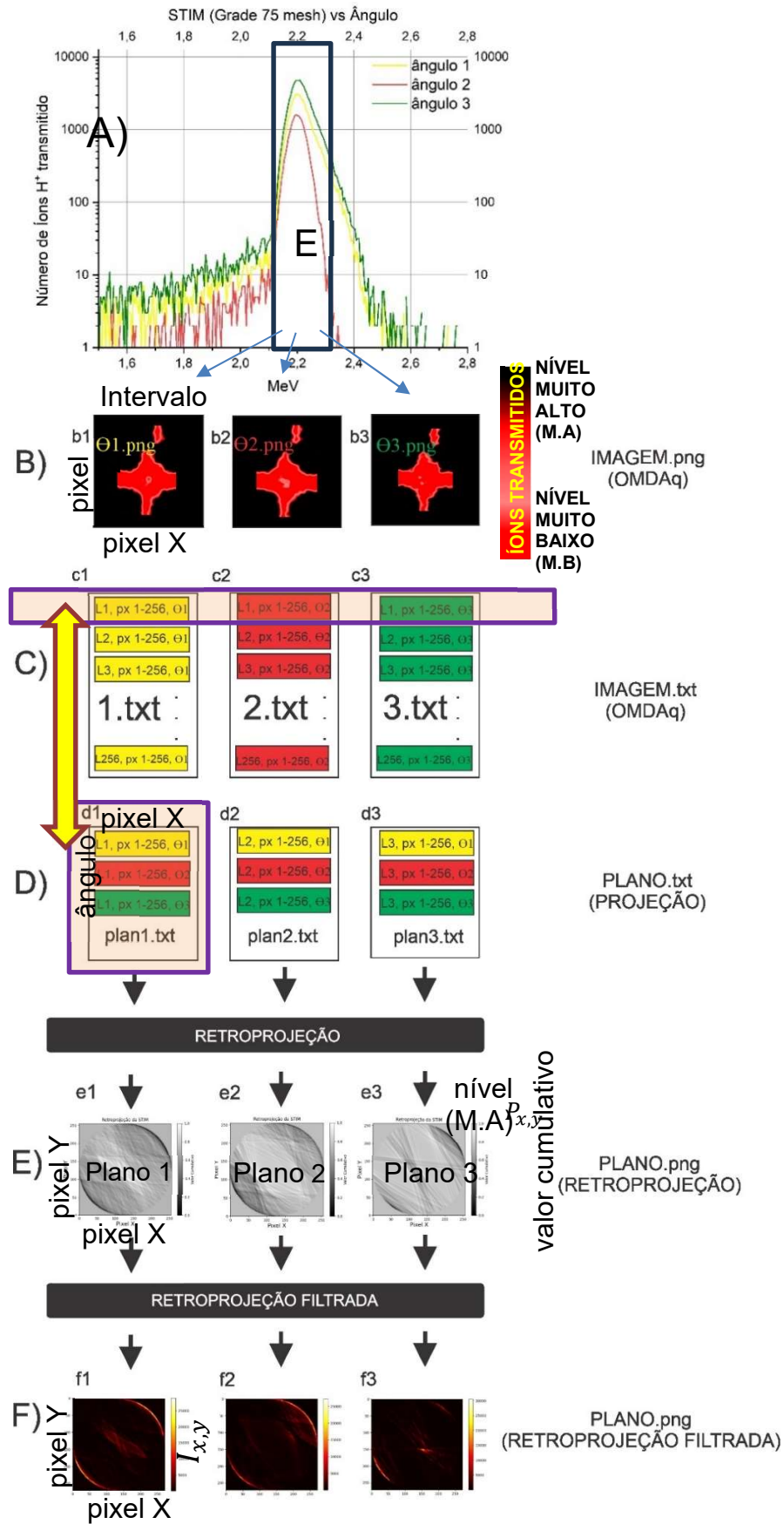
no qual $V_{x,y}$ representa o novo valor de $I_{x,y}$ (painel G) em uma nova matriz definida previamente. Nessa iteração, cada pixel $I_{x,y}$ é transformado pelo termo $\mu_v \mp [A]^{1/2}$, em que μ_v (média da vizinhança) representa o valor médio dos pixels vizinhos ao valor central $I_{x,y}$, com base na informação local da matriz 7x7 (totalizando 49 elementos). A transformação utiliza essa média e um termo adicional $\mp [A]^{1/2}$, enquanto o termo dentro da raiz, A , é usado para ajustar a variabilidade local dos pixels. Ele é definido como

$$A = 49\sigma^2 + 48\mu_v^2 - \sum_{i=x-(t=3)}^{x+3} \sum_{j=y-(t=3)}^{y+3, (i,j) \neq (x,y)} (V_{i,j})^2 \quad (4),$$

no qual $49\sigma^2$ representa a variância populacional dentro da matriz 7x7, e $48\mu_v^2$ a contribuição da média, sem considerar o pixel central $V_{x,y}$.

Finalmente, $\sum_{i=x-(t=3)}^{x+3} \sum_{j=y-(t=3)}^{y+3, (i,j) \neq (x,y)} (V_{i,j})^2$ representa o somatório dos quadrados dos valores dos pixels ao redor do pixel $V_{x,y}$. Essa soma considera a janela da vizinhança em formato de um quadrado $(2t+1)$ igual 7x7 pixels, abrangendo os pixels localizados a uma distância de até 3 pixels de $V_{x,y}$. A variável t representa essa distância, onde $t=3$ define o limite da área considerada, excluindo o próprio $V_{x,y}$. Nesse contexto, a condição $(i, j) \neq (x, y)$ garante que o valor do pixel central $V_{x,y}$ não seja incluído. Detalhes desse processo estão disponíveis no apêndice E.

A figura 16 apresenta o método de retroprojeção na reconstrução planar das imagens STIM, com foco nas retroprojeções θ_1 (cor amarela), θ_2 (cor vermelha), e θ_3 (cor verde). A figura mostra os raios de retroprojeção correspondentes a cada ângulo, evidenciando como esses raios (R) mapeiam tridimensionalmente os valores dos pixels para a superfície XY da imagem STIM. Esse método foi validado por meio de uma câmera de vídeo para computador. Para mais detalhes, consulte o anexo A.



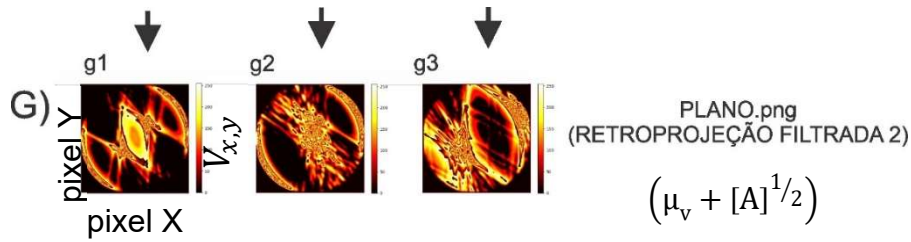


Figura 15: Explicação geral do processo CT. O painel A mostra a seleção das regiões específicas no espectro STIM. Os painéis B, C e D apresentam, respectivamente, a geração da imagem PNG, a sua conversão para arquivo de texto e a organização dos dados por pixel de imagem, chamada de projeção. Em seguida, o processo avança para os painéis E, F e G, que mostram, respectivamente, a aplicação da retroprojeção, evidenciando as imagens planares correspondentes e1-e3, e retroprojeção filtrada nos painéis f1-f3 e g1-g3. [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].

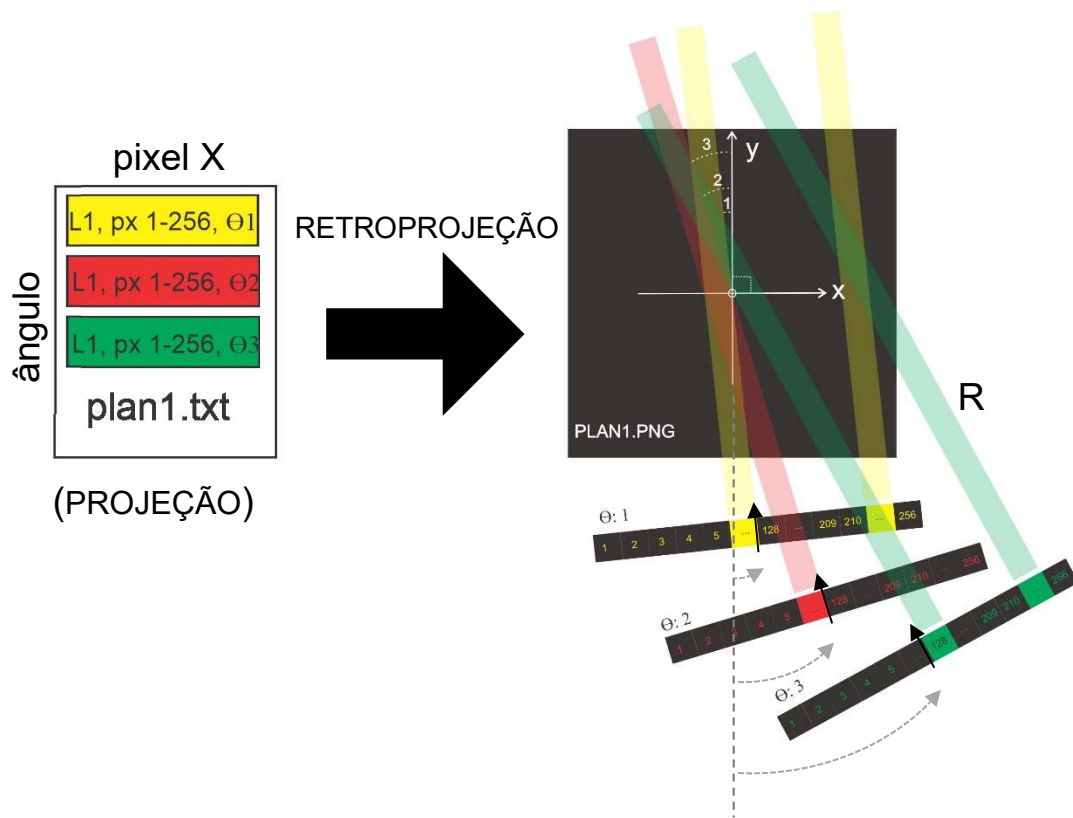


Figura 16: Aplicação do método de retroprojeção na reconstrução das imagens de STIM, com foco nas retroprojeções θ_1 (cor amarela), θ_2 (cor vermelha) e θ_3 (cor verde). [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].

Após a retroprojeção, o processo avança para a retroprojeção inversa. Nesse estágio, os valores dos pixels são novamente dispostos de acordo com o ângulo. O processo simula o caminho dos raios (R), representando uma reconstrução virtual da microestrutura tal como seria visto a partir das projeções originais.

A Figura 17 representa esses passos de maneira sequencial. No painel (A), as imagens planares retroprojetadas constituem a etapa inicial para o algoritmo de retroprojeção inversa. O painel (B) mostra o processo de retroprojeção inversa, no qual essas imagens são convertidas de volta em dados textuais, contendo valores dos pixels ao longo da linha, entre os pixels 1 a 256 e o ângulo correspondentes. Por fim, no painel (C), os arquivos TXT (arquivos de texto) são convertidos em arquivos PNG.

Os painéis c1-c3 representam esse resultado, com destaque para a região específica, denominada região R1, a qual é utilizada tanto para coleta de dados estatísticos quanto para avaliar se a retroprojeção está reconstruindo as imagens fielmente. Durante o processo de coleta desses dados, várias métricas estatísticas são adquiridas, incluindo cálculos como média, variância e desvio padrão.

O painel (D) exemplifica essa organização de dados, mostrando claramente como cada conjunto de informação é organizado para análise, ajudando na tomada de decisões. Para mais detalhes sobre os painéis C e D, consulte o anexo B.

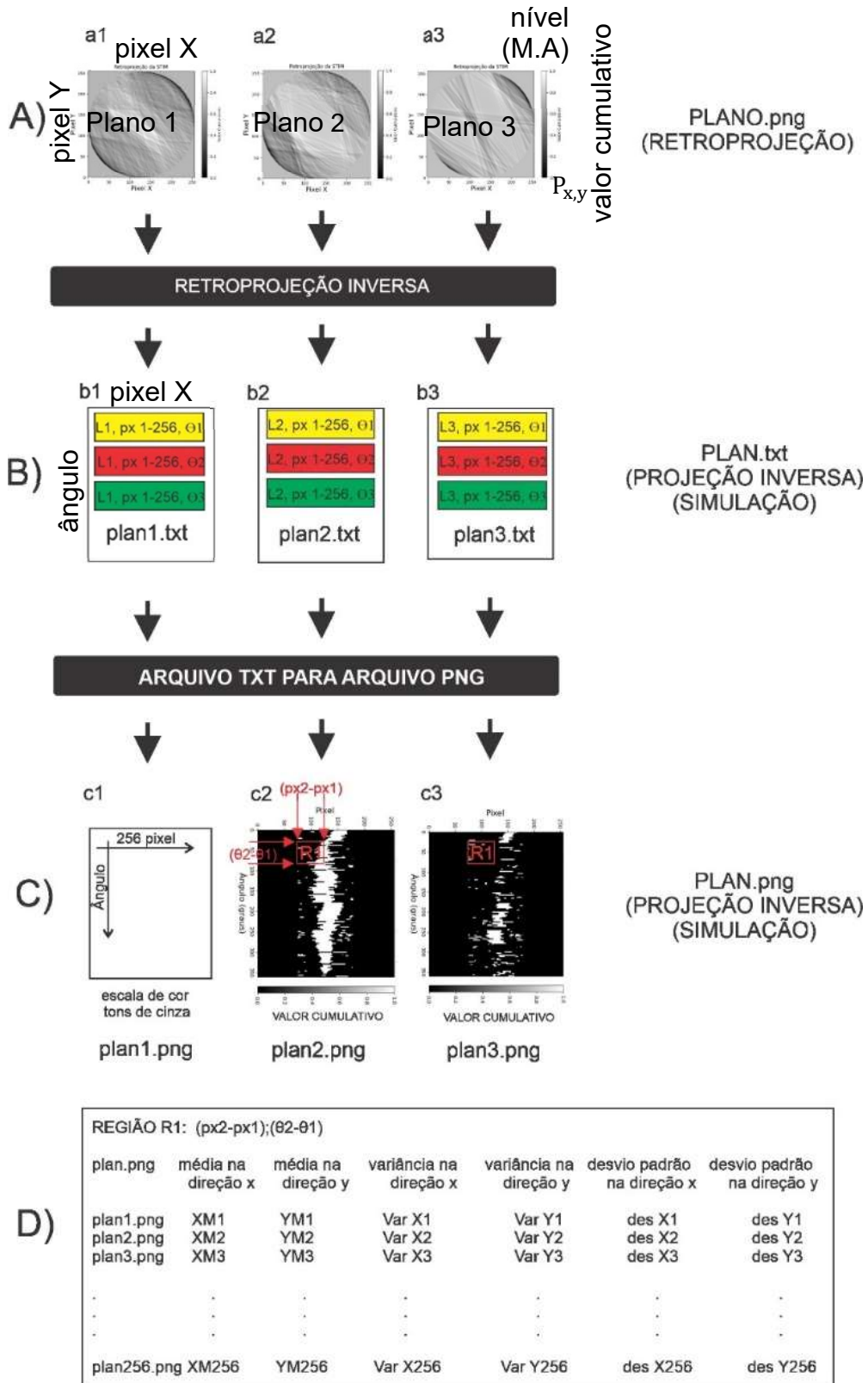


Figura 17: Descrição da sequência de etapas para retroprojeção inversa e obtenção de informações compactadas da microestrutura (A, B, C e D). [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].

5.3 A ESCALA DE CORES

Para o protocolo SPT, a escala de cores é aplicada em dois níveis específicos de número de contagens de íons detectados. O primeiro tipo de gradiente de cor é utilizado para mostrar a distribuição de íons transmitidos que perderam energia no material em estudo. Ele indica os níveis de transmissão em um intervalo específico de energia. O segundo tipo de gradiente de cor é utilizado para representar a transmissão de íons que não interagem com o material, e refere-se às cores específicas (preto, vermelho, amarelo e branco) representando a energia máxima fixa do feixe de íons (igual a 2,2 MeV).

Para o protocolo CT, tem-se outras duas modalidades, as quais também são atribuídas em níveis de intensidade* específicos. A primeira envolve uma escala de cor normalizada, em tons de cinza, para indicar a soma maior e a soma menor dos valores dos pixels presentes na imagem. A segunda modalidade utiliza um filtro em duas fases. Em sua primeira fase, a escala de cores preto, vermelho, amarelo e branco aparece como parte de um filtro específico para a técnica STIM, especialmente após a conclusão da retroprojeção. Tal escolha de cores mostra como os valores dos pixels variam em relação à média. Isso ajuda a obter uma visão clara entre regiões de interesse na imagem STIM de retroprojeção. Na segunda fase, a escala de cores é selecionada com base na variabilidade local.

A variabilidade local enfatiza a capacidade de discernir pequenas variações de cor para identificar padrões em materiais com estruturas microscópicas. Essa escala incorpora três níveis para auxiliar na análise: no primeiro, preto aponta para a ausência de microestruturas padronizadas; o segundo nível é apontado pela transição de vermelho para amarelo, indicando variação moderada nos padrões. Tal transição de cor adiciona profundidade e interesse visual, podendo exibir contornos, padrões repetitivos ou irregulares. Já o terceiro nível indica variações significativas de intensidade de pixel pela cor branca, realçando outras irregularidades e possíveis detalhes finos.

*A intensidade de pixel é um valor que varia entre 0 (preto) e 255 (branco).

CAPÍTULO 6

AS CONDIÇÕES DO EXPERIMENTO

6.1 AMOSTRAS

Nos experimentos foram utilizadas somente folhas comerciais de PTFE da marca Goodfellow. A utilização exclusiva dessas folhas foi motivada pela garantia de qualidade e confiabilidade dos produtos dessa marca.

Segundo a fornecedora, as folhas possuem espessura de 25 μm , têm resistência dielétrica de $160 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$, aumento percentual de seu alongamento entre 100 - 400 %, um valor equivalente a 7 para permeabilidade ao dióxido de carbono e hidrogênio, 1 para o elemento nitrogênio, 3 para o oxigênio e 25 para a água. Também possui coeficiente de expansão térmica entre $100,000$ e $160,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, temperatura de trabalho entre -260°C e 260°C e calor específico de $1000 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$, [107], [108].

Para os experimentos, as folhas foram recortadas com dimensões aproximadas de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ e examinadas pelos dois lados: lado brilhoso (lado frente) e lado fosco (lado verso). Consulte o apêndice E para obter informações sobre os experimentos já realizados com chapas de PTFE 2 mm, na linha de microfeixe de íons do LII-UFRGS.

6.2 AS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA IRRADIAÇÃO

6.2.1 O sistema ótico da linha de microfeixe de íons do LII — UFRGS

O sistema ótico da linha de microfeixe iônico do LII, mostrado na figura 18, consiste em um conjunto de fendas e um sistema de 3 quadropolos magnéticos fabricados pela Oxford Microbeams. Os feixes sofrem demagnificação pelas fendas objeto e fenda imagem e, posteriormente, são focalizados pelo sistema de lentes magnéticas, concentrando os prótons no

ponto focal do plano geométrico do alvo. Tal sistema produziu feixes com área entre 1 e 3 μm^2 durante todo o período de irradiação.

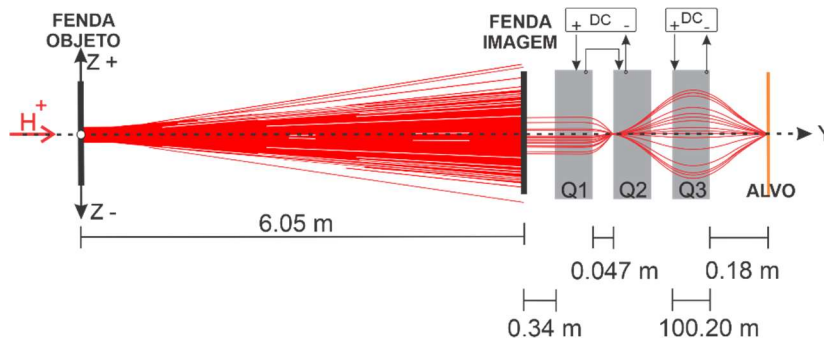


Figura 18: Sistema óptico da linha de microfexa de íons do LII — UFRGS, mostrando o sistema de demagnificação (fenda objeto e fenda imagem) e focalização (três quadrupolos magnéticos) com suas respectivas distâncias. [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer, WinTrax e adaptada em [13]].

6.2.2 Câmara de irradiação

A câmara de irradiação da linha de microfexa iônico possui quatro detectores no seu interior, sendo três do tipo barreira de superfície e um do tipo SDD. Os detectores de barreira de superfície são utilizados para a detecção de partículas carregadas, enquanto o SDD é um detector utilizado para detecção de raios X (μ -PIXE).

Neste estudo, o detector utilizado foi o de barreira de superfície da marca Ortec, que possui resolução nominal de 12 keV. Além disso, dentro dessa câmara localiza-se o copo de Faraday, responsável pela determinação da corrente de íons em experimentos de transmissão. Finalmente, a câmara é equipada com uma porta-amostra de três eixos completamente isolada eletricamente da câmara, permitindo, assim, que a corrente de íons também seja medida durante os experimentos.

A figura 19 ilustra o interior da câmara de irradiação da linha de microfexa de íons do LII. Os detectores de μ -RBS, μ -NRA, μ -PIXE e STIM estão estrategicamente posicionados, tendo como referência o ângulo de incidência do feixe. Na direção do feixe, encontra-se posicionado o detector de STIM no eixo (B), cuja posição pode ser alternada com o copo de Faraday. A técnica de STIM

no eixo foi a utilizada nos presentes experimentos. Consulte o apêndice F para obter uma visualização mais detalhada do sistema de demagnificação e focalização do microfeixe, bem como da câmara de irradiação e das posições dos detectores STIM e PIXE.

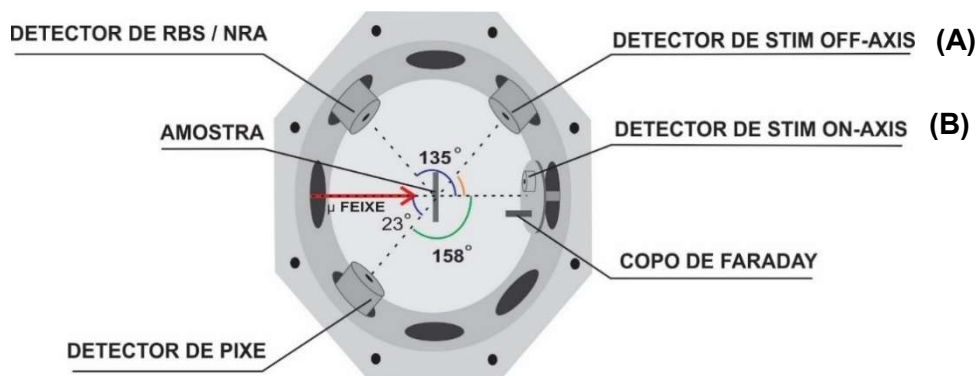


Figura 19: Interior da câmara do microfeixe de íons; detector RBS, NRA, amostra, detector de PIXE, copo de Faraday e detector de STIM off-axis e on-axis (A e B). [Adaptada em [109], [13]].

A figura 20 apresenta detalhes da porta-amostra, a qual possui a capacidade de girar 360 graus, com precisão de 0,02 mm. No apêndice F, uma foto destaca esse sistema de rotação (A), mostrando como o mecanismo permite mover a amostra suavemente. A porta-amostra permite fixar três amostras (B) simultaneamente com tamanho próximo de 1 cm² cada: o suporte (C), um conjunto de grades (75, 600, 1500 e 2000 mesh) e outros materiais (como YAG e quartzo) para auxiliar na focalização dos feixes iônicos.

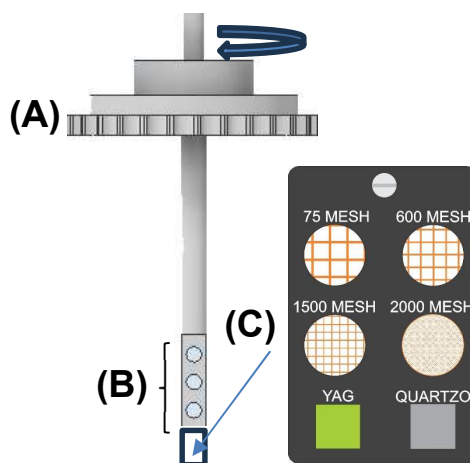


Figura 20: (A) mostra a representação de uma porta-amostra rotativa utilizada no experimento. (B) mostra detalhe da porta-amostra que permite acomodar três amostras simultaneamente, facilitando a análise de diferentes materiais. (C) mostra conjunto de grades (75, 600, 1500 e 2000 mesh) e outros materiais (como YAG e quartzo) para auxiliar a focalização dos feixes iônicos. [Crédito da imagem: por Paulo Roberto Kovalick].

6.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

A primeira parte dos experimentos consistiu, de forma geral, na irradiação das folhas de PTFE de 25 μm e 2 mm com fluência de $1 \times 10^{15} \text{ H}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$. Os resultados obtidos com chapas de 2 mm de espessura foram publicados. No apêndice G, são apresentadas maiores informações.

Tipicamente, correntes da ordem de 50 pA foram utilizadas. A parte de revelação das microestruturas foi a segunda fase do trabalho, e ocorreu depois da irradiação. Aqui, após o processo de irradiação, as amostras foram totalmente imersas em um líquido, e mantidas em contato com ultrassom para, em seguida, serem caracterizadas pelas técnicas STIM, SEM e OM. Neste capítulo descreveremos brevemente as condições da irradiação, caracterizando as técnicas experimentais PIXE, STIM, SEM.

Para a preparação das estruturas desejadas, faz-se necessário o uso de um aplicativo de desenho que ofereça suporte ao formato de arquivo bitmap com $256 \times 256 \text{ pixels}^2$, e que seja monocromático. CorelDRAW e Paint são exemplos de aplicativos utilizados para digitalização de uma figura padrão.

A figura 21 mostra o tamanho de varredura, $256 \times 256 \text{ pixels}^2$, e dois exemplos de figura bitmap. A produção das microestruturas no polímero se deu por meio das figuras bitmap, com a ajuda do aplicativo OMDAq. A varredura manteve a região preta preservada, enquanto a região branca foi a área modificada (irradiada).

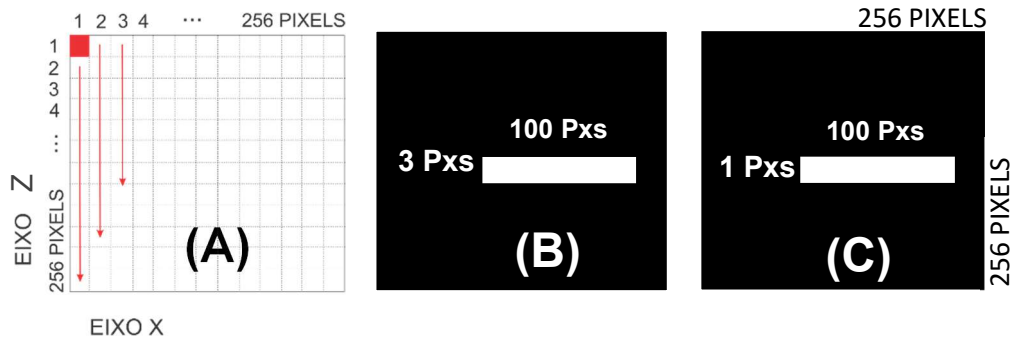


Figura 21: Tamanho de varredura (A) e dois desenhos (B e C) utilizados para a produção de microestruturas nos polímeros. [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].

De acordo com as especificações do sistema Oxford Microbeams LTDA, a carga total (relativa à quantidade de íons) a ser depositada no material, no momento da microestruturação, deve ser relacionada em função de uma variável denominada Q , que representa a unidade de carga depositada utilizada pelo sistema. Cada unidade de Q corresponde a 10^{-14} C por pixel. Assim, a quantidade de carga nominal total Q_T é dada por

$$Q_T = \underline{N} * Q * N_{\text{pixel}} \quad (5),$$

em que \underline{N} representa o número de Q por pixel e N_{pixel} representa o número de pixels da microestrutura a ser reproduzida no material.

No contexto da microestruturação de materiais por feixes de íons, um integralizador de carga conectado ao suporte de amostra é usado para medir a carga depositada durante o processo de microestruturação, ajudando a garantir que a quantidade de carga atinja o valor desejado.

6.4 AS CONDIÇÕES DA REVELAÇÃO DA ESCRITA COM FEIXES DE PRÓTONS EM PTFE

Em geral, microestruturas geradas com a técnica PWB requerem um tratamento pós-irradiação. O tratamento é usado para a remoção de material

danificado pela irradiação, a fim de melhorar a razão de aspecto da microestrutura, podendo combinar processos físicos e químicos.

Neste trabalho, optou-se por utilizar uma combinação de meios líquidos acoplados a um sistema de ultrassom [61]. Basicamente, o mecanismo de funcionamento do equipamento consiste em uma cuba ultrassônica digital comercializada pela empresa 7Lab, modelo SSBu 3,8L.

Esse sistema possui um temporizador digital com indicação em LED para até 60min, com alarme sonoro de término. Após o término do tempo, o banho ultrassônico é desligado automaticamente. Esse sistema possui potência de 100 W e frequência de trabalho de 40 kHz. Consulte o apêndice H para obter uma visualização mais detalhada a respeito dele.

A vibração do transdutor ocorre no fundo do tanque, o qual também vibra, transferindo a vibração para o líquido que se encontra dentro dele. A água dentro do tanque manteve contato com um copo de vidro especialmente construído para permitir a circulação de água, a fim de manter constante a temperatura no tratamento químico. Dentro do copo de vidro, a amostra permanece mergulhada em 50 ml durante todo o processo.

A figura 22 mostra detalhes da cuba ultrassônica (A), e a água dentro do tanque mantendo contato com o copo de vidro (B), adaptado para a circulação de água (C e D). A figura também exhibe, dentro do copo de vidro, a amostra, que se encontra mergulhada no meio líquido propagador de ultrassom (F), em equilíbrio térmico com o sensor (E).

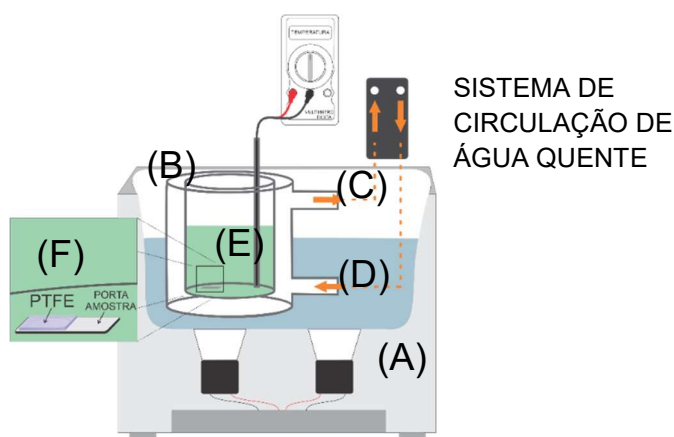


Figura 22: Cuba ultrassônica e água dentro do tanque (A), mantendo contato com o copo de vidro (B), no qual circula água a 60°C (C e D) e a amostra no

fundo do copo, em equilíbrio térmico com o sensor (E) e o meio propagador de ultrassom (F). [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].

A figura 23 apresenta os fluxogramas I, II e III, que resumem o processo descrito na seção 6.5 e 6.6.

6.5 O MEIO DE PROPAGAÇÃO DO ULTRASSOM

Para examinar o interior das microestruturas, as amostras irradiadas foram submetidas a diferentes protocolos de corrosão, sendo divididas em três grupos: I, II e III. Essa separação nos permitiu investigar diferentes aspectos da técnica STIM, e comparar os efeitos cumulativos da corrosão em cada condição pós-irradiação.

O grupo I foi composto por chapas de PTFE de 2 mm de espessura que foram submetidas a diferentes meios de propagação do ultrassom. Basicamente, experiências utilizando água destilada e NaOH 6M (Merck 99% P.A) foram realizadas. A água se mostrou uma opção prática e barata para o tratamento pós-irradiação sob a ação de ondas ultrassônicas, [61].

O grupo II foi formado por folhas de PTFE de 25 μm de espessura e dividido em dois protocolos distintos. No protocolo I, as amostras irradiadas foram testadas com água destilada, syltherm™ XLT, [110], [111], e álcool etílico hidratado a 70%. Os experimentos tiveram tempos que variaram entre 5min e 2h.

O syltherm™ XLT é um tipo de óleo com pouca viscosidade e amplamente utilizado em bombas de vácuo turbomoleculares. A escolha do syltherm™ revelou-se como uma alternativa interessante, dada sua notável transferência de calor em baixa temperatura, com boa condutividade térmica. Resumidamente, esse óleo consiste em um polímero siloxano HTF hidrofóbico derivado da molécula de silicone. Quando mantido a 60° C, possui uma aparência de cristal líquido essencialmente sem odor, não corrosivo e com ótima fluidez. Sua densidade, viscosidade dinâmica e pressão de valor valem 808,3 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 0,86 $\times 10^{-3}$ Pa.s e 0,00138 bar, respectivamente.

O grupo de amostras II contou, ainda, com um protocolo adicional, em que amostras foram levadas a um único ciclo alternado de corrosão com uma solução

de syltherm™ e álcool para induzir a corrosão por cavitação. Essa etapa teve duas amostras: amostra 1 e amostra 2. A amostra 1 foi levada a 5min de imersão em syltherm™, seguida por 15min de álcool. A amostra 2 envolveu 2h de imersão em syltherm™, seguida por 15min de imersão em álcool.

As amostras do grupo III passaram por um ciclo alternado de corrosão em quatro partes antes da caracterização das microestruturas. Seu protocolo foi mais prolongado, com 3h de imersão em solução syltherm™, seguida por 1h de imersão em álcool 70 % e, novamente, 30min de imersão em solução syltherm™ e álcool, respectivamente.

Por fim, após a conclusão dos protocolos de corrosão, todas as amostras foram caracterizadas quanto às suas microestruturas. Para isso, foram utilizadas as técnicas STIM, OM e SEM.

6.6 A CARACTERIZAÇÃO DAS MICROESTRUTURAS EM PTFE

Logo após a irradiação das amostras dos grupos II e III, descritos acima, essas passaram pelo processo de revelação acústica (etching), e foram, subsequentemente, analisadas utilizando os protocolos SPT e CT para a técnica STIM.

O procedimento para preparação das amostras pós-tratamento corrosivo foi, em síntese, secá-las e afixá-las na porta-amostra da câmara da linha de microfeixe iônico. Cada microestrutura do grupo II foi caracterizada por varreduras de $150 \times 150 \mu\text{m}^2$ e $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Para cada varredura, foi obtido um único espectro da técnica STIM. O processamento dos dados foi realizado utilizando o protocolo SPT, via OMDAq, e em três condições distintas.

Na primeira, o intervalo foi subdividido, no qual cada fatia correspondeu a uma imagem. Essas imagens foram posteriormente sobrepostas via ImageJ. Na segunda condição, os valores dos pixels de cada fatia foram submetidos a diferentes segmentações. Cada segmentação consistiu em aplicar diferentes cortes, criando subimagens com valores de pixels acima ou abaixo de um valor específico. As imagens resultantes foram organizadas em uma sequência lógica e empilhadas. Detalhes sobre essa organização estão disponíveis no apêndice J.

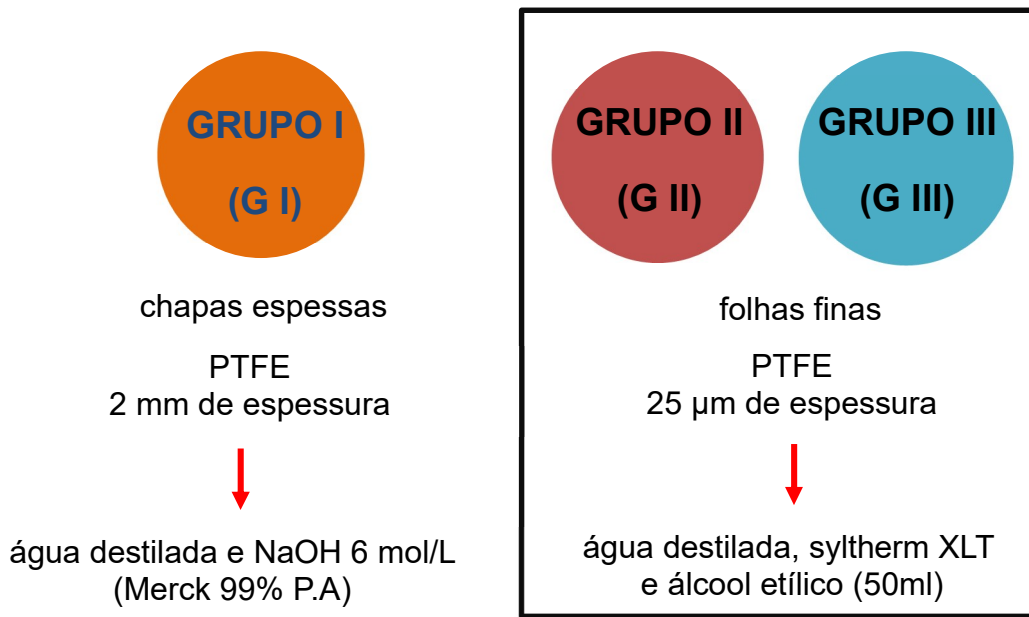
Já na terceira condição, os intervalos de energia foram processados de duas maneiras: (condição 3A) de forma contínua, sem fatiamento, e (condição 3B) na qual os intervalos foram subdivididos, com cada subdivisão tendo sofrido uma sequência de corte, gerando subimagens, que foram posteriormente organizadas e empilhadas. Esse processo permitiu comparar as diferentes abordagens de processamento.

Para as amostras do grupo III, o processamento diferiu. Nessa etapa, espectros de STIM foram obtidos da mesma microestrutura por varreduras de $150 \times 150 \mu\text{m}^2$, em diferentes ângulos, com incremento de 1 grau. Ao contrário do grupo II, o protocolo SPT não fatiou o intervalo do espectro da técnica STIM; ao invés disso, um único intervalo foi usado para todos os espectros, gerando imagens correspondentes. Posteriormente, o processo avançou via protocolo CT para gerar uma imagem 3D. Inclui-se no anexo C desta tese a foto do manual “O microfeixe de íons na prática: um guia básico para sua utilização”, que detalha as etapas e instruções necessárias para a realização das experiências com a técnica STIM, os protocolos STIM-SPT e STIM-CT. Ressalta-se que este manual estará disponível futuramente e poderá ser expandido com novos avanços decorrentes desta pesquisa.

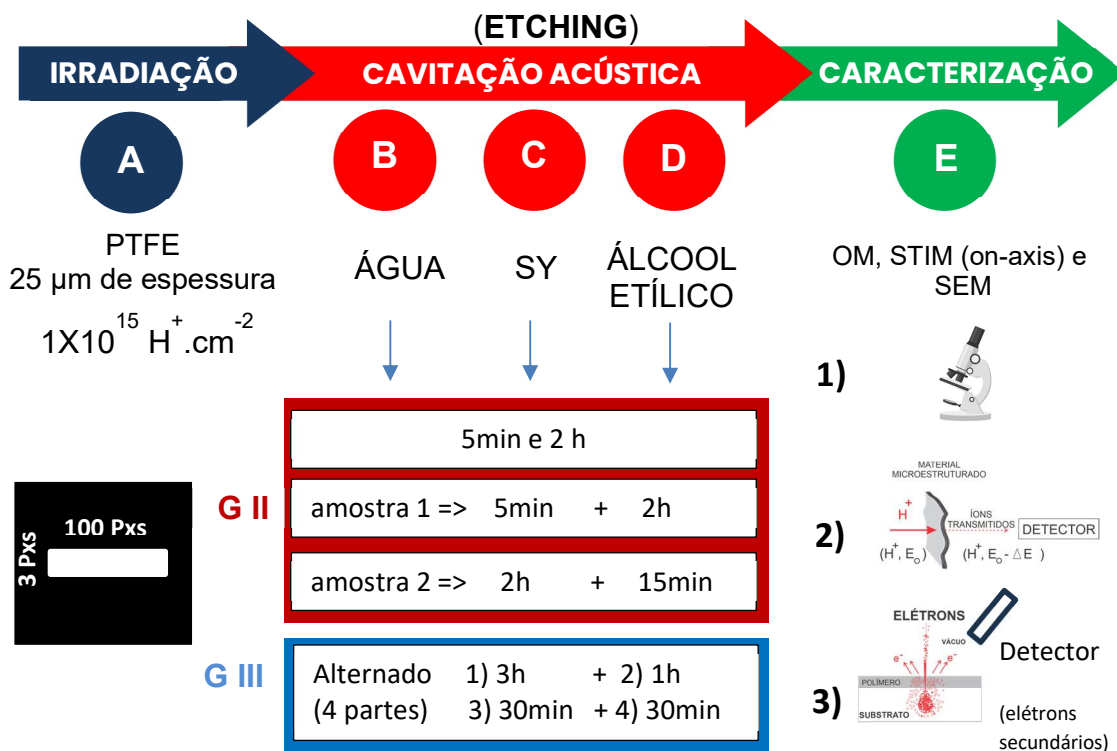
Após a caracterização com a técnica STIM, as amostras foram analisadas com microscopia ótica (OM) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). A OM foi realizada iluminando-se a região modificada com luz visível, e observando-se a luz transmitida e dispersiva com o auxílio de um conjunto de lentes objetivas com aumento de 100 vezes. Consulte o apêndice I para obter uma visualização mais detalhada do microscópio ótico.

As amostras também analisadas por SEM foram metalizadas com ouro para evitar efeitos de carregamento elétrico do substrato de PTFE. As estruturas microscópicas foram visualizadas pelo microscópio eletrônico de varredura Zeiss EvoMa10 do Centro Nacional Multiusuários de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS, juntamente ao Laboratório Central de Microscopia e Microanálise (LabCEMM) da PUCRS. As condições de trabalho foram de 10 KeV utilizando tons de cinza, sendo 89 o nível de contraste e 45 o nível de brilho. As correntes foram mantidas em $132,5 \mu\text{A}$.

I) O MEIO DE PROPAGAÇÃO DO ULTRASSOM



II) MÉTODOLOGIA EXPERIMENTAL



III) AS CONDIÇÕES DO PROCESSAMENTO DAS IMAGENS

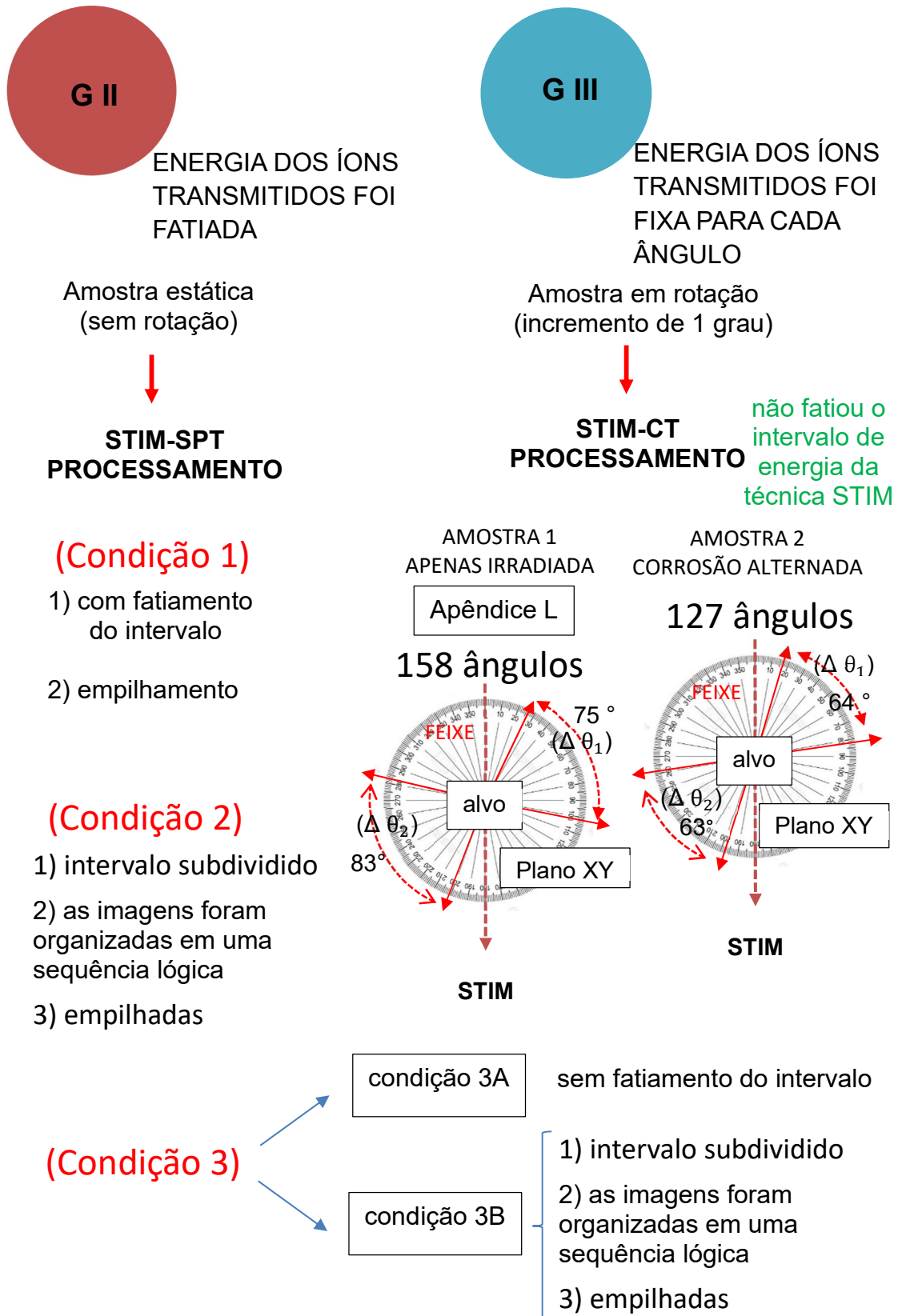


Figura 23: Fluxograma I, II e III resume o processo descrito na seção 6.5 e 6.6.

CAPÍTULO 7

RESULTADOS

7.1 O POTENCIAL DO ULTRASSOM COMO MÉTODO ALTERNATIVO AO ETCHING QUÍMICO (grupo amostral I)

O uso de ultrassom foi explorado como método de revelação após a microestruturação do PTFE com feixes de prótons. Para este fim, folhas de PTFE de 2 mm de espessura 2 (grupo amostral I) foram irradiadas com feixes de prótons de 2,2 MeV.

Após a irradiação, o polímero foi imerso em água destilada, a 60°C, e em solução de NaOH 6M, também à 60°C, sob ondas ultrassônicas de 40 kHz para causar a corrosão desejada. Os resultados, (55), são mostrados na figura 24, e revelam estruturas observadas com microscopia SEM mais bem definidas quando a água é utilizada como meio propagador das ondas ultrassônicas.

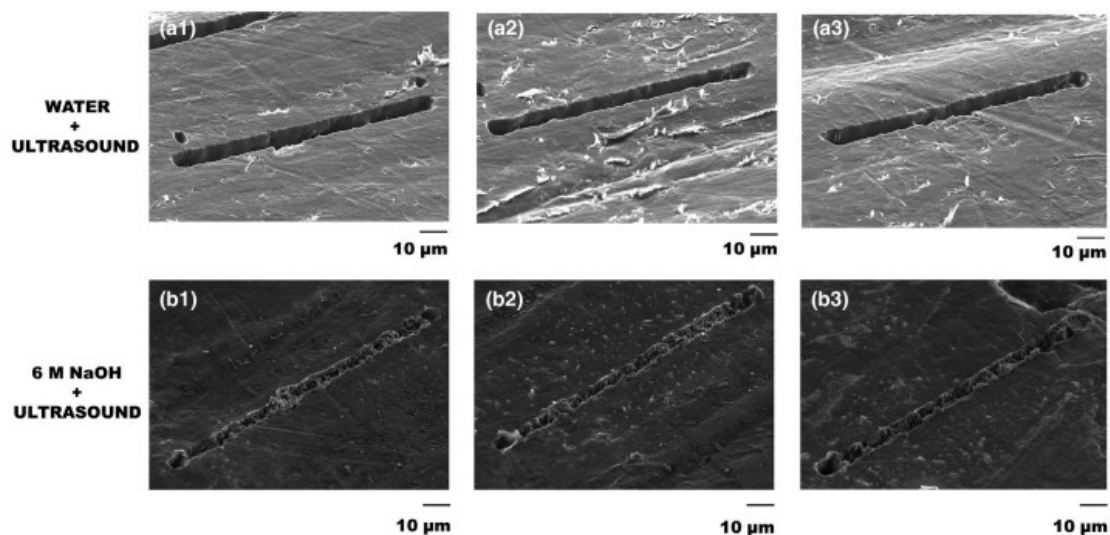


Figura 24: Microestruturas tipo linha de 1x100 pixels escritas em PTFE de 2 mm de espessura. As irradiações foram feitas com prótons de 2,2 MeV e fluência de $1 \times 10^{15} \text{ H}^+ \cdot \text{cm}^{-2}$. Os painéis (a) e (b) mostram os resultados obtidos com água destilada e solução de NaOH 6M, respectivamente. Ambos os tratamentos foram realizados à 60°C sob a influência de ondas de ultrassom de 40 kHz.

7.2 RESULTADOS DA REVELAÇÃO PELO SISTEMA ACÚSTICO (grupos amostrais II e III)

Os resultados desta seção avaliam o impacto de diferentes protocolos no tratamento de estruturas irradiadas com fluência de 1×10^{15} íons. cm^{-2} . Todos os tratamentos foram realizados sob a influência de ondas de ultrassom de 40 kHz de frequência. Todas as imersões foram realizadas sob temperatura constante de 60°C .

7.2.1 Tratamento com água destilada durante 5min

Na figura 25, são apresentados os resultados obtidos por diferentes técnicas para a mesma microestrutura após o tratamento com água destilada durante 5min. As imagens dos painéis (A), (B) e (C) foram obtidas com as técnicas SEM, OM e o protocolo STIM-SPT, respectivamente. As diferentes técnicas mostram diferentes aspectos das microestruturas. A técnica SEM exhibe características superficiais, enquanto o protocolo STIM-SPT, da técnica STIM, revela estruturas enterradas. A técnica OM, como esperado, mostra basicamente a região irradiada, sem muitos detalhes.

Grupo II

Condição 1

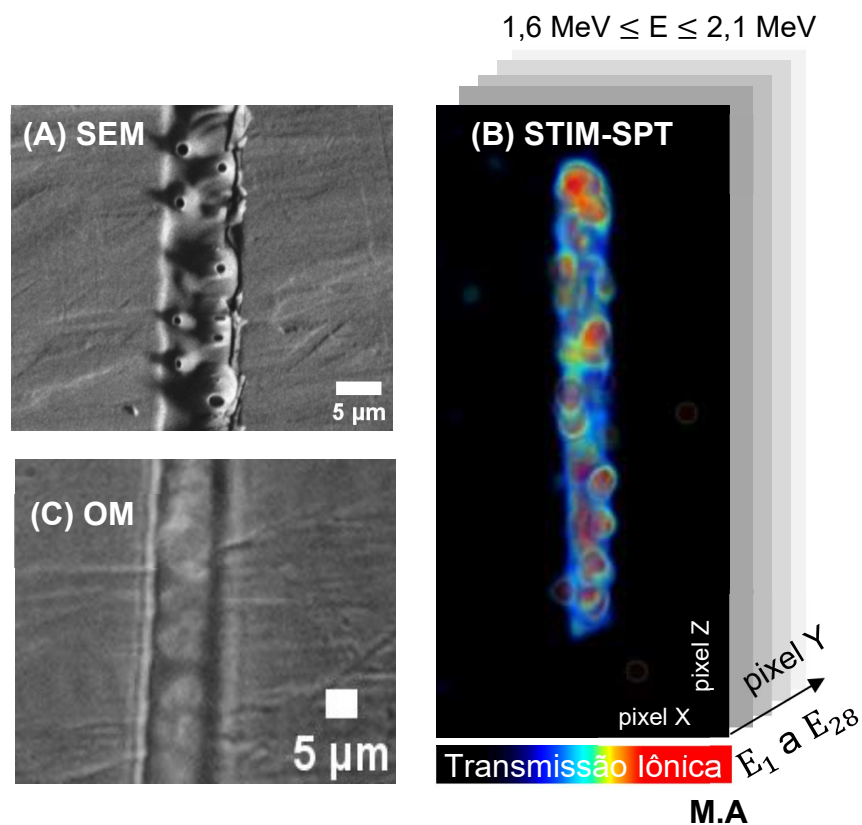


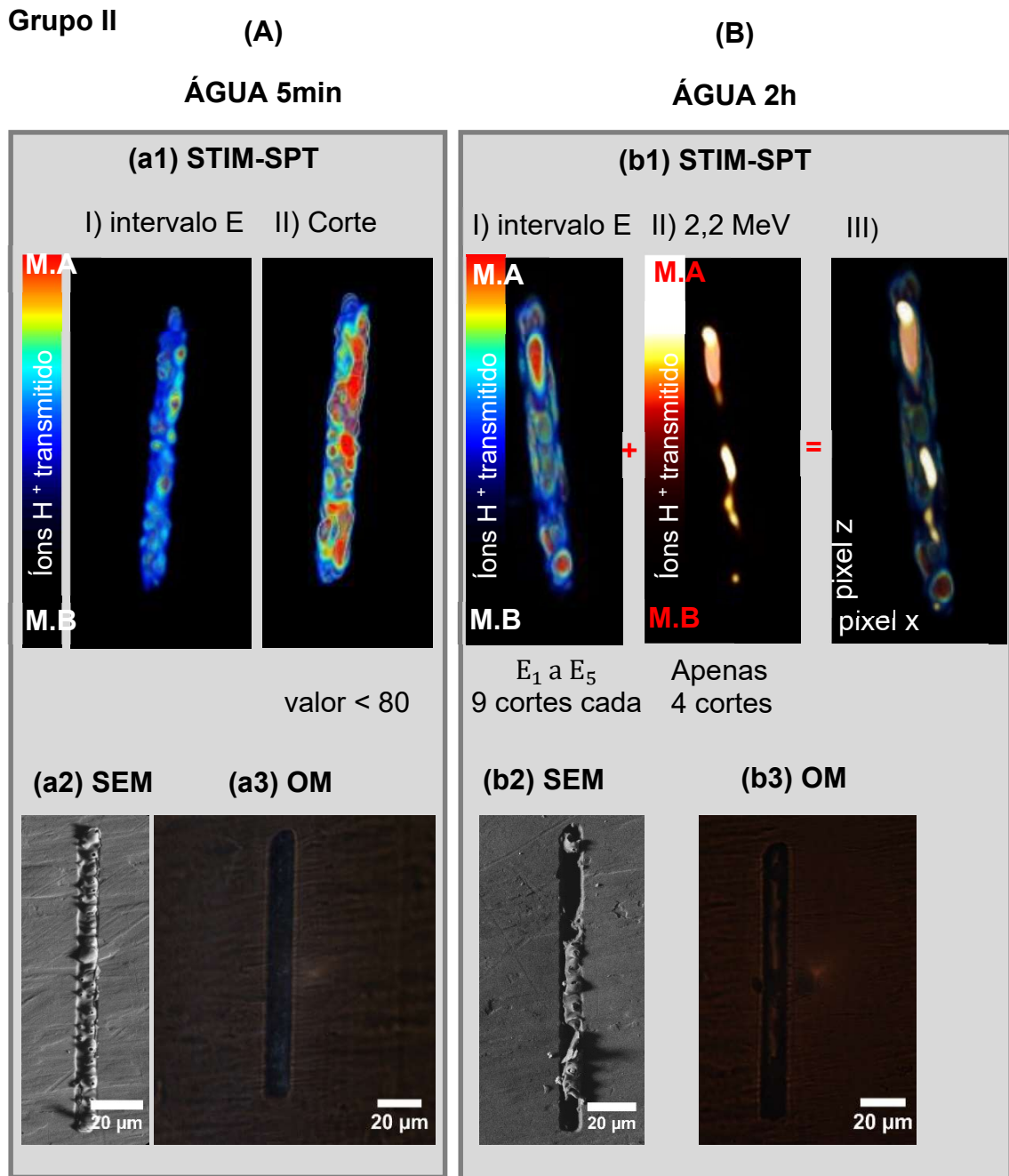
Figura 25: Imagens obtidas após o tratamento com água destilada durante 5min. (A) SEM; (B) STIM-SPT; e (C) OM.

7.2.2 Tratamento com água destilada durante 5min e 2h

Na figura 26, as estruturas irradiadas tipo linha foram imersas em água destilada por 5min e 2h (painéis A e B respectivamente). A seção (A) foi subdividida em categorias (a1), (a2) e (a3), que representam imagens processadas com o protocolo STIM-SPT, e com as técnicas SEM e OM, nesta ordem. Similarmente, a seção (B) foi submetida às categorias (b1), (b2) e (b3). Também são apresentadas imagens obtidas pelo protocolo STIM-SPT com intervalo de energia E (entre 1,6 e 2,1 MeV) e ao redor de 2,2 MeV.

As imagens no painel (A) apresentam, mais uma vez, as características reveladas por cada técnica. As imagens obtidas com a técnica STIM utilizando o protocolo SPT mostram uma aparente granulação interna das estruturas. Um corte foi realizado na microestrutura I), no qual qualquer pixel com valor superior a 80, considerando uma escala normalizada que varia de 0 a 100, foi ocultado. Este procedimento permitiu observar com maior clareza, em II), algumas microestruturas mais definidas em regiões mais profundas.

Nas imagens do painel (B), a exposição prolongada da microestrutura à água destilada com ultrassom prolongou o efeito corrosivo, promovendo a remoção de material de algumas áreas, e resultando, desta forma, em pequenas aberturas. A sobreposição das imagens I) e II) na categoria b1 gerou a imagem III), realçando detalhes de forma combinada.



(Condição 2)

Figura 26: Imagens obtidas pelo protocolo STIM-SPT, bem como pelas técnicas SEM e OM, após o tratamento com água destilada durante 5min e 2h (painéis (A) e (B) respectivamente).

7.2.3 Tratamento com syltherm seguido por álcool

A figura 27 mostra imagens obtidas após o tratamento que envolveu o mergulho do PTFE microestruturado em syltherm por 5min e 2h, seguido pelo

mergulho do PTFE em álcool por 15min (painéis A e B respectivamente). O tratamento com álcool permitiu não só a corrosão do polímero, como resultou na remoção do resíduo oleoso do primeiro tratamento.

O painel A mostra imagens obtidas por SEM de duas microestruturas do mesmo grupo de amostras (grupo II). A primeira (a1) foi examinada pelo lado fosco do polímero (a1), enquanto a segunda (a2), pelo lado brilhoso.

Já o painel B apresenta imagens obtidas com o protocolo STIM-SPT da técnica STIM, mostrando uma mesma microestrutura nos lados fosco (b1) e brilhoso (b2). Esse processamento gerou a modalidade I (que retrata um número de íons transmitidos em um intervalo de energia E entre 1,6 e 2,1 MeV) e modalidade II (que retrata um número de íons transmitidos com energia de 2,2 MeV). As modalidades I e II foram divididas em fatias. Em seguida, os valores dos pixels foram submetidos a diferentes segmentações e empilhadas. Outros detalhes sobre esses resultados podem ser consultados no apêndice J.

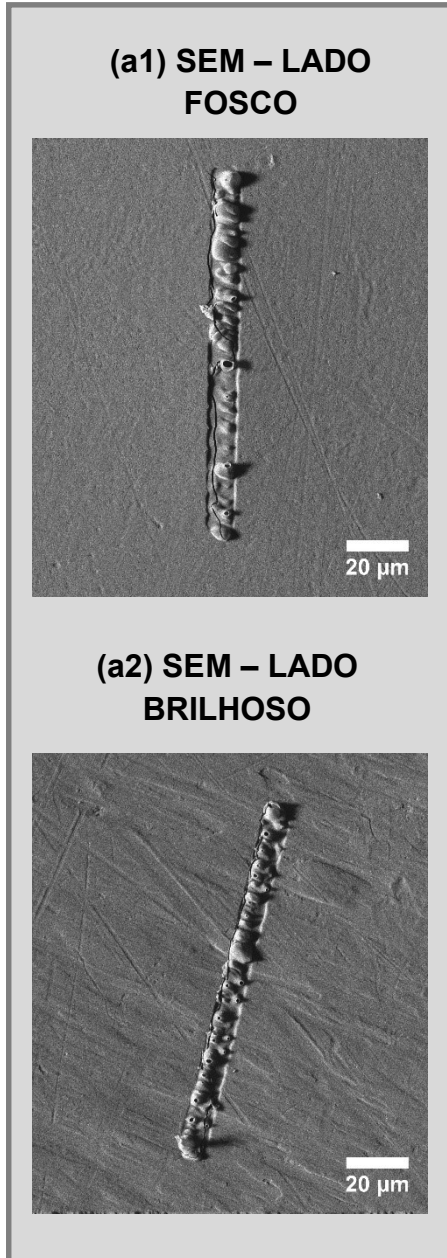
A análise das microestruturas, pela técnica SEM, dos dois lados da folha polimérica requer que microestruturas distintas sejam utilizadas, devido ao processo de metalização das superfícies. Mais uma vez, observa-se que a superfície das amostras retrata os efeitos da irradiação seguida dos tratamentos pós-irradiação.

O protocolo STIM-SPT pode ser aplicado dos dois lados da microestrutura, uma vez que não exige nenhum tratamento da superfície dela. Além disso, a combinação de imagens obtidas, para um intervalo de perda de energia com íons que não perderam energia, permite uma visualização de regiões modificadas com regiões cujo material foi completamente removido.

Grupo II

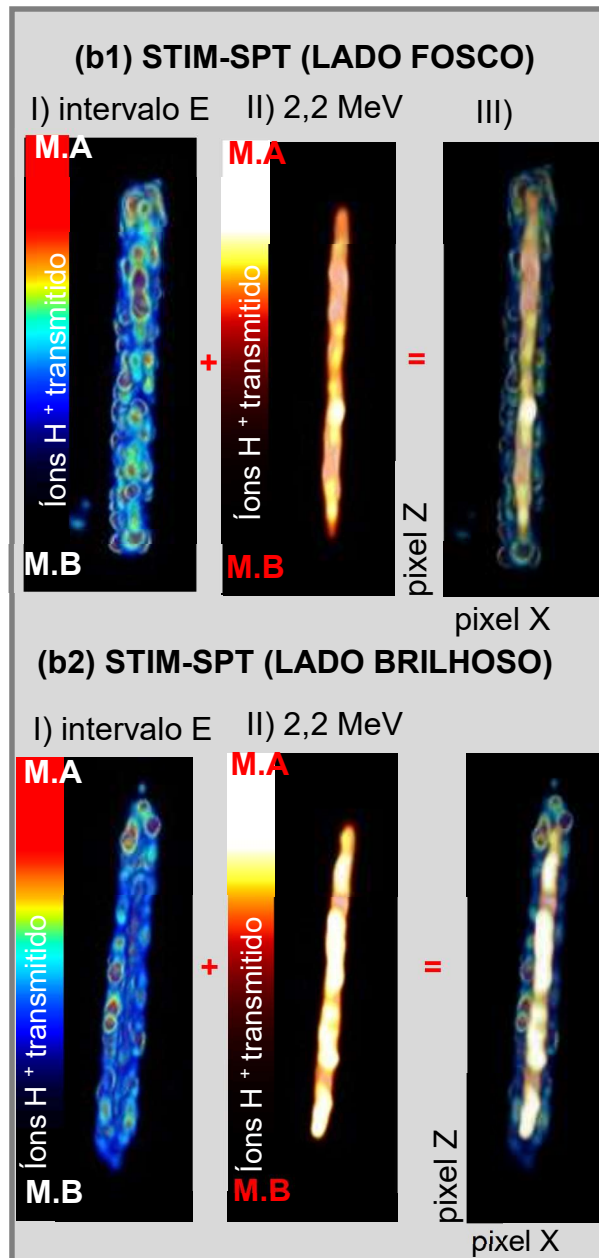
(A)

SY 5min + ÁLCOOL 15min



(B)

SY 2h + ÁLCOOL 15min



(Condição 2)

Figura 27: Imagens de microestruturas obtidas por SEM e pelo protocolo STIM-SPT: As microestruturas foram mergulhadas em syltherm, em intervalos de amostragem de 5min e 2h, e, posteriormente, em álcool por 15min (painéis A e B respectivamente).

A figura 28 compara três imagens da mesma microestrutura, obtidas pelas técnicas OM (painel A), SEM (painel B), e pelo protocolo STIM-SPT (painel C). Antes da caracterização, a microestrutura passou por um ciclo alternado de corrosão: primeiro em SY, por 2h e, em seguida, em álcool por 15min. Enquanto as imagens obtidas pelas técnicas SEM e OM caracterizam bem a topografia das regiões microestruturadas, as imagens obtidas pelo protocolo STIM-SPT mostram detalhes sobre a presença de material em porções intermediárias que compõem a parede da microestrutura (painéis C1 e C2).

Nesses painéis, a coloração preta refere-se a um baixo número de íons essencialmente sem perda de energia, caracterizando, portanto, um buraco. A coloração azulada indica nível moderado de íons transmitidos em um determinado intervalo de energia. A presença de níveis mostrados por contornos R1 e R2 indicam uma cavidade no formato cônico. O processamento STIM-SPT resultou em uma perspectiva de profundidade baseada em múltiplas imagens 2D sobrepostas, criando, assim, uma imagem estereoscópica.

Para mais detalhes sobre esses resultados, consulte o apêndice J.

Grupo II

1.3 MeV \leq E \leq 2,1 MeV

M.A

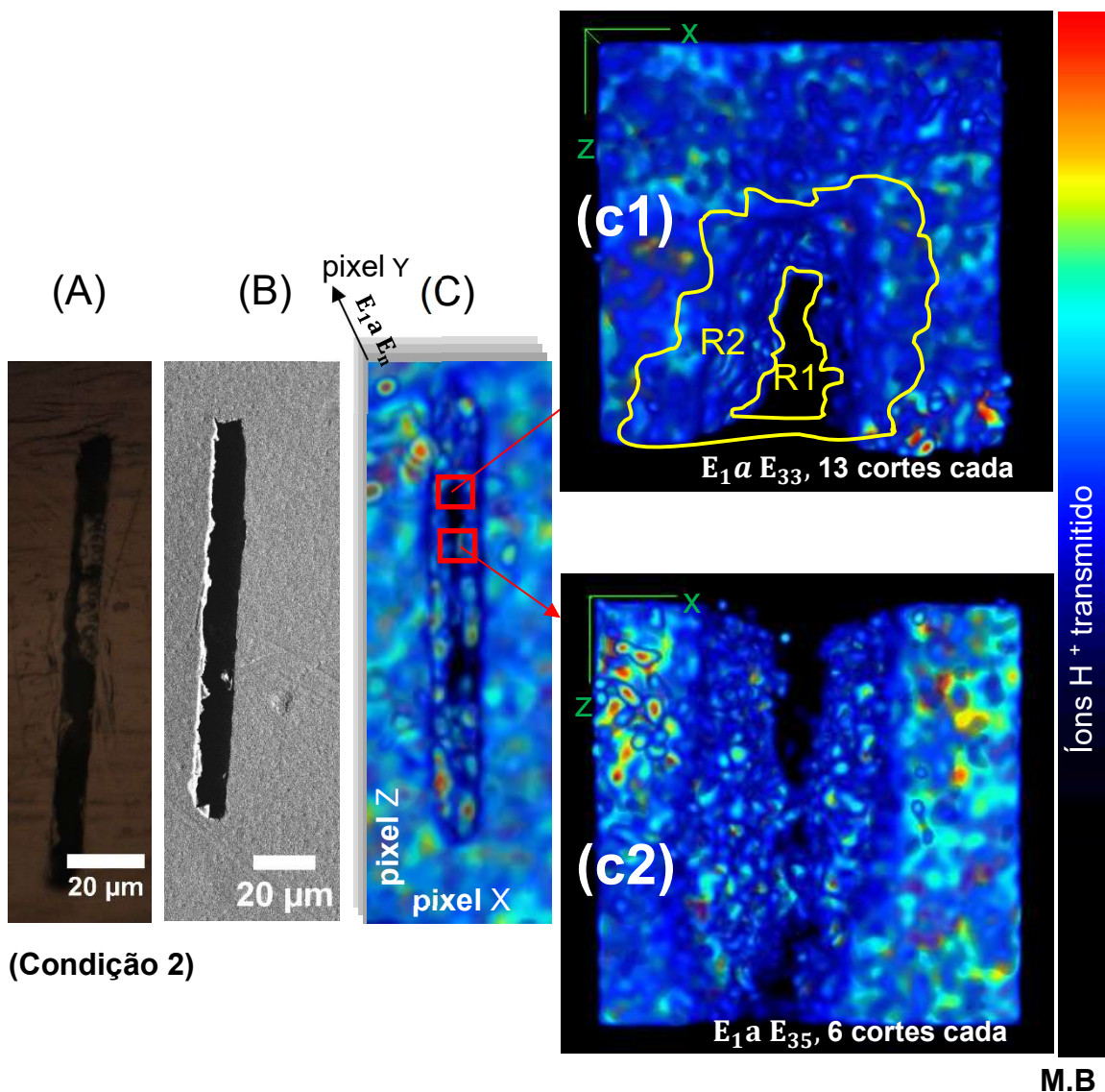


Figura 28: Microestrutura tipo linha mostrando os resultados das técnicas OM, SEM e pelo protocolo STIM-SPT (painéis A, B e C respectivamente). R1 e R2 no painel (C1) denotam curvas de nível das regiões ampliadas do painel C.

A figura 29 apresenta espectros de energia obtidos pela técnica STIM oriundos, da análise de uma microestrutura tipo linha com e sem tratamento pós-irradiação. Para efeitos de comparação, o espectro de uma grade de Cu de 2000 mesh também é mostrado. Todos os espectros foram medidos com as mesmas condições experimentais.

Os picos correspondentes à contagem de íons H⁺ transmitidos com a energia de 2,2 MeV (intervalo 3) referem-se às regiões de buraco tanto da grade de Cu (curva em preto), quanto da microestrutura pós-irradiada e tratada com 2h

de imersão em syltherm e 15min de imersão em álcool (curva em vermelho). Isso demonstra que, efetivamente, esse tratamento permitiu uma remoção total de material em algumas regiões do polímero.

Por outro lado, o intervalo 2, compreendido entre 1,6 e 2,1 MeV, exibe o pico referente ao feixe transmitido pela parte sólida da grade de cobre. Além disso, observa-se um contínuo em energia indicando que o feixe interagiu de diferentes maneiras com as regiões danificadas pela irradiação. Dessa forma, o tratamento pós-irradiação com syltherm seguido de álcool atuando como meios de propagação de onda foi eficaz na remoção de material por cavitação acústica.

Grupo II

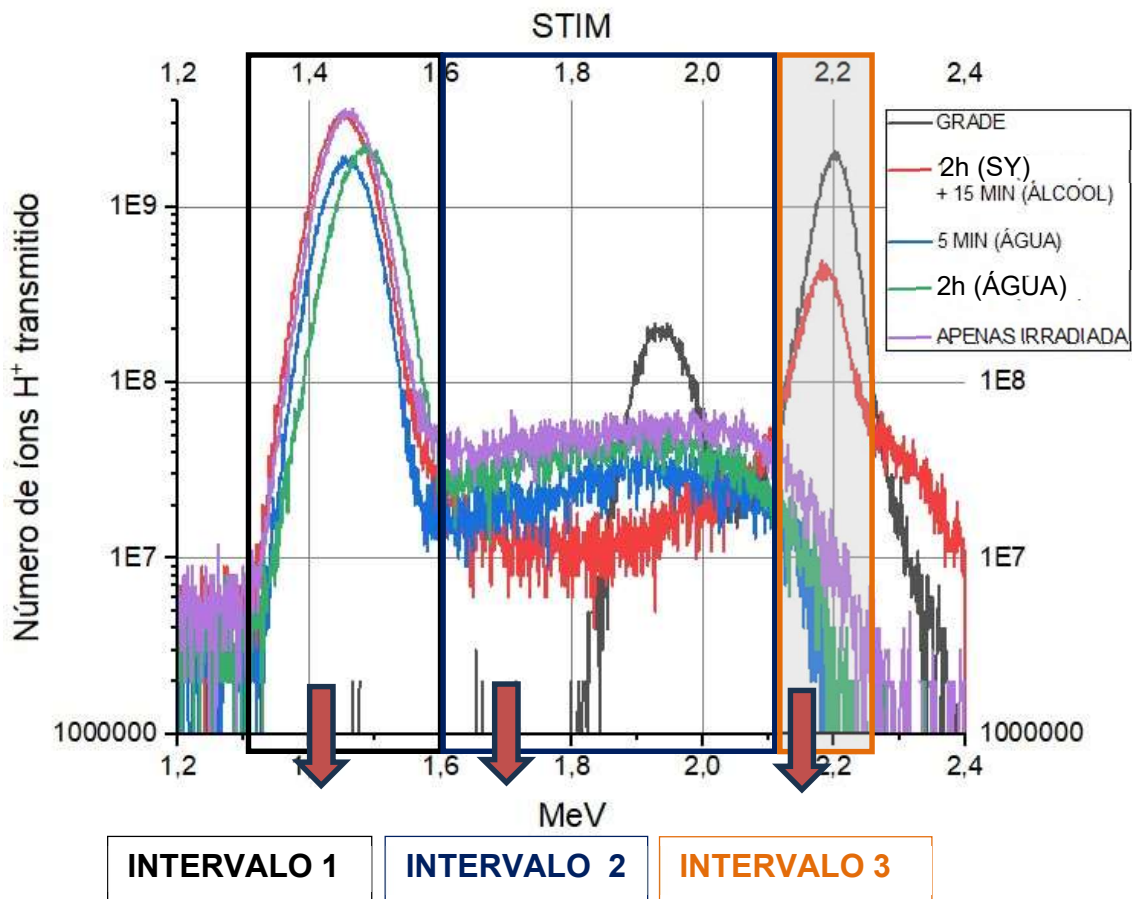
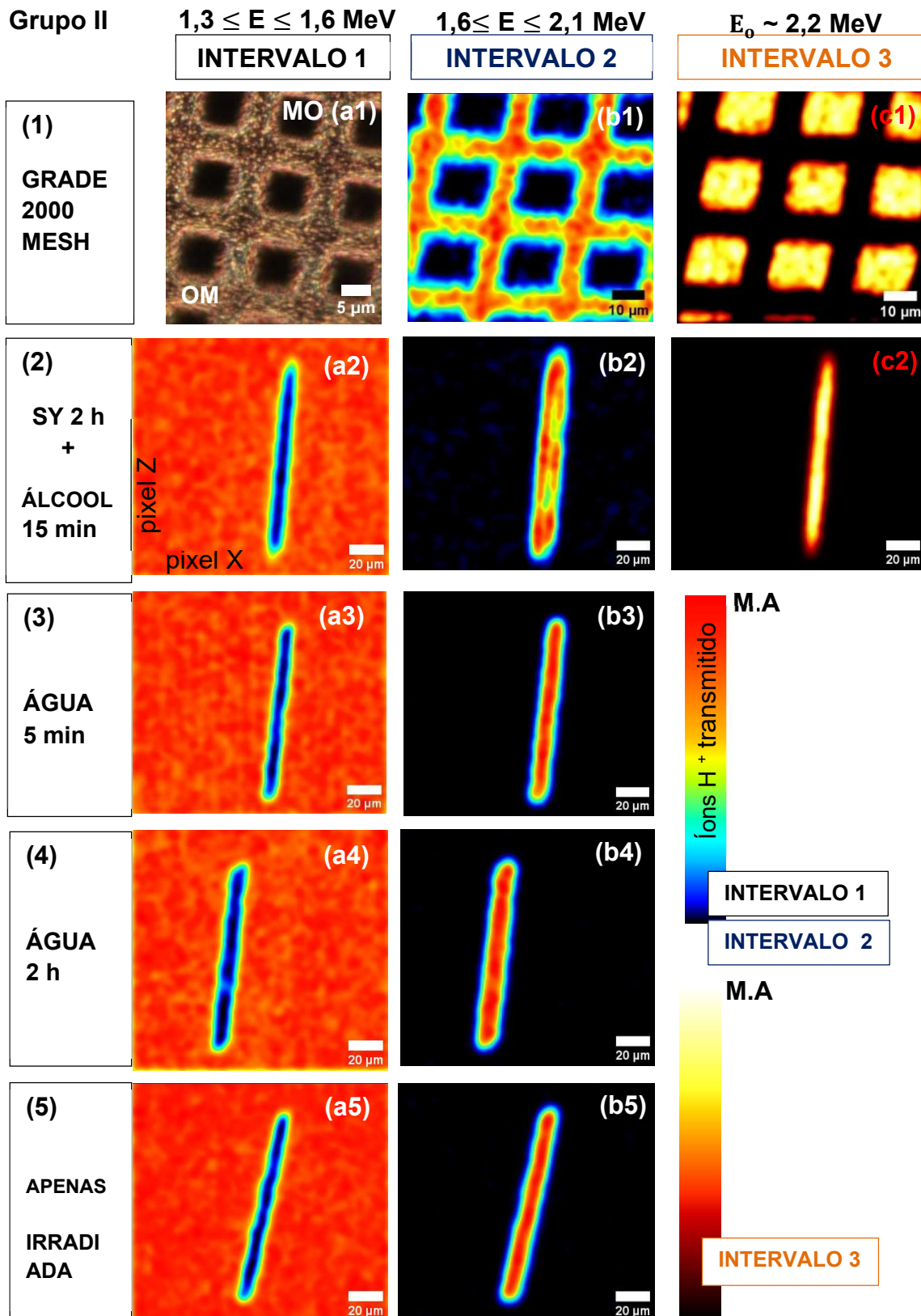


Figura 29: Espectros obtidos pela técnica STIM, mostrando diferentes regiões de energia, sendo um para a grade de Cu (cor preta) e outro para a estrutura somente irradiada (cor roxa). As cores azul, verde e vermelha mostram os espectros após os tratamentos. O espectro azul refere-se ao tratamento com água durante 5min, o verde ao tratamento com água durante 2h, e o vermelho com syltherm (2h) seguido de álcool (15min).

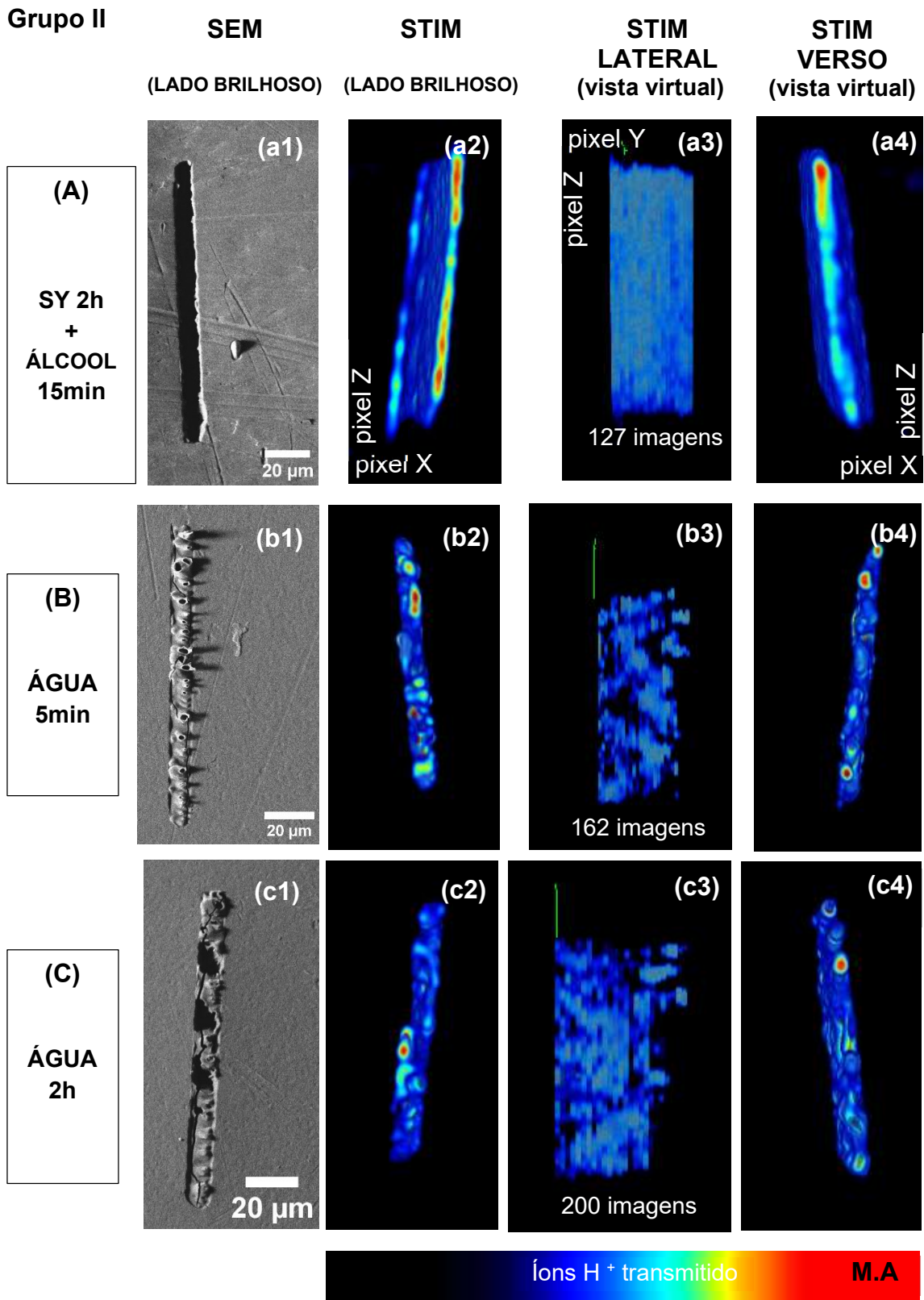
A figura 30 é um mosaico referente aos intervalos de energia da figura 29, sem fatiamento. É possível perceber que, no intervalo 3 (painel (2)), um orifício em forma de linha é caracterizado pela energia incidente do feixe de prótons de 2,2 MeV. No intervalo 2 desse mesmo painel, observam-se estruturas, indicando que houve perda de energia do feixe e, por conseguinte, que ainda há presença de material na estrutura distribuída de forma não uniforme. Os painéis (3) e (4) mostram que os tratamentos pós-irradiação somente com água não foram eficazes para a remoção de material da estrutura.

A figura 31 apresenta resultados de um reexame do intervalo 2 da figura 30, pelo protocolo SPT (condição 3A e 3B). Mais uma vez, observa-se que o tratamento pós-irradiação com a combinação de syltherm com álcool é capaz de remover material da área irradiada. Os painéis B e C, sob o ponto de vista das imagens obtidas pelo protocolo STIM-SPT, são semelhantes, inclusive em relação as que mostram as vistas virtuais (rotação simulada de imagens 2D empilhadas para criar aparência 3D). Deste modo, destaca-se que processos pós-irradiação utilizando água não são eficientes para a remoção de material.



(Condição 3A)

Figura 30: Mosaico de imagens obtidas pelo protocolo STIM-SPT. Os intervalos 1, 2 e 3 correspondem aos intervalos especificados na figura 29.



(Condição 3B)

INTERVALO 2, FIGURA 29 E 30

Figura 31: Imagens obtidas pela técnica SEM e pelo protocolo STIM-SPT. As imagens foram obtidas após um único ciclo de corrosão. Os tratamentos foram

realizados com syltherm por 2h, seguido por imersão em álcool por 15min (painel A), com água por 5min (painel B) e com água por 2h (painel C).

7.3 RESULTADOS OBTIDOS COM O PROTOCOLO STIM-CT (grupo amostral III)

A figura 32 mostra uma série de imagens, obtidas através da técnica OM, de folhas de PTFE virgem (lado brilhoso (A) e lado fosco (B)), folhas somente irradiadas (C), e os resultados obtidos após o tratamento corrosivo (lado brilhoso (a1) e lado fosco (b1)). Neste caso, os tratamentos pós-irradiação consistiram em 4 etapas: i) imersão por 3h em syltherm; ii) seguido por imersão de 1h em álcool; iii) imersão em syltherm por 30min e iv) imersão em álcool por 30min.

As amostras virgens (A) e (B) e as regiões não modificadas dos painéis (a1) e (b1) são semelhantes, mostrando que regiões não irradiadas mantiveram uma textura constante após o tratamento em 4 etapas. Desta forma, a corrosão por cavitação acústica mostrou-se seletiva, afetando somente as regiões irradiadas. Finalmente, a corrosão por cavitação demonstrou uma eficácia em ambos os lados do material.

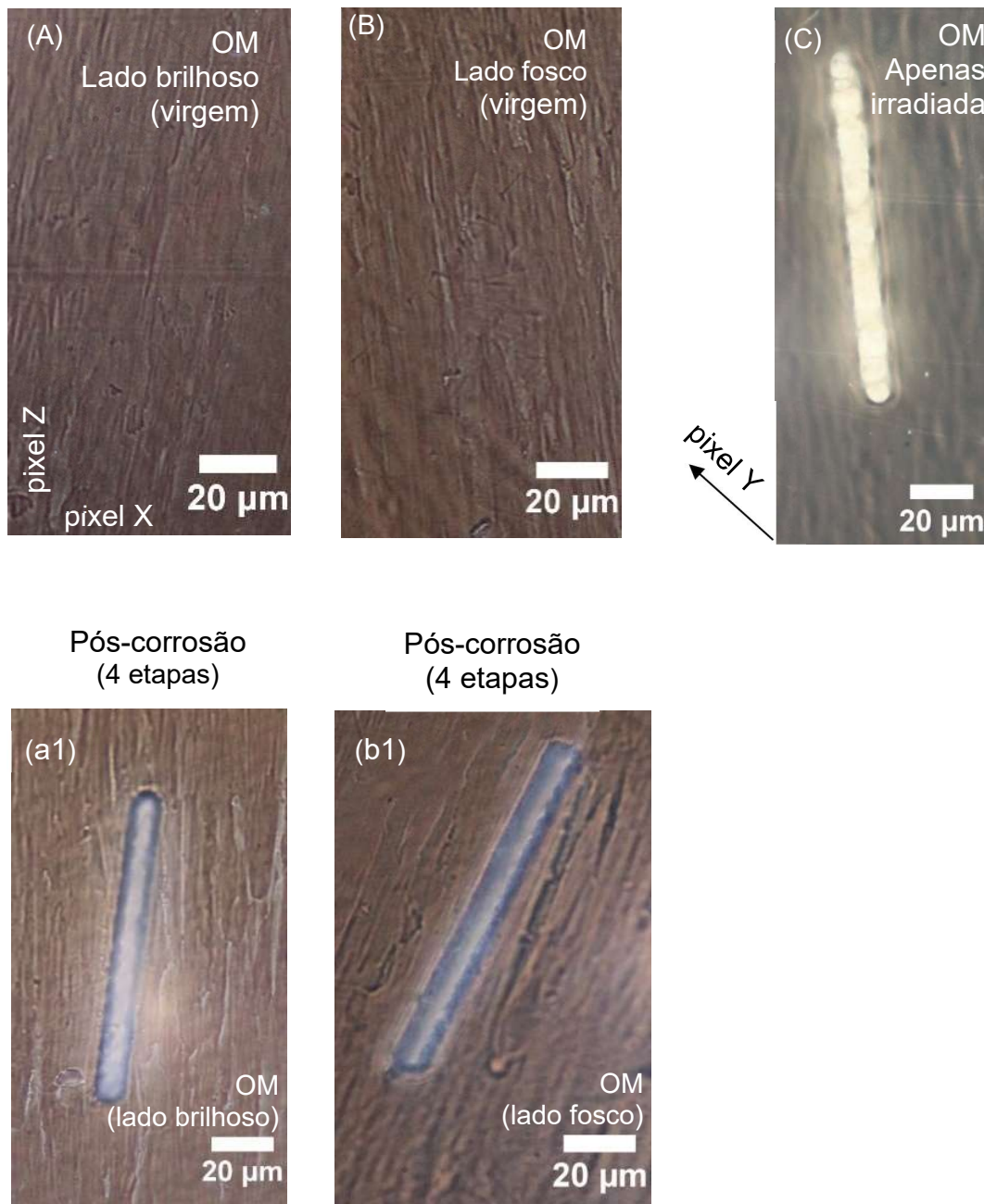


Figura 32: Imagens obtidas pela técnica OM. (A) e (B) mostram a superfície do material pelos lados fosco e brilhoso, respectivamente, em sua condição virgem. As imagens (a1) e (b1) mostram as microestruturas após o processo de corrosão em 4 etapas. Por fim, a imagem C destaca as características microscópicas da estrutura tipo linha apenas irradiada.

A figura 33 mostra os resultados de uma microestrutura tipo linha obtidos com o protocolo STIM-CT a partir de 157 imagens coletadas entre os ângulos 17° a 81° e 198° a 261° . Mais detalhes podem ser vistos no apêndice L. As

imagens representam os planos XY, ZY e XZ (painéis A, a1 e a2 respectivamente). A escala de cores varia desde o preto (baixa variabilidade local) até o branco (alta variabilidade local).

Ao analisar visualmente as imagens, observa-se que o tratamento pós-irradiação em 4 etapas causou um processo de corrosão mais acentuado no centro da microestrutura tipo linha, formando uma fenda retangular, bastante profunda. Como pode ser visto nos painéis (a1) e (a2), há uma camada de material circundante ao redor dessa fenda. Essa camada refere-se à região em que, apesar de ter passado pelo tratamento pós-irradiação, não ocorreu a corrosão total do polímero.

Em resumo, o protocolo STIM-CT consegue caracterizar microestruturas relativamente espessas estratificadas em diferentes camadas. Esse protocolo permite localizar porções de materiais mais densos e menos densos de maneira tridimensional. Esse ponto é importante, uma vez que muitas técnicas de análise são limitadas pela profundidade ou pela capacidade de visualizar detalhes enterrados em materiais densos ou espessos.

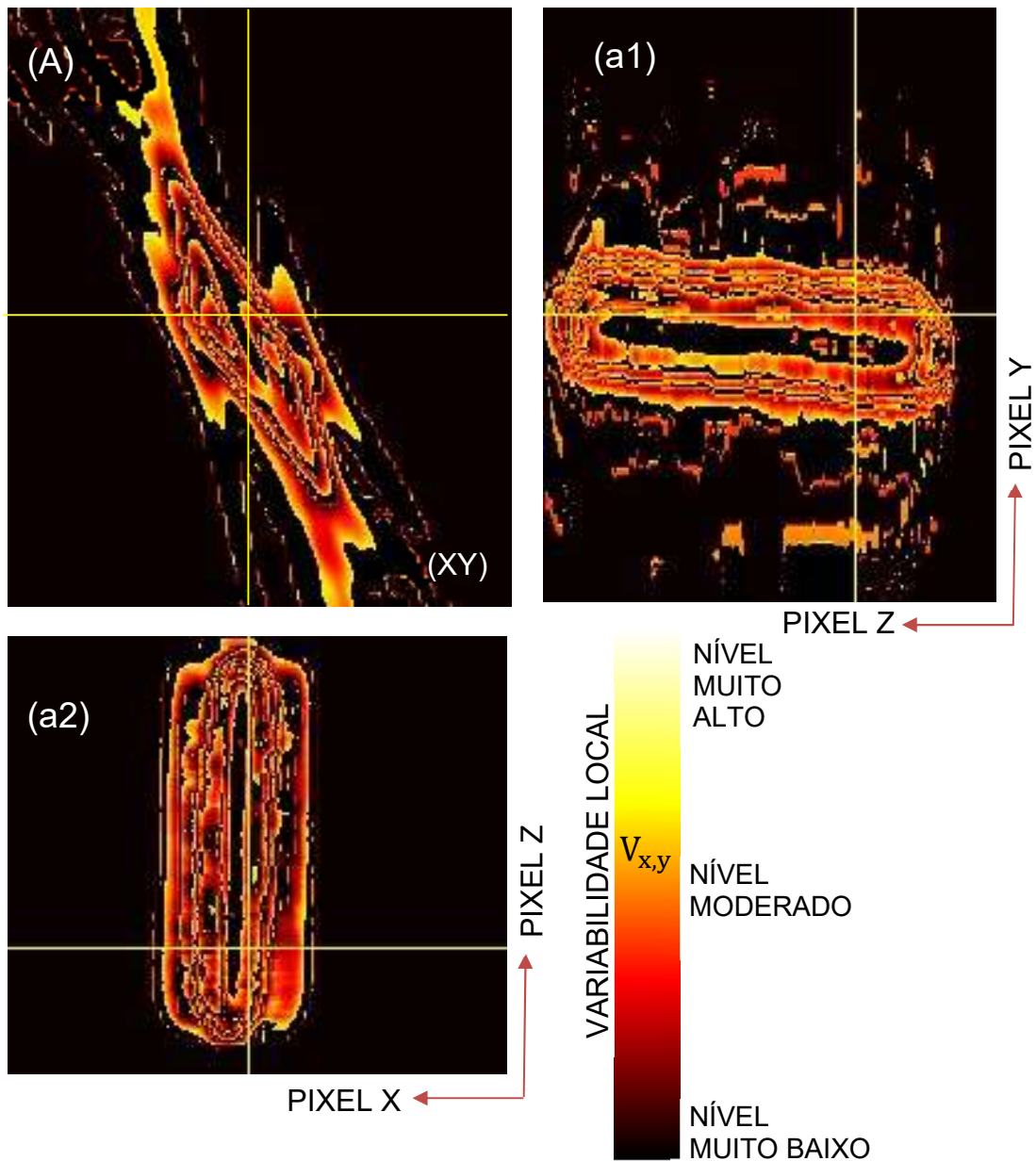


Figura 33: Imagens obtidas pelo protocolo STIM-CT mostrando diferentes perspectivas de uma microestrutura tipo linha. A escala de cores ao lado indica os níveis de variabilidade local, variando do preto (muito baixo) ao branco (muito alto).

A figura 34 é composta por três imagens da microestrutura tipo linha, obtidas pelo protocolo STIM-CT (A), e pelas técnicas OM (B) e SEM (C). As imagens A e B mostram a mesma microestrutura, corroída em quatro etapas, enquanto a imagem C apresenta uma segunda microestrutura, vista após um

único ciclo de corrosão, inicialmente em SY por 2h e, depois, em álcool por 15min.

Como pode ser visto, a imagem obtida pelo protocolo STIM-CT oferece uma distinção clara da microestrutura, oferecendo uma visão tridimensional desde seu centro com material removido até as regiões modificadas em diferentes intensidades. A presença de textura ao redor do orifício sugere que o nível de danos não é uniforme. Por outro lado, as técnicas OM e SEM revelam apenas uma informação limitada à superfície ao redor do orifício.

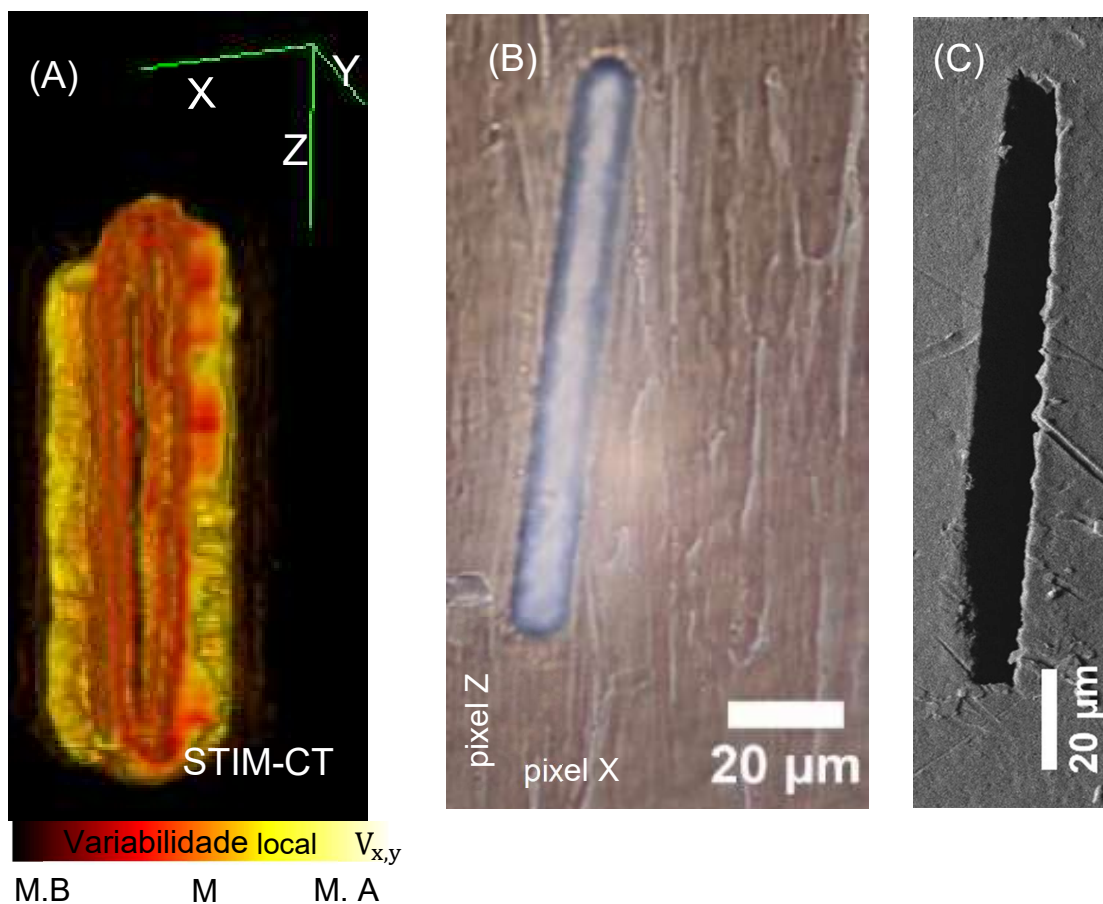


Figura 34: Imagens da microestrutura obtidas pelo protocolo STIM-CT (A) e pelas técnicas OM (B) e SEM (C).

CAPÍTULO 8

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

8.1 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os núcleos de gases e vapor se formam preferencialmente em cavidades heterogêneas na interface entre o sólido e o líquido. Como a onda sonora pode transferir parte da energia a essa interface, isso causa ondas de interferência construtivas e destrutivas, gerando flutuações de pressão nas cavidades que dão origem à inúmeras bolhas muito próximas entre si. Esse processo pode se estender para cavidades vizinhas, causando a ativação de novos núcleos de gases ou vapor, formando, assim, um aglomerado de bolhas.

A formação de aglomerados de bolhas na interface pode ser influenciada por diversos fatores, como a temperatura. A temperatura constante nesse local contribui para um bom resultado na remoção de material, pois ajuda a manter uniforme as reações associadas à formação, movimento e implosão das bolhas. No entanto, a relação entre a temperatura e a cavitação é complexa, devido à influência de outros fatores, tais como as propriedades do líquido (densidade e tensão superficial), características da microestrutura (rugosidade e composição) e condições operacionais (tempo, frequência e potência do ultrassom).

Assim, a figura 35 ilustra o processo de revelação acústica e apresenta uma ideia sobre as possíveis interações que ocorrem quando a temperatura e a frequência sonora são mantidas constantes, com uma potência de ultrassom previamente definida pelo aparelho. O ponto (1) representa a interação acústica entre uma população de bolhas, delimitada por uma membrana imaginária e esférica, e a superfície do PTFE pós-irradiada. O ponto (2) simula a interação entre os sítios de nucleação, enquanto (3) mostra a interação da água e do ultrassom com uma população de bolhas. Em (4), é mostrado a interação entre duas populações de bolhas.

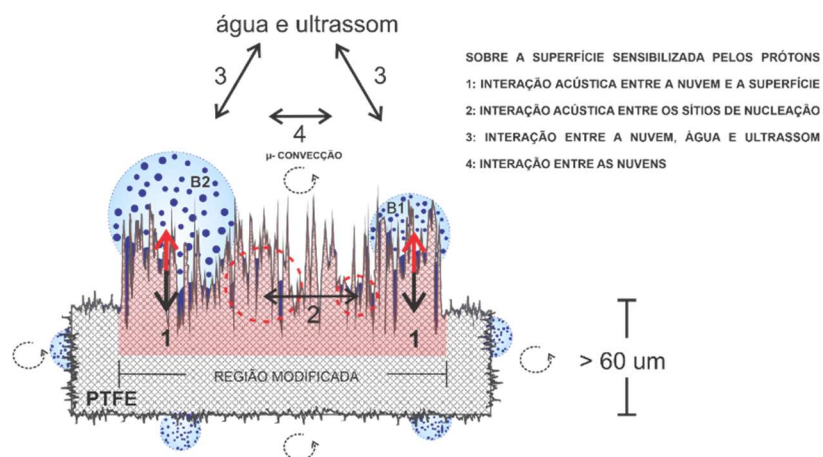


Figura 35: Superfície do material sensibilizada pelo feixe de prótons. (1) Interação acústica entre uma população de bolhas e a superfície; (2) interação entre os sítios de nucleação; (3) interação entre água, ultrassom e uma população de bolhas; (4) interação entre duas populações de bolhas. [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].

Esse modelo tem potencial de se tornar uma opção simples para estimar a taxa de corrosão em alvos finos, o que representa uma nova abordagem a ser explorada em trabalhos futuros. Embora o modelo seja promissor, esse aspecto não é o foco deste estudo.

8.1.1 A corrosão sequencial por cavitação acústica

A existência de ondas de choque durante a cavitação causou danos nas camadas abaixo da superfície, levando à formação de irregularidades e microcavidades. Por outro lado, quando consideramos uma eficiente corrosão seletiva, a escolha do líquido corrosivo desempenha um papel crucial.

Nesse contexto, a molhabilidade, ou seja, a capacidade do líquido de interagir com as camadas que formam a microestrutura, constitui um fator determinante para o processo de corrosão. A utilização sequencial de diferentes líquidos no processo de corrosão mostrou-se eficaz na remoção de material pelo processo de cavitação acústica.

De acordo com um estudo realizado, [22], as propriedades superficiais dos PTFE disponíveis comercialmente e de diferentes espessuras apresentam

características distintas. Tal estudo, (16), mostrou que os lados brilhoso e fosco das folhas de PTFE apresentam morfologia e rugosidade distintas para diferentes espessuras. Entretanto, os resultados discutidos nas figuras 32, 33 e 34 mostraram que a corrosão sequencial ocorreu de forma uniforme em ambos os lados da microestrutura.

Isso sugere que a passagem dos feixes de prótons através do PTFE causou alterações nas ligações químicas em todas as camadas do material modificado, e não apenas na superfície. Essas alterações foram consistentes ao longo da espessura da folha, formando estruturas porosas heterogêneas, tornando essa área mais propensa à corrosão.

Os resultados do protocolo STIM-CT sugerem que, ao alternar o tratamento do material irradiado utilizando líquidos diferentes sequencialmente, a corrosão por cavitação ocorreu de forma seletiva em locais específicos. Essa seletividade pode ser um fenômeno complexo, e não parece ser determinada pelas características gerais da superfície do material, mas, sim, pela rugosidade criada durante o processo de irradiação do material pelo feixe de íons. Isso pode influenciar a suscetibilidade à corrosão acústica subsequente.

Ao entender como a rugosidade influencia na cavitação, podemos otimizar os parâmetros de processo para obter microestruturas com alta razão de aspecto, de forma mais eficaz e controlada. Portanto, essa perspectiva oferece uma oportunidade para pesquisas futuras.

8.1.2 Processo de corrosão acústica em chapas e folhas de PTFE

Os resultados obtidos mostram que o ultrassom é uma alternativa viável ao tradicional etching químico para o tratamento de polímeros pós-irradiados como o PTFE, tanto em forma de chapas espessas (2 mm), quanto em forma de folhas (25 μm). O tratamento pós-irradiação de chapas de 2 mm de espessura utilizando somente água destilada mostrou-se eficaz para a remoção de material modificado. Por outro lado, o tratamento pós-irradiação com a utilização de meios líquidos diferentes de forma sequencial foi efetivo no caso de folhas de 25 μm .

A escolha entre usar corrosão acústica com água ou uma corrosão alternada entre dois líquidos depende aparentemente da espessura do material. Em termos de tempo e custo, a aplicação da corrosão alternada entre syltherm e álcool durante ciclos de tempo específicos pode ser mais vantajosa em folhas finas de polímero. No entanto, o processo é uma abordagem nova que exige ajustes. Ainda há espaço para melhor explorar os parâmetros do processo e compreender completamente seu potencial e suas limitações.

Quando se trata de chapas, a corrosão acústica usando água se mostra mais apropriada em termos de tempo, quando se procura modificar rapidamente uma única face da chapa. Isso pode ser útil em situações em que se deseja criar um arranjo de microestruturas padronizado ou alterar a morfologia da superfície sem afetar as propriedades do lado oposto dessa chapa.

Por outro lado, quando se faz necessário modificar toda a espessura do material, como no caso das folhas de PTFE, a corrosão acústica sequencial pode ser uma opção eficaz. A alternância entre diferentes líquidos em um banho de ultrassom proporciona maior controle sobre a microestruturação, permitindo a possível criação de orifícios uniformes.

8.1.3 STIM

A técnica STIM não requer uma preparação especial da amostra em estudo. Além disso, não se faz necessário o recobrimento da amostra com material condutor. Por esses motivos, a técnica STIM possui características interessantes quando comparada à técnica SEM.

A técnica STIM pode interferir no material sob análise e, portanto, provocar alterações na estrutura microscópica da amostra, uma vez que prótons com energia de alguns MeV são utilizados na análise. No entanto, os resultados obtidos mostram que a interferência é mínima nas condições experimentais do presente trabalho.

A técnica em si torna-se complexa quando se trata do processamento dos dados para formar imagens 3D. A interpretação dos dados requer um entendimento aprofundado dos conceitos físicos envolvidos, bem como de técnicas avançadas de análise de imagem e processamento de dados.

A técnica STIM pode fornecer medições cruciais de densidade, espessura ou variação da massa. Esses parâmetros estão diretamente relacionados ao espectro de energia dos íons transmitidos e à sinergia entre SPT e CT. Encontrar a sinergia entre SPT e CT tem se mostrado desafiador, pois não existem protocolos predefinidos que a determinem de forma rápida, principalmente devido ao grande volume de dados envolvidos.

8.2 CONCLUSÃO

Em síntese, este trabalho confirma a viabilidade da microestruturação do material PTFE. Foi demonstrado que o tratamento pós-irradiação das microestruturas com ultrassom é uma maneira eficaz e alternativa ao tradicional etching químico, tanto em chapas espessas, quanto em folhas.

Os resultados obtidos indicam que a corrosão acústica sequencial resulta em uma corrosão mais uniforme, permitindo um controle maior sobre a formação da microestrutura desejada. Ainda, os resultados indicam que essa metodologia pode ser uma solução promissora para novas possibilidades na linha de microfeixe de íons do LII-UFRGS.

Além disso, este trabalho ressaltou a importância da integração dos protocolos SPT e CT acoplados à técnica STIM para examinar a morfologia interna de microestruturas criadas com a técnica PBW. Ao contrastar essa abordagem com as tradicionais técnicas SEM e OM, tornou-se evidente o significativo avanço proporcionado pela combinação desses processamentos. Assim, a pesquisa não apenas valida a sinergia entre os protocolos SPT e CT aplicados à técnica STIM, como aponta para um novo patamar de excelência na caracterização de microestruturas avançadas.

Finalmente, os resultados demonstraram claramente que nossa abordagem inovadora oferece um exame qualitativo que nunca havia sido visto pelas demais técnicas. Esse avanço apresenta uma contribuição significativa para o campo da modificação e da caracterização de materiais por feixes de íons, especialmente na compreensão do processo de microestruturação em materiais com natureza não reativa e estabilidade química excepcional.

8.3 AVANÇOS NECESSARIOS E NOVOS CAMINHOS

Este trabalho encontra-se concluído, estabelecendo uma base sólida para os avanços necessários no sistema de microfeixe de íons, assim como na fabricação e caracterização de microestruturas com elevada razão de aspecto. Pesquisas futuras poderão focar na utilização da técnica STIM para caracterizar amostras biológicas e biomarcadores.

Há várias abordagens que podem ser exploradas, dependendo da aplicação desejada, abrangendo áreas como: Ciência dos Materiais, Microeletrônica, Ciências Planetárias e Geologia. Entretanto, as ferramentas criadas para a técnica STIM demandam um esforço adicional, tanto em termos de otimização dos instrumentos quanto no processamento e análise dos dados encontrados.

Além disso, a complexidade do espectro de energia gerada por essa técnica torna necessário o desenvolvimento de metodologias de deconvolução. Tal metodologia, visa tornar mínimo os efeitos da resolução do detector, stragging e outras incertezas do sistema de medição do microfeixe de íons, abrindo novos caminhos para a extração de informações quantitativas, como espessura, densidade e massa. Tal aprimoramento é relevante para descoberta de novas membranas, com permeabilidade seletiva, resistência mecânica e funcionalidade em ambientes extremos.

A caracterização de membranas com poros ou canais altamente alinhados, revela-se uma estratégia eficaz para otimizar o transporte de moléculas específicas. Tal abordagem favorece possíveis ganhos significativos na eficiência de processos de dessalinização, captura de CO₂ ou armazenamento de hidrogênio.

Essas propostas representam apenas algumas das muitas possibilidades que a continuidade da pesquisa pode oferecer. Espera-se conhecer novas propriedades e facilitar o desenvolvimento de materiais multifuncionais, abrindo um caminho para promover a otimização de processos, como a liberação inteligente de fármacos em ambientes específicos.

8.4 PRODUÇÃO ACADÊMICA

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2022: XXII Escola de Verão Jorge André Swieca de Física Nuclear Experimental. Instituto de Física Da Universidade de São Paulo, IFUSP, Brasil.

2021: Introdução à Nanofabricação Eletroquímica e Caracterização de Superfícies. (Carga horária: 10h). Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, CBPF, Brasil.

2021: Escola Ricardo Rodrigues de Luz Síncrotron (ER2LS). (Carga horária: 72h). Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, CNPEM, Brasil.

2021: Micro e nanofabricação no LABNANO/CBPF. (Carga horária: 10h). Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, CBPF, Brasil.

2021: Microscopia Eletrônica de Varredura. (Carga horária: 10h). Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, CBPF, Brasil.

2020: Nuclear Analytical Techniques for Forensic Science. International Atomic Energy Agency, IAEA, Austria.

ARTIGOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

VILA BAUER, DEIVERTI; DEBASTIANI, RAFAELA ; TELLES DE SOUZA, CLAUDIA ; AMARAL, LIVIO ; FERRAZ DIAS, JOHNNY . The potentialities of ultrasound as an alternative to chemical etching for proton beam writing micropatterning. JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, v. 139, p. 52407, 2022. DOI: 10.1002/app.52407.

HENRIQUE FONTELES, ^{*A} T. S. KLIPPEL^A, JULIA MARCOLIN^B, **DEIVERTI BAUER^A**, DAPHNE TORGO^B, LAURA BOOSE^B, KARINE BEGNINI^B, EDUARDO FILIPPI-CHIELA ^C, GUIDO LENZ ^B, JOHNNY FERRAZ DIAS ^A, PEDRO LUIS GRANDE ^A. Micro-PIXE reveals cisplatin uptake followed by Fe accumulation in U87 cells. J. ANAL. AT. SPECTROM., 2024, 39, 2087. DOI: 10.1039/d4ja00179f.

PUBLICAÇÃO EM EVENTOS

BAUER, D.V. The potentialities of ultrasound as an alternative to chemical etching for proton beam writing micropatterning. 2022. (Apresentação de Trabalho/Congresso)

XXXV Salão de Iniciação Científica UFRGS. Membro da Comissão Julgadora. 2023.

REFERÊNCIAS

1. Pallon, J.; Auzelyte, V.; Elfman, M.; Garmer, M.; Kristiansson, P.; Malmqvist, K.; Nilsson, C.; Shariff, A.; Wegdén, M. An Off-Axis STIM Procedure for Precise Mass Determination and Imaging. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2004**, *219–220*, 988–993, doi:10.1016/j.nimb.2004.01.201.
2. Schwertner, M.; Sakellariou, A.; Reinert, T.; Butz, T. Scanning Transmission Ion Micro-Tomography (STIM-T) of Biological Specimens. *Ultramicroscopy* **2006**, *106*, 574–581, doi:10.1016/j.ultramic.2006.02.003.
3. Stori, E.M.; De Souza, C.T.; Amaral, L.; Fink, D.; Papaléo, R.M.; Dias, J.F. Use of STIM for Morphological Studies of Microstructured Polymer Foils. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2013**, *306*, 99–103, doi:10.1016/j.nimb.2012.10.024.
4. Michelet, C.; Barberet, P.; Moretto, P.; Seznec, H. Development and Applications of STIM- and PIXE-Tomography: A Review. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2015**, *363*, 55–60, doi:10.1016/j.nimb.2015.08.070.
5. Van Kan, J.A.; Malar, P.; Wang, Y.H. Resist Materials for Proton Beam Writing: A Review. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *310*, 100–111, doi:10.1016/j.apsusc.2014.04.147.
6. Velazco, A.; Béché, A.; Jannis, D.; Verbeeck, J. Reducing Electron Beam Damage through Alternative STEM Scanning Strategies, Part I: Experimental Findings. *Ultramicroscopy* **2022**, *232*, 113398, doi:10.1016/j.ultramic.2021.113398.
7. Chetih, N.; Messali, Z. Tomographic Image Reconstruction Using Filtered Back Projection (FBP) and Algebraic Reconstruction Technique (ART). *3rd Int. Conf. Control. Eng. Inf. Technol. CEIT 2015* **2015**, 1–6, doi:10.1109/CEIT.2015.7233031.
8. Pontau, A. Ion Microbeam Tomography. *Mater. Des.* **1991**, *12*, 345–346, doi:10.1016/0261-3069(91)90079-J.

9. Bench, G.; Saint, A.; Cholewa, M.; Legge, G.J.F.; Weirup, D.L.; Pontau, A.E. STIM Tomography: A Three-Dimensional High Resolution Imaging Tool. *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B* **1992**, *68*, 481–490, doi:10.1016/0168-583X(92)96127-K.
10. Bench, G.; Saint, A.; Legge, G.J.F.; Cholewa, M. Applications of Energy Loss Contrast STIM. *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B* **1993**, *77*, 175–183, doi:10.1016/0168-583X(93)95541-C.
11. Lefevre, H.W.; Schofield, R.M.S.; Bench, G.S.; Legge, G.J.F. STIM with Energy Loss Contrast: An Imaging Modality Unique to MeV Ions. *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B* **1991**, *54*, 363–370, doi:10.1016/0168-583X(91)95538-O.
12. Zhu, S.; Deng, W.; Su, Y. Recent Advances in Preparation of Metallic Superhydrophobic Surface by Chemical Etching and Its Applications. *Chinese J. Chem. Eng.* **2023**, *61*, 221–236, doi:10.1016/j.cjche.2023.02.018.
13. Souza, C.T. Microestruturação de Membranas de Poli(Tereflanato de Etileno) Por Microfeixe de Íons. *Tese Doutorado* **2013**, 153.
14. Radulovic, L.L.; Wojcinski, Z.W. *PTFE (Polytetrafluoroethylene; Teflon®)*; Third Edit.; Elsevier, 2014; Vol. 3; ISBN 9780123864543.
15. Du PONT PTFE Data Sheet Available online: <http://www1.mscdirect.com/MSDS/MSDS00014/48703219-20110702.PDF> (accessed on 28 May 2023).
16. Wang, R.; Xu, G.; He, Y. Structure and Properties of Polytetrafluoroethylene (PTFE) Fibers. *E-Polymers* **2017**, *17*, 215–220, doi:10.1515/epoly-2016-0059.
17. Ebnesajjad, S. Polytetrafluoroethylene: Properties and Structure. *Expand. PTFE Appl. Handb.* **2017**, 9–24, doi:10.1016/b978-1-4377-7855-7.00002-x.
18. Cui, Z.; Drioli, E.; Lee, Y.M. Recent Progress in Fluoropolymers for Membranes. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 164–198, doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.07.008.

19. Puts, G.J.; Crouse, P.; Ameduri, B.M. Polytetrafluoroethylene: Synthesis and Characterization of the Original Extreme Polymer. *Chem. Rev.* **2019**, doi:10.1021/acs.chemrev.8b00458.
20. Oshima, A.; Horiuchi, H.; Nakamura, A.; Kobayashi, S.; Terui, A.; Mino, A.; Shimura, R.; Washio, M. Trapped Radical Behavior of Electron Beam Irradiated Polytetrafluoroethylene Fine Powder at Various Temperatures. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 1–7, doi:10.1038/s41598-021-90462-6.
21. Kasai, N.; Kakudo, M.; Kasai, N.; Eroglu S., Toprak S., Urgan O, MD, Ozge E. Onur, MD, Arzu Denizbasi, MD, Haldun Akoglu, MD, Cigdem Ozpolat, MD, Ebru Akoglu, M. *X-Ray Diffraction by Macromolecules*; 2005; Vol. 33; ISBN 4062074052 3540253173 9783540253174.
22. Švorčík, V.; Řezníčková, A.; Kolská, Z.; Slepíčková, P.; Hnatowicz, V. Variable Surface Properties of PTFE Foils. *E-Polymers* **2010**, 4–10, doi:10.1515/epoly.2010.10.1.1493.
23. Lee, S.W.; Hong, J.W.; Wye, M.Y.; Kim, J.H.; Kang, H.J.; Lee, Y.S. Surface Modification and Adhesion Improvement of PTFE Film by Ion Beam Irradiation. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2004**, 219–220, 963–967, doi:10.1016/j.nimb.2004.01.197.
24. Ptfе, P. Produtos Em PTFE. 11–14.
25. Yi, G.; Tang, X.; Du, L.; Li, X.; Zhao, S. Hollow Fiber Polytetrafluoroethylene Membrane Heat Exchanger with Anti-Corrosion Properties. *J. Memb. Sci.* **2023**, 678, 121664, doi:10.1016/j.memsci.2023.121664.
26. Roina, Y.; Gonçalves, A.M.; Fregnaux, M.; Auber, F.; Herlem, G. Sodium Naphthalenide Diglyme Solution for Etching PTFE, Characterizations and Molecular Modelization. *ChemistrySelect* **2022**, 7, doi:10.1002/slct.202200153.
27. Kim, S.R. Surface Modification of Poly(Tetrafluoroethylene) Film by Chemical Etching, Plasma, and Ion Beam Treatments. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 77, 1913–1920, doi:10.1002/1097-4628(20000829)77:9<1913::AID-APP7>3.0.CO;2-#.

28. Sheldon, D.J.; Parr, J.M.; Crimmin, M.R. Room Temperature Defluorination of Poly(Tetrafluoro)Ethylene by a Magnesium Reagent. **2023**, 2, doi:10.1021/jacs.3c02526.
29. Dwight, D.W.; Riggs, W.M. Fluoropolymer Surface Studies. *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, 47, 650–660, doi:10.1016/0021-9797(74)90242-2.
30. Marchesi, J.T.; Keith, H.D.; Garton, A. Adhesion to Sodium Naphthalenide Treated Fluoropolymers. Part iii. Mechanism of Adhesion. *J. Adhes.* **1992**, 39, 185–205, doi:10.1080/00218469208030462.
31. Sharma, E.; Rathi, R.; Misharwal, J.; Sinhmar, B.; Kumari, S.; Dalal, J.; Kumar, A. Evolution in Lithography Techniques: Microlithography to Nanolithography. *Nanomaterials* **2022**, 12, 1–34, doi:10.3390/nano12162754.
32. Acikgoz, C.; Hempenius, M.A.; Huskens, J.; Vancso, G.J. Polymers in Conventional and Alternative Lithography for the Fabrication of Nanostructures. *Eur. Polym. J.* **2011**, 47, 2033–2052, doi:10.1016/j.eurpolymj.2011.07.025.
33. Qin, Z.; Xiang, H.; Liu, J.; Zeng, X. High-Performance Oil-Water Separation Polytetrafluoroethylene Membranes Prepared by Picosecond Laser Direct Ablation and Drilling. *Mater. Des.* **2019**, 184, 108200, doi:10.1016/j.matdes.2019.108200.
34. Stori, E.M.; De Souza, C.T.; Dias, J.F. Fabrication and Analysis of Polymer Microstructures through Ion Microprobe Techniques. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, 133, 1–10, doi:10.1002/app.43253.
35. de Souza, C.T.; Stori, E.M.; Bouffleur, L.A.; Papaléo, R.M.; Dias, J.F. The Effect of Local Fluence on the Micropatterning of Poly(Ethylene Terephthalate) Foils through Proton Beam Writing. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2016**, 122, doi:10.1007/s00339-016-0210-9.
36. Sum, T.C.; Bettiol, A.A.; Seng, H.L.; Rajta, I.; Van Kan, J.A.; Watt, F. Proton Beam Writing of Passive Waveguides in PMMA. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2003**, 210, 266–271, doi:10.1016/S0168-583X(03)01028-0.

37. Watt, F.; Breese, M.B.H.; Bettioli, A.A.; van Kan, J.A. Proton Beam Writing. *Mater. Today* **2007**, *10*, 20–29, doi:10.1016/S1369-7021(07)70129-3.
38. Nagasawa, N.; Kimura, A.; Idesaki, A.; Yamada, N.; Koka, M.; Satoh, T.; Ishii, Y.; Taguchi, M. Microfabrication of Biocompatible Hydrogels by Proton Beam Writing. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2017**, *409*, 102–106, doi:10.1016/j.nimb.2017.04.043.
39. Van Kan, J.A.; Malar, P.; Wang, Y.H. Resist Materials for Proton Beam Writing: A Review. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *310*, 100–111, doi:10.1016/j.apsusc.2014.04.147.
40. Takeuchi, M.; Yamaguchi, A.; Kobayashi, T.; Utsumi, Y. Modification of the Transmittance of Bulk Polytetrafluoroethylene via Synchrotron Radiation Irradiation. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2019**, *32*, 253–256, doi:10.2494/photopolymer.32.253.
41. Gong, D.; Long, J.; Fan, P.; Jiang, D.; Zhang, H.; Zhong, M. Thermal Stability of Micro-Nano Structures and Superhydrophobicity of Polytetrafluoroethylene Films Formed by Hot Embossing via a Picosecond Laser Ablated Template. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *331*, 437–443, doi:10.1016/j.apsusc.2015.01.102.
42. Obilor, A.F.; Pacella, M.; Wilson, A.; Silberschmidt, V. V. *Micro-Texturing of Polymer Surfaces Using Lasers: A Review*; Springer London, 2022; Vol. 120; ISBN 0123456789.
43. Ahad, I.U.; Butruk, B.; Ayele, M.; Budner, B.; Bartnik, A.; Fiedorowicz, H.; Ciach, T.; Brabazon, D. Extreme Ultraviolet (EUV) Surface Modification of Polytetrafluoroethylene (PTFE) for Control of Biocompatibility. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2014**, *364*, 98–107, doi:10.1016/j.nimb.2015.08.093.
44. Kitamura(Ogawa), A.; Satoh, T.; Koka, M.; Kobayashi, T.; Kamiya, T. Fabrication of Micro-Prominences on PTFE Surface Using Proton Beam Writing. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2013**, *306*, 288–291, doi:10.1016/j.nimb.2012.11.033.

45. Nishikawa, H.; Hozumi, T. Application of Proton Beam Writing for the Direct Etching of Polytetrafluoroethylene for Polydimethylsiloxane Replica Molding. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **2013**, *31*, 06F403, doi:10.1116/1.4821650.
46. Gomez-Morilla, I.; Sofield, C.J.; Grime, G.W.; Gwilliam, R. Rapid Deep Micromachining of Polytetrafluoroethylene by MeV Ion Bombardment in Oxygen-Rich Atmospheres. *J. Micromechanics Microengineering* **2005**, *15*, 698–701, doi:10.1088/0960-1317/15/4/004.
47. de Souza, C.T.; Stori, E.M.; Bouffleur, L.A.; Papaléo, R.M.; Dias, J.F. The Effect of Local Fluence on the Micropatterning of Poly(Ethylene Terephthalate) Foils through Proton Beam Writing. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2016**, *122*, doi:10.1007/s00339-016-0210-9.
48. Liang, J.; Kohsaka, F.; Matsuo, T.; Ueda, T. Wet Etched High Aspect Ratio Microstructures on Quartz for MEMS Applications. *IEEJ Trans. Sensors Micromachines* **2007**, *127*, 337–342, doi:10.1541/ieejsmas.127.337.
49. Bolhuis, S.; van Kan, J.A.; Watt, F. Enhancement of Proton Beam Writing in PMMA through Optimization of the Development Procedure. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2009**, *267*, 2302–2305, doi:10.1016/j.nimb.2009.03.045.
50. Udalagama, C.; Bettioli, A.A.; Watt, F. Stochastic Spatial Energy Deposition Profiles for MeV Protons and KeV Electrons. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2009**, *80*, doi:10.1103/PhysRevB.80.224107.
51. Abd-elmonem, M.S.; Salem, W.M.; Elshall, M.A. Effect of Ion Beam Irradiation on the Physical and Chemical Properties of Plasticized Poly Ethylene Terephthalate (PET) Polymer Used in Medical Device. **2015**, *6*.
52. Barshilia, H.C.; Gupta, N. Superhydrophobic Polytetra Fluoroethylene Surfaces with Leaf-like Micro-Protrusions through Ar p O 2 Plasma Etching Process. **2014**, *99*, 42–48, doi:10.1016/j.vacuum.2013.04.020.
53. Lin, L.; Rui, L.; Li, C.; Liu, Q.; Li, S.; Xia, Y.; Hu, H.; Yang, W.; Xu, H. Study on CO₂-Based Plasmas for Surface Modification of Polytetrafluoroethylene and the Wettability Effects. *J. CO₂ Util.* **2021**, *53*, 101752,

doi:10.1016/j.jcou.2021.101752.

54. Ohkubo, Y.; Okazaki, Y.; Nishino, M.; Seto, Y.; Endo, K.; Yamamura, K. Flexible Selection of the Functional-Group Ratio on a Polytetrafluoroethylene (PTFE) Surface Using a Single-Gas Plasma Treatment. *RSC Adv.* **2022**, *12*, 31246–31254, doi:10.1039/d2ra04763b.
55. Ryan, M.E.; Badyal, J.P.S. Surface Texturing of PTFE Film Using Non-Equilibrium Plasmas. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1377–1382, doi:10.1021/ma00109a008.
56. Ohkubo, Y.; Ishihara, K.; Sato, H.; Shibahara, M.; Nagatani, A.; Honda, K.; Endo, K.; Yamamura, Y. Adhesive-Free Adhesion between Polytetrafluoroethylene (PTFE) and Isobutylene-Isoprene Rubber (IIR): Via Heat-Assisted Plasma Treatment. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 6432–6438, doi:10.1039/c6ra27642c.
57. Brun, S.; Savu, V.; Schintke, S.; Guibert, E.; Keppner, H.; Brugger, J.; Whitlow, H.J. Application of Stencil Masks for Ion Beam Lithographic Patterning. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2013**, *306*, 292–295, doi:10.1016/j.nimb.2012.12.064.
58. Sofield, C.; Sugden, S.; Ing, J.; Bridwell, L.; Wang, Y. Ion Beam Modification of Polymers. *Vacuum* **1993**, *44*, 285–290, doi:10.1016/0042-207X(93)90171-6.
59. Brennen, C.E. *CAVITATION AND BUBBLE DYNAMICS* By; 2003; ISBN 0195094093.
60. Lauterborn, W.; Kurz, T. Physics of Bubble Oscillations. *Reports Prog. Phys.* **2010**, *73*, doi:10.1088/0034-4885/73/10/106501.
61. de Vila Bauer, D.; Debastiani, R.; Telles de Souza, C.; Amaral, L.; Ferraz Dias, J. The Potentialities of Ultrasound as an Alternative to Chemical Etching for Proton Beam Writing Micropatterning. *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, *139*, 1–8, doi:10.1002/app.52407.
62. Küpper, D.; Küpper, D.; Georgiev, Y.M.; Wahlbrink, T.; Henschel, W.; Bell, G.; Kurz, H. Megasonic-Assisted Development of Nanostructures: Investigations on High Aspect Ratio Nanoholes. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*,

- 5055–5057, doi:10.1063/1.1819986.
63. OYAMA, R.; MATSUYAMA, S.; ISHII, K.; YAMAZAKI, H.; KIKUCHI, Y.; INOMATA, K.; WATANABE, Y.; ISHIZAKI, A.; KAWAMURA, Y.; YAMAGUCHI, T.; et al. Development of Microbeam Scanning System. *Int. J. PIXE* **2007**, *17*, 23–31, doi:10.1142/s012908350700106x.
 64. Watt, F. Proton Beam Writing : A Progress Review Jeroen A . Van Kan *, Andrew A . Bettiol , Kambiz Ansari , Ee Jin Teo , Tze Chien Sum. **2004**, *1*, 464–479.
 65. Chiam, S.Y.; van Kan, J.A.; Osipowicz, T.; Udalagama, C.N.B.; Watt, F. Sidewall Quality in Proton Beam Writing. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2007**, *260*, 455–459, doi:10.1016/j.nimb.2007.02.012.
 66. Giannuzzi, L.A.; Stevie, F.A. A Review of Focused Ion Beam Milling Techniques for TEM Specimen Preparation. *Micron* **1999**, *30*, 197–204, doi:10.1016/S0968-4328(99)00005-0.
 67. Bała, P.; Gajewska, M.; Cios, G.; Kawałko, J.; Wątroba, M.; Bednarczyk, W.; Dziurka, R. Effect of GA+ Ion Beam on the Stability of Retained Austenite in High Carbon Steel. *Mater. Charact.* **2022**, *186*, doi:10.1016/j.matchar.2022.111766.
 68. Langford, R.M.; Nellen, P.M.; Gierak, J.; Fu, Y. Focused Ion Beam Micro- and Nanoengineering. *MRS Bull.* **2007**, *32*, 417–423, doi:10.1557/mrs2007.65.
 69. Matsui, S.; Ochiai, Y. Focused Ion Beam Applications to Solid State Devices. *Nanotechnology* **1996**, *7*, 247–258, doi:10.1088/0957-4484/7/3/013.
 70. Shi, Z.; Jefimovs, K.; Stampanoni, M.; Romano, L. High Aspect Ratio Arrays of Si Nano-Pillars Using Displacement Talbot Lithography and Gas-MacEtch. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2023**, *157*, 107311, doi:10.1016/j.mssp.2023.107311.
 71. Bharti, A.; Turchet, A.; Marmioli, B. X-Ray Lithography for Nanofabrication: Is There a Future? *Front. Nanotechnol.* **2022**, *4*, 1–8,

doi:10.3389/fnano.2022.835701.

72. Benchabane, S.; Robert, L.; Rauch, J.Y.; Khelif, A.; Laude, V. Highly Selective Electroplated Nickel Mask for Lithium Niobate Dry Etching. *J. Appl. Phys.* **2009**, *105*, doi:10.1063/1.3125315.
73. Schüffelgen, P.; Rosenbach, D.; Li, C.; Schmitt, T.W.; Schleenvoigt, M.; Jalil, A.R.; Schmitt, S.; Kölzer, J.; Wang, M.; Bennemann, B.; et al. Selective Area Growth and Stencil Lithography for in Situ Fabricated Quantum Devices. *Nat. Nanotechnol.* **2019**, *14*, 825–831, doi:10.1038/s41565-019-0506-y.
74. Cutroneo, M.; Havranek, V.; Mackova, A.; Malinsky, P.; Torrisi, A.; Silipigni, L.; Sofer, Z.; Torrisi, L. Selective Modification of Electrical Insulator Material by Ion Micro Beam for the Fabrication of Circuit Elements. *Radiat. Eff. Defects Solids* **2020**, *175*, 307–317, doi:10.1080/10420150.2019.1701462.
75. Souza, C.T. de Formação de Nanoporos Em Folhas de Policarbonato Pelo Método de Track Etching, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, 2009.
76. Hale, P.S.; Kappen, P.; Brack, N.; Prissanaroon, W.; Pigram, P.J.; Liesegang, J. Micropatterning of Fluoropolymers. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *252*, 2217–2228, doi:10.1016/j.apsusc.2005.03.228.
77. Nowak, R.; Metev, S. Thermochemical Laser Etching of Stainless Steel and Titanium in Liquids. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **1996**, *63*, 133–138, doi:10.1007/BF01567640.
78. Ziegler, J.F. SRIM - The Stopping and Range of Ions in Matter Available online: <http://www.srim.org/> (accessed on 27 August 2024).
79. Grime, G.W. Materials Patterning and Characterisation at the Nanometre Scale Using Focused MeV Ion Beams: Present Achievements and Future Prospects. *Acta Phys. Pol. A* **2009**, *115*, 467–472, doi:10.12693/APhysPolA.115.467.
80. L. Compagnini, G. Calcagno, G.F. Structural Modification of Polymer Films by Ion Irradiation. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.*
81. Park, S.K.; Lee, S.Y.; Lee, C.S.; Kim, H.M.; Joo, J.; Beag, Y.W.; Koh, S.K.

- High Energy (MeV) Ion-Irradiated π -Conjugated Polyaniline: Transition from Insulating State to Carbonized Conducting State. *J. Appl. Phys.* **2004**, *96*, 1914–1918, doi:10.1063/1.1769603.
82. Maloba, M.; Msimanga, M.; Moloj, S.J. Ion Beam Modification of Polyaniline: Optical and Electrical Properties of Cu⁺ Ion Implanted Thin Films. *Mater. Today Commun.* **2020**, *24*, doi:10.1016/j.mtcomm.2020.101022.
83. Shah, S.; Qureshi, A.; Singh, N.L.; Kulriya, P.K.; Singh, K.P.; Avasthi, D.K. Structural and Chemical Modification of Polymer Composite by Proton Irradiation. *Surf. Coatings Technol.* **2009**, *203*, 2595–2599, doi:10.1016/j.surfcoat.2009.02.052.
84. Lee, E.H. Ion-Beam Modification of Polymeric Materials - Fundamental Principles and Applications. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **1999**, *151*, 29–41, doi:10.1016/S0168-583X(99)00129-9.
85. Martines, M.A.U.; Davolos, M.R.; Júnior, M.J. O Efeito Do Ultra-Som Em Reações Químicas. *Quim. Nova* **2000**, *23*, 156–251, doi:10.1590/S0100-40422000000200017.
86. Kenneth S. Suslick *ULTRASOUND IN SYNTHESIS*; Scheffold, E.R., Ed.; vol 4.; School of Chemical Sciences University of Illinois at Urbana-Champaign, 1986;
87. Flint, E.B.; Suslick, K.S.; Series, N.; Sep, N. The Temperature of Cavitation. *Icarus* **1999**, *253*, 1397–1399.
88. Vaidya, H.A.; Ertunç, Ö.; Lichtenegger, T.; Delgado, A.; Skupin, A. The Penetration of Acoustic Cavitation Bubbles into Micrometer-Scale Cavities. *Ultrasonics* **2016**, *67*, 190–198, doi:10.1016/j.ultras.2015.12.009.
89. Luz, A.P.; Ribeiro, S.; Pandolfelli, V.C. Review Article: Use of the Wettability in the Investigation of the Corrosion Behaviour of the Refractory Materials. *Ceramica* **2008**, *54*, 174–183, doi:10.1590/s0366-69132008000200007.
90. Zhou, Z.H.; Zhang, Q.; Wang, H.Z.; Xu, Z.C.; Zhang, L.; Liu, D.D.; Zhang,

- L. Wettability of a PTFE Surface by Aqueous Solutions of Zwitterionic Surfactants: Effect of Molecular Structure. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2016**, *489*, 370–377, doi:10.1016/j.colsurfa.2015.11.004.
91. Borruto, A.; Crivellone, G.; Marani, F. Influence of Surface Wettability on Friction and Wear Tests. *Wear* **1998**, *222*, 57–65, doi:10.1016/S0043-1648(98)00256-7.
 92. Sarasua, J.A.; Rubio, L.R.; Aranzabe, E.; Vilela, J.L.V. Energetic Study of Ultrasonic Wettability Enhancement. *Ultrason. Sonochem.* **2021**, *79*, 105768, doi:10.1016/j.ultsonch.2021.105768.
 93. Bui, T.Q.; Ngo, H.T.M.; Tran, H.T. Surface-Protective Assistance of Ultrasound in Synthesis of Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles and in Preparation of Mono-Core Magnetite-Silica Nanocomposites. *J. Sci. Adv. Mater. Devices* **2018**, *3*, 323–330, doi:10.1016/j.jsamd.2018.07.002.
 94. Jakšić, M.; Provatas, G.; Mihalić, I.B.; Crnjac, A.; Cosic, D.; Dunatov, T.; Romanenko, O.; Siketić, Z. The Dual Ion Beam Microprobe. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2023**, *539*, 120–126, doi:10.1016/j.nimb.2023.03.031.
 95. Watt, F.; Orlic, I.; Loh, K.K.; Sow, C.H.; Thong, P.; Liew, S.C.; Osipowicz, T.; Choo, T.F.; Tang, S.M. The National University of Singapore Nuclear Microscope Facility. *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B* **1994**, *85*, 708–715, doi:10.1016/0168-583X(94)95908-0.
 96. Grime, G.W.; Dawson, M.; Marsh, M.; McArthur, I.C.; Watt, F. The Oxford Submicron Nuclear Microscopy Facility. *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B* **1991**, *54*, 52–63, doi:10.1016/0168-583X(91)95490-5.
 97. Vavpetič, P.; Kelemen, M.; Jenčič, B.; Pelicon, P. Nuclear Microprobe Performance in High-Current Proton Beam Mode for Micro-PIXE. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2017**, *404*, 69–73, doi:10.1016/j.nimb.2017.01.023.
 98. Johansson, S.A.E. PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis. **1989**, *13*, 48–53, doi:https://doi.org/10.1016/0160-9327(89)90002-1.

99. Johansson, S.A.E.; Johansson, T.B. Analytical Application of Particle Induced X-Ray Emission. *Nucl. Instruments Methods* **1976**, *137*, 473–516, doi:10.1016/0029-554X(76)90470-5.
100. Instruments, N. ENERGY-LOSS IMAGE FORMATION IN SCANNING TRANSMISSION ION MICROSCOPY *. **1988**, *30*, 337–341.
101. Tabean, S.; Mousley, M.; Pauly, C.; De Castro, O.; Serralta, E.; Klingner, N.; Mücklich, F.; Hlawacek, G.; Wirtz, T.; Eswara, S. Quantitative Nanoscale Imaging Using Transmission He Ion Channelling Contrast: Proof-of-Concept and Application to Study Isolated Crystalline Defects. *Ultramicroscopy* **2022**, *233*, 113439, doi:10.1016/j.ultramic.2021.113439.
102. Chen, X.; Chen, C.B.; Udalagama, C.N.B.; Ren, M.; Fong, K.E.; Yung, L.Y.L.; Giorgia, P.; Bettiol, A.A.; Watt, F. High-Resolution 3D Imaging and Quantification of Gold Nanoparticles in a Whole Cell Using Scanning Transmission Ion Microscopy. *Biophys. J.* **2013**, *104*, 1419–1425, doi:10.1016/j.bpj.2013.02.015.
103. Wegdén, M. *Development of Techniques for 3D Imaging with Focused Ion Beams*; 2007; ISBN 9789162872670.
104. Huszank, R.; Csedreki, L.; Kertész, Z.; Török, Z. Determination of the Density of Silicon–Nitride Thin Films by Ion-Beam Analytical Techniques (RBS, PIXE, STIM). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2016**, *307*, 341–346, doi:10.1007/s10967-015-4102-9.
105. Sharma, S.K.; Verma, D.S.; Khan, L.U.; Kumar, S.; Khan, S.B. *Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization*; 2018; ISBN 9783319929552.
106. Abdullah, A.; Mohammed, A. Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review. *Proc. 2018 Int. Conf. Hydraul. Pneum. - HERVEX* **2019**, 77–85.
107. Science Lab Material Safety Data Sheet Sucralose. **2013**, 1–8.
108. PTFE 25um: Code FP30-FM-000200 Available online: <https://www.goodfellow.com/p/fp30-fm-000200/ptfe-film> (accessed on 14 June 2023).
109. Stori, E.M.; Doutorado, T. De; Alegre, P. E Elementar De Amostras

Poliméricas E Tecidos. **2014**.

110. Company, D.C. Syltherm XLT - Heat Transfer Fluid Available online:
<https://www.dow.com/documents/en-us/productdatasheet/176/176-01468-01-syltherm-xlt-heat-transfer-fluid.pdf> (accessed on 9 May 2023).
111. SYLTHERM™ XLT Heat Transfer Fluid Technical Manual Available online:
<https://www.dow.com/documents/en-us/app-tech-guide/176/176-01434-01-syltherm-xlt-heat-transfer-fluid-technical-manual.pdf> (accessed on 9 May 2023).
112. Alexandre R. Couture e Dominique Drouin CASINO Available online:
<http://www.srim.org/SREM.htm> (accessed on 27 August 2024).

APÊNDICE A — PENETRAÇÃO DE PRÓTONS E ELÉTRONS EM PTFE

Através dos pacotes TRIM [78] e CASINO [112], podemos simular a penetração de prótons de 2,2 MeV e elétrons de 30 keV em PTFE, respectivamente. Os resultados podem ser visualizados na figura 36.

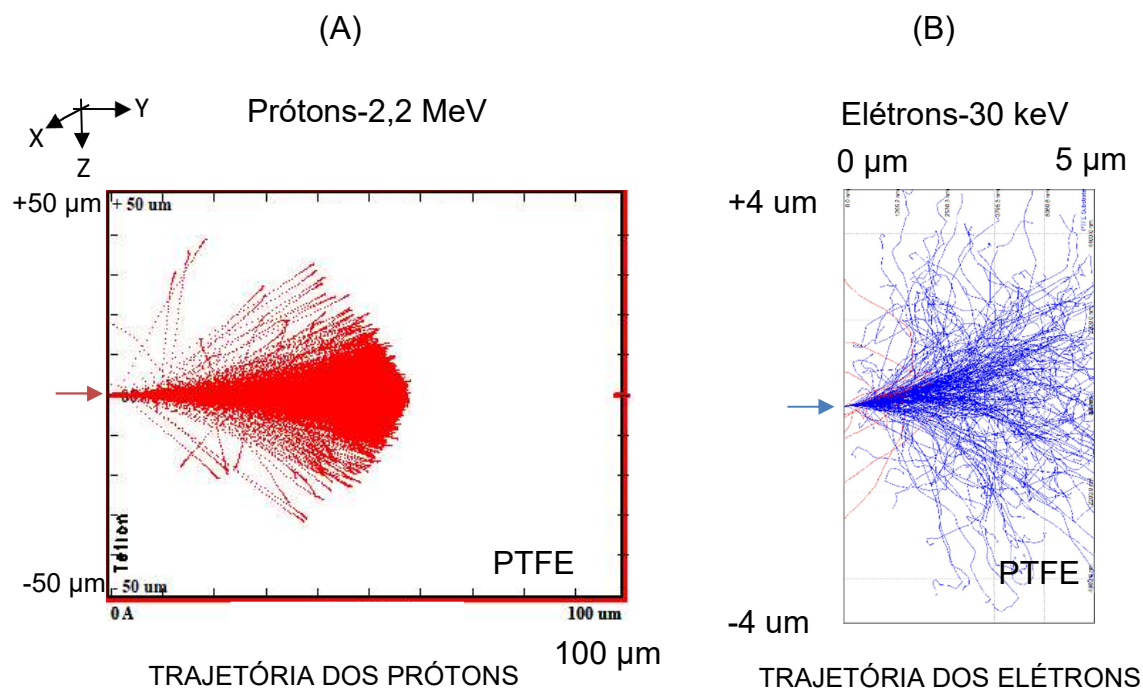


Figura 36: Penetração de prótons (A) e elétrons (B) em PTFE. As imagens foram simuladas usando os pacotes TRIM e CASINO, respectivamente.

Como pode ser visto, prótons de 2,2 MeV penetram aproximadamente 57 μm em PTFE, com trajetórias que se aproximam de retas. Por outro lado, elétrons de 30 keV possuem uma penetração média 10 vezes menor do que prótons com trajetórias irregulares.

A figura 37 compara a trajetória alcançada por prótons de 2,2 MeV em PMMA (A), Mylar (B) e PTFE (C). Também são mostradas as vistas transversais das trajetórias (painéis (a2), (b2) e (c2) com escala entre 0 e $\pm 12,5$ μm e painéis (a3), (b3) e (c3) com escala entre 0 e 28,5 μm).

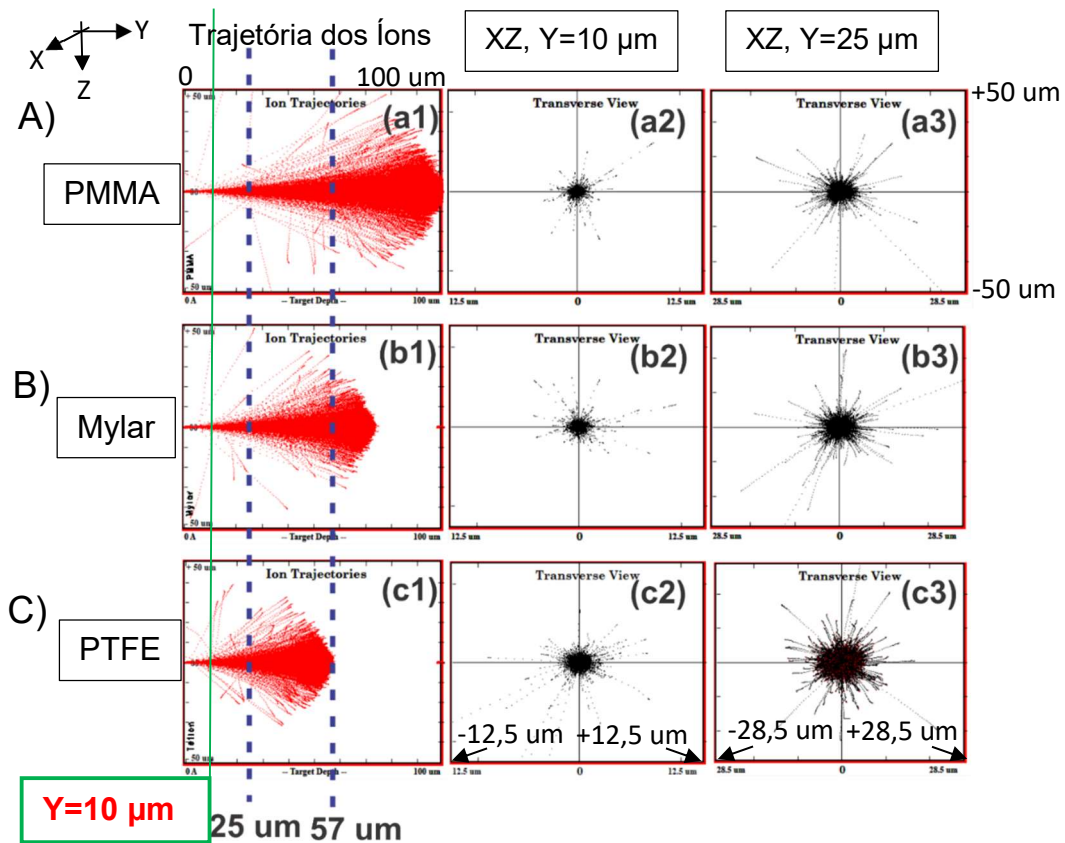


Figura 37: Simulação da penetração de prótons em PMMA (A), Mylar (B) e PTFE (C).

Essas simulações mostram que a penetração de prótons de 2,2 MeV em PTFE é menor em relação aos outros polímeros. Além disso, a dispersão transversal dos íons é maior em PTFE. Tais resultados refletem os diferentes aspectos estruturais dos polímeros. De fato, o PTFE possui uma estrutura mais rígida com densidade maior do que os outros polímeros, o que explica os resultados das simulações.

APÊNDICE B — PROTOCOLO STIM-SPT APLICADO À GRADE DE 75 MESH

Imagem PNG da grade 75 mesh pela técnica STIM

Na figura 38, um transferidor circular (A) representa o plano XY da técnica STIM. Destacando-se em seu centro, a localização do alvo. O alvo foi uma grade de 75 mesh (B) e, entre o intervalo angular (theta 1) e (theta 2), um exame qualitativo ocorreu, utilizando-se a mesma varredura.

Cada varredura cobriu uma área precisa de 150 μm por 150 μm com feixes de íons 2,2 MeV, resultando em uma boa resolução em energia na STIM. Um total de 120 imagens 2D foram obtidas pela técnica STIM em diferentes ângulos, com um incremento de 1 grau cada.

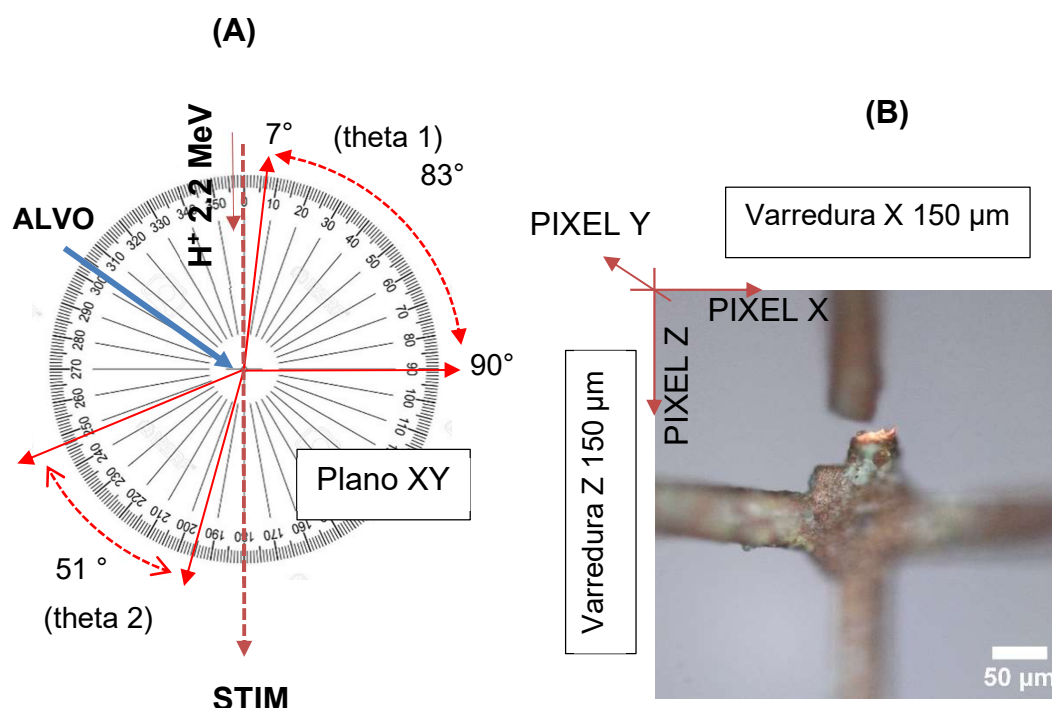
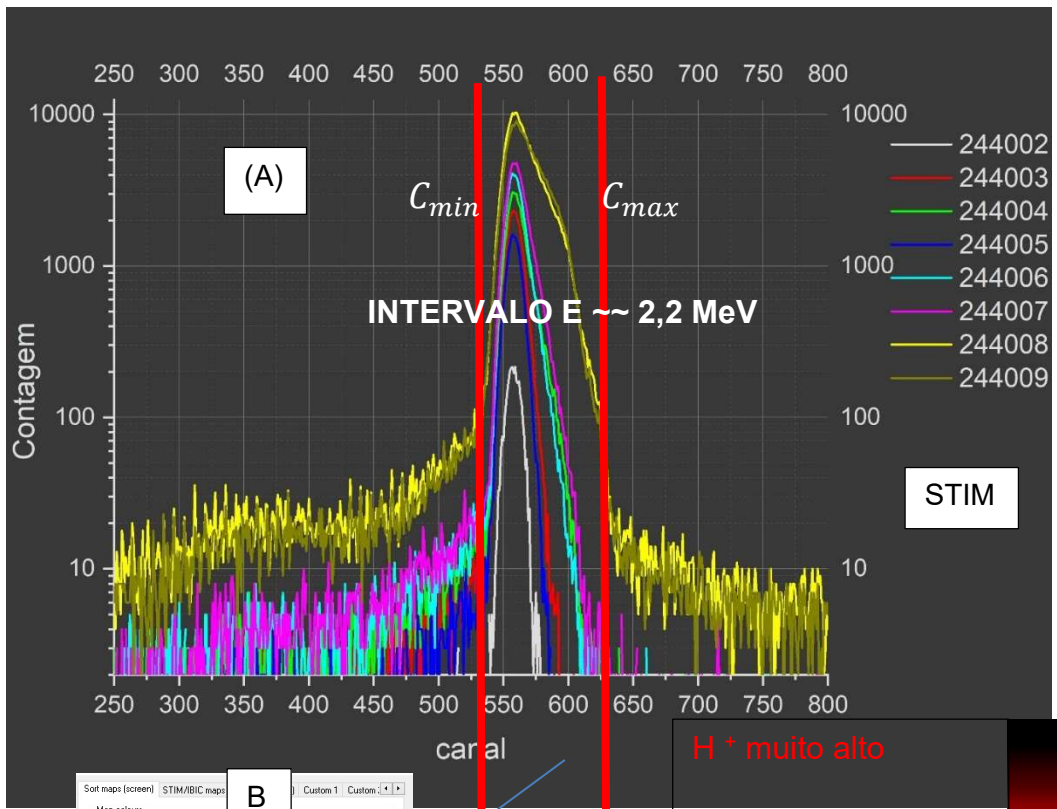


Figura 38: Plano XY da STIM: no seu centro, a localização do alvo, uma grade de 75 mesh: (A) intervalos angulares theta1 e theta2 delimitam onde o alvo foi mapeado. (B) visão ótica – detalhe do alvo e, especificamente, da malha vertical. [Crédito da foto: por Luiz Fernando Heimerdinger Drehmer].

As imagens foram obtidas entre um intervalo específico dos dados obtidos através da técnica STIM (H^+ transmitido versus canal), utilizando o OMDAq, conforme mostrado na figura 39-A, e salvas em formato PNG. A janela do espectro definida abrange um intervalo de energia em canal, que varia de uma perda de energia E_{\min} até E_{\max} . O protocolo SPT não incluiu a funcionalidade de selecionar o intervalo e fatiá-lo em canais, devido ao grande volume de dados que tal procedimento geraria.

A escala de cor foi configurada com um gradiente de cor que destaca a perda de energia máxima do feixe de íons transmitido, representada por tons de vermelho (baixa detecção de íons transmitido), enquanto a região preta indica ausência de perda de energia (alta detecção de íons transmitido), figura 39-B. Essa configuração se deu necessária pois a espessura da grade impede que íons, que possuem energia suficiente, consigam atravessar completamente a malha feita de cobre.

Posteriormente, realizou-se um alinhamento manual meticuloso das imagens, para garantir uma correspondência precisa entre as características da grade. Então, o processamento foi refinado por meio de um recorte da área de maior interesse, visando examinar especificamente na malha vertical, figura 39-C.



B

Sort maps (screen) STIM/BIC maps Custom 1 Custom 2

Map colours: >> Changed << Click to change

File: Load Save Pre-defined colours: Standard DAQ colours

Image processing: Smoothing: Gaussian (wide) Gamma: 0.61 Clipping: High: 100 Low: 0 Reset

True colour scale

This map uses: Default settings These settings

OK Cancel ?

Configuração aplicada no intervalo do canal 525 e 625 via OMDAq

H⁺ muito alto

Nível Moderado

H⁺ muito baixo

Íons H⁺ transmitido

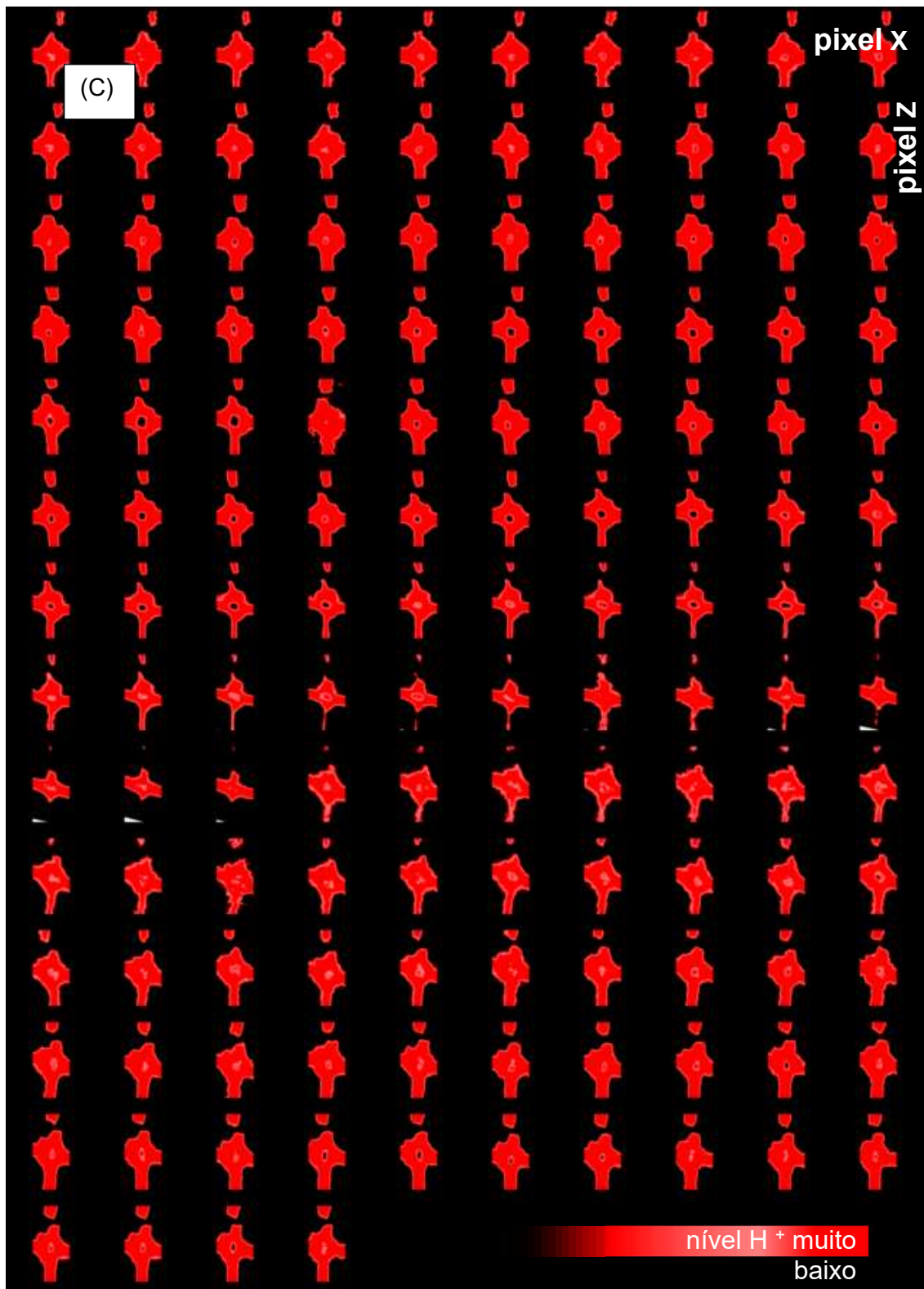


Figura 39: Sequência de imagens obtida pelo protocolo STIM-SPT, mostrando a grade 75 mesh.

APÊNDICE C — PROTOCOLO STIM-CT APLICADO À GRADE DE 75 MESH

O algoritmo utiliza bibliotecas como `numpy`, `os`, `glob`, `matplotlib.pyplot`, `skimage.transform` (para projeção), `skimage.io` (para salvar imagens), e `scipy.ndimage` (para aplicar um filtro gaussiano).

A figura 40 mostra a sequência de passos aplicada ao protocolo STIM-CT. O algoritmo é carregado a partir do arquivo.txt, chamado de STIM projeção (A), e adaptado para ter retroprojeções (retroprojeções sem aplicação de filtro) ao longo das colunas usando a função “`iradon`” da biblioteca `skimage`. A imagem reconstruída (B) é normalizada para o intervalo $[0,1]$ entre preta e branca, seguida pela sua preparação para a inversa da retroprojeção até a recuperação (C) dos dados originais.

A retroprojeção inversa pode ser usada na técnica STIM para reconstruir uma imagem a partir de suas projeções. A incorporação da retroprojeção inversa nesse processamento serviu como um processo de comparação. Ao comparar a imagem do painel A com a imagem do painel C, é possível avaliar a fidelidade do método.

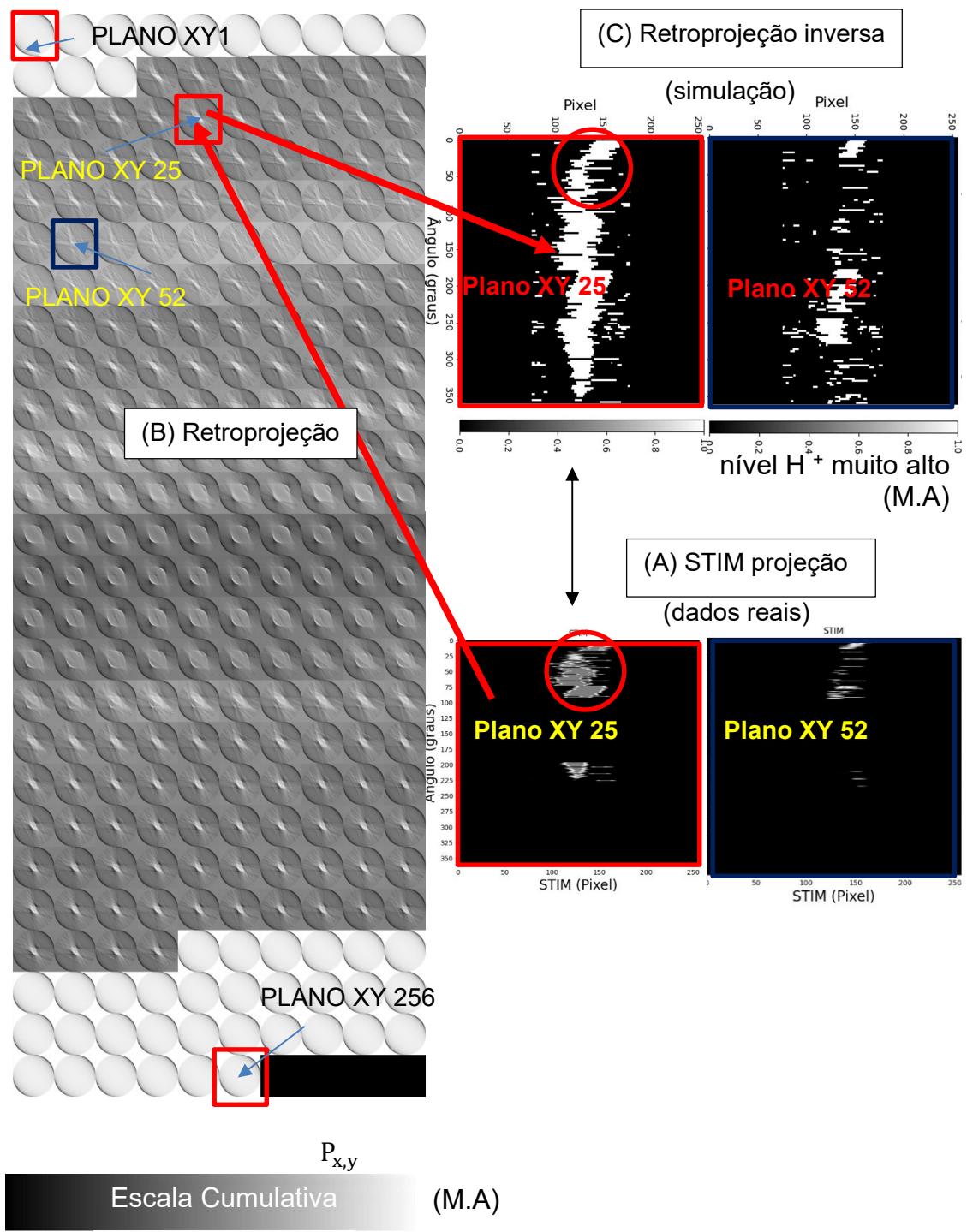


Figura 40: Mosaico comparando duas projeções obtidas pela técnica STIM, com 256 retroprojeções, denominadas pelas letras (A) e (B), e outras duas retroprojeções inversas, denominadas pela letra (C).

APÊNDICE D — FILTRO, FASE 1, APLICADO AO PROTOCOLO STIM-CT

Algumas causas comuns podem contribuir para a introdução de informações falsas em imagens construídas com a retroprojeção. Algumas dessas causas são a incompletude dos dados obtidos pelo protocolo STIM-CT e erro de alinhamento. Neste caso, as imagens obtidas pelo protocolo STIM-CT são refinadas com base em um processo de duas fases. A primeira fase inclui a aplicação de um cálculo em cada pixel retroprojetado (figura 41). Essa etapa é importante, pois ajuda na remoção de informações falsas, advindas do próprio método de reconstrução. O cálculo envolve a diferença ao quadrado de cada valor de pixel $P_{x,y}$ com relação à média

$$\sum_{\text{plano XY retroprojetado 1}}^{256} \left(\sum_{x=1}^M \sum_{y=1}^N I_{x,y} \right)$$

PLANO XY 1

Onde $I_{x,y}$ é o novo valor, dado por

$$(P_{x,y} - \mu_{\text{plano XY}})^2 \text{ e}$$

$$\mu_{\text{plano XY}} = \frac{1}{M*N} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^N P_{x,y}$$

para $M*N = 256*256$

Essa ferramenta ajuda na remoção de possíveis informações falsas. Em áreas homogêneas, a variância deve ser baixa, enquanto em áreas com informações falsas, a variância tende a ser alta.

Assim, algumas imperfeições, em forma de anel ou em forma de linha, podem ser identificadas e corrigidas.

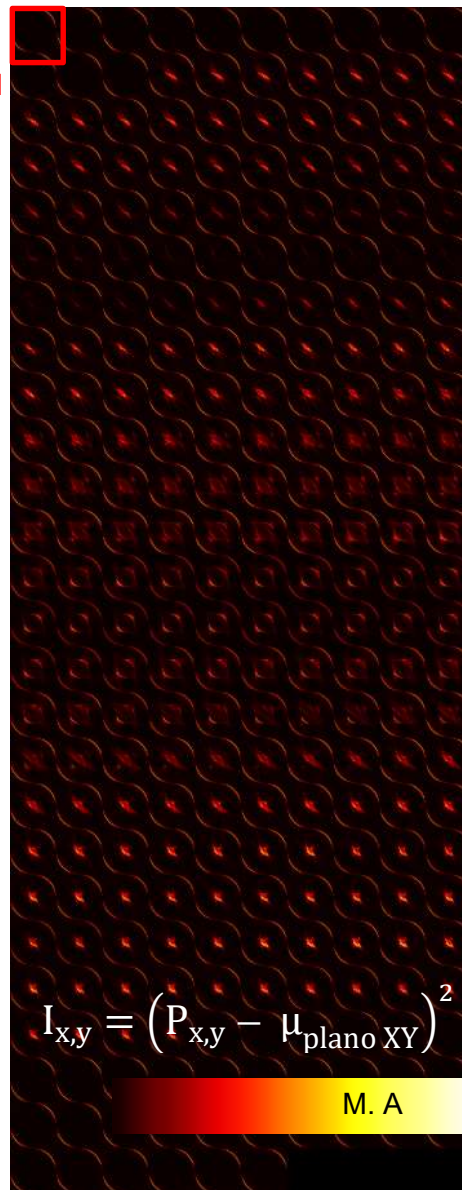


Figura 41: Retroprojeção filtrada, primeira fase 1: grade 75 mesh.

APÊNDICE E — FILTRO, FASE 2, APLICADO AO PROTOCOLO STIM-CT

A segunda parte do filtro engloba a utilização das imagens da primeira fase. Nessa etapa, os valores são assumidos como uma amostra específica (como uma vizinhança de pixels em uma imagem). O cálculo utiliza o desvio padrão amostral S para análise da variação local dos valores dos pixels em relação à média dos seus vizinhos μ_v .

1) De forma alternativa, podemos escrever a variância amostral

$$(n - 1)S^2 = (x_1 - \mu_v)^2 + (x_2 - \mu_v)^2 + \dots + (x_n - \mu_v)^2$$

2) Expandindo a soma:

$$(n - 1)S^2 = \sum_{j=1}^n x_j^2 - 2\mu_v \sum_{j=1}^n x_j + n\mu_v^2$$

3) Separamos o termo x_1 dos outros:

$$(n - 1)S^2 = x_1^2 - 2\mu_v x_1 + \mu_v^2 + \left[\sum_{j=2}^n x_j^2 - 2\mu_v \sum_{j=2}^n x_j + (n - 1)\mu_v^2 \right]$$

4) Notamos que a segunda soma dentro dos colchetes pode ser simplificada:

$$(n - 1)S^2 = (x_1 - \mu_v)^2 + \left[\sum_{j=2}^n x_j^2 - 2\mu_v \sum_{j=2}^n x_j + (n - 1)\mu_v^2 \right]$$

Onde $\mu_v = \frac{1}{n} \sum_{j=2}^n x_j$ é a média amostral.

5) Reagrupando os termos

$$(n - 1)S^2 = (x_1 - \mu_v)^2 + \left[\sum_{j=2}^n x_j^2 - \mu_v^2 (n - 1) \right]$$

6) Finalmente, isolamos x_1

$$x_1 = \mu_v \pm \left[\sum_{j=2}^n x_j^2 - \mu_v^2 (n - 1) - (n - 1)S^2 \right]^{1/2}$$

Onde x_1 é o primeiro valor observado na amostra, $\sum_{j=2}^n x_j$ é a soma dos valores observados, excluindo x_1 .

A expressão x_1 indica que estamos analisando o quanto ele contribui para a variância total observada na vizinhança. Isso não implica que os outros

termos sejam completamente independentes de x_j . Esse método foi criado especificamente para a STIM, fornecendo dois resultados possíveis (sinais positivo e negativo — Figura 42). A presença de \pm mostra que, dependendo da variabilidade e dos outros valores da vizinhança, x_1 pode estar tanto acima, quanto abaixo da média μ_v .

A média e a variância amostral são calculadas em uma vizinhança para cada pixel da imagem STIM. O termo da raiz quadrada é ajustado para garantir que não seja negativo, sob a condição:

$$\sum_{j=2}^n x_j^2 \geq (n-1)(\mu_v^2 + S^2)$$

Em processamento de imagens, a utilização da variância populacional σ^2 pode simplificar o cálculo e ser mais eficiente computacionalmente, o que é uma suposição razoável.

Ao usar a variância populacional para estimar um novo valor x_i , com base em uma matriz 7×7 pixels², foi importante considerar que os pixels são independentes. O resultado dessa estimativa é um valor mais conservador da variabilidade dos dados. Isso pode ser desejável em situações nas quais é preferível subestimar a variância a superestimá-la, especialmente se isso afetar decisões subsequentes.

Se os pixels vizinhos são considerados estáveis ao longo da imagem, e não há variação significativa nas características estatísticas dos pixels vizinhos em diferentes regiões dela, a variância populacional poder ser descrita como:

$$n\sigma^2 = (x_1 - \mu_v)^2 + (x_2 - \mu_v)^2 + \dots + (x_n - \mu_v)^2$$

Isolando x_1 , $n\sigma^2$ pode ser reescrito como:

$$n\sigma^2 = x_1^2 + \sum_{j=2}^n x_j^2 - 2\mu_v x_1 - 2\mu_v \sum_{j=2}^n x_j + \mu_v^2 + \sum_{j=2}^n \mu_v^2$$

$$x_1^2 - 2\mu_v x_1 + (\sum_{j=2}^n x_j^2 - 2\mu_v \sum_{j=2}^n x_j + \sum_{j=2}^n \mu_v^2 - n\sigma^2 + \mu_v^2) = 0$$

$$x_1^2 - 2\mu_v x_1 + (\sum_{j=2}^n x_j^2 - 2\mu_v \sum_{j=2}^n x_j + (n-1)\mu_v^2 - n\sigma^2 + \mu_v^2) = 0$$

Esta é uma equação quadrática em x_1 . Para resolver a equação quadrática, usamos a equação de Bhaskara e, portanto, a solução x_1 é:

$$x_1 = \frac{2\mu_v \pm [4\mu_v^2 - 4(\sum_{j=2}^n x_j^2 - 2\mu_v \sum_{j=2}^n x_j + (n-1)\mu_v^2 + \mu_v^2 - n\sigma^2)]^{1/2}}{2}$$

Simplificando a equação, temos

$$x_1 = \mu_v \pm \left[2\mu_v \sum_{j=2}^n x_j - \sum_{j=2}^n x_j^2 - (n-1)\mu_v^2 + n\sigma^2 \right]^{1/2}$$

Para a condição:

$$+2\mu_v \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n x_j - \sum_{j=2}^n x_j^2 \geq -n\sigma^2 - (n-1)\mu_v^2$$

Se houver razões para acreditar que os pixels vizinhos estão correlacionados (por exemplo, em áreas de texturas uniformes), a variância amostral deve ser levada em conta na análise. Nesse caso, a variância populacional pode não refletir adequadamente a variabilidade real dos dados.

Para este trabalho, optou-se por utilizar a variância populacional em detrimento da variância amostral, devido à necessidade de otimizar o tempo de processamento. Os valores foram calculados com base na janela de vizinhança. Por exemplo, se um pixel central estiver em (x, y) , a vizinhança V será uma matriz de 7×7 pixels² (3 acima e 3 abaixo, e o pixel central). Essa janela é igual a expressão $2t+1$, onde $t=3$ é a variável distância do pixel $V_{x,y}$.

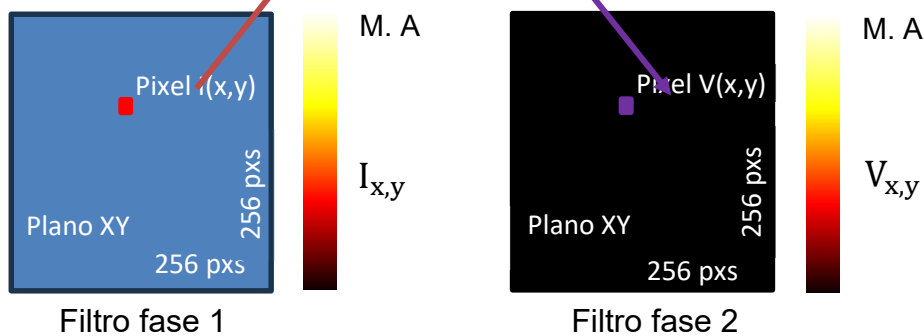
Para uma vizinhança de pixels na imagem, adaptamos o conceito de variância populacional, a fim de calcular a variabilidade local dos valores dos pixels em relação à média da vizinhança. Suponha que tenhamos uma janela de vizinhança, com tamanho igual $(2t+1) \times (2t+1)$, centrada em um pixel na posição $V(x, y)$. A janela vai de $(x-t, y-t)$ a $(x+t, y+t)$, podendo a média dos valores ser calculada como:

$$\mu_v = \frac{1}{(2t+1)^2} \left[\sum_{i=x-t}^{x+t, (i,j) \neq (x,y)} V_i \sum_{j=y-t}^{y+t, (i,j) \neq (x,y)} V_j \right] \quad (6)$$

Onde t é o tamanho da vizinhança, igual a 3, e o que estamos considerando uma matriz de 7×7 . μ_v é a média, incluindo o pixel central na janela de vizinhança.

Para ilustrar essa ideia, temos a seguinte vizinhança 7x7 centrada no pixel $I(x, y) = V(x, y)$.

$V(x-3, y-3) V(x-2, y-3) V(x-1, y-3) V(x, y-3) V(x+1, y-3) V(x+2, y-3) V(x+3, y-3)$
 $V(x-3, y-2) V(x-2, y-2) V(x-1, y-2) V(x, y-2) V(x+1, y-2) V(x+2, y-2) V(x+3, y-2)$
 $V(x-3, y-1) V(x-2, y-1) V(x-1, y-1) V(x, y-1) V(x+1, y-1) V(x+2, y-1) V(x+3, y-1)$
 $V(x-3, y+0) V(x-2, y+0) V(x-1, y+0) I(x, y) = V(x, y) V(x+1, y+0) V(x+2, y+0) V(x+3, y+0)$
 $V(x-3, y+1) V(x-2, y+1) V(x-1, y+1) V(x, y+1) V(x+1, y+1) V(x+2, y+1) V(x+3, y+1)$
 $V(x-3, y+2) V(x-2, y+2) V(x-1, y+2) V(x, y+2) V(x+1, y+2) V(x+2, y+2) V(x+3, y+2)$
 $V(x-3, y+3) V(x-2, y+3) V(x-1, y+3) V(x, y+3) V(x+1, y+3) V(x+2, y+3) V(x+3, y+3)$



Usando essa vizinhança específica, substituímos os valores dos pixels $V_{i,j}$, e podemos ajustar a expansão do termo da variância populacional por:

$$\begin{aligned}
 \sigma^2 = & \frac{1}{(2t+1)^2} \left[\sum_{i=x}^x \sum_{j=y}^{y,t=0} (V_{x,y})^2 - 2\mu_v \sum_{i=x}^x \sum_{j=y}^{y,t=0} (V_{x,y}) + \sum_{i=x}^x \sum_{j=y}^{y,t=0} \mu_v^2 \right] \\
 & + \frac{1}{(2t+1)^2} \left[\sum_{i=x-t}^{x+t} \sum_{j=y-t}^{y+t, (i,j) \neq (x,y)} (V_{i,j})^2 - 2\mu_v \sum_{i=x-t}^{x+t} \sum_{j=y-t}^{y+t, (i,j) \neq (x,y)} (V_{i,j}) \right. \\
 & \left. + \sum_{i=x-t}^{x+t} \sum_{j=y-t}^{y+t, (i,j) \neq (x,y)} \mu_v^2 \right]
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

Onde a equação da variância dentro da matriz pode ser dividida em duas partes: uma que considera o pixel central ($t=0$), e outra que considera os pixels vizinhos, $(i, j) \neq (x, y)$, utilizando a soma dos quadrados $(V_{i,j})$ para todos os índices de iteração (i, j) , dentro da vizinhança $(x-t)$ a $(x+t)$ e $(y-t)$ a $(y+t)$, excluindo o ponto central (x, y) . Assim, temos:

$$\begin{aligned} \sigma^2 = & \frac{1}{(2t+1)^2} [(V_{x,y} - \mu_v)^2] \\ & + \frac{1}{(2t+1)^2} \left[\sum_{i=x-t}^{x+t} \sum_{j=y-t}^{y+t, (i,j) \neq (x,y)} (V_{i,j})^2 - 2\mu_v \sum_{i=x-t}^{x+t} \sum_{j=y-t}^{y+t, (i,j) \neq (x,y)} (V_{i,j}) \right. \\ & \left. + \sum_{i=x-t}^{x+t} \sum_{j=y-t}^{y+t, (i,j) \neq (x,y)} \mu_v^2 \right] \end{aligned}$$

Onde $(V_{x,y} - \mu_v)^2$ está considerando apenas um único pixel (o pixel central) e a média. O segundo termo $\sum_{i=x-t}^{x+t} \sum_{j=y-t}^{y+t, (i,j) \neq (x,y)} (V_{i,j})^2$ está somando os quadrados dos valores dos pixels na vizinhança do pixel central. O terceiro termo $\sum_{i=x-t}^{x+t} \sum_{j=y-t}^{y+t} (V_{i,j})$ e o quarto termo $\sum_{i=x-t}^{x+t} \sum_{j=y-t}^{y+t, (i,j) \neq (x,y)} \mu_v^2$ estão considerando a covariância e a contribuição da média, excluindo o pixel central.

Essas somas podem ser expressas em termos da média da vizinhança μ_v . A equação pode ser reescrita substituindo-se a média $\sum_{i=x-t}^{x+t} \sum_{j=y-t}^{y+t, (i,j) \neq (x,y)} (V_{i,j})$ pelo número total de pixels na vizinhança $((2t+1)^2)\mu_v$, e o terceiro termo $\sum_{i=x-t}^{x+t} \sum_{j=y-t}^{y+t, (i,j) \neq (x,y)} \mu_v$ pelo número total de pixels excluindo o pixel central $(2t+1)^2 - 1$. Assim, a soma dos valores dos pixels na vizinhança pode ser expressa como:

$$V_{x,y} = \mu_v \pm \left[(2t+1)^2 \sigma^2 + \mu_v^2 ((2t+1)^2 - 1) - \sum_{i=x-t}^{x+t} \sum_{j=y-t}^{y+t, (i,j) \neq (x,y)} (V_{i,j})^2 \right]^{1/2}$$

Substituindo $t=3$, a equação se torna:

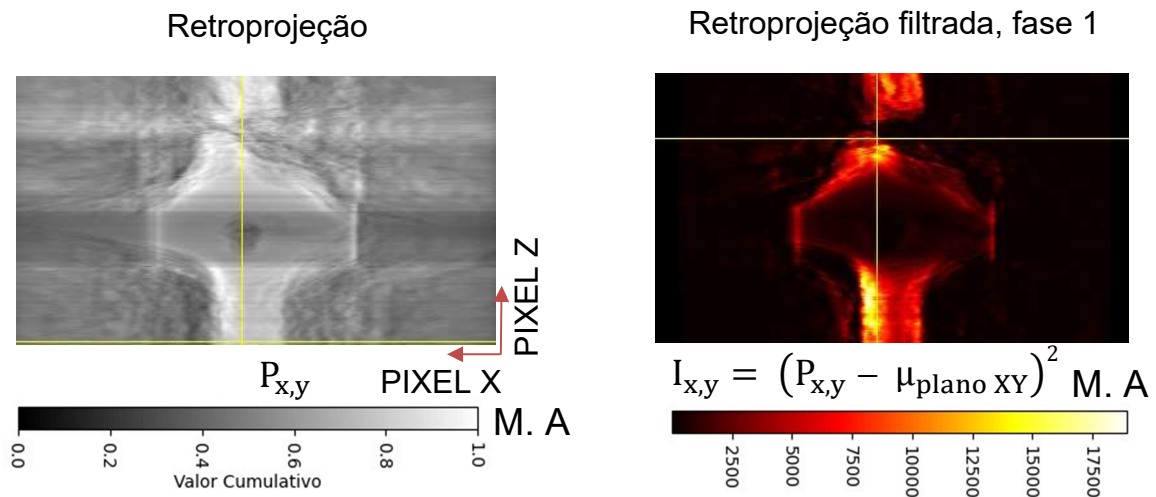
$$V_{x,y} = \mu_v \pm \left[49\sigma^2 + 48\mu_v^2 - \sum_{i=x-3}^{x+3} \sum_{j=y-3}^{y+3, (i,j) \neq (x,y)} (V_{i,j})^2 \right]^{1/2} \quad (8)$$

Essa equação está incluída em um código, permite calcular $V_{x,y}$ em função da variância e das contribuições dos pixels na vizinhança. O código não corresponde diretamente a um método padrão; é uma ideia inovadora que itera

sobre todas as imagens de uma sequência de imagem STIM, processando cada pixel.

O código percorre os pixels, assumindo que existem 256 imagens nomeadas. A escala de cor foi personalizada pelas cores preto, vermelho, amarelo e branco, sendo assim definida para facilitar a análise qualitativa. Essa escala realça características específicas e suaviza a imagem. O uso dessas cores permite uma representação visual que enfatiza a variabilidade local dos valores dos pixels em relação à média, o que ajuda a identificar e reconhecer padrões, incorporando três níveis.

No primeiro nível, preto é aplicado à ausência de padrões. Regiões mais próximas ao preto na escala podem apontar padrões suaves, uniformes ou com poucas variações, sugerindo parecer mais homogêneas. O segundo nível mostra uma média, apontada pela transição da cor vermelha para a amarela. A transição visual do vermelho para o amarelo indica variação local moderada, sugerindo a presença de bordas ou contornos. Já no terceiro nível, a cor branca realça uma alta variabilidade local, destacando possíveis detalhes finos.



Retroprojeção filtrada, fase 2

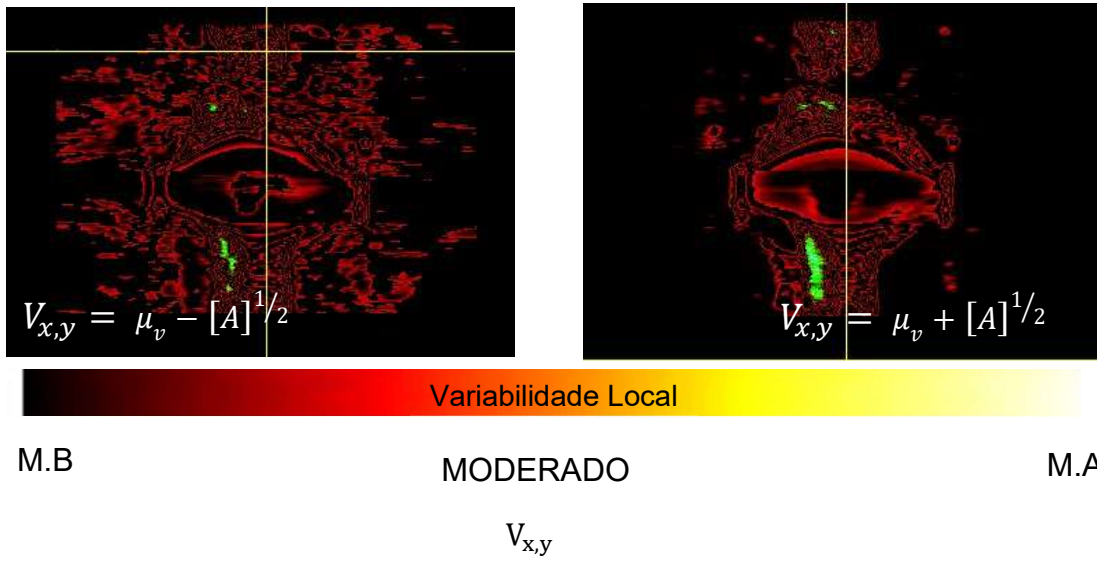
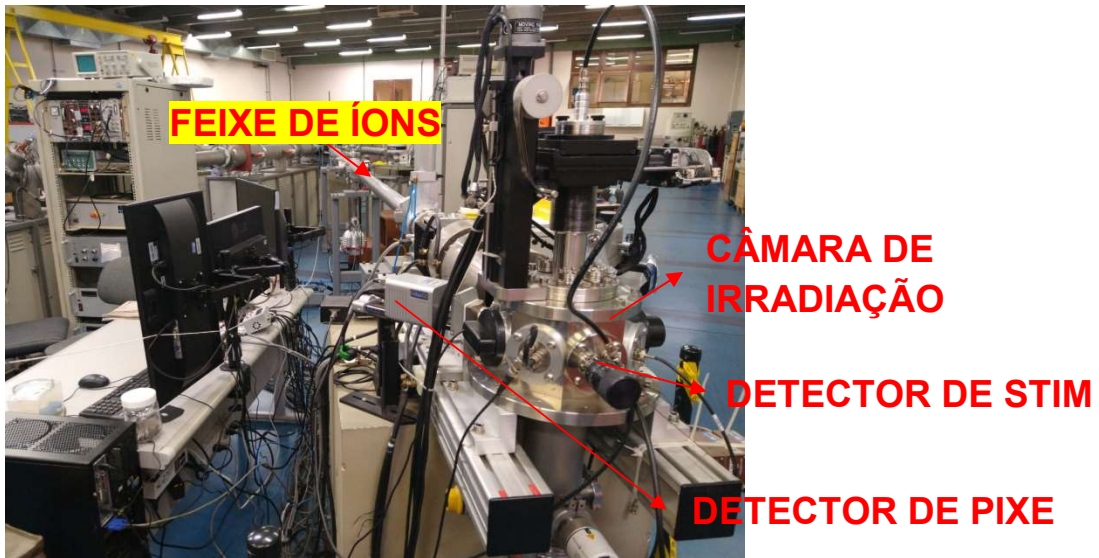


Figura 42: Retroprojeção, retroprojeção filtrada, fase 1, e um exame comparativo da dualidade dos ajustes aplicados na fase 2.

APÊNDICE F — DETALHES DA LINHA DE MICROFEIXE DE ÍONS EXISTENTE NO LII — UFRGS

Este apêndice contém imagens adicionais da linha de microfeixe de íons.



[Crédito da foto: por Leandro Tedesco Rossetto]



[Crédito da foto por Leandro Tedesco Rossetto]

Figura 43: Foto da linha de microfeixe existente no LII — UFRGS.

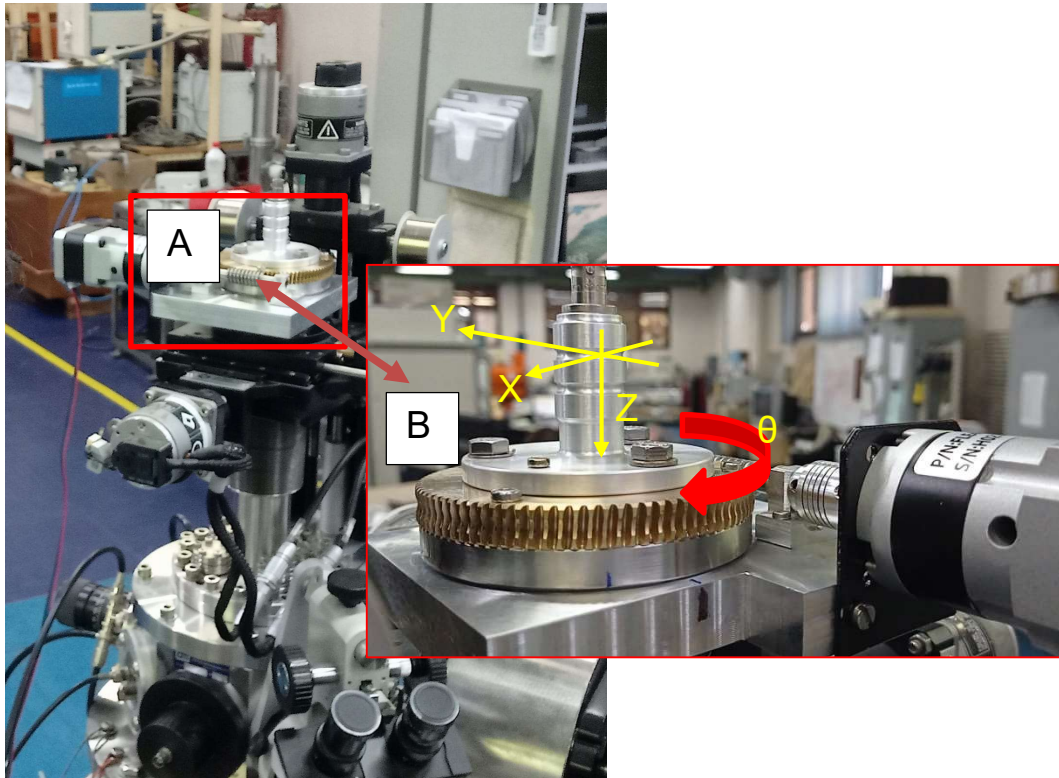


Figura 44: Microfeixe de íons (A) e sua porta-amostra rotativa (B), criada especialmente para o protocolo STIM-CT. [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].

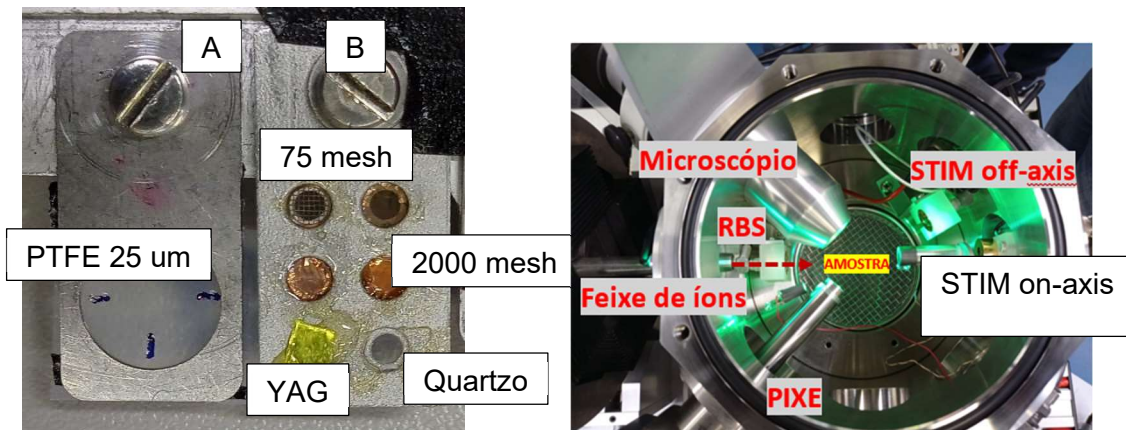


Figura 45: Amostra (A), o conjunto de materiais (B) para auxiliar na focalização dos feixes iônicos, e detalhes do interior da câmara de irradiação (C) do microfeixe de íons do LII — UFRGS. [Imagem por Dr. Deiverti V. Bauer].

APÊNDICE G — DETALHES DOS EXPERIMENTOS DE MICROESTRUTURAÇÃO DO PTFE 2 MM

Este apêndice contém informações detalhadas sobre os experimentos já realizados com folhas de PTFE, espessura 2 mm, na linha de microfeixe de íons.

As condições do experimento se deram de forma sistemática, sendo ele dividido em duas etapas. Na primeira, ocorreu um processo de irradiação das amostras e, na segunda, o material irradiado passou por limpeza através de ondas de ultrassom.

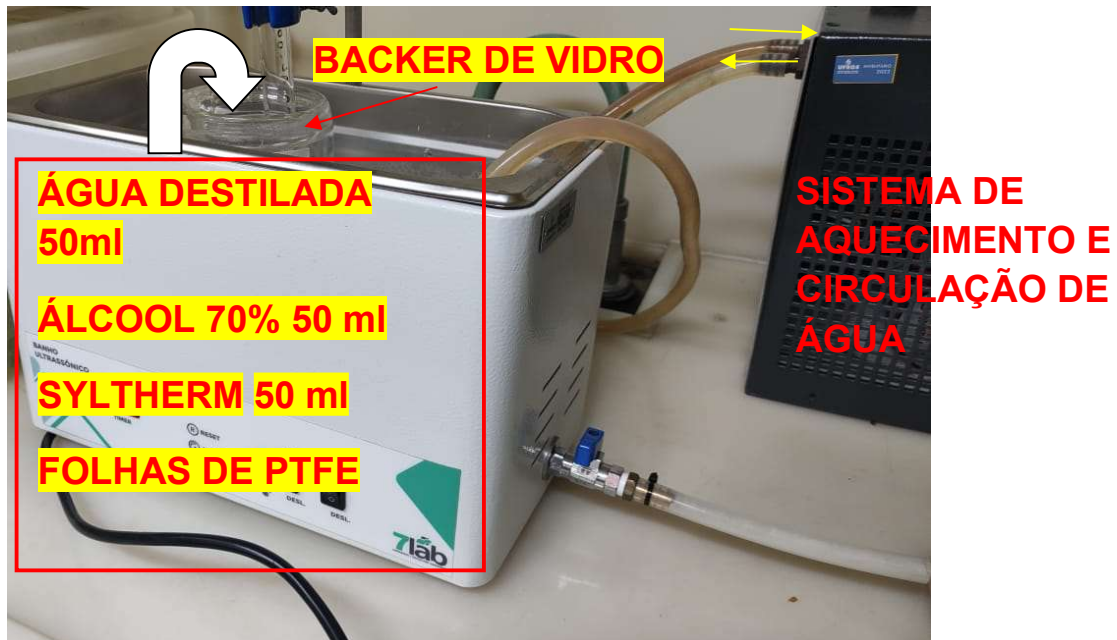
O processo de irradiação consistiu em incidir feixe de íons em folhas de PTFE, espessura 2 mm. Todas as irradiações foram realizadas na linha de microfeixe de íons do acelerador Tandetron do LII — UFRGS. O processo de irradiação utilizou íons H^+ com energia 2,2 MeV de energia incidente. As doses utilizadas variaram entre 6×10^{13} e $1 \times 10^{15} H^+.cm^{-2}$.

Durante esse processo, foi necessário construir um padrão de irradiação para reproduzir a microestrutura linha. O padrão escolhido foi feito através de aplicativos apropriados, e salvo em formato bitmap monocromático. Tal padrão foi inserido no aplicativo OMDAq. Após o processo de irradiação, as amostras passavam a ter contato com água destilada ou solução de NaOH. As microestruturas reveladas pelo processo de irradiação e ultrassom foram caracterizadas pela técnica SEM.

O trabalho se encontra finalizado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. O trabalho intitulado “Microestruturação de politetrafluoretileno (PTFE) por feixes de prótons” foi publicado em um repositório digital de acesso aberto, que fornece um ambiente online no qual pesquisadores e profissionais podem compartilhar informações e colaborações. O trabalho pode ser acessado facilmente no referido repositório digital LUME-UFRGS, <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/204636>.

APÊNDICE H — DETALHES DO SISTEMA DE CORROSÃO POR CAVITAÇÃO ACÚSTICA

Este apêndice contém imagens adicionais do sistema de ultrassom.



[Crédito da foto: por Paulo Kovalick]



[Crédito da foto: por Paulo Kovalick]

Figura 46: Foto da cuba ultrassônica.

APÊNDICE I — DETALHES DO MICROSCÓPIO ÓTICO

Este apêndice contém imagens adicionais do microscópio ótico e da régua calibradora.



[Crédito da foto: por Edison Valério Nunes Junior]

Régua calibradora de microscópio ótico.

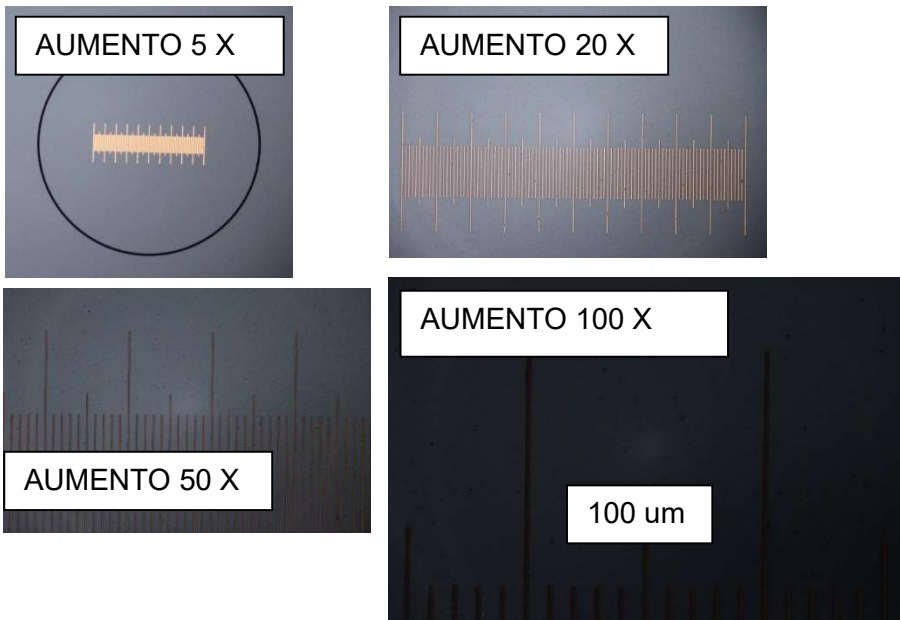
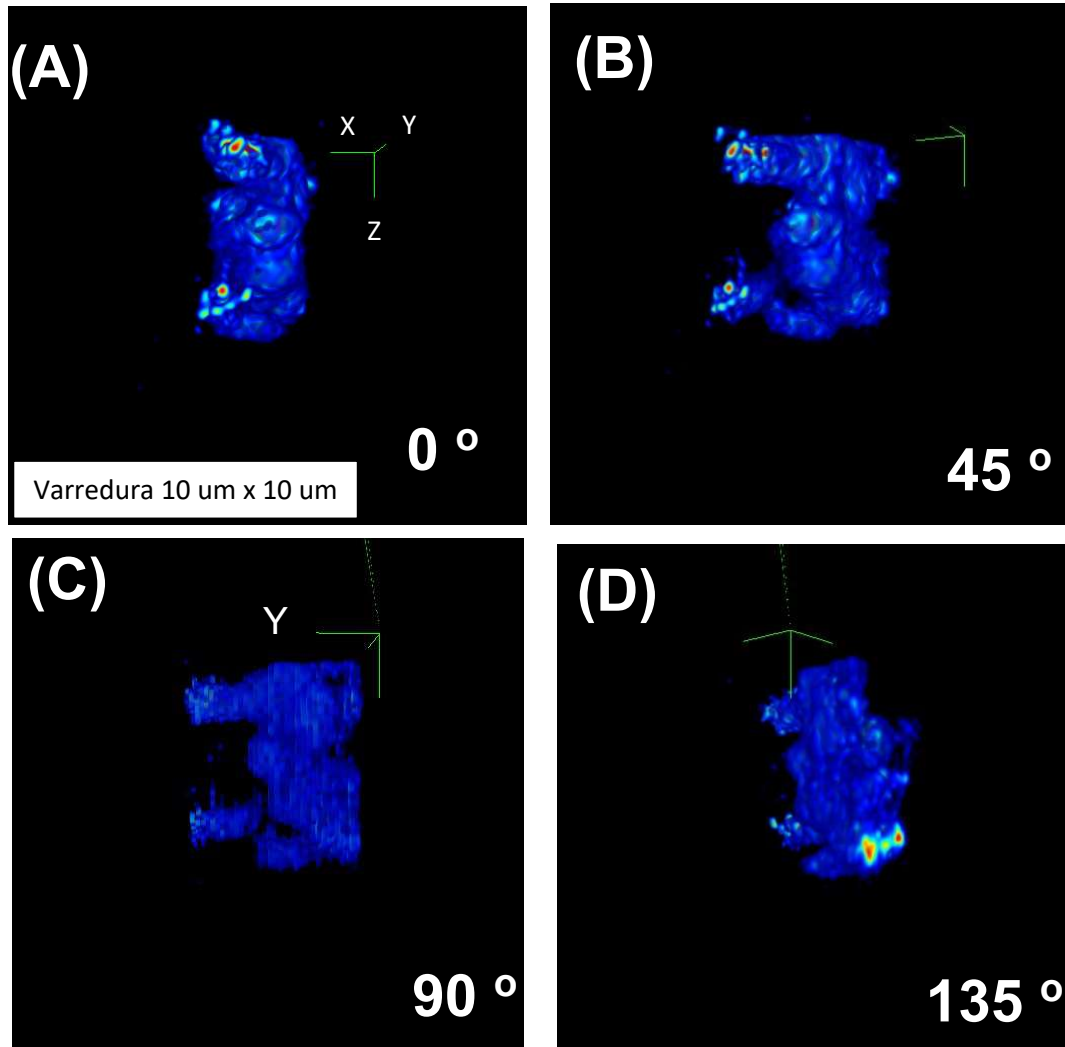


Figura 47: Microscópio ótico e modelo de régua calibradora.

APÊNDICE J — APENAS IRRADIADA

Este apêndice contém imagens adicionais da microestrutura do PTFE. As imagens foram processadas pelo protocolo STIM-SPT.



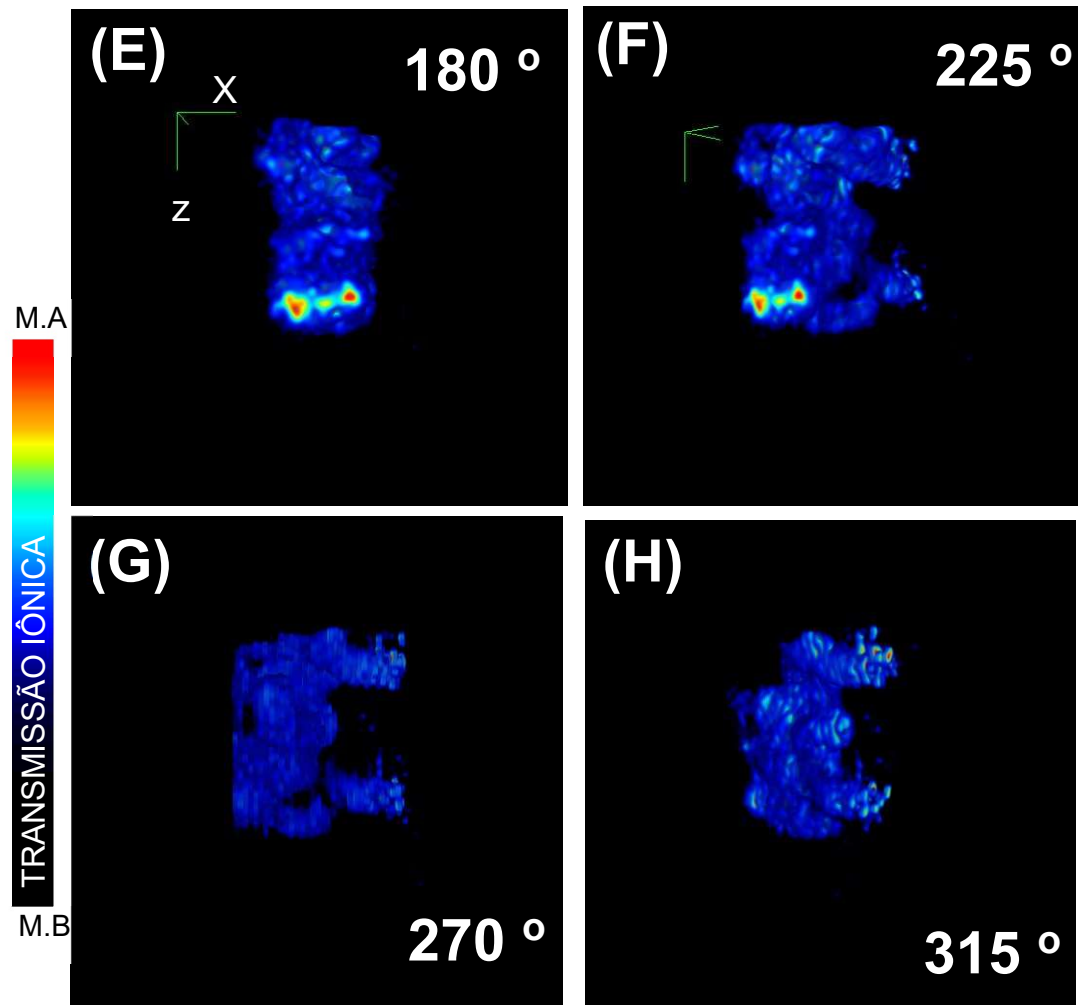


Figura 48: Representação tridimensional da microestrutura interna obtida pelo protocolo STIM-SPT, exibindo as imagens (A-H).

O processo de empilhamento das imagens obtidas pelo protocolo SPT consistiu em organizar as imagens conforme a faixa estreita E_n e a sequência dos cortes. O empilhamento começou com as subimagens $[E_1(C1), E_2(C1), E_3(C1), E_4(C1), \dots, E_n(C_n)]$ seguidas pelas subimagens $[E_2(C2), E_2(C2), E_3(C2), E_4(C2), \dots, E_n(C_n)]$, e assim por diante.

SY 2h + ÁLCOOL 15min

Imagens adicionais geradas pelo protocolo STIM-SPT: figura 27, (b1).

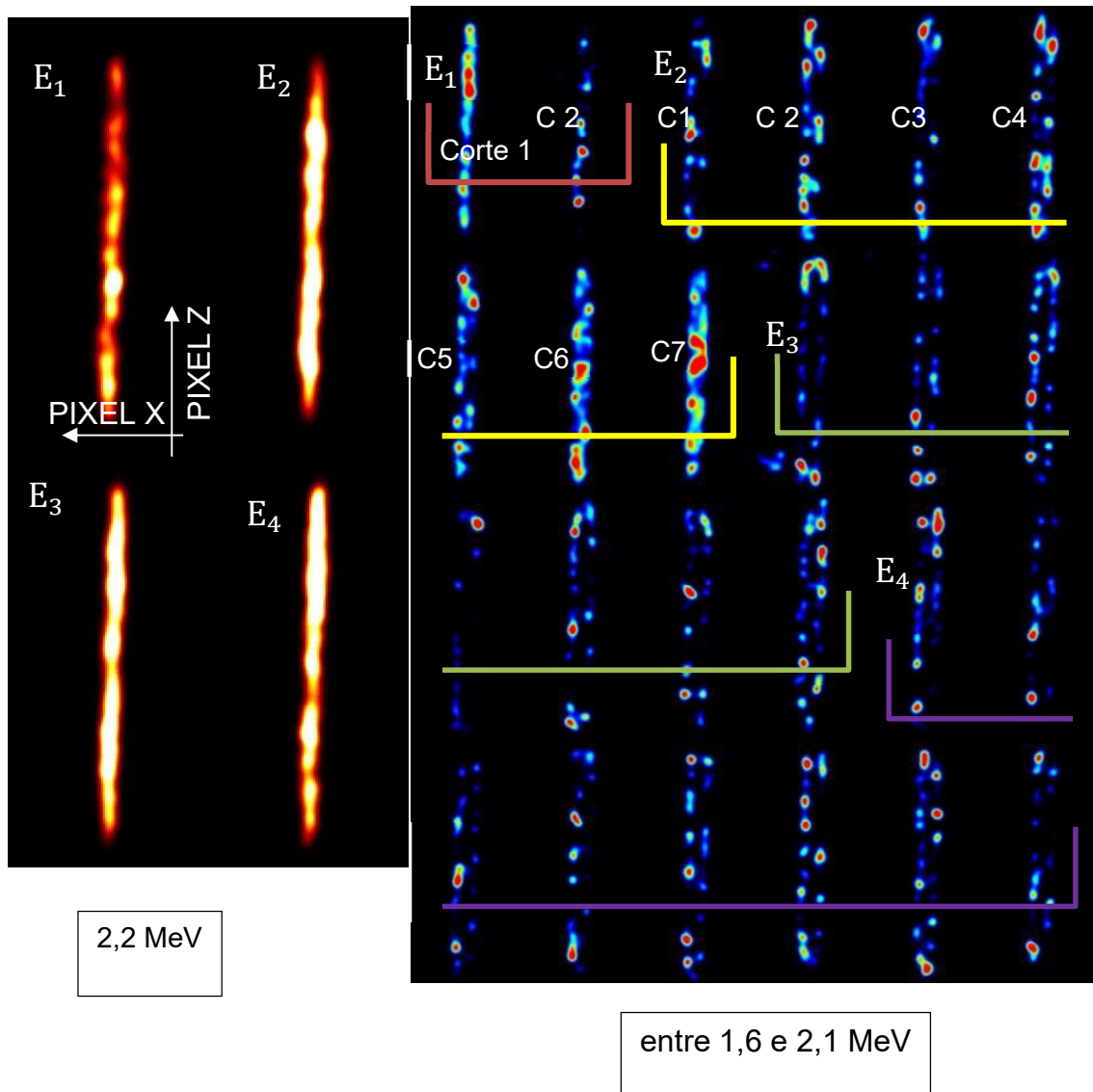
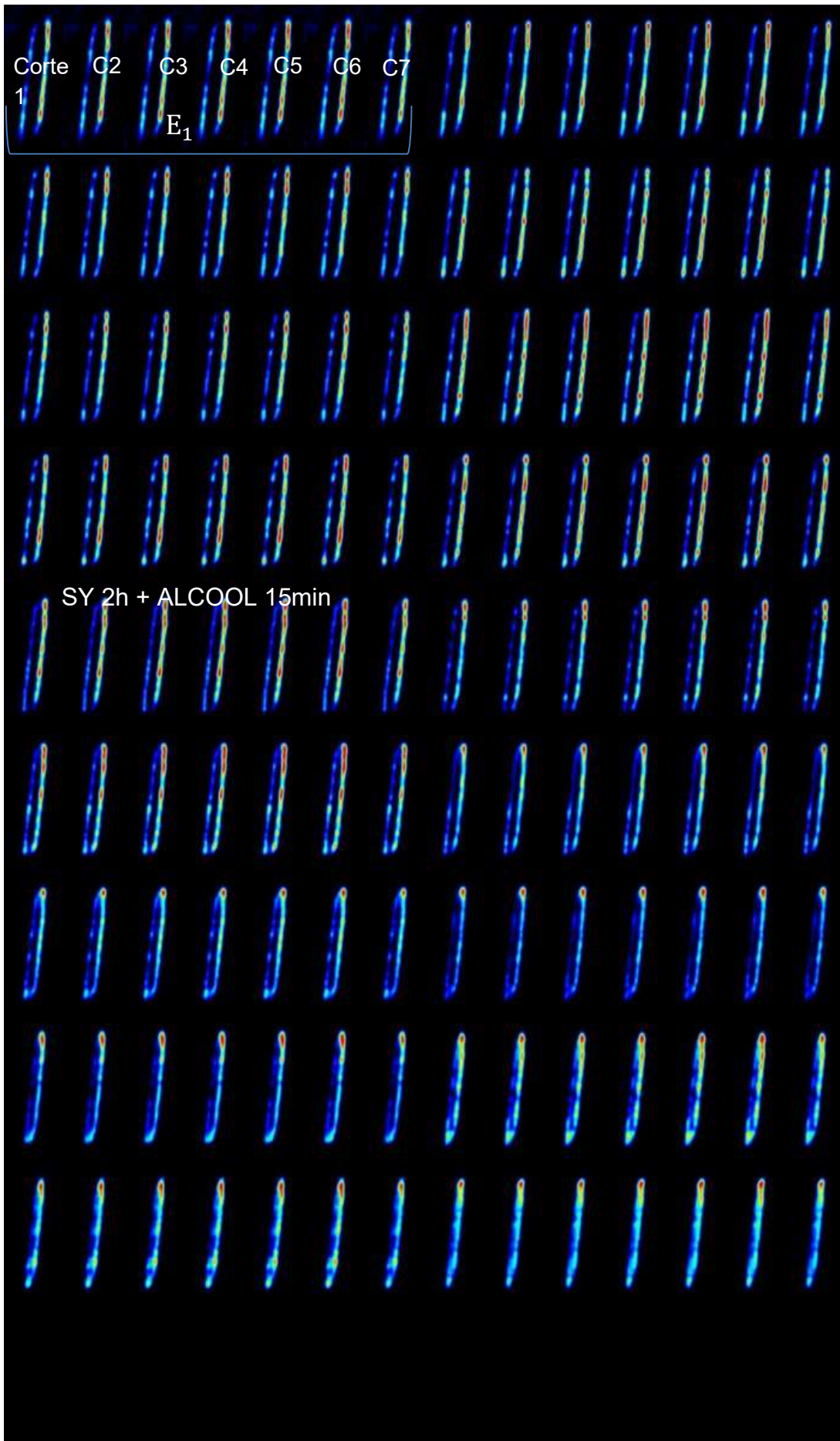
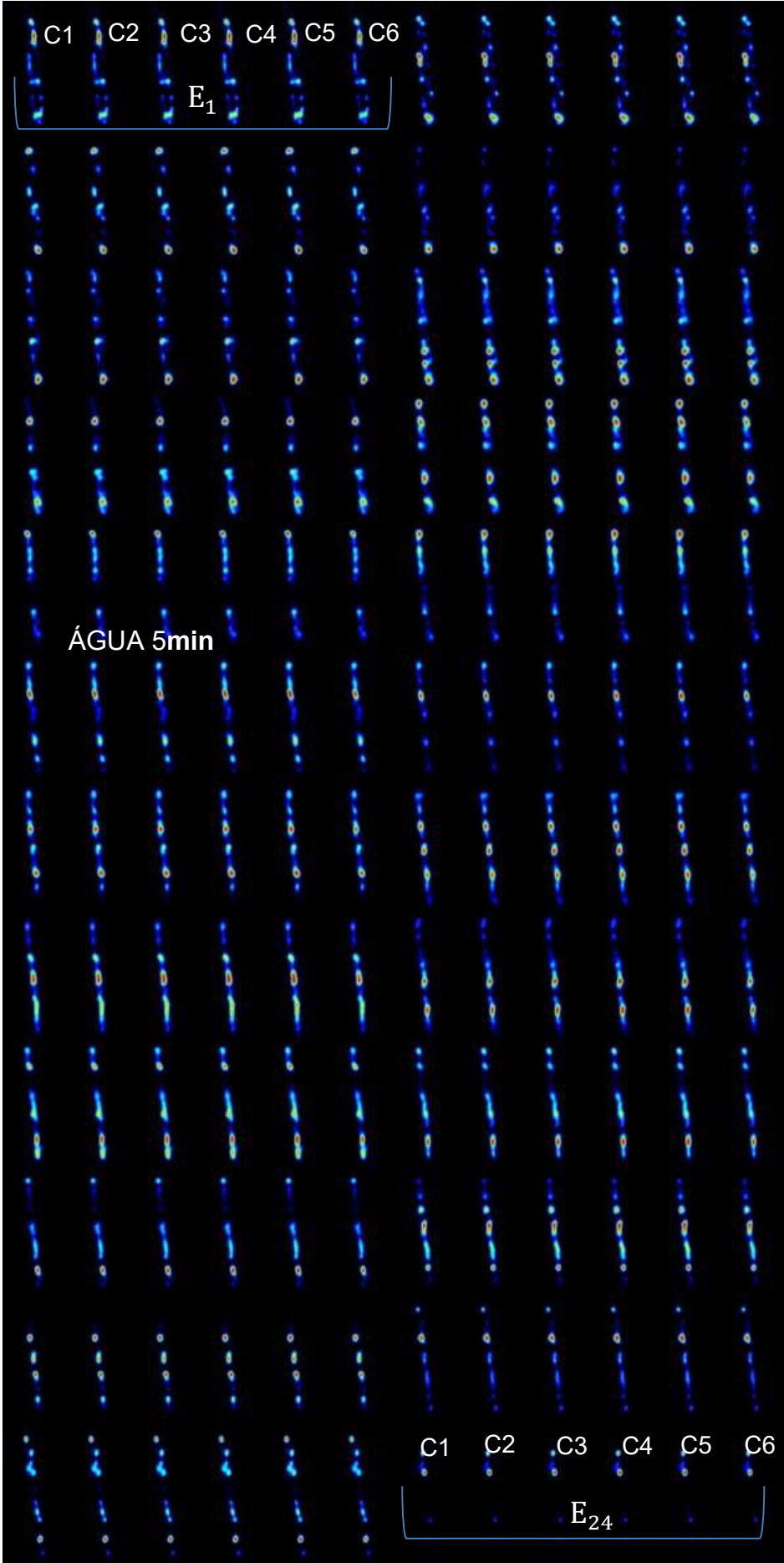
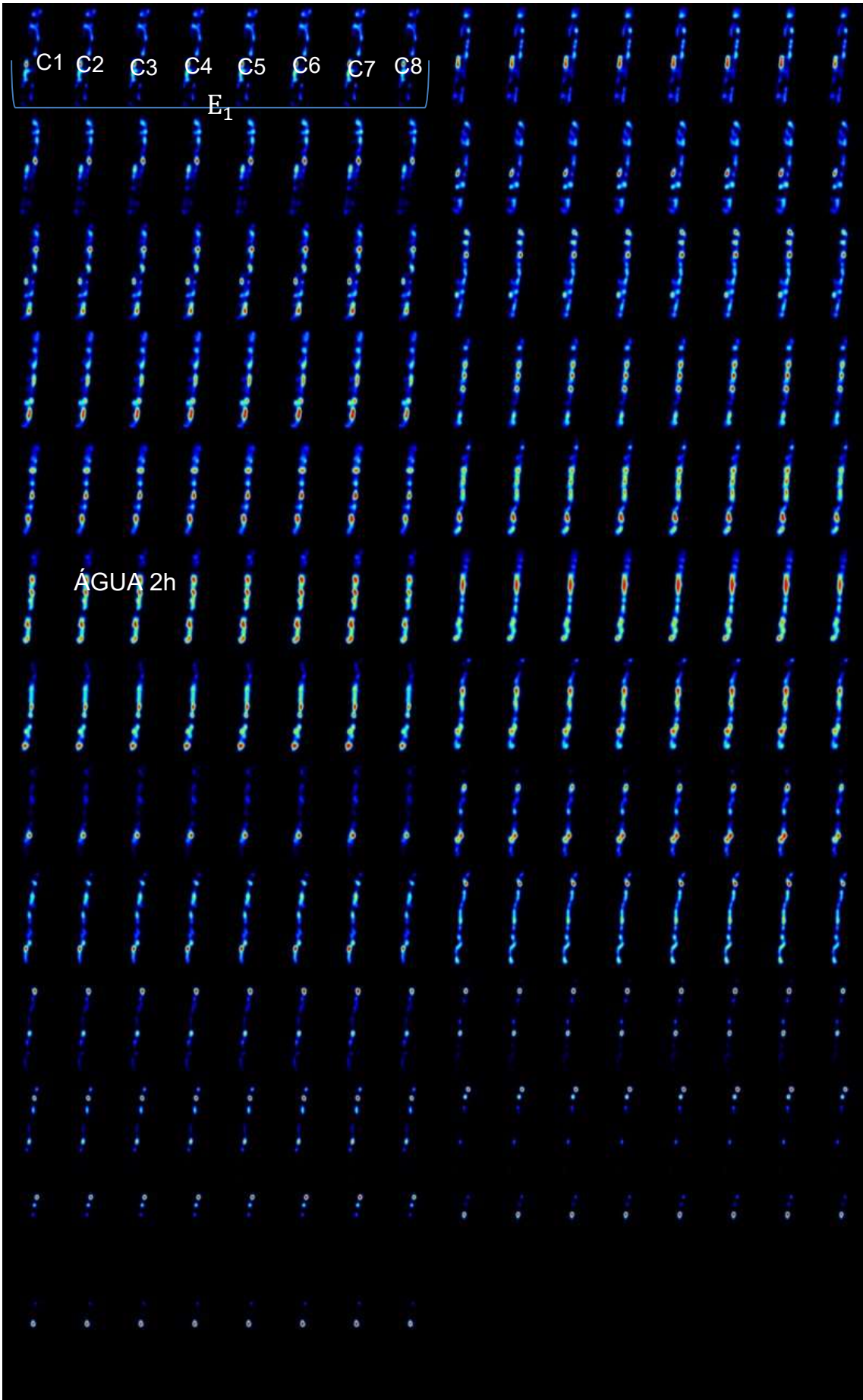


Figura 49: Imagens adicionais adquiridas por meio do protocolo STIM-SPT da microestrutura da figura 27, (b1).

Figura 50: Imagens adicionais da figura 31.







APÊNDICE L — SPT VS CT

1) Comparando os protocolos: SPT versus CT (retroprojeção)

A figura 51 mostra a microestrutura linha apenas irradiada, representada pela imagem (A), e o resultado do experimento (B) utilizando a técnica STIM. Nessa configuração, uma região foi selecionada, indicada pelo retângulo (C), correspondendo a um intervalo de energia E, em canal, menor que 2,2 MeV.

Além disso, as cores que representam essa parte do espectro foram ajustadas de acordo com as instruções mostradas em (D). Nessa configuração, o protocolo SPT foi aplicado igualmente ao intervalo E, sem corte e empilhamento de imagem, em dois intervalos angulares (θ_1) e (θ_2), aumentando o ângulo em 1 grau de cada vez. No total, resultou em 158 imagens.

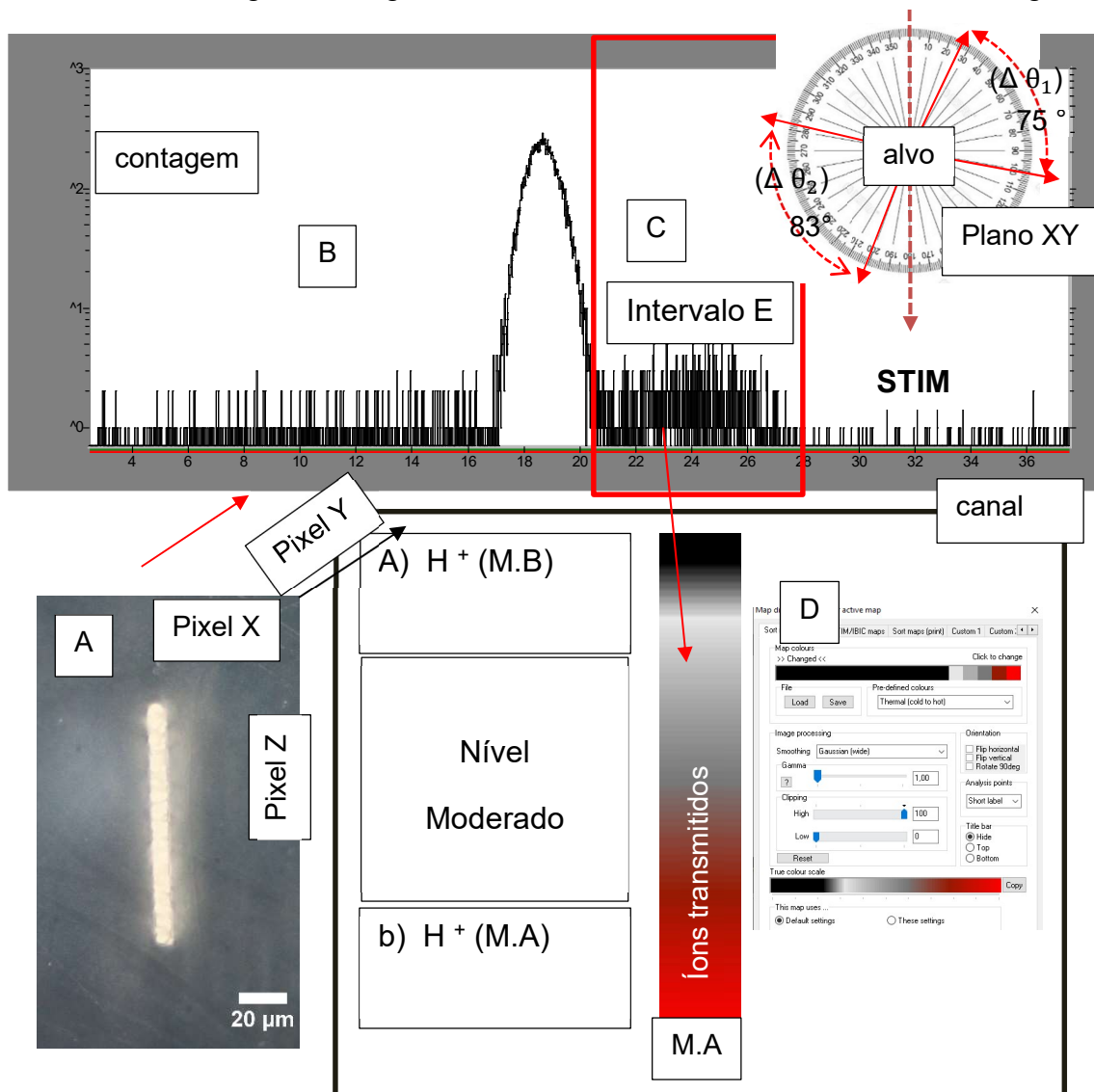


Figura 51: Configuração do protocolo SPT.

STIM-SPT

STIM-CT (retroprojeção)

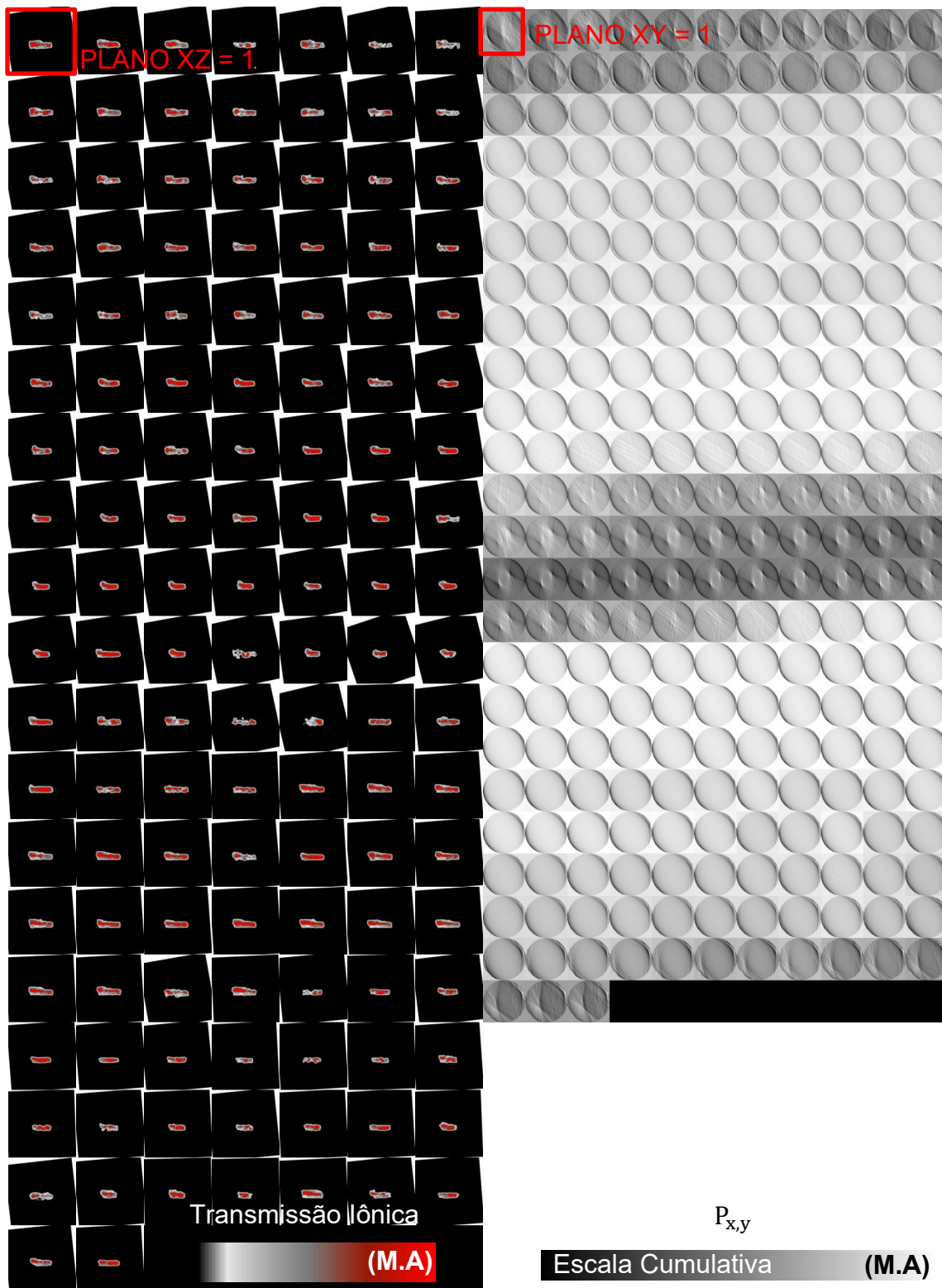
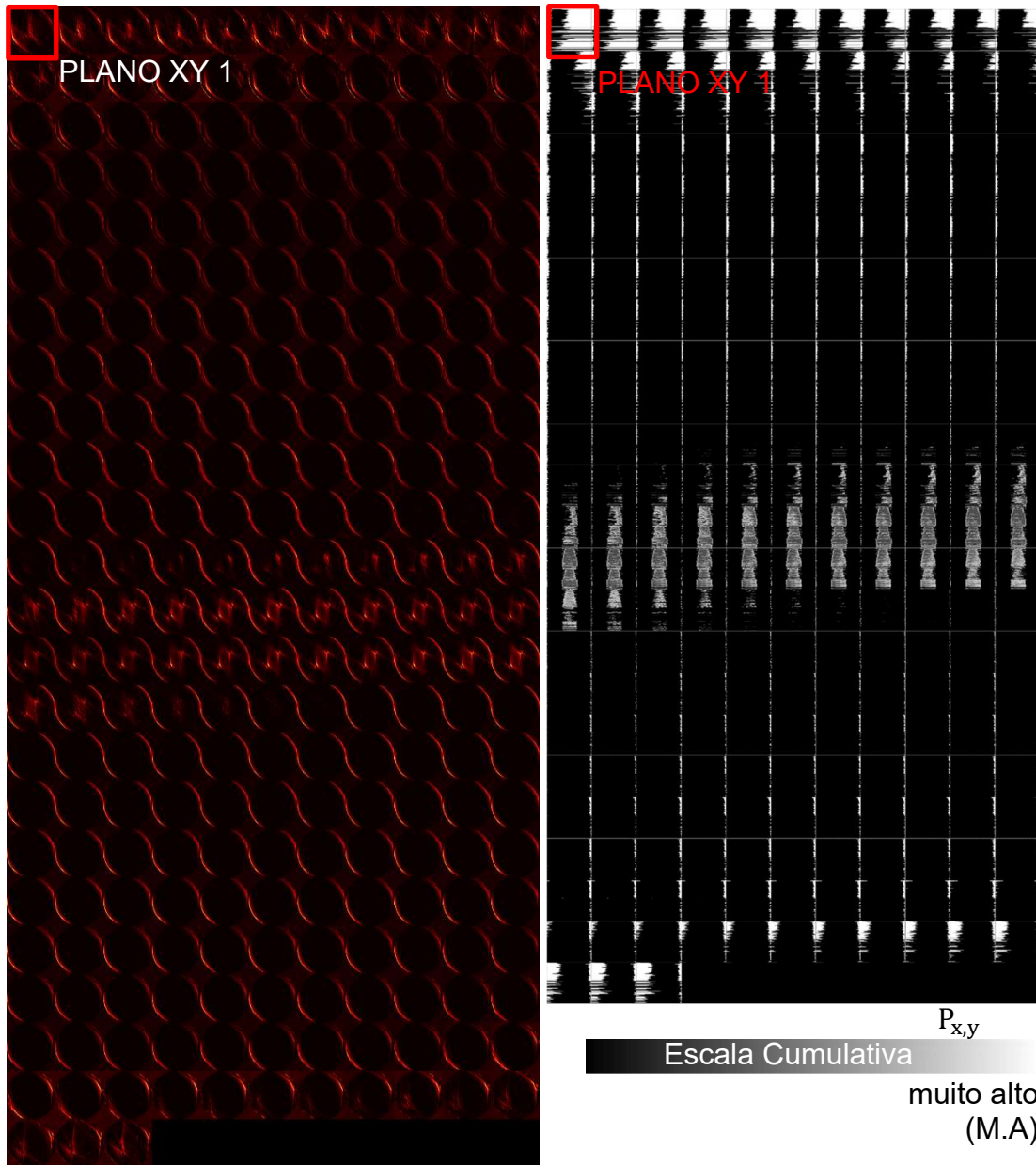


Figura 52: Comparando os protocolos: SPT versus CT (retroprojeção).

2) Protocolo STIM-CT aplicado apenas à amostra irradiada: retroprojeção filtrada, fase 1, versus retroprojeção inversa

(retroprojeção filtrada, fase 1)

(retroprojeção inversa)



M. A

$$I_{x,y} = \left(P_{x,y} - \mu_{\text{plano XY}} \right)^2$$

Figura 53: Protocolo STIM-CT aplicado à amostra apenas a irradiada: retroprojeção filtrada, fase 1, versus retroprojeção inversa.

A figura 54 apresenta três configurações para avaliar qualitativamente o protocolo STIM-CT. Cada uma delas mostra um transferidor circular que

representa o plano XY, destacando no seu centro a localização do material PTFE.

A configuração I mostra que o processo de medida ocorreu no intervalo angular θ_1 e θ_2 . A configuração II, que apenas o intervalo θ_1 foi empregado para reconstruir as imagens finais. Por fim, a configuração III mostra que o intervalo θ_1 e uma cópia do mesmo deslocado 180° foram utilizados. Neste caso, estamos supondo a simetria dos resultados com relação à normal da superfície da amostra.

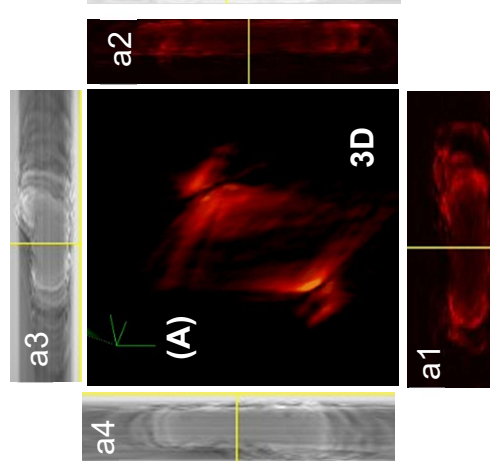
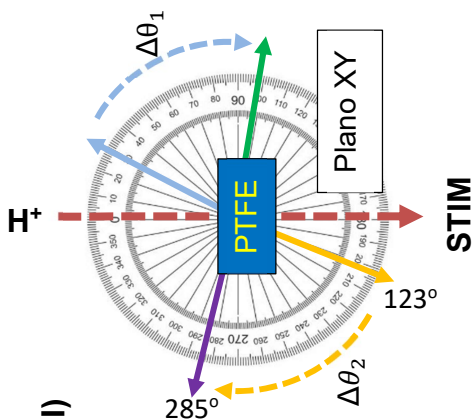
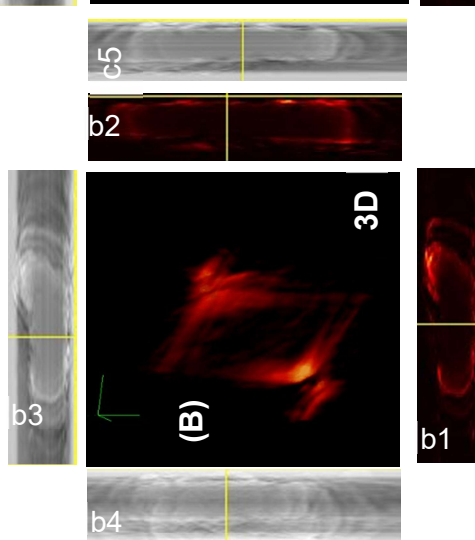
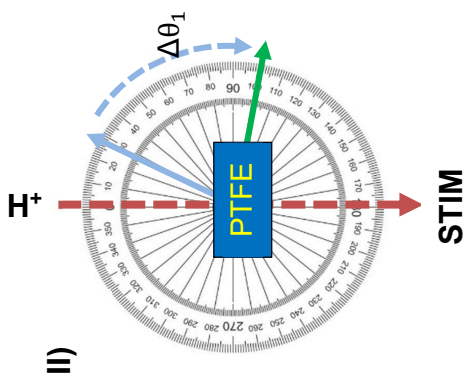
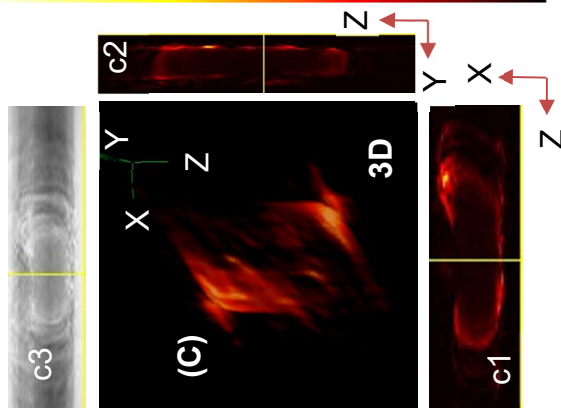
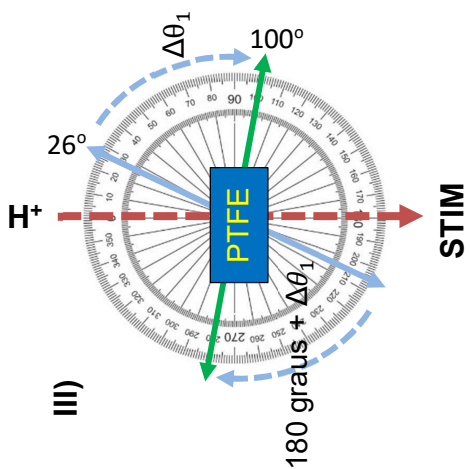
Os resultados A, B e C apresentam as imagens 3D após a aplicação do procedimento de retroprojeção filtrada, fase 1. Essas imagens são comparadas com dois planos de corte XZ e YZ. Nos planos XZ, podemos ver os resultados do processo de retroprojeção (painéis a3, b3 e c3) e retroprojeção filtrada (painéis a1, b1 e c1). Da mesma forma, no plano YZ temos os resultados do processo de retroprojeção (painéis a4, b4 e c4) e retroprojeção filtrada (painéis a2, b2 e c2).

Enquanto o primeiro filtro fornece uma visão da microestrutura, em termos de sua capacidade de reduzir informações falsas, o segundo filtro é um complemento, que permite aperfeiçoar a imagem, mostrando possíveis contornos e padrões tridimensionais.

Figura 54: Três configurações de processamento aplicadas à técnica STIM, comparando as imagens tridimensionais (A), (B) e (C) após a aplicação da retroprojeção filtrada. A reconstrução I mostra que a retroprojeção ocorreu no intervalo angular θ_1 e θ_2 , enquanto II e III mostram o intervalo θ_1 com e sem simetria. Nos planos XZ são vistos os resultados do processo de retroprojeção (a3, b3 e c3) e do processo de retroprojeção filtrada (a1, b1 e c1). Similarmente, nos planos YZ são mostrados os resultados do processo de retroprojeção (a4, b4 e c4) e do processo de retroprojeção filtrada (a2, b2 e c2).

NÍVEL MUITO ALTO NÍVEL ALTO NÍVEL MODERADO NÍVEL BAIXO NÍVEL MUITO BAIXO

$$I_{x,y} = (P_{x,y} - \mu_{\text{plano XY}})^2$$

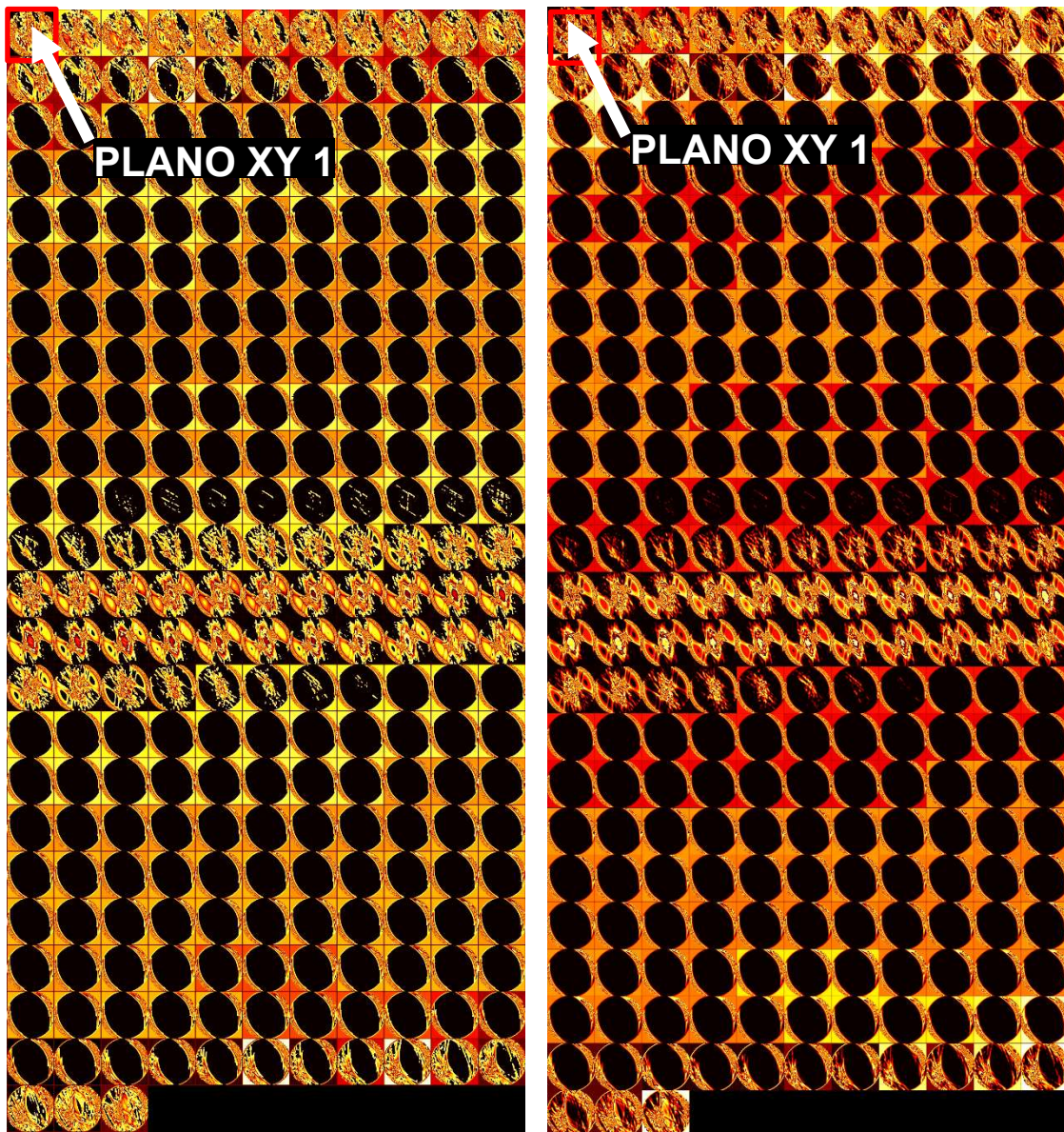


NÍVEL MUITO ALTO NÍVEL ALTO NÍVEL MODERADO NÍVEL BAIXO NÍVEL MUITO BAIXO

Escala Cumulativa de Retroprojeção

$P_{x,y}$

3) STIM-CT: retroprojeção filtrada, fase 2.



$$V_{x,y} = \mu_v - [A]^{1/2}$$

$$V_{x,y} = \mu_v + [A]^{1/2}$$

VARIABILIDADE LOCAL



$V_{x,y}$

Figura 55: Retroprojeção filtrada, fase 2.

Interpretação Visual Qualitativa

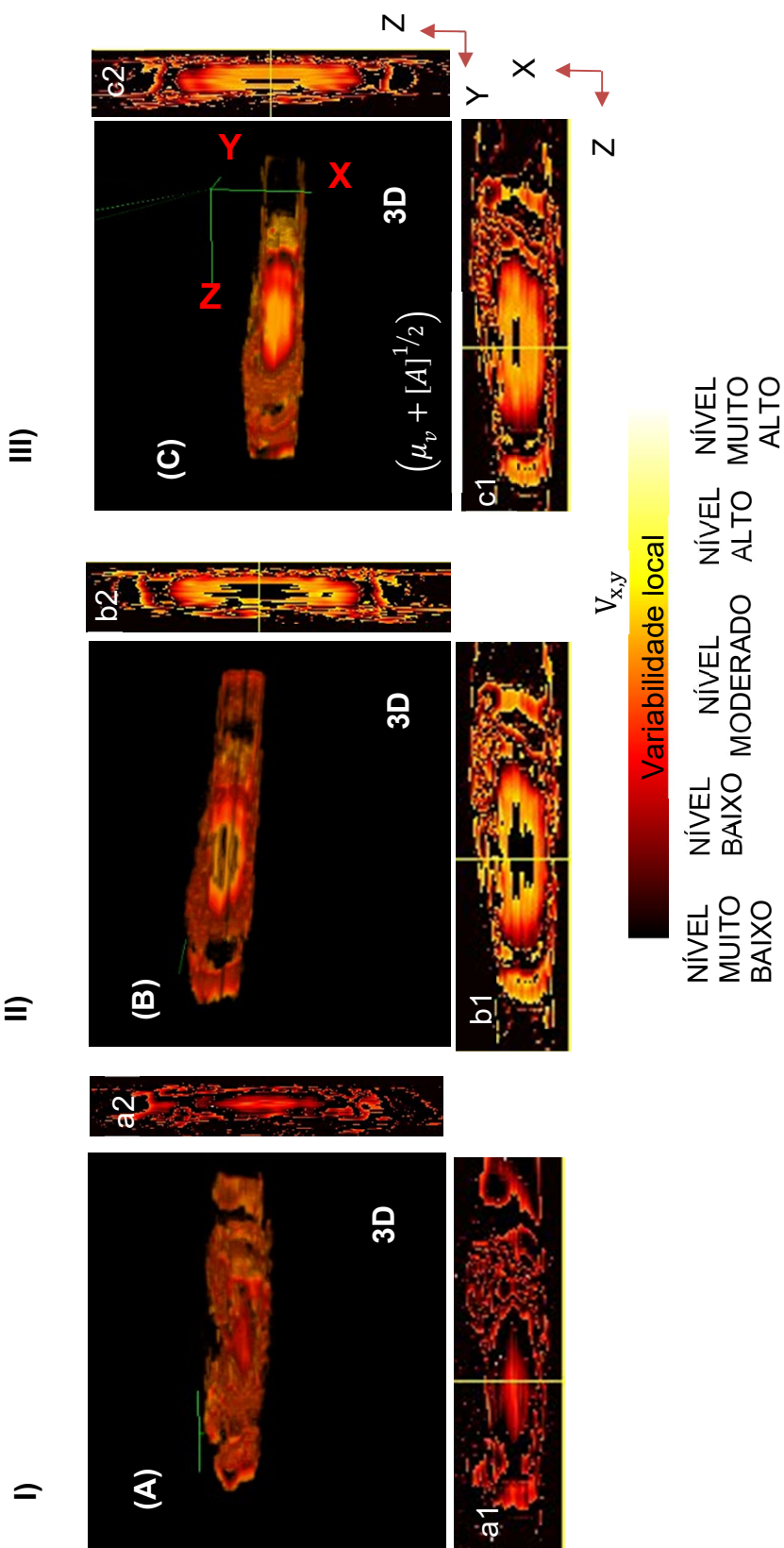


Figura 56: Comparação das configurações I, II e III representadas por imagens em 3D (A, B e C, respectivamente) e suas projeções ortogonais nos planos XZ (a1, b1 e c1) e YZ (a2, b2 e c2).

A figura 57 exibe um mapa detalhado de uma grade de cobre (A) de 2000 mesh com a técnica μ -PIXE. Além do mapa, a figura também inclui dois gráficos, referentes à estimativa do tamanho do feixe de prótons nas direções X (a1) e Z (a2).

O gráfico I da figura detalha a contagem de íons de Cu-L α na direção X. O ajuste dessa curva com uma função erro fornece um tamanho estimado de $(1,03 \pm 0,02)$ μm nesse eixo. Por sua vez, o gráfico II dessa figura destaca a contagem de íons Cu-L α na direção Z. A função erro foi ajustada nesse gráfico e mostrou um tamanho estimado $(1,08 \pm 0,06)$ μm na direção Z. Esses resultados são relevantes, pois destacam a notável simetria do tamanho do feixe iônico na linha do microfeixe de íons do LII — UFRGS.

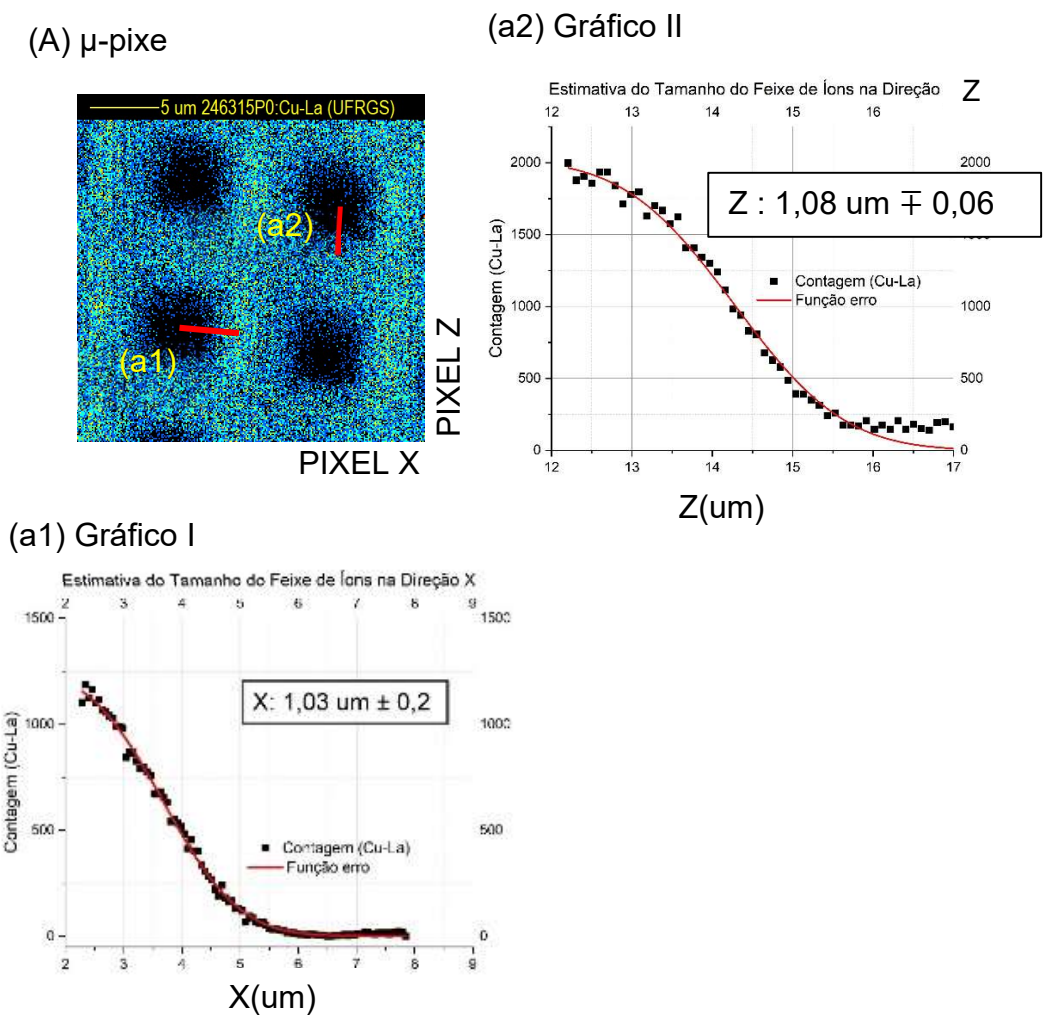


Figura 57: Mapa da grade de cobre de 2000 mesh (A) por μ -PIXE e estimativa do tamanho do feixe na direção X (gráfico I) e na direção Z (gráfico II).

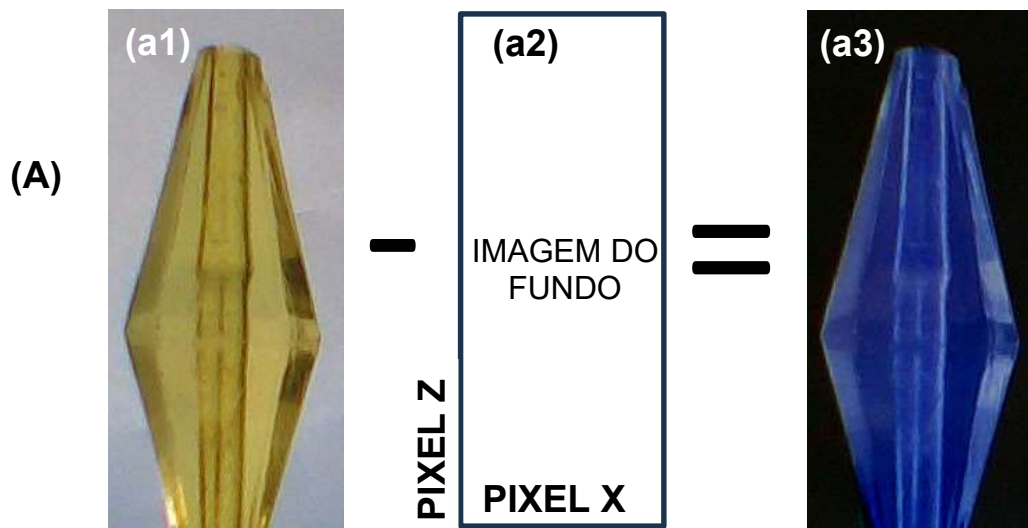
ANEXO A



Figura 58: Configuração do experimento para validação do algoritmo FBP.

O algoritmo de reconstrução de imagem foi validado através da utilização de diversas imagens obtidas por meio de uma webcam. Para isso, foi utilizado um objeto transparente e de plástico. O objeto foi fixado em um eixo acoplado a um motor apto a rotacionar 360 graus. Durante a captura das imagens, o objeto foi posicionado em frente à webcam. Uma luz branca foi posicionada atrás do objeto, incidindo diretamente sobre ele em direção à câmera. Essa configuração permitiu rotações incrementais de 1 grau por imagem, totalizando 360 imagens.

As imagens foram alinhadas manualmente. Em seguida, foi feito um processamento para remover a influência do fundo das imagens. Esse processo ajudou a obter um resultado mais claro das características.



Aplicação do algoritmo de reconstrução das imagens: resultados.

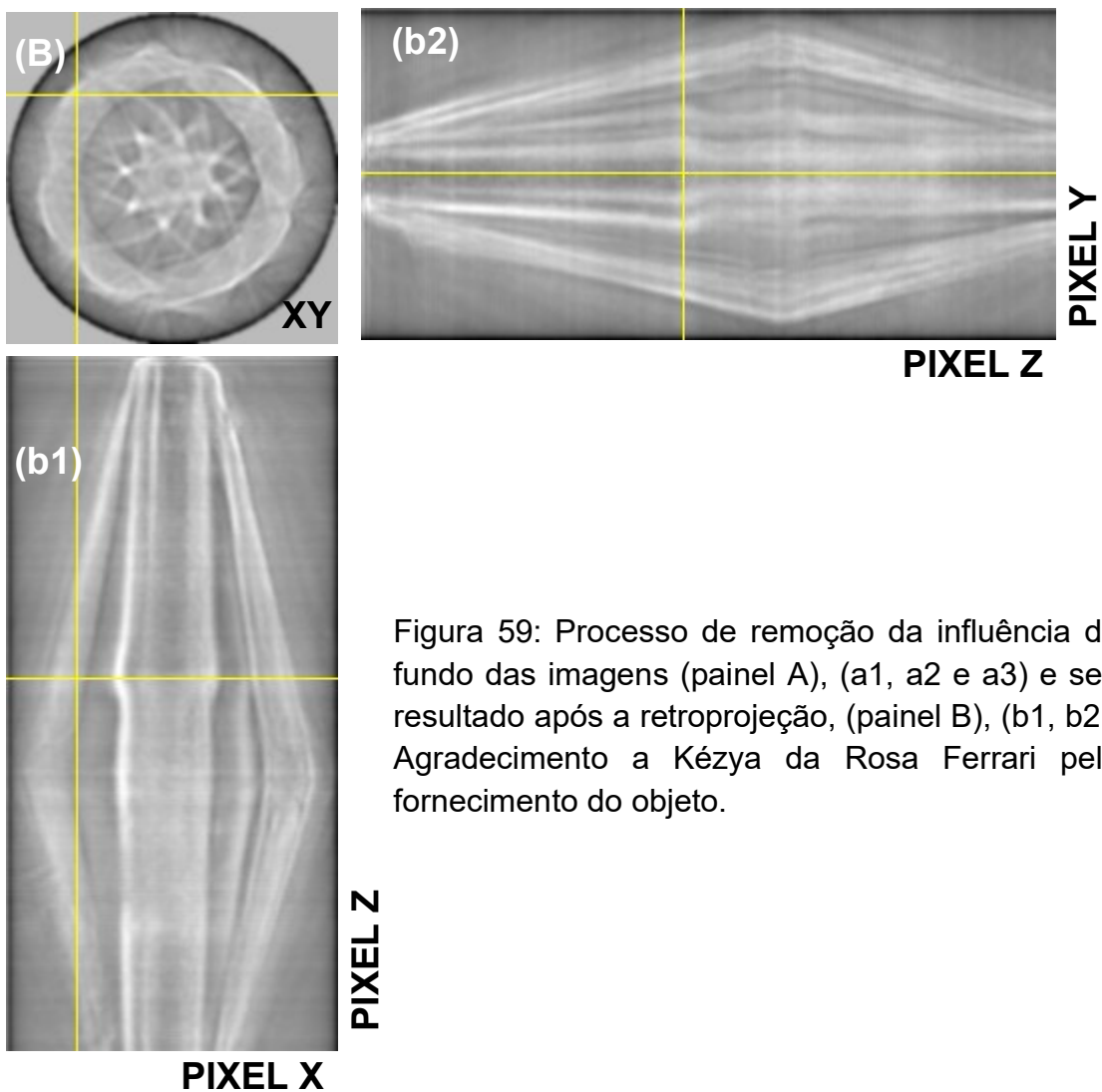


Figura 59: Processo de remoção da influência do fundo das imagens (painel A), (a1, a2 e a3) e seu resultado após a retroprojeção, (painel B), (b1, b2). Agradecimento a Kézya da Rosa Ferrari pelo fornecimento do objeto.

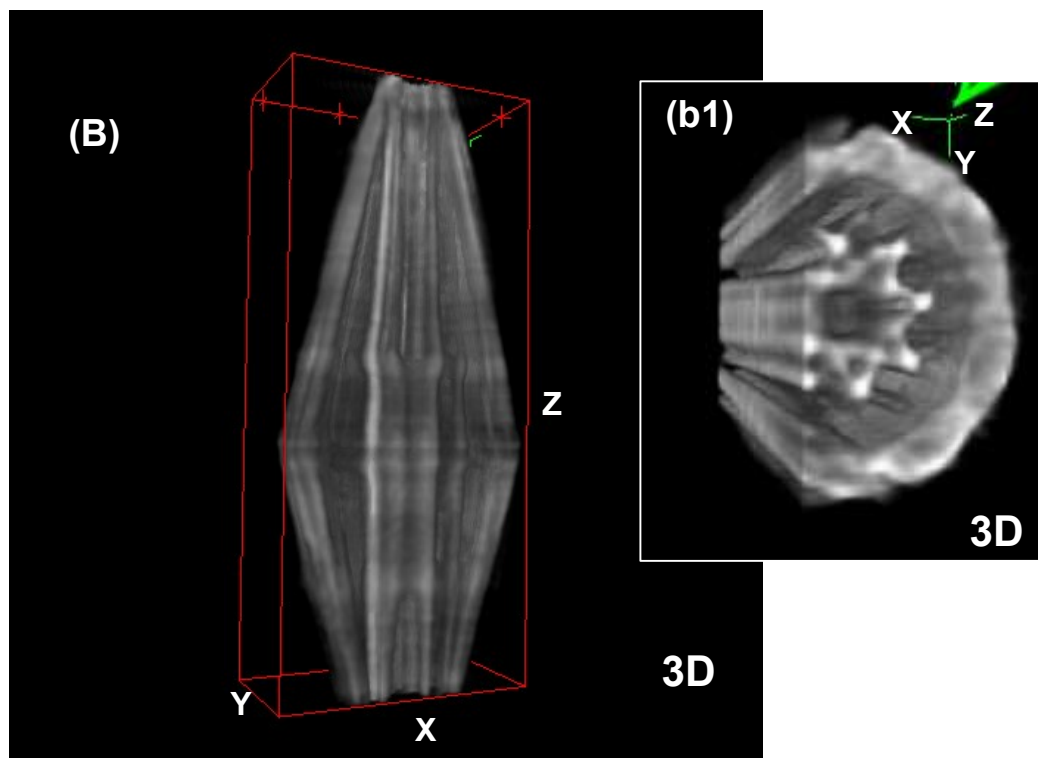
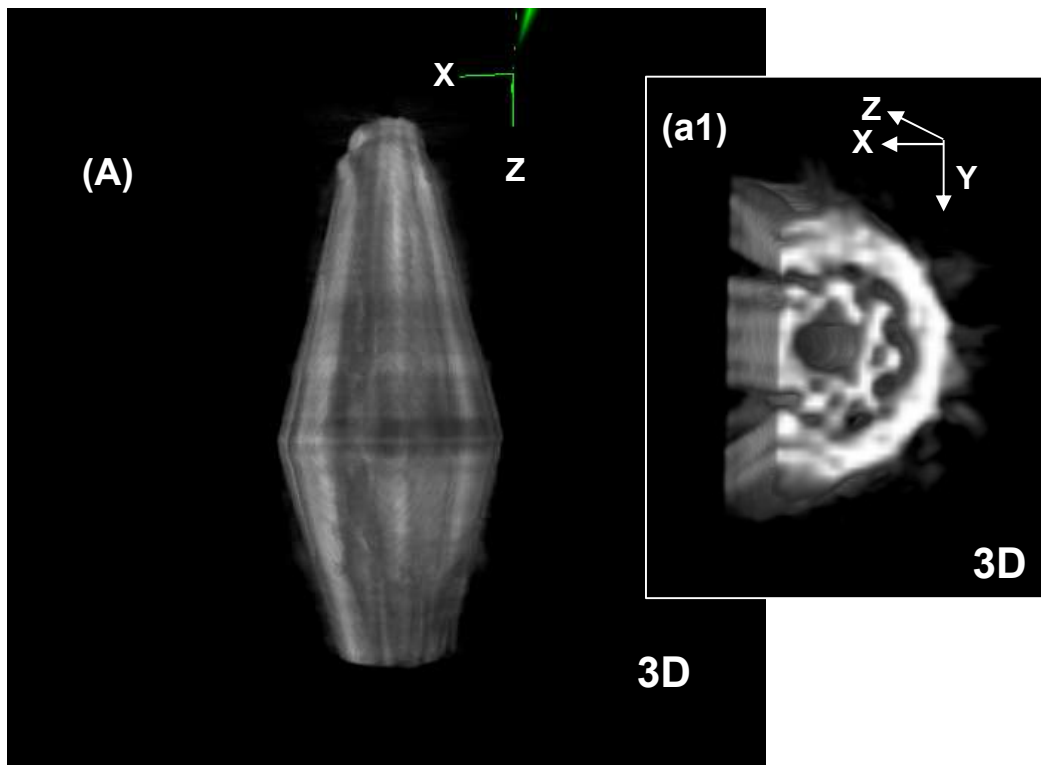


Figura 60: Imagem 3D do objeto, painel (A), (B), (a1) e (b1).

ANEXO B

A identificação de padrões na grade de Cu de 75 mesh foi realizada em quatro partes, denominadas 1, 2, 3 e 4.

Parte 1

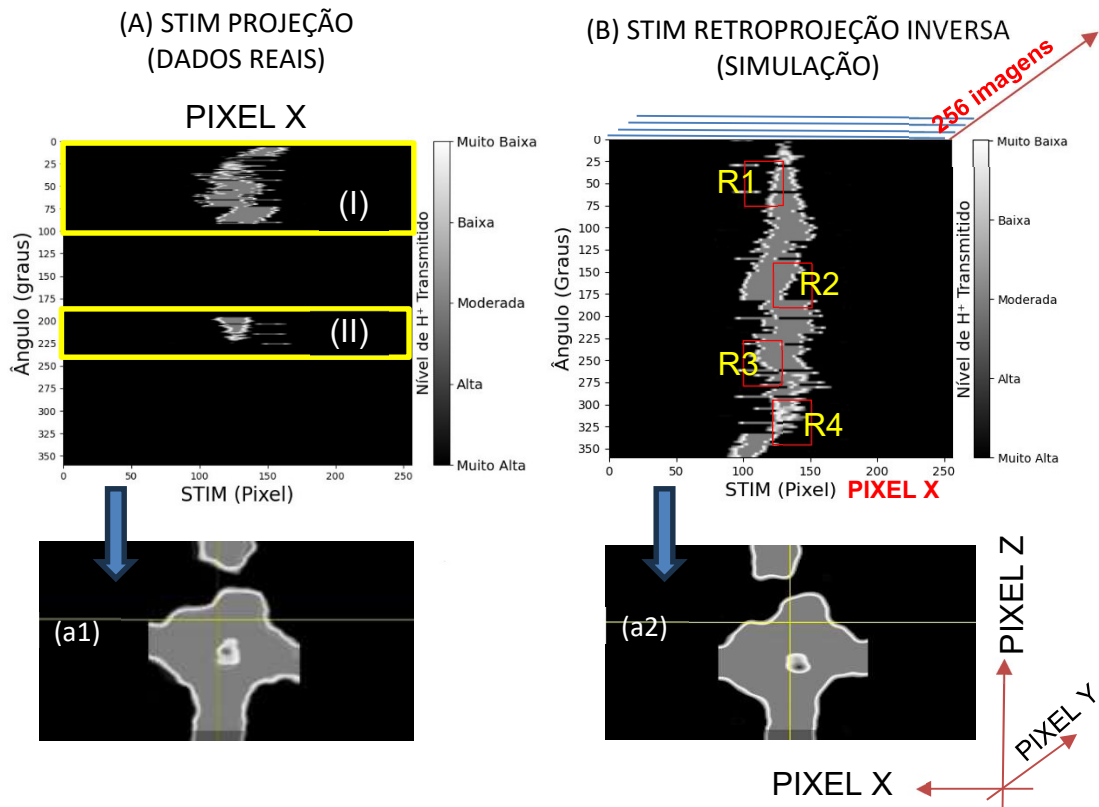
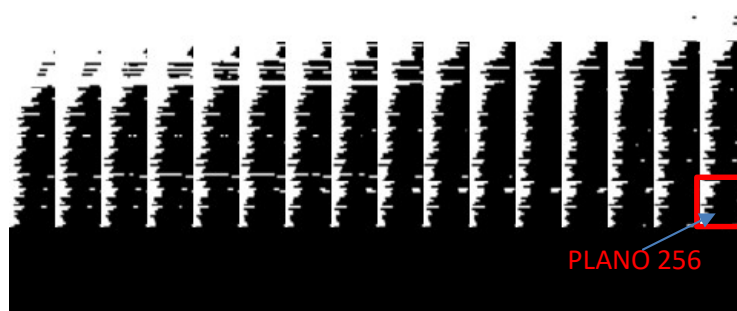
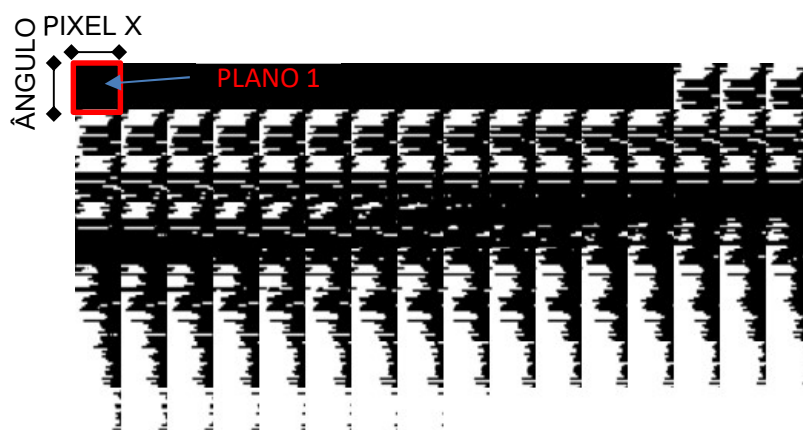


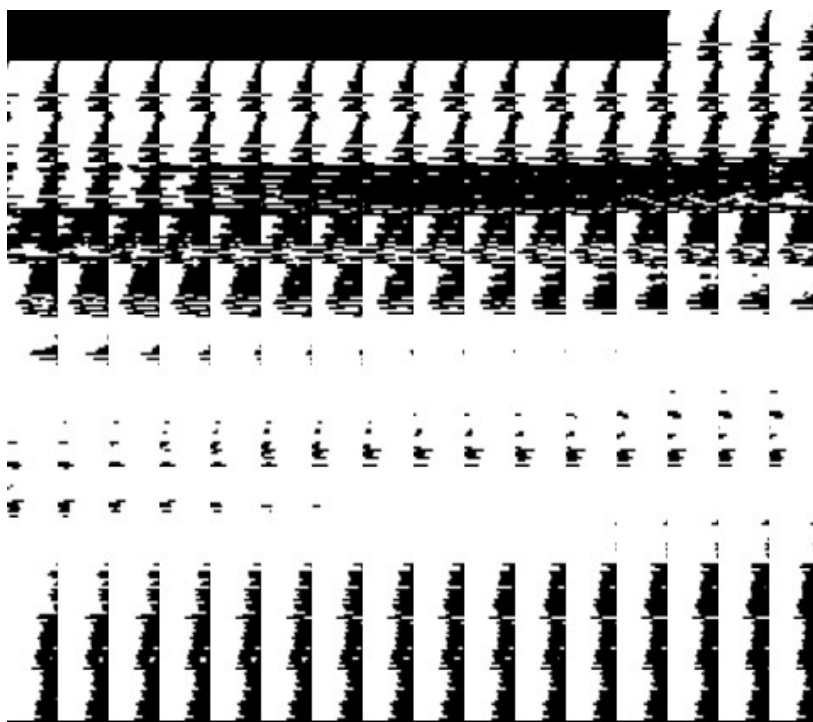
Figura 61: Comparação entre a projeção STIM (A), que representa dados reais obtidos pela técnica STIM, e a retroprojeção inversa (B), avaliando os níveis de H⁺ de transmissão em ângulo, destacando áreas de interesse. As faixas amarelas I e II são dados reais obtidos por STIM, enquanto R1, R2, R3 e R4 são locais de análise estatística. A escala de cor preta e branca reflete os níveis de transmissão, com branco indicando transmissão muito baixa e preto transmissão muito alta.

(R1)
 $25^\circ < \text{ângulo} < 75^\circ$
 $100 < \text{pixel X} < 130$

Parte 2



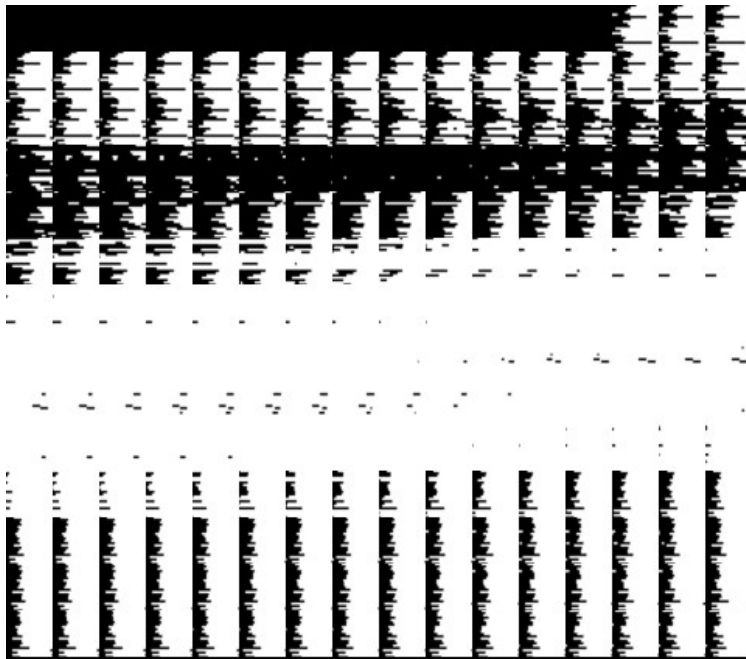
(R2) $125^\circ < \text{ângulo} < 175^\circ$; $120 < \text{pixel X} < 150$



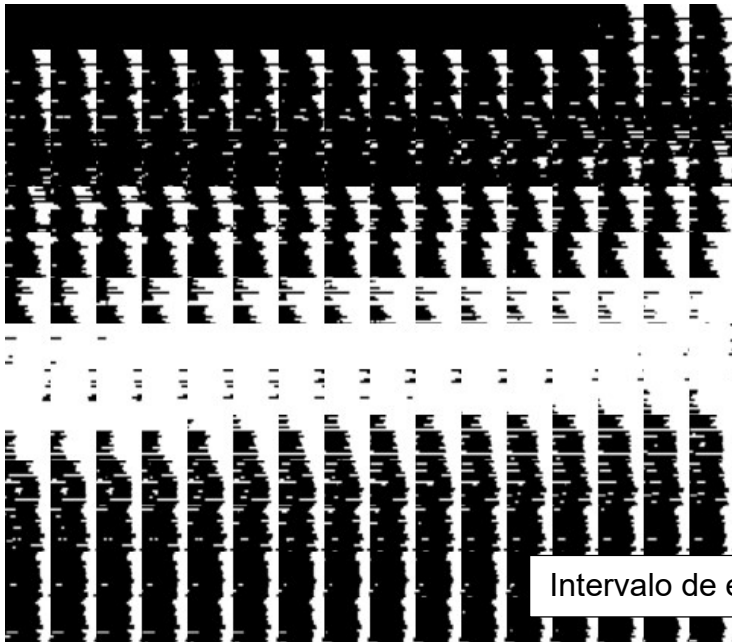
(R3)

$225^\circ < \text{ângulo} < 275^\circ$

$100 < \text{pixel X} < 130$



(R4) $300^\circ < \text{ângulo} < 350^\circ$; $120 < \text{pixel X} < 150$



Intervalo de energia: $E \sim 2,2 \text{ MeV}$

(M.B)

nível H^+ muito alto
(M.A)

Figura 62: 256 imagens correspondentes a cada uma das regiões selecionadas (R1, R2, R3 e R4). Cada mosaico veio da série de imagens da figura 61, B.

Parte 3

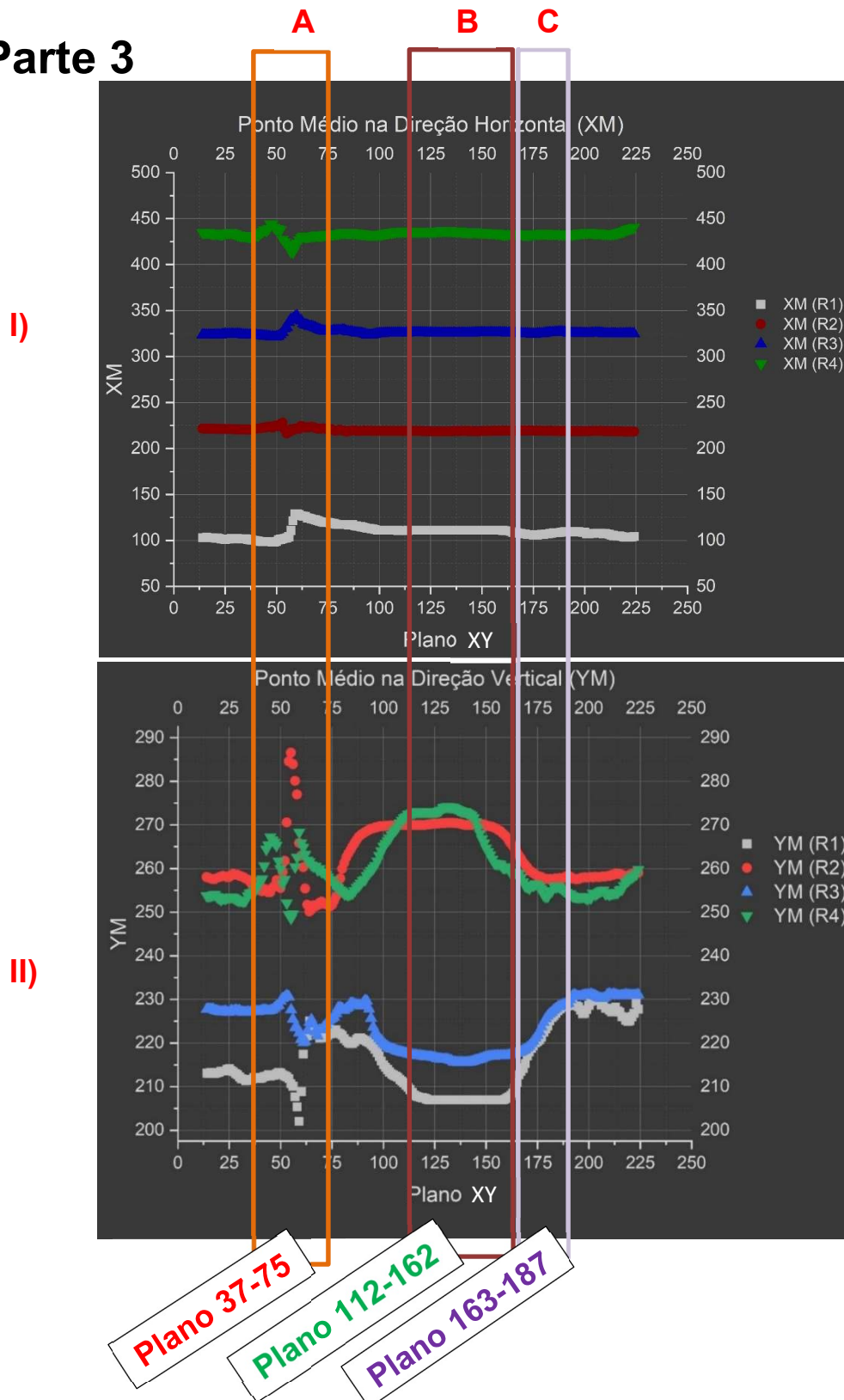


Figura 63: Variação da média das direções X e Y, XM (gráfico I) e YM (gráfico II): destacando a análise visual, a variação abrupta em A (plano 37-75), e a predominância de características horizontais e verticais em B (plano 112-162) e C (163-187).

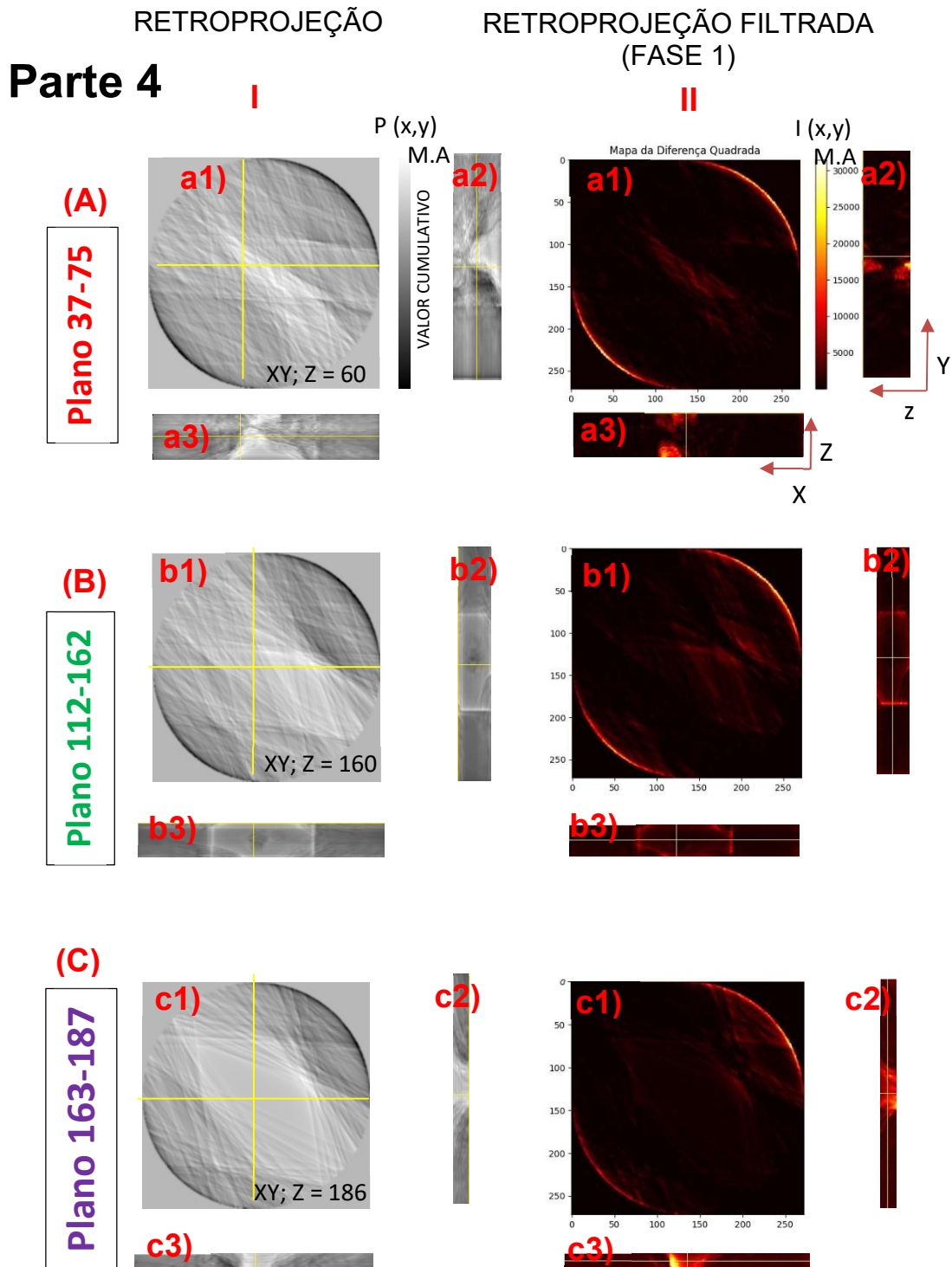


Figura 64: Análise visual comparativa entre as retroprojeções obtidas pela técnica STIM (painel I) e os mapas da diferença média ao quadrado (painel II): A análise é comparativa para o painel A, (plano 37-75), painel B (plano 112-162) e painel C (plano 163-17). Os resultados refletem as características específicas (a1-a3), (b1-b3) e (c1-c3), painel I e II.

ANEXO C



Figura 65: Guia básico do microfeixe de íons do LII-UFRGS.

Atualmente, o guia está em fase de construção. Ele será atualizado e disponibilizado logo que estiver completo.