



FURG

Dissertação de Mestrado

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE COMPOSTOS DE
COORDENAÇÃO COM COBRE(II) E COBALTO(II) SOB
EXPOSIÇÃO MONOCROMÁTICA A RAIOS-X MOLES**

Suélen Altenhofen

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2018

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE COMPOSTOS DE
COORDENAÇÃO COM COBRE(II) E COBALTO(II) SOB
EXPOSIÇÃO MONOCROMÁTICA A RAIOS-X MOLES**

por

SUÉLEN ALTENHOFEN

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA EM QUÍMICA.

PPGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2018

Universidade Federal do Rio Grande - FURG
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental

A comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

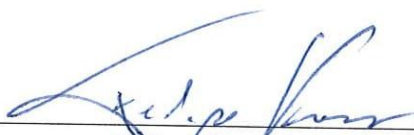
**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE COMPOSTOS DE
COORDENAÇÃO COM COBRE(II) E COBALTO(II) SOB
EXPOSIÇÃO MONOCROMÁTICA A RAIOS-X MOLES**

Elaborado por

Suélen Altenhofen

Como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química Tecnológica e
Ambiental

Comissão Examinadora



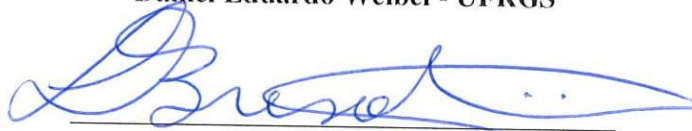
Felipe Kessler
(Presidente-Orientador)



Juliano Rosa de Menezes Vicenti - FURG



Daniel Eduardo Weibel - UFRGS



Leandro Bresolin - FURG

Rio Grande, 5 de novembro de 2018.

“Men often become what they believe themselves to be.
If I believe I cannot do something, it makes me incapable of doing it.
But when I believe I can, then I acquire the ability to do it even If I didn't have it in the
beginning.”

Mohandas Gandhi

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, professor Felipe Kessler, por todo apoio durante todo o período do mestrado, pela dedicação a esse trabalho (árido) e pelo interesse constante na minha formação.

Além dele, agradeço em especial, o professor co-orientador Juliano Rosa de Menezes Vicenti, a professora Henara Lillian Costa Murray e os professores Daniel Weibel e Leandro Bresolin por todas as contribuições na banca de qualificação e de defesa.

Agradeço a Universidade Federal do Rio Grande, Escola de Química e Alimentos e ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental pela oportunidade de produzir um trabalho acadêmico de cunho tecnológico. Obrigada a todos os professores e servidores em geral que fizeram parte do meu crescimento pessoal e profissional nesta instituição.

A CAPES pelo incentivo a pesquisa. Ao LNLS pela oportunidade a pesquisa no laboratório de excelência em radiação sincrotron, e em especial a equipe da linha PGM, pelo esforço e dedicação aos resultados. A UFRGS e ao CEME-Sul da FURG pelas análises realizadas.

Aos meus colegas de aula, e meus colegas do Laboratório de Físico Química Aplicada e Tecnológica, obrigada pela paciência e trabalho em equipe!

A todas as minhas amigas e amigos: todo o apoio que recebi só me fortaleceu. Obrigada por permanecerem comigo!

Por fim, agradeço a minha família, meus pais Marina e Gelasio, meus irmãos Samuel e Ismael e ao meu namorado Felipe por todo apoio e incentivo em todas as minhas decisões.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	16
3.1 TRANSISTORES/MICROPROCESSADORES.....	16
3.2 TECNOLOGIA DA LITOGRAFIA.....	19
3.3 FOTORESISTORES NA LITOGRAFIA.....	21
3.4 RADIAÇÃO SÍNCROTRON.....	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1.1 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS.....	40
4.1.2 COMPLEXOS POLIMÉRICOS.....	40
4.1.4 EXPERIMENTOS DE FOTODEGRADAÇÃO SELETIVA.....	43
4.2 ANÁLISES E CARACTERIZAÇÃO.....	45
4.2.1 XPS E XANES.....	45
4.2.2 PERFILOMETRIA ÓPTICA.....	46
4.2.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR – <i>FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY</i>).....	46
4.2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	46
4.2.5 ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-vis).....	47
4.2.6 ESTUDO DOS CÁLCULOS DE ORBITAIS MOLECULARES ATRAVÉS DE MÉTODOS COMPUTACIONAIS.....	47
5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	48
5.1 CARACTERIZAÇÃO.....	48
5.1.1 FTIR.....	49
5.1.2 UV-vis.....	53
5.1.3 MEV e Perfilometria Óptica.....	55
5.1.4 XPS E XANES PRÉ-IRRADIAÇÃO.....	59
5.1.4.1 AMOSTRAS NÃO IRRADIADAS.....	61
5.2 RESULTADOS DA FOTO FRAGMENTAÇÃO SELETIVA.....	76
5.2.1 Irradiação em 285 eV.....	76
5.2.2 Irradiação em 537 eV.....	83
5.1.5 MEV E EDS PÓS-IRRADIAÇÃO.....	93
6. CONCLUSÕES.....	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Gráfico da Lei de Moore que relaciona a expansão do número de transistor contida em um computador ao longo do tempo. Fonte: Adaptado de Economist.com ¹⁵	16
Figura 2. Esquema resumido do processo de fabricação de microprocessadores. Fonte: Adaptado de TecMundo.com.....	18
Figura 3. Esquema do processo de litografia em fotoresistes positivos e negativos. ²⁹	21
Figura 4. a) Estrutura química do compost novolak (N), b) estrutura química da diazoquionona (DQ). ³³	23
Figura 5. Estrutura Química do Resiste SU-8.	23
Figura 6. Estrutura química do co-polímero MAPDST-MMA (à esquerda) e do homopolímero MAPDST (à direita). ³⁰	25
Figura 7. Padrões de LER após a radiação EUV em a) homopolímero MAPDST e b) co-polímero MAPDST-MMA. ²⁸	25
Figura 8. Estrutura química do PET.	26
Figura 9. Estrutura química a) 1,2-DMP, b) 1,3-DMP e c) 1,4-DMP.	27
Figura 10. Estrutura geral de copolímeros florinados (indicado como Rf) e a presença do grupo metacrilato.	28
Figura 11. Estruturas químicas a) hidroxiestireno, b) polímero à base de metacrilato de adamantil, e c) PAGs.	28
Figura 12. Estrutura química de um monômero PAG com grupos sulfônicos.	29
Figura 13. Estrutura química geral do poli-4-hidroxiestireno-metacrilato de co-2-metoxi-butil-2-adamantilo.	29
Figura 14. Estrutura química do Irgacure 651.	30
Figura 15. Estrutura tridimensional do polímero à base de pirazolato ligado ao zinco e a representação da estrutura química do MOF. ⁵⁰	31
Figura 16. Diferentes modos de coordenação entre ligante bidentado e metal de transição.	32
Figura 17. Aceleradores de partículas do CNPEM. Fonte: LNLS ²⁵	33
Figura 18. Esquema de uma linha de feixe de Raios-X típica de uma fonte de Raios-X. Adaptado de Nielsen. ⁵⁶	34
Figura 19. Espectro de XPS da região do C 1s do PMMA. Fonte: Vij. ⁸	35
Figura 20. Medida do coeficiente de absorção de raios-X da borda K do átomo de Cu metálico. Adaptado de Unger. ⁶¹	37
Figura 21. Espectro de XANES da camada K do Carbono do Poliestireno e as principais transições eletrônicas para a funcionalização superficial seletiva. Adaptado de Weibel. ²⁵	39
Figura 22. Representação da estrutura química e geometria octaédrica dos complexos poliméricos (Amostras 1 e 4) envolvendo os metais Cu(II) e Co(II) e o ligante benzoato.	42
Figura 23. Representação da estrutura química e geometria octaédrica dos complexos poliméricos (Amostras 2 e 3) envolvendo os metais de Cu(II) e Co(II) e o ligante <i>p</i> -aminbenzoato.....	42
Figura 24. Procedimento do método de spin coating. Fonte: Teodorescu ⁶⁹	43
Figura 25. Pontos de excitação eletrônica conforme as energias de excitação.	44

Figura 26. Esquema da irradiação com a máscara metálica (<i>grids</i> de Au).....	44
Figura 27. Modos de coordenação predominantes em complexos de benzoatos.....	49
Figura 28. Espectro de Infravermelho do complexo de benzoato de Cu(II).....	50
Figura 29. Espectro de Infravermelho do complexo de p-amin-benzoato de Cu(II).....	51
Figura 30. Espectro de Infravermelho do complexo de p-amin-benzoato de Co(II).....	52
Figura 31. Espectro de Infravermelho do complexo de benzoato de Co(II).....	53
Figura 32. Sobreposição dos espectros obtidos na região do ultravioleta visível da amostra 1 e amostra 2.....	54
Figura 33. Sobreposição dos espectros obtidos na região do ultravioleta visível da amostra 3 e amostra 4.....	54
Figura 34. Imagem de MEV (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.....	55
Figura 35. Imagem de MEV lateral do (a) complexo de benzoato de Cu(II) e (b) complexo de benzoato de Co(II).....	56
Figura 36. Imagem de perfilometria óptica em 2D e 3D do complexo de p-amin-benzoato de Co(II) (amostra 3) com rugosidade média (Sq) de 25,5 nm.....	57
Figura 37. Estruturas químicas dos complexos da amostra 1, 2, 3 e 4 em a), b) c) e d) respectivamente.....	61
Figura 38. Espectros de varredura do XPS das amostras 1, 2, 3 e 4 não irradiadas.....	62
Figura 39. Espectros de XPS do C 1s das amostras 1, 2, 3 e 4 não irradiadas.....	64
Figura 40. Espectros de XPS do O 1s das amostras 1, 2, 3 e 4 não irradiadas.....	66
Figura 41. Espectro de XANES de C 1s das amostras 1, 2, 3 e 4 não irradiadas.....	69
Figura 42. Espectro de XANES de O 1s das amostras 1, 2, 3 e 4 não irradiadas.....	74
Figura 43. Espectros de XPS do C 1s das amostras 1, 2, 3 e 4 irradiadas em 285 eV.....	77
Figura 44. Espectro de XANES de C 1s das amostras 1 e 4 irradiadas a 285 eV.....	78
Figura 45. Espectros de XPS do O 1s das amostras 1, 2, 3 e 4 irradiadas em 285 eV.....	79
Figura 46. Espectro de XANES de C 1s da amostra 3 irradiada a 285 eV.....	81
Figura 47. Espectros de XPS do C 1s das amostras 1, 3 e 4 irradiadas em 537 eV.....	83
Figura 48. Espectro de XANES de C 1s da amostra 3 irradiada a 537 eV.....	85
Figura 49. Espectros de XPS do O 1s das amostras 1, 3 e 4 irradiadas em 537 eV.....	86
Figura 50. Espectro de XANES de C 1s da amostra 4 irradiada a 537 eV.....	88
Figura 51. Ilustração de um mecanismo simplificado de reação fotoquímica envolvendo as amostras que apresentaram acréscimo de sinal C-O.....	90
Figura 52. Ilustração de um mecanismo simplificado de reação fotoquímica envolvendo a amostra 3 quando irradiada em 285 e 537 eV.....	91
Figura 53. Imagem de MEV das amostras pós-irradiação (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tabela comparativa entre os foto-resistes positivos e negativos.	22
Tabela 2. Rugosidade média dos filmes poliméricos não irradiados.	58
Tabela 3. Composição do grupo funcional encontrada em espectros de alta resolução de XPS do C 1s dos complexos não irradiados. A informação entre parêntes refere-se ao fwhm (em eV) da gaussiana em questão.	66
Tabela 4. Composição do grupo funcional encontrada em espectros de alta resolução de XPS do O 1s dos complexos não irradiados. A informação entre parêntes refere-se ao fwhm (em eV) da gaussiana em questão.	67
Tabela 5. Cálculos dos orbitais moleculares da amostra 1 (à esquerda) e 2 (à direita).	72
Tabela 6. Componentes elementares do espectro de varredura de XPS dos complexos antes da irradiação e amostras irradiadas em 285 eV.	76
Tabela 7. Composição do grupo funcional do C 1s no espectro de alta resolução de XPS das amostras quando irradiadas em 285 eV. A informação entre parêntes refere-se ao fwhm (em eV) da gaussiana em questão.	77
Tabela 8. Composição do grupo funcional do O 1s no espectro de alta resolução de XPS das amostras quando irradiadas em 285 eV. A informação entre parêntes refere-se ao fwhm (em eV) da gaussiana em questão.	79
Tabela 9. Dados obtidos dos espectros de XANES do C 1s e O 1s das amostras não irradiadas e amostras irradiadas a 285 eV.	82
Tabela 10. Componentes elementares do espectro de varredura de XPS dos complexos irradiados em 537 eV.	83
Tabela 11. Composição do grupo funcional do C 1s no espectro de alta resolução de XPS das amostras quando irradiadas em 537 eV. A informação entre parêntes refere-se ao fwhm (em eV) da gaussiana em questão.	84
Tabela 12. Composição do grupo funcional do O 1s no espectro de alta resolução de XPS das amostras quando irradiadas em 537 eV. A informação entre parêntes refere-se ao fwhm (em eV) da gaussiana em questão.	87
Tabela 13. Dados obtidos dos espectros de XANES do C 1s e O 1s das amostras não irradiadas e amostras irradiadas a 537 eV.	89
Tabela 14. Dados de composição elementar das amostras antes da irradiação e pós-irradiação em 285 eV.	93

RESUMO

Título: ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO COM COBRE(II) E COBALTO(II) SOB EXPOSIÇÃO MONOCROMÁTICA A RAIOS-X MOLES

Autor: Suélen Altenhofen

Orientador: Prof. Dr. Felipe Kessler

Compostos de coordenação possuem interessantes comportamentos frente a interação luz-matéria. Estruturas metal-orgânicas podem trazer propriedades vantajosas para a arquitetura de novos circuitos integrados. Estudos sobre o comportamento desses materiais frente à radiação de raios-X moles estão ausentes na literatura. Por essa razão, quatro diferentes complexos poliméricos (com cobre (II) e cobalto (II)) são apresentados neste trabalho. Os materiais foram caracterizados e irradiados com raios-X moles para induzir a degradação seletiva da estrutura molecular, como ocorre com os fotorresistores utilizados na indústria eletrônica. Para isso, filmes finos foram formados pela deposição de solução de MOF em substrato de silício e submetidos a experimentos de irradiação monocromática usando transições eletrônicas da borda interna (C 1s e O 1s) por 15 minutos sob condições de ultra alto vácuo na linha de feixes PGM no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS - Campinas - SP - Brasil). Foram realizadas análises espectroscópicas (Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X, Espectroscopia de Absorção de Raios-X, Espectroscopia de Absorção de UV-Vis e Espectroscopia Vibracional de Infravermelho com Transformada de Fourier) e os resultados confirmaram o MOF em uma estrutura molecular de coordenação de ponte. Além disso, após a irradiação, os espectros de XPS e XANES dos complexos mostraram, em geral, uma sensibilização no grupo de anéis aromáticos. Um aumento no teor de oxigênio nos complexos de benzoato com Cu (II) e Co (II) foi observado quando irradiado a uma energia de 285 eV. Além de um novo ambiente molecular do complexo *para*-amin-benzoato com Co (II) quando irradiado em 285 e 537 eV. Análises microscópicas (Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva e Perfilometria) mostraram que, em geral, todos os compostos não apresentam alterações superficiais dramáticas (erosão, rachaduras e fissuras), sugerindo a estabilidade dos compostos quando submetidos à radiação de raios-X moles.

ABSTRACT

Title: STUDY OF COPPER(II) AND COBALT(II) COORDINATION COMPOUNDS BEHAVIOR UNDER MONOCHROMATIC SOFT X-RAY EXPOSURE

Author: Suélen Altenhofen

Advisor: Felipe Kessler, Ph. D.

Coordination compounds have interesting behaviour when considered light-matter interaction. Metal-organic frameworks could bring advantageous properties for the architecture of new integrated circuits. Studies on the behaviour of these material against to the soft X-rays radiation are absent in the literature. For this reason, four different coordination polymers (with copper (II) and cobalt (II)) are presented in this work. The materials were characterized and irradiated with soft X-rays to induce the selective degradation of molecular structure, as it does with the photoresistors used in the electronics industry. For that, thin films were formed by the deposition of MOF solution in silicon substrate and subjected to monochromatic irradiation experiments using inner shell transitions (C 1s and O 1s) for 15 minutes under ultra-high vacuum conditions in the PGM beam line at the Synchrotron Light National Laboratory (LNLS – Campinas – SP – Brazil). Spectroscopical analysis were performed (X-ray Photoelectron Spectroscopy, X-ray Absorption Spectroscopy, UV-Vis Absorption Spectroscopy, and Fourier Transformed Infrared Vibrational Spectroscopy), and the results confirmed the MOF in a bridge coordination molecular structure. Moreover, after irradiation, the XPS and XANES spectra of the complexes showed, in general, a sensitization in the aromatic ring group. An increase in the oxygen content in the benzoate complexes with Cu (II) and Co (II) was observed when irradiated at an energy of 285 eV. In addition to a new molecular environment of the *para*-aminobenzoate complex with Co (II) when irradiated at 285 and 537 eV. Microscopic analysis (Scanning Electron Microscopy, Energy Dispersive Spectroscopy, and Profileometry) showed that in generally, all compounds do not show dramatic surface changes (erosion, cracks, fissures), suggesting the stability of the compounds when subjected to the soft X-ray radiation.

1. INTRODUÇÃO

A evolução contínua de dispositivos eletrônicos e da tecnologia adotada para o consumo destes está relacionada, basicamente com o poder de processamento dos circuitos integrados eletrônicos, popularmente conhecidos como *microchips (monolithic integrated circuit)* ou microprocessadores.

A utilização de materiais poliméricos no processo de fabricação de microprocessadores emergiu devido à versatilidade das resinas poliméricas, uma vez que dependendo da sua estrutura, pode-se ter o comportamento diferenciado de sensibilidade ou resistência à fotodegradação, sendo assim com o auxílio de máscaras e fontes de luz, o desenho de um circuito integrado poderia ser impresso na resina.¹ Esta classe de polímeros que mostra resistência à radiação eletromagnética é chamada fotoresistores (*photoresist*). O uso de fotoresistores se estabeleceu como a tecnologia padrão para a fabricação de microprocessadores, e, portanto, seu estudo possui grande importância na área de tecnologia de hardware.²

Dependendo da estrutura molecular do fotoresistor, podem-se obter vantagens advindas da interação do material com a radiação eletromagnética. Acredita-se que alguns materiais poliméricos coordenados a metais de transição possuam propriedades vantajosas na eficiência dos circuitos integrados, pois possuem as transições eletrônicas diferenciadas devido à presença de átomos metálicos. Sendo assim, a incidência de radiação poderia levar à uma degradação seletiva de um composto, levando a um controle de arquitetura dos resistores e com isso melhorando sua performance.

Alguns compostos químicos como os polímeros de coordenação e redes metal-orgânicos (chamados MOFs – do inglês – *metal-organic frameworks*) apresentam diversas propriedades químicas e físicas interessantes na área de eletrônicos e óptica, porém extensa pesquisa bibliográfica nos principais repositórios internacionais, não revelou a existência de pesquisas a respeito dessa classe química na aplicação como fotoresistores.

Os polímeros de coordenação são definidos como sendo cadeias poliméricas (ligantes) organizadas estruturalmente por ligações covalentes entre si, interagindo com um centro metálico (átomo central).^{3;4} Essas estruturas geralmente possibilitam uma organização estrutural definida, com unidades que se repetem formando estruturas em rede unidimensionais, bidimensionais ou tridimensionais, com inúmeras propriedades dependendo da sua composição química.

A técnica de litografia é o método mais comum na fabricação de microprocessadores atualmente, em que o fotoresistor é exposto à radiação eletromagnética, e assim que há a interação química do composto com a luz, os padrões litográficos são impressos no substrato.² Geralmente, o tipo de interação que acontece é a degradação controlada dos compostos químicos, ou seja, os grupos químicos que são altamente sensíveis a uma faixa de radiação, produzem linhas padrões adequados aos processos de fabricação.

O termo degradação se trata de processos que levam um declínio nas propriedades de algum material, através de vários processos físicos e químicos como degradação térmica, mecânica, química, biológica, fotoquímica e radiolítica.⁵ A exposição de polímeros a radiação eletromagnética em um comprimento de onda no ultravioleta, por exemplo, pode causar degradação foto-oxidante que resulta na quebra das cadeias do polímero, produzindo radicais e reduzindo o seu peso molecular.⁶ Este é um processo fotoquímico, que envolve a absorção de energia, iniciando-se processos de excitação molecular através dos grupos cromóforos presentes na molécula.

Quando há a cisão de um polímero, a molécula é dividida em partes menores reduzindo seu peso molecular, perdendo propriedades mecânicas e térmicas, e pode haver a ocorrência de insaturações na cadeia. Além disso, pode ocorrer a formação de produtos gasosos, principalmente de liberação de grupos CO, CO₂, H₂, N₂ e CH₄.⁷ Os materiais poliméricos apresentam essa característica de desgasificação, ou seja, dissipação de gases, quando sofrem um processo de degradação. Apesar disso, na litografia, materiais poliméricos apresentam melhores padrões litográficos com menor rugosidade da linha (LER - do inglês *line-edge roughness*). A estrutura química do polímero e as condições de irradiação como temperatura, presença de O₂ e dose de exposição são fundamentais na possível cisão de uma cadeia.⁵ Dessa maneira, nos processos de fotodegradação, a estrutura molecular do composto exposto à radiação, irá influenciar na superfície final obtida.

Nos processos provocados por radiação de raios-x moles, a amostra absorve radiação, ou seja, ela é capaz de absorver uma quantidade de energia suficiente para que haja interação com os elétrons das camadas mais internas dos átomos presentes.⁵ Quando a radiação não é ressonante, essa interação pode causar a ejeção do elétron, como ocorre no “efeito fotoelétrico”, e é caracterizado pela total transferência da energia do fóton incidido para o elétron do átomo presente na amostra, onde este é ejetado da camada interna próxima ao núcleo com uma energia específica, que chamamos de energia de ligação do elétron.^{8:9} Pode ocorrer também, a absorção de raios-X e a promoção da transição eletrônica do elétron 1s a um orbital antiligante não

ocupado característicos de cada elemento e de cada ligação presente na amostra, caracterizando uma transição ressonante.¹⁰

A tecnologia de litografia atualmente utiliza radiações com comprimento de onda cada vez menores, buscando melhorar o processo de fabricação dos microprocessadores eletrônicos. O aumento da capacidade de processamento de dados, a velocidade, e a vida útil desses dispositivos são regulados pelo tipo de material empregado em sua manufatura. A radiação na faixa próxima à dos raios-X moles e do ultravioleta extremo (EUV - do termo em inglês *extreme ultraviolet*) vem sendo estudada amplamente por diversos pesquisadores da área de litografia^{11; 12; 13; 14}, que utilizam radiação de alta intensidade e alta energia, produzindo excitações específicas de elétrons, sendo capaz de controlar a degradação de compostos poliméricos. Portanto, a chamada foto-fragmentação permite escolher de forma seletiva quais os elementos químicos que devem interagir com a radiação eletromagnética, produzindo padrões litográficos cada vez melhores.

As tecnologias mais recentes para estudos de fotoresistores na fabricação de microprocessadores necessitam de padrões de energia seletivos e monocromáticos. Atualmente, esse tipo de tecnologia é acessado através de aceleradores de partículas que proporcionam uma faixa ampla de radiação eletromagnética, possibilitando estudos em diferentes energias. Sendo assim, busca-se por novos materiais para o estudo de processos de foto-fragmentação seletiva a partir da estrutura química, principalmente aqueles que possuem capacidade de resistência a danos causados pela radiação eletromagnética de alta energia e intensidade.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar o comportamento fotoquímico de complexos poliméricos frente à irradiação monocromática de raios-x moles.

2.2 Objetivos Específicos

- Formar filmes homogêneos e com espessura controlada sobre substrato de silício com a técnica de revestimento por *spin-coating*;
- Otimizar as condições de formação de filmes a fim de obter filmes com baixa rugosidade;
- Através de irradiação com fonte monocromática, verificar a influência de fótons de alta energia na foto-fragmentação com relação à estrutura do ligante (benzoato e para-amin-benzoato) e dos centros metálicos (Cu(II) e Co(II)) dos complexos poliméricos;
- Avaliar o comportamento fotoquímico dos materiais com relação à energia do fóton através de caracterização espectroscópica;
- Estudar a influência da energia do fóton de raio-X na morfologia dos filmes pós irradiação.

3. REVISÃO DA LITERATURA

A partir das idéias expostas na introdução, para o melhor entendimento, esta seção está subdividida em quatro partes: transistores/microprocessadores, tecnologia da litografia, fotoresistores na litografia e radiação síncrotron.

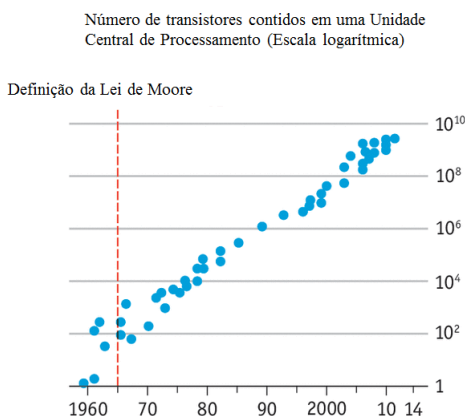
3.1 Transistores/Microprocessadores

Um microprocessador eletrônico é uma máquina complexa que acomoda milhares de pequenas partes chamadas transistores, que possuem a função de ligar, desligar ou amplificar a corrente elétrica. A miniaturização dos transistores vem sendo estudada para a busca de maior eficiência do aparelho eletrônico como um todo.

O transistor foi patenteado em 1947, inventado por Bardeen, Brattain e Shockley, e leva esse nome devido o caráter de “*transfer resistor*”. As válvulas (ou tubos de vácuo) eram responsáveis pelo funcionamento dos primeiros computadores, porém ocupavam um grande espaço, consumiam muita energia, eram lentas e possuíam vida útil curta. Elas foram substituídas pelos transistores, que são peças fundamentais na fabricação de microprocessadores, bem como os resistores, capacitores e diodos (que formam um circuito integrado), e promovem o funcionamento rápido e preciso dos mesmos.¹⁵

Em 1965, Gordon E. Moore, um dos fundadores da Intel, relacionou o número de transistores contidos em um microprocessador e definiu a relação entre eles ao longo de décadas (Figura 1). Naquele ano, os microprocessadores continham em média 65 mil transistores.

Figura 1. Gráfico da Lei de Moore que relaciona a expansão do número de transistor contida em um computador ao longo do tempo. Fonte: Adaptado de Economist.com¹⁵



Depois disso, em 1975, notou-se que o número de transistores contidos no microprocessador passaria a dobrar a cada 24 meses, e em seguida a cada 18 meses. As previsões de Moore acabaram por ser ditadas como uma meta a ser cumprida por empresas da área de tecnologia, e provocaram as mudanças vistas nos últimos 50 anos, buscando a evolução na velocidade de processamento e redução do tamanho de transistores. Porém, a redução cada vez mais drástica de tamanho, na ordem de nanômetros, leva a limitações na fabricação dos dispositivos, e, portanto, a indisponibilidade da redução de tamanho dos componentes que formam um microprocessador.¹⁶

Nos últimos anos, pesquisadores indicam que a Lei de Moore pode estar decaindo em função da limitação da redução do microprocessador e do aumento do custo de produção.¹⁷ Empresas com tecnologia de ponta, como a Intel, estudam o alcance dos transistores no microprocessador ainda a fim de obedecer à regra de *Moore*, ou então, “*More than Moore*”. A tecnologia adotada pela empresa atualmente é de 14 nm de *gate*, ou seja, distância de interconexão do transistor, o mesmo que no ano de 2014, porém, com mudanças no desempenho do processador.¹⁸ De acordo com divulgação recente da própria empresa nos meios de comunicação, busca-se para meados de 2018, uma tecnologia de 10 nm, e de 7 nm até 2021.¹⁹

O Centro Nacional de Tecnologia Eletrônica Avançada (CEITEC), uma empresa pública, apostou na produção de circuitos integrados para o desenvolvimento da microeletrônica no Brasil, em 2008. Desde então, os microprocessadores são produzidos para identificação pessoal, veicular, de animais, além de logística e de passaportes. Esse último foi desenvolvido em um microprocessador de 180 nanômetros, ou seja, se tratando da produção de hardware, nacionalmente estamos trabalhando com uma tecnologia desatualizada.²⁰ Deste modo, a busca por tecnologia que diminua o tamanho dos circuitos integrados é de interesse nacional.

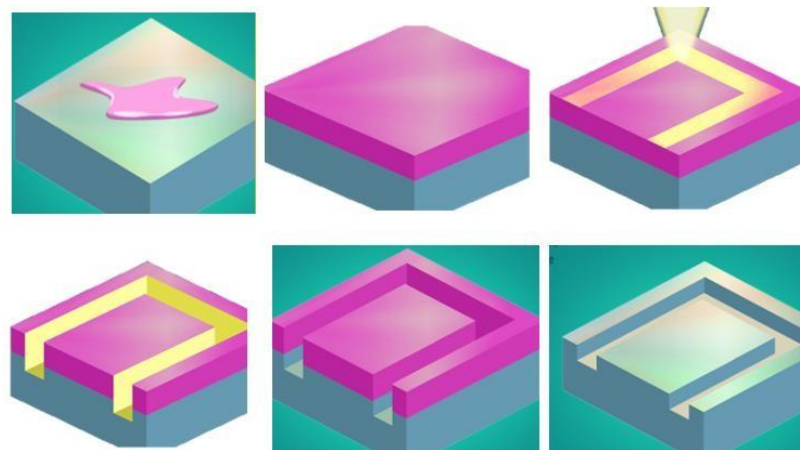
Um transistor é um dispositivo eletrônico que funciona à base de comandos binários, e é basicamente formado por três filamentos: base, emissor e coletor. O emissor é o polo positivo, o coletor é o polo negativo e a base controla o estado do transistor, ou seja, se está ligado ou desligado. Quando o transistor não está ligado, não existe carga elétrica na base, e não há corrente elétrica entre emissor e coletor. Quando se aplica carga elétrica na base, o circuito é fechado e estabelece-se corrente entre o polo positivo e o negativo.²¹

A mudança de estado de um transistor é feita através de uma corrente elétrica, e aliando-se esse sistema a vários outros transistores permite o processamento de dados, ou seja, a transmissão de informações necessárias para o funcionamento de qualquer dispositivo eletrônico atualmente.¹⁶ Os transistores dão origem ao circuito integrado do dispositivo, e são peças fundamentais na fabricação de microprocessadores eletrônicos. Estes possuem um substrato

chamados de “*wafers*”, feitos geralmente de lâminas de cristais puros de silício, no qual são depositados compostos químicos poliméricos sensíveis a radiação em sua superfície. A radiação incidida no sistema é geralmente determinada por uma máscara óptica, que define um padrão de aplicação, ou seja, ocorre a sensibilização dos compostos, quebrando ligações ou rearranjando-as, para criar determinada arquitetura dos dispositivos eletrônicos.¹⁶

Esse processo é chamado de litografia (do grego, *litho* significa pedra e *grafia* significa escrita). É o método mais convencional na fabricação de microprocessadores atuais, que permite a “impressão” do circuito responsável pelo funcionamento do microprocessador.²² O processo de fabricação dos circuitos integrados é complexo e exige uma série de cuidados, como a limpeza dos *wafers* e do espaço físico, por exemplo. As etapas da fabricação são resumidamente apresentadas na Figura 2, onde o substrato é recoberto com um filme fino de um fotoresistor, que é recoberto em toda a sua superfície, através do método de revestimento rotacional (*spin coating*). Após a exposição à luz, os padrões litográficos são criados, e há tratamentos térmicos e dopagem para os contatos elétricos, e em seguida, a remoção dos compostos.

Figura 2. Esquema resumido do processo de fabricação de microprocessadores. Fonte: Adaptado de TecMundo.com



Na fabricação, quando o substrato já recoberto com o fotoresistor é exposto à luz com a presença da máscara, as espécies químicas são sensibilizadas, e os padrões litográficos são criados. Os processos posteriores, até a formação do circuito integrado, dependem da metalização do substrato, para conseguir os contatos elétricos dos transistores e a posterior remoção do foto-resistor usado. Portanto, os compostos químicos escolhidos na etapa de litografia são importantes para não interferir nos processos finais de produção, resultando na total remoção química do substrato.

3.2 Tecnologia da Litografia

A técnica de litografia usando uma máscara impõe certas limitações quanto ao comprimento de onda utilizado para gerar os padrões litográficos, através da chamada resolução (R), dada pela equação de Rayleigh,²³ mostrado na equação 1:

$$R = K_1 \frac{\lambda}{NA} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: k_1 é uma constante¹ que depende do fotoreistor, λ é o comprimento de onda da fonte, N_A é abertura numérica do sistema de lentes. Portanto, quanto menor o tamanho da máscara utilizada maior a resolução do processo, levando em consideração o limite de comprimento de onda.²³ Para se conseguir uma miniaturização dos circuitos integrados mais eficientes, é necessário diminuir o tamanho do transistor, ou seja, alterar R. Há um limite tecnológico para a redução de N_A , portanto uma estratégia utilizada é diminuir o comprimento de onda.

A troca de fontes de excitação, com menores comprimentos de onda, tem sido a estratégia de evolução nos processos litográficos para conseguir atender os padrões em escala nanométricas utilizadas atualmente, levando em consideração que o tamanho da abertura da máscara óptica é inversamente proporcional a resolução.²³ Dessa maneira, definimos como sendo resolução a mínima dimensão de linha ou espaço que o sistema é capaz de resolver com a grade de uma máscara.²⁴

A radiação ultravioleta (UV) foi muito utilizada no início da tecnologia de microprocessadores, visando à sensibilização dos fotoreistores. A interação do material químico depositado sobre o silício com a luz afeta as ligações químicas do material fotossensível alterando suas propriedades, e conseqüentemente permitia ao substrato servir de base para a construção dos dispositivos integrados.² Ao longo do tempo, foram surgindo estudos com radiação na região do EUV, que possui um comprimento de onda muito mais curto e conseqüentemente com energia maior. Esse fator afetou drasticamente a fabricação dos microprocessadores, devido à possibilidade de trabalhar na escala nanométrica dos circuitos integrados.²³

Em meados de 1990, o comprimento de onda utilizado na sensibilização dos fotoreistores se encontrava na faixa de 300-400 nm. Essa faixa diminuiu para ~200 nm em 2000.²⁵ Atualmente, buscam-se tecnologias a fim de melhorar as técnicas litográficas em

comprimentos de onda na faixa do ultravioleta extremo, cerca de 12,5 nanômetros, próximo ao comprimento de onda do raio-X mole, de 10 a 0,1 nanômetros.²⁶

Pode-se notar que a faixa de comprimento de onda diminuiu muito durante a evolução na fabricação dos microprocessadores. Na faixa de radiação de raios-X moles, a energia fornecida é extremamente alta, a interação do material fotossensível e a luz se dão nas camadas mais internas dos átomos presentes. A radiação incidente sendo ressonante, a quantidade de energia pode ser suficiente para promover a excitação de um elétron do orbital interno ao orbital molecular excitado (π^* ou σ^*). Ao utilizar um orbital de camada interna, a excitação é extremamente seletiva, atuando como uma “tesoura molecular”, em uma transição específica de excitação de uma ligação química.²⁷ Ao causar este tipo de excitação, há a formação de espécies altamente reativas, podendo desencadear reações radicalares, e são geralmente neutralizadas no fim do processo introduzindo uma atmosfera reativa na câmara.^{28; 29}

Apesar da grande evolução dos transistores e da capacidade de milhões deles estar conectada entre si em um único microprocessador, a energia fornecida para gerar os padrões necessários para o circuito integrado funcionar pode modificar a composição química e as propriedades elétricas dos mesmos, influenciando assim no seu desempenho. A corrente elétrica provida do movimento de elétrons no circuito integrado provoca um grande problema na vida útil desses dispositivos: a energia proveniente desse sistema não é totalmente consumida no processamento de dados, sendo perdida parte dessa energia na forma de calor. O aquecimento é suficiente para quebrar ligações químicas e/ou rearranjá-las, o que pode provocar a formação de óxidos ou a eliminação de gases nesse meio e danificar ou prejudicar o funcionamento eletrônico.³⁰

Além de conseguir chegar ao limite de miniaturização dos transistores, o aumento significativo deles contidos em único microprocessador leva, também, a problemas como dissipação de calor, ou seja, com o movimento de elétrons cada vez maior (quanto maior for o número dos transistores) leva a maior dissipação de calor pelo dispositivo, porque nem toda corrente é aproveitada pelo sistema, liberando gases e dissipando energia ao meio, o que altera as propriedades químicas e a funcionalidade dos microprocessadores.³¹

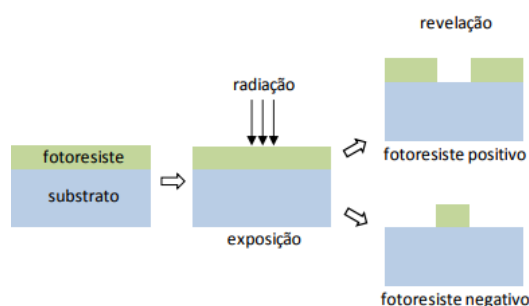
Frequentemente, a alta energia fornecida também atinge os elétrons secundários, das camadas internas, e provoca a retirada desse elétron, causando mudança morfológica, química e desgasificação, ou seja, liberação de gases. Esses problemas afetam diretamente a rugosidade da borda da linha (LER) do circuito, (quanto menor o índice de LER, melhor a resolução dos padrões litográficos) que necessita de um padrão extremamente alinhado e reflete diretamente no desempenho do processamento de dados.³²

3.3 Fotoresistores na Litografia

A escolha dos fotoresistores é um fator importante na fabricação de dispositivos, já que elas devem apresentar propriedades vantajosas, como elevada estabilidade química, viscosidade adequada, alta força de adesão no *wafer* e baixa, ou nenhuma porosidade no filme.²⁴ As espécies químicas presentes no fotoresistor devem possuir boa sensibilidade na faixa de comprimento de onda utilizado, além de controlar a espessura do filme polimérico que é depositado sob o substrato, proporcionando melhor resolução quando é exposta a radiação, evitando desvios ópticos.

No processo de fabricação, o substrato é exposto a uma série de processos de impressão, lavagem, metalização, necessitando, portanto, de um composto químico capaz de resistir sem perder suas propriedades. Outros fatores são relevantes na escolha do fotoresistor na fabricação de dispositivos em larga escala, como a reprodutibilidade, facilidade de processamento e baixo custo de produção.²⁴ Os chamados fotoresistes sensíveis à radiação fazem parte da etapa inicial da litografia, e são eles que definem se a área será protegida ou degradada a partir da irradiação. Os fotoresistes são classificados em duas classes principais: os fotoresistes positivos e os fotoresistes negativos (Figura 3).

Figura 3. Esquema do processo de litografia em fotoresistes positivos e negativos.²⁹



Os fotoresistes negativos são geralmente utilizados para definir quais áreas sofreram ataque ou degradação sob ação da luz. Eles são caracterizados pela sua insolubilidade em solventes após a exposição à radiação, ou seja, eles não são removidos durante a exposição a radiação, formando padrões negativos que são usados como “linhas” temporárias para delinear os níveis do circuito.³³

Esta insolubilização pode ser conseguida de duas maneiras: usando materiais que após a exposição à radiação UV, por exemplo, aumentam em peso molecular, ou, que se reorganizam fotoquimicamente para formar novos compostos insolúveis.³³ Os métodos utilizados para

aumentar o peso molecular se baseiam na presença de um foto-iniciador para gerar radicais ou ácidos fortes que facilitem a polimerização de monômeros ou espécies oligoméricas. Além do aumento do peso molecular, os padrões negativos podem ser alcançados formando grupos hidrofóbicos ou hidrofílicos através de reações fotoquímicas (α clivagem, que é também chamada de Norrish Tipo I, abstração de hidrogênio, ou reação de Norrish Tipo II, por exemplo).^{33; 34}

Ao contrário dos fotoresistes negativos, os fotoresistores positivos geralmente preservam uma área da exposição à radiação.³⁵ Os resistes positivos respondem a radiação de tal forma que as regiões expostas se tornam mais solúveis que a região não exposta, protegida pela fração opaca da máscara.²⁴

Após o processo de exposição, ocorre a revelação das “linhas” no substrato, e os compostos sensíveis são removidos ou lavados, para os processos posteriores de fabricação. Os removedores são classificados de acordo com a interação com os fotoresiste, por exemplo, para fotoresistes amplificados quimicamente utilizam-se reveladores polares para fotoresistes positivos (como ácidos e bases aquosas) e solventes apolares para fotoresistes negativos.²⁴

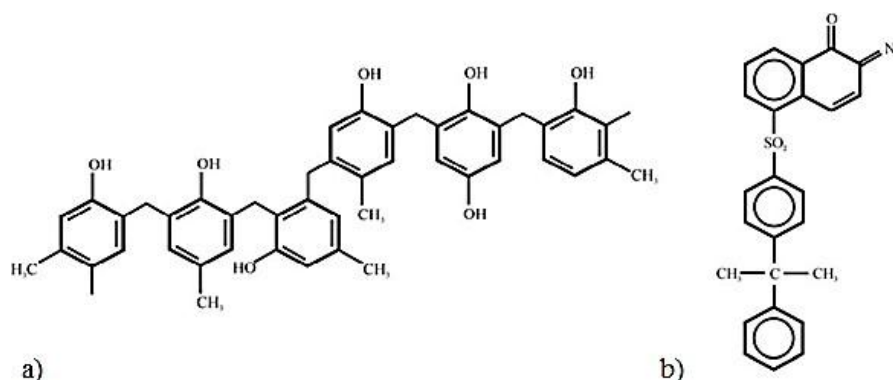
A Tabela 1 apresenta algumas diferenças entre os foto-resistes positivos e negativos, bem como os mecanismos de reação química de cada um.

Tabela 1. Tabela comparativa entre os foto-resistes positivos e negativos.

Tipo	Fotoresistes	
	Positivo	Negativo
Exemplo	Novolakdiazquinonas (DQN)	SU-8
Característica após a exposição	As regiões expostas à luz são removidas	As regiões não expostas são removidas
Mecanismo de reação química	Fotólise do foto-ativo que os tornam solúveis	Reação de fotopolimerização que os tornam insolúveis

Na reação de fotólise de um resiste positivo, um composto chamado foto-ativo é incorporado em uma resina base, que tem a função de “proteger” o composto base e retardar a interação da resina base. A estrutura química de um dos resistes positivos mais conhecidos é apresentado na Figura 4. Neste caso, a diazoquinona (DQ) atua como um composto foto-ativo, que sofrerá a fotólise, para em seguida se tornar solúvel. O grupo N é então a resina base.

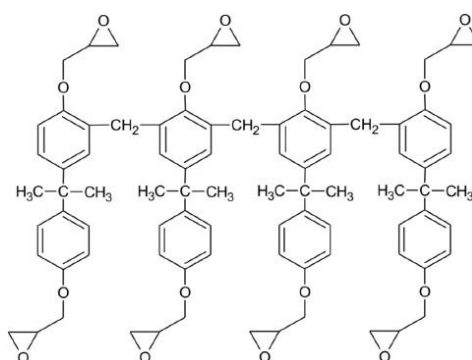
Figura 4. a) Estrutura química do compost novolak (N), b) estrutura química da diazoquionona (DQ).³³



No mecanismo de reação química dos resistes negativos, a reação de fotopolimerização é induzida pela luz até que tornem o composto insolúvel. Há então a geração de um chamado ácido forte através da fotólise. Esse ácido gerado catalisa a reação de polimerização, resultado em padrões de linha insolúveis.

O composto conhecido como SU-8 Resiste é um dos fotoresistores mais utilizados e fundamentais nos processos de transferência de padrões litográficos. A sua estrutura química (Figura 5) é baseada na resina epóxi: éter glicídico polifuncional derivado do Novolac bis-fenol-A, conhecido como EPON Resina SU-8, e é um dos fotoresistores de mais alta resolução já desenvolvida, cujo mecanismo de ação é a amplificação química.³⁶

Figura 5. Estrutura Química do Resiste SU-8.



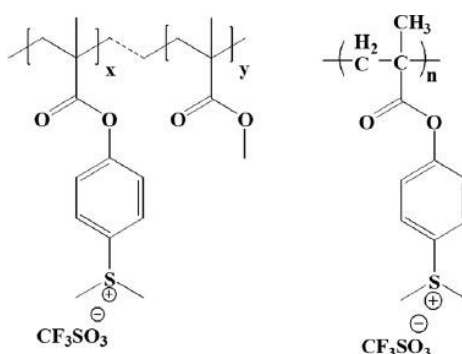
Esse composto apresenta diversas vantagens no uso de fotoresistor como estabilidade térmica, inércia química (resistente a soluções orgânicas, ácidas e básicas), transparência óptica no UV próximo ao visível, sensibilidade, contraste e resolução à radiação de 365 nm, biocompatibilidade, entre outras propriedades que fornecem em geral, boa resolução de linha.³⁶

Além do uso de fotoresistores, ao longo da década de 80, foram surgindo meios de desenvolver a sensibilização de compostos químicos buscando melhores resoluções de padrões. Surge então, o conceito de Amplificação Química (CA - do inglês *chemical amplification*), onde através de reações fotoquímicas (por fotólise, por exemplo) uma espécie catalítica é gerada e induz uma série de transformações e/ou reações químicas posteriores, promovendo um sistema de amplificação, não sendo esta espécie consumida nas reações. A vantagem de se utilizar destes compostos é que o grupo ácido variável ligado ao polímero consegue reagir com o ácido foto-gerado, de maneira que a nova molécula possa iniciar um ciclo catalítico, acelerando então o processo de polimerização do fotoresistor.²⁴

Alguns grupos de pesquisa têm se dedicado a mudar a estrutura molecular de fotoresistores utilizando compostos não amplificados quimicamente, a fim de controlar a degradação e com isso melhorar o processo de fabricação. Singh³² e seus colaboradores sintetizaram dois polímeros baseando-se no composto de poli (4-(metacrioloiloxi) fenil-dimetilsulfonio-triflato, chamado MAPDST e um copolímero produzido a partir da mesma molécula com a adição de metil metacrilato, MAPDST-MMA. Os filmes finos desses compostos foram expostos à radiação monocromática e obtiveram-se informações a respeito dos mecanismos de foto-fragmentação.³⁷ Após a exposição à radiação sincrotron, utilizou-se a técnica de litografia de feixe de elétrons (EBL – do inglês *electron-beam lithography*) e analisaram-se diversos parâmetros como espessura do filme, resistência à corrosão, dose de exposição, topografia superficial e morfologia. Além disso, obtiveram resultados interessantes para os fotoresistores na tecnologia EUV, com padrões de linha de aproximadamente 20 nm.³⁷

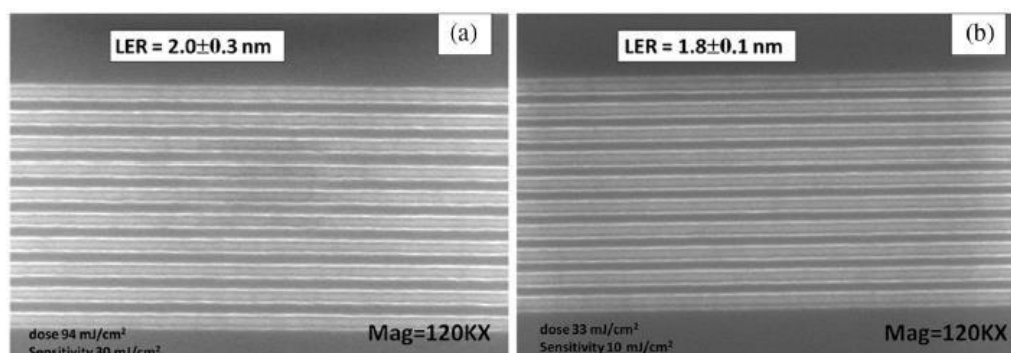
Os estudos das propriedades fotodinâmicas dos dois polímeros revelaram que o MAPDST-MMA (as estruturas químicas são representadas na Figura 6) apresentou uma menor foto sensibilidade devido à presença do grupo metacrilato, que é capaz de dissipar a energia da radiação, evitando a degradação total do polímero como um todo e permitiu um grau elevado de estabilidade contra a radiação.³⁰

Figura 6. Estrutura química do co-polímero MAPDST-MMA (à esquerda) e do homopolímero MAPDST (à direita).³⁰



O co-polímero MAPDST-MMA apresentou melhores resultados de LER quando irradiado, em comparação ao homopolímero, assim como mostra uma imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostrado na Figura 7. Isto mostra o alinhamento de padrões de rugosidade, ou seja, baixo índice de LER, e mostra a alta seletividade da radiação EUV frente a esses polímeros (sensibilizando seletivamente as espécies químicas), mostrando alta resistência do composto quando exposto a radiação.

Figura 7. Padrões de LER após a radiação EUV em a) homopolímero MAPDST e b) co-polímero MAPDST-MMA.²⁸

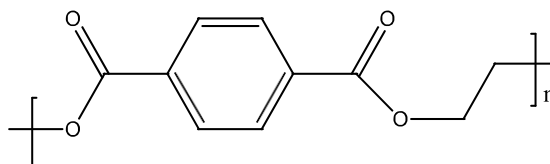


Os estudos do mesmo grupo³⁰ avaliaram também outros polímeros similares ao MAPDST, e verificaram através da exposição à radiação síncrotron utilizando raios-X moles seletivos, que o polímero MANTMS sofre uma degradação controlada quando excitado na região do C-C, levando resultados positivos ao estudo de fotoresistores. A caracterização espectroscópica dos filmes mostrou que conforme o aumento no tempo de irradiação houve alta taxa de defluoração e uma perda dos grupos sulfonados para os filmes finos do homopolímero MANTMS, principalmente na excitação $\pi^*_{\text{C=C}}$ dos grupos funcionais nalfil.³⁰

Por outro lado, a excitação C 1s - $\pi^*_{C=O}$ ou C 1s - π^*_{C-F} não produziu importante degradação, mostrando alta seletividade do processo de quebra de ligação. Além disso, quando o grupo MMA foi incorporado ao MANTMS, produziu um grau de estabilidade maior contra os danos causados pela radiação.³⁰

Um estudo com o polietileno tereftalato (PET)³⁸ apresentado na Figura 8 foi exposto à radiação de raios-X e por feixe de elétrons para comparação dos dois tipos de radiação e estudou-se o processo de dano e as mudanças químicas provocadas na estrutura. A exposição a 300 eV em uma série de tempos de irradiação foi analisada antes e depois da degradação por Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XANES) na borda do C 1s e O 1s. O estudo mostrou que as excitações em 288,2, 289,1 e 290,2 eV, características das excitações C 1s - $\pi^*_{O=C-OR}$, $\pi^*_{C=C/O}$, e $\pi^*_{C=C/O}$, respectivamente, do grupo éster dos compostos, não estão presentes após a irradiação. Além disso, a transição em 531,6 eV característico de O 1s - $\pi^*_{O=C-OR}$ confirma a clivagem desse grupo, já que não há a presença dessa transição após a irradiação. Notou-se também o aparecimento de transição em 286,5 eV de C 1s - $\pi^*_{C=O}$ e 531,2 eV de O 1s - $\pi^*_{C=O}$, característico de grupos aldeídos, que não estavam presentes antes da irradiação. A alta perda percentual de espécies de oxigênio se deve à formação de espécies como O₂, CO₂ e CO, quando irradiado com raios-X, não sendo tão danificado quanto por feixe de elétrons.³⁸

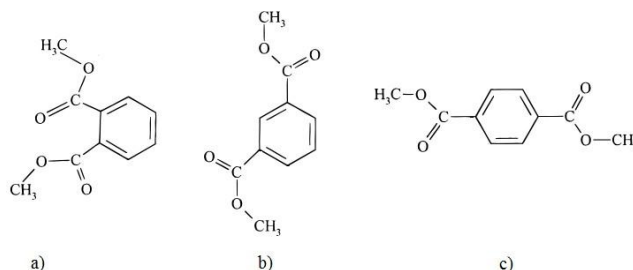
Figura 8. Estrutura química do PET.



Urquhart e seus colaboradores³⁹ buscaram discutir a diferença estrutural e os deslocamentos químicos de três diferentes espécies isoméricas (Figura 9) de dimetil ftalato (1,2-DMP), dimetil isoftalato (1,3-DMP) e dimetil tereftalato (1,4-DMP) através da Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS) do C 1s e O 1s. Nota-se que em geral, os espectros apresentam muitas semelhanças, apesar de possuírem algumas diferenças pontuais. A energia das principais transições C 1s - $\pi^*_{C=C}$ deslocam-se 0,26 eV em energia maior, enquanto os principais picos de transições do C 1s - $\pi^*_{C=O}$ deslocam-se 0,47 eV entre 1,4 e 1,2-DMP. Além disso, a baixa energia C 1s - π^* do isômero 1,4 DMP tem uma forma diferente do que o isômero de 1,3 e 1,2 DMP. Enfim, a energia de uma banda fraca em 290 eV em alta energia na região do $\pi^*_{C=O}$ é dependente do isômero.⁴⁰ Dessa maneira, os espectros dos isômeros e os deslocamentos que

ocorrem nas transições do C 1s e O 1s são características do efeito de substituição dos grupos na cadeia principal.

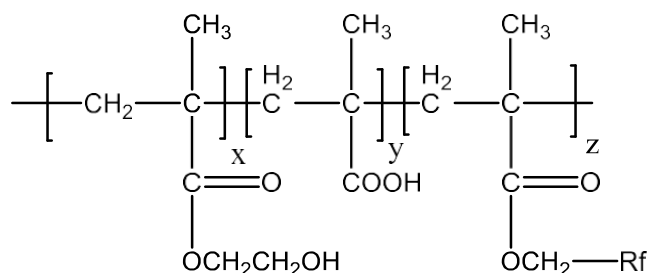
Figura 9. Estrutura química a) 1,2-DMP, b) 1,3-DMP e c) 1,4-DMP.



Outros estudos⁴¹ também buscaram indícios da composição química de três diferentes poliuretanos variando o teor de ureia/uretano e as substituições dos grupos funcionais, e relacionaram com espectros modelos descritos durante a pesquisa. O estudo de Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons de Camada Interna (do inglês *Inner Shell Electron Energy Loss* - ISSELS) de quatro diferentes polímeros da classe dos poliuretanos (Figura 9) apresentam muitas similaridades nas transições na região do C 1s. As diferenças dos espectros mostram que o 2,4-dimetil carbamato tolueno (chamado de TDI-uretano) possui sinal fraco de $\pi^*_{C=C}$ em 285 e 287 eV em comparação aos outros polímeros. Isso se deve ao fato de que, segundo os autores Urquhart, Hitchcock, Smith entre outros, TDI apresenta um grupo fenil ligado a dois grupamentos C=O, enquanto que o 4,4' metileno bis (N-fenil etilcarbamato) chamado MDI-uretano, possui apenas um grupamento C=O em sua composição, semelhante ainda, ao polímero da classe dos carbamatos. Além disso, há uma diferença significativa no pico $\pi^*_{C=O}$ da ureia, localizado em 0,5 eV mais baixo em energia do que $\pi^*_{C=O}$ do uretano, apesar deste último apresentar “sobreposição” com picos σ^*_{C-C} característicos dos grupos etil presentes nos carbamatos, mas não na uréia.⁴¹

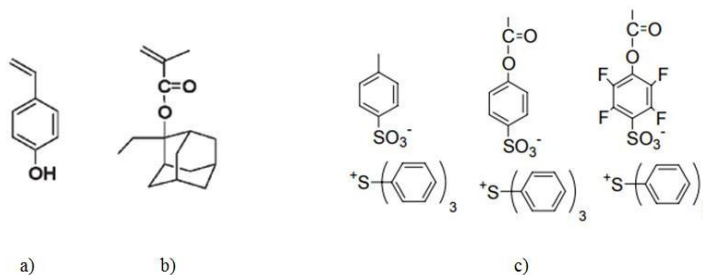
Compostos poliméricos com incorporação de grupos funcionais como o fluoralquil metacrilato, 2-hidroxietil metacrilato e ácido metacrilato (estrutura geral apresentada na Figura 10) foram estudados amplamente como sendo promissores fotoresistores devido à alta estabilidade de estrutura química.⁴²

Figura 10. Estrutura geral de copolímeros fluorinados (indicado como Rf) e a presença do grupo metacrilato.



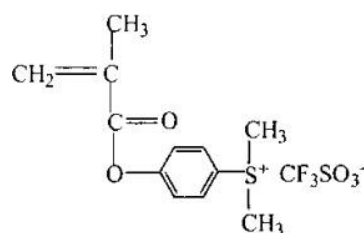
Estudos com gerador de fotoácidos aniônicos (PAG - do inglês *anionic photoacid generators*) incorporados a polímeros mostram resultados interessantes na EUVL. Esse tipo de sistema utiliza amplificadores químicos (CA) para aumentar a sensibilidade dos fotoresistores. A espécie formada pelo gerador de fotoácido quando submetido à radiação catalisa a reação durante a exposição, promove uma mudança de polaridade no grupo de proteção do polímero resitor. Novos ligantes aniônicos (PAGs) são estudados, além da fotoresistência do PAG incorporado à cadeia principal do hidroxiestireno e polímeros à base de metacrilato de adamantil (Figura 11), analisando suas termoestabilidades, a eficiência do ácido gerado e a desgasificação para propriedades em EUVL.^{43; 44}

Figura 11. Estruturas químicas a) hidroxiestireno, b) polímero à base de metacrilato de adamantil, e c) PAGs.



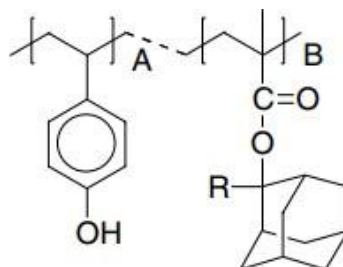
Outros estudos envolvendo geradores de ácido contendo um grupo sulfônico incorporado a vários grupos metacrilatos (Figura 12) mostraram resultados promissores para novos compostos fotoresistores amplificados quimicamente já que apresentaram alta sensibilidade, boa formação de filme, e fotoresistência quando irradiado em 248 nm.⁴⁵

Figura 12. Estrutura química de um monômero PAG com grupos sulfônicos.



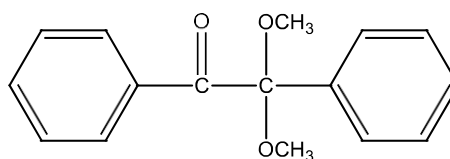
Além de materiais para tecnologia EUVL, os materiais à base de grupos poli-metil-metacrilato (PMMA) também são interessantes na litografia de raios-X e feixe de elétrons.⁴⁶ O poli-4-hidroxiestireno-metacrilato de co-2-metoxi-butil-2-adamantilo (Figura 13) apresentou alta sensibilidade e contraste razoável em comparação com a resistência convencional do PMMA para foto-resistor negativo (em alta dose de exposição) e positivo (em baixa dose de exposição).⁴⁷ As irradiações de materiais do grupo de pesquisa foram realizadas com radiação síncrotron em uma estação de exposição através de um sistema de transporte de feixe equipado com um monocromador para selecionar uma banda centrada a 13,4 nm.¹¹

Figura 13. Estrutura química geral do poli-4-hidroxiestireno-metacrilato de co-2-metoxi-butil-2-adamantilo.



Pesquisadores usaram os estudos do PMMA combinado com um fotoiniciador (usado para fornecer abundância em radicais livres) para produzir uma formulação adequada à fabricação microeletrônica. O Irgacure 651 (fotoiniciador composto de benzildimetil-cetal) é altamente eficiente para iniciar a fotopolimerização e mostrou resultados interessantes como sendo um fotoativo para o PMMA (Figura 14), com padrões litográficos definidos quando irradiado numa faixa de 380-410 nm, evidenciando suas vantagens como fotoresistor negativo, devido sua fácil preparação, processo mais simples no sistema de fabricação, além de sua remoção ser simplificada.⁴⁶

Figura 14. Estrutura química do Irgacure 651.



O uso de resistores amplificados quimicamente apesar de muito utilizado durante anos na tecnologia de litografia, sofre limitação no que se refere à resolução do processo, e consequentemente nos padrões de linha de LER, prejudicando o sistema de fabricação. Houve então a necessidade de desenvolver e buscar novos materiais resistentes que não dependem da geração de ácidos para atender aos requisitos de sensibilidade. Nesse sentido, materiais que possuem uma estrutura organizada e cadeias que sofrem quebras de ligação controlada apresentam melhores resultados de resolução e LER do que materiais CARs, apesar de dependerem de maiores doses de exposição à radiação.⁴⁸

Uma série de polímeros constituída de poliolefinas com alta sensibilidade a radiação EUV quando incorporado ao PMMA foram estudados a fim de aumentar a estabilidade da estrutura. Notou-se, porém, alguns indícios que enquanto não houve perda de espécies correspondentes ao grupo PMMA observados pelo espectrômetro de massa, houve perdas de moléculas derivadas dos monômeros contendo átomos de enxofre durante a irradiação, o que indica maior estabilidade do grupo polimérico de metacrilato.⁴⁸

Estudos¹⁶ apontam novos materiais, especialmente em escala nanométrica que apresentam propriedades elétricas, térmicas e ópticas diferenciadas. Materiais 2D como o grafeno, o MoS₂ e o fósforo negro, além das diversas aplicações na área tecnológica, apresentam também bom potencial na fabricação de transistores para circuitos integrados, pelas suas características de alta condutividade e propriedades eletrônicas, que podem vir a ser substitutos dos atuais materiais de fabricação de microprocessadores.¹⁶

Há interesse pelos polímeros de coordenação luminescentes por possuírem características eletrônicas diferenciadas. Esses materiais possuem transições eletrônicas diferenciadas de materiais poliméricos, pois necessitam de menor energia devido à diferença de *band-gap* entre o estado fundamental e o estado excitado, especialmente pela presença de metais de transição e lantanídeos. Os complexos a partir de benzoatos são também versáteis para unidades dinucleares, cujas propriedades eletrônicas e estruturais podem ser neutralizadas pelos substituintes e o padrão de substituição no anel aromático.⁴⁹

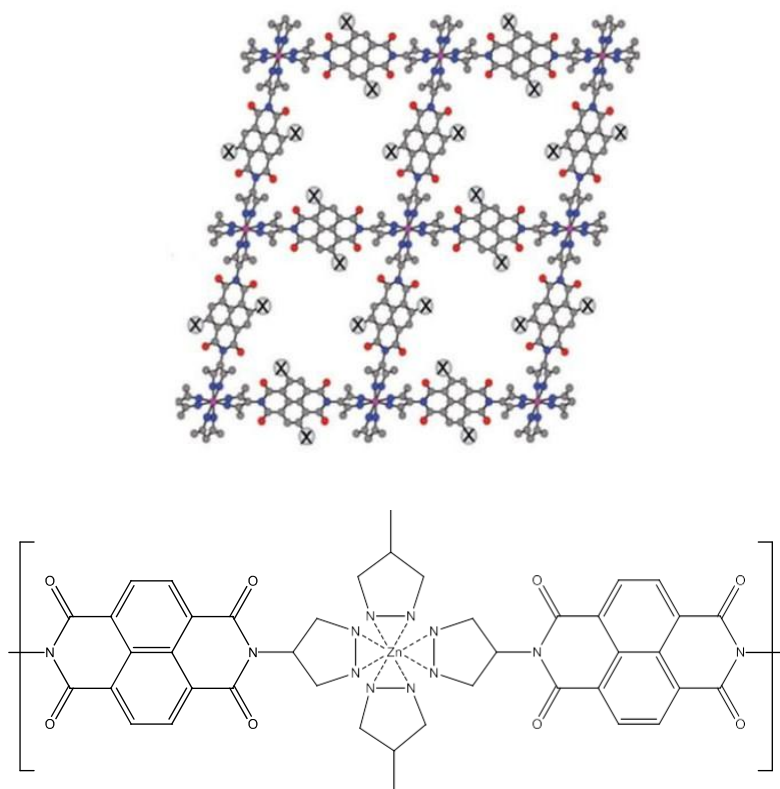
Polímeros de coordenação que apresentam-se estruturalmente classificados como MOFs são de grande interesse nos últimos anos devido a algumas propriedades químicas e elétricas,

especialmente nos dispositivos eletrônicos e armazenamento de energia.^{50,96} Eles geralmente possuem uma geometria bem definida pela presença da coordenação ao metal, além da deslocalização de elétrons de ligações π , o que pode, dada certas condições pode aumentar a condutividade do material.

Alguns estudos mostraram que os MOFs à base de grupos pirazolato ligado ao metal zinco têm alta facilidade de adesão a materiais, produzem filmes finos e homogêneos. Essas características de filmes provêm provavelmente da capacidade de nucleação, ou seja, da ligação metal-ligante (Figura 15), o que lhe dá as propriedades eletrônicas e ópticas desejadas em dispositivos eletrônicos.⁵¹

O MOF-74 foi amplamente estudado devido ao seu alto desempenho na adsorção e separação de gases. Em especial o Mg-MOF-74 é um adsorvente promissor para adsorção seletiva de CO_2 , e análise de XAS ofereceu informações sensíveis a mudança na estrutura eletrônica e de coordenação ao metal após a adsorção de moléculas de gás. Os espectros de XAS mostram as mudanças espectrais na transição da molécula de CO_2 , e é possível observar que quando ocorre a adsorção do gás nos sítios do Mg, não é possível identificar picos na região próxima a 1307 eV.⁵²

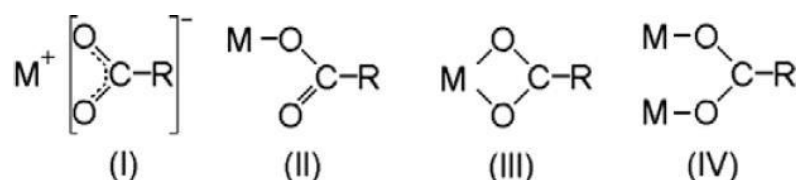
Figura 15. Estrutura tridimensional do polímero à base de pirazolato ligado ao zinco e a representação da estrutura química do MOF.⁵⁰



Podemos notar que o uso dos fotoresistores ao longo do tempo utilizam estruturas químicas semelhantes, com grupamentos que apresentam uma boa estabilidade química e térmica, além da sensibilidade a comprimentos de onda específicos, na aplicação de padrões litográficos. Dessa maneira, além dos compostos mais conhecidos e utilizados, foi estudada anteriormente a incorporação de vários outros grupos químicos e analisaram-se quais as influências destes na sensibilização dos resists, já que uma das características principais desses materiais é a interação que há entre a estrutura química e a radiação eletromagnética. O MMA, um dos grupos mais utilizados na área dos resists, apresenta geralmente, boas características de sensibilização quando exposta à radiação, e isso se deve ao fato de que as ligações deste composto são fortemente ligadas por interação covalente entre orbitais com simetria adequada, principalmente pela ligação π C=O do grupo O-C=O.

Funções ácido carboxílicos são estruturas similares ao MMA, muito utilizados nas reações de complexação devido às suas propriedades e possibilidade de interação com diversos elementos. Além disso, possuem outras vantagens em relação à sua estrutura química: existem muitas maneiras desse ligante se complexar a algum metal de transição (Figura 16). A coordenação pode-se dar por ligante iônico ou descoordenado (I), segundo a literatura, além da coordenação monodentada (II), coordenação quelato (III) e a coordenação bidentada em ponte (IV), que aponta a presença de dois centros metálicos ligados a um ligante bidentado.^{53; 54; 55}

Figura 16. Diferentes modos de coordenação entre ligante bidentado e metal de transição.



Neste sentido, com base no trabalho com resinas poliméricas desenvolvidas e sintetizadas pelo grupo de pesquisa Laboratório de Físico Química Aplicada e Tecnológica (LAFQAT), pretende-se estudar os complexos poliméricos, envolvendo ligantes com grupo carboxilato e os metais de transição Cu(II) e Co(II) devido às características de arranjo molecular em ponte, originando um caráter de transição homobimetálico, que podem induzir a reações químicas diferenciadas quando submetidos à irradiação eletromagnética seletiva.

3.4 Radiação Síncrotron

As experiências com Radiação Síncrotron foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), no Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais em Campinas-SP (Figura 17).

Figura 17. Aceleradores de partículas do CNPEM. Fonte: LNLS ²⁵.



A Radiação Síncrotron (SR) é produzida a partir de um acelerador de feixes de elétrons de alta energia. Os elétrons são gerados num canhão de elétrons e inseridos num acelerador linear. No acelerador, os elétrons são guiados por uma série de eletroímãs para as órbitas circulares, dentro de um sistema de ultra alto vácuo. Os elétrons ganham aceleração (por isso é chamado de acelerador síncrotron) a cada volta completada, devido a ação do campo eletromagnético provocado pelos eletroímãs, e assim têm velocidades alcançadas próximas à velocidade da luz.²⁵ Do anel de armazenamento, os elétrons são obrigados por fortes eletroímãs a curvarem sua trajetória retilínea, sendo assim emitindo energia na forma de radiação síncrotron, que posteriormente será direcionada as linhas de luz e estações experimentais.

A produção de luz síncrotron tem características e vantagens frente as demais radiações: possuem alto brilho e amplo espectro, que permitem que os experimentos sejam feitos de maneira mais rápida e com resoluções na ordem de nanômetros. Além disso, ela possui uma ampla faixa do espectro eletromagnético, compreendendo os comprimentos de onda das regiões do microndas, infravermelho, ultravioleta e raios-X.

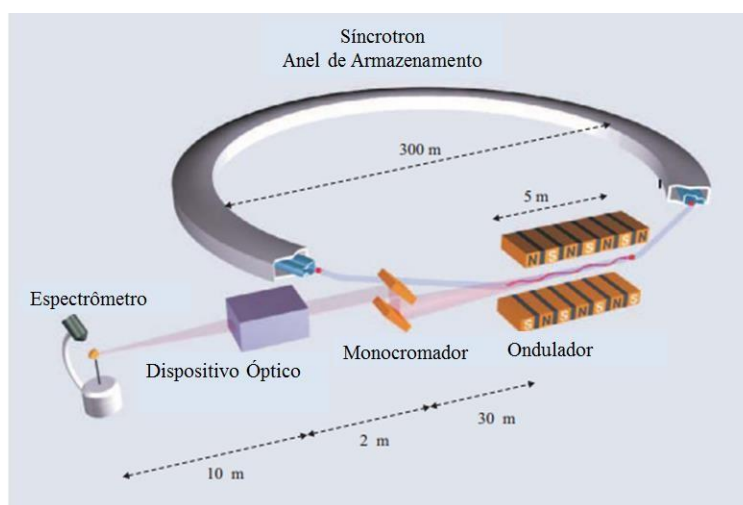
A radiação síncrotron é a melhor fonte de radiação de feixes de raios-x e luz ultravioleta, que propicia a análise de uma gama de compostos, desde dimensões pequenas, ao nano. Esta é capaz de interagir com a matéria e revelar informações sobre a estrutura molecular e atômica, e por isso, tem ampla faixa de aplicações em praticamente todas as áreas de conhecimento.²⁵

O LNLS foi o primeiro laboratório de acelerador de partículas no hemisfério sul, e o único da América Latina. Foi construído durante as décadas de 80 e 90, e está em operação desde 1997 recebendo pesquisadores do mundo inteiro, oferecendo 17 estações experimentais,

chamadas linhas de luz. Nas linhas de luz são realizados os experimentos, ou seja, há a interação da radiação com a amostra, e através de diversas técnicas como espectroscopia do infravermelho ao raios-x, espalhamento de raios-x, cristalografia, tomografia, ocorrem análises de acordo com o objetivo.²⁵

Os anéis de armazenamento apresentam geralmente três componentes que são comuns para geração de raios-X com luz síncrotron (mostrados na Figura 18): as partículas carregadas circulam no anel de armazenamento, que possui seções estreitas e encontram um dispositivo de inserção, chamado ondulator. O campo magnético dos onduladores forçam as partículas a um movimento de oscilação de pequena amplitude, para produzir feixes de radiação. A radiação gerada ainda é controlada por uma série de elementos ópticos, como monocromador para selecionar uma faixa de comprimento de onda, e dispositivo de focagem, que seleciona o foco de radiação de acordo com o tipo de amostra (tamanho, propriedades, etc).⁵⁶

Figura 18. Esquema de uma linha de feixe de Raios-X típica de uma fonte de Raios-X. Adaptado de Nielsen.⁵⁶



A linha de luz *Planar Grating Monochromator* (PGM) do LNLS é uma estação experimental que oferece uma região de comprimento de onda de Raios-X Moles (de 100 a 1500 eV) dedicada a Espectroscopia de Raios-X, com aplicação no estudo de eletrônica, magnetismo e propriedade de materiais. A linha oferece a Absorção de Raios-X e suas variantes (dicroísmo linear e circular), fotoemissão (XPS e ARPES), microscopia de fotoemissão (PEEM), XPS em líquidos e difração de Raios-X Moles. As amostras são transferidas sob condição de ultra alto vácuo, e posteriormente caracterizadas pelas técnicas disponíveis nessa linha.

A Espectroscopia de Absorção de Raios-X (XAS) é baseada na irradiação de raios-X na amostra, que submetida a condições de UAV há a interação dos fótons com os elétrons da

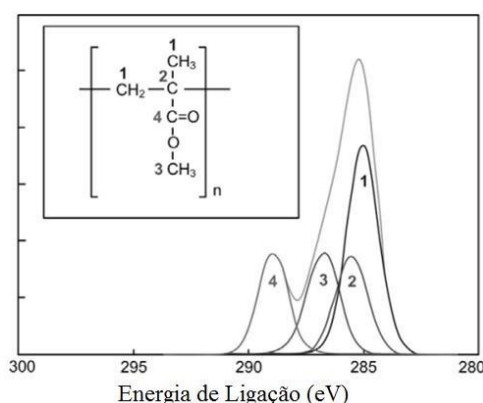
camada mais interna dos átomos presentes, o que ocasiona a transferência total da energia fornecida ao elétron e a excitação desse elétron a uma camada mais externa desocupada. Nesse mesmo processo, o chamado fotoelétron é ejetado da eletrosfera com energia suficiente para escapar da superfície da amostra e ser detectado. Essa é a base que ocorre na Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS*), que obedece à equação do Efeito Fotoelétrico proposto por Einstein, conforme a Equação 2. A energia cinética (E_k) do fotoelétron é determinada pela diferença da energia cinética do fóton de raios-X ($h\nu$), a energia de ligação (E_b) do elétron de camada interna e a função trabalho do espectrômetro (ω).⁸

$$E_k = h\nu - E_b - \omega \quad (\text{Equação 2})$$

Assim, a energia de ligação do fotoelétron é característica do orbital do qual o fotoelétron se origina, e o estudo dos fotoelétrons ejetados fornece informações importantes sobre o ambiente molecular de uma amostra. A técnica de XPS é uma das análises químicas mais comuns, e muito poderosa.⁸ Permite identificar qualitativamente todos os elementos da tabela periódica (exceto H e He), por identificação simples com espectros de baixa resolução (que chamamos de *survey* ou varredura) através das energias de ligação, ou a identificação com espectros de alta resolução em energias de excitação específicas.⁹

Quando realizado em acelerador de partículas e no intervalo de energia correspondente a um elemento específico, por exemplo, na faixa do carbono, pode-se chamar de espectro de XPS de alta resolução. A região do C 1s (Figura 19) mostra quatro diferentes picos de quatro diferentes ligações do carbono do PMMA (numerados na estrutura apresentada na Figura 19), evidenciando os deslocamentos em energia de acordo com o ambiente do carbono.

Figura 19. Espectro de XPS da região do C 1s do PMMA. Fonte: Vij.⁸



Nota-se que os carbonos (1), embora em ambientes químicos diferentes, apresentam um pico característico por volta de 285 eV. O carbono (2) está diretamente ligado a um carbono com grupos funcional, por isso há um pequeno deslocamento em maior energia em relação aos carbonos (1). O carbono (3) apresenta um deslocamento ainda maior em relação à (1), devido a presença do átomo de oxigênio, que é um átomo eletronegativo receptor de elétron e com alta densidade eletrônica, modificando a energia necessária para excitar o elétron da camada mais interna do carbono. Assim, o carbono (4), sofre a influência de dois átomos de oxigênio, levando a uma maior energia de ligação. Notamos ainda, que a área dos picos dos carbonos (1) é o dobro dos demais picos de carbonos, informando, portanto, a relação porcentual de carbonos semelhantes na amostra.⁸

No XAS, a absorção de raios-X também ocorre pelo efeito fotoelétrico, produzindo excitações em níveis próximos ao núcleo (1s, 2s, 2p), chamados internos, levando elétrons a estados excitados de energia em um orbital não ocupado. Cada espécie química possui uma excitação específica, de valor definido, e pode esse valor diferenciar-se dependendo de cada tipo de ligação com outro átomo, ou ainda de um mesmo átomo com diferente tipo de excitação eletrônica.²⁷ Estas características conferem a XAS uma grande sensibilidade principalmente em análises de superfície de materiais.

A absorção de raios-X utiliza ferramentas que estudam em escala atômica e molecular, a estrutura local em volta de um elemento específico contido em um material. As energias específicas de cada átomo presente em um material são chamadas de bordas de absorção, e correspondem aos valores de energia de ligação dos elétrons nas camadas eletrônicas de um dado elemento químico, como borda K e L, por exemplo, que correspondem à camada K (orbitais 1s) e L (orbitais 2s e 2p) de um átomo⁵⁷. Portanto, as energias de excitação da borda interna são específicas de cada elemento e ligação química.²⁷

Há diferentes métodos desenvolvidos para medir os espectros de absorção de Raios-X. O método mais simples, conhecido como transmissão (indicado para amostras com número atômico maior que 16 e com altas concentrações), e o método de medida dispersivo (indicado para o estudo de transições de fases em função de temperatura, pressão, etc.). Outros dois métodos de medidas indiretas do coeficiente de absorção de raios-X são também utilizados: o método da medida por fluorescência, geralmente indicado para quando a quantidade do elemento de interesse é pequena em relação aos outros elementos e quando a espessura é relativamente grande, e o método conhecido como Produção Total de Elétrons (do inglês *Total Electron Yield - TEY*).

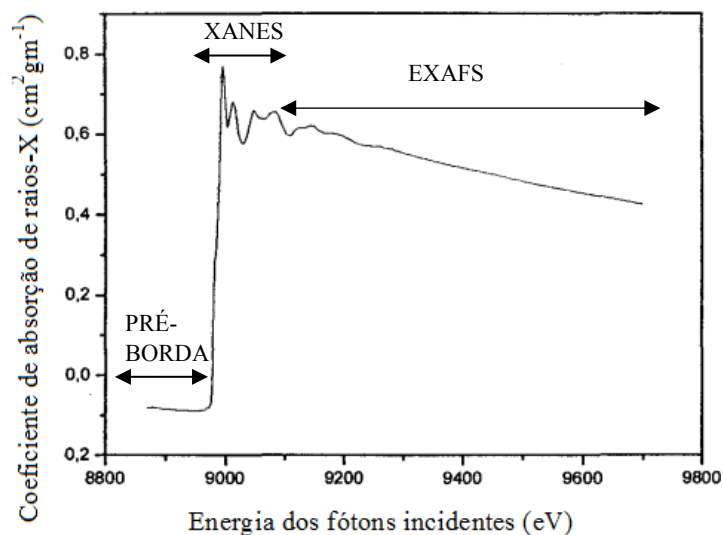
No TEY, o feixe de fótons atravessa primeiramente uma grade de ouro, em seguida, incide na amostra, obtendo-se simultaneamente uma corrente (I_0) que “monitora” a queda do fluxo de fótons, e a corrente da amostra (I). A razão entre as correntes I/I_0 fornece um espectro de absorção de raios-X, na qual gráfica-se a intensidade (I/I_0) em função da energia do fóton (eV).^{58; 59}

Neste método, há a medida de todos os elétrons detectados por medição da corrente, e por esse motivo essa é uma das técnicas mais sensíveis.^{57; 59; 60}

Essa técnica é muito utilizada nos estudos de semicondutores, resinas e de resistores^{58; 59}, além de ser indicada no estudo de materiais com filmes finos, para elementos de baixo número atômico, como C, N, O, F, etc, e altas concentrações.⁵⁷

A quantidade básica medida com XAS é o coeficiente de absorção $\mu(E)$ de raio-X que descreve quão fortemente os raios-X são absorvidos (característicos de cada elemento), como função da energia (E) dos raios-X. Na Figura 20 observamos os coeficientes de absorção de raios-X da borda K de uma amostra metálica de Cu em função da energia dos fótons incidentes, em que apresenta maior intensidade do coeficiente de absorção por volta de 9000 eV, onde atinge-se a borda de absorção do elemento.

Figura 20. Medida do coeficiente de absorção de raios-X da borda K do átomo de Cu metálico. Adaptado de Unger.⁶¹



O XAS é dividido em diferentes técnicas de absorção de raios-X: Espectroscopia de Absorção de Raios-X de Estruturas Finas (*X-Ray Absorption Fine Structure - XAFS*), Espectroscopia de Absorção de Raios-X de Estrutura Fina Próxima da Borda (*XANES - Near-edge X-ray Absorption Fine Structure - XANES*) e Espectroscopia de Absorção de Raios-X de Estruturas Finas de Superfície (*Surface Extended X-ray Absorption Fine Structure - Surface*

EXAFS). O XAFS ainda é dividido em EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) e XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*). Embora a física básica e por trás de cada técnica seja fundamentalmente a mesma, trata-se de maneira distintas as terminologias e algumas técnicas devido a diferentes situações, como na utilização de processos de baixa energia (raios-X moles) e alta energia (raios-X duros). As regiões de um espectro de absorção de raios-X são geralmente divididas em três (Figura 20):

- Região de Pré-borda: está localizado entre 2 e 10 eV abaixo da borda de absorção. Esta região compreende absorções de raios-X de transições eletrônicas das camadas mais internas às camadas mais externas, e fornece informações a respeito do estado de oxidação e sobre a simetria do átomo de acordo com a posição e com a intensidade do pico no espectro. Essa região compreende as transições não permitidas, que caracterizam-se como transições não ressonantes.

62

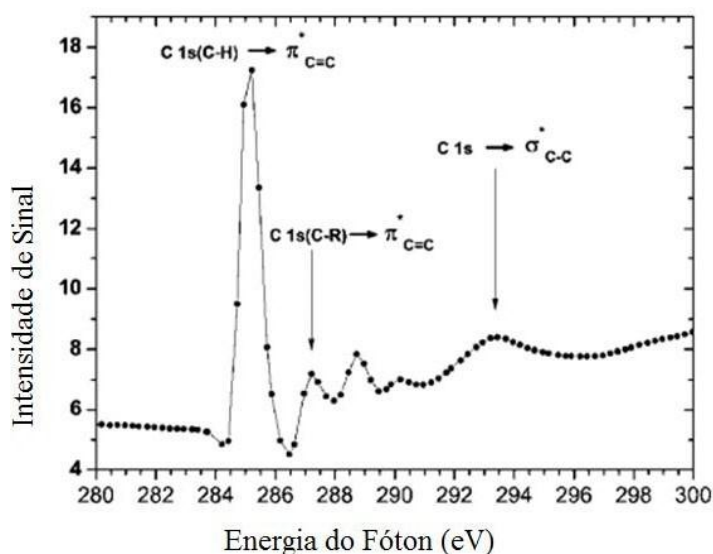
- Região XANES: NEXAFS ou XANES se entende em até 50 eV após a borda de absorção. Esta região é caracterizada por absorções mais definidas do que a região de EXAFS, e se deve ao efeito de espalhamento múltiplo⁵⁷, que envolve a presença de átomos vizinhos ao átomo que absorve a radiação, fornecendo informações sobre a simetria do átomo e da estrutura em uma distância média. Essa região compreende principalmente transições permitidas, e se caracteriza por um salto de absorção, onde há as transições eletrônicas do elétron interno da camada (K ou L).⁶²

- Região EXAFS: É caracterizada pela baixa frequência e intensidade de sinal em comparação ao XANES, e se entende entre 50 a 1000 eV após a borda de absorção. As informações fornecidas por essa região são as distâncias entre os átomos, o número e o tipo de vizinhança localizada ao seu redor. O fenômeno envolve o processo de interferência construtiva e destrutiva entre o fotoelétron emitido pelo átomo que absorve radiação e o fotoelétron retro espalhado pelos átomos em sua volta.⁵⁷

A XANES/NEXAFS é uma técnica utilizada para quando o sistema está próximo da borda de absorção, ou seja, próximo ao valor de energia que o sistema começa a absorver. Os espectros de XANES nos indicam os valores necessários de energia para que um elétron de camada interna no estado fundamental absorva energia e seja excitado a um estado de energia superior desocupado. A espectroscopia de XANES é interessante como ferramenta auxiliar à técnica de XPS, a fim de analisar a superfície de polímeros diferenciando ligações características de ligações C-C e C=C de cadeias e anéis fenílicos, além de alguma substituição em aromáticos.⁶¹ Esta técnica permite uma interpretação através dos espectros das mudanças de deslocalização de um sistema π de diferentes tipos de ligações de um composto.⁶³

As energias de excitação para irradiação de polímeros foram estudadas por Weibel e seus colaboradores²⁹, que mostram através do espectro de XANES (Figura 21), que a transição do elétron do orbital 1s de um átomo de carbono da ligação C=C para um orbital π^* C=C se dá com maior intensidade por volta de 285,5 eV, revelando a energia necessária para a promoção desta excitação.

Figura 21. Espectro de XANES da camada K do Carbono do Poliestireno e as principais transições eletrônicas para a funcionalização superficial seletiva. Adaptado de Weibel.²⁵



Além disso, podem-se notar as diferentes energias de excitação a partir das diferentes ligações do carbono. Por exemplo, a energia correspondente da excitação de um elétron de um orbital 1s de um átomo do carbono quaternário do poliestireno C 1s(C-R) a um orbital antiligante π^* C=C. A transição C 1s para σ^* C-C também sofre deslocamento em energia maior, mostrando a alta seletividade das transições na absorção de raio-X, caracterizando cada ligação química, considerando átomos vizinhos e os orbitais moleculares desocupados que os elétrons ocupam durante a absorção.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

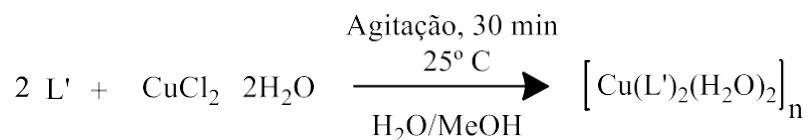
4.1.1 Limpeza dos substratos

Os substratos de silício (π -Chem) foram cortados em *wafers* de 5 x 5 mm, e foram submetidos à limpeza em um banho de ultrassom com três solventes diferentes: Tetrahidrofurano P.A.-A.C.S (marca Dinâmica Ltda), Clorofórmio P.A.-A.C.S (marca Vetec) e Álcool Isopropílico P.A.-A.C.S (marca Synth). A etapa de limpeza é importante devido à necessidade de pureza da superfície do cristal, para a posterior deposição do filme polimérico. Em seguida, foram secas em estufa a 120 °C.

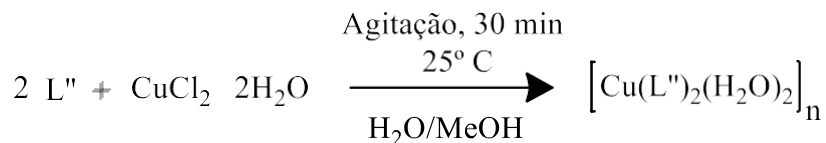
4.1.2 Complexos Poliméricos

Os complexos poliméricos foram sintetizados (em colaboração com o Prof. Dr. Juliano Rosa de Menezes Vicenti da Universidade Federal do Rio Grande, do Laboratório de Físico-Química Aplicada e Tecnológica) utilizando os metais Cobalto(II) e Cobre(II) e dois ligantes diferentes, o benzoato de sódio (indicado como ligante L' no esquema abaixo) e o ácido p-aminobenzóico PABA - (indicado como ligante L'' no esquema abaixo) através de proposta de síntese já conhecida na literatura ^{64:65}. Os esquemas 1 a 4 mostram de forma simplificada a rota de síntese e os produtos gerados. As estruturas propostas para os produtos das reações de complexação são apresentadas nas figuras 22 e 23.

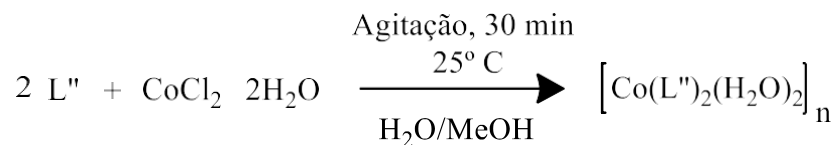
Esquema 1: Síntese do complexo polimérico: *catena*-poli- $\{[\text{trans}(\text{diaquo-}kO)\text{cobre(II)}]\text{-bis}(\mu\text{-benzoato-}k^2O,O')\}$ (**Amostra 1**).



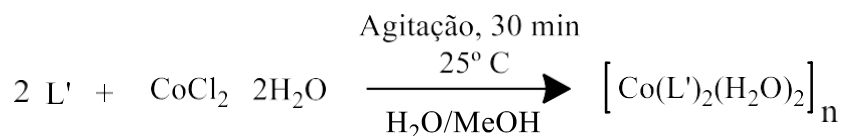
Esquema 2: Síntese do complexo polimérico: *catena*-poli- {[trans(diaquo-*kO*)cobre(II)]-bis(μ -*p*-aminobenzoato- k^2O, O')} (**Amostra 2**).



Esquema 3: Síntese do complexo polimérico: *catena*-poli- {[trans(diaquo-*kO*)cobalto(II)]-bis(μ -*p*-aminobenzoato- k^2O, O')} (**Amostra 3**).



Esquema 4: Síntese do complexo polimérico: *catena*-poli- {[trans(diaquo-*kO*)cobalto(II)]-bis(μ -benzoato- k^2O, O')} (**Amostra 4**).



Os complexos apresentam, portanto, uma geometria octaédrica devido à coordenação de moléculas de água para completar a esfera de coordenação. As estruturas químicas dos complexos ainda apresentam uma coordenação em ponte, com os ligantes carboxilatos no modo bidentados em ponte, representadas nas Figuras 22 (estrutura correspondente as amostras 1 e 4) e Figura 23 (estruturas correspondentes as amostras 2 e 3).

Figura 22. Representação da estrutura química e geometria octaédrica dos complexos poliméricos (Amostras 1 e 4) envolvendo os metais Cu(II) e Co(II) e o ligante benzoato.

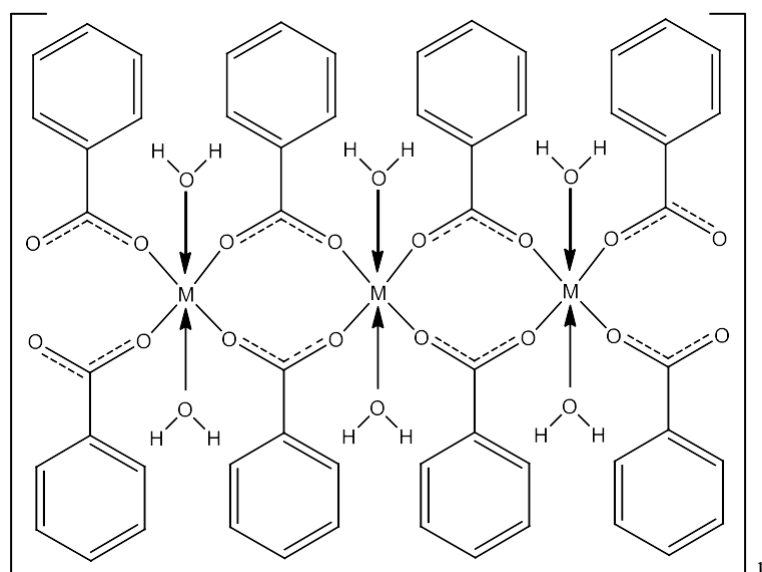
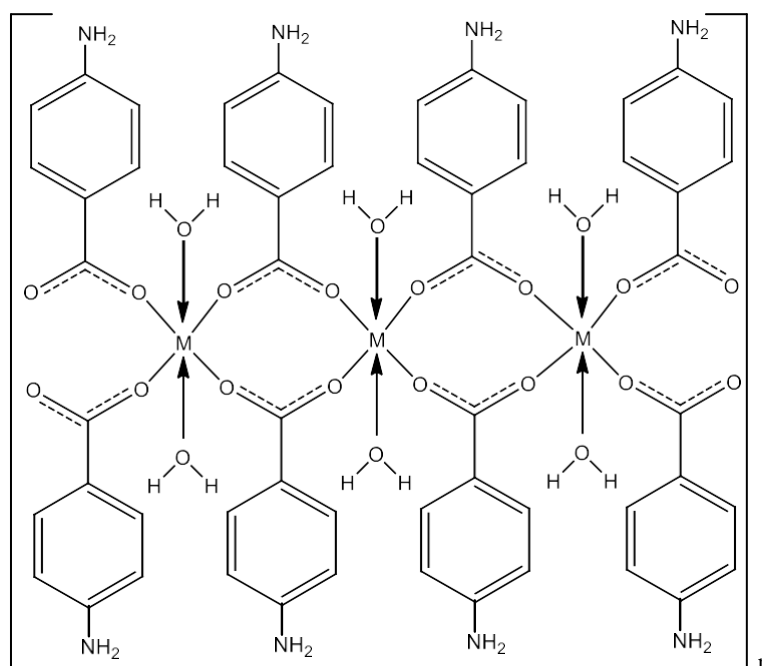


Figura 23. Representação da estrutura química e geometria octaédrica dos complexos poliméricos (Amostras 2 e 3) envolvendo os metais de Cu(II) e Co(II) e o ligante *p*-aminobenzoato.

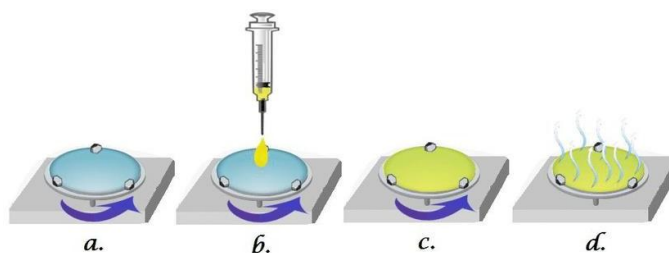


4.1.3 Deposição dos filmes no substrato

Após otimização das condições e parâmetros para obtenção de filmes finos (concentração das soluções de partida e quantidade de gotas), as amostras de polímeros coordenados a metais de transição foram depositadas sobre substratos de silício, utilizando duas gotas das soluções $\sim 5 \mu\text{l}$ dos complexos em 10 mL de Tetrahidrofurano em cada substrato submetido à uma rotação de 1200 rpm, através da técnica de *spin coating*.^{66; 67}

O procedimento experimental do *spin coating* é descrito na Figura 24, onde o substrato é fixado em uma plataforma giratória, descrito em (a), sob giro constante, e a solução do determinado material é depositada no substrato, mostrado em (b). Através da força centrípeta, as soluções espalham-se de forma homogênea na superfície do silício (c), à medida que o solvente evapora (d), obtendo-se filmes homogêneos e uniformes, com baixa rugosidade.⁶⁸

Figura 24. Procedimento do método de spin coating. Fonte: Teodorescu⁶⁹



As amostras foram tratadas termicamente em estufa a 120 °C por cerca de 30 minutos para eliminação de moléculas de água e solvente, acondicionados em tubos ependorf, para proteção da superfície e em dessecador até o momento dos experimentos. Além destas etapas, a inserção em câmara de Ultra Alto Vácuo (UAV) também favorece a eliminação de água residual do complexo, a fim de não influenciar as análises posteriores.

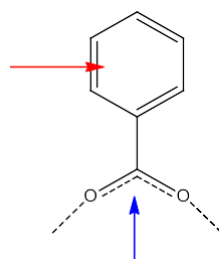
4.1.4 Experimentos de fotodegradação seletiva

Os experimentos de irradiação foram realizados no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas - SP. A estrutura do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) foi utilizada nos experimentos com fonte de radiação monocromática utilizando-se da instrumentação da linha de luz PGM (Planar Grating Monochromator) de Espectroscopia VUV e raios-X moles (90-1500 eV) onde é possível controlar de modo muito preciso o comprimento de onda com uma resolução espectral ($E/\Delta E$) de 25000.

As experiências foram realizadas numa câmara UAV com uma pressão base de 10^{-8} Pa. As amostras foram posicionadas em um suporte utilizando fita dupla face condutora, este mesmo possui controle computadorizado de posição.

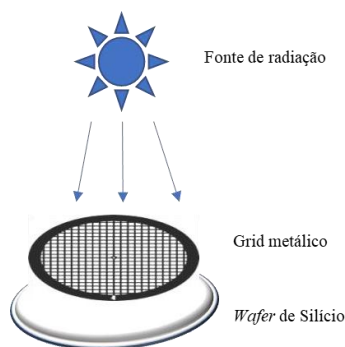
Primeiramente, as amostras foram caracterizadas por Absorção de Raios-X, e a partir de seus espectros selecionou-se a energia para a excitação dos elétrons 1s da ligação C 1s $\rightarrow \pi^*_{C=C}$ em 285 eV (indicado na Figura 25 em vermelho) e os elétrons 1s da ligação O 1s $\rightarrow \pi^*_{O=C}$ em 537,1 eV (indicado em azul). Esta exposição visou excitar pontos específicos das moléculas, a fim de verificar a suscetibilidade da molécula a radiação de raios-X moles.

Figura 25. Pontos de excitação eletrônica conforme as energias de excitação.



Os polímeros foram irradiados em específicas transições durante 15 minutos em condições de Ultra Alto Vácuo (UAV). Posteriormente 0.5 atm de oxigênio foi introduzido na câmara de UAV por 120 min para neutralizar os radicais na superfície dos polímeros. Durante a irradiação foi utilizado um espectrômetro de massas de quadrupolo, a fim de monitorar o desprendimento de gases durante as irradiações. Do mesmo modo, amostras contendo uma máscara metálica (*grids de microscopia de transmissão*) foram irradiadas nas mesmas condições energéticas durante 15 e 30 min, com abertura de fendas ao máximo (Figura 26). Esta parte do experimento procurou gerar marcas no filme para que pudessem ser visualizadas nas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura, caso houvesse indícios de degradação.

Figura 26. Esquema da irradiação com a máscara metálica (*grids* de Au).



4.2 Análises e Caracterização

Algumas técnicas de caracterização foram usadas para analisar a superfície dos compostos que sofreram modificação superficial.

4.2.1 XPS e XANES

XANES e XPS foram utilizadas para caracterização antes e depois da irradiação. Estes dados darão indícios e informações a respeito das mudanças das ligações químicas para se estimar os mecanismos e processos de foto-fragmentação dos complexos poliméricos estudados. As análises de XPS foram adquiridas utilizando um analisador hemisférico de alta performance SPECSLAB II (Phoibos-Hs 3500 150 analyzer, SPECS). O analisador foi calibrado com relação a sua energia comum padrão de ouro, utilizando o sinal do Au 4f_{7/2,5/2}. Os parâmetros utilizados para a obtenção dos espectros de XPS foram: a) para os espectros de varredura (survey) utilizou-se uma energia de aquisição de 650 eV, energia de passo de 50 eV e fendas a 200 µm; b) para carbono: energia de aquisição em 485 eV, GAP: 24 mm, energia de passo: 10 eV e fenda: 20 µm; c) para oxigênio: energia de aquisição: 650 eV, GAP: 28 mm, energia de passo: 10 eV e fenda: 70 µm.

Os espectros de XANES foram obtidos medindo o rendimento total de elétrons simultaneamente com um monitor de fluxo de fótons (grade de Au), os parâmetros utilizados foram: a) para carbono: energia de aquisição: 270-325 eV, GAP: 25,5-28,1 e fenda de 100 µm; b) para oxigênio: energia de aquisição: 530-560 eV, GAP: 25,24-25,8 e fenda de 100 µm. Os dados finais foram normalizados por este espectro de fluxo para corrigir as flutuações na intensidade do feixe. Todos os dados obtidos foram analisados através do ajuste de espectros teóricos em acordância com os espectros experimentais. Nesta etapa foram utilizados *softwares* como Athenas® para os dados de XANES e CasaXPS® para os dados de XPS. Os tratamentos e deconvoluções dos dados foram seguidos de pré-edge e pós-edge, além da altura e posição do pico através de gauseanas e/ou lorentzianas, e a utilização da função erro ou função arco-tangente.

Os dados de XPS foram tratados a partir da calibração do sinal do C 1s em 285 eV, e foram analisados e deconvoluídos usando a forma Gauseana-Lorenziana disponível pelo *software*.

4.2.2 Perfilometria Óptica

A Perfilometria é uma técnica que dá características sobre a topografia de superfícies, gerando gráficos de perfis bidimensionais (representadas pela frequência e amplitude) gerados através do deslocamento de uma ponta de sonda sob a superfície da amostra ²⁶. Esse método também oferece imagens tridimensionais gerados por cálculos analisando vários perfis, entre eles a distribuição de alturas (picos e vales), e fornecem parâmetros matemáticos para identificar algumas propriedades da superfície, como a rugosidade, além de imagens do perfil da amostra. A rugosidade é um fator importante na modificação superficial, e quanto maior a área superficial exposta melhor os resultados de sensibilização. Esta é um conjunto de irregularidades causadas pelo processo de fabricação ou produção, que aparecem como pequenos picos e vales no perfil superficial. ⁷⁰

A imagem da amostra é registrada pelo detector através do princípio da interferência óptica: um feixe duplo é incidido, um deles passa sobre uma superfície plana e é refletido ao detector, o outro passa pela amostra e também é refletido ao detector. A diferença entre os caminhos ópticos dos feixes incididos dá origem à imagem. ⁷¹ A caracterização da superfície das amostras foi realizada em um perfilômetro óptico Contour GT-K da *Bruker*, utilizando um *software* “Vision 64” disponível no Laboratório de Fotoquímica e Superfícies (LAFOS) do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS em Porto Alegre.

4.2.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

As informações de infravermelho desse trabalho foram obtidas com equipamento marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21, localizado na Escola de Química e Alimentos da FURG. As análises foram realizadas no estado sólido, através da técnica de refletância difusa utilizando KBr, com leituras na região de 4000 a 500 cm^{-1} , com varredura de 24 scans com uma resolução de 4 cm^{-1} .

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A técnica de MEV e EDS permite a obtenção de informações químicas e estruturais de diversas amostras. Em amostras poliméricas, geralmente é necessário o recobrimento com uma camada de metal (para tornar o material condutor). Alguns condutores utilizados são o ouro,

ouro/paládio, platina, cobre, tungstênio, grafite, entre outros. No MEV, um feixe de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra. Quando há a interação, parte do feixe é refletida e é detectado como um sinal, convertendo-o em imagens.

Na técnica de EDS, é possível a verificação de quais elementos estão presentes em uma amostra. Semelhante ao processo do MEV, os elétrons bombardeados interagem com a amostra, emitindo raios-X que são detectados. A detecção dos raios-X produzidos são convertidos em sinais, e originam um espectro com picos característicos para cada elemento químico. As análises de MEV e EDS foram realizadas no Centro de Microscopia da Zona-Sul (CEME-Sul) da Universidade Federal do Rio Grande – FURG em um equipamento da JOEL JSM 6610 LV, operando a 8 kV. As amostras foram depositadas em um *stub* através de uma fita dupla face e em seguida foram recobertas com ouro.

4.2.5 Ultravioleta Visível (UV-vis)

Além das transições eletrônicas mais comuns de grupos cromóforos de ligações como C=C, C=O e de anéis aromáticos com transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ e algumas vezes com transições $n \rightarrow \pi^*$, os compostos de coordenação possuem as características de transferência de carga entre metal-ligante, com bandas de altas absorções, devido ao aumento da distribuição de densidade eletrônica entre o ligante e o metal, ou vice-versa.⁷² As análises de UV-Vis de todos os complexos foram obtidas a partir do espectrofotômetro *Shimadzu* modelo UV-2550 disponível na Escola de Química e Alimentos da FURG. As leituras foram realizadas em um intervalo de 200 a 800 nm, em estado sólido, utilizando BaSO₄.

4.2.6 Estudo dos Cálculos de Orbitais Moleculares através de métodos computacionais

Os modelos moleculares dos complexos poliméricos foram pré-otimizados de acordo com as suas geometrias através da interface gráfica *GABEDIT*⁷³, não sendo impostas restrições quanto à simetria. Para a otimização final das geometrias e os cálculos de orbitais moleculares foi utilizado o software livre *MOPAC* obtidos pelo método semi-empírico parametrizado (*PM7*).^{74; 75; 76}

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 Caracterização

Antes da irradiação, os 4 complexos poliméricos foram analisados pelas técnicas de Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV), XPS e XANES, Perfilometria Óptica e MEV, e UV-vis.

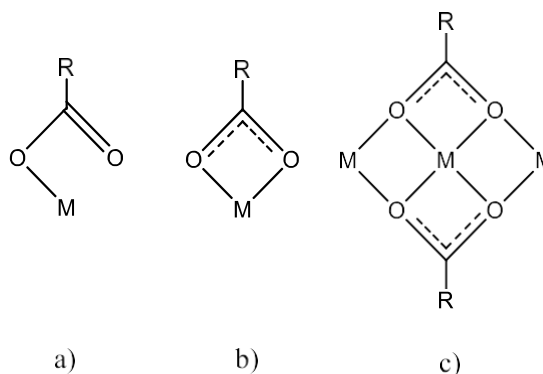
Sabendo que os ligantes de PABA e benzoato de sódio na sua forma iônica apresentam estiramentos e deformações característicos que foram baseados na literatura, compararam-se os dados encontrados na literatura e os dados experimentais obtidos dos complexos poliméricos por FTIR, para estudar o tipo de interação entre o ligante e o metal, ou seja, o modo de coordenação dos complexos.⁵³

Os compostos à base de benzoatos apresentam em geral, as seguintes relações de picos e bandas: estiramento das ligações C=C de aromáticos atribuídos aos picos entre 1420 e 1600 cm^{-1} ; estiramento das ligações C-H de anel aromático para picos acima de 3000 cm^{-1} ; estiramento do grupamento amina (N-H) com pico entre 3342 e 3454 cm^{-1} ; e estiramento da ligação C-C do grupo COO^- coordenado a metal em 1554 cm^{-1} ν_{asym} e 1418 cm^{-1} do ν_{sym} .^{77; 78}

Na região do *fingerprint*, é possível distinguir as vibrações das ligações de compostos que contenham anel aromático com alguma substituição. Desse modo, as vibrações em regiões próximas a 690 cm^{-1} são características de vibrações tipo flexão de anéis aromáticos *monosubstituídos*, além de outra banda que aparece geralmente em 750 cm^{-1} . Outro modo de vibração característico é a vibração de anéis *para*-substituídos, que apresentam uma banda na região entre 800 e 850 cm^{-1} .⁷⁷

Os modos de coordenação dos metais foram analisados de acordo com Papageorgiou⁵³ através de um método que relaciona a diferença entre os valores de estiramentos assimétricos e simétricos $\Delta(\nu_{\text{asym}} \text{COO}^- - \nu_{\text{sym}} \text{COO}^-)$ da ligação COO^- do complexo e do seu ligante iônico. O método atribui os valores da diferença entre os estiramentos assimétricos e simétricos ao modo de coordenação, ou seja, se a diferença entre o estiramento do carboxilato complexado ao metal possuir valor maior ao estiramento do carboxilato na sua forma iônica, o complexo está coordenado de modo monodentada (Figura 27-a). Do contrário, se esse valor for menor que o estiramento do ligante iônico, o modo de coordenação é quelato bidentado (Figura 27-b). A coordenação em ponte é atribuída quando o valor do estiramento do carboxilato coordenado e do estiramento da sua forma iônica tem valores próximos (Figura 27-c).

Figura 27. Modos de coordenação predominantes em complexos de benzoatos.



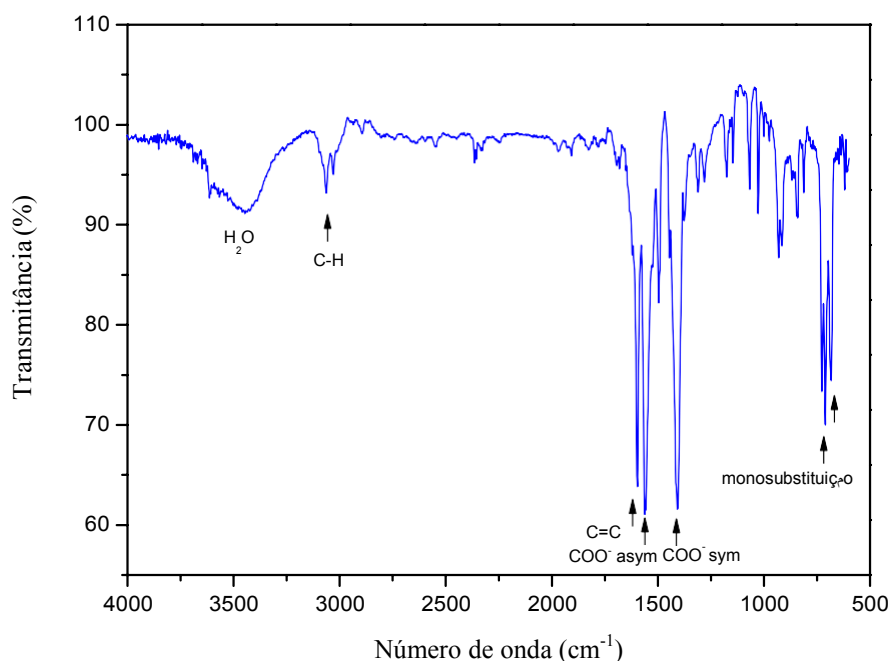
De acordo com Swislocka⁵⁴, os valores de estiramentos assimétricos e simétricos do estiramento da ligação COO^- é 1540 cm^{-1} e ν_{sym} é 1408 cm^{-1} , respectivamente. Assim, a diferença entre os estiramentos assimétrico e simétrico do carboxilato coordenado e o ligante na forma iônica é 132 cm^{-1} , valor que foi utilizado como referência para comparação com os valores encontrados experimentalmente.

5.1.1 FTIR

Amostra 1

A amostra 1 apresentou no espectro de IV (Figura 28) uma banda alargada de intensidade fraca correspondente ao grupamento hidroxila próximo a 3500 cm^{-1} atribuído à presença de H_2O neste complexo. Em 3059 cm^{-1} observamos uma banda também de intensidade fraca do estiramento da ligação C-H de compostos aromáticos.⁷⁸

Figura 28. Espectro de Infravermelho do complexo de benzoato de Cu(II).



Por volta de 2000 cm^{-1} observamos quatro bandas de intensidade fraca, conhecidas como *overtones*, característicos de anéis aromáticos. Um estiramento em 1597 cm^{-1} também deve-se ao fato das ligações C=C de aromáticos que vibrem entre 1475 e 1600 cm^{-1} . A *mono*-substituição do anel aromático das ligações C=C também pode ser notada na deformação da banda de flexão do anel aromático em 713 cm^{-1} , seguido de outra banda em 727 cm^{-1} caracterizando o padrão de substituição.⁷⁸

O espectro também mostra as bandas referentes aos estiramentos do grupamento -COO^- coordenado ao metal Cu(II) do ν_{asym} em 1556 cm^{-1} e ν_{sym} em 1408 cm^{-1} . Assim, de acordo com a literatura, a $\Delta(\nu_{\text{asym}}\text{COO}^- - \nu_{\text{sym}}\text{COO}^-)$ do complexo de Cu(II) é de 148. Comparando esse valor com o valor teórico, atribuímos ao complexo uma ligação em ponte bidentado entre o ligante e o metal.⁵³

Amostra 2

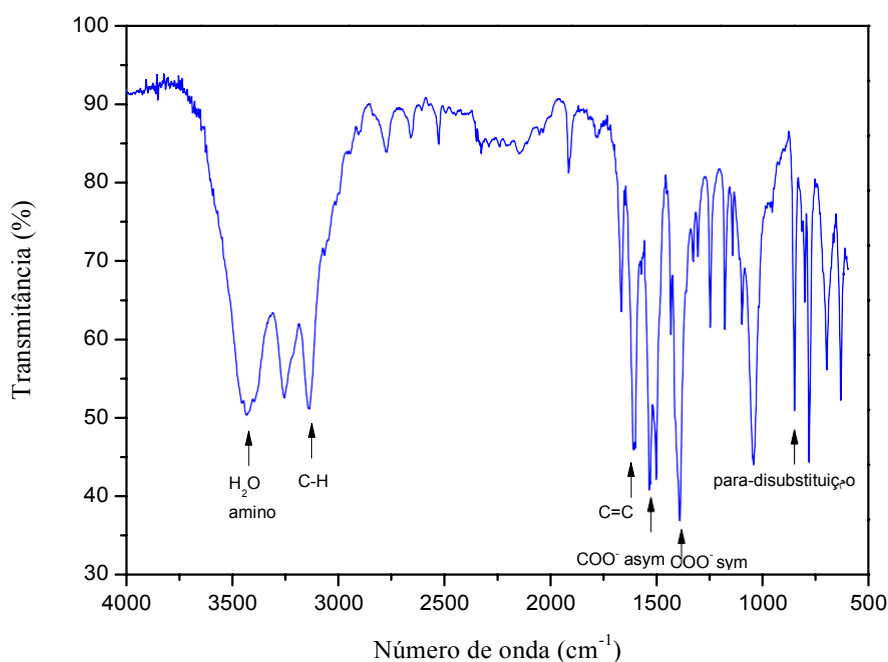
O espectro de IV deste complexo (Figura 29) apresentou uma banda alargada de hidroxila na região de 3500 cm^{-1} , além de grupamento amino nessa mesma faixa de região (3450 cm^{-1}), que encontra-se sobreposta ao sinal do estiramento do grupo -O-H . Em 3138 cm^{-1} , encontra-se o estiramento de C-H de aromático de intensidade média.⁷⁸

As bandas características de anéis aromáticos novamente estão presentes na região de 2000 cm^{-1} . O estiramento da ligação C=C do anel aromático se apresenta em 1602 cm^{-1} , e o

padrão da *para-disubstituído* pode ser notada conforme as bandas de deformação fortes próximas a 800 a 850 cm^{-1} e encontra-se no espectro em 850 cm^{-1} , de intensidade média.⁷⁷

O grupamento COO^- do ligante de *p*-amin-benzoato coordenado ao Cu(II) apresenta-se com um ν_{asym} em 1533 cm^{-1} e ν_{sym} em 1392 cm^{-1} , resultando em uma diferença de estiramento de 141 cm^{-1} do ligante complexado e do ligante na forma iônica. Isso significa, novamente, que o modo de coordenação deste ligante segue sendo ponte bidentado.⁵³

Figura 29. Espectro de Infravermelho do complexo de *p*-amin-benzoato de Cu(II).



Amostra 3

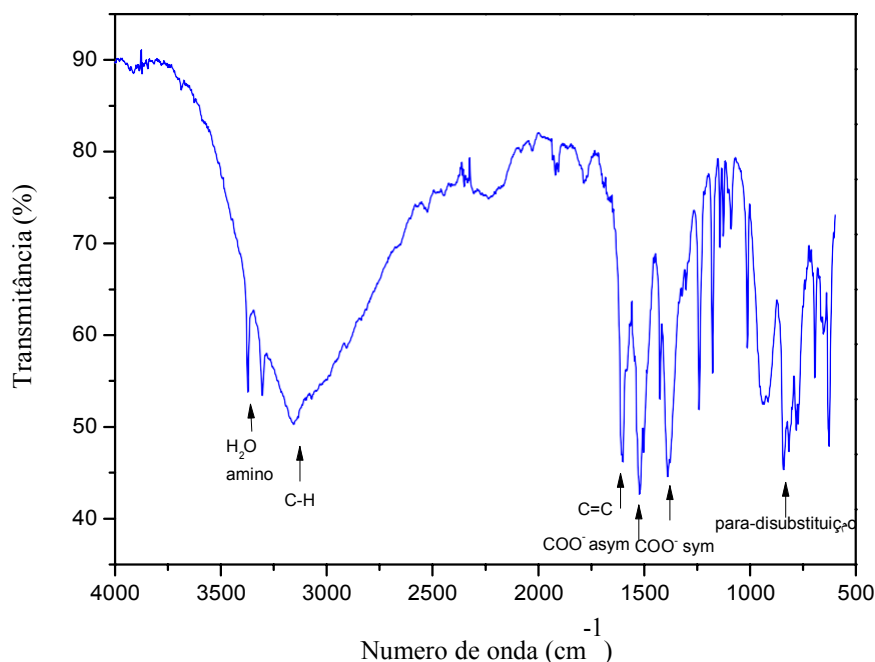
O espectro de IV da amostra 3 (Figura 30) apresentou uma banda alargada devido à presença da hidroxila com estiramento entre 3100 e 3500 cm^{-1} , além da sobreposição de bandas do grupamento amino, nos estiramentos em 3304 e 3371 cm^{-1} .^{77; 78}

O estiramento da ligação de C-H em aromáticos apresenta-se próximo a 3155 cm^{-1} . As bandas características de anéis aromáticos também estão presentes nesse complexo por volta de 2000 cm^{-1} , além de outra banda de estiramento da ligação em 1600 cm^{-1} da ligação C=C de aromático. O padrão de *para-disubstituído* pode ser notada em 842,8 cm^{-1} das ligações C-H fora do plano.⁷⁷

O estiramento da ligação COO^- com o metal de Co(II) foi encontrada em ν_{asym} em 1525 cm^{-1} e ν_{sym} em 1386 cm^{-1} , resultando em uma diferença entre os estiramentos de 139 cm^{-1} , ou

seja, a coordenação entre o ligante e o metal é através de ponte bidentado, assim como os outros complexos.⁵³

Figura 30. Espectro de Infravermelho do complexo de p-amin-benzoato de Co(II).



Amostra 4

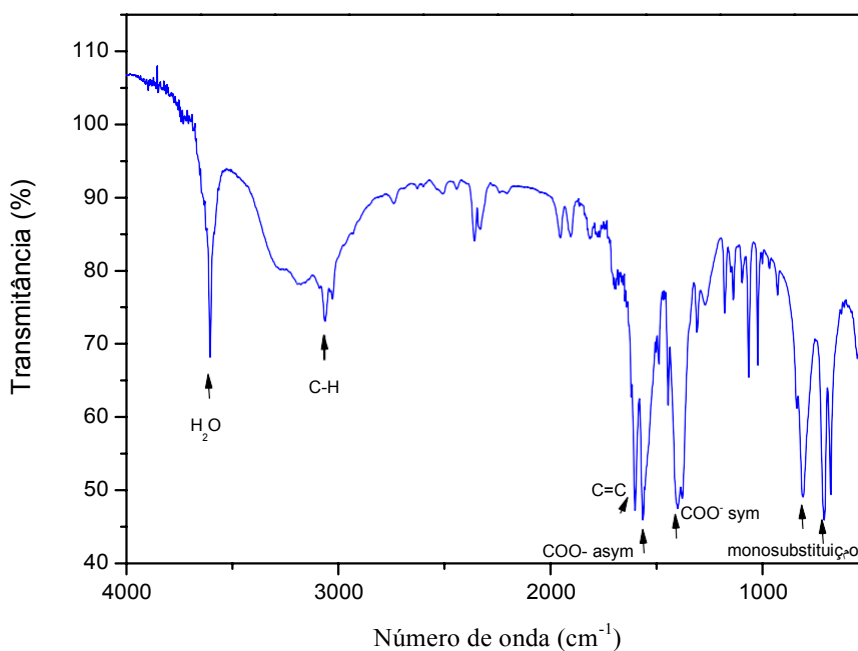
O espectro de IV da amostra 4 (Figura 31) apresentou uma banda alargada na região de 3500 cm^{-1} , além de uma banda em 3604 cm^{-1} , que é atribuída ainda às vibrações das ligações O-H envolvendo fracas ligações de hidrogênio entre os átomos, originando picos mais definidos além da banda alargada de intensidade média.⁷⁸

As bandas de *overtone*s características de anéis aromáticos estão presentes na região de 2000 cm^{-1} , além do estiramento da ligação C-H em 3064 cm^{-1} . A mono-*substituição* aparece em duas bandas em 711 cm^{-1} e próximo a 810 cm^{-1} .⁷⁷

O ligante COO^- coordenado ao metal apresentou bandas de ν_{asym} em 1566 cm^{-1} e ν_{sym} em 1404 cm^{-1} , resultando em uma diferença de estiramento de 152 cm^{-1} . Essa diferença de estiramento do valor experimental e teórico atribui-se que a coordenação entre o ligante e o metal continua sendo em ponte bidentado.⁵³

Um pico novamente em 1600 cm^{-1} deve-se ao fato das vibrações da ligação C=C da ligação do anel aromático.⁷⁸

Figura 31. Espectro de Infravermelho do complexo de benzoato de Co(II).



As análises de IV dos complexos resultaram na identificação das moléculas já previstas nas estruturas, evidenciando as ligações aromáticas, o grupamento amino, presença de H₂O, bem como as posições *para* de substituição no anel. Pode-se notar ainda, que a estrutura confirma o grupamento carboxilato conforme a literatura, comparando-se o modo de coordenação bidentada em ponte de todos os complexos através da diferença dos estiramentos do íon carboxilato (valores teóricos) e do grupo carboxilato quando complexado ao metal que levou a valores próximos e conseqüentemente o modo de coordenação prevista.

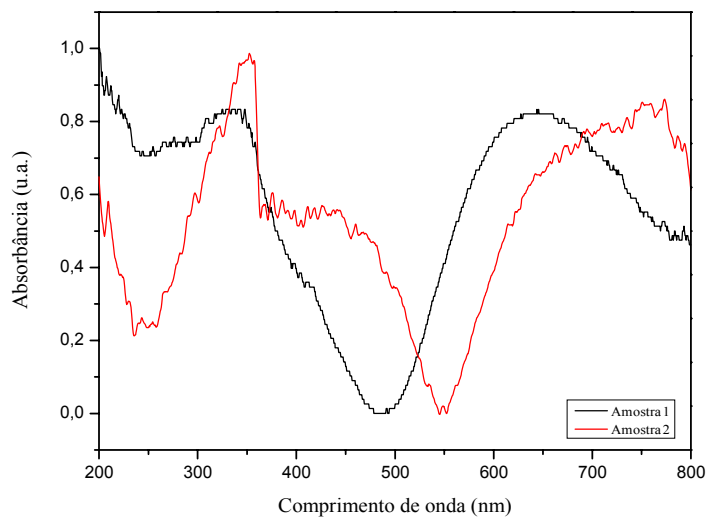
5.1.2 UV-vis

Na Figura 32, pode-se visualizar a sobreposição dos espectros da amostra 1 (linha preta) e da amostra 2 (linha vermelha) obtidos na região do ultravioleta visível. Podemos observar as bandas máximas nas regiões em 600 e 700 nm, atribuídos as transições d-d do Cu(II) além da transferência de carga entre metal-ligante, que está presente em todos os complexos nos espectros de UV-vis.^{79; 80} O ligante benzoato apresentou uma banda mais definida na região em 350 nm proveniente das transições eletrônicas $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$, além das bandas atribuídas como transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel aromático na região entre 200-300 nm, presente em todos os complexos.⁸¹

Na amostra 2, nota-se uma pequena modificação na absorção entre 500 e 400 nm, o que pode indicar influencia da transição do grupamento amino.⁸¹ Grupos amins são característicos

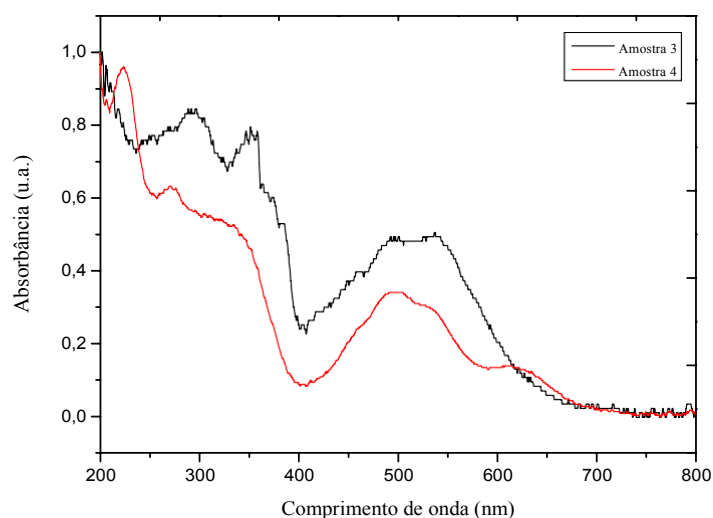
por provocar um deslocamento batocrômico quando ligados a anéis aromáticos, ou seja, um deslocamento em energia mais baixa ou comprimento de onda maior, devido à proximidade da hiperconjugação das ligações do anel aromático.

Figura 32. Sobreposição dos espectros obtidos na região do ultravioleta visível da amostra 1 e amostra 2.



Nas amostras 3 e 4 (Figura 33), nota-se um padrão semelhante de absorção dos complexos, devido a presença do mesmo metal e somente uma ligação com grupamento amina. Novamente, as máximas absorções ocorrem devido à transferência de metal-ligante na região em 550 nm.^{82; 83}

Figura 33. Sobreposição dos espectros obtidos na região do ultravioleta visível da amostra 3 e amostra 4.



As transições $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ também podem ser visualizadas na região em 300 nm referente ao benzoato. O grupamento amino também aparece com banda de absorção mais acentuada na amostra 3 do que na amostra 4 na região em 350 nm.⁸¹

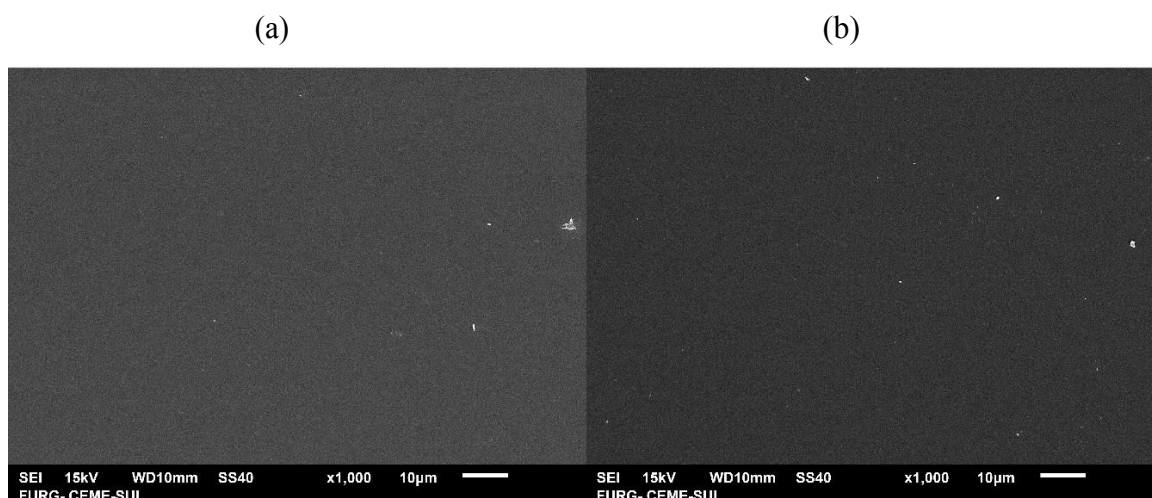
Os espectros de UV-vis dos complexos confirmam a presença dos metais de transição nos complexos já que apresentam a transferência de carga entre metal e ligante, o que confere ao composto uma estabilidade estrutural já que há forte interação entre os elétrons dos ligantes com os orbitais do metal. Um outro fator que deve ser ressaltado é que este tipo de coordenação (em ponte) juntamente com a estrutura molecular do composto apresentam-se como moléculas muito resistentes devido a hiperconjugação formada pela ressonância em todo o sistema molecular.

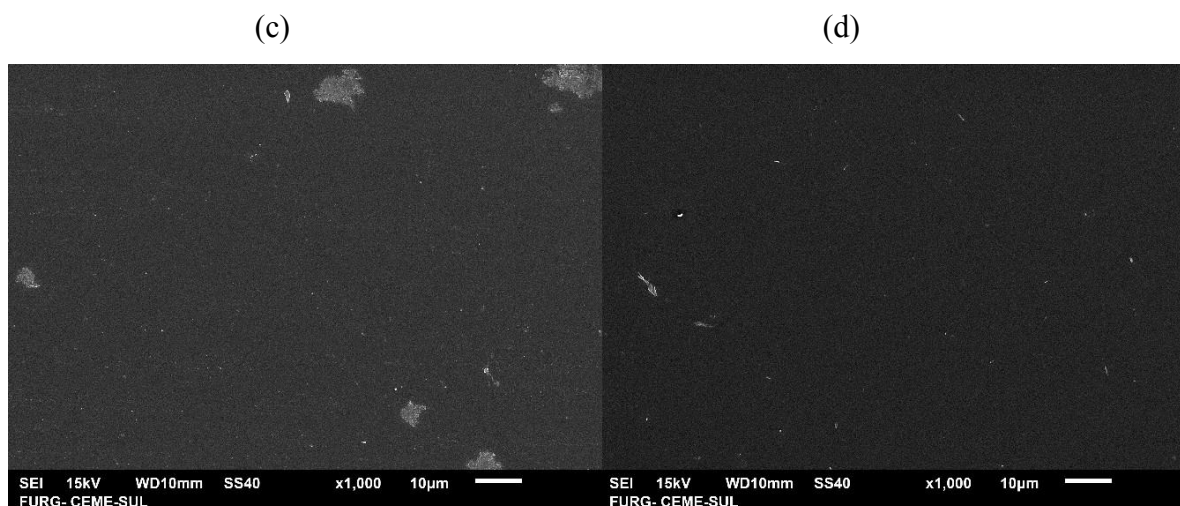
5.1.3 MEV e Perfilometria Óptica

As imagens de MEV das amostras (Figura 34) mostram uma semelhança quanto à morfologia dos filmes não irradiados. Em geral, como as moléculas apresentam uma estrutura química muito semelhante, os filmes mostraram uma uniformidade superficial, apesar de alguns pontos que apresentam ser partículas, ou provavelmente a presença de dióxido de silício na superfície, que foram visualizadas nas análises de XPS e XANES (ver seção 5.1.4 XPS e XANES).

As características de morfologia dos filmes como uniformidade e homogeneidade são alguns dos requisitos para compostos aplicados em resistores na técnica de litografia, por exemplo, já que mantém filmes finos resultando em baixa rugosidade.^{24; 84}

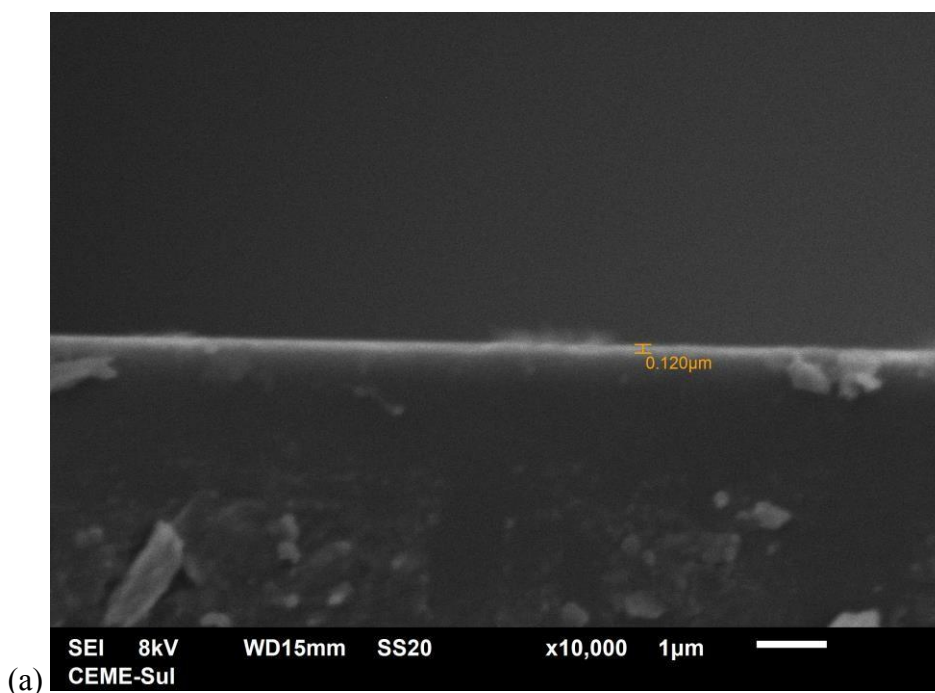
Figura 34. Imagem de MEV (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.

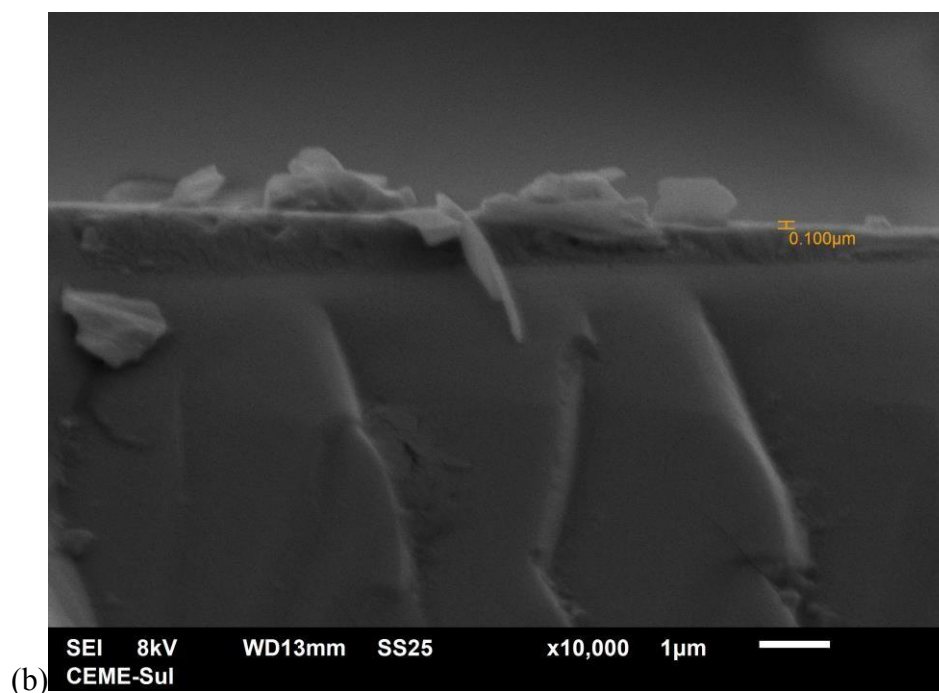




As amostras 1 e 4 foram ainda, submetidas a imagens de MEV de modo lateral, ou seja, o substrato de silício foi cortado ao meio em presença de nitrogênio gasoso, e apresentaram uma espessura aparente de 120 nm e 100 nm (Figura 35). A partir destes dados pode-se inferir que o filme pode apresentar defeitos (crateras, rachaduras, etc) na dimensão nanométrica, porém esta morfologia não foi possível de observar diretamente devido a limitações técnicas do microscópio eletrônico utilizado.

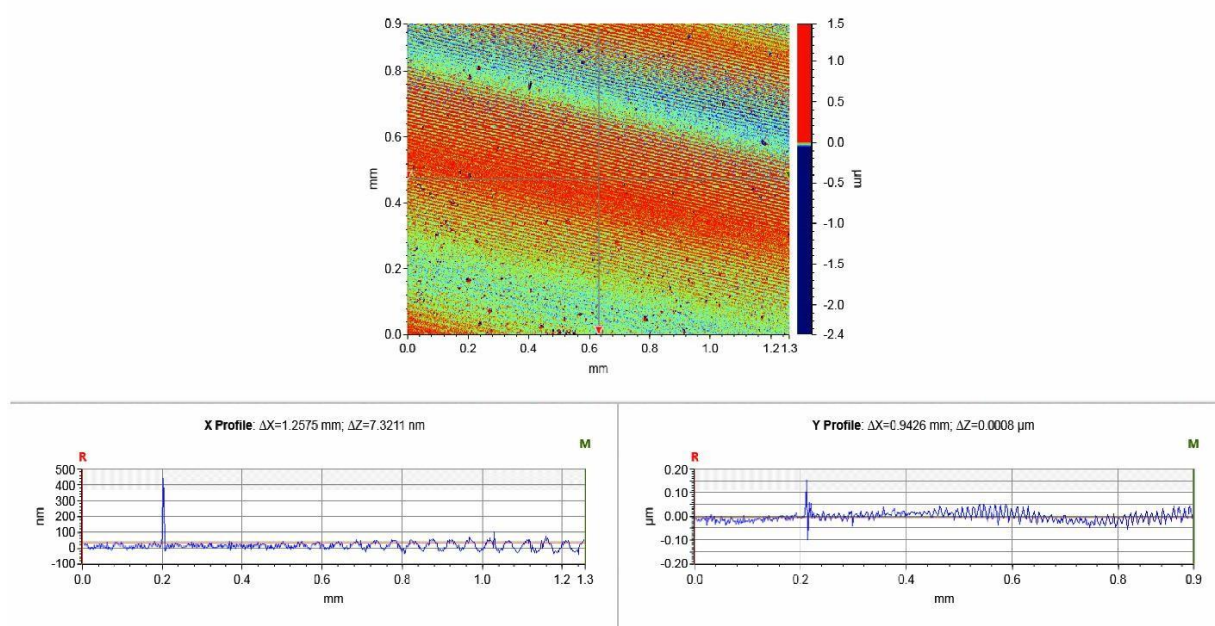
Figura 35. Imagem de MEV lateral do (a) complexo de benzoato de Cu(II) e (b) complexo de benzoato de Co(II).





Deste modo as amostras foram analisadas por Perfilometria Óptica para verificar a rugosidade média dos filmes poliméricos a nível nanométrico.^{85; 86} Através das imagens de perfilometria óptica em 2D e 3D (exemplo da imagem de perfilometria da amostra 3 na Figura 36) foram obtidos os dados de rugosidade média de cada complexo, apresentados na Tabela 2.

Figura 36. Imagem de perfilometria óptica em 2D e 3D do complexo de p-amin-benzoato de Co(II) (amostra 3) com rugosidade média (Sq) de 25,5 nm.



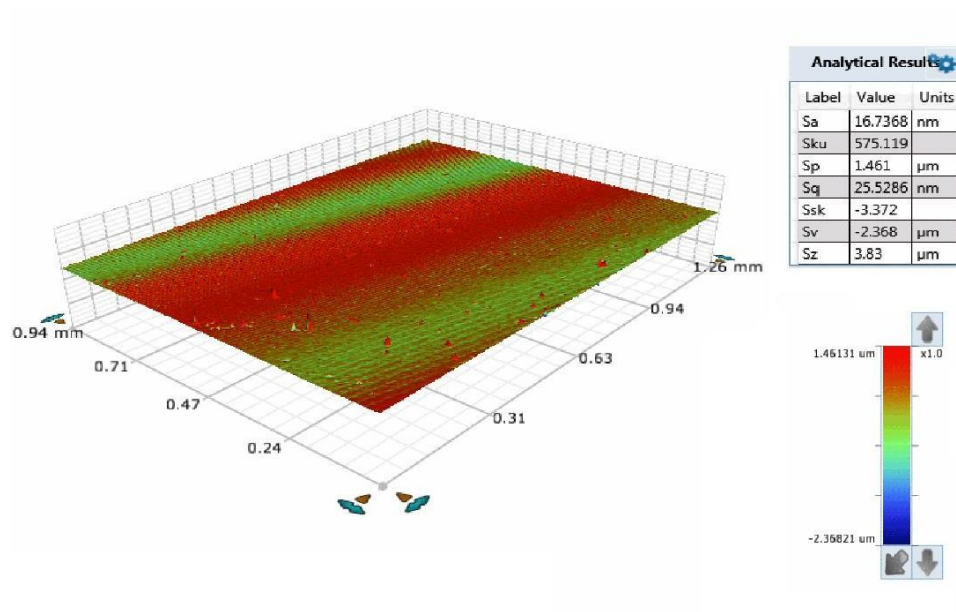


Tabela 2. Rugosidade média dos filmes poliméricos não irradiados.

Amostras não irradiadas	Rugosidade Média Quadrática Sq (nm)
A1 Cu/OOCC ₆ H ₅	55,0
A2 Cu/OOCC ₆ H ₅ NH ₂	32,6
A3 Co/OOCC ₆ H ₅ NH ₂	25,5
A4 Co/OOCC ₆ H ₅	54,9

Correlacionando com os dados de morfologia obtidos nas imagens de MEV, a rugosidade das amostras reflete a dimensão nanométrica dos filmes. Porém a característica rugosa reforça a possibilidade de haver defeitos na escala nanométrica. Como pode ser observado nas Figura 36, o filme apresenta fileira com diferentes alturas, mostrando diferenças no crescimento dos filmes. Apesar disso, houve uma semelhança entre os complexos quanto aos valores de rugosidade média, apresentando uma pequena diferença entre si, porém todos na mesma escala nanométrica. Um estudo utilizando MOF-525, Zn-MOF-525 e Co-MOF-525, mostram que a formação dos cristais depositados em substratos se dá de forma diferenciada de acordo com metal, alterando alguns aspectos dos filmes, inclusive o tamanho dos cristais formados.⁸⁷ A partir de filmes utilizando materiais MOFs, é possível ver diferentes imagens de microestruturas organizadas de acordo com o tamanho dos compostos, associado principalmente, portanto, à estrutura química dos mesmos.⁸⁸

Neste sentido, atribui-se a diferença de rugosidade a poros formados na superfície resultantes das diferenças de estrutura tridimensional dos cristais formados. Além disso, os valores de rugosidade apresentam-se em uma mesma escala nanométrica, e apesar da baixa concentração dos complexos depositados, houve a cristalização dos filmes sobre a superfície do substrato, favorecendo a associação das estruturas químicas das amostras com suas respectivas estruturas cristalinas.

5.1.4 XPS e XANES Pré-Irradiação

Partindo-se inicialmente dos complexos sintetizados assumiu-se uma proporção entre os átomos de 4 ligantes para cada átomo metálico (ver Fig. 37, pág. 61) considerando uma rede unitária, já que a estrutura de coordenação em ponte confere o caráter polimérico. Sendo assim, 28 carbonos e 8 oxigênios foram considerados como ponto de partida para analisar os espectros de varredura de XPS, e em geral, 28 ligações C-C, 12 ligações C=C e 4 ligações C-O nos espectros de alta resolução de C 1s do XPS para as amostras 1 e 4. Para as amostras 2 e 3, houve também a presença de 2 ligações C-N. Esta teorização da estrutura das moléculas guiou a análise espectroscopia, e ela parte das análises de FTIR.

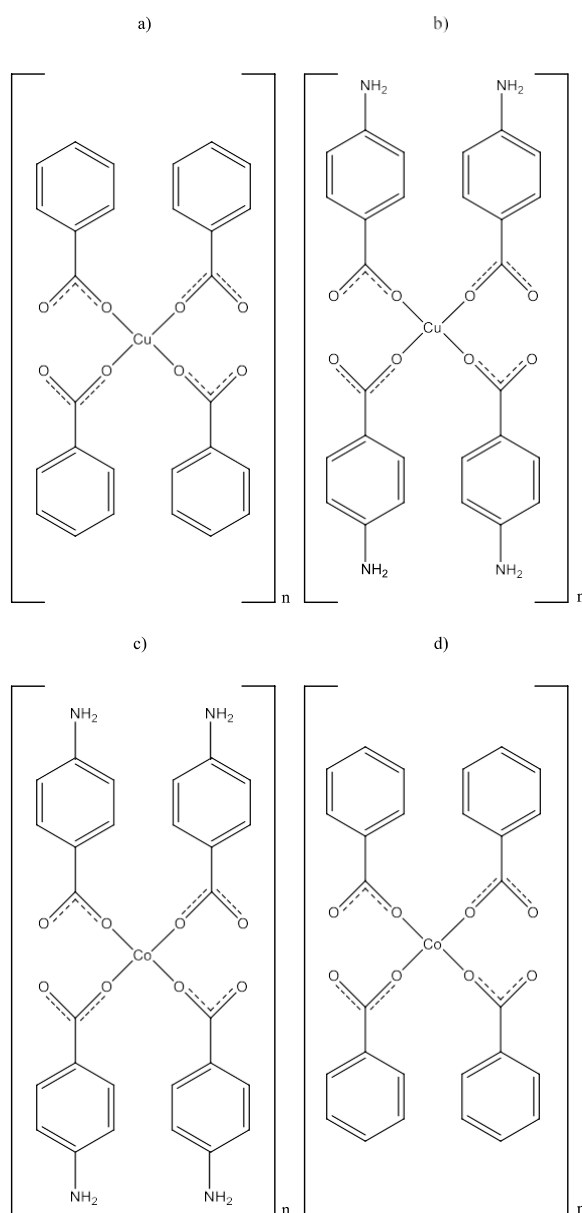
Geralmente as estruturas de complexos com Cu(II) e Co(II), juntamente com ligantes do tipo benzoato, também apresentam moléculas de água coordenadas ao centro metálico completando uma esfera de coordenação octaédrica. Porém, quando os substratos foram submetidos a ultra alto vácuo, havia a possibilidade de rearranjo de sua esfera de coordenação, uma vez que as moléculas de água podem deixar a mesma com o vácuo. Dessa forma, os dados de oxigênio dos espectros de XPS poderiam trazer alguma incerteza. Ainda, de forma a esclarecer e/ou conhecer qualquer fonte possível de erro, devemos considerar sinais correspondentes ao dióxido de silício em energias próximas a 100 eV ⁸⁹, uma vez que as superfícies de silício foram lavadas em sequência de solventes e aquecidas acima de 120 °C, podendo resultar na inserção de grupos oxigenados na sua superfície, o que também influencia nos resultados de composição elementar dos complexos.

Os dados semi-quantitativos da técnica de fotoelétrons de raio-X permitiram inferir a porcentagem de cada átomo presente nos compostos, a partir da área das curvas dos espectros de XPS e que está indicada em %Area nos espectros. A diferença na intensidade nos espectros de XPS das amostras antes da irradiação e pós irradiação se deve a interferência dos sinais da corrente do anel do armazenamento do LNLS.

A importância das técnicas utilizando a radiação de raios-X moles se dá então, a partir do vasto alcance das informações obtidas por XPS e XANES, do ambiente molecular das amostras até as transições eletrônicas específicas de cada elemento presente no composto. Além disso, não houve relatos na literatura sobre estudos utilizando tais técnicas de caracterização dos ligantes complexados a metal de Cu (II) e Co (II), e por esse motivo, o caráter espectroscópico do trabalho se concentra principalmente em XPS e XANES, que serão detalhadas nos próximos índices.

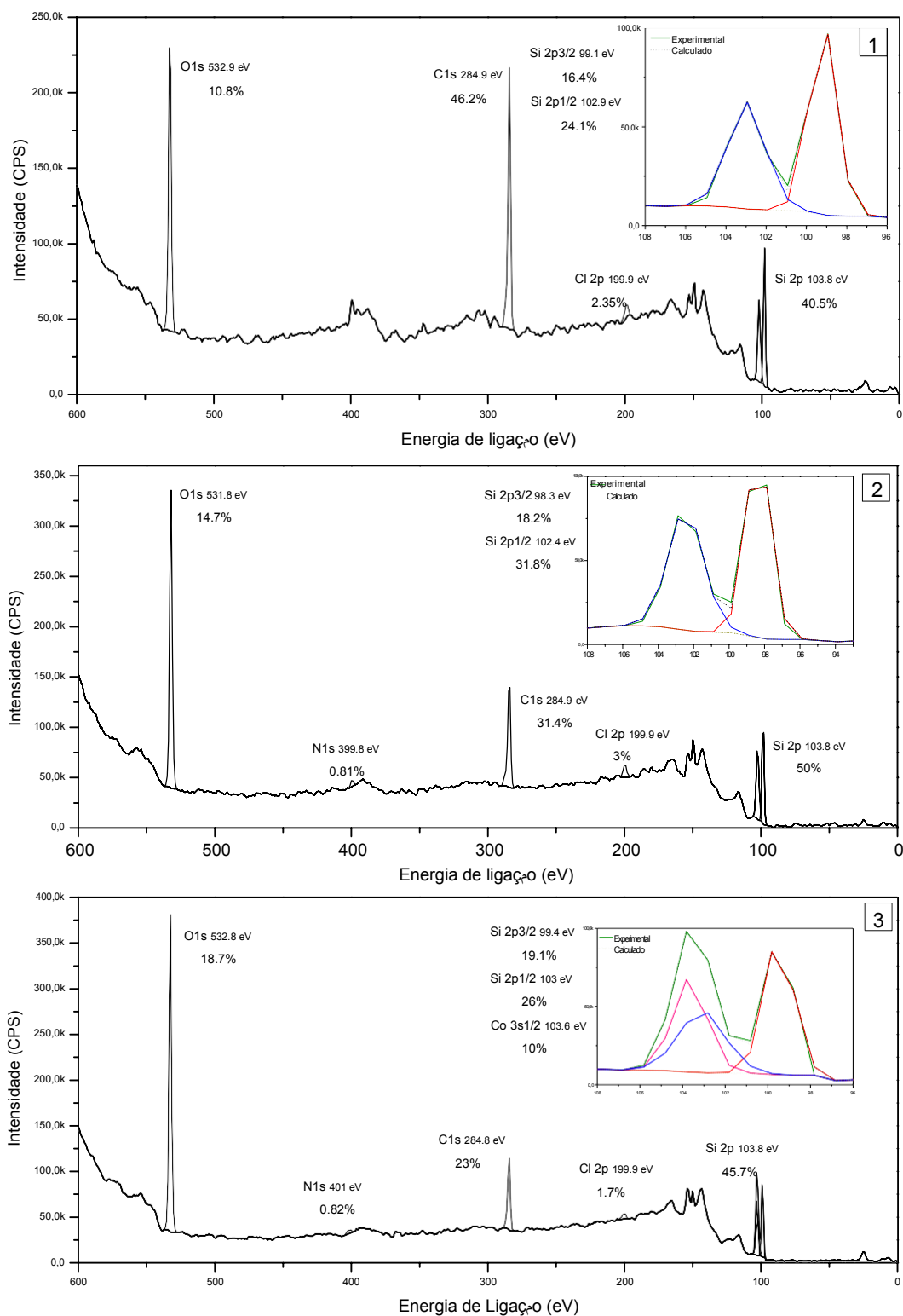
5.1.4.1 Amostras não irradiadas

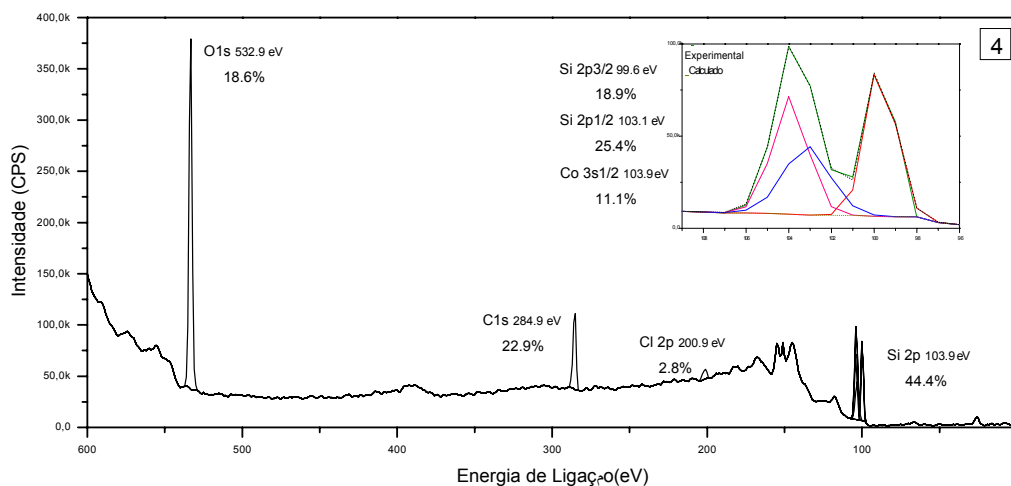
Figura 37. Estruturas químicas dos complexos da amostra 1, 2, 3 e 4 em a), b) c) e d) respectivamente.



Os espectros de varredura de XPS dos complexos das amostras 1, 2, 3 e 4 (Figura 38) apresentaram os elementos químicos presentes inicialmente propostas dos compostos, confirmando a presença das energias de ligação do O 1s em 532,9 eV e 284,9 eV do C 1s, além da energia de ligação de Cl 2p em 199 eV, a presença de N 1s em 399 eV nas amostras 2 e 3 que continham esse elemento no complexo e o sinal de Si 2p na região de 103,8 eV. Nos espectros ampliados, se observa os sinais de Si 2p 3/2 em 99 eV, Si 2p 1/2 em 103 eV. O sinal de Co 3s se apresenta nas amostras 3 e 4, por volta de 103,9 eV.

Figura 38. Espectros de varredura do XPS das amostras 1, 2, 3 e 4 não irradiadas.





O deslocamento para maior valor de energia de ligação do O 1s comparado ao descrito na literatura^{29; 90} pode ser explicado devido à coordenação do ligante ao metal, provocando mudança na energia de ligação do elétron da camada mais interna, de forma que a ligação fique mais estabilizada. De acordo com a estrutura proposta de complexação, o par de elétrons hibridizados dos átomos de oxigênio não ligantes são “atraídos” ao espaço tridimensional atribuído para orbitais *d*, disponível no metal de transição, possibilitando uma interação entre orbitais com simetria adequada e funções de onda de formato similar, possibilitando uma complexação entre os átomos de oxigênio e o metal.⁹¹

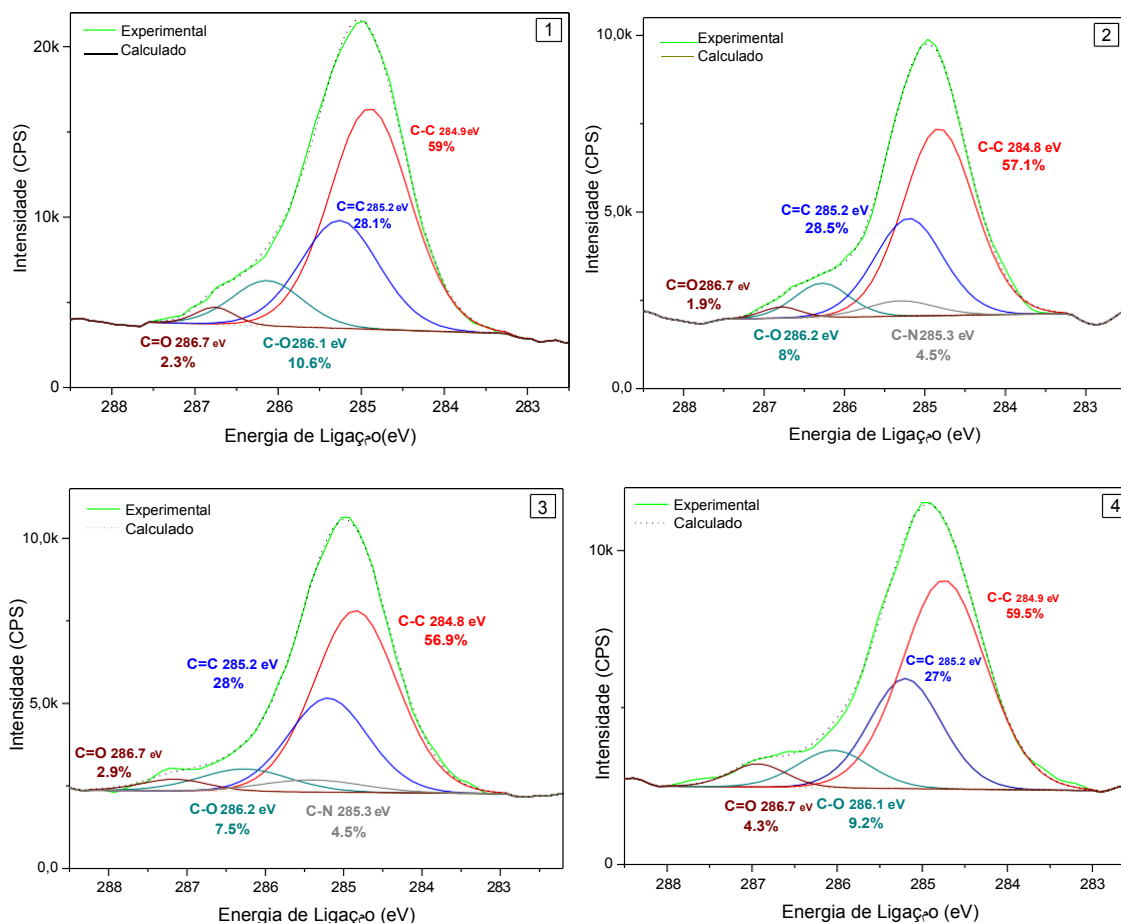
Além disso, devido à alta ressonância do sistema e um superorbital formado, a estrutura química dos complexos provoca uma grande estabilização da molécula como um todo, conferindo características físicas (como alta resistência térmica) e químicas interessantes a estudos nestas áreas.

Os resultados experimentais obtidos nos espectros de varredura de XPS mostram certa divergência entre valores quando comparados os complexos, o que não era esperado devido à semelhança química e estrutural dos mesmos. Como já citado anteriormente, os erros experimentais evidenciam uma incerteza quanto aos dados semi-quantativos dos espectros de varredura dos complexos, deixando alguma incerteza com relação a composição elementar das amostras, porém, podemos ter segurança do ponto de vista qualitativo, devido o conjunto de dados, reafirmado em várias técnicas diferentes.

As energias de ligação do C 1s nos espectros de varredura de todas as amostras estão de acordo com a literatura²⁹, e originaram 4 picos no espectro de XPS de alta resolução (Figura 39): 284,8 eV, 285,2 eV, 286,1 eV e 287 eV nas amostras 1 e 4. Estes picos confirmam quatro diferentes tipos de energias de ligação³⁰ que atribuí-se às ligações C-C/C-H, C=C, C-O, e C=O respectivamente, ou seja, quatro carbonos distintos que refletem diretamente no ambiente

químico dos componentes. Nota-se que a ligação C-N está presente somente nas amostras que contém nitrogênio em sua composição inicial, ou seja, nas amostras 2 e 3.^{67; 92}

Figura 39. Espectros de XPS do C 1s das amostras 1, 2, 3 e 4 não irradiadas.



A característica de alta ressonância do sistema e a ligação de complexação no composto justifica a perda do caráter de dupla ligação entre o carbono e os oxigênios, visto que há a transferência de cargas do ligante para o metal, atribuindo-se, portanto, a energia de ligação C-O por volta de 286 eV. Desse modo, a ligação C=O possui maior energia de ligação nos espectros de XPS, porém com menor intensidade de sinal do que a ligação C-O.

As ligações C-C deveriam resultar em torno de 63,6% do total de todas as ligações envolvendo carbono, quando considerado as seguintes ligações de acordo com a estrutura proposta: 28 ligações C-C, 12 ligações C=C e 4 ligações C-O diretamente ligadas a um centro metálico para as amostras 1 e 4. Em seguida, as ligações duplas do anel aromático seriam 27,2% do total, e por fim, 9,1% resultariam das quatro ligações C-O.

Para as amostras 2 e 3, considerou-se que os valores de integração das áreas das curvas gaussianas atribuídas as ligações envolvidas nesse complexo também estão de acordo com o

composto de partida. As 28 ligações C-C correspondem a 60% do total de ligações de carbono da amostra, 26% de C=C (considerando 12 ligações C=C), 8,7% de ligações C-O (considerando 4 ligações C-O e) 4,3% de C-N (correspondente a 2 ligações C-N).

Considerou-se, portanto, que as proporções estimadas de composição de grupos funcionais dos espectros de alta resolução de XPS do C 1s de todas as amostras se aproximam com os dados experimentais. Desse modo, os dados apresentados até aqui confirmam a composição dos ambientes químicos do carbono na proposta de estrutura citada anteriormente.

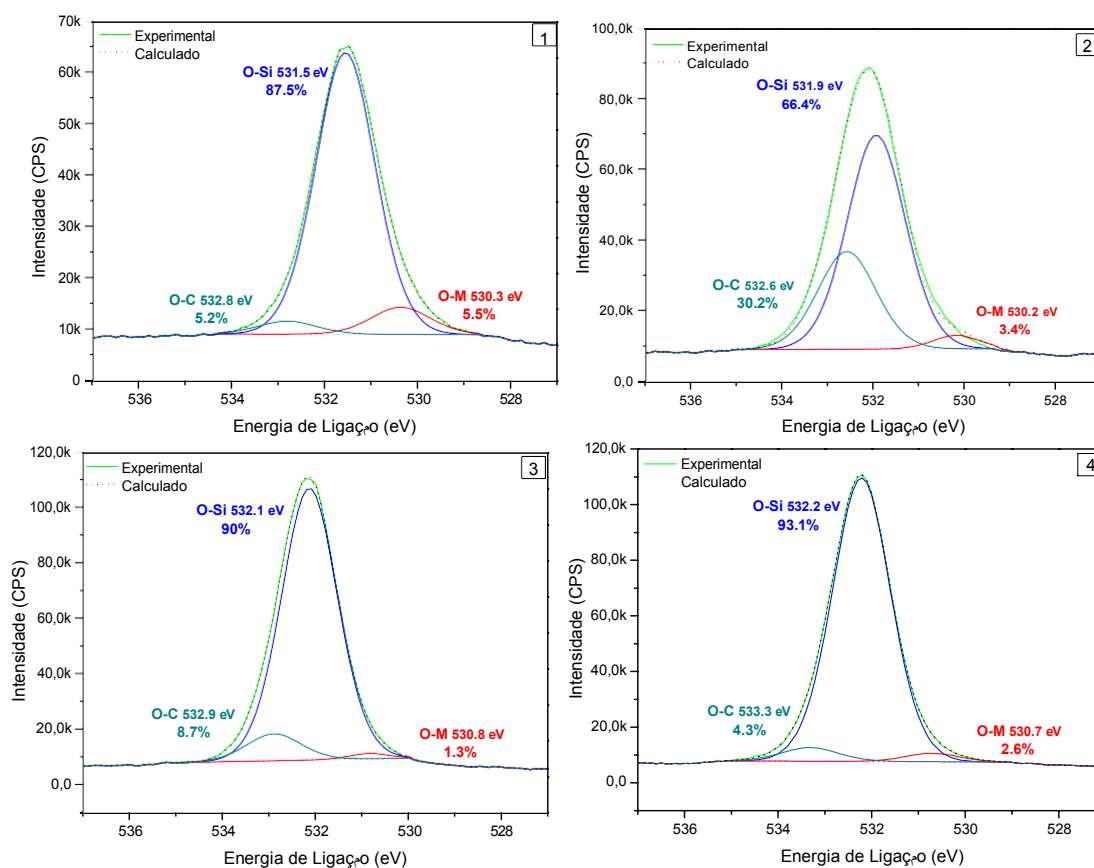
Os espectros de alta resolução do O 1s das amostras (Figura 40) apresentaram em geral três componentes distintos relacionados aos átomos de oxigênio: em 530 eV atribuímos essa energia de ligação a algum óxido metálico formado na superfície do polímero.^{93; 94} Embora os compostos de coordenação possuem uma estrutura polimérica, há defeitos na formação de cristais, onde a continuidade das pontes moleculares é interrompida. Como os compostos foram acondicionados em atmosfera normal, e o átomo metálico que não sofreu estabilização de estrutura em ponte, pode reagir com o oxigênio atmosférico, formando óxidos.

Na região próxima a 531,5 eV atribuiu-se a gaussiana de maior intensidade a energia de ligação de dióxido de silício presentes na superfície⁹¹, indicado também pela forte presença de silício nos espectros de varredura, com maior sinal de intensidade. Além disso, como a superfície dos filmes poliméricos apresentaram uma rugosidade nanométrica há maior ocorrência do sinal de silício, pela provável presença de poros ou defeitos nanométricos.

Na região em 533 eV, nota-se que há a presença do sinal da ligação O-C, apesar da baixa intensidade de sinal em comparação aos outros picos. Provavelmente a energia correspondente a essa ligação provoca um deslocamento em relação aos sinais encontrados na literatura³⁹, devido a característica de distribuição de carga negativa ao longo de ressonância entre os átomos de oxigênio e o átomo de carbono do grupo carboxilato, também reforçado pela complexação dos átomos metálicos.

Não há presença de picos associados à ligação O-H de moléculas de água, reforçando neste caso que as moléculas de água não estão na esfera de coordenação, quando a amostra foi submetida em condições de ultra alto vácuo.

Figura 40. Espectros de XPS do O 1s das amostras 1, 2, 3 e 4 não irradiadas.



O resumo dos dados obtidos através dos espectros de alta resolução de C 1s e O 1s de XPS são apresentados nas tabelas abaixo (Tabelas 3 e 4), evidenciando as diferentes ligações de C e O do composto, além da específica energia de ligação de cada um deles e seu respectivo FWHM (largura da meia altura).

Tabela 3. Composição do grupo funcional encontrada em espectros de alta resolução de XPS do C 1s dos complexos não irradiados. A informação entre parênteses refere-se ao fwhm (em eV) da gaussiana em questão.

Amostras não irradiadas	Composição do grupo funcional (%)				
	C-C	C=C	C-N	C-O	C=O
	284,8 eV	285,2 eV	285,5 eV	286,1 eV	287 eV
A1	59 (1,1)	28,1 (1,4)	-	10,6 (1,2)	2,2 (0,5)
A2	57,1 (1)	28,5 (1)	4,5 (1)	8 (0,8)	1,9 (0,6)
A3	56,9 (1,2)	28 (1,2)	4,5 (1,5)	7,5 (1,3)	2,9 (1)
A4	59,5 (1,2)	27 (1,3)	-	9,2 (1,1)	4,4 (0,7)

Os resultados mostram certa similaridade de composição dos grupos funcionais obtidos dos ambientes químicos do carbono de acordo com a similaridade dos ligantes nos complexos, além da presença da ligação C-N em A2 e A3, que não está presente inicialmente nas amostras A1 e A4.

Tabela 4. Composição do grupo funcional encontrada em espectros de alta resolução de XPS do O 1s dos complexos não irradiados. A informação entre parênteses refere-se ao fwhm (em eV) da gaussiana em questão.

Amostras não irradiadas	Composição do grupo funcional (%)		
	O-M	O-Si	O-C
	530,5 eV	531,9 eV	532,9 eV
A1	5,5	87,5	5,2
	(1,5)	(1,5)	(1,5)
A2	3,4	66,4	30,2
	(1,1)	(1,5)	(1,5)
A3	1,3	90	8,7
	(1)	(1,4)	(1,3)
A4	2,6	93,1	4,3
	(1,3)	(1,4)	(1,4)

Os óxidos metálicos foram visualizados em A1, A2 e A4 atribuídas como ligação O-M, apesar de apresentar baixo sinal de intensidade, está de acordo com os valores fornecidos na literatura (com proporção menor do que a ligação atribuída a O-Si)^{93; 94}. O aparecimento deste sinal pode ser explicado devido principalmente às bordas de cristal, defeitos de superfície nos filmes, ou ainda materiais particulados na superfície dos filmes. Estes tipos de defeitos são esperados quando a técnica de revestimento rotacional é utilizada, pois a mesma traz consigo a característica de cristalização acelerada, e se tratando de complexos, este tipo de cristalização pode induzir a formação de defeitos.⁹⁵

Os espectros de XANES foram analisados de forma a complementar os dados de XPS do composto, confirmando a presença dos átomos do composto além das transições eletrônicas, já que a técnica proporciona características mais superficiais da amostra, ou seja, uma energia específica de absorção por um átomo leva informações características daquele átomo, dos seus vizinhos, da simetria do composto, em geral do ambiente químico daquele átomo.

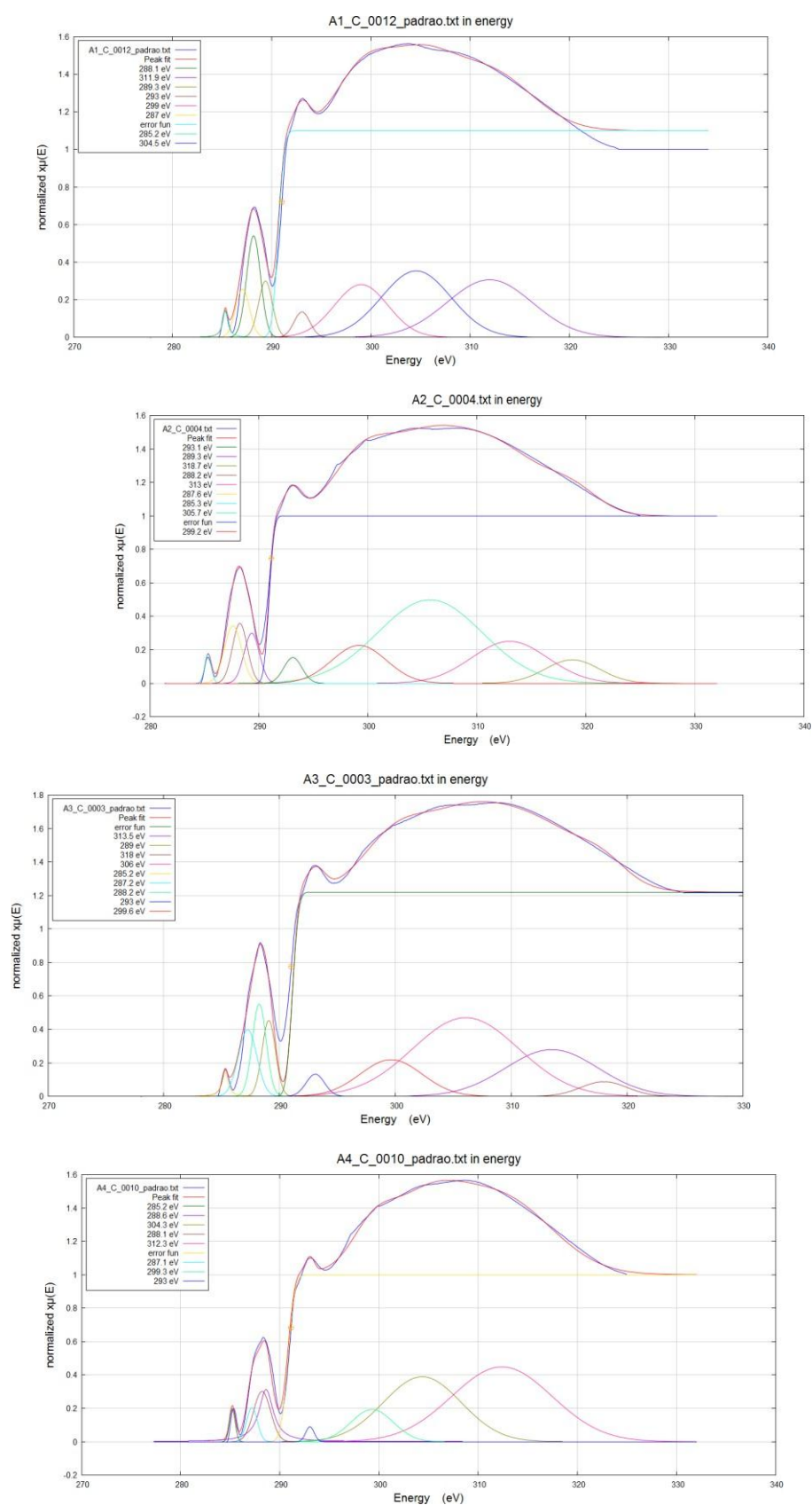
Assim como na literatura²⁹, a energia de transição em 285,2 eV é atribuída a transição eletrônica do C 1s $\rightarrow \pi^*$ C=C, presentes nas ligações do anel aromático do complexo (Figura 41). A baixa intensidade deste sinal pode ser explicada devido à alta ressonância entre o sistema,

levando a densidade eletrônica mais próxima ao grupo funcional COO^- , ainda mais quando complexado com o metal, devido à chamada transferência metal-ligante.⁹⁶ Dessa forma, a energia necessária para realizar as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ localizam-se preferencialmente no intervalo de energia na região entre 286 eV e 299,5 eV, assim como as ligações duplas próximas ao grupo carboxilato, que possuem um valor de energia mais elevado. Enquanto para as ligações mais distante do grupo carboxilato, a energia de transição mantém-se com característica puramente aromática, exibindo assim a baixa intensidade de sinal desta transição quando comparado aos sinais entre 286 eV e 299,5 eV.

Outra possibilidade atribuída ao pico observado em 285 eV, seria a ocorrência de uma transição não ressonante do C 1s localizado na região da pré-borda (280 a 270 eV).⁹⁷ Segundo os autores, os espectros de emissão de raios-x não ressonantes são dominados pelas transições do diagrama $2p \rightarrow 1s$ da borda do C 1s, entre os estados de vacância do núcleo e da valência. A transição ressonante é visualizada no espectro em 284 eV.⁹⁷

Sendo assim o pico em 285 eV, estaria deslocado devido presença de ressonância na molécula e a complexação do centro metálico. Esta possibilidade explicaria a baixa intensidade do pico em 285 eV, que usualmente é atribuído a transição $\text{C } 1s \rightarrow \pi^*_{\text{C=C}}$. Porém ao verificar a proposta de Magnuson et al., a possibilidade de uma transição não permitida em 285 eV também acarretaria na presença de uma estrutura resolvida na faixa de 280 a 270 eV, o que não é observado. Desse modo, devido a complexidade do sistema, esta não é uma hipótese descartável. Sendo assim com estudos futuros deste sistema molecular, poderão indicar qual a possibilidade que reflete a realidade das amostras. Embora possível, o perfil espectroscópico obtido nos espectros reais, utilizou-se neste trabalho a primeira hipótese de atribuição a transição eletrônica em 285 eV a transição $\text{C } 1s \rightarrow \pi^*_{\text{C=C}}$.

Figura 41. Espectro de XANES de C 1s das amostras 1, 2, 3 e 4 não irradiadas.



Em seguida, na região em 288,1 eV, encontra-se uma banda que foi deconvoluída em 3 picos de transições eletrônicas diferentes: duas transições eletrônicas possíveis de $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$

e uma transição $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$, referindo-se ao carbono que está ligado aos oxigênios e a um carbono quaternário do anel aromático, respectivamente.

O pico encontrado em 293 eV refere-se à transição eletrônica do $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-O}$, de energia maior, por possuir uma transição eletrônica mais definida que as outras transições oriundas de orbitais σ . De acordo com a literatura, o aparecimento da transição eletrônica desse grupamento em energias menores³⁰, revela o ambiente molecular do mesmo. Ao participar de uma ligação de complexação com uma hiperressonância, há o fortalecimento da ligação O-M, espera-se que essa transição sofra um deslocamento em energia comparado a transições de $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-O}$.

Os picos no espectro em energia superior a 295 eV referem-se as transições eletrônicas das ligações C-X, onde X= H, C e N. Assim, os picos encontrados nesse intervalo de energia mostram-se mais largos, e pode-se referem-se às ligações $C\ 1s_{C-H} \rightarrow \sigma^*$ (do anel aromático), $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-C}$ (do anel aromático), $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-C}$ (do carbono quaternário) e $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-N}$ (presentes nas amostras 2 e 3 que continham nitrogênio em sua composição)^{30; 38}. Porém, a definição de qual ligação química está sofrendo transição eletrônica nesta faixa de energia é mais complicada devido a atingir o potencial de ionização dos elétrons, ou seja, a energia fornecida ao sistema é suficiente para ionizar as moléculas, o que dificulta distinguir a energia exata de cada elétron de dada camada de excitação.

As análises de XANES de todas as amostras que não sofreram irradiação apresentaram muita semelhança em relação aos padrões de picos e por isso seguiram as mesmas características descritas acima. As maiores modificações foram em relação aos padrões dos picos na região em 288 eV, que dominam o espectro, e embora a presença de uma condição de ressonância indique o comportamento observado, a ausência de análise de XANES deste tipo de amostra nos compeliu a ir além.

Buscou-se, deste modo, estudar essas transições eletrônicas específicas da região por volta de 288 eV, através dos cálculos semi-quantitativos de orbitais moleculares, observando os orbitais desocupados de baixa energia (LUMO - (do inglês: *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) mais prováveis para as ligações químicas presentes nesta faixa de energia.⁷⁶

A informação obtida através dos espectros XANES não mostra a energia do orbital molecular, mas sim o valor de energia necessário para que ocorra a transição. Sendo assim o cálculo do LUMO das moléculas em questão apresenta-se como um método comparativo indireto. Sendo assim, a ordem crescente de energia em que os orbitais LUMO apresenta-se,

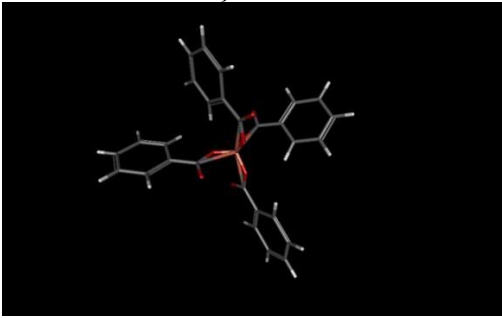
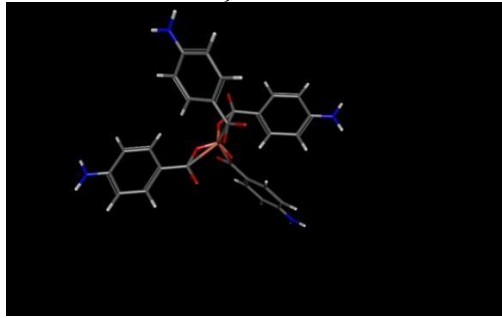
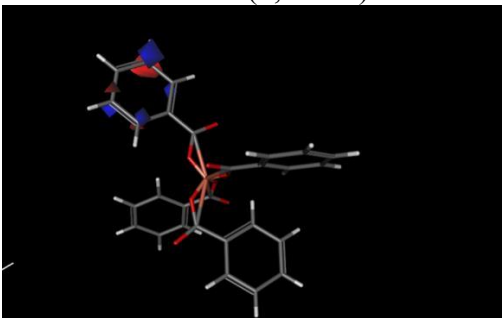
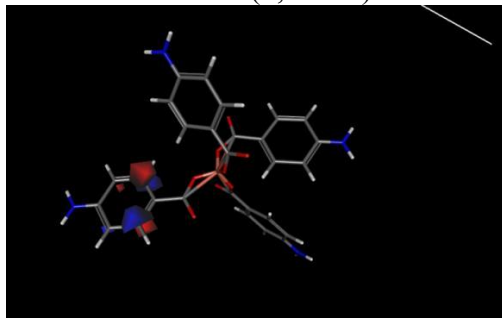
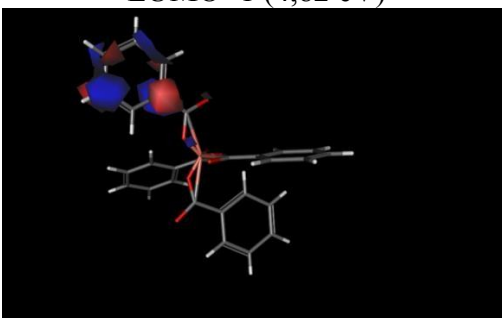
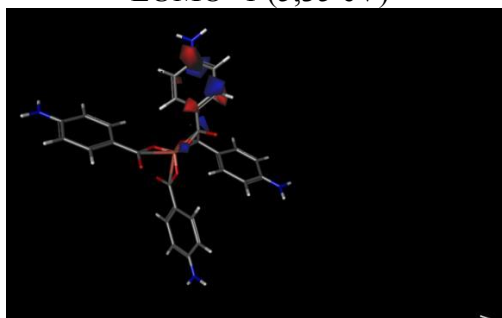
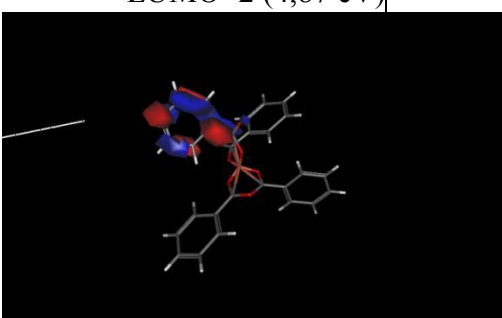
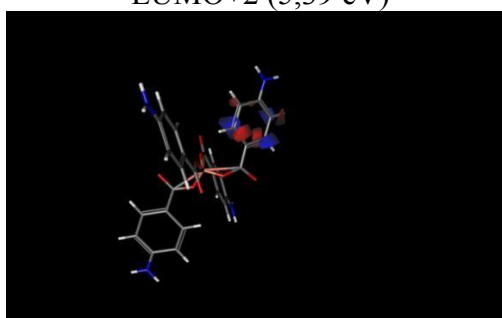
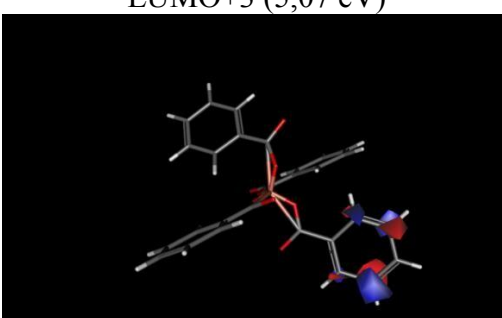
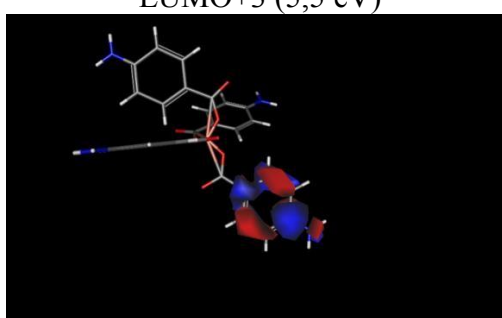
pode ser relacionada com a ordem crescente de energia das transições eletrônicas experimentalmente obtidas através dos espectros de XANES da borda do C 1s.

Sendo assim após os procedimentos descritos na seção 4.2.6, os resultados obtidos mostram as estruturas químicas considerando somente um monômero do polímero e as possíveis conformações mais estáveis, ou seja, de menor valor energético para as amostras 1 e 2. As amostras 3 e 4 seguiram os mesmos padrões de orbitais, diferindo apenas nos valores de transições eletrônicas a orbitais de mais baixa energia desocupados.

Ao observar a representação do LUMO calculados para a amostra 1 e amostra 2 (Tabela 5) verifica-se que para amostra 1, a localização do LUMO encontra-se principalmente sobre os átomos de carbono localizados em posição *meta* e *orto* ao grupo carboxilato ligado ao anel aromático. Para a amostra 2, a localização do LUMO encontra-se preferencialmente nos dois carbonos *orto* ao grupo carboxilato, efeito da influência do grupo amina em posição *para*. Estas configurações para ambas amostras 1 e 2 pode indicar a menor intensidade da transição C 1s \rightarrow $\pi^*_{C=C}$ (285 eV) em todas as amostras, uma vez que o LUMO destas amostras revela uma menor quantidade de ligações envolvidas na transição enquanto o elétron 1s de um átomo de carbono é promovido a orbital π^* em questão.

Quando observamos a representação do LUMO+1 das amostras 1 e 2 (terceira linha da Tabela 5), os resultados mostram a densidade eletrônica do orbital localizando-se em diversas partes do anel aromático e também do grupo carboxilato. Este resultado mostra que há diferentes ligações envolvidas, na transição, porém com mais possibilidades de transição do que para o LUMO.⁷⁵ A diferença no valor de energia encontrado para o LUMO+1 e LUMO para ambas amostras, revela uma separação energética entre estes dois estados, maior do que para os estados seguintes de energia. Esta mesma característica é observada quando observamos os espectros XANES de C 1s das amostras (Figura 41) onde as duas primeiras transições da amostra 1 estão separadas por 1,8 eV e as duas primeiras transições da amostra 2 estão separadas por 1,5 eV.

Tabela 5. Cálculos dos orbitais moleculares da amostra 1 (à esquerda) e 2 (à direita).

Conformação mais estável	Conformação mais estável
	
LUMO (4,77 eV)	LUMO (5,24 eV)
	
LUMO+1 (4,82 eV)	LUMO+1 (5,35 eV)
	
LUMO+2 (4,87 eV)	LUMO+2 (5,39 eV)
	
LUMO+3 (5,07 eV)	LUMO+3 (5,5 eV)
	

Em LUMO+2 e LUMO+3, as densidades eletrônicas dos orbitais localizam-se presente em vários pontos sobre as ligações aromáticas. O espaçamento energético entre os estados LUMO+1, LUMO+2 e LUMO+3 é menor que o espaçamento energético entre LUMO e LUMO+1, apresentando-se da mesma forma nos espectros XANES, onde os picos correspondentes as terceiras e quartas transições estão menos espaçadas.

As transições eletrônicas LUMO+1, LUMO+2 e LUMO+3 muito próximas em energia descrevem, portanto, aquelas que são visualizadas nos espectros de XANES do C 1s de todas as amostras, envolvendo transições do tipo $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$. O valor energético de transições $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ encontrado na literatura reforça que, apesar desta ligação estar espacialmente distante dos orbitais calculados, devido a similaridade energética e o efeito da ressonância, as ligações do grupo carboxilato apresentam-se como transições possíveis de ocorrerem na mesma faixa energética das transições do anel aromático, contribuindo para sua dominância em intensidade nos espectros XANES.

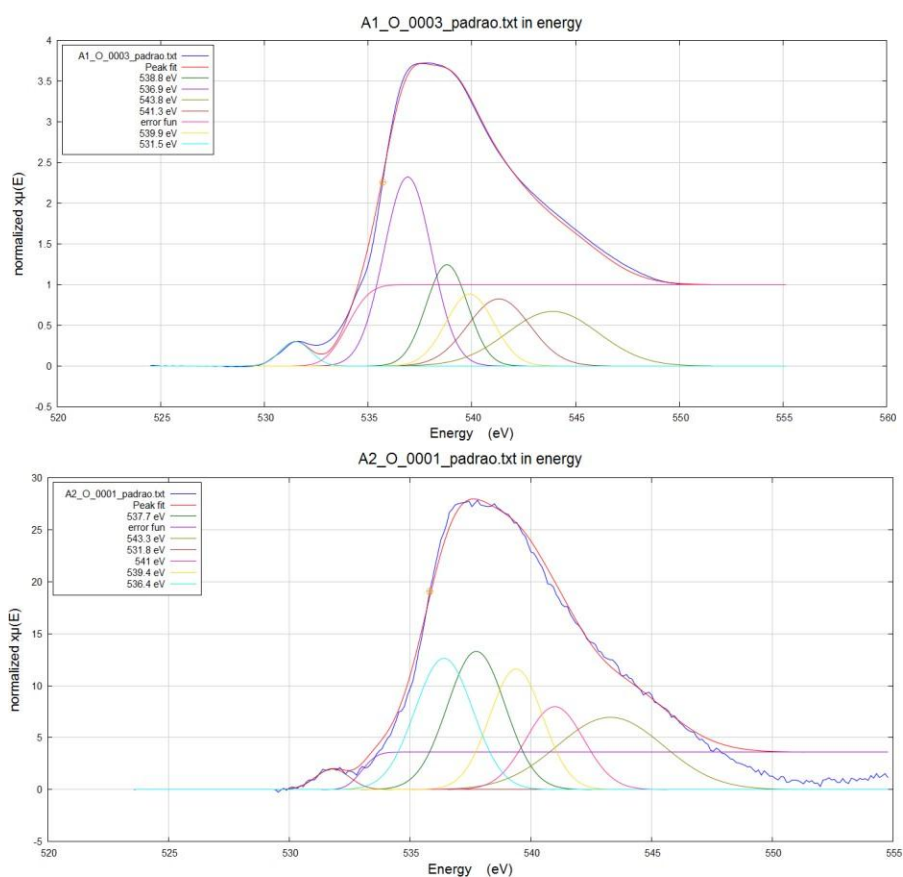
Pela distribuição das densidades eletrônicas do orbitais antiligantes (LUMO, LUMO+1, LUMO+2 e LUMO+3) das amostras indicam que após a transição eletrônica a densidade eletrônica distribui-se preferencialmente sobre a região do anel aromático.⁷⁵

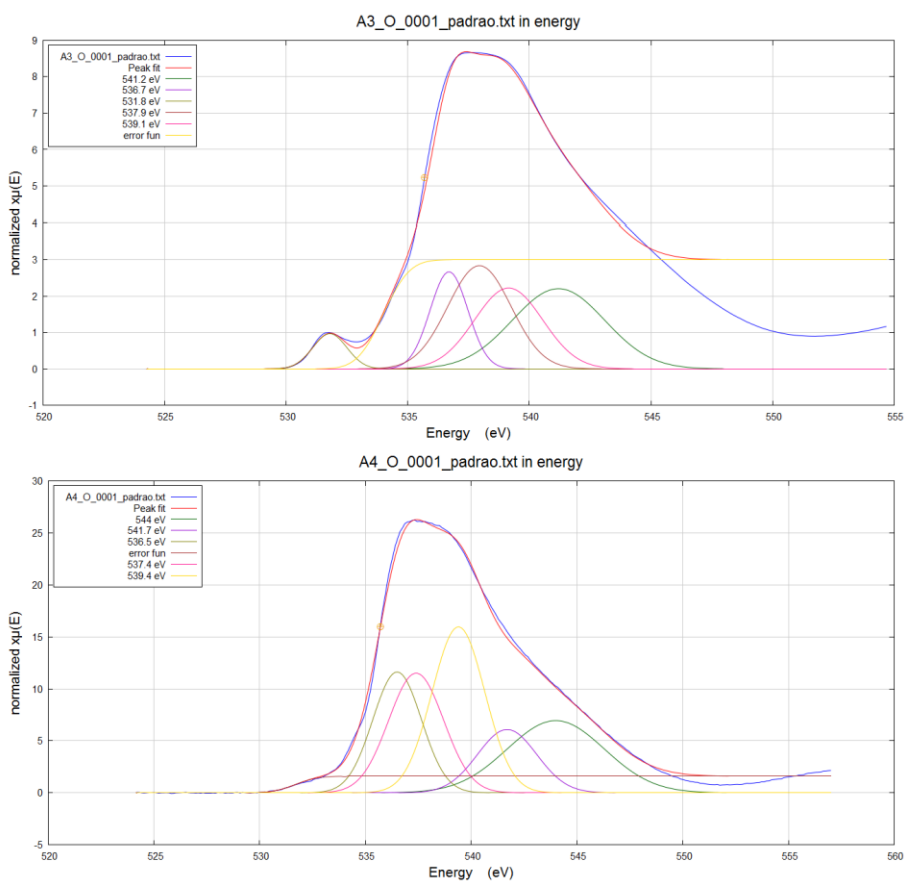
As análises de cálculos semi-empíricos dos orbitais moleculares serviram para contribuir com os dados obtidos nos espectros de XANES do C 1s. Apesar disso, não é possível afirmar que os valores encontrados têm uma correspondência real. Os orbitais moleculares sofrem grandes modificações quando expostos a radiação eletromagnética, e não é possível calcular precisamente o que ocorre somente com previsões empíricas não levando em consideração todo o ambiente químico cercado pelas amostras. Tais consideração devem utilizar técnicas de simulação mais complexas, que não foram utilizadas neste trabalho pois não seriam compatíveis com o tempo disponível para a realização do mestrado. Porém ressalta-se a necessidade de estudos mais precisos para confirmar os dados semi-empíricos.

Os espectros de XANES da borda do O 1s (Figura 42) também puderam confirmar os resultados anteriores: em 531,5 eV, atribui-se essa energia a $O\ 1s \rightarrow \pi^*_{O=C}$ que ocorre em menor intensidade, devido ao processo similar ao que ocorre com os espectros de C 1s, devido a complexação dos átomos metálicos pela transferência de densidade eletrônica entre elétrons não ligantes do oxigênio, com orbitais d vazio do metal, há um estabilização da ligação dupla, que reforçada pela ressonância do anel aromática, faz com que haja um deslocamento energético da transição para maiores valores energéticos refletindo em um espectro mais alargado na região acima de 535 eV. Nesta região com intensidade máxima em 537 eV, normalmente atribuída a

transição $O\ 1s \rightarrow \sigma^*_{O-C}$ ²⁹. Essa característica alargada do pico representa que há vários estados energéticos, refletindo o seu ambiente molecular, uma vez que há a presença de deslocalização de elétrons π , ou seja, provocando a ressonância entre o sistema, o que permite maior estabilidade em compostos do tipo MOF e em aplicações como sensores por exemplo.^{98; 99; 100}

Figura 42. Espectro de XANES de O 1s das amostras 1, 2, 3 e 4 não irradiadas.





Todas as amostras de XANES do O 1s seguiram as mesmas características. Ressalta-se a baixa intensidade do pico em 531 eV da amostra 4, que pode ser devido a um deslocamento maior, que somada a largura de banda atribuída a transição eletrônica de O 1s $\rightarrow \sigma^*_{O-C}$, pode estar influenciando na baixa área do pico da transição eletrônica de O 1s $\rightarrow \pi^*_{O=C}$.

Os dados obtidos dos espectros de XANES de C 1s e O 1s foram resumidos de forma complementar e apresentam os valores de área dos picos e os valores de FWHM característicos das atribuições as transições eletrônicas, comparando-se esses valores das amostras não irradiadas e irradiadas em energia de 285 eV (Tabela 9) e comparando-se os valores das amostras não irradiadas e irradiadas em energia de 537 eV (Tabela 13).

5.2 Resultados da Foto Fragmentação Seletiva

5.2.1 Irradiação em 285 eV

As amostras foram irradiadas em energias de 285 eV que correspondem as energias de excitação dos carbonos aromáticos e os dados obtidos de componentes elementares através dos espectros de varredura de XPS estão apresentados na Tabela 6.

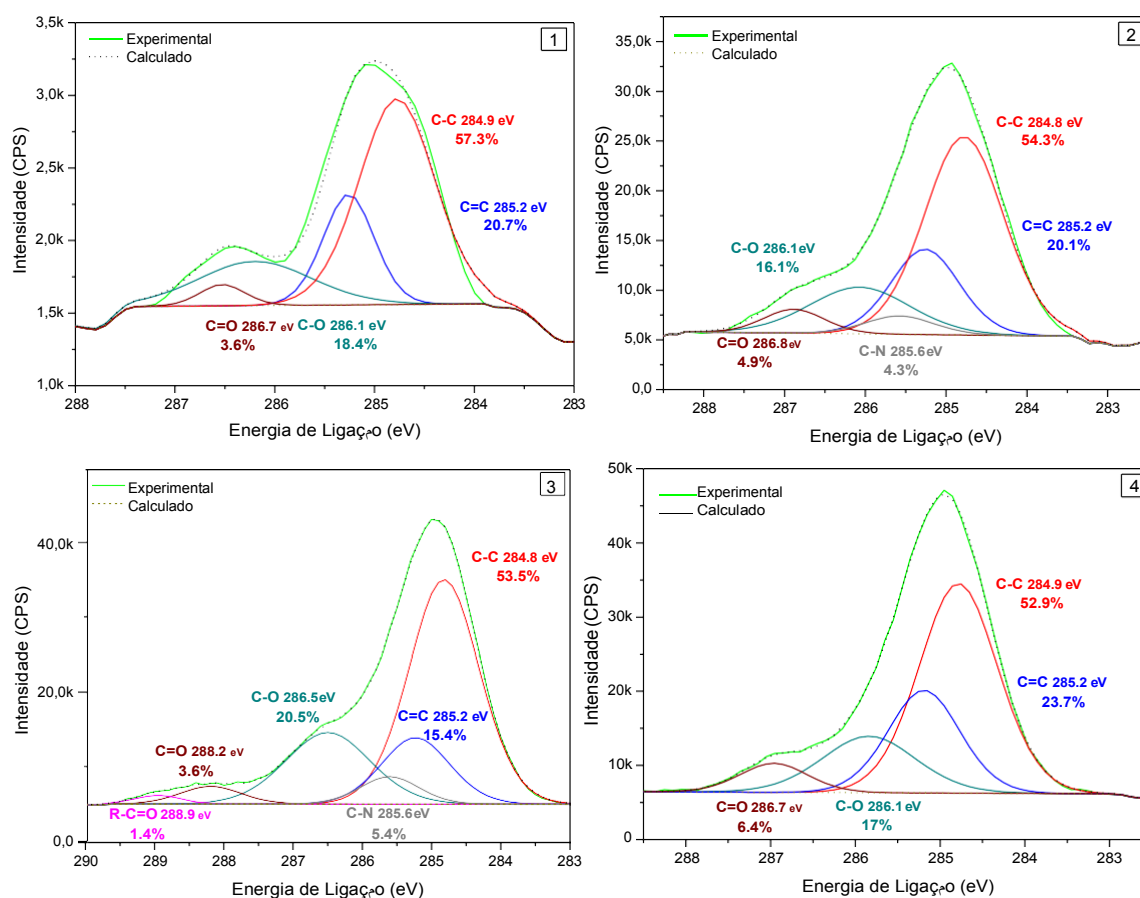
Tabela 6. Componentes elementares do espectro de varredura de XPS dos complexos antes da irradiação e amostras irradiadas em 285 eV.

Amostras	Composição Elementar (%)					Composição Elementar (%)				
	Original					Pós-irradiação				
	O 1s	C 1s	N 1s	Cl 2p	Si 2p	O 1s	C 1s	N 1s	Cl 2p	Si 2p
	532,9 eV	284,9 eV	399,9 eV	199,9 eV	103,8 eV	532,9 eV	284,9 eV	399,9 eV	199,9 eV	103,8 eV
A1	10,8	46,2	-	2,35	40,5	11,5	46	-	6	36,4
A2	14,7	31,4	0,81	3	50	14,1	36,8	2,3	4,2	42,5
A3	18,7	23	0,82	1,7	45,7	9,6	50,1	1,3	6,4	24,7
A4	18,6	22,9	-	2,8	44,4	11,8	31,4	-	2,8	38,7

Os resultados experimentais de composição elementar de O 1s e C 1s dos espectros de varredura nas amostras irradiadas em 285 eV mostram que em A1 e A2 a composição elementar de C 1s e O 1s não houve uma grande alteração em relação as amostras que não sofreram irradiação, apesar de um leve aumento do sinal de C 1s em A2. Em A3 e A4, houve uma modificação mais acentuada nas composições elementares e C 1s e O 1s, mostrando uma diferença de proporção comparada às amostras que não foram irradiadas. Como já citado anteriormente, os dados dos espectros de varredura de XPS podem conferir uma incerteza devido à leitura de sinais de dióxido de silício e Si que alteram o sinal de oxigênio.

Todos os complexos irradiados em energia de 285 eV originaram os espectros de XPS de C 1s (Figura 43) e apresentam as composições dos grupos funcionais presentes nas amostras além das suas respectivas energias de excitação e foram analisadas comparando os resultados obtidos antes da irradiação e pós irradiação.

Figura 43. Espectros de XPS do C 1s das amostras 1, 2, 3 e 4 irradiadas em 285 eV.



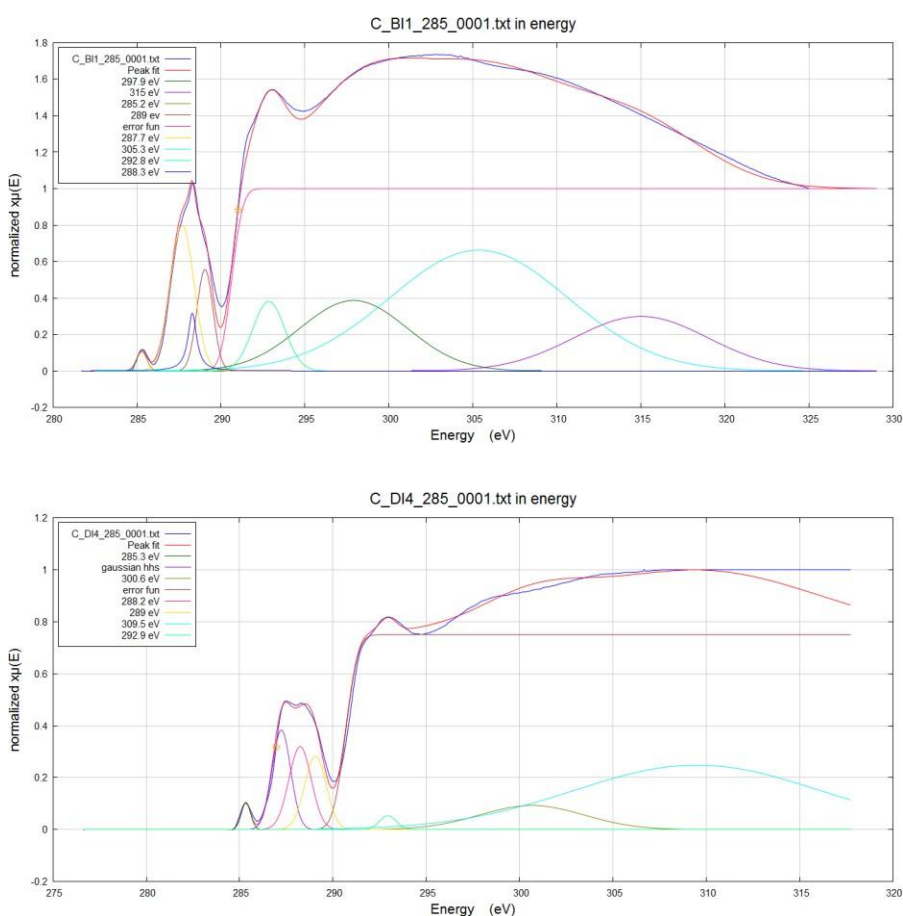
Os dados de comparação obtidos dos espectros de alta resolução do C 1s das amostras irradiadas em 285 eV (Tabela 7) apresentam a composição dos grupos funcionais presentes pós-irradiação além da energia de ligação característica de cada ligação química.

Tabela 7. Composição do grupo funcional do C 1s no espectro de alta resolução de XPS das amostras quando irradiadas em 285 eV. A informação entre parêntes refere-se ao fwhm (em eV) da gaussiana em questão.

Amostras irradiadas em 285 eV	Composição do grupo funcional (%)					
	C-C 284,7 eV	C=C 285,2 eV	C-N 285,6 eV	C-O 286,1 eV	C=O 286,8 eV	R-C=O 288,7 eV
A1	57,3 (0,9)	20,7 (0,6)	-	18,4 (1,3)	3,6 (0,5)	-
A2	54,3 (1,1)	20,1 (1)	4,3 (1)	16,1 (1,5)	4,9 (0,8)	-
A3	53,5 (1,2)	15,4 (1,1)	5,4 (1)	20,5 (1,4)	3,6 (1)	1,4 (0,8)
A4	52,9 (1)	23,7 (1)	-	17 (1,3)	6,4 (0,9)	-

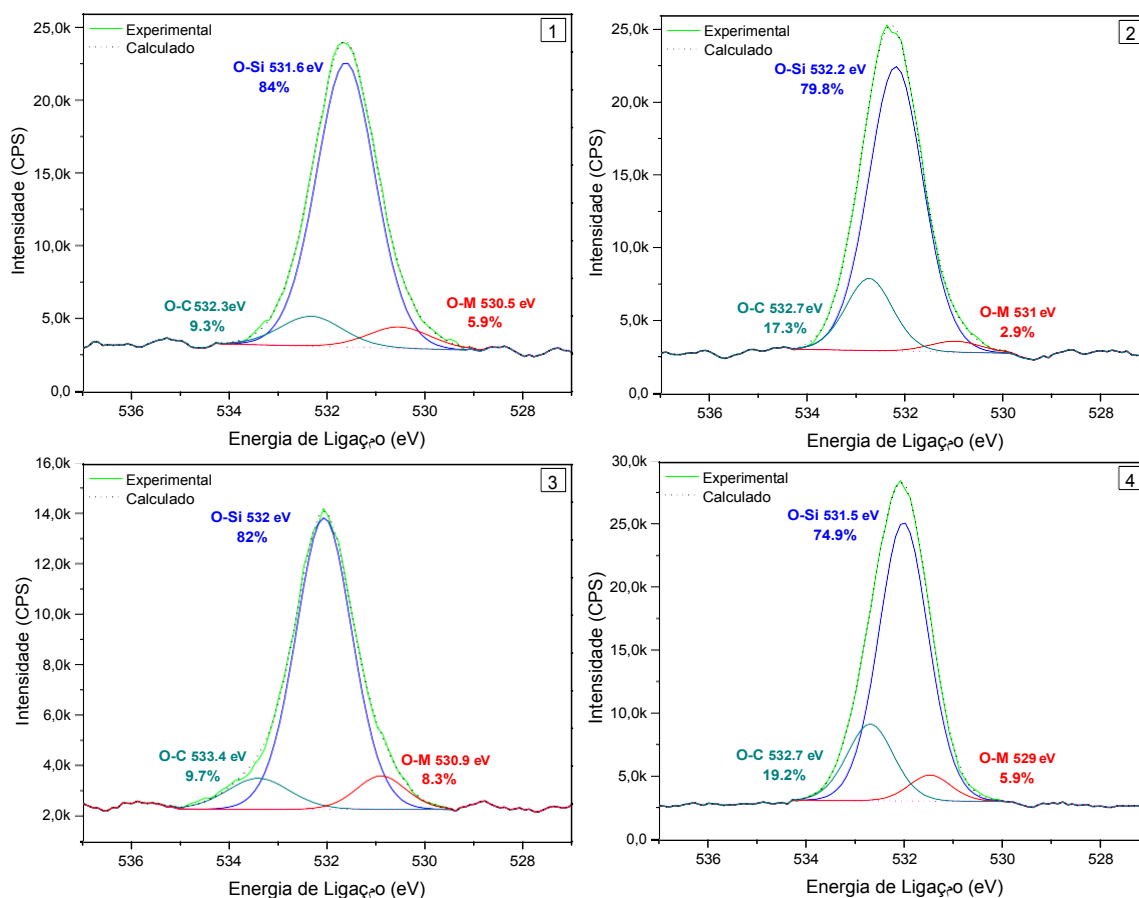
Os dados de alta resolução de XPS do C 1s mostram que as amostras 1 e 4 sofreram modificação quanto as porcentagens das ligações atribuídas a C-C, C=C e C-O. Nota-se pelos espectros de XPS de alta resolução de C 1s (Figura 43), que houve diminuição nas ligações duplas entre carbonos e diminuição da ligação C-C na amostra 4 (devido provavelmente ao aumento de composição de C=O), enquanto houve o aumento de sinal atribuído à ligação C-O nos dois complexos. Estas amostras (1 e 4) também mostraram modificações quanto à região em 288 eV nos espectros de XANES da borda do C 1s (Figuras 44, respectivamente), que apresentam além da diferença de padrão do sinal e na intensidade do sinal em relação as amostras que não sofreram irradiação, padrões de picos bem diferentes entre si. Essas diferenças podem ser notadas nos valores das áreas dos picos correspondentes a essa região de energia nos espectros de XANES (Tabela 9), evidenciando as modificações de transições eletrônicas atribuídas a orbitais π^* .

Figura 44. Espectro de XANES de C 1s das amostras 1 e 4 irradiadas a 285 eV.



Os espectros de XPS de O 1s das amostras irradiadas em 285 eV (Figura 45) também resultaram nos ambientes químicos do oxigênio presentes nos complexos em energias de excitação específicas de cada ligação.

Figura 45. Espectros de XPS do O 1s das amostras 1, 2, 3 e 4 irradiadas em 285 eV.



Os dados de comparação obtidos dos espectros de alta resolução do O 1s das amostras irradiadas em 285 eV (Tabela 8) apresentam a composição dos grupos funcionais presentes pós-irradiação além da energia de ligação característica de cada ligação química.

Tabela 8. Composição do grupo funcional do O 1s no espectro de alta resolução de XPS das amostras quando irradiadas em 285 eV. A informação entre parêntes refere-se ao fwhm (em eV) da gaussiana em questão.

Amostras irradiadas em 285 eV	Composição do grupo funcional (%)		
	O-M 530,2 eV	O-Si 531,6 eV	O-C 533,1 eV
A1	6,7 (1,5)	84 (1,4)	9,3 (1,5)
A2	2,9 (1,2)	79,8 (1,3)	17,3 (1,1)
A3	8,3 (1,5)	82 (1,3)	9,7 (1,5)
A4	6 (1,5)	74,8 (1,2)	19,2 (1,1)

Os espectros de XPS de alta resolução do O 1s das amostras irradiadas em 285 eV (Figura 45) mostraram que houve uma modificação quanto aos sinais envolvendo as três componentes do oxigênio comparada as amostras que não sofreram irradiação (ver Tabela 4). As maiores modificações se deram nas amostras 1 e 4, em que houve um pequeno aumento do sinal de intensidade da ligação O-C pós-irradiação, com o decréscimo de sinal do O-Si. Apesar disso, na amostra 2 houve um decréscimo do sinal O-C, enquanto um pequeno aumento da ligação O-Si. Não houve grande modificação quanto os sinais envolvendo a amostra 3 pós-irradiação.

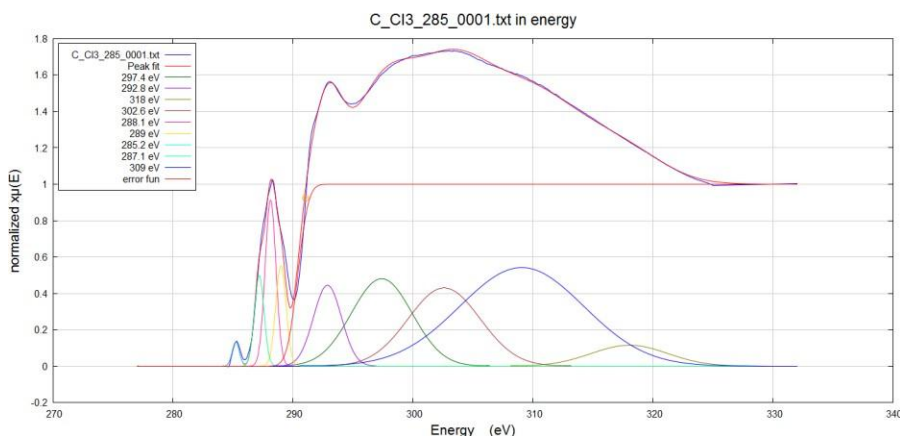
A amostra 2 irradiada em 285 eV, apresentou uma diminuição das componentes de C-C e C=C, e conseqüentemente o aumento do sinal de intensidade da ligação C-O quando comparado aos valores de componentes apresentados pela mesma amostra que não sofreu irradiação (ver Tabela 3). Apesar disso, as bordas de C 1s e O 1s de XANES não apresentaram mudanças significativas nas energias de excitação e energias de transições eletrônicas dos componentes dos grupos funcionais.

O aumento das ligações de C-O das amostras 1, 2 e 4 quando irradiadas em 285 eV pode ser notado nos espectros de XPS de C 1s (Figura 43) evidenciando que não houve uma significativa degradação dos componentes de grupos funcionais quando irradiado em alta energia de radiação de raios-X. Além disso, os espectros de XANES das amostras que foram irradiadas mostram ainda que os grupos funcionais presentes nas amostras sofrem transições eletrônicas muito semelhantes às mesmas amostras que não sofreram irradiação.

A amostra 3 resultou em maior alteração no espectro de XPS de C 1s. Na figura Figura 43 nota-se que houve o surgimento de um pico em 288,7 eV, não identificado na amostra que não foi irradiada, provocando novas possibilidades de outro tipo de ligação ou ambiente molecular no composto. Apesar da baixa intensidade de sinal, esse indício de uma nova ligação provoca a busca por maiores estudos para avaliar a sensibilização que houve nos compostos inicialmente conhecidos. O que se pode esperar, porém, é uma nova ligação R-C=O, já que esse grupo funcional apresenta energias de ligação na faixa registrada pelo espectro.^{37; 101}

O espectro de XANES da amostra 3 (Figura 46) quando irradiada em 285 eV apresenta uma grande semelhança nos padrões dos picos quando comparada a amostra 3 que não foi irradiada, já que o pico que se situa em 288,1 eV é o que possui maior intensidade no espectro desta amostra, com valor muito próximo em energia da amostra não irradiada (em 288,2 eV).

Figura 46. Espectro de XANES de C 1s da amostra 3 irradiada a 285 eV.



Os detalhes de intensidades de sinal de todos os espectros de C 1s e O 1s de XANES e comparações com as amostras não irradiadas pode ser visualizada na Tabela 9. Várias observações podem ser feitas a partir dos dados, porém a discussão será limitada em função dos deslocamentos de posição e das áreas das gaussianas.

Os dados de XANES da borda do C 1s (Tabela 9) mostram que houve um aumento na proporção entre a transição eletrônica C 1s $\rightarrow \pi^*_{C=O}$ em 288 eV e a transição C 1s $\rightarrow \pi^*_{C=C}$ em 285,2 eV nas amostras irradiadas em 285 eV quando comparada as amostras não irradiadas, nas amostras 1, 2 e 4. Ainda nessas mesmas amostras, houve maior proporção entre a transição C 1s $\rightarrow \sigma^*_{C-O}$ em 293 eV e a transição C 1s $\rightarrow \pi^*_{C=C}$ em 285,2 eV nas amostras irradiadas comparadas as mesmas transições nas amostras que não sofreram irradiação.

Esses dados confirmam os resultados obtidos nos espectros de XPS da borda do C 1s, sendo que houve um aumento da ligação C-O nestas amostras quando sofreram irradiação em energia de 285 eV.

Os resultados de XANES do C 1s para a amostra 3 mostraram que quando irradiada em 285 eV a proporção entre a transição eletrônica C 1s $\rightarrow \sigma^*_{C-O}$ em 293 eV e a transição C 1s $\rightarrow \pi^*_{C=C}$ em 285,2 eV é maior pós-irradiação. Em relação as transições eletrônicas situadas na região de 288 eV no espectro de XANES do C 1s, houve um aumento na intensidade do sinal relacionada a transição eletrônica C 1s $\rightarrow \pi^*_{C=O}$ em 288,2 eV, e que pode ser visualizada na Tabela 9 conforme os valores de área dos picos e a proporção entre as transições C 1s $\rightarrow \pi^*_{C=O}$ e C 1s $\rightarrow \pi^*_{C=C}$.

Por fim, as principais transições eletrônicas observadas nos espectros de XANES do C 1s mostraram que houve uma confirmação dos dados obtidos através dos espectros de alta resolução de XPS, relacionando a proporção entre as transições eletrônicas C 1s $\rightarrow \pi^*_{C=O}$ e C 1s $\rightarrow \pi^*_{C=C}$ das amostras irradiadas em 285 eV e as amostras que não sofreram irradiação.

Tabela 9. Dados obtidos dos espectros de XANES do C 1s e O 1s das amostras não irradiadas e amostras irradiadas a 285 eV.

Amostra	Posição	C 1s →									O 1s →				
	Área	π^* C=C 285,2 eV	π^* C=O 288 eV	π^* C=O 288,5 eV	π^* C=C 289 eV	σ^* C-O 293 eV	σ^* C-X 299 eV	σ^* C-X 304 eV	σ^* C-X 312 eV	σ^* C-X 317 eV	π^* O=C 531,5eV	σ^* O-C 537 eV	σ^* O-C 539 eV	σ^* O-C 541 eV	σ^* O-C 544 eV
	fwhm														
A1	+-	0	-1	-0,3	+0,3	0	-0,4	0	+0,3	-	0	-0,1	-0,2	+0,3	-0,1
	A	0,07	0,45	0,90	0,52	0,24	1,08	4,2	2,8	-	0,55	6,7	3,12	3,1	3,7
	fwhm	0,22	0,7	0,66	0,7	0,66	2,41	4,1	3,9	-	0,73	1,15	1	1,5	2,2
A1 285 eV	+-	0	-0,3	+0,2	0	-0,1	-1,3	-0,3	+1,3	-	+0,4	-0,2	-0,1	+0,9	-0,4
	A	0,08	1,35	0,31	0,63	1	2,5	7,4	5	-	3,3	7,7	8,1	15,5	7
	fwhm	0,3	0,7	0,62	0,48	1,1	3	4,9	5	-	0,78	0,9	0,95	1,3	1,25
A2	+-	+0,1	-0,4	-0,3	+0,3	+0,1	+0,2	+1,7	+1	+1,4	+0,3	-0,6	+0,4	0	-0,7
	A	0,11	0,68	0,61	0,52	0,3	1,5	5,86	2,2	0,83	3,5	38	32	24	38
	fwhm	0,3	0,79	0,68	0,7	0,83	2,67	4,8	3,5	2,47	0,7	1,2	1,1	1,2	2,2
A2 285 eV	+-	-0,1	-0,3	-0,1	-0,5	-0,3	+0,9	-0,7	-2,1	-3,2	+0,3	-0,5	-1,3	-2,1	-1,1
	A	0,125	0,7	1,14	0,91	1,5	2,5	7,8	1,7	4,7	3	16,3	17,5	15,5	12,5
	fwhm	0,3	0,5	0,5	0,6	1	3	3,6	2,5	4,4	0,6	0,7	0,8	0,8	1,2
A3	+-	0	-0,8	-0,3	0	-0,1	-0,2	0,1	-0,9	-0,5	0,3	-0,3	-1,1	-0,9	-2,8
	A	0,08	0,8	0,83	0,66	0,24	0,89	4,6	2,9	1,8	1,7	5,2	9,2	7,8	10,5
	fwhm	0,22	0,8	0,6	0,58	0,7	2,19	4,11	3,6	3,8	0,7	0,7	1,3	1,4	1,9
A3 285 eV	+-	0	-0,1	-0,1	0	-0,1	-0,8	-0,9	-2,9	-1,1	+0,3	-0,5	0	-1	-1,1
	A	0,1	0,5	1	0,6	1,42	3,8	2,6	5	2,6	2,1	5,9	6,9	3,8	7,5
	fwhm	0,3	0,4	0,45	0,43	1,25	2,7	2,6	4,3	4,7	0,65	0,7	0,8	0,7	1,5
A4	+-	0	+0,8	-0,3	-0,3	0	+0,9	+0,8	+0,3	-	+0,2	+0,9	-0,1	0	0
	A	0,14	0,3	0,64	0,58	0,09	1,3	3,7	5,6	-	0,5	33,2	48,6	35	35
	fwhm	0,29	0,5	0,7	1,2	0,41	2,7	4,4	5,4	-	1	1,4	1,7	1,8	2,2
A4 285 eV	+-	+0,1	0	0	+0,3	+0,1	-1,3	-0,1	+3,3	-	+1	-0,6	+0,5	-0,2	-1,5
	A	0,06	0,48	0,6	0,41	0,08	0,3	1,7	3,7	-	0,7	3,9	3,1	3,3	3,8
	fwhm	0,25	0,5	0,45	0,58	0,45	2,7	3,9	6	-	0,9	0,68	0,7	0,8	1,4

5.2.2 Irradiação em 537 eV

As amostras foram irradiadas em energias de 537 eV que corresponde a energia de ligação dos átomos de oxigênio das moléculas, e os dados obtidos de componentes elementares através dos espectros de varredura de XPS estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Componentes elementares do espectro de varredura de XPS dos complexos irradiados em 537 eV.

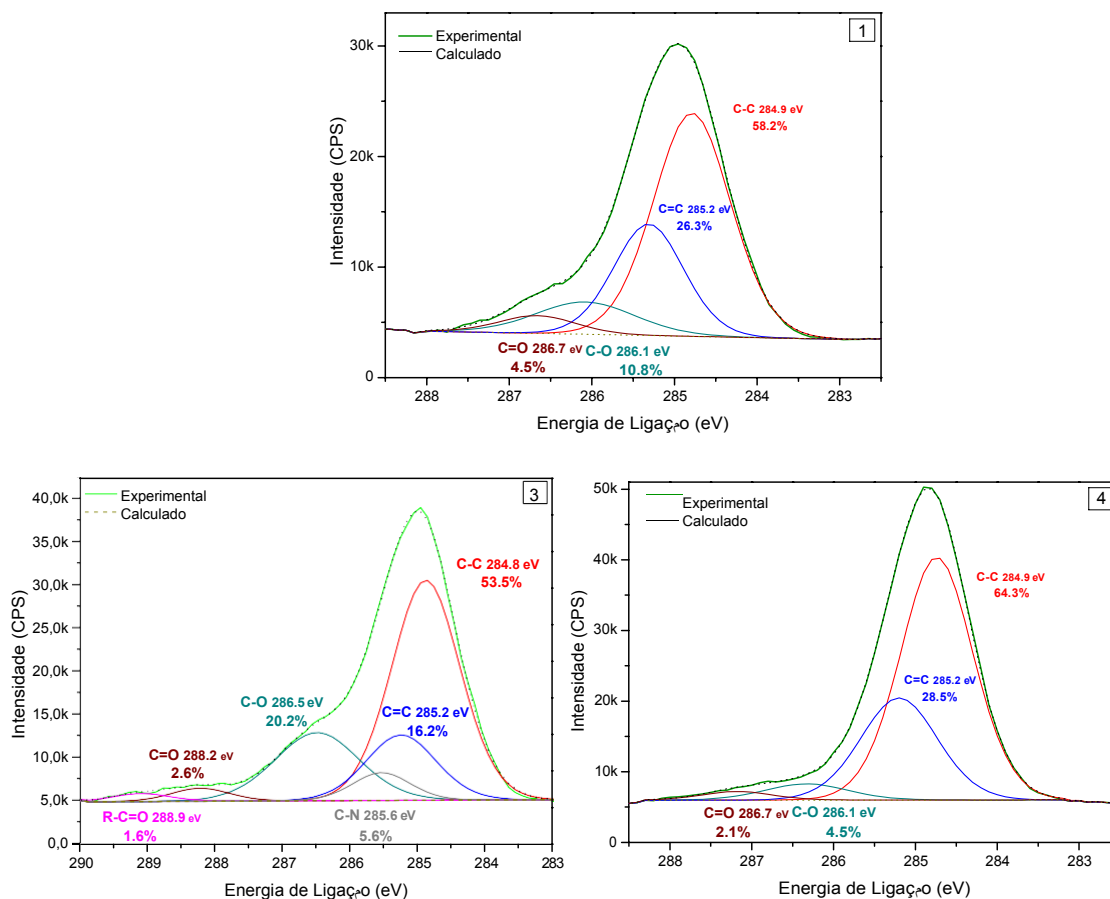
Amostras	Composição Elementar (%)					Composição Elementar (%)				
	Original					Pós-irradiação				
	O 1s	C 1s	N 1s	Cl 2p	Si 2p	O 1s	C 1s	N 1s	Cl 2p	Si 2p
	532,9 eV	284,9 eV	399,9 eV	199,9 eV	103,8 eV	532,9 eV	284,9 eV	399,9 eV	199,9 eV	103,8 eV
A1	10,8	46,2	-	2,35	40,5	12,7	41,9	-	5	40,3
A2	14,7	31,4	0,81	3	50	*	*	*	*	*
A3	18,7	23	0,82	1,7	45,7	10	41,3	1,4	6	30,7
A4	18,6	22,9	-	2,8	44,4	10	33,7	-	0,5	37,7

* A amostra 2, embora irradiada, não pode ser analisada por XPS, por motivo do esgotamento de tempo em linha no LNLS.

Nota-se pelos valores obtidos de composição elementar do C 1s e O 1s que houve grande modificação principalmente em A3 e A4 quando as amostras foram irradiadas em 537 eV, com maior intensidade do sinal de C 1s, o mesmo ocorrido nas amostras quando irradiadas em 285 eV. Apesar disso, as composições em A1 apresentam mais coerência em relação as composições obtidas nas amostras que não sofreram irradiação e quando irradiada em 285 eV.

As amostras 1, 3 e 4 irradiadas em 537 eV originaram os espectros de XPS de C 1s (Figura 47) e apresentam as composições de grupos funcionais presentes nas amostras além das suas respectivas energias de excitação e foram analisadas comparando os resultados obtidos antes da irradiação e pós irradiação.

Figura 47. Espectros de XPS do C 1s das amostras 1, 3 e 4 irradiadas em 537 eV.



Os espectros de alta resolução de C 1s quando irradiados em 537 eV foram organizados em valores de composição de cada grupo funcional presente nos compostos, e que são apresentados nas Tabela 11.

Tabela 11. Composição do grupo funcional do C 1s no espectro de alta resolução de XPS das amostras quando irradiadas em 537 eV. A informação entre parêntes refere-se ao fwhm (em eV) da gaussiana em questão.

Amostras irradiadas em 537 eV	Composição do grupo funcional (%)					
	C-C	C=C	C-N	C-O	C=O	R-C=O
	284,7 eV	285,2 eV	285,5 eV	286,5 eV	287 eV	289 eV
A1	58,2 (1,1)	26,3 (1)	-	10,8 (1,4)	4,5 (1)	-
A2	*	*	*	*	*	*
A3	53,5 (1,1)	16,2 (1,2)	5,6 (1)	20,2 (1,4)	2,6 (1)	1,6 (1)
A4	64,3 (1)	28,5 (1,1)	-	4,5 (1,2)	2,1 (2,1)	-

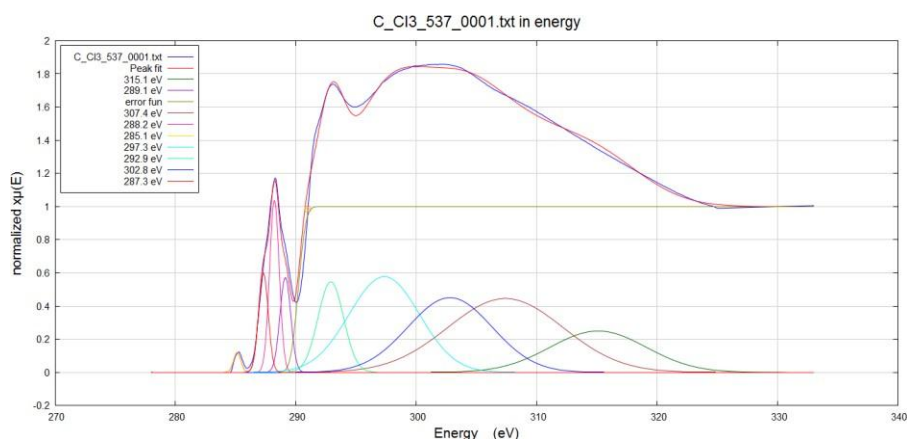
* A amostra 2, embora irradiada, não pode ser analisada por XPS, por motivo do esgotamento de tempo em linha no LNLS.

Os resultados obtidos dos espectros de alta resolução do C 1s e O 1s da amostra 1 (Figura 47 e 49, respectivamente) mostraram que não houve mudanças significativas na composição dos componentes desta amostra comparado a amostra que não sofreu irradiação (ver Tabela 3 e Tabela 4). Os espectros de XANES de C 1s e O 1s desta amostra irradiada em 537 eV também não mostraram alterações nas transições eletrônicas quanto aos padrões de picos (ver Tabela 13), indicando, portanto, que esta amostra não sofreu alteração nos seus componentes e não houve degradação do complexo.

A amostra 2 não apresentou nenhum resultado quando irradiado em 537 eV, devido à falta de tempo do experimento com radiação de XPS e XANES. O espectro de alta resolução de XPS do C 1s da amostra 3 (Figura 48) sofreu modificação nos sinais de intensidade das ligações quando comparado a amostra que não sofreu irradiação (ver Tabela 3), com o aumento da ligação C-O e diminuição da ligação C=C, além de uma ligação que surgiu em 288,4 eV, com um padrão de pico muito semelhante ao que ocorreu na amostra irradiada em 285 eV (em 288,3 eV). Atribui-se novamente esse novo ambiente molecular como R-C=O, com uma intensidade muito similar à amostra 3 irradiada em 285 eV.^{37; 101}

Além disso, houve uma pequena modificação nos padrões de picos nas transições eletrônicas em energia próxima a 288 eV no espectro de XANES de C 1s desta amostra quando comparada a amostra que não sofreu irradiação (resultados obtidos estão apresentados na Tabela 13).

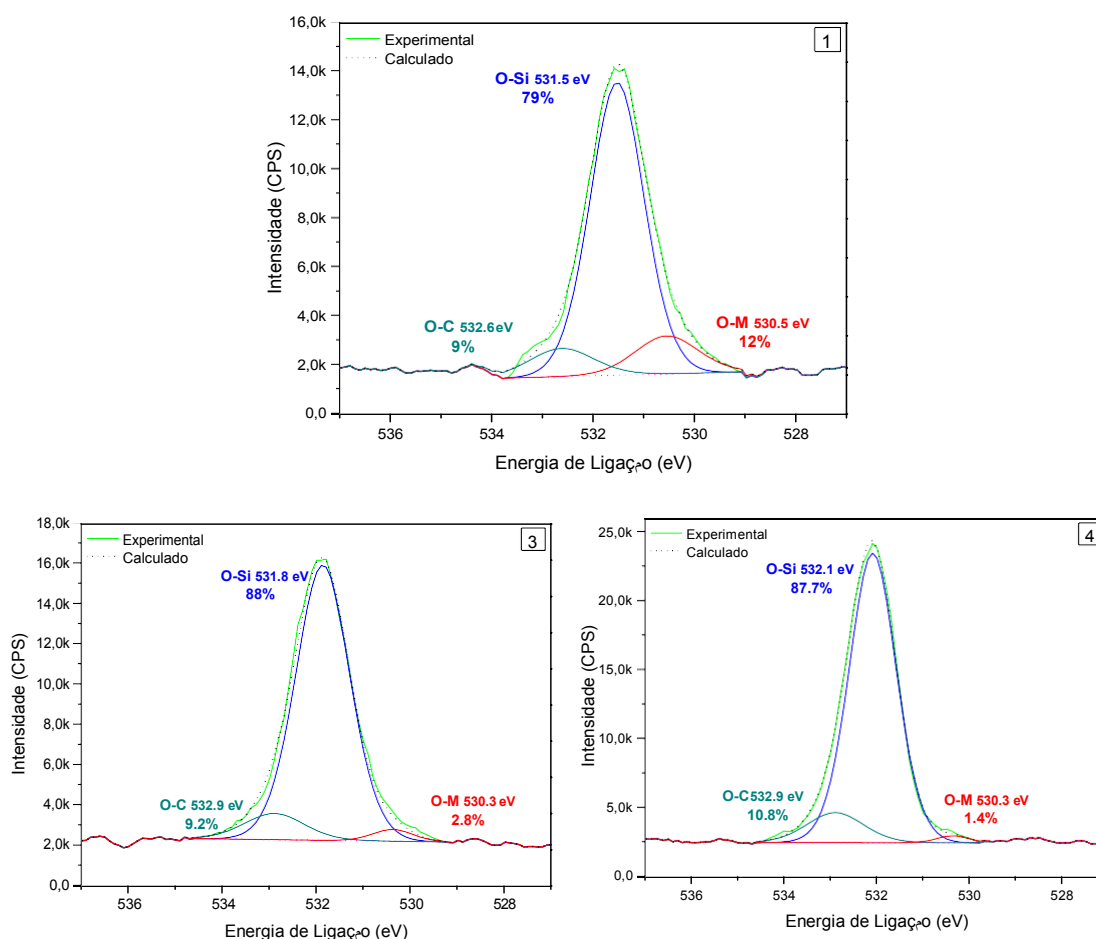
Figura 48. Espectro de XANES de C 1s da amostra 3 irradiada a 537 eV.



Os demais valores de energias de ligação seguem os mesmos padrões quando comparado à amostra irradiada em 285 eV, mostrando muita semelhança no ambiente químico molecular dos outros complexos.

O espectro de alta resolução do O 1s da amostra 3 (Figura 49) não mostrou grandes modificações quanto aos picos de dióxido de silício e a ligação de oxigênio e carbono quando comparado a amostra que não sofreu irradiação (ver Tabela 4), resultados semelhantes à mesma amostra quando irradiada em 285 eV.

Figura 49. Espectros de XPS do O 1s das amostras 1, 3 e 4 irradiadas em 537 eV.



Os dados obtidos dos espectros de alta resolução do O 1s foram organizados de acordo com os valores de composição dos grupos funcionais presentes em cada amostra, conforme a Tabela 12.

Tabela 12. Composição do grupo funcional do O 1s no espectro de alta resolução de XPS das amostras quando irradiadas em 537 eV. A informação entre parêntes refere-se ao fwhm (em eV) da gaussiana em questão.

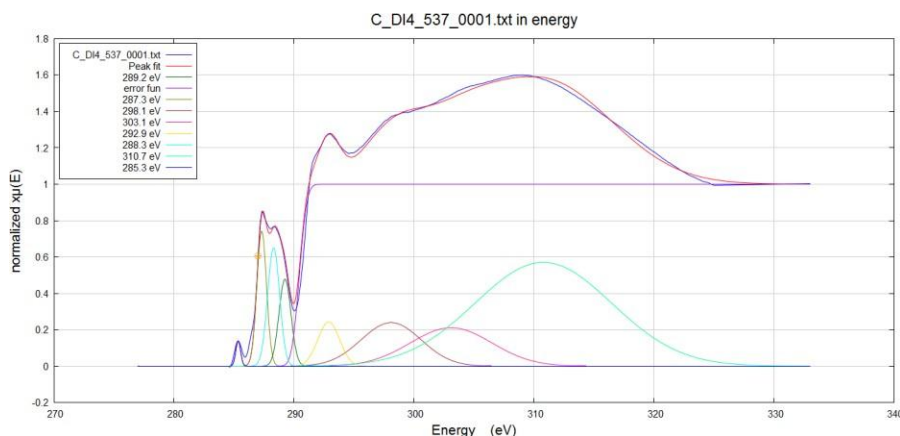
Amostras irradiadas em 537 eV	Composição do grupo funcional (%)		
	O-M 530,3 eV	O-Si 531,8 eV	O-C 532,9 eV
A1	12 (1,4)	79 (1,2)	9 (1,5)
A2	*	*	*
A3	2,8 (a)	88 (1,3)	9,2 (1,5)
A4	1,5 (0,8)	87,7 (1,1)	10,8 (1,4)

* A amostra 2, embora irradiada, não pode ser analisada por XPS, por motivo do esgotamento de tempo em linha no LNLS.

Os resultados dos espectros de O 1s mostram que a amostra 4 houve um aumento no sinal da ligação O-C (Figura 49), apresentando novamente as componentes O-M, O-C e O-Si ainda em maior intensidade de sinal assim como na amostra não irradiada. Apesar disso, o espectro de alta resolução do C 1s (Figura 47) desta amostra apresentou mudanças nos componentes presentes inicialmente, envolvendo uma menor intensidade de sinal de C-O quando irradiada em 537 eV, e conseqüentemente um aumento das ligações C-C e C=C. O espectro de XANES do O 1s desta amostra também resultou em uma mudança de intensidade de sinal da transição O 1s \rightarrow σ^* O-C em 537 eV (Tabela 13), onde a proporção entre a intensidade da transição eletrônica de O 1s \rightarrow σ^* O-C e O 1s \rightarrow π^* O=C é muito menor na amostra irradiada em 537 e V, do que a proporção destas transição na mesma amostra não irradiada, evidenciando o menor sinal de intensidade da ligação C-O neste complexo.

Outra evidência de modificação deste complexo se dá na mudança de transições eletrônicas no espectro de XANES do C 1s da amostra 4 (Figura 50), que apresentou padrões de picos diferentes dos demais complexos e da amostra não irradiada, com um afastamento em energia dos picos na região em 288 eV, e portanto, diferentes transições eletrônicas destes ambientes químicos do carbono.

Figura 50. Espectro de XANES de C 1s da amostra 4 irradiada a 537 eV.



Todos os dados obtidos dos espectros das transições eletrônicas do C 1s e do O 1s de XANES presentes após irradiação em 537 eV e os dados das amostras que não foram irradiadas podem ser visualizadas na Tabela 13.

Os resultados de XANES do C 1s (Tabela 13) confirmam os dados obtidos de XPS do C 1s na amostra 1, onde não foi visualizada mudanças significativas em relação ao comportamento da amostra frente a irradiação. As transições principais como $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ e $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-O}$ em proporção a transição $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$ mostram valores próximos indicando que não houve aumento ou diminuição de sinal das ligações presentes nesta amostra quando irradiada em 537 eV.

Para a amostra 3, os resultados de XANES do C 1s irradiada em 537 eV são semelhantes aos obtidos na irradiação em 285 eV: a proporção entre a transição eletrônica $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-O}$ em 290 eV e a transição $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$ em 285,1 eV é maior pós-irradiação. Houve somente uma diferença entre a amostra que não sofreu irradiação nos deslocamentos das posições dos picos. Em relação as transições eletrônicas situadas na região de 288 eV no espectro de XANES do C 1s desta amostra, houve um leve aumento na proporção do sinal da transição eletrônica $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ e $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$ em 288,5 eV, semelhante ao resultado obtido na irradiação em 285 eV.

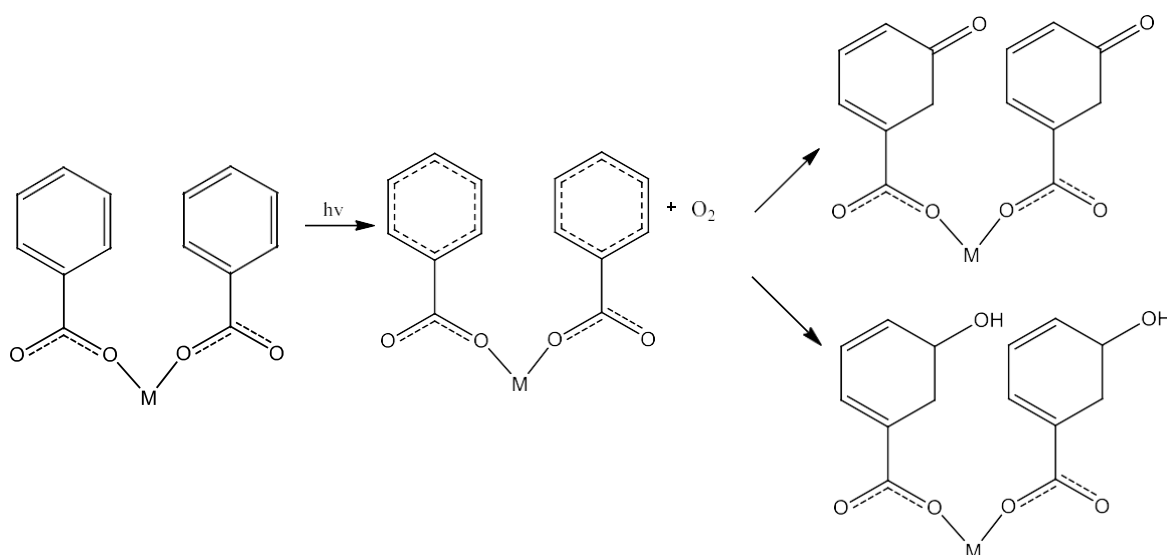
Os resultados de XANES do C 1s da amostra 4 irradiada em 537 eV não mostraram um decréscimo de sinal de intensidade da transição atribuída a $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-O}$ em 289,9 eV quando comparada a amostra que não sofreu irradiação. Isso se deve, provavelmente pela diferença entre as funções erros destas amostras que interferiu nos sinais dessa transição. No entanto, o espectro de XPS do C 1s da amostra irradiada em 537 eV (Figura 47) evidencia o decréscimo de sinal da ligação C-O.

Tabela 13. Dados obtidos dos espectros de XANES do C 1s e O 1s das amostras não irradiadas e amostras irradiadas a 537 eV.

Amostra	Posição	C 1s →									O 1s →				
	Área	π^* C=C 285,2 eV	π^* C=O 288 eV	π^* C=O 288,5 eV	π^* C=C 289 eV	σ^* C-O 293 eV	σ^* C-X 299 eV	σ^* C-X 304 eV	σ^* C-X 312 eV	σ^* C-X 317 eV	π^* O=C 531,5 eV	σ^* O-C 537 eV	σ^* O-C 539 eV	σ^* O-C 541 eV	σ^* O-C 544 eV
	fwhm														
A1	+ -	0	-1	-0,3	+0,3	0	-0,4	0	+0,3	-	0	-0,1	-0,2	+0,3	-0,1
	A	0,07	0,45	0,90	0,52	0,24	1,08	4,2	2,8	-	0,55	6,7	3,12	3,1	3,7
	fwhm	0,22	0,7	0,66	0,7	0,66	2,41	4,1	3,9	-	0,73	1,15	1	1,5	2,2
A1 537 eV	+ -	0	-0,7	-0,6	-0,6	-0,5	+0,1	+0,5	+0,6	-	+0,5	0	-0,2	+0,3	+1,1
	A	0,08	0,5	0,35	0,76	0,22	2	5,8	6,13	-	2,4	13,2	9,6	1,7	7,5
	fwhm	0,27	0,5	0,7	0,5	2,5	2,5	4	4,4	-	0,8	0,9	0,9	1	1,3
A2	+ -	+0,1	-0,4	-0,3	0,3	0,1	0,2	1,7	1	1,4	0,3	-0,6	0,4	0	-0,7
	A	0,11	0,68	0,61	0,52	0,3	1,5	5,86	2,2	0,83	3,5	38	32	24	38
	fwhm	0,3	0,79	0,68	0,7	0,83	2,67	4,8	3,5	2,47	0,7	1,2	1,1	1,2	2,2
A2 537 eV	+ -	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	fwhm	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A3	+ -	0	-0,8	-0,3	0	-0,1	-0,2	0,1	-0,9	-0,5	0,3	-0,3	-1,1	-0,9	-2,8
	A	0,08	0,8	0,83	0,66	0,24	0,89	4,6	2,9	1,8	1,7	5,2	9,2	7,8	10,5
	fwhm	0,22	0,8	0,6	0,58	0,7	2,19	4,11	3,6	3,8	0,7	0,7	1,3	1,4	1,9
A3 537 eV	+ -	-0,1	+0,3	0	+0,1	-0,3	-1,6	-1,4	-2,6	-2,5	+0,3	-1	-0,2	+0,5	-0,8
	A	0,09	0,6	1	0,52	1,75	4,2	4,1	5,1	2,6	1,7	4,1	4,7	2,8	4,1
	fwhm	0,3	0,4	0,4	0,37	1,2	2,6	3	5	5,9	0,6	0,7	0,8	0,8	1,4
A4	+ -	0	0,8	-0,3	-0,3	0	0,9	0,8	0,3	-	0,2	0,9	-0,1	0	0
	A	0,14	0,3	0,64	0,58	0,09	1,3	3,7	5,6	-	0,5	33,2	48,6	35	35
	fwhm	0,29	0,5	0,7	1,2	0,41	2,7	4,4	5,4	-	1	1,4	1,7	1,8	2,2
A4 537 eV	+ -	+0,1	-0,1	+0,1	+0,5	-0,1	-2,1	-1,8	-1,8	-	1	-0,7	-0,5	-0,2	-2,5
	A	0,07	0,74	0,81	0,6	0,53	1,3	1,8	8,3	-	0,9	6,2	6,6	4,4	5,6
	fwhm	0,2	0,4	0,5	0,5	0,9	2,4	3,7	6	-	0,9	0,68	0,78	0,8	1,4

Podem-se resumir alguns dos resultados observados pós-irradiações: a amostra 1 apresentou modificações quando irradiado a 285 eV no espectro de alta resolução do C 1s. Houve um aumento da ligação C-O e a consequente diminuição das ligações C-C e C=C presentes neste complexo indicando uma possível inserção de uma ligação =O ou -OH em alguma posição no anel aromático de acordo com o esquema proposto na Figura 51. No espectro de XANES da borda do C 1s dessa amostra houve aumento da proporção entre as transições eletrônicas $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ e $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-O}$ em relação a transição $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$ na amostra irradiada em 285 eV confirmando as modificações obtidas por XPS.

Figura 51. Ilustração de um mecanismo simplificado de reação fotoquímica envolvendo as amostras que apresentaram acréscimo de sinal C-O.

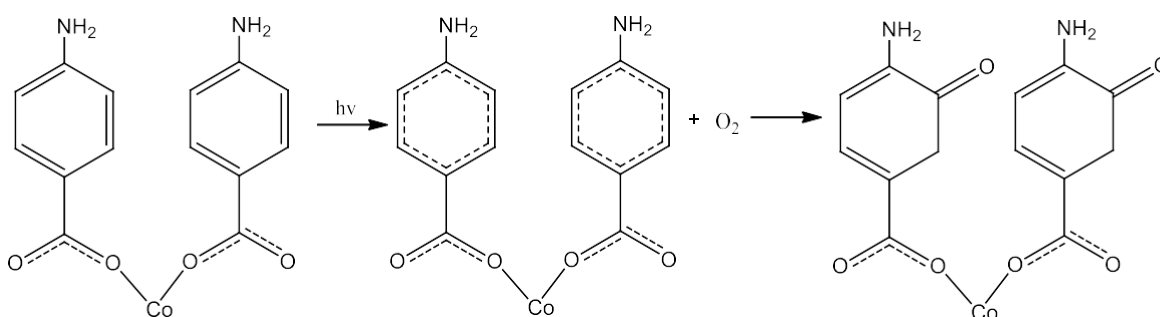


A amostra 1 irradiada em energia de 537 eV, não mostrou nenhuma alteração no espectro de alta resolução do C 1s e nos espectros XANES da borda do C 1s e O 1s quando comparou-se os dados da mesma amostra que não sofreu irradiação, indicando que não houve mudanças nas transições eletrônicas e nos componentes presentes nesse complexo.

A amostra 2 mostrou uma leve modificação quando irradiado em uma energia de 285 eV nos espectros de XPS de alta resolução do C1s, com o aumento da ligação C-O, quando comparado a amostra que não sofreu irradiação, provavelmente seguindo o mesmo mecanismo de inserção de ligação C-O no anel aromático (Figura 51). Os espectros de XANES também evidenciam um aumento na proporção entre as transições $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ e $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-O}$ em relação a transição $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=C}$ na amostra irradiada em 285 eV confirmando as modificações obtidas por XPS.

As maiores modificações de sensibilização da amostra 3 quando irradiado em 285 e 537 eV foram apresentadas nos espectros de alta resolução do C 1s de XPS. Houve o aparecimento de um pico 288,3 eV de baixa intensidade, que sugere uma ligação atribuída como R-C=O^{37; 101} segundo um mecanismo proposto na Figura 52, provavelmente pela sua inserção no anel aromático através de um mecanismo de abstração de hidrogênio^{29; 30} ou pelo chamado intercruzamento entre sistemas poliméricos³⁴, em que há a abstração de hidrogênio pelo monômero próximo, em seguida da inserção da ligação C=OH/C-OH, provocando consequentemente o decréscimo de sinal da ligação C=C nos complexos pós-irradiação.

Figura 52. Ilustração de um mecanismo simplificado de reação fotoquímica envolvendo a amostra 3 quando irradiada em 285 e 537 eV.



Os espectros de alta resolução do O 1s não mostraram alterações significativas quando sofreram irradiação em 285 e 537 eV. Apesar disso, os espectros de XANES da borda do C 1s das amostras 3 pós-irradiação mostraram diferenças quando comparado a amostra que não sofreu irradiação, indicado que houve uma sensibilização dessa amostra quando exposto a radiação de alta energia.

A amostra 4 mostrou modificação em suas características espectroscópicas quando irradiada com 285 eV, em comparação aos valores da amostra que não foi irradiada. Houve o aumento do sinal atribuído a C-O, enquanto o decréscimo do sinal das ligações C-C e C=C, provavelmente pelo mesmo mecanismo de inserção da ligação C=OH/C-OH no anel aromático (Figura 51). Além disso, o espectro de XANES desta amostra também apresentou modificação no padrão dos picos atribuídos as transições C 1s $\rightarrow \pi^*_{C=O}$ e C 1s $\rightarrow \sigma^*_{C-O}$, e que confirmam os dados obtidos por XPS.

Quando a amostra 4 foi irradiada em energia de 537 eV, mostrou resultados diferentes: houve um decréscimo do sinal da ligação C-O, em comparação a amostra não irradiada, e consequentemente o acréscimo das ligações C-C e C=C. Houve também a modificação dos picos na região em 288 eV nos espectros de XANES do C 1s da amostra comparada a amostra que não

sofreu irradiação, indicando que houve uma sensibilização pela radiação de alta energia. O espectro de XANES do O 1s também indicou que houve o decréscimo do sinal da transição O 1s $\rightarrow \sigma^*_{O-C}$ em 537 eV. Este fato pode indicar que na amostra que houve diminuição do sinal do C-O, provavelmente ocorreu a quebra da ligação oxigênio-metal e/ou a formação de óxido metálico, e conseqüentemente a mudança na coordenação entre ligante e metal, modificando a proporção da ligação C-O por exemplo.

Apesar do decréscimo do sinal do C-O ocorrido na amostra 4 quando irradiado em 537 eV, não houve nenhum sinal registrado pelo espectrômetro de massas durante os experimentos, indicando que não houve evolução gasosa em nenhuma das irradiações.

5.1.5 MEV e EDS Pós-Irradiação

As amostras foram irradiadas durante 30 minutos em UAV com máscaras em uma energia de irradiação de 285 eV, a fim de analisar a superfície evidenciando marcas causadas nos filmes, caso houvesse degradação dos compostos (ver Apêndice 1). Além disso, foram obtidos dados semi-quantitativos da composição elementar dos filmes poliméricos antes e depois da degradação (Tabela 14).

Tabela 14. Dados de composição elementar das amostras antes da irradiação e pós-irradiação em 285 eV.

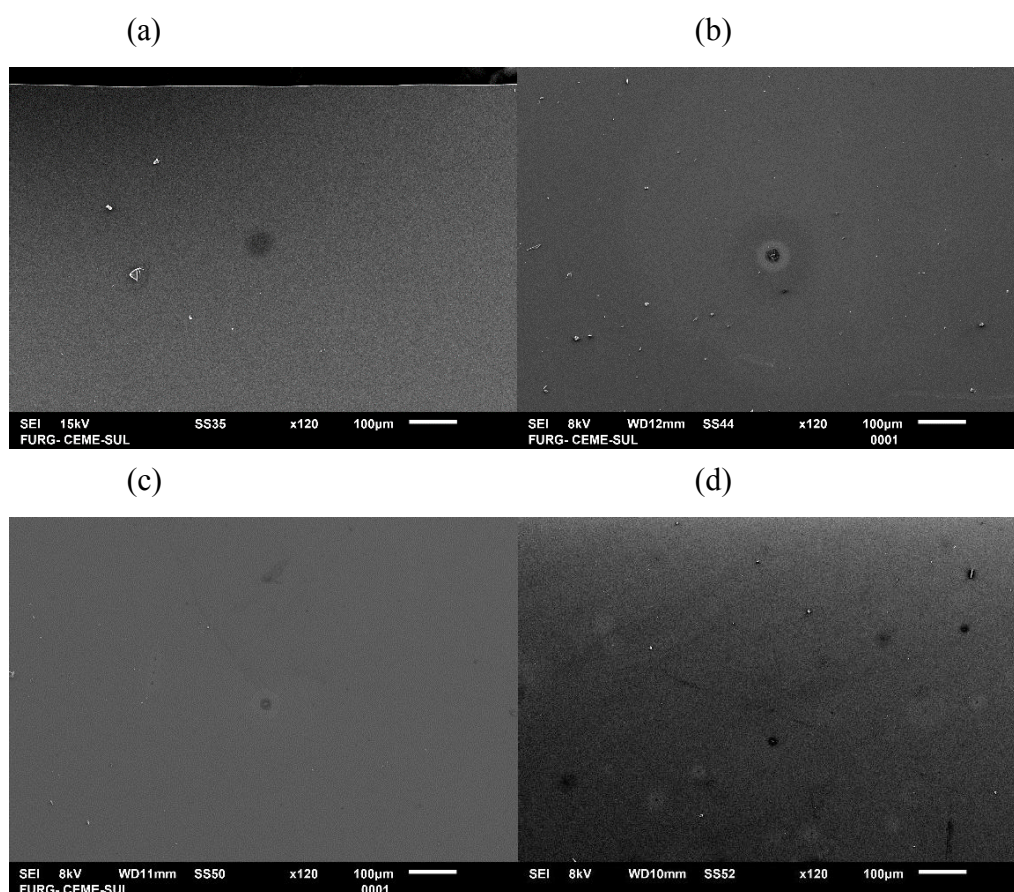
Amostras	Composição Elementar (%) antes da irradiação				Composição Elementar (%) depois da irradiação			
	C	O	Cu	Co	C	O	Cu	Co
A1	2,5	2,3	*	-	2,5	1,3	*	-
A2	2,5	1,5	*	-	2,4	1,7	*	-
A3	2,4	2,3	-	0,2	2,4	1,4	-	0,2
A4	2,4	1,2	-	0,2	2,7	1,6	-	0,2

Nota-se que as amostras mostram composições elementares distintas principalmente em relação à composição elementar do oxigênio quando comparadas as amostras que não sofreram irradiação, o que não era esperado devido à semelhança estrutural entre os complexos. Além disso, o sinal do cobre não foi quantificado devido à deslocalização do elemento no espectro (atribuído na tabela à *), o que não resultou em valor de composição elementar tanto antes da irradiação, quanto depois da irradiação.

As maiores modificações de composição elementar quando se compara os elementos antes e depois da irradiação também são observadas no oxigênio, que perde sinal de intensidade (como acontece na amostra 1 e 3) e aumenta levemente sua intensidade (visualizada na amostra 2 e 4). Apesar disso, considera-se que esses valores contribuem nas informações a respeito dos elementos presentes nos filmes após a irradiação, mostrando que houve a presença de oxigênio e carbono nas amostras após irradiação de alta energia de raios-X moles, e considerando-se, portanto, compostos altamente resistentes a essa faixa de radiação.

As imagens de MEV das amostras pós-irradiação a 285 eV (Figura 53) apresentaram uma similaridade entre si, no sentido de algumas marcas formadas por pontos circulares ao longo da superfície do filme.

Figura 53. Imagem de MEV das amostras pós-irradiação (a) Amostra 1, (b) Amostra 2, (c) Amostra 3 e (d) Amostra 4.



A similaridade dos pontos circulares causados em todas as amostras provoca a discussão sobre a possível propagação de defeitos de cristais, que ocorre em alguns materiais do tipo MOF e materiais 2D.^{95; 102; 103; 104; 105} Esses mecanismos são conhecidos na literatura como defeitos de cristais que se repetem e se propagam pela superfície geralmente de maneira similar ou homogênea.¹⁰⁶

Esses fatores ocorrem geralmente devido a fatores externos como alta temperatura, pressão, bombardeio de íons.^{107; 108} No caso dos complexos em estudo, provavelmente a alta energia de irradiação em energia de raios-x moles provocou falhas ou pontos de rompimento de ligações químicas ocasionando a formação de óxidos metálicos na superfície dos materiais.

Esses pontos circulares que se apresentam nas imagens de MEV sugerem que esses defeitos foram causados tanto pela irradiação quanto pelo tratamento da amostra pós-irradiação (até o momento das análises superficiais), ou seja que teve contato com ar atmosférico por longo período de tempo depois dos experimentos.

Por esses motivos, os materiais necessitam de maiores estudos no campo de irradiação em maiores períodos de tempo, já que influencia nas propriedades e características dos compostos, além de um tratamento adequado com respeito a condições de alto vácuo até o momento dos experimentos.

Juntamente com os dados obtidos de EDS, as imagens de MEV mostram a presença dos filmes depositados sobre o substrato de silício pós-irradiação, fortalecendo, portanto, a característica de comportamento seletivo desse material a alta energia de radiação de raios-X após a irradiação durante 30 min.

Compostos baseados em ligantes orgânicos ligados a metais propostos recentemente por Passareli et al¹⁰⁹ como uma classe de resistores chamados de Molecular Organometallic Resist for EUV (MORE) foram recentemente alvo de estudos para a atual tecnologia de fotoresistores. Compostos com metais como Antimônio¹¹⁰, Platina e Paládio¹¹¹ ligantes envolvendo grupos carboxilatos¹⁰⁷ foram largamente discutidos com padrões de linha e rugosidades cada vez menores.

Ligantes como oxalatos e carboxilatos com metal de Cobalto foram estudados como fotoresistores positivos e negativos irradiando energia de 13,4 nm de comprimento de onda e foram avaliados de acordo com a resistência dos materiais em diferentes doses de exposição. Os resultados obtidos mostraram que o grupamento ácido benzóico quando exposto a radiação de alta energia apresenta uma característica de alta resistência, ou seja, não houve efeito de sensibilização ou degradação daquele composto naquela faixa de radiação eletromagnética, evidenciando um caráter de material resistente.¹¹²

Os MOFs a base de carboxilato e os metais de Cu (II) e Co (II) discutidos neste trabalho apresentaram resultados extremamente interessantes frente a exposição à radiação de alta energia. Como apresentado nas sessões anteriores, os materiais resistiram a 15 e 30 min de irradiação com fótons de 285 e 537 eV. As modificações na superfície destes dos materiais revelaram que embora sensíveis a radiação, não se fragmentam excessivamente, ou seja, apesar de uma evidente oxidação da superfície, os mesmos ainda apresentaram integridade de superfície, não exibindo marcas significativas nas imagens de MEV. Frente aos trabalhos extensivamente consultados na literatura, afirma-se que esta resistência à radiação de raios-x

moles, deve-se a estrutura química dos compostos, já que há a forte interação entre ligante e metal e extensão de orbitais moleculares pelo arranjo em ponte. Acredita-se que a coordenação em ponte dos complexos estudados neste trabalho, além do caráter polimérico, permite que a deslocalização de elétrons π na estrutura em rede organizada e bem definida, provoque uma transferência de carga entre metal-ligante mais eficiente, proporcionando uma alta resistência do material.

6. CONCLUSÕES

Quatro diferentes complexos poliméricos (com cobre (II) e cobalto (II)) em estrutura de MOF são apresentados neste trabalho. Os materiais foram caracterizados e irradiados com raios-X moles para induzir a degradação da estrutura molecular.

Os resultados obtidos de análises de XPS, XANES, UV-vis e FTIR, confirmaram a estrutura molecular dos polímeros de coordenação. Os cálculos de orbitais moleculares sugerem de modo indireto a ordem crescente das principais energias das transições eletrônicas experimentalmente obtidas através dos espectros de XANES da borda do C 1s. Os complexos apresentaram coordenação bidentada em ponte segundo os dados de FTIR, e apresentaram sensibilização da radiação de raios-X moles quando irradiadas por 15 minutos.

Em termos gerais, as amostras pós-irradiação apresentaram um aumento da porcentagem da ligação C-O nos espectros de alta resolução de XPS de C 1s, ou seja, houve a inserção dessa ligação possivelmente no anel aromático, produzindo um decréscimo de sinal das ligações C=C e C-C. A amostra 3 irradiada tanto em 285 eV quanto 537 eV, mostrou uma maior sensibilização nos espectros de XPS do C 1s. Os espectros de XANES do C 1s mostraram diferenças significativas nas áreas das transições eletrônicas atribuídas a $C\ 1s \rightarrow \pi^*_{C=O}$ e $C\ 1s \rightarrow \sigma^*_{C-O}$ em todas as amostras, e confirmaram os resultados obtidos nos espectros de XPS do C 1s.

Notou-se que durante as irradiações, não houve evolução gasosa perspectível pelo espectrômetro de massas acoplado aos experimentos. Além disso, os dados de EDS e MEV das amostras que sofreram irradiação durante 30 minutos com máscaras metálicas, mostraram que não houve degradação evidente na superfície dos compostos, apesar da possível presença de óxidos metálicos formados sobre a superfície dos filmes poliméricos pós-irradiação ao qual pode ser atribuído a defeitos na estrutura cristalina dos filmes. Em geral, os complexos poliméricos apresentam certa estabilidade frente à dose de radiação de raios-X moles, apresentando um caráter de modificação seletiva com relação à energia de excitação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ NEUDECK, P. G.; OKOJIE, R. S.; CHEN, L. **High-Temperature Electronics - A Role for Wide BandGap Semiconductors?** Proceedings of the IEEE. 90 2002.
- ² GANGNAIK, A. S.; GEORGIEV, Y. M.; HOLMES, J. D. New Generation Electron Beam Resists: A Review. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 5, p. 1898-1917, Mar 2017. ISSN 0897-4756. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000396639400004 >.
- ³ BATTEN, S. R. et al. Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines. **Crystengcomm**, v. 14, n. 9, p. 3001-3004, 2012. ISSN 1466-8033. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000302317900001 >.
- ⁴ TRANCHEMONTAGNE, D. J. et al. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1257-1283, 2009. ISSN 0306-0012. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000266597700007 >.
- ⁵ OLIVEIRA, L. M. D. **Efeitos da Radiação Gama no Polímero Biodegradável Poli (Hidroxibutirato) e no Copolímero Poli (Hidroxibutirato-co-Hidroxivalerato)**. 2006. 130 Tese (Doutorado em Ciências) - Programa de Pós Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, Universidade Federal de Pernambuco
- ⁶ YOUSIF, E.; HADDAD, R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. **Springerplus**, v. 2, 2013. ISSN 2193-1801. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000209465000195 >.
- ⁷ DOLE, M. **The Radiation Chemistry os Macromolecules**. New York, Academic Press: 1973.
- ⁸ VIJ, D. R. **Handbook of Applied Solid State Spectroscopy**. Springer Science + Business Media: LCC: New York, 2006. xx+742 pp ISBN 0-387-32497-6.
- ⁹ WATTS, J. F. **X-ray Photoelectron Spectroscopy**. Vacuum: Pergamon, 1994. ISBN 0042-207x/94\$7.00+00.
- ¹⁰ WEIBEL, E. **Polymer assisted surface modification by photons**. Nova Novinka, 2011. ISBN 1612099416.
- ¹¹ ALI, M. A. et al. High sensitivity nanocomposite resists for EUV lithography. **Microelectronic Engineering**, v. 65, n. 4, p. 454-462, May 2003. ISSN 0167-9317. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000182808400011 >.

- 12 LAWRIE, K. et al. Extreme ultraviolet (EUV) degradation of poly(olefin sulfone)s: Towards applications as EUV photoresists. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 80, n. 2, p. 236-241, Feb 2011. ISSN 0969-806X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000285169900021 >.
- 13 FLANDERS, D. C. REPLICATION OF 175-A LINES AND SPACES IN POLYMETHYLMETHACRYLATE USING X-RAY-LITHOGRAPHY. **Applied Physics Letters**, v. 36, n. 1, p. 93-96, 1980. ISSN 0003-6951. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1980JD59600037 >.
- 14 GRONHEID, R. et al. Characterization of extreme ultraviolet resists with interference lithography. **Microelectronic Engineering**, v. 83, n. 4-9, p. 1103-1106, Apr-Sep 2006. ISSN 0167-9317. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000237581900113 >.
- 15 Milestones: Inovation of the First Transistor at Bell Telephone Laboratories, Inc. 1947. IEEE Global History Network, 2014.
- 16 JHA, N. K.; CHEN, D. **Nanoeletronic Circuit Desing**. Springer Science+Business Media, LLC: 2011.
- 17 S., L. The End of Moore's Law. 2015. Disponível em: < <https://www.economist.com/blogs/economist-explains/2015/04/economist-explains-17> >.
- 18 INTEL. Advancing Moore's Law – The road to 14 nm. Disponível em: < <http://www.intel.com/content/www/us/en/silicon-innovations/advancing-moores-law-in-2014-presentation.html> >.
- 19 ANTHONY, S. Beyond Silicon: IBM Unveils World's First 7nm Chip. Ars Technica UK, 2015. Disponível em: < <https://arstechnica.co.uk/gadgets/2015/07/ibm-unveils-industrys-first-7nm-chip-moving-beyond-silicon/> >.
- 20 COMPUTERWORLD. Ceitec pretende faturar R\$ 10 milhões com chips para carros e passaporte. IDGNow, 2017. Disponível em: < <http://idgnow.com.br/internet/2017/02/06/ceitec-pretende-faturar-r-100-milhoes-com-chips-para-carros-e-passaporte/> >.
- 21 MALVINO, A.; BATES, D. J. **Eletrônica: diodos, transistors e amplificadores**. 7. versão concisa - Porto Alegre: AMGH: 2011. 429
- 22 OKAZAKI, S. High resolution optical lithography or high throughput electron beam lithography: The technical struggle from the micro to the nano-fabrication evolution. **Microelectronic Engineering**, v. 133, p. 23-35, Feb 5 2015. ISSN 0167-9317. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000348891500005 >.
- 23 LONGARESI, R. H. **Formação de Estruturas Submicrométricas Auto-organizadas de Copolímeros sobre Substratos Sólidos e Aplicações em Litografia**. 2008. 98

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo

- 24 SOUZA, B. R. D. **Especialização em Microeletrônica com ênfase em Microfabricação de Circuitos Integrados**. 2008. 103 Monografia (Especialização em Microeletrônica), Universidade Federal de Minas Gerais
- 25 LNLS. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais. Disponível em: < <http://www.lnls.cnpm.br/> >.
- 26 BELMONTE, G. K. **Modificação Superficial de Polímeros Fotoinduzida por Radiação UV, VUV e EUV**. 2015. 125 Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- 27 KESSLER, F. **Fotofuncionalização Superficial de Polímeros: indução de biocompatibilidade e biodegradabilidade . .** 2014. 165 (Doutorado). Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- 28 _____. **Funcionalização Superficial de Materiais Poliméricos Induzida por Radiação Eletromagnética em presença de gases e vapores reativos**. 2010. 132 Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
- 29 WEIBEL, D. E.; KESSLER, F.; MOTA, G. V. D. Selective surface functionalization of polystyrene by inner-shell monochromatic irradiation and oxygen exposure. **Polymer Chemistry**, v. 1, n. 5, p. 645-649, Jul 2010. ISSN 1759-9954. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000279777100010 >.
- 30 CHAGAS, G. R. et al. Selective Fragmentation of Radiation-Sensitive Novel Polymeric Resist Materials by Inner-Shell Irradiation. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 30, p. 16348-16356, Aug 2015. ISSN 1944-8244. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000359279800028 >.
- 31 ITANI, T.; KOZAWA, T. Resist Materials and Processes for Extreme Ultraviolet Lithography. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 52, n. 1, Jan 2013. ISSN 0021-4922. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000312731500002 >.
- 32 SINGH, V. et al. Performance evaluation of nonchemically amplified negative tone photoresists for e-beam and EUV lithography. **Journal of Micro-Nanolithography Mems and Moems**, v. 13, n. 4, Oct 2014. ISSN 1932-5150. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000343072500009 >.
- 33 SHAW, J. M. et al. Negative photoresists for optical lithography. **Ibm Journal of Research and Development**, v. 41, n. 1-2, p. 81-94, Jan-Mar 1997. ISSN 0018-8646. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1997XC69300008 >.

- 34 WARDLE, B. **Principles and applications of photochemistry**. John Wiley and Sons, Ltd: 2009. 267 ISBN 978-0-470-01493-6.
- 35 FRANÇA, C. A. D. **Preparação e Caracterização de Arranjos Magnéticos Extensos Obtidos por Litografia Óptica de Escrita Direta**. 2013. 98 Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal de Pernambuco
- 36 LIMA, R. S. **Sistemas Microfluídicos Eletroquímicos Ultrassensíveis**. 2013. 232 Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Carlos
- 37 SATYANARAYANA, V. S. V. et al. Radiation-Sensitive Novel Polymeric Resist Materials: Iterative Synthesis and Their EUV Fragmentation Studies. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 6, p. 4223-4232, Mar 2014. ISSN 1944-8244. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000333551500059 >.
- 38 WANG, J. et al. Quantitative Evaluation of Radiation Damage to Polyethylene Terephthalate by Soft X-rays and High-energy Electrons. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 7, p. 1869-1876, Feb 2009. ISSN 1520-6106. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000263299400009 >.
- 39 URQUHART, S. G.; ADE, H. Trends in the carbonyl core (C 1s, O 1s) \rightarrow $\pi^*c=O$ transition in the near-edge X-ray absorption fine structure spectra of organic molecules. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 34, p. 8531-8538, Aug 2002. ISSN 1520-6106. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000177705200008 >.
- 40 URQUHART, S. G. et al. Inner-shell excitation spectroscopy of polymer and monomer isomers of dimethyl phthalate. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 101, n. 13, p. 2267-2276, Mar 1997. ISSN 1520-6106. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1997WQ62900004 >.
- 41 _____. NEXAFS spectromicroscopy of polymers: overview and quantitative analysis of polyurethane polymers. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 100, p. 119-135, Oct 1999. ISSN 0368-2048. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000083442300008 >.
- 42 LIANG, J. et al. Low loss, low refractive index fluorinated self-crosslinking polymer waveguides for optical applications. **Optical Materials**, v. 9, n. 1-4, p. 230-235, Jan 1998. ISSN 0925-3467. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000072743500042 >.
- 43 WANG, M. X. et al. **Novel anionic photoacid generator (PAGs) and photoresist for sub-50 nm Patterning by EUVL and EBL**. Conference on Advances in Resist Materials and Processing Technology XXIV. San Jose, CA. Feb 26-28, 2007. p.
- 44 _____. Novel anionic photoacid generators (PAGs) and corresponding PAG bound polymers for sub-50 nm EUV lithography. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n.

- 17, p. 1699-1706, 2007. ISSN 0959-9428. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000245946800009 >.
- 45 WU, H. P.; GONSALVES, K. E. Preparation of a photoacid generating monomer and its application in lithography. **Advanced Functional Materials**, v. 11, n. 4, p. 271-276, Aug 2001. ISSN 1616-301X. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000170368300005 >.
- 46 CARBAUGH, D. J. et al. Photolithography with polymethyl methacrylate (PMMA). **Semiconductor Science and Technology**, v. 31, n. 2, Feb 2016. ISSN 0268-1242. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000372412900012 >.
- 47 GONSALVES, K. E. et al. High performance resist for EUV lithography. **Microelectronic Engineering**, v. 77, n. 1, p. 27-35, Jan 2005. ISSN 0167-9317. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000225729800006 >.
- 48 LAWRIE, K. J. et al. Chain scission resists for extreme ultraviolet lithography based on high performance polysulfone-containing polymers. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 15, p. 5629-5637, 2011. ISSN 0959-9428. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000288906400015 >.
- 49 OLIVEIRA, C. K. et al. Synthesis, crystal structure and luminescent properties of lanthanide extended structure with asymmetrical dinuclear units based on 2-(methylthio)benzoic acid. **Journal of Luminescence**, v. 170, p. 528-537, Feb 2016. ISSN 0022-2313. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000367638500027 >.
- 50 STAVILA, V.; TALIN, A. A.; ALLENDORF, M. D. MOF-based electronic and optoelectronic devices. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5994-6010, Aug 2014. ISSN 0306-0012. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000340514600026 >.
- 51 WADE, C. R.; LI, M. Y.; DINCA, M. Facile Deposition of Multicolored Electrochromic Metal-Organic Framework Thin Films. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 52, n. 50, p. 13377-13381, Dec 2013. ISSN 1433-7851. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000327802100047 >.
- 52 DRISDELL, W. S. et al. Probing Adsorption Interactions in Metal-Organic Frameworks using X-ray Spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 48, p. 18183-18190, Dec 2013. ISSN 0002-7863. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000328100000028 >.
- 53 PAPAGEORGIOU, S. K. et al. Metal-carboxylate interactions in metal-alginate complexes studied with FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 345, n. 4, p. 469-473, Feb 2010. ISSN 0008-6215. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000275587700003 >.
- 54 SWISLOCKA, R. et al. Molecular structure of 4-aminobenzoic acid salts with alkali metals. **Journal of Molecular Structure**, v. 792, p. 227-238, Jul 2006. ISSN 0022-2860. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000239375300037 >.

- 55 CASTINEIRAS, A. et al. Synthesis and crystal structure of a novel neutral polymeric lead(II)-thiosemicarbazonato complex. **Zeitschrift Fur Naturforschung Section B-a Journal of Chemical Sciences**, v. 53, n. 1, p. 81-86, Jan 1998. ISSN 0932-0776. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000072023100014 >.
- 56 ALS-NIELSEN, J.; MCMORROW, D. **Elements of Modern x-ray physics**. 2. Willey, 2011. 435 ISBN 978-0-470-97395-0.
- 57 MASTELARO, V. R. **Espectroscopia de Absorção de Raios-X Aplicada ao Estudo da Estrutura Atômica de Materiais Inorgânicos**. 2004. 153 Instituto de Física de São Carlos (Concurso de Livre-Docência), Universidade de São Paulo
- 58 EMURA, K. et al. EUV Resist Chemical Analysis by Soft X-ray Absorption Spectroscopy for High Sensitivity Achievement. **Journal of Photopolymer Science and Technology**, v. 27, n. 5, p. 631-638, 2014. ISSN 0914-9244. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000340230600014 >.
- 59 WATTS, B.; THOMSEN, L.; DASTOOR, P. C. Methods in carbon K-edge NEXAFS: Experiment and analysis. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 151, n. 2, p. 105-120, Apr 2006. ISSN 0368-2048. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000236057000004 >.
- 60 SCHOLL, A. et al. Energy calibration and intensity normalization in high-resolution NEXAFS spectroscopy. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 129, n. 1, p. 1-8, Mar 2003. ISSN 0368-2048. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000182950500001 >.
- 61 UNGER, W. E. S. et al. X-ray absorption spectroscopy (NEXAFS) of polymer surfaces. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 358, n. 1-2, p. 89-92, May 1997. ISSN 0937-0633. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1997XD21300019 >.
- 62 MENESES, C. T. D. **Estudo da Cristalização de Nanopartículas de NiO por Difração e Absorção de Raios-X**. 2007. 143 p Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal do Ceará
- 63 KOLCZEWSKI, C. et al. Spectroscopic analysis of small organic molecules: A comprehensive near-edge X-ray-absorption fine-structure study of C-6-ring-containing molecules. **Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 3, Jan 21 2006. ISSN 0021-9606. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000234757400019 >.
- 64 PALACIOS, E. G.; MONHEMIUS, A. J. Infrared spectroscopy of metal carboxylates I. Determination of free acid in solution. **Hydrometallurgy**, v. 62, n. 3, p. 135-143, Dec 2001. ISSN 0304-386X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000172016700001 >.
- 65 PEREIRA, W. A. **Obtenção de Polímeros de Coordenação de Cobre (II) e Cobalto (II) envolvendo carboxilatos aromáticos: Investigações Preliminares da Estabilidade**

- Frente ao U.V Extremo Utilizando Luz Síncroton.** 2016. 72 TCC (Química Bacharelado), Universidade Federal de Rio Grande
- 66 LI, H. R. et al. Luminescence properties of transparent hybrid thin film covalently linked with lanthanide complexes. **Thin Solid Films**, v. 416, n. 1-2, p. 197-200, Sep 2002. ISSN 0040-6090. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000178582700029 >.
- 67 RAJAJEYAGANTHAN, R. et al. Surface Modification of Synthetic Polymers Using UV Photochemistry in the Presence of Reactive Vapours. **Brazilian Polymer Congress**, v. 299-300, p. 175-182, 2011. ISSN 1022-1360. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000298852100022 >.
- 68 BIANCHI, R. F. **Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos.** 2009. 159 Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos/Instituto de Física de São Carlos/Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo
- 69 TEODORESCU, M. **Reserch on Biomimetics Applicability in Textile Products.** 2012. 23, Technical University "Gheorghe Asachi" of Iasi
- 70 SINGH, A.; MUKHERJEE, M. Swelling dynamics of ultrathin polymer films. **Macromolecules**, v. 36, n. 23, p. 8728-8731, Nov 2003. ISSN 0024-9297. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000186558500024 >.
- 71 SILVA, B. E. L. D. **Características ópticas e morfológicas do Silício poroso produzido por processo de anodização em soluções HF-Acetonitrila e HF-Etanol.** 2014. 44 Projeto de Iniciação Científica, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
- 72 HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Inorganic Chemistry.** 4. Pearson Education Limited, 2012. 1213
- 73 ALLOUCHE, A. R. Gabedit-A Graphical User Interface for Computational Chemistry Softwares. **Journal of Computational Chemistry**, v. 32, n. 1, p. 174-182, Jan 2011. ISSN 0192-8651. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000285311200017 >.
- 74 BULAT, F. A. et al. Condensation of frontier molecular orbital Fukui functions. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n. 2, p. 342-349, Jan 2004. ISSN 1089-5639. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:000187951600013 >.
- 75 FUKUI, K.; YONEZAWA, T.; SHINGU, H. A MOLECULAR ORBITAL THEORY OF REACTIVITY IN AROMATIC HYDROCARBONS. **Journal of Chemical Physics**, v. 20, n. 4, p. 722-725, 1952. ISSN 0021-9606. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1952UC09800036 >.
- 76 MONTEIRO, S. O. **Síntese, Caracterização e Avaliação de Propriedades Fotoquímicas, Biológicas e Magnéticas de Compostos Hidroxâmicos e de um**

- Complexo de Ferro(III)**. 2018. 98 Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, Universidade Federal do Rio Grande
- 77 PAVIA, D. L. et al. **Introdução à Espectroscopia**. 2016. 733 ISBN 9788522123384.
- 78 BARBOSA, L. C. D. A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Universidade Federal de Viçosa: UFV, 2007. 189 ISBN 9788572692809.
- 79 LIU, H. H. et al. Crystal structures and antimicrobial activities of copper(II) complexes of fluorine-containing thioureido ligands. **Inorganica Chimica Acta**, v. 405, p. 387-394, Aug 2013. ISSN 0020-1693. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000324223200055 >.
- 80 PENG, X. et al. Synthesis, characterization, and theoretical calculations of mononuclear copper(II) benzoate complex with 2-propylimidazole, Cu(PIM)(2)(PhCOO)(2). **Journal of Molecular Structure**, v. 967, n. 1-3, p. 54-60, Apr 2010. ISSN 0022-2860. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000276114400008 >.
- 81 PAVIA, D. L. **Introdução à Espectroscopia**. 4. São Paulo: Cengage Learning, 2015. 692 p.
- 82 VUCKOVIC, G. et al. A study of novel cobalt(II) octaazamacrocyclic complexes with aminocarboxylates or their derivatives. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 74, n. 6, p. 629-640, 2009. ISSN 0352-5139. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000268739700003 >.
- 83 DHANARAJ, C. J.; NAIR, M. S. Synthesis and characterization of cobalt(II) and zinc(II) complexes of poly(3-nitrobenzylidene-1-naphthylamine-co-succinic anhydride). **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 18, n. 5, p. 479-485, Nov 2014. ISSN 1319-6103. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000343784500018 >.
- 84 KREBS, F. C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 93, n. 4, p. 394-412, Apr 2009. ISSN 0927-0248. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000264683000002 >.
- 85 HALL, D. B.; UNDERHILL, P.; TORKELSON, J. M. Spin coating of thin and ultrathin polymer films. **Polymer Engineering and Science**, v. 38, n. 12, p. 2039-2045, Dec 1998. ISSN 0032-3888. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000078090000011 >.
- 86 STRAWHECKER, K. E. et al. The critical role of solvent evaporation on the roughness of spin-cast polymer films. **Macromolecules**, v. 34, n. 14, p. 4669-4672, Jul 2001. ISSN 0024-9297. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000169564100002 >.

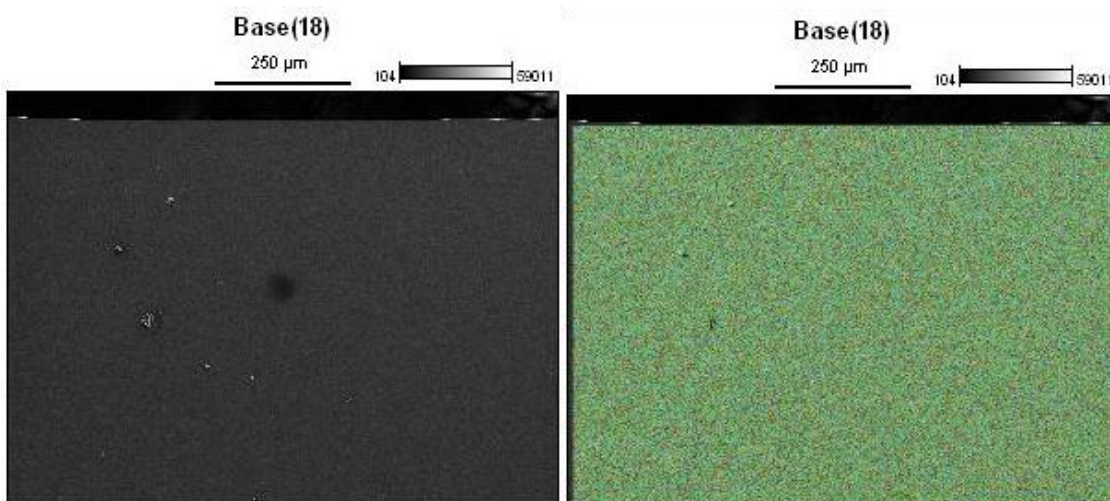
- 87 KUNG, C. W. et al. Post metalation of solvothermally grown electroactive porphyrin metal-organic framework thin films. **Chemical Communications**, v. 51, n. 12, p. 2414-2417, 2015. ISSN 1359-7345. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000348921600053 >.
- 88 GENESIO, G. et al. Recent status on MOF thin films on transparent conductive oxides substrates (ITO or FTO). **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 4, p. 2351-2363, Feb 2018. ISSN 1144-0546. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000424970300001 >.
- 89 KIM, K. J.; PARK, K. T.; LEE, J. W. Thickness measurement of SiO₂ films thinner than 1 nm by X-ray photoelectron spectroscopy. **Thin Solid Films**, v. 500, n. 1-2, p. 356-359, Apr 2006. ISSN 0040-6090. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000235764600057 >.
- 90 KORIN, E.; FROUMIN, N.; COHEN, S. Surface Analysis of Nanocomplexes by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). **ACS Biomaterials Science & Engineering**, v. 3, n. 6, p. 882-889, Jun 2017. ISSN 2373-9878. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000403386500003 >.
- 91 MIESSLER, G. L.; FISCHER, P. J.; TARR, D. A. **Química Inorgânica**. 5 ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2014. ISBN 978-85-430-0029-9.
- 92 POP-GEORGIEVSKI, O. et al. Self-assembled anchor layers/polysaccharide coatings on titanium surfaces: a study of functionalization and stability. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 6, p. 617-631, Mar 2015. ISSN 2190-4286. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000350257000002 >.
- 93 SARKAR, S. et al. Copper (II) oxide as a giant dielectric material. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 21, Nov 2006. ISSN 0003-6951. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000242220000055 >.
- 94 AL-KUHAILI, M. F. Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O). **Vacuum**, v. 82, n. 6, p. 623-629, Feb 2008. ISSN 0042-207X. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000253821000011 >.
- 95 SHOAEI, M. et al. Crystal form, defects and growth of the metal organic framework HKUST-1 revealed by atomic force microscopy. **Crystengcomm**, v. 10, n. 6, p. 646-648, 2008. ISSN 1466-8033. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000256217500002 >.
- 96 LEE, K. W. et al. Photophysical properties of tris(bipyridyl)ruthenium(II) thin films and devices. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 5, n. 12, p. 2706-2709, 2003. ISSN 1463-9076. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000183390100035 >.
- 97 MAGNUSON, M. et al. The electronic structure of poly(pyridine-2,5-diyl) investigated by soft X-ray absorption and emission spectroscopies. **Chemical Physics**, v. 237, n. 3, p. 295-304, Oct 1998. ISSN 0301-0104. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000076608300006 >.

- 98 YANG, G. et al. Flexible graphene-based chemical sensors on paper substrates. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 6, p. 1798-1801, 2013. ISSN 1463-9076. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000313566300009 >.
- 99 KRENO, L. E. et al. Metal-Organic Framework Materials as Chemical Sensors. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 1105-1125, Feb 2012. ISSN 0009-2665. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000300472300014 >.
- 100 CAMPBELL, M. G.; DINCA, M. Metal-Organic Frameworks as Active Materials in Electronic Sensor Devices. **Sensors**, v. 17, n. 5, May 2017. ISSN 1424-8220. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000404553300169 >.
- 101 SITKO, R. et al. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide. **Dalton Transactions**, v. 42, n. 16, p. 5682-5689, 2013. ISSN 1477-9226. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000316869400014 >.
- 102 ESTRADE-SZWARCKOPF, H. XPS photoemission in carbonaceous materials: A "defect" peak beside the graphitic asymmetric peak. **Carbon**, v. 42, n. 8-9, p. 1713-1721, 2004. ISSN 0008-6223. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000221948000038 >.
- 103 EDWARDS, A. H. et al. Electronic structure of intrinsic defects in crystalline germanium telluride. **Physical Review B**, v. 73, n. 4, Jan 2006. ISSN 1098-0121. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000235009700060 >.
- 104 MOGILEVTSEV, D.; BIRKS, T. A.; RUSSELL, P. S. Localized function method for modeling defect modes in 2-D photonic crystals. **Journal of Lightwave Technology**, v. 17, n. 11, p. 2078-2081, Nov 1999. ISSN 0733-8724. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000083675100022 >.
- 105 CHOI, J. S. et al. Metal-organic framework MOF-5 prepared by microwave heating: Factors to be considered. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 116, n. 1-3, p. 727-731, Dec 2008. ISSN 1387-1811. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000261133600105 >.
- 106 CALLISTER, W. D. J. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. LTC, 2002. 623
- 107 HOLLAND, O. W. et al. INFLUENCE OF SUBSTRATE-TEMPERATURE ON THE FORMATION OF BURIED OXIDE AND SURFACE CRYSTALLINITY DURING HIGH-DOSE OXYGEN IMPLANTATION INTO SI. **Applied Physics Letters**, v. 45, n. 10, p. 1081-1083, 1984. ISSN 0003-6951. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:A1984TU60200031 >.
- 108 KHEDHER, N. et al. Gettering impurities from crystalline silicon by phosphorus diffusion using a porous silicon layer. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 87, n. 1-4, p. 605-611, May 2005. ISSN 0927-0248. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000229170500058 >.

- ¹⁰⁹ PASSARELLI, J. et al. Organometallic carboxylate resists for extreme ultraviolet with high sensitivity. **Journal of Micro-Nanolithography Mems and Moems**, v. 14, n. 4, Oct 2015. ISSN 1932-5150. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000366902300018 >.
- ¹¹⁰ MOURA, C. A. D. et al. EUV photofragmentation study of hybrid nonchemically amplified resists containing antimony as an absorption enhancer (vol 8, pg 10930, 2018). **Rsc Advances**, v. 8, n. 27, p. 15029-15029, 2018. ISSN 2046-2069. Disponível em: <<Go to ISI>://WOS:000430801400037 >.
- ¹¹¹ SORTLAND, M. et al. **Positive-Tone EUV Resists: Complexes of Platinum and Palladium**. Conference on Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography VI. San Jose, CA: Spie-Int Soc Optical Engineering. Feb 23-26, 2015. p.
- ¹¹² HOTALEN, J. et al. **Advanced Development Techniques for Metal-Based EUV Resists**. Conference on Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography VIII. San Jose, CA. Feb 27-Mar 02, 2017. p.

APÊNDICE 1

Amostra 1. À esquerda: Imagem de mapeamento da amostra pós-irradiação a 30 min em UAV. À direita: Sobreposição dos átomos de Carbono, Oxigênio e Cobre na superfície de Silício.



Amostra 4. À esquerda: Imagem de mapeamento da amostra pós-irradiação a 30 min em UAV. À direita: Sobreposição dos átomos de Carbono, Oxigênio e Cobalto na superfície de Silício.

