INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 4060 Ex. 1

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

Dinâmica de Crescimento de Filmes de Platina e Ouro

Leonidas Lopes de Melo

Tese apresentada ao Instituto de
Física da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Doutor em Ciências.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cecília B. S. Salvadori
Coorientador: Prof. Dr. Mauro S. D. Cattani

Membros da Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Maria Cecília B. S. Salvadori (IFUSP)

Prof. Dr. Alain André Quivy (IFUSP)

Prof. Dr. Iberê Luiz Caldas (IFUSP)

Prof. Dr. Adnei Melges de Andrade (EPUSP)

Profa. Dra. Nélia Ferreira Leite (INPE)

São Paulo - 2004

SBI-IFUSP

305M810T4060

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

dep. 28/05/04

530.417

M528d

Dep. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Melo, Leonidas Lopes de

Dinâmicas de crescimento de filmes de platina e ouro.
São Paulo, 2004.

Teses (Doutorado) - Universidade de São Paulo

Instituto de Física - Depto. de Física Aplicada

Orientador: Profa. Dra. Maria Cecília Salvadori

Área de Concentração: Física.

Unitermos:

1.Filmes Finos - Crescimento ; 2.Filmes Finos – Modelos
de Deposição ; 3.Rugosidade Superficial ; 4.Microscópio
de Tunelamento.

USP/IF/SBI-035/2004

À minha mãe, Maria José Lopes de Melo.

Em memória de meu pai, Francisco Martins Miranda.

Agradecimentos

À Professora Maria Cecília Salvadori por sua orientação, pelas discussões e sugestões fundamentais para este trabalho.

Ao Professor Mauro Cattani por sua coorientação.

Aos membros do Grupo de Filmes Finos do IFUSP, Alfredo, Deilton, Reginaldo, Rodrigo e Fernanda.

À minha família.

Ao Laboratório de Cristalografia do IFUSP, pelas análises por difração de raios X.

Aos amigos e colegas, seriam necessárias muitas páginas para citar todos.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - Fapesp - pelo apoio financeiro, sem o qual não poderia desenvolver este trabalho.

Resumo

O caráter aleatório e não homogêneo do crescimento de filmes finos, por processo de deposição, leva à formação de uma superfície rugosa que obedece, em geral, a uma geometria fractal. A dinâmica de crescimento da superfície do filme pode ser descrita por meio de modelos de crescimento discretos, simulações numéricas e equações diferenciais estocásticas. Os modelos e as equações nos fornecem os expoentes críticos, que descrevem o comportamento da rugosidade com a escala de observação e tempo de deposição. Crescemos filmes de platina e ouro através da técnica de implantação e deposição de íons por imersão em plasma metálico. Determinamos experimentalmente os expoentes críticos por meio de microscopia de tunelamento. Comparamos os nossos resultados experimentais com previsões dadas por alguns modelos teóricos. Verificamos que há um bom acordo entre eles e as previsões dadas pela equação estocástica de Kardar, Parisi e Zhang. A estrutura cristalina dos materiais também foi analisada por meio de difração de raios X.

Abstract

The randomness and inhomogeneities in the growth of thin films generate a rough surface obeying, in general, a fractal geometry. The growth dynamics of film surface can be described by theoretical discrete models, numerical simulations and stochastic differential equations. Models and equations give the critical exponents that describe the behaviour of roughness with the observation scale and deposition time. We have synthesized platinum and gold films by metal plasma immersion ion implantation and deposition. We have measured the critical exponents by Scanning Tunneling Microscopy. Our experimental results were compared with some theoretical models predictions. We verified that there is a good agreement between them and the theoretical predictions given by the Kardar, Parisi and Zhang stochastic equation. The crystallographic structure was also analyzed by X-ray diffraction.

Sumário

Introdução	1
1 Fractais	6
1.1 O comprimento de uma costa	6
1.2 A curva Koch	9
1.3 Auto-afinidade	10
1.4 Dimensão fractal	14
2 Modelos de formação de interfaces	16
2.1 Relação de Family-Vicsek	16
2.1.1 Correlações	23
2.2 Modelos discretos	24
2.2.1 Deposição aleatória	25
2.2.2 Deposição aleatória com relaxação de superfície	27
2.2.3 Deposição balística	28
3 Modelos contínuos de crescimento de superfícies	31
3.1 Equações diferenciais estocásticas	31
3.2 Equação de Edwards-Wilkinson (EW)	35
3.2.1 Equação estocástica	36
3.2.2 Os expoentes críticos da equação EW	37

3.3	Equação de Kardar-Parisi-Zhang (KPZ)	42
3.3.1	Argumentos de escala	44
3.3.2	Expoentes da equação KPZ	45
3.3.3	Perturbações e grupo de renormalização	48
3.4	Equações com correlações espacial e temporal no ruído	49
3.4.1	Equação EW com correlações espacial e temporal	50
3.4.2	Equação KPZ com correlações espacial e temporal	50
3.5	Processos elementares em crescimento de filmes	52
3.6	Equações de crescimento	54
3.6.1	Crescimento com difusão superficial	54
3.6.2	Crescimento com dessorção	57
3.6.3	Crescimento com difusão, dessorção e defeito não-linear	59
4	Materiais e métodos	62
4.1	Equipamento de deposição	63
4.2	Microscopia de tunelamento e de força atômica	68
4.2.1	Princípios básicos de STM e AFM	68
4.2.2	Medida da rugosidade	71
4.2.3	Medida da dimensão fractal	73
4.2.4	Obtenção das imagens de STM	74
4.2.5	Medida da espessura	77
5	Resultados	79
5.1	Imagens da superfície dos filmes	79
5.2	Espessura dos filmes	80

5.3	Expoentes críticos dos filmes de platina	83
5.4	Expoentes críticos de filmes de ouro	86
6	Discussão dos resultados	89
	Conclusões	93
	Considerações Gerais	95
A	Análises complementares	98
A.1	Materiais e métodos	99
A.1.1	Deposição dos filmes	99
A.1.2	Difração de raios X	99
A.2	Resultados	101
A.2.1	Filmes de platina	101
A.2.2	Filmes de ouro	103
B	Tabelas de dados dos gráficos dos capítulos 5 e apêndice A	106
	Referências Bibliográficas	109

Introdução

A ciência e a tecnologia dos filmes finos

O desenvolvimento de novas técnicas de crescimento de filmes finos, tanto por deposição física, quanto química, estimularam nas últimas décadas a pesquisa sobre síntese e crescimento de filmes. Com essas técnicas surgiram amplas oportunidades no campo da inovação tecnológica. Como exemplos mais marcantes, podemos citar sua aplicação em microeletrônica, como as tecnologias de redução das dimensões de dispositivos semicondutores (empacotamento) em alta e muito-alta escala, *Very Large Scale Integrated Circuit (VLSIC)* e *Ultra Large Scale Integrated Circuit (ULSIC)*, que permitiram a redução drástica no tamanho e melhora no desempenho de produtos eletrônicos; o revestimento de dispositivos ópticos (como lentes, janelas ópticas, etc.) e de leitura magnética (discos rígidos e outros tipos de dispositivos de armazenamento de dados) incrementando sua performance e durabilidade; a fabricação de micro e nano-sistemas eletromecânicos; o revestimento de ferramentas de corte e tratamento de superfícies, melhorando sua eficiência e resistência contra o desgaste mecânico.

Estas aplicações decorrem das propriedades físicas e químicas dos filmes, que dependem não apenas dos elementos químicos utilizados, mas também de suas propriedades estruturais, como espessura, rugosidade, tamanho de grão, textura, aderência, etc. Dentre esses aspectos, vamos concentrar nossas atenções na rugosidade, que abordaremos usando o enfoque da dinâmica de crescimento de superfícies. Em particular, vamos estudar experimentalmente a dinâmica de crescimento das superfícies de filmes de platina e ouro. Outros aspectos, como a estrutura cristalina dos filmes, também serão abordados.

A figura 1 mostra a morfologia típica de um filme de ouro depositado por Imersão em Plasma Metálico (*MePIII&D* - *Metal Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*).

Figura 1: Imagem típica de filmes de ouro. [1]

Essa imagem foi obtida por Microscopia de tunelamento (*STM* - *Scanning*

Tunneling Microscopy), técnica que nos permite obter imagens da topografia da superfície do filme, quantificando a altura em cada ponto da imagem.

Assim, para imagens obtidas por STM é possível definir a altura média da superfície $\langle h(x, y) \rangle$ e o desvio quadrático médio, $w^2 = \langle (h(x, y) - \langle h(x, y) \rangle)^2 \rangle$. O desvio quadrático médio é definido como rugosidade, e o seu valor pode ser obtido conhecendo a superfície $h(x, y)$. Num processo de deposição de filmes, a altura muda com o tempo, de modo que passa a ser $h(\mathbf{x}, t)$. Para descrever a rugosidade temos que saber como se comporta esta função durante o crescimento dos filmes.

Na tentativa de descrever a rugosidade de filmes crescidos por processo de deposição, vários trabalhos foram publicados nos últimos anos tendo como ênfase a abordagem da dinâmica de crescimento de superfícies fractais [1-10]. Os modelos, em geral, são baseados em simulação de processos de deposição e em equações diferenciais estocásticas. Os modelos e as equações descrevem o comportamento espacial e temporal da rugosidade por meio de um conjunto de parâmetros chamados *expoentes críticos*.

Os aspectos citados acima serão apresentados ao longo deste trabalho da seguinte maneira:

No capítulo 1, veremos o conceito de fractalidade. Vamos desenvolver este conceito, a partir de exemplos simples da medida da dimensão fractal, e então, chegaremos ao conceito de auto-afinidade, que, como veremos nos

capítulos que seguem, define as propriedades de invariância de escala de objetos e funções com as quais descreveremos a dinâmica da superfície dos filmes.

No capítulo 2 estudaremos os modelos discretos de crescimento de superfícies. Vamos observar a interface de modelos já muito estudados na literatura. Algumas interfaces geradas pelos modelos são fractais. A rugosidade destas interfaces obedece à leis de escala, cujo comportamento é descrito pelos expoentes críticos α , β e z .

No capítulo 3, apresentaremos os modelos contínuos de crescimento, que baseados nos modelos discretos, descrevem o crescimento da superfícies por meio de equações diferenciais estocásticas. Veremos como podemos construir as equações que descrevem a altura da superfície, que pode se por meio de argumentos de simetria, ou por meio de argumentos físicos, que levam em conta os processos mais importantes durante o crescimento dos filmes. Ainda neste capítulo, introduziremos os conceitos de correlações espacial e temporal de ruído, que de acordo com a literatura, têm papel importante no valor dos expoentes críticos.

De posse destas idéias, e do significado dos expoentes α , β e z , vamos desenvolver no capítulo 4 a parte experimental do trabalho, que será voltada para a medida dos expoentes críticos dos filmes de platina e de ouro crescidos com técnica de deposição MePIII&D. Discutiremos também os procedimen-

tos e as técnicas usadas para caracterizar as amostras. No capítulo 5 apresentaremos os valores para os expoentes críticos, medidos experimentalmente. De posse destes resultados, vamos interpretar no capítulo 6 a dinâmica de crescimento dos filmes à luz dos modelos propostos na literatura. No final apresentaremos nossas conclusões e considerações gerais.

Capítulo 1

Fractais

1.1 O comprimento de uma costa

Para introduzir o conceito de fractalidade e sua aplicação no estudo da dinâmica de crescimento de superfícies, vamos analisar o problema clássico da medida do comprimento de uma costa. Na figura 1.1 vemos a costa da Noruega, cujo comprimento pretendemos medir usando o método conhecido como “*Box Counting*” [4, 9]. Este método consiste em medir o comprimento cobrindo a curva com uma grade, cujas células possuem dimensões $\delta \times \delta$, e depois contar o número de células $N(\delta)$ necessárias para cobrir a costa. O comprimento da costa é dado por $L(\delta) = N(\delta) \times \delta$. Se a costa da Noruega possui comprimento L_N bem definido, podemos esperar que o $N(\delta)$ seja inversamente proporcional a δ , de modo que $L(\delta) = N(\delta) \times \delta$ se aproxima de L_N à medida que fazemos δ menor. Todavia, isto não ocorre.

Figura 1.1: A costa da Noruega. O contorno foi traçado de um atlas e digitalizado com resolução de 1800×1200 elementos. A grade quadrada indica um espaço de $\delta \sim 50\text{km}$. [4]

Na figura 1.2a vemos o gráfico $\log L(\delta) \times \log(\delta)$, onde notamos que o comprimento $L(\delta)$ cresce à medida que o padrão de medida δ diminui, e mostra que $L(\delta)$ não tende a um valor fixo.

A medida aproximada do comprimento é dada pela fórmula

$$L(\delta) \simeq a\delta^{1-D}. \quad (1.1)$$

Figura 1.2: (a) A medida do comprimento $L(\delta)$ da costa mostrada na figura 1.1, como função do lado δ dos quadrados usados para cobrir a costa no mapa. A linha reta no gráfico log-log corresponde à relação $L(\delta) = a \cdot \delta^{1-D}$, com $D \simeq 1,52$. (b) O número de “células” $N(\delta)$ de tamanho δ necessárias para cobrir a costa em função de δ . [4]

Para uma curva suave poderíamos esperar $L(\delta)$ tender a a para δ suficientemente pequeno. Entretanto, vemos que $D = 1,52$. A costa é um fractal com *dimensão fractal* D . No gráfico da figura 1.2b vemos que o número de células é

$$N(\delta) \sim \delta^{-D}. \quad (1.2)$$

Se aplicarmos este método ao cálculo do comprimento de um círculo vamos encontrar $D = 1$, como deveríamos esperar. [4]

1.2 A curva Koch

Um outro exemplo clássico no estudo de fractais é a *Curva Koch*, que é construída por um processo iterativo, como mostra a figura 1.3 [4, 10].

Figura 1.3: Construção da curva Koch. [4]

Para a unidade de comprimento, *passo* $n=0$, temos $L(1) = 1$, para $n=1$ teremos $L(1/3) = 4/3$, para $n=2$ fica $L(1/9) = 16/9$. No caso genérico n temos $L(\delta) = (4/3)^n$ com padrão de medida (escala) $\delta = 3^{-n}$. A Curva Koch é definida no limite $n \rightarrow \infty$. Escrevendo

$$L(\delta) = \left(\frac{4}{3}\right)^n \simeq \delta^{1-D}, \quad (1.3)$$

teremos após alguma algebra

$$D = \frac{\ln 4}{\ln 3} \simeq 1,23. \quad (1.4)$$

Deste modo, vemos que o número de quadrados é $N(\delta) \sim \delta^{4/3}$. A Curva Koch é auto-similar, ou seja, é um objeto invariante por transformações isotrópicas. Em outras palavras, se mudarmos a escala de observação igualmente em todas as direções, um fractal auto-similar exibirá a mesma forma. [4, 9]

1.3 Auto-afinidade

Fractais auto-afins são objetos invariantes por transformações afins [7, 10]. Isto significa que um objeto auto-afim é invariante por uma mudança de escala anisotrópica [5, 7, 9]. A figura 1.4 ilustra o conceito de transformação anisotrópica.

Figura 1.4: O efeito de reescala (a) isotrópica e (b) anisotrópica de um círculo. [5]

Em (a) o círculo sofre uma mudança de escala isotrópica, permanecendo semelhante ao objeto original. Em (b) a mudança de escala anisotrópica transforma o círculo numa elipse, neste caso o objeto é diferente do original.

Para quantificar superfícies complexas, estamos interessados em uma sub-classe de fractais descritos por funções bem definidas, chamadas de *funções auto-afins*. No caso de uma função de uma única variável x , $h = h(x)$, a auto-afinidade é representada do seguinte modo:

$$h(bx) \sim b^\alpha h(x). \quad (1.5)$$

Ou seja, uma mudança em x de um fator b muda h por um fator b^α , onde α é denominado *fator auto-afim* (ou *fator de Hölder*). No caso em que $\alpha = 1$ a função é auto-similar, ou seja, é invariante por transformações isotrópicas. [5, 7].

Como exemplo de uma função auto-afim, temos a curva da função Weierstrass-Mandelbrot ($C(t)$) [4] definida por

$$C(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{(1 - \cos b^n t)}{b^{(2-D)n}} \quad (1.6)$$

Fazendo $t \rightarrow bt$ em (1.6) temos:

$$C(bt) = b^{2-D} C(t) \quad (1.7)$$

O gráfico de $C(t)$ está apresentado na figura 1.5

Figura 1.5: A função Weierstrass-Mandelbrot $C(t)$ com (a) $D = 1,2$ e $b = 1,5$. (b) $D = 1,5$ e $b = 1,5$. (c) $D = 1,8$ e $b = 1,5$. Em (d) $D = 1,8$ e $b = 1,5$ e $0 \leq t \leq 1$. (e) $0 \leq t \leq b^{-4}$. (f) A curva em (e) é reescalada no intervalo $0 - 1$. [4]

Prosseguindo nesta linha, vamos agora estudar superfícies e sólidos. Para medir a área de uma superfície podemos recobri-la com quadrados de área δ^2 . Sendo $N(\delta)$ o número de quadrados necessários para cobrir a superfície, temos

$$A(\delta) = N(\delta) \times \delta^2. \quad (1.8)$$

Escrevendo $N(\delta) \sim \delta^{-D}$ em (1.8) encontramos

$$A(\delta) \sim \delta^{2-D}. \quad (1.9)$$

Consideremos como exemplo a imagem da superfície de um filme de diamante dada na figura 1.6.

Figura 1.6: *Superfície de um filme de diamante crescido por deposição química a vapor. [12]*

Esta imagem foi obtida por Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy - AFM*). Colocando num gráfico $\log A(\delta) \times \log \delta$ determinamos a inclinação da reta, que nos fornece $2 - D$. Esta análise de fractalidade resulta em $D = 2,47$, de acordo com (1.9) [11–13]. Na seção 4.2 veremos

como a dimensão fractal da superfície dos filmes pode ser determinada por meio de um programa, que faz parte dos recursos de análises estatísticas do Microscópio de Força Atômica do Laboratório de Filmes Finos do IFUSP.

Relações semelhantes surgem quando temos problemas envolvendo volumes. Suponhamos ter de preencher buracos na superfície de um material com esferinhas de raio δ . Sendo $N(\delta) \sim \delta^{-D}$ o número de esferas necessárias teremos

$$V(\delta) \sim N(\delta) \times \delta^3 \sim \delta^{3-D} \quad \therefore \quad \log V(\delta) \sim (3 - D) \log \delta. \quad (1.10)$$

Colocando num gráfico $\log V(\delta) \times \log \delta$ podemos esperar que a inclinação da reta seja $3 - D$.

1.4 Dimensão fractal

Segundo a Geometria Euclidiana devemos esperar que:

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} L(\delta) = L_0, \quad \lim_{\delta \rightarrow 0} S(\delta) = S_0, \quad \lim_{\delta \rightarrow 0} V(\delta) = V_0. \quad (1.11)$$

onde L_0 , S_0 e V_0 são constantes (comprimento, área ou volume de um objeto) independentes de δ . Desse modo, para objetos euclidianos, devemos ter

$$D = 1, 2 \text{ ou } 3. \quad (1.12)$$

Um objeto é denominado de fractal quando

$$D \neq 1, 2 \text{ ou } 3. \quad (1.13)$$

Nestes casos o, número D é chamado de *dimensão fractal ou dimensão de Hausdorff Besicovitch* [4, 7, 9]. Para uma curva $z = h(x)$ que é auto-afim, pode-se mostrar que [7, 14], da propriedade $h(bx) \sim b^\alpha h(x)$, decorre

$$D = D_E - \alpha, \quad (1.14)$$

onde $D_E = 2$ é a *dimensão euclidiana* do plano (z, x) que contém a curva. Quando temos uma superfície auto-afim $z = h(x, y)$, com $h(bx, by) = b^\alpha h(x, y)$, obtemos $D = 3 - \alpha$.

Através do gráfico da figura 1.2 temos $D = 1,52$ para a figura 1.1. Para a superfície do filme de diamante da figura 1.6 temos $D = 2,470$ e, consequentemente, o fator auto-afim é $\alpha = 0,53$, supondo que a superfície seja auto-afim [12, 13].

Capítulo 2

Modelos de formação de interfaces

2.1 Relação de Family-Vicsek

A formação de interfaces e superfícies é influenciada por uma série de fatores e é praticamente impossível determinar todos eles. Entretanto sempre esperamos que exista um número pequeno de leis básicas com as quais possamos determinar a morfologia e a dinâmica de crescimento.

Para melhor entendermos essas idéias, vamos seguir de perto o que é visto no livro *Fractal concepts in surface growth*, publicados por Stanley e Barabási [5]. Iniciemos com o caso de uma interface unidimensional ($d = 1$), isto é, o crescimento ao longo de uma linha composta por L colunas, como mostra a figura 2.1.

Figura 2.1: *Modelo de interface gerada por um processo de deposição.* [5]

Nosso principal objetivo é determinar a altura da interface $h(i, t)$ e a partir desta, a altura média e o desvio médio quadrático, que define a rugosidade da interface.

Definimos a altura ou interface como *o conjunto de partículas no agregado que estão no topo de cada coluna.*

Vamos agora definir a altura média e o desvio quadrático médio, que vamos chamar de rugosidade.

- A *altura média* $\bar{h}$ no intervalo L é definida como:

$$\bar{h} \equiv \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L h(i, t) \quad (2.1)$$

onde $h(i, t)$ é a altura da coluna i no instante t . Se a taxa de deposição é constante, a altura média cresce linearmente com o tempo, $\bar{h}(t) \sim t$.

- O *desvio quadrático médio da altura*, ou *rugosidade*, é por definição:

$$w(L, t) \equiv \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [h(i, t) - \bar{h}(t)]^2}. \quad (2.2)$$

Para monitorar a rugosidade quantitativamente, medimos o desvio quadrático médio da interface como função do tempo. Por definição, o crescimento inicia em linha horizontal; a interface no instante $t = 0$ é simplesmente uma linha reta, com rugosidade zero. À medida que a deposição ocorre, a interface torna-se gradualmente rugosa.

Modelos teóricos discretos constituem uma fração muito grande do empenho feito até hoje para analisar o crescimento de interfaces. Em geral os modelos são baseados em idéias simples e o processo de deposição é investigado através de simulação computacional [5–7].

Um gráfico típico da evolução temporal da rugosidade da interface, gerado pelo modelo de deposição balístico, (que estudaremos na secção 2.2.3, tem duas regiões separadas pelo *tempo de “crossover”* t_x como mostra a figura 2.2.

Para tempos pequenos, a rugosidade cresce como uma potência do tempo,

$$w(L, t) \sim t^\beta \quad [t \ll t_x] \quad (2.3)$$

O expoente β , que vamos chamar de *expoente de crescimento*, caracteriza a

Figura 2.2: *Crescimento da rugosidade com o tempo no modelo de deposição balística. Podemos notar o comportamento da rugosidade em dois regimes diferentes, separados por um tempo de “crossover” [5].*

dependência temporal da dinâmica.

A rugosidade cresce como função do tempo até atingir o valor de saturação w_{sat} (figura 2.2). Na figura 2.3 vemos quatro curvas diferentes correspondendo a evoluções temporais simuladas com diferentes valores de L .

Figura 2.3: *Evolução temporal da rugosidade da interface do modelo de deposição balística para diferentes valores de L : $L = 100$ ($\circ$), $L = 200$ ($\square$), $L = 400$ ($\diamond$), $L = 800$ ($\triangle$). $L = 200$ corresponde à figura 2.12. [5]*

À medida que L cresce, a rugosidade de saturação cresce obedecendo à seguinte lei de potência,

$$w_{sat} \sim L^\alpha \quad [t \gg t_x] \quad (2.4)$$

O expoente α , chamado *expoente de rugosidade*, caracteriza o comportamento da rugosidade em relação ao tamanho do sistema. Se a interface gerada pelo processo de deposição for auto-afim, o expoente α equivale ao expoente de Hölder definido na secção 1.3.

O tempo de *crossover* (t_x) depende do tamanho do sistema,

$$t_x \sim L^z, \quad (2.5)$$

onde z é chamado *expoente dinâmico*. A construção da figura 2.2 é um modo simples de estimar t_x .

Os expoentes de escala α , β e z não são independentes. Existe um modo simples de projetar as curvas figura 2.3 em uma só. Fazendo o gráfico de $w(L, t)/w_{sat}(L)$ como função do tempo resulta em curvas que saturam no mesmo valor, independente do tamanho do sistema, como mostra a figura 2.4.

Deste modo, é possível fazer a projeção para o mesmo tempo característico normalizando o gráfico por t/t_x .

Figura 2.4: *Reescala da rugosidade, mostrando que diferentes curvas recaem em uma única curva exibindo propriedades de escala.* [5]

Estas observações sugerem que:

$$\frac{w(L, t)}{w_{sat}(L)} \sim f\left(\frac{t}{t_x}\right), \quad (2.6)$$

onde $f(u)$ é chamada função de escala, sendo $u = t/t_x$.

A partir de (2.4) e (2.5) tem-se a *relação de Family-Vicsek* [7, 15]:

$$w(L, t) \sim L^\alpha f\left(\frac{t}{L^z}\right) \quad (2.7)$$

Para $u \ll 1$, $f(u) \sim u^\beta$ e para tempos muito maiores que t_x , ou seja, $u \gg 1$, $f(u) = cte$.

Fazendo na horizontal t/L^z e na vertical $w(L, t)/L^\alpha$, as diferentes curvas devem convergir para uma curva que exhibe propriedades de função de escala,

$f(u)$, como vemos na figura 2.5.

Figura 2.5: As diferentes curvas da rugosidade para o modelo de deposição balística reescalam de acordo com a equação (2.7). [5]

Observando a figura de $w \times t$, verificamos que ao nos aproximar de t_x pelos dois lados encontramos a relação

$$t_x^\beta \sim L^\alpha, \quad (2.8)$$

que resulta em:

$$z = \frac{\alpha}{\beta} \quad (2.9)$$

2.1.1 Correlações

Como o tempo e a rugosidade de saturação aumentam com o tamanho do sistema, pode-se sugerir a existência de *efeito de tamanho do sistema*. Estamos interessados em conhecer o mecanismo que leva à saturação e como o sistema satura. Para isto precisamos discutir uma propriedade marcante dos processos de crescimento, a existência de *correlações*. As correlações desenvolvem-se ao longo da superfície. Isto implica que diferentes pontos da superfície não são completamente independentes, mas dependem dos sítios vizinhos. A origem microscópica dessas correlações não é bem conhecida. A figura 2.6 ilustra o crescimento lateral devido a uma transferência de informação entre sítios da interface (correlação).

Figura 2.6: *Crescimento lateral do modelo de deposição balística. O crescimento inicia sobre um substrato plano, com uma coluna mais alta que os sítios vizinhos. Esta flutuação na altura captura partículas que estão chegando, formando uma árvore que cresce tanto lateralmente quanto verticalmente. A figura ilustra a propagação de informação durante o crescimento. [5]*

A distância típica ao longo da qual um sítio “parece saber de outro” é denominada de *comprimento de correlação* (ξ). No início do crescimento, os sítios são não correlacionados, e durante a deposição ξ cresce com o tempo. Para um sistema finito, ξ não pode crescer indefinidamente, porque é limitado pelo tamanho do sistema (L). Quando ξ atinge o tamanho do sistema, toda interface está correlacionada, resultando na saturação. Portanto, na saturação teremos

$$\xi \sim L. \quad [t \gg t_x] \quad (2.10)$$

De acordo com (2.7), a saturação ocorre no tempo t_x dado por (2.8). Substituindo L por ξ obtemos $\xi \sim t_x^{1/z}$, que também vale para $t \ll t_x$, assim

$$\xi \sim t^{1/z}. \quad [t \ll t_x] \quad (2.11)$$

2.2 Modelos discretos

Vamos analisar 3 modelos discretos de crescimento de interfaces: *Deposição Aleatória*, *Deposição Aleatória com Relaxação de Superfície* e *Deposição Balística*. Os programas computacionais destes modelos são relativamente simples e os resultados são muito úteis para a análise do processo

de crescimento.

2.2.1 Deposição aleatória

O modelo de deposição aleatória (DA) é o mais simples que vamos tratar em nosso trabalho. Ele está ilustrado na figura 2.7. A partícula cai verticalmente de uma posição aleatória sobre a superfície até chegar no topo da coluna onde se fixa. A figura 2.8 exibe a dinâmica da interface.

Figura 2.7: *Crescimento da interface do modelo DA. [5]*

Figura 2.8: *Interface gerada em simulação para o modelo DA, depois da deposição de 1600 partículas sobre substrato de tamanho $L=100$. O contraste de cores indica a evolução temporal da rugosidade. [5]*

Na interface deste modelo não ocorrem correlações. Deste modo, cada coluna cresce de forma independente com probabilidade $p = \frac{1}{L}$, onde L é o tamanho do sistema. A probabilidade de que uma coluna tenha altura h depois da deposição de N partículas é [5]

$$P(h, N) = \binom{N}{h} p^h (1-p)^{N-h} \quad (2.12)$$

definindo o tempo de deposição $t = N/L$, a altura média cresce linearmente com t

$$\langle h \rangle \equiv \sum_{h=1}^N h P(h, N) = Np = \frac{N}{L} = t. \quad (2.13)$$

A média do quadrado de h é obtida por cálculo direto

$$\langle h^2 \rangle \equiv \sum_{h=1}^N h^2 P(h, N) = Np(1-p) + N^2 p^2. \quad (2.14)$$

A rugosidade da interface é dada por:

$$w^2(t) \equiv \langle (h - \langle h \rangle)^2 \rangle = \langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2 = Np(1-p) = \frac{N}{L} \left(1 - \frac{1}{L}\right), \quad (2.15)$$

como $t = N/L$, obtemos de (2.15) $w(t) \sim t^{1/2}$. Portanto,

$$\beta = \frac{1}{2}. \quad (2.16)$$

A rugosidade cresce indefinidamente, não há saturação. A distância de correlação é $\xi(t) = 0$. Em termos de expoentes críticos o modelo DA pode ser descrito por

$$\alpha = \text{n\~ao definido e } \beta = \frac{1}{2}. \quad (2.17)$$

Como α não está definido a interface não é auto-afim.

2.2.2 Deposição aleatória com relaxação de superfície

No modelo de deposição aleatória com relaxação de superfície (DARS) a partícula cai verticalmente de uma posição aleatória até atingir o topo de uma coluna. Todavia, diferente do modelo de deposição aleatória, a partícula se difunde para uma posição de altura mais baixa, desde que não se afaste da posição original além de uma distância finita. As figuras 2.9 e 2.10 ilustram a simulação e a evolução temporal da interface.

Figura 2.9: *Crescimento da interface do modelo DARS. [5]*

Figura 2.10: *Interface gerada em simulação para o modelo DARS, depois da deposição de 35000 partículas sobre substrato de tamanho $L=100$. Podemos notar que a interface é menos rugosa que a gerada no modelo de deposição aleatória. [5]*

Como resultado do processo de relaxação, a interface final será mais suave (com menor rugosidade) se comparada com o modelo de deposição aleatória. Portanto, a partícula compara a altura das colunas próximas ao atingir a interface para decidir onde fixar-se. Este processo gera *correlações* ao longo das colunas vizinhas. Simulações em uma dimensão resultam em $\beta = 0,24 \pm 0,01$ e $\alpha = 0,48 \pm 0,02$. As correlações durante o processo de crescimento provocam a saturação da rugosidade.

2.2.3 Deposição balística

No modelo de deposição balística (DB), as partículas são depositadas em pontos aleatórios sobre uma superfície horizontal, localizada a uma distância

muito maior que a máxima altura da interface. As partículas caem em linha vertical até atingirem a superfície onde se fixam, como mostra a figura 2.11.

Figura 2.11: *Crescimento da interface do modelo DB. A partícula chega na interface e se fixa na primeira coluna que atingir.*

O agregado gerado neste processo possui uma geometria muito particular. A figura 2.12 mostra a estrutura obtida por simulação computacional.

Figura 2.12: *Interface gerada em simulação para o modelo DB, depois da deposição de 35000 partículas sobre substrato de tamanho $L=200$.*

Podemos notar o aparecimento de buracos e que a rugosidade cresce à medida que mais partículas são depositadas. Simulações numéricas para $d = 1$, mostram que

$$\alpha = 0,47 \pm 0,02 \quad e \quad \beta = 0,33 \pm 0,01 \quad (2.18)$$

Enfim, ocorre a saturação da rugosidade, implicando no fato de $\xi \neq 0$.

Capítulo 3

Modelos contínuos de crescimento de superfícies

3.1 Equações diferenciais estocásticas

Com o objetivo de estudar analiticamente o fenômeno de deposição, *equações diferenciais estocásticas* foram criadas baseadas nos modelos discretos que tiveram sucesso [5–7]. De um modo geral, a equação que deve descrever a altura $h(\mathbf{x}, t)$ de uma interface de dimensão d , seria dada por:

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \Phi(\mathbf{x}, t) \quad (3.1)$$

onde $\Phi(\mathbf{x}, t)$ é *número de partículas por unidade de tempo que chegam na posição $\mathbf{x}$ no instante t* .

Nosso objetivo é escrever a função $\Phi(\mathbf{x}, t)$ da maneira mais simples possível compatível com as simetrias do sistema. Além disso, admitiremos que $h(\mathbf{x}, t)$ é uma função bem definida, descrevendo um contínuo onde dimensões atômicas ou moleculares não são levadas em conta. Em outras palavras,

a equação deverá ser válida para um limite hidrodinâmico, ou seja, onde grandes distâncias ($x \rightarrow \infty$) e tempos longos ($t \rightarrow \infty$) são considerados preferencialmente. Além disso não existe nenhuma força ($\vec{F}$) puxando ou empurrando a interface (pressão externa, por exemplo), o que corresponde a uma interface em equilíbrio (veja a figura 3.1). Supomos também que um meio não está crescendo às expensas do outro.

Figura 3.1: Ilustração de uma interface unidimensional $h(x,t)$, onde $\vec{n}$ é a direção de crescimento e $\vec{F}$ é uma força externa. No caso de uma interface em equilíbrio, que vamos estudar, $\vec{F} = 0$. [5]

Escrevemos $\Phi(\mathbf{x}, t) = G(h, \mathbf{x}, t) + \eta(\mathbf{x}, t)$, onde $G(h, \mathbf{x}, t)$ é uma função genérica que depende da altura $h(\mathbf{x}, t)$, da posição $\mathbf{x}$ e do tempo t , e $\eta(\mathbf{x}, t)$ é um termo que leva em conta o ruído, ou seja, as *flutuações aleatórias* no processo de deposição. Com essa separação podemos determinar $G(\mathbf{x}, t)$ obedecendo às seguintes propriedades de simetria:

a) *Invariância por translação temporal.*

A equação de crescimento não deve depender da origem dos tempos. Em

outras palavras, deve ser invariante por uma transformação $t \rightarrow t + \delta t$. Assim, G não pode depender explicitamente do tempo: $t, t^2, \dots, t^n$. Notemos que

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial h}{\partial(t+\delta t)}.$$

b) *Invariância por uma translação espacial ao longo da direção de crescimento ($\vec{n}$).*

A equação não deve depender da escolha da origem da altura ($h = 0$). Desse modo ela deve ser invariante por uma transformação $h \rightarrow h + \delta h$. Isto implica que não podem aparecer termos com: $h, h^2, \dots, h^n$. Podemos ter $\nabla h, \nabla^2 h, \dots, \nabla^n h$, pois $\nabla(h + \delta h) = \nabla h$.

c) *Invariância por translação espacial na direção perpendicular a $\vec{n}$.*

Devemos ter invariância por uma translação $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \delta \mathbf{x}$. Portanto, não podemos ter termos com $\mathbf{x}, \mathbf{x}^2, \dots, \mathbf{x}^n$. Porém como $\partial h(\mathbf{x} + \delta \mathbf{x}) / \partial \mathbf{x} = \partial h / \partial \mathbf{x}$, ∇h pode aparecer, e conseqüentemente $\nabla^n h$, com $n > 0$.

d) *Invariância por rotação e inversão ao longo do eixo de $\vec{n}$.*

Notemos que por inversão $\mathbf{x} \rightarrow -\mathbf{x}$ não podemos ter termos do tipo $\nabla^{(2n+1)} h$, pois $\partial h / \partial(-x) = -\partial h / \partial x$. Termos de ordem par ∇h^{2n} ou $(\nabla h)^{2n}$, seriam permitidos.

e) *Simetria em cima e em baixo para h .*

Em uma situação de equilíbrio devemos esperar que as flutuações sejam similares em relação à altura média da mesma (veja figura 3.1). Portanto, a equação deve ser invariante para $h \rightarrow -h$. Desse modo, se a equação for do

tipo $\partial h / \partial t = (\nabla h)^{(2n)}$ a invariância acima não está satisfeita, pois $h \rightarrow -h$ nos leva a $-\partial h / \partial t = (\nabla h)^{2n}(-1)^{2n} = (\nabla h)^{2n}$.

Levando em conta as condições de simetria que devem ser obedecidas, a equação que governaria o crescimento da interface seria dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = & (\nabla^2 h) + (\nabla^4 h) + \dots + (\nabla^{2n} h) + (\nabla^2 h)(\nabla h)^2 + \dots \\ & \dots + (\nabla^{2k})(\nabla h)^{2j} + \eta(\mathbf{x}, t) \quad (n, k, j \geq 0) \end{aligned}$$

Como estamos interessados no limite hidrodinâmico ($x \rightarrow \infty$ e $t \rightarrow \infty$), ou seja, grandes escalas e longos tempos, as derivadas de ordem superior são menos importantes que as de ordem inferior. Podemos ver isto através de argumentos de escala:

$$\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}' = b\mathbf{x} \quad \implies \quad h(\mathbf{x}) \rightarrow h'(b\mathbf{x}) = b^\alpha h(\mathbf{x})$$

isto implica em:

$$\nabla^2 h \rightarrow \nabla'^2 h' = b^{\alpha-2} \nabla^2 h \quad \text{e} \quad \nabla^4 h \rightarrow \nabla'^4 h' = b^{\alpha-4} \nabla^4 h.$$

No limite hidrodinâmico ($b \rightarrow \infty$) o termo $\nabla^4 h$ se torna irrelevante comparado com $\nabla^2 h$. Argumento idêntico para $(\nabla^2 h)(\nabla h)^2$ ser mais importante que $(\nabla^{2k} h)(\nabla h)^{2j}$ e irrelevante comparado com $(\nabla^2 h)$.

3.2 Equação de Edwards-Wilkinson (EW)

Baseado no que vimos na secção anterior, a equação mais simples que podemos escrever seria:

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \eta(\mathbf{x}, t), \quad (3.2)$$

que é chamada de Equação de Edwards-Wilkinson (EW) [5, 7, 16]. O parâmetro ν é conhecido como *tensão superficial*. O fator $\nu \nabla^2 h$ tende a suavizar a interface diminuindo a sua rugosidade, como podemos ver na figura 3.2.

Figura 3.2: O efeito da tensão superficial ν na equação 3.2 sobre morfologia da interface. O termo $\nu \nabla^2 h(\mathbf{x}, t)$ redistribui a matéria que vai formando a interface, diminuindo a rugosidade. [5]

Vamos estudar a equação EW considerando inicialmente as flutuações aleatórias, definidas pelo ruído $\eta(\mathbf{x}, t)$ não correlacionado no espaço e no

tempo, isto é:

$$\langle \eta(\mathbf{x}, t) \rangle = 0 \quad \text{e} \quad (3.3)$$

$$\langle \eta(\mathbf{x}, t) \eta(\mathbf{x}', t') \rangle = 2D \delta^d(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t') \quad (3.4)$$

Nestas condições, a variável de ruído $\eta(\mathbf{x}, t)$ obedece a uma *distribuição gaussiana*. [5]

3.2.1 Equação estocástica

Um caso particular da equação EW é obtido fazendo $\nu = 0$, isto é:

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \eta(\mathbf{x}, t). \quad (3.5)$$

Integrando no tempo temos:

$$h(\mathbf{x}, t) = \int_0^t dt' \eta(\mathbf{x}, t').$$

Levando em conta as equações (3.3) e (3.4) encontramos:

$$\langle h(\mathbf{x}, t) \rangle = 0 \quad \text{e} \quad \langle h(\mathbf{x}, t) \rangle^2 = 2Dt,$$

deste modo

$$w^2(t) = \langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2 = 2Dt, \quad (3.6)$$

isto é,

$$w(t) \sim t^{1/2} \quad \rightarrow \quad \beta = \frac{1}{2}. \quad (3.7)$$

A rugosidade cresce sempre, não há correlação entre diferentes pontos da interface, ou seja, α não está definido, o que implica que $h(\mathbf{x}, t)$ não é auto-afim. Devemos notar que este resultado é equivalente ao obtido para o modelo discreto de deposição aleatória que vimos na seção 2.2.1. Como consequência, dizemos que o modelo de deposição aleatória e a equação estocástica (3.5) pertencem a mesma *Classe de Universalidade* [5, 7].

3.2.2 Os expoentes críticos da equação EW

Podemos obter os expoentes críticos da equação EW de duas maneiras: Uma é usando *argumentos de escala*, o que corresponde a uma análise dimensional e a outra é resolvendo a equação analiticamente.

Argumentos de escala

Se a interface $h(\mathbf{x}, t)$ é auto-afim, então fazendo as mudanças de escala

$$\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}' \equiv b\mathbf{x} \quad \text{e} \quad h \rightarrow h' \equiv b^\alpha h, \quad (3.8)$$

devemos obter uma interface estatisticamente indistinguível da original. A equação de crescimento (3.2) deve ser invariante sob esta transformação. Como a rugosidade também depende do tempo, para comparar as duas interfaces em momentos diferente devemos fazer a mudança de escala no tempo,

$$t \rightarrow t' \equiv b^z t. \quad (3.9)$$

Usando a propriedade da função delta

$$\delta(ax) = \frac{1}{a^d} \delta(x),$$

onde a é uma constante e d a dimensão de $\mathbf{x}$, podemos fazer a mudança de escala em (3.4), onde obtemos

$$\begin{aligned} \langle \eta(b\mathbf{x}, b^z t) \eta(b\mathbf{x}', b^z t') \rangle &= 2D \delta^d(b\mathbf{x} - b\mathbf{x}') \delta(b^z t - b^z t') \\ &= 2D b^{-(d+z)} \delta^d(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t') \end{aligned} \quad (3.10)$$

desta forma, a variável $\eta(\mathbf{x}, t)$ se transforma do seguinte modo:

$$\eta(b\mathbf{x}, b^z t) \rightarrow b^{-(d+z)/2} \eta(\mathbf{x}, t). \quad (3.11)$$

substituindo (3.8), (3.9) e (3.11) em (3.2) encontramos:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{z-2} \nabla^2 h + b^{-d/2+z/2-\alpha} \eta. \quad (3.12)$$

para encontrar os valores corretos dos expoentes α e z é necessário que a

equação EW seja invariante sob uma mudança de escala, isto é, os expoentes de b devem ser nulos. Deste modo temos:

$$\alpha = \frac{2-d}{2}, \quad \beta = \frac{2-d}{4} \quad \text{e} \quad z = 2. \quad (3.13)$$

Solução exata da equação EW

A equação EW é linear, e portanto, podemos resolvê-la exatamente [5, 16, 17]. Entretanto, como veremos a seguir, a equação EW não é a que rege o crescimento de filmes metálicos. Assim não nos deteremos na análise de suas soluções, descritas em detalhes nas referências. Nestes trabalhos, a *rugosidade local*, isto é, a rugosidade de uma pequena janela de tamanho $\ell \times \ell$, é definida por:

$$w_L^2(\ell, t) = \langle [h_\ell(\mathbf{x}, t) - \bar{h}_\ell(\mathbf{x}, t)]^2 \rangle_{\mathbf{x}}, \quad (3.14)$$

onde ℓ é o lado de um quadrado pequeno dentro do quadrado de lado L e $\bar{h}_\ell(\mathbf{x}, t)$ denota a altura média no quadrado $\ell \times \ell$, como mostra a figura 3.3.

Figura 3.3: Seleção de uma pequena janela de tamanho $\ell \times \ell$ em uma amostra de tamanho $L \times L$. [5]

Natterman e Tang mostraram que a solução da equação EW é:

$$w^2(\ell, t) = A_d + \frac{D}{\nu} \ell^{2-d} f_d\left(\frac{\nu t}{\ell^2}\right) + O\left(e^{-2\pi^2 \nu t/a^2}\right), \quad \text{onde} \quad (3.15)$$

$$A_d = \frac{K_d}{d-2} \left(\frac{D}{\nu}\right) \left(\frac{\pi}{a}\right)^{d-2},$$

$$f_d(u) = \frac{K_d}{(2-d)(2\pi)^{2-d}} \left(1 - e^{-8\pi^2 u} + (8\pi^2 u)^{1-\frac{d}{2}} \int_{8\pi^2 u}^{\infty} y^{\frac{d}{2}-1} e^{-y} dy\right),$$

$$u = \frac{\nu t}{\ell^2} \quad \text{e} \quad K_d = \frac{2^{1-d}}{\pi^{d/2} \Gamma(d/2)},$$

e a é o *tamanho de rede*, a menor distância que podemos considerar [17]. Para tempos pequenos temos sempre $a \ll (\nu t)^{1/2} \ll \ell$ e tempos longos devem

ser tais que $(\nu t)^{1/2} \gg \ell$. No caso de $d = 1$, a partir de (3.15) podemos mostrar que:

$$w(\ell, t) \sim \begin{cases} t^{1/4} & \therefore \beta = 0,25 \quad \text{para } a \ll (\nu t)^{1/2} \ll \ell; \\ \ell^{1/2} & \therefore \alpha = 0,5 \quad \text{para } (\nu t)^{1/2} \gg 1. \end{cases} \quad (3.16)$$

Como vimos na secção 2.2.2, as simulações numéricas para o modelo de deposição aleatória com relaxação de superfície fornecem $\alpha = 0,48 \pm 0,02$ e $\beta = 0,24 \pm 0,01$. Vemos, portanto, que a equação EW e o modelo de deposição aleatória com relaxação de superfície pertencem à mesma *classe de universalidade*.

Para $d = 2$, usando novamente a equação (3.15), obtemos:

$$w(\ell, t) \sim \begin{cases} \log t, & \text{para } a \ll (\nu t)^{1/2} \ll \ell; \\ \log \ell, & \text{para } (\nu t)^{1/2} \gg 1. \end{cases} \quad (3.17)$$

Comparando o resultado obtido através das relações de escala, $\alpha = \beta = 0$ para $d = 2$ (veja secção 3.2.2), vemos que este é condizente com os resultados exatos encontrados em (3.17) para a equação EW.

3.3 Equação de Kardar-Parisi-Zhang (KPZ)

Vimos que a equação de Edwards-Wilkinson, sem correlações espaciais e temporais, é equivalente ao modelo discreto de deposição aleatória com relaxação de superfície. Todavia, as previsões deste modelo mudam quando adicionamos à equação (3.2) um termo não-linear. A primeira extensão da equação de EW para incluir o termo não linear foi proposta por Kardar, Parisi e Zhang [5, 18, 19]. Esta equação nos permite prever os expoentes críticos do modelo de deposição balística, por meio da adição de um termo que representa o *crescimento lateral* da interface, como mostra a figura 3.4.

Figura 3.4: A origem do termo não linear na equação KPZ (3.20). O crescimento ocorre na direção normal à interface. [5]

Para incluir o crescimento lateral na equação de crescimento, primeiro adicionamos uma partícula à interface. O crescimento ocorre localmente na direção normal à interface, gerando um acréscimo δh ao longo do eixo h .

Usando o teorema de Pitágoras, temos

$$\delta h = [(v\delta t)^2 + (v\delta t \nabla h)^2]^{1/2} = v\delta t[1 + (\nabla h)^2]^{1/2}. \quad (3.18)$$

Se $|\nabla h| \ll 1$, podemos expandir (3.18),

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = v + \frac{v}{2}(\nabla h)^2 + \dots \quad (3.19)$$

isto sugere que um termo não-linear da forma $(\nabla h)^2$ deve estar presente na equação de crescimento. Tendo em vista estes argumentos, Kardar, Parisi e Zhang propuseram a seguinte equação:

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2}(\nabla h)^2 + \eta(\mathbf{x}, t), \quad (3.20)$$

que é conhecida como equação KPZ.

Através da figura 3.5 podemos entender geometricamente a contribuição do termo não-linear $(\nabla h)^2$, lembrando que $h(x, t + \delta t) = h(x, t) + \frac{\lambda}{2}(\nabla h)^2 \delta t$. Podemos ver pela figura o *crescimento lateral* gerado por $(\nabla h)^2$. A presença deste termo quebra a simetria $h \rightarrow -h$.

O termo linear $(\nabla^2 h)$ redistribui as irregularidades da superfície fazendo com que a altura média seja mantida, como mostra a figura 3.2. O termo não-linear quebra essa tendência, a equação (3.20) não é invariante por uma transformação $h \rightarrow -h$.

Figura 3.5: Efeito do termo não linear $(\nabla h)^2$ na equação KPZ. Este termo aumenta a altura pela adição de mais material nas partes da interface onde a inclinação é maior, aumentando assim, a altura média da interface. [5]

3.3.1 Argumentos de escala

Vimos que na equação KPZ aparece um termo não linear $\frac{\lambda}{2}(\nabla h)^2$. Vejamos como ficam agora as relações de escala. Aplicando as transformações (3.8) e (3.9) na equação (3.20), encontramos:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{z-2}(\nabla^2 h) + \frac{\lambda}{2} b^{2\alpha-2}(\nabla h)^2 + b^{-\frac{d}{2}-\frac{z}{2}}\eta(\mathbf{x}, t). \quad (3.21)$$

Para que haja invariância de escala devemos ter

$$\begin{aligned} z &= 2 \\ \alpha + z &= 2 \\ d + 2\alpha - z &= 0. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Notamos que há uma inconsistência entre as duas primeiras equações.

Se usássemos um ruído $\eta(\mathbf{x}, t)$ não local, haveria uma alteração somente na terceira equação, o que não retira a inconsistência. Podemos concluir então que há algo de errado com o método de mudança de escala que utilizamos para KPZ. Veremos que, de acordo com o *Grupo de Renormalização Dinâmico*, os parâmetros λ , ν e D também se transformam por uma mudança de escala e novas relações substituem as dadas em (3.22).

3.3.2 Expoentes da equação KPZ

Podemos obter os expoentes críticos da equação KPZ de duas maneiras. Uma é associando a equação KPZ à equação de Burgers e analisando a simetria das equações em relação a uma transformação de Galileu. Outra maneira é através da Equação de Fokker-Planck, que nos permite calcular exatamente o expoente de rugosidade em uma dimensão.

Equação de Burgers e invariância galileana

Vamos considerar a equação hidrodinâmica de Burgers para o campo de velocidade de um fluido irrotacional [5]

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \lambda(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v} = \nu \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla \eta(\mathbf{x}, t), \quad (3.23)$$

onde $\mathbf{v}$ é a velocidade do fluido, ν a viscosidade e $\nabla \eta(\mathbf{x}, t)$ é uma força

aleatória. A equação de Burgers pode ser obtida da equação KPZ através da mudança de variável

$$\mathbf{v} = -\nabla h, \quad (3.24)$$

lembrando que $\nabla \times \mathbf{v} = 0$. Deste modo, a equação de Burgers e a Equação KPZ devem ter expoentes de escala relacionados. O lado esquerdo da equação de Burgers é obtido da derivada total,

$$\frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v}, \quad (3.25)$$

desde que façamos $\lambda = 1$.

Estudos sobre a invariância da equação de Burgers e de KPZ por transformações de Galileu e de escala [5, 6, 20] mostram que a relação

$$\alpha + z = 2 \quad (3.26)$$

é válida para qualquer dimensão. Este resultado é confirmado pelos cálculos do grupo de renormalização dinâmico, desde que o ruído $\eta(\mathbf{x}, t)$ não apresente correlações temporais. [20]

Equação de Fokker-Planck

Dada a equação de Langevin,

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = G(h) + \eta(\mathbf{x}, t), \quad (3.27)$$

onde $\langle \eta(t)\eta(t') \rangle = 2D\delta(t-t')$, podemos associar a ela uma equação de Fokker-Planck descrevendo a evolução temporal da probabilidade $\Pi(h, t)$ de encontrarmos a altura h no instante t :

$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial h} [G(h)] + D \frac{\partial^2 \Pi}{\partial h^2}. \quad (3.28)$$

Como $h = h(\mathbf{x}, t)$, ou seja, h depende de $\mathbf{x}$, temos um conjunto contínuo de variáveis parametrizadas pela coordenada $\mathbf{x}$, com respeito à qual devemos integrar a equação de Fokker-Planck [5, 6]

$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} = - \int d\mathbf{x}^d \frac{\delta}{\delta h} \left[\left(\nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} (\nabla h)^2 \right) \Pi \right] + D \int d\mathbf{x}^d \frac{\partial^2 \Pi}{\partial h^2} \quad (3.29)$$

onde substituímos $G(h)$ por sua forma dada na equação (3.27) e $d\mathbf{x}^d$ é um elemento de volume do espaço d -dimensional.

Para $d = 1$, essa equação pode ser resolvida exatamente, fornecendo:

$$\Pi(h, t) = \exp \left(- \int dx \left[\frac{\nu}{2D} (\partial_x h)^2 \right] \right) \quad (3.30)$$

Esta solução mostra que as inclinações locais (∇h) obedecem a uma distribuição gaussiana, isto é, são aleatórias e não correlacionadas. Somando as inclinações locais aleatórias podemos obter a interface, que é exatamente

browniana. Desse modo o expoente de rugosidade da interface compatível com essa condição é: [5, 9]

$$\alpha = \frac{1}{2}. \quad [\text{KPZ}] \quad (3.31)$$

Como vimos na secção 3.3.2, a relação $z + \alpha = 2$ é válida para qualquer dimensão, disto decorre que:

$$z = \frac{3}{2} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{1}{3}. \quad [\text{KPZ}] \quad (3.32)$$

Comparando este resultado com $\alpha = 0,47 \pm 0,02$ e $\beta = 0,33 \pm 0,01$, obtido para modelo balístico (secção 2.2.3), concluímos que o modelo discreto de deposição balística e a equação KPZ pertencem a mesma classe de universalidade.

3.3.3 Perturbações e grupo de renormalização

Como vimos anteriormente, a aproximação de escala em KPZ apresenta resultados contraditórios. Para contornar este problema, podemos resolver a equação KPZ perturbativamente a partir da solução da equação linear de EW definida em (3.2). Em seguida aplicamos o Grupo de Renormalização Dinâmico (GRD) [5, 20] para obter os expoentes críticos. Estes cálculos são muito extensos e elaborados, e não os apresentaremos aqui. Eles podem ser

vistos nos trabalhos de Medina et al [20].

Vamos apresentar os resultados finais obtidos através do GRD.

- A assinatura KPZ ($\alpha + z = 2$) é válida para qualquer dimensão se não houver correlações temporais no ruído $\eta(\mathbf{x}, t)$, confirmando os resultados da secção 3.3.2, onde associamos KPZ à equação de Burgers.
- Para $d = 1$ temos $\alpha = 1/2$ e $\beta = 1/3$, confirmando a solução exata encontrada na secção 3.3.2.
- Para $d = 2$ a solução da equação KPZ diverge, $d = 2$ é uma dimensão crítica para a equação KPZ, não podemos tratar perturbativamente o problema.

3.4 Equações com correlações espacial e temporal no ruído

Se houver correlações espacial e temporal de longo alcance no ruído $\eta(\mathbf{x}, t)$, teremos

$$\langle \eta(\mathbf{x}, t) \eta(\mathbf{x}', t') \rangle \sim |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|^{2\psi-d} |t - t'|^{2\theta-1}, \quad (3.33)$$

onde ψ e θ são expoentes que caracterizam o decaimento espacial e temporal das correlações, respectivamente [5, 20].

Vamos agora estudar as equações EW e KPZ considerando os efeitos das

correlações espacial e temporal sobre os expoentes críticos.

3.4.1 Equação EW com correlações espacial e temporal

Fazendo uma mudança de escala na equação de EW, de acordo com as relações:

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &\rightarrow b\mathbf{x} \\ h &\rightarrow b^\alpha h \\ t &\rightarrow b^z t, \end{aligned} \tag{3.34}$$

e considerando o ruído com correlações definidas em (3.33) temos:

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \nu b^{z-2} \nabla^2 h + b^{\psi - \frac{d}{2} + \theta z + \frac{z}{2} - \alpha} \eta. \tag{3.35}$$

Para haver invariância de escala, devemos fazer os expoentes de b iguais a zero, obtendo

$$\alpha = \psi + 2\theta + \frac{2-d}{2} \quad \text{e} \quad z = 2 \tag{3.36}$$

3.4.2 Equação KPZ com correlações espacial e temporal

Como vimos na secção 3.3, devido à não linearidade, não é possível obter uma solução exata para a equação KPZ. Os expoentes foram obtidos usando os procedimentos do grupo de renormalização dinâmico. Medina et al estudaram a equação KPZ levando em conta apenas a correlação espacial no

ruído $\eta(\mathbf{x}, t)$ [20]. Um resultado importante é que a assinatura da equação KPZ, isto é, $\alpha + z = 2$, continua válida. Todavia, os expoentes α e z mudam para [5, 20]

$$\alpha(\psi) = 1 + \frac{2\psi - d - 1}{3} \quad \text{e} \quad z(\psi) = 1 + \frac{d + 1 - 2\psi}{3}. \quad (3.37)$$

De acordo com o grupo de renormalização, estes resultados são exatos para $d = 1$ e aproximados para $d > 1$. Para $d = 2$ teremos

$$\alpha(\psi) = \frac{2\psi}{3} \quad \text{e} \quad z(\psi) = 2 - \frac{2\psi}{3}. \quad (3.38)$$

Quando ocorrem correlações espacial e temporal, a assinatura KPZ não é necessariamente obedecida, mas quando a condição $\alpha + z = 2$ é satisfeita, Medina mostrou que a seguinte relação é válida:

$$\alpha(\psi, \theta, d) = \frac{2 + 2\psi + 4\theta - d}{3 + 2\theta} \quad (3.39)$$

e

$$z(\psi, \theta, d) = 2 - \frac{2 + 2\psi + 4\theta - d}{3 + 2\theta}. \quad (3.40)$$

Todavia, a equação KPZ com correlação espacial e temporal só pode ser tratada perturbativamente se as condições $\psi < 1$ e $\theta < 1/2$ forem satisfeitas. [20]

É importante observar que, no caso de crescimento com correlação espacial e temporal, os expoentes α e β passam a depender dos parâmetros ψ e θ . Disto decorre que processos com diferentes valores de α e β podem ser descritos pela equação KPZ, desde que a *assinatura KPZ* seja satisfeita.

3.5 Processos elementares em crescimento de filmes

Nesta secção vamos tentar descrever, dentro de um esquema um pouco diferente do visto nas secções anteriores, modelos de crescimento que incorporam os fenômenos mais significativos na superfície durante o processo de crescimento, que são a deposição, dessorção e difusão (veja figura 3.6) [5,6].

Figura 3.6: *Processos elementares na superfície: Deposição (A), dessorção (B) e difusão (C).* [5]

A morfologia da interface é determinada pela competição entre estes pro-

cessos.

- **Deposição** - Quando um átomo do vapor (ou plasma) atinge a superfície em uma posição qualquer, forma ligações com os átomos da superfície e se fixa, este processo é chamado de deposição. O filme cresce a partir da deposição de átomos cuja fonte depende da técnica usada. Na seção 4.1 descrevemos a técnica de MePIII&D, usada para produzir nosso filmes.
- **Dessorção** - A dessorção é um efeito que compete com a deposição, alguns átomos adsorvidos na superfície deixam a interface. A probabilidade de dessorção depende de quão fortemente o átomo está ligado à superfície.
- **Difusão Superficial** - O átomo adsorvido na superfície pode se difundir procurando por uma posição energeticamente mais favorável, condição normalmente satisfeita quando encontra um sítio em que possa fazer o maior número de ligações possíveis.

Tanto a difusão quanto a dessorção são fenômenos termicamente ativados, portanto, suas relevâncias nos fenômenos da superfície dependem da temperatura do sistema.

3.6 Equações de crescimento

Tomando por base o que vimos na secção anterior, tentaremos agora entender melhor o significado físico dos termos das equações já apresentadas, as equações EW e KPZ (veja secções 3.2 e 3.3), quando queremos usá-las para descrever a dinâmica de crescimento das superfícies dos filmes. Além delas, existem outras equações associadas a outros modelos que também serão discutidos a seguir.

3.6.1 Crescimento com difusão superficial

Vamos imaginar átomos sendo depositados na superfície e então se difundindo. O objetivo é encontrar uma equação da forma

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \mathcal{G}(h, \mathbf{x}, t) \quad (3.41)$$

que descreva as variações na altura $h(\mathbf{x}, t)$.

A difusão implica em uma corrente macroscópica de partículas $\mathbf{J}(\mathbf{x}, t)$, paralela ao plano definido pela altura média da superfície. Se não levarmos em conta a dessorção, as mudanças locais na altura resultam de uma corrente não nula ao longo da superfície. O número total de partículas permanece constante durante o processo de difusão, então a corrente deve obedecer à equação

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{x}, t). \quad (3.42)$$

Por outro lado, a corrente é produzida pelas variações no potencial químico local $\mu(\mathbf{x}, t)$

$$\mathbf{J}(\mathbf{x}, t) \propto \nabla \mu(\mathbf{x}, t). \quad (3.43)$$

Supondo que o potencial químico, neste caso, dependa da curvatura local da superfície e que esta seja da forma $\mu \sim 1/R$, onde R é o raio de curvatura local, como mostra a figura 3.7, teremos

$$\mu(\mathbf{x}, t) \propto -\nabla^2 h(\mathbf{x}, t). \quad (3.44)$$

Figura 3.7: Ilustração de três geometrias locais possíveis: (a) um vale onde a interface é mais favorável a uma ligação atômica, em (b) potencial químico é nulo e em (c) é energeticamente desfavorável à ligação química. [5]

Combinando (3.42) com (3.44) obtemos a equação que descreve a relaxação devido à difusão superficial [5, 6]

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K\nabla^4 h. \quad (3.45)$$

A equação (3.45) é determinística. Entretanto, durante a deposição ocorre uma aleatoriedade no sistema devido às flutuações no fluxo de partículas que chegam à superfície. Levando em conta estes fatores, Das Sarma e Tamborenea [21] propuseram a seguinte equação estocástica para o modelo contínuo de crescimento com difusão:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K\nabla^4 h + \mathcal{F} + \eta(\mathbf{x}, t) \quad (3.46)$$

onde $\mathcal{F}$ e $\eta(\mathbf{x}, t)$ são o fluxo de partículas e o ruído aleatório no fluxo de partículas, respectivamente.

A equação (3.46) tem forma similar à equação EW, sendo que a diferença é o termo linear. Na equação EW temos $\nu\nabla^2 h$ e em (3.46) temos $K\nabla^4 h$. Esta diferença afeta os expoentes de escala. As duas equações são similares no sentido de descrever a dinâmica e a morfologia de interfaces em grandes escalas (maior que o valor típico da distância interatômica) e longos tempos de deposição (depois da deposição de várias camadas) [5].

A equação (3.46) pode ser resolvida exatamente, de modo análogo à equação EW. Todavia, como estamos interessados apenas nos expoentes de

escala, vamos analisá-la tendo em vista somente os argumentos de escala.

Fazendo $\mathcal{F} = 0$ e multiplicando ambos os lados por $b^{z-\alpha}$ encontramos

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -Kb^{z-4}\nabla^4 + b^{(z-d-2\alpha)}\eta \quad (3.47)$$

Da condição de invariância de escala temos:

$$\alpha = \frac{4-d}{2}, \quad \beta = \frac{4-d}{8} \quad \text{e} \quad z = 4. \quad (3.48)$$

Para $d = 2$ fica

$$\alpha = 1, \quad \beta = 1/4 \quad \text{e} \quad z = 4. \quad (3.49)$$

3.6.2 Crescimento com dessorção

Vamos tratar agora da relevância do termo de dessorção no processo de crescimento. Desprezando a difusão superficial, podemos assumir que o processo de crescimento dominado por *deposição-dessorção* é governado pela diferença entre o potencial químico médio da fase vapor $\bar{\mu}$ e o potencial químico local da superfície $\mu(\mathbf{x}, t)$ [22], deste modo

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -B[\mu(\mathbf{x}, t) - \bar{\mu}]. \quad (3.50)$$

Usando (3.44), a equação que inclui o potencial químico se torna:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + B\bar{\mu}. \quad (3.51)$$

Adicionando à equação (3.51) os termos de fluxo e sua aleatoriedade durante a deposição temos,

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + B\bar{\mu} + \mathcal{F} + \eta, \quad (3.52)$$

que é essencialmente a equação EW.

Incluindo o termo de difusão (equação (3.45)) na equação (3.52) obtemos

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu \nabla^2 h(\mathbf{x}, t) - K \nabla^4 h(\mathbf{x}, t) + B\bar{\mu} + \mathcal{F} + \eta(\mathbf{x}, t). \quad (3.53)$$

No que segue, não levaremos mais em conta os termos $\mathcal{F}$ e $B\bar{\mu}$, pois eles não afetam os expoentes críticos a serem analisados.

Regime de escala

A equação (3.53) contém todos os termos lineares fisicamente relevantes que descrevem o crescimento da superfície. A competição entre os termos lineares $\nabla^2 h$ e $\nabla^4 h$ gera um comportamento de escala característico [5, 6]

$$L_1 = \left(\frac{K}{\nu} \right)^{1/2}. \quad (3.54)$$

Reescalando os dois termos lineares usando $\mathbf{x} \rightarrow b\mathbf{x}$ e $h \rightarrow b^\alpha h$, obtemos $\nu b^{\alpha-2} \nabla^2 h$ e $K b^{\alpha-4} \nabla^4 h$. Portanto, para pequenos comprimentos de escala

($b \rightarrow 0$) o termo difusivo predomina, enquanto que para grandes comprimentos ($b \rightarrow \infty$) a dessorção se torna mais importante.

Vemos então que a equação de crescimento suporta duas fases distintas, cada uma com seus expoentes de escala α e β , delimitadas por um comprimento característico L_1 .

Na tabela 3.1 resumimos as equações discutidas nesta secção.

Comprimento de escala	Equação	α	β	z
$L \ll L_1$	$\partial h / \partial t = -K \nabla^4 h + \eta(\mathbf{x}, t)$	$\frac{4-d}{2}$	$\frac{4-d}{8}$	4
$L \gg L_1$	$\partial h / \partial t = \nu \nabla^2 h + \eta(\mathbf{x}, t)$	$\frac{2-d}{2}$	$\frac{2-d}{4}$	2

Tabela 3.1: *Sumário da duas equações de crescimento discutidas nesta secção. As duas equações são casos particulares de (3.53).*

3.6.3 Crescimento com difusão, dessorção e efeito não-linear

Nas secções 3.1, 3.2 e 3.3 usamos argumentos de simetria para construir as equações EW e KPZ, e discutimos ainda a relevância de termos lineares e não-lineares. Quaisquer termos não-lineares no processo de crescimento com difusão precisaria obedecer à equação contínua (3.42), isto é, os termos precisam conservar o número de partículas na superfície. Esta condição eliminaria a não-linearidade $(\nabla h)^2$ da equação KPZ. Todavia, vimos na secção 3.6.2 que a dessorção na superfície induz o termo linear $\nabla^2 h$, que é plausível ainda

que o processo de desorção não necessariamente obedeça à equação contínua (3.42). Deste modo, se desejamos construir uma equação mais geral, podemos abrir mão das condições de conservação impostas à equação de crescimento. A equação não linear mais geral com dinâmica não conservativa é a equação KPZ. Portanto se os mecanismos de relaxação relevantes são deposição e dessorção, o crescimento da superfície é descrito pela equação KPZ (3.20). Entretanto, esperamos que a difusão também influencie a dinâmica da superfície. Incluindo os termos de relaxação devido à difusão e dessorção, obtemos uma equação mais geral que descreve a rugosidade da interface: [5,23,24]

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu \nabla^2 h - K \nabla^4 h + \frac{\lambda}{2} (\nabla h)^2 + \mathcal{F} + \eta(\mathbf{x}, t). \quad (3.55)$$

Regime de escala da equação geral

A equação (3.55) apresenta dois regimes de escala (confira a secção 3.6.2), de acordo com a relação entre o tamanho do sistema L e o comprimento característico L_1 (equação 3.54).

Para $L \ll L_1$ a dinâmica é dominada pela difusão. Portanto, devemos desprezar a dessorção fazendo $\lambda = \nu = 0$ em (3.55) obtendo (3.46), discutida na secção 3.6.1.

Para $L \gg L_1$ o crescimento é descrito pela equação KPZ. Para um sistema de tamanho grande e tempo de deposição suficientemente longo, a equação

KPZ descreve a rugosidade e a dinâmica final, não interessando quão importante seja o processo de difusão.

Até aqui discutimos modelos teóricos de crescimento de superfícies sem nos preocuparmos muito com a observação experimental. A teoria da dinâmica de crescimento apresenta outros modelos que, a princípio, podem descrever diversos tipos de sistemas. Apresentamos apenas os modelos supra citados porque, como veremos adiante, acreditamos que eles descrevam os sistemas físicos que vamos estudar, que no caso, são os filmes de platina e ouro crescidos pela técnica de MePIII&D. Nos capítulos que seguem, vamos abordar a parte experimental deste trabalho.

Capítulo 4

Materiais e métodos

Para estudar a dinâmica de crescimento, optamos por filmes de ouro e platina. A estabilidade química da superfície dos filmes destes materiais foram os principais fatores de suas escolhas, uma vez que a caracterização das amostras seria feita em ambiente atmosférico. A técnica de deposição usada foi a de implantação e deposição por imersão em plasma metálico (*Metal plasma immersion ion implantation and deposition - MePIII&D*). O substrato escolhido foi o silício monocristalino (100), cuja superfície apresenta baixa rugosidade. Para obter a topografia da superfície utilizamos a técnica de microscopia de tunelamento, técnica que nos permite obter imagens com ótima resolução.

De uma forma geral podemos sintetizar a parte experimental da seguinte maneira: Fizemos duas séries de filmes com a técnica de MePIII&D (de platina e de ouro) com diferentes tempos de deposição. Com o microscópio de tunelamento fizemos imagens das superfícies das amostras e medimos sua

rugosidade. Conseguimos assim, um conjunto de dados que nos permitiu fazer um gráfico da rugosidade em função do tempo de deposição e então obter o expoente de crescimento β , usando as relações de Family-Vicsek (veja secção 2.1).

Tomando as amostras de maior tempo de deposição, usamos um programa para calcular a rugosidade da superfície para diferentes ampliações, isto é, diferentes valores janelas $\ell \times \ell$. Com isto foi possível fazer um gráfico da rugosidade em função do lado da janela (ℓ), de onde determinamos o expoente de rugosidade α , usando as relações de Family-Vicsek. Desde modo medimos experimentalmente os expoentes críticos α e β , que descrevem a dinâmica de crescimento dos filmes. Estes resultados serão discutidos no capítulo 6.

Os detalhes destes e de outros procedimentos serão apresentados a seguir.

4.1 Equipamento de deposição

A técnica de MePIII&D é eficaz para produzir filmes homogêneos e de alta pureza, incluindo metais, ligas, óxidos, nitretos, carbetos, e *diamond like* [25–29].

O sistema é formado basicamente por uma câmara de vácuo dentro da qual se instala um porta objetos metálico com a possibilidade de aplicação de polarização eletrônica (*bias*), um canhão de plasma e um filtro de partículas. O vácuo necessário para iniciar a deposição no sistema é da ordem de 10^{-6}

Torr, obtido através de um conjunto de bombas: mecânica e criogênica. A figura 4.1 mostra um diagrama básico do equipamento.

Figura 4.1: *Esquema simplificado do equipamento de MePVD.* [25]

O canhão é formado por um bastão cilíndrico (catodo), feito do material que se deseja depositar, e um anodo cilíndrico, estando estas partes isoladas por um cilindro cerâmico que envolve o catodo. Um sistema elétrico fornece pulsos de tensão $V = 600 \text{ V}$, que são aplicados entre anodo e catodo [30], gerando uma descarga pulsada. Durante a descarga, o faiscamento na superfície do catodo forma pequenos sítios ativos onde o metal é vaporizado, ionizado e emitido como um jato de plasma. O anodo é passivo, agindo apenas como um coletor de elétrons. A corrente do arco de plasma é tipicamente da ordem de 200 A e a duração do arco varia entre $0,1 \text{ ms}$ e 10 ms . O plasma contém basicamente elétrons, íons e uma pequena fração de átomos neutros.

Durante o faiscamento, também são produzidas micropartículas do material do catodo, ejetadas devido ao arco voltaico.

Ao sair do canhão, o plasma é focalizado por um campo magnético axial, produzido por uma bobina enrolada no próprio anodo. Esta bobina é ligada em série com o canhão, de forma que a corrente da descarga passe por ela [31]. A vantagem desta ligação em série é obter uma perfeita coincidência entre o campo gerado e a duração do pulso. Um campo típico obtido nesta configuração é de 170 mT, com uma corrente de 200 A.

O filtro de partículas consiste em uma bobina feita de um fio espesso de cobre com a forma de um quarto de toróide (ver Figura 4.1). Esta bobina também está ligada em série com o canhão de plasma, de forma que a corrente de descarga passe por ela (após ter passado pela bobina enrolada no anodo, como descrito acima). Esta configuração gera um campo típico de 110 mT no centro do filtro de partículas, para uma corrente de descarga de 200 A [27]. A idéia da filtragem de partículas é guiar o jato de plasma por um campo magnético, através de um tubo curvo até o substrato [32]. As micropartículas terão trajetórias praticamente retas, por possuírem grande inércia, se chocando com os fios do filtro ou passando direto por ele. Assim a contaminação por micropartículas do plasma, na posição do substrato, é desprezível. O transporte de plasma observado neste filtro é discutido nas referências [33, 34].

A deposição de filmes metálicos depende unicamente da colocação de um catodo do material desejado no equipamento e a taxa de deposição depende da geometria, isto é, ajuste das distâncias entre filtro e amostra e do ajuste do catodo no canhão.

A série de filmes de platina foi produzida num equipamento instalado no Lawrence Berkeley National Laboratory, California - USA e a série de filmes de ouro crescidas no equipamento que está em operação no Laboratório de Filmes Finos do IFUSP. Estes equipamentos são similares, de forma que não há diferença no processo de crescimento dos filmes em virtude de terem sido produzidos em laboratórios diferentes.

Os substratos utilizados foram lâminas de silício monocristalino (100) adquiridos comercialmente. Estas lâminas foram previamente lavadas em banho de acetona e secadas antes de serem usadas na deposição. A rugosidade típica da superfície das lâminas é de $0,05 \pm 0,01 \text{ \AA}$. Esta medida foi feita usando microscopia de força atômica [35]. Juntamente com a amostra usada para o estudo da dinâmica de crescimento, colocamos outra amostra para fazermos medida de espessura (o procedimento para esta medida está descrito na secção 4.2.5).

A tabela 4.1 apresenta as condições de deposição usadas nos filmes. O tempo efetivo de crescimento é determinado multiplicando-se o número de pulsos (N_p) pela frequência dos pulsos (1 Hz) e pelo ciclo de trabalho do

pulso 5ms ($t = 5 \times 10^{-3} \times Np$, com t em segundos).

Substrato	Si(100)
Pressão	10^{-6} - 10^{-5} Torr
Frequência do pulso	1 Hz
Bias	aterrado
Distância saída do filtro-amostra	6 cm
Corrente do arco	200 A
Largura do pulso	5 ms
Número de pulsos - Platina	108, 275, 350, 500, 700, 1000, 1400, 2000
Número de pulsos - Ouro	200, 255, 325, 420, 540, 685, 870, 1140, 1440

Tabela 4.1: *Condições de depósito dos filmes de platina e de ouro*

É importante observar que não havia tensão aceleradora durante a deposição (bias aterrado), deste modo, a energia com que os íons atingiram a amostra foi a energia inicial que eles têm ao sair do canhão. Estes valores foram determinados por Anders e Yushkov [36]. Para a platina esta energia é de 67,2 eV e para o ouro é de 49,0 eV. O aquecimento das amostras pela deposição dos íons é pouco intenso, de modo que os filmes crescem à temperatura ambiente.

4.2 Microscopia de tunelamento e de força atômica

Para obter imagens da superfície dos filmes utilizamos a técnica de microscopia de tunelamento (STM - *Scanning Tunneling Microscopy*). Dentre as técnicas de SPM (*scanning probe microscopy*), esta é a que apresenta a melhor resolução para as ampliações necessárias neste trabalho, que como veremos mais tarde, foram imagens com $500\text{ nm} \times 500\text{ nm}$ de área para os filmes de platina e $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ de área para os filmes de ouro, sempre com resolução de $512 \times 512\text{ pixels}$. Outra técnica de SPM usada neste trabalho foi a técnica de microscopia de força atômica (AFM - *Atomic Force Microscopy*), que foi usada no procedimento experimental de medida de espessura das amostras (veja seção 4.2.5).

As medidas de STM e AFM foram feitas usando um microscópio modelo Nanoscope IIIa fabricado pela Digital. Um software que acompanha este microscópio nos permite determinar a medida da rugosidade e da dimensão fractal das imagens. A seguir descreveremos os princípios básicos de STM e AFM.

4.2.1 Princípios básicos de STM e AFM

No modo STM, uma ponta metálica de platina-irídio ou tungstênio é aproximada da superfície de uma amostra condutora até que tenhamos uma

corrente de tunelamento entre a ponta e a superfície, mediante a aplicação de uma diferença de potencial. A amostra é fixada em um “scanner” formado por um conjunto de cerâmicas piezelétricas que são responsáveis pela movimentação da amostra nas direções x , y e z . Durante a varredura, a distância entre a ponta e a superfície é mantida constante através de correções na posição vertical da amostra em relação à ponta, como mostra a figura 4.2.

Figura 4.2: Esquema básico do microscópio de tunelamento. [42]

A distância d e a corrente de tunelamento I estão relacionadas através da equação:

$$I(d) \sim V e^{-cd} \quad (4.1)$$

onde V é a tensão aplicada entre a ponta e amostra e c uma constante [37,40].

O sinal da corrente de tunelamento vai para um circuito eletrônico de controle que aplica uma tensão no “scanner” na direção vertical (z) de modo que, como dito anteriormente, a corrente permaneça constante e conseqüentemente a distância d . A variação na altura z e as posições (x, y) são armazenadas no computador, e no final da varredura esses dados formam um arquivo de imagem da superfície do filme.

No modo AFM de contato, a sonda é formada por uma ponta (ou agulha) fixada em um cantilever [41, 42]. A agulha permanece em contato com a superfície da amostra durante a varredura, como mostra a figura 4.3. Assim como no STM, a amostra é fixada ao “scanner”. Vemos na figura que um feixe de laser incide sobre a extremidade do cantilever e é refletido em direção a um fotosensor (formado pelos fotodiodos A e B) que mede a deflexão do cantilever.

Quando a ponta varre a superfície da amostra, ela sofre uma deflexão devido à variação na topografia da superfície e, como consequência, ocorre uma mudança na direção do feixe, que será detectada no fotosensor. O sinal é enviado a um circuito eletrônico que determina a medida da deflexão (V_{def}) dada por:

$$V_{def} = \frac{V_A - V_B}{V_A + V_B} \quad (4.2)$$

onde V_A e V_B são a tensão nos fotodiodos A e B, respectivamente.

Figura 4.3: Diagrama básico do microscópio de força atômica no modo de contato. [42]

A tensão resultante vai para um circuito eletrônico de controle que aplica uma tensão no “scanner” na direção vertical (z) de modo a reestabelecer a deflexão original do cantilever. De modo análogo ao STM, a variação na altura z e as posições (x, y) são usadas para fazer um arquivo de imagem da superfície do filme. [42]

4.2.2 Medida da rugosidade

O programa de análises estatísticas determina a rugosidade (rms), de uma área $\ell \times \ell$ selecionada na imagem, definida como:

$$w(\ell) \equiv \sqrt{\frac{1}{n^2} \sum_{i,j}^{n,n} [h(i,j) - \bar{h}]^2}, \quad (4.3)$$

onde n é o número pontos (“pixels”) no intervalo ℓ , i e j são os índices dos pontos e $\bar{h}$ é o valor médio das alturas $h(i,j)$. [42]

Usando o comando de ampliação (“zoom”) é possível determinar um conjunto de valores da rugosidade em função do tamanho da janela, como mostra a figura 4.4.

Figura 4.4: Medida da rugosidade da superfície de um filme de diamante, tomado como exemplo. No programa podemos seleccionar uma área e fazer um “zoom” na imagem. [2]

A partir do gráfico de $w(\ell, t)$ em função de ℓ usaremos as relações de Family-Vicsek (veja secção 2.1) para determinar o expoente de rugosidade α dos filmes.

4.2.3 Medida da dimensão fractal

O software do microscópio, nos permite determinar também a dimensão fractal D_f da superfície do filme. O algoritmo determina o valor de D_f por meio de um processo iterativo dividindo a superfície em pequenos triângulos, como mostra a figura 4.5. Na primeira iteração, a célula de dimensões $L \times L$ é dividida em dois triângulos com dois lados de comprimento L , a área de cada triângulo é calculada e armazenada na memória do computador, (figura 4.5-a). Na segunda iteração cada lado L , é dividido ao meio, resultando em oito células triangulares de lados $L/2$, (figura 4.5-b), na terceira iteração teremos trinta e duas células triangulares de lados $L/8$ (figura 4.5-c). E assim por diante, até a imagem ser dividida em um número máximo de triângulos possíveis, número este limitado pela resolução da imagem.

Figura 4.5: Processo iterativo de recobrimento da superfície com triângulos para a determinação da dimensão fractal. [42]

A dimensão fractal é determinada pela inclinação da parte linear da curva

do gráfico do logaritmo da área da superfície pelo logaritmo da área da célula (veja figura 4.6) [9]. Este procedimento é análogo ao que foi discutido no capítulo 1 para a determinação da dimensão fractal. Usaremos este resultado na equação (1.14), vista na secção 1.4, para obter o valor de α através a dimensão fractal.

Os valores dos lados L dos triângulos foram selecionados no mesmo intervalo do valores do lado ℓ das janelas em que medimos a rugosidade $w(\ell)$ para determinarmos α . Se os valores de α medidos por meio da dimensão fractal e da relação de Family-Vicsek forem próximos teremos satisfeito a hipótese da auto-afinidade da superfície dos filmes.

Figura 4.6: *Determinação da dimensão fractal de uma superfície, que é dada pela inclinação da curva (2-D). [42]*

4.2.4 Obtenção das imagens de STM

As amostras de 2000 pulsos de Pt e a de 1440 pulsos de ouro foram usadas para medir o expoente α , pois são as que nos permitem obter maior intervalo

em ℓ para observar o comportamento de escala da rugosidade.

Para determinar os valores adequados para a ampliação das imagens (tamanho das varreduras - *scan size*), fizemos várias imagens com diferentes valores para ambos os filmes. O comportamento de escala da rugosidade foi mais bem observado em varreduras com áreas igual a $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ para o filme de platina e $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ para o filme de ouro. A partir destes valores, foi possível fazer uma tabela de medida da rugosidade em função do tamanho da janela (ℓ). A tabela 4.2 apresenta os valores usados para os filmes de platina e ouro.

Filme	No. de imagens	valores de ℓ (nm)
Platina	12	10-13-17-23-26-30-46-53-61-70-81
		93-107-132-141-162-215-285-378-500
Ouro	13	20-26-34-46-60-80-106-140
		186-246-324-430-570-756-1000

Tabela 4.2: *Número de imagens e ampliações usadas na análise das imagens de STM.*

Nos filmes de platina fizemos um “zoom” por imagem e nos filmes de ouro optamos por fazer 3 por imagem para aumentar a estatística de dados para medida de α . Calculamos o valor médio do $\log(w)$ para cada valor de ℓ , e obtemos o expoente α usando as regiões lineares do gráfico $\log[w(\ell)] \times \log(\ell)$. Este gráfico será apresentado no capítulo 5.

Para determinas o expoente β fizemos 6 imagens das demais amostras,

crescidas com diferentes tempos de deposição (ou diferentes números de pulsos). Medimos os valores da rugosidade para varreduras de $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ para os filmes de platina e de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ para os filmes de ouro, os gráficos de $\log[w(L, t)] \times \log(t)$ dos filmes de platina e ouro serão apresentados no capítulo 5.

Além da rugosidade e da dimensão fractal, também medimos o tamanho médio de “grão morfológico”. Antes de prosseguirmos, vamos definir mais claramente o conceito de grão morfológico, que usaremos mais tarde em nossas análises. Um grão morfológico representa a parte da estrutura granular visível na superfície do filme. Este grão possui um diâmetro médio que chamaremos de “tamanho de grão morfológico (S)”. O objetivo da medida deste parâmetro reside na hipótese de que o grão morfológico tenha papel fundamental nas correlações espaciais ao longo da superfície. Esta hipótese será discutida com mais detalhes no capítulo 6

No início, medimos o “tamanho de grão cristalográfico” do filme, que é uma medida do valor médio do tamanho dos nanocristais na direção perpendicular à superfície das amostras. Depois verificamos que este parâmetro não é o adequado para descrever as correlações ao longo da superfície, que como já foi dito, estão associadas ao “grão morfológico”. No apêndice A, apresentamos os resultados das medidas de “tamanho de grão cristalográfico” e de textura, que foram feitas por difração de raios X.

Para determinar o valor médio do grão morfológico $\langle S \rangle$ fizemos um histograma de S para as amostras de ouro e platina usadas para medir o valor de α , neste caso, a amostra de platina depositada com 2000 pulsos e a de ouro depositada com 1440 pulsos. Neste procedimento, os grãos observados nas imagens foram marcados e seus diâmetros médios medidos. Usando o histograma de S , ajustamos uma curva de distribuição do número de grãos $N(S)$ e finalmente calculamos o valor de $\langle S \rangle$ a partir da distribuição $N(S)$ normalizada. Tal procedimento mostrou-se mais confiável que medida do tamanho de grão por meio de programas de computadores, cujos algoritmos não permitiam o ajuste adequado para a medida de S . No capítulo 5 apresentamos os valores de $\langle S \rangle$ e um histograma de S para o filme de ouro.

4.2.5 Medida da espessura

A figura 4.7 apresenta o procedimento usado para medir a espessura dos filmes.

Um pedaço de lâmina de silício, com uma parte recoberta com tinta, foi colocada junto de cada amostra na câmara. Após a deposição, a tinta é removida com acetona, o que também retira a parte do filmes depositada sobre ela. A amostra então é levada ao microscópio onde usamos o modo AFM para medir a altura do degrau. [1, 3, 43]

Para cada amostra retiramos três imagens em diferentes pontos do degrau, e em cada imagem medimos a altura do degrau em três pontos, totalizando

Figura 4.7: *Esquema básico do procedimento usado para a medida da espessura (T) dos filmes.*

9 medidas de altura para cada amostra. Espessura média foi determinada pelo valor médio das alturas medidas. Os resultados da medida de espessura em função do tempo de deposição estão apresentados no capítulo 5.

Capítulo 5

Resultados

Neste capítulo, apresentamos os resultados experimentais obtidos. Os dados referentes aos gráficos deste capítulo estão listados no apêndice B.

5.1 Imagens da superfície dos filmes

Nas figuras 5.1 e 5.2 vemos imagens de STM típicas de quatro amostras, duas de platina e duas de ouro, respectivamente.

Figura 5.1: *Imagens de STM típicas dos filmes de platina. Em (a) 180 pulsos e (b) 2000 pulsos. [3]*

Figura 5.2: *Imagens de STM típicas de filmes de ouro. Em (a) 360 pulsos e em (b) 1440 pulsos. [2]*

Podemos observar que os filmes são contínuos, homogêneos e possuem um aspecto granulado. Este padrão é observado em todas as demais imagens de STM retiradas em ambas as séries.

Na figura 5.3 temos um histograma do tamanho de grão morfológico S do filme de ouro depositado com 1440 pulsos. O valor de $\langle S \rangle$ encontrado foi de $\langle S \rangle_{Au} \approx 110$ nm para o filme de ouro com 1440 pulsos de deposição e $\langle S \rangle_{Pt} \approx 34$ nm para o filme de platina depositado com 2000 pulsos.

5.2 Espessura dos filmes

Os resultados das medidas de espessura (T) em função do número de pulsos (N_p) estão apresentados nos gráficos da figura 5.4.

Figura 5.3: *Histograma do tamanho de grão morfológico S do filme de ouro depositado com 1440 pulsos.*

Um aspecto importante que devemos observar é que a espessura dos filmes cresce linearmente com o número de pulsos, e conseqüentemente, com o tempo de deposição. Desta forma, a altura média $\langle h(t) \rangle$ dos filmes é descrita por uma relação do tipo $\langle h(t) \rangle = \gamma t$, onde γ é uma constante que representa a taxa de deposição.

Na figura 5.4a, vemos que a taxa de deposição do filme de platina é de 0,04 nm por pulso, o que equivale a uma taxa de 8 nm/s. Na figura 5.4b, vemos que a taxa de deposição dos filmes de ouro foi de 0,15 nm por pulso, o que equivale a 3 nm/s, lembrando que estas são taxas para o tempo efetivo

de deposição.

(a)

(b)

Figura 5.4: Medida da espessura dos filmes de platina (a) e ouro (b) em função do número de pulsos. [1, 3]

Como descrito na secção 4.1, as deposições foram realizadas utilizando frequência de pulso de 1 Hz e largura de pulso de 5 ms. Assim, o tempo de deposição pode ser obtido multiplicando o número de pulsos dados na deposição por 5×10^{-3} , obtendo o tempo em segundos. Como exemplo, as amostras apresentadas nas figuras 5.1a, 5.1b, 5.2a e 5.2b têm tempo de deposição de 0,9; 10; 1,8 e 7,2 s, respectivamente. No que segue, vamos nos referir as amostras através do tempo de deposição.

5.3 Expoentes críticos dos filmes de platina

Na figura 5.5 apresentamos o gráfico de $\log w(\ell, 10s) \times \log \ell$ para o filme de platina depositado durante 10 s.

Figura 5.5: Logaritmo da rugosidade $w(\ell, 10s)$ em função do logaritmo de ℓ para o filme de platina da figura 5.1b. [3]

Podemos ver que existem duas regiões com diferente comportamento de escala: Uma em $10 < \ell < 25 \text{ nm}$ que vamos chamar de *R1* e outra em $25 < \ell < 60 \text{ nm}$ que vamos chamar de *R2*. Definimos aqui $\ell_x = 25 \text{ nm}$ como sendo o comprimento característico em que temos a transição de *R1* para *R2*. A rugosidade tende a um valor constante, $w(\ell, t) \approx W(t)$ para $\ell \geq \xi(10s) \approx$

120 nm [3]. ξ é o comprimento de correlação, de acordo com as relações de Family-Vicsek (veja secção 2.1).

A tabela 5.1 apresenta os valores de α nas regiões $R1$ e $R2$.

região	Intervalo	α
R1	10 – 25 nm	$\alpha_1 = 0,96 \pm 0,01$
R2	25 – 60 nm	$\alpha_2 = 0,82 \pm 0,04$

Tabela 5.1: Valores de α obtidos para as regiões $R1$ e $R2$ do gráfico da figura 5.5.

É interessante notar que, de acordo com a medida do tamanho médio de grão morfológico $\langle S \rangle \approx 34$ nm, a região $R1$ representa a medida da rugosidade sobre a superfície de um grão ou vale, enquanto que a região $R2$ representa a medida que engloba diversos grãos e vales. Uma vez que $\alpha_1 \neq \alpha_2$ vemos que a dinâmica é diferente nestes dois comprimentos de escala, o que está de acordo com recentes resultados encontrados na literatura [5, 44].

No gráfico da figura 5.6 temos $\log w(\ell, t) \propto \log t$.

Para determinar o expoente β vamos considerar os primeiros pontos da curva, correspondentes aos tempos de deposição de 0,9; 1,37; 1,75; 2,5 e 3,5 s. Como para tempos curtos temos $w \sim t^\beta$, de acordo com as relações de Family-Vicsek, obtemos $\beta_2 = 0,71 \pm 0,12$, onde o índice implica que $w(\ell, t)$ foi medido com ℓ na região de maior escala $R2$.

Figura 5.6: Logaritmo da rugosidade (w) em função do logaritmo do tempo de deposição (t) dos filmes de platina. [3]

Tomando a definição de z temos:

$$z_2 = \frac{\alpha_2}{\beta_2} \implies \alpha_2 + z_2 = 1,97 \pm 0,20. \quad (5.1)$$

Verificamos que $W(T)$, como função da espessura T , obedece à equação $W \approx C \times T^{\beta_2}$, com $C = 1,51$ nos filmes de platina.

5.4 Expoentes críticos de filmes de ouro

Na figura 5.7 apresentamos o gráfico de $\log w(\ell, 7, 2s) \times \log \ell$ para o filme de ouro com 7,2 s de deposição. Vemos que, do mesmo modo que os filmes de platina, existem duas regiões com diferentes comportamento de escala: Uma de 20 a 80 nm (*R1*) e outra de 140 a 324 nm (*R2*). O comprimento característico em que temos a transição do comportamento de escala de *R1* para *R2* é $\ell_x \approx 110$ nm. A rugosidade tende a um valor constante, $w(\ell, t) \approx W(t)$ para $\ell \geq \xi(7, 2s) \approx 500$ nm. [1]

Figura 5.7: Logaritmo da rugosidade $w(\ell, 7, 2s)$ em função do logaritmo de ℓ do filme de ouro da figura 5.2b. [1]

Determinamos os valores de α nas regiões *R1* e *R2*. Os resultados são

apresentados na tabela 5.2.

região	Intervalo	α
R1	20 – 80 nm	$\alpha_1 = 0,96 \pm 0,03$
R2	140 – 324 nm	$\alpha_2 = 0,63 \pm 0,04$

Tabela 5.2: Valores de α obtidos para as regiões R1 e R2 do gráfico da figura 5.7.

O valor de α determinado através do programa que mede a dimensão fractal forneceu para o filme da figura 5.2b o valor $D_f = 2,37$, ou seja $\alpha = 0,63 \pm 0,02$, para a região em que os triângulos têm lados no intervalo da região R2 do gráfico da figura 5.7. Este resultado confirma que a superfície do filme é um objeto fractal auto-afim (veja capítulo 1).

De acordo com a medida do tamanho médio de grão morfológico $\langle S \rangle \approx 110$ nm, a região R1 representa a medida da rugosidade sobre superfície de um grão ou vale, enquanto que a região R2 representa a medida sobre diversos grãos e vales. Uma vez que $\alpha_1 \neq \alpha_2$ vemos que a dinâmica é diferente nestes dois comprimentos de escala, o que está de acordo com resultados encontrados para os filmes de platina [3, 5, 44]. O valor de α_1 está em bom acordo com $\alpha_1 = 0,91 \pm 0,03$ encontrado por Krim et al [45] para pequenos comprimentos de escala $\ell \leq 80$ nm, em filmes de ouro depositados por *sputtering*.

No gráfico da figura 5.8 temos $\log W(\ell = 1000\text{nm}, t) \times \log t$. O valor de $W(t)$ é a média de várias janelas com $\ell = 1000$ nm para diferentes regiões de cada amostra. Usando as relações de Family-Vicsek temos $\beta_2 = 0,43 \pm 0,07$,

onde o índice 2 implica que $W(t)$ foi medido para grandes escalas, sendo assim correspondente à região de onde medimos α_2 . $W(T)$, como função da espessura T , obedece à equação $W \approx C \times T^{\beta_2}$, com $C = 0,44$ nos filmes de ouro.

Figura 5.8: *Logaritmo da rugosidade em função do logaritmo do tempo de deposição dos filmes de ouro. [1]*

De acordo com estes resultados temos:

$$\alpha_2 + z_2 = 2,09 \pm 0,19. \quad (5.2)$$

Capítulo 6

Discussão dos resultados

De acordo com o capítulo 3, as tentativas de descrever a dinâmica de crescimento de filmes metálicos indicam que esta deve obedecer a uma equação do tipo:

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h(\mathbf{x}, t) + \frac{\lambda}{2} (\nabla h(\mathbf{x}, t))^2 - K \nabla^4 h(\mathbf{x}, t) + F(\mathbf{x}, t) + \eta(\mathbf{x}, t) \quad (6.1)$$

onde $h(\mathbf{x}, t)$ é a altura da superfície, os dois termos da direita proporcionais a ν e λ representam a dessorção e efeito não linear, respectivamente, o termo em K o efeito de difusão, $F(\mathbf{x}, t)$ o fluxo de partículas que chega à superfície e $\eta(\mathbf{x}, t)$ uma função que reflete o ruído aleatório durante a deposição. [1,3,5].

Como o termo $F(\mathbf{x}, t)$ não afeta o *scaling* omitiremos este termo no que segue.

Vimos que a competição entre os processos que ocorrem na superfície, que são deposição, difusão e dessorção, é responsável pelos diferentes comportamentos de escala observados na figuras 5.5 e 5.7. Usando argumentos de escala, mostramos que para pequenos comprimentos ($\ell < \ell_x$) o termo

difusivo determina o comportamento de escala, enquanto para grandes comprimentos ($\ell > \ell_x$) o termo de dessorção governa o comportamento de escala.

Deste modo, para a região R1 a equação se reduz a:

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = -K \nabla^4 h(\mathbf{x}, t) + \eta_1(\mathbf{x}, t). \quad (6.2)$$

De acordo com as referências [5–7], a equação (6.2) prediz $\alpha = 1$ para uma superfície, que está de bom acordo com nossos resultados para a platina ($\alpha_1 = 0,96 \pm 0,01$) e ouro ($\alpha_1 = 0,96 \pm 0,03$). Isto implica que a dinâmica na superfície dos grãos ($\ell < \ell_x$) é dominada pelo termo de difusão, como é também verificado nos trabalhos de Tong et al para filmes de ouro. [46, 47]

Por outro lado, se considerarmos comprimentos $\ell > \ell_x$, podemos esperar que os termos de dessorção e não linear governem a dinâmica, nestas condições, $K \approx 0$, e a equação (6.1) se reduz à equação KPZ:

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h(\mathbf{x}, t) + \frac{\lambda}{2} (\nabla h(\mathbf{x}, t))^2 + \eta_2(\mathbf{x}, t) \quad (6.3)$$

De acordo com nossos resultados a assinatura KPZ, $\alpha + z = 2$, é satisfeita conforme vimos nas secções 5.3 e 5.3, $\alpha_2 + z_2 = 1,97 \pm 0,20$ para platina e $\alpha_2 + z_2 = 2,09 \pm 0,19$ para o ouro. Por outro lado, simulações numéricas da equação KPZ, para $d = 2$, com ruído gaussiano, resultam em $\alpha = 0,38$ e $\beta = 0,24$ que são diferentes de nossos resultados. Isto nos leva a levantar a hipótese na qual o ruído aleatório $\eta_2(\mathbf{x}, t)$ apresenta correlações espacial e

temporal. Como vimos na secção 3.4.2, quando ocorrem correlações temos

$$\langle \eta_2(\mathbf{x}, t) \eta_2(\mathbf{x}', t') \rangle \sim |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|^{2\psi-1} |t - t'|^{2\theta-1}, \quad (6.4)$$

onde ψ e θ são os expoentes que caracterizam o decaimento espacial e temporal, respectivamente (veja secção 3.4).

De acordo com Cattani et al [48], a probabilidade de correlação de ruído entre dois sítios no intervalo $[r, r + dr]$ para $d = 2$ é dada por

$$P(r) = (2\psi - 1) \frac{r^{2\psi-2}}{\xi^{2\psi-1}}, \quad (6.5)$$

onde ξ é o comprimento de correlação definido na secção 2.1.1. O cálculo da distância de correlação média de ruído é dada por [48]:

$$\langle r \rangle = \frac{(2\psi - 1)}{2\psi} \xi \quad (6.6)$$

Nestas estimativas, admitiu-se que não existe correlação espacial entre sítios separados por uma distância $r > \xi$, uma vez que ξ seria o maior comprimento possível de correlação.

Salvadori et al [2] mostraram que, para filmes de diamante, estas correlações estão associadas à formação dos grãos morfológicos (microcristais ou estruturas *couve-flor*). Baseados nestes trabalhos vamos supor que as correlações espaciais em nossos filmes metálicos também estejam associadas

ao tamanho do grão morfológico $\langle S \rangle$. Fazendo $\langle S \rangle = \langle r \rangle$ dado pela equação (6.6), temos

$$\langle S \rangle = (2\psi - 1)\xi/2\psi. \quad (6.7)$$

Estimativas usando o programa SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter* [49]) mostram que, no processo de deposição usado neste trabalho, ocorre *sputtering* na superfície devido à energia dos íons incidentes (67,2 eV para os íons de platina e 49,0 eV para os íons de ouro). Como este é um processo aleatório e perturbativo durante o crescimento do filme, estaria associado ao efeito temporal no ruído $\eta_2(\mathbf{x}, t)$. Quando ocorrem correlações espaciais, a equação KPZ não é necessariamente obedecida, [20] mas quando a condição $\alpha + z = 2$ é satisfeita, vimos na secção 3.4.2 que a seguinte relação é válida para a superfície ($d = 2$):

$$\alpha(\psi, \theta) = \frac{2\psi + 4\theta}{3 + 2\theta} \quad (6.8)$$

e

$$z(\psi, \theta) = 2 - \frac{2\psi + 4\theta}{3 + 2\theta} \quad (6.9)$$

Substituindo os resultados dos filmes de platina, onde $\langle S(10s) \rangle \approx 34$ nm e $\xi(10s) \approx 120$ nm na equação (6.7) temos $\psi \approx 0,7$.

Usando $\alpha = 0,82$ e $\psi = 0,7$ na equação 6.8 temos $\theta = 0,41$. De acordo com Medina et al [20] as condições $\psi < 1$ e $\theta < 1/2$ são necessárias para a abordagem da equação KPZ com efeito de correlação no ruído.

Para os filmes de ouro teremos $\langle S(7, 2s) \rangle \approx 110 \text{ nm}$ e $\xi(7,2 \text{ s}) \approx 500 \text{ nm}$ que na equação (6.7) resulta em $\psi \approx 0,6$.

Do mesmo modo que para os filmes de platina, usando $\alpha = 0,63$ e $\psi = 0,6$ na equação (6.8) obtemos $\theta = 0,25$. Que também obedece às condições $\psi < 1$ e $\theta < 1/2$.

Estas análises mostram ser plausível que o mecanismo de crescimento de filmes de platina e de ouro seja governado pela equação KPZ para longos comprimentos de escala, com ruídos apresentando correlações espaciais e temporais.

Conclusões

Através da análise dos nossos resultados experimentais, podemos apontar os seguintes aspectos originais desta tese:

i) A dinâmica de crescimento dos filmes de ouro e platina crescidos pela técnica de MePIII&D possui dois regimes de escala separados pelo comprimento característico $\ell_x = (K/\nu)^{1/2}$.

ii) Nos filmes de platina e ouro estudados, para comprimentos de escala $\ell < \ell_x$, a dinâmica é descrita pela equação

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = -K\nabla^4 h(\mathbf{x}, t) + \eta_1(\mathbf{x}, t),$$

e para comprimentos de escala $\ell > \ell_x$ pela equação KPZ

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \nu\nabla^2 h + \frac{\lambda}{2}(\nabla h)^2 + \eta_2(\mathbf{x}, t),$$

sendo que, neste caso, o ruído $\eta_2(\mathbf{x}, t)$ possui correlações espacial e temporal.

iii) As correlações espaciais no ruído estão associadas à formação do grão

morfológico, enquanto que a correlação temporal está possivelmente associada ao processo de *sputtering* durante a deposição. Este é um dos aspectos originais mais importantes desta tese. Como vimos no capítulo 3, os modelos propostos na literatura sugerem a existência de correlações espacial e temporal, e que estas correlações quebram a universalidade de classe. Em decorrência, a dinâmica de crescimento de sistemas com diferentes valores α e β pode ser governado pela equação KPZ, desde que, a assinatura KPZ continue válida. A proposição e verificação experimental de que as correlações espacial e temporal estão associadas ao grão morfológico e ao *sputtering*, respectivamente, foram feitas pela primeira nesta tese e em nossos trabalhos publicados.

iv) O expoente de Hölder obtido pela medida da dimensão fractal é compatível com o expoente de rugosidade para os filmes de ouro, sugerindo que a superfície dos filmes estudados é um fractal auto-afim. Isto ratifica a possibilidade de estudar a superfície desses filmes por meio de equações estocástica, que obedecem leis de invariância de escala, como a equação KPZ.

Considerações Gerais

Neste trabalho tivemos a oportunidade de estudar a dinâmica de crescimento de filmes de ouro e platina. Os nossos resultados experimentais evidenciam que a rugosidade da superfície de filmes de ouro e platina depositados por MePIII&D depende da escala de observação. Foi possível determinar os modelos decrevem a rugosidade, como também as escalas de medida (ℓ) em que podemos observá-los. Apesar de haver vários resultados na literatura para a medida de α e alguns poucos de β para filmes de diversos materiais e produzidos por diferentes técnicas de deposição, muito pouco se fez para medir ambos (α e β) para um mesmo processo, como feito aqui e em nossos trabalhos anteriores para filmes de diamante-CVD.

Desejando ir bem além da simples medida dos expoentes críticos, tentamos interpretar os resultados levando em conta os modelos encontrados na literatura e as hipóteses formuladas em nossos recentes trabalhos, como a relação entre as correlações espacial e temporal com a formação dos grãos morfológicos e o *sputtering*, respectivamente. Ainda há muito a ser feito tanto em termos de formulação teórica quanto experimentalmente, como por exem-

plo investigar o papel das variáveis cinéticas e termodinâmicas na dinâmica de crescimento, a formação do grão morfológico, etc.

Outro aspecto importante é a formulação de modelos para outros processos físicos, como a resistividade de filmes finos, que levam em conta parâmetros aqui estudados, como os expoentes críticos, rugosidade e o comprimento de correlação, abrindo assim um leque maior de possibilidades para a pesquisa em superfície de filmes finos.

Apêndice A

Análises complementares

Para analisar a estrutura cristalina dos filmes, utilizamos a técnica de difração de raios X. Neste trabalho, depositamos filmes de ouro e platina sobre dois tipos de substratos: Lâminas de silício (100) e de vidro. A deposição sobre vidro foi feita para verificar se o crescimento preferencial observado em nossas amostras tem alguma influência do substrato, ou se é decorrente apenas do processo de deposição. Os dados referentes aos gráficos desta seção estão apresentados no apêndice B.

Embora estes resultados não sejam levados em conta ao estudarmos a dinâmica de crescimento dos filmes, eles nos dão uma idéia da formação cristalina dos filmes ao longo da deposição, que em nosso ponto de vista, complementa nossa visão da formação dos filmes aqui estudados.

A.1 Materiais e métodos

A.1.1 Deposição dos filmes

As amostras de ouro que analisamos neste trabalho foram feitas juntamente com os filmes de ouro usados para estudar a dinâmica de crescimento. Os parâmetros de deposição, estão citados na secção 4.1, especificamente na tabela 4.1. Foram crescidos doze filmes sobre silício (1000) e dois sobre vidro (um com 600 e outro com 3600 pulsos).

No caso dos filmes de platina, fizemos uma série específica para este trabalho, uma vez que, a série feita em Berkeley estava deteriorada em função de não a termos guardado em condições propícias para uma posterior utilização. Usando as mesmas condições de deposição da tabela 4.1, crescemos amostras com 360, 480, 600, 780, 960, 1260, 1740, 1980, 2760 e 3480 pulsos. Medimos a espessura dos filmes usando o mesmo procedimento descrito na secção 4.2.5.

A.1.2 Difração de raios X

A geometria do experimento está ilustrada na figura A.1. O equipamento usado foi um difratômetro *Rigaku*, com resolução de $0,05^\circ$, do Laboratório de Cristalografia do IFUSP. Os raios X foram produzidos por um gerador convencional de cobre ($\lambda_{K\alpha} = 1,54178\text{\AA}$), o feixe difratado foi monocromatizado

com um cristal de grafite.

Figura A.1: Geometria do equipamento de difração raios X.

O tamanho do grão cristalográfico (D_{hkl}) foi determinado através da equação A.1, conhecida como fórmula de Scherrer. [50]

$$D_{hkl} = \frac{0,89\lambda}{B_{hkl}\cos(\theta)}, \quad (A.1)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios X e θ é o ângulo do pico de difração e h,k e l são os índices de Miller dos planos cristalinos. O parâmetro B_{hkl} é o a largura a meia altura do pico de difração, que neste caso, é dado por $B_{hkl} = \sqrt{\beta_{hkl}^2 - b_{hkl}^2}$, onde β_{hkl} é a medida experimental e b_{hkl} é a largura associada aos efeitos instrumentais, avaliada com um policristal de silício padrão. Este tamanho de grão cristalográfico representa a medida do tamanho médio dos nanocristais que formam os filmes, e é diferente do tamanho de grão morfológico definido anteriormente.

A orientação preferencial dos nanocristais que compõem o filme, ou textura, foi analisada através da comparação dos difratogramas das amostras com difratogramas de padrões de pó fornecidos pelo *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

A.2 Resultados

A.2.1 Filmes de platina

Na figura A.2 vemos o espectro de difração de raios X da amostra de platina crescidos com 360 pulsos (26 nm de espessura) e com 2760 pulsos (160 nm de espessura) crescidos sobre silício. Comparando os resultados com os padrões da JCPDS, verificamos que os filmes crescem com orientação preferencial na direção (111).

Figura A.2: Espectros de difração de raios X dos filmes platina crescidos sobre silício. [43]

A figura A.3 representa o espectro de difração dos filmes de platina depositados sobre vidro. Novamente, verificamos que os filmes crescem com orientação preferencial na direção (111), o que mostra claramente que a orientação do filme não resulta de um processo de epitaxia, sendo provavelmente decorrente da minimização da tensão superficial do filme ao longo da deposição [43, 51].

Figura A.3: Espectros de difração de raios X dos filmes de platina crescidos sobre vidro.

A dependência do tamanho de grão cristalográfico em relação à espessura está apresentada no gráfico da figura A.4. Podemos observar que os cristais crescem até atingir um tamanho máximo de ≈ 23 nm.

Figura A.4: *Tamanho de grão cristalográfico em função da espessura dos filmes de platina crescidos sobre silício (100). [43]*

A.2.2 Filmes de ouro

Os filmes de ouro apresentaram resultados semelhantes aos de platina. Na figura A.5 vemos o espectro de difração de raios X das amostras de ouro. Os filmes crescem com orientação preferencial na direção (111).

Figura A.5: Espectros de difração de raios X dos filmes de ouro crescidos sobre silício. [43]

A figura A.6 mostra os espectros de filmes de ouro sobre vidro, evidenciando, da mesma forma, o crescimento preferencial.

Figura A.6: Espectros dos filmes de ouro crescidos sobre vidro.

A figura A.7 mostra que o tamanho de grão cristalográfico dos filmes de ouro atinge um valor máximo de $\approx 45\text{nm}$.

Figura A.7: *Tamanho de grão cristalográfico em função da espessura dos filmes de ouro crescidos sobre silício (100). [43].*

Apêndice B

Tabelas de dados dos gráficos dos capítulos 5 e apêndice A

Filmes de platina

Rugosidade em função da área ($\ell \times \ell$) selecionada na imagem.

ℓ (nm)	Rugosidade (nm)	ℓ (nm)	Rugosidade(nm)
010	0,188	070	0,838
013	0,239	081	0,869
017	0,310	093	0,917
023	0,416	107	0,963
026	0,438	132	0,964
030	0,499	141	0,993
035	0,579	162	0,996
040	0,655	215	0,948
046	0,716	285	0,945
053	0,775	378	0,958
061	0,810	500	0,952

Tabela B.1: Dados da figura 5.5.

Espessura e rugosidade em função do número de pulsos da deposição.

No. de Pulsos	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)
180	$6,5 \pm 0,3$	$0,248 \pm 0,012$
275	$9,0 \pm 0,4$	$0,387 \pm 0,034$
350	$13,4 \pm 0,5$	$0,494 \pm 0,024$
500	$18,1 \pm 0,7$	$0,614 \pm 0,014$
700	$25,9 \pm 1,1$	$0,637 \pm 0,034$
1000	$35,6 \pm 1,7$	$1,042 \pm 0,056$
1400	$51,9 \pm 1,9$	$0,855 \pm 0,011$
2000	$76,0 \pm 2,4$	$0,895 \pm 0,028$

Tabela B.2: Dados das figuras 5.4a e 5.6.

Espessura e tamanho de grão cristalográfico em função número de pulsos da deposição.

No de Pulsos	Espessura (nm)	Tam Grão Crist. (nm)
360	$26,2 \pm 1,2$	10 ± 1
480	$32,5 \pm 0,5$	12 ± 2
600	$41,9 \pm 0,3$	15 ± 3
780	$45,3 \pm 0,2$	17 ± 3
960	$51,9 \pm 0,3$	17 ± 4
1260	$70,9 \pm 1,5$	18 ± 4
1740	$104,1 \pm 1,1$	21 ± 5
1980	$116,2 \pm 1,9$	22 ± 6
2760	$158,8 \pm 0,8$	24 ± 7
3480	$216,6 \pm 1,8$	23 ± 6

Tabela B.3: Dados da figura A.4.

Filmes de ouro

Rugosidade em função da área ($\ell \times \ell$) selecionada na imagem.

ℓ (nm)	Rugosidade (nm)	ℓ (nm)	Rugosidade (nm)
1000	1,523	106	0,564
756	1,525	80	0,441
570	1,468	60	0,335
430	1,356	46	0,261
324	1,246	34	0,194
246	1,079	26	0,152
186	0,915	20	0,116
140	0,734	-	-

Tabela B.4: Dados da figura 5.7.

Espessura e rugosidade em função do número de pulsos da deposição.

No de Pulsos	Espessura (nm)	Rugosidade (nm)
200	38	$0,618 \pm 0,036$
325	46	$0,687 \pm 0,021$
540	75	$0,807 \pm 0,016$
685	98	$0,875 \pm 0,028$
870	118	$0,922 \pm 0,015$
1140	174	$1,226 \pm 0,033$
1440	200	$1,548 \pm 0,045$

Tabela B.5: Dados da figura 5.8

Espessura e tamanho de grão cristalográfico em função número de pulsos da deposição.

No de Pulsos	Espessura (nm)	Tam Grão Crist. (nm)
200	38	25 ± 1
325	46	31 ± 1
420	49	36 ± 2
540	75	38 ± 2
685	98	47 ± 3
870	118	48 ± 3
1140	174	45 ± 2
1440	200	45 ± 2
1800	269	49 ± 3
2340	347	47 ± 3
3000	439	50 ± 3

Tabela B.6: Dados da figura A.7.

Referências Bibliográficas

- [1] L.L. Melo, M.C. Salvadori, M. Cattani - *Measurement of critical exponents of nanostructured gold thin films*. Surf. Rev. Lett **10**(6) (2003).
- [2] M. C. Salvadori, L. L. Melo, D. R. Martins, A. R. Vaz and M. Cattani, *Critical exponents measurement of poor quality diamond films*, Surf. Rev. Lett. **9**, 1409 (2002).
- [3] M. C. Salvadori, I. G. Brown, O. R. Monteiro, L. L. Melo and M. Cattani, *Measurement of critical exponents of Platinum Thin Films*, Surface Rev and Lett, **10**, 1 (2003).
- [4] Jeans Feder, *Fractals*, Plenum Press - New York and London, 1988.
- [5] A. L. Barabási, H. E. Stanley, *Fractal concepts in surface growth*, Cambridge University Press, 1995.
- [6] P. Meakin, *Fractals, scaling and growth far from equilibrium*, Cambridge University Press, 1998.

- [7] F. Family and T. Vicsek, *Dynamics of fractal surfaces*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore 1991.
- [8] A. Pimpinelli and J. Villain, *Physics of crystal growth*, Cambridge University Press, 1998.
- [9] Paul S. Addison, *Fractals and chaos: An illustrated course*, IOP Publishing Ltd - Napier University, Edinburgo, 1997.
- [10] B. B. Mandelbrot, *The fractal geometry of nature*, Freeman - San Francisco, 1982.
- [11] M. Cattani and M.C. Salvadori, *Dynamic scaling phenomena in diamond films*, Surf. Rev. and Lett. **8**, 347-351 (2001).
- [12] M.C. Salvadori, M. G. Silveira and M. Cattani, *Measurement of critical exponents of diamond films by atomic force microscopy imaging*, Phys. Rev. **E 58** (1998) 6814.
- [13] M.C. Salvadori, M. G. Silveira and M. Cattani, *Roughness and critical exponents of diamond films*, Thin Solids Films **354** (1999).
- [14] B. Dubuc, S. W. Zucker, C. Tricot, J. F. Quiniou, D. Wehbi, *Evaluating the fractal dimension of surfaces*, Proc. R. Soc. Lond. **A 425**, 113(1989).

- [15] F. Family and T. Vicsek, *Scaling of the active zone in the Eden process on percolation networks and the ballistic deposition model*, J. Phys. A **18**, L75-L81(1985).
- [16] S. F. Edwards F. R. S. and D. R. Wilkinson, *The surface statistics of a granular aggregate*, Proc. R. Soc. Lond. A **381**, 17-31 (1981).
- [17] T. Nattermann and L. Tang, *Kinetic surface roughening. I. The Kardar-Parisi-Zang equation in the weak-coupling regime*, Phys. Rev. A **45**, 7156-7161(1992).
- [18] M. Kardar, *Dynamic scaling phenomena in growth processes*, Physica B **221**, 60(1996).
- [19] M. Kardar, G. Parisi, Y. C. Zang, *Dynamic scaling of growing interfaces*, Phys. Rev. Lett. **56**, 889(1996).
- [20] E. Medina, T. Hwa and M. Kardar, *Burgers equation with correlated noise: Renormalization-group analysis and applications to directed polymers and interface growth*, Phys. Rev. A **39**, 3053-3075(1989).
- [21] S. Das Sarma and P. Tamborenea, *A new universality class for kinetic growth: One-dimensional molecular beam epitaxy*, Phys. Rev. Lett. **66**, 325(1991).

- [22] J. Villain, *Continuum models of crystal growth from atomic with and without desorption*, J. Phys. I **1**,19(1991).
- [23] D. D. Vedensky, A. Zangwill and C. C. Luse, *Stochastic equations of motion for epitaxial growth*, Phys Rev **E 48**, 852-862 (1993).
- [24] P. Meakin, *The growth of rough surfaces and interfaces*, Phys Rep. **235**, (1993)
- [25] *Handbook of Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*, Edited by A. Anders - John Wiley & Sons, Inc, 2000.
- [26] A. Anders, S. Andres and I. G. Brown, *Macroparticle-free thin films produced by an efficient vacuum arc deposition technique*, J. Appl. Phys. **74**, 4239-4241 (1993).
- [27] A. Anders, S. Andres and I. G. Brown, *Low energy ion implantation/deposition as a film synthesis and bonding tool*, Soc. Symp. Proc. **316**, 833-843 (1994).
- [28] O.R. Monteiro, *Plasma synthesis of hard materials with energetic ions*, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B148, 12-16 (1999)
- [29] I.G. Brown, A. Anders, M.R. Dickinson, R.A. MacGill and O.R. Monteiro, *Recent advances in surface processing with metal plasma and ion beams*, Surf. Coat. Technol. 112, 271-277 (1999).

- [30] R.A. MacGill, M.R. Dickinson, A. Anders, O.R. Monteiro and I.G. Brown, *Streaming metal plasma generation by vacuum arc plasma guns*, Rev. Sci. Instrum. 69, 801-803 (1998)
- [31] S. Anders, A. Anders K. M. Yu, X. Y. Yai and I. G. Brown, *On the macroparticle flux from vacuum arc cathode spots*, IEEE Transactions on Plasma Science, **21**, pp 440-5, 1993.
- [32] A. Anders, S. Anders, I. G. Brown, R. A. MacGill and M. R. Dickinson, *Vacuum arc plasma deposition: macroparticle filtering, scaling, and other problems*, SPIE, 2259, pp 195-9, 1994.
- [33] A. Anders, S. Anders and I. G. Brown, *Effect of duct bias on transport of vacuum arc plasmas through curved magnetic filters*, J. Appl. Phys. **75**, 4900-5, 1994.
- [34] S. Anders, A. Anders and I. G. Brown, *Focused injection of vacuum arc plasmas into curved magnetic filters*, J. Appl. Phys. **75**, 4895-8, 1994.
- [35] M. C. Salvadori, R. M. Galvão, O. R. Monteiro and I. G. Brown, *Scanning probe microscopy of vacuum-arc-deposited metallic and diamond-like carbon thin films*, Thin Solid Films, **325**, 19-23, 2002.

- [36] S. Anders, A. Anders and G. Y. Yashkov, *Ion flux from vacuum arc cathode spots in the absence and presence of a magnetic field*, J. Appl. Phys. **91**, 4824, 2002.
- [37] C. J. Chen, *Introduction to scanning tunneling microscopy*, Oxford series in optical and imaging sciences - 4, Oxford University Press, 1993.
- [38] G. Binnig and C. F. Quate, *Atomic force microscope*, Phys. Rev. Lett. **56**, 930, 1986.
- [39] J. D. Kiely and D. Bonell, *Quantitation of topographic structure by scanning probe microscopy*, J. Mater. Res. **5**, 2245, 1990.
- [40] M. W. Mitchell and D. A. Bonnell, *Quantitative topographic analysis of fractal surfaces by scanning tunneling microscopy*, J. Mater. Res. **5**, 2245, 1990.
- [41] K. J. Colton et al, *Procedures in scanning probe microscopies*, John Willey & Sons Ltd, 1988.
- [42] *MultiModeTM SPM Instruction Manual*, DIGITAL...
- [43] L.L. Melo, A. R. Vaz, M.C. Salvadori, M. Cattani, *Grain sizes and surface roughness in platinum and gold thin films*, Aceito para publicação no periódico Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials.

- [44] P. Herrasti, P. Ocón, L. Vázquez, R. C. Salvarezza, J. M. Vara and A. J. Arvia, *Scanning-tunneling-microscopy study on the growth mode of vapor-deposited gold films*, Phys Rev A **45**, 7440-7446 (1992).
- [45] J. Krim, I. Heyvaert, C. Van Haesendock and Y. Bruynseraede, *Scanning tunneling microscopy of self-affine fractal roughness in ion-bombarded film surfaces*, Phys. rev. Lett. **70**, 57 (1993).
- [46] W. M. Tong, E. J. Snyder, R. S. Williams, A. Yanese, Y. Segawa and M. S. Anderson, Surf. Sci. Lett. **277**, L63-69 (1994).
- [47] W. M. Tong, E. J. Snyder, R. S. Williams, Ann. Rev. Phys. Chem. **45**, 401-438 (1994).
- [48] M. Cattani and M. C. Salvadori *Critical exponents of diamond films: possible influence of spatially correlated noise*, Thin Solid films **376**, 264-266 (2000).
- [49] J. F. Ziegler and J.P. Biersack, veja po exemplo o web site www.SRIM.org.
- [50] B. D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company Inc, 1978 2ed.
- [51] R. A. Swalin, *Thermodynamics of solids*, John Wiley & Sons, Inc, 1962.

- [52] M.C. Salvadori, A.R. Vaz, L.L. Melo, M. Cattani, *Nanostructured Gold Thin Films: Young Modulus Measurement*, Aceito para publicação no periódico *Surface Review and Letters* **10**, (2003).
- [53] M.C. Salvadori, I.G. Brown, A.R. Vaz, L.L. Melo and M. Cattani, *Measurement of the Elastic Modulus of Nanostructured Gold and Platinum Thin Films*, Aceito para publicação no periódico *Physical Review B*.