UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Física

Medidas de Expoentes Críticos de Filmes de Diamante por meio de Microscopia de Força Atômica

SBI-IFUSP

Marcilei A. Guazzelli da Silveira

Profª. Drª. Maria Cecília B. S. Salvadori
Orientadora

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria
Prof. Dr. Alain André Quivy
Comissão Examinadora

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para a obtenção do Título de Mestre em Ciências na Área de Física do Estado Sólido

Prof. Sylvio Canuto
Presidente da Comissão de Pós-Graduação

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - INSTITUTO DE FÍSICA -
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO

São Paulo
Maio - 1999

502.82

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

Silveira, Marcilei Aparecida Guazzelli da

Medidas de expoentes críticos de filmes de diamante por meio de microscopia de força atômica. São Paulo, 1999.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física - Departamento de Física Aplicada.

Orientador: Profa. Dra. Maria Cecília B. S. Salvadori.
Área de Concentração: Física do Estado Sólido.

Unitermos: 1. Expoentes Críticos; 2. Filmes de Diamante; 3. AFM; 4. Leis de Escala; 5. KPZ.

USP/IF/SBI-031/99

Dedico este trabalho a meus queridos filhos
Tácita e Pietro
e a meu marido
Eliel

Agradecimentos

Para que conseguisse passar por mais esta etapa de estudo e finalizar esta pesquisa contei com o apoio de muitas pessoas - amigos, funcionários, professores... Se fosse fazer uma lista de nomes de amigos que me apoiaram, além de ocupar várias páginas, poderia correr o risco de esquecer alguém. Portanto, me restrinjo a dizer, sinceramente, *muito obrigada*, e tenho a certeza de que *você* saberá que está presente em meus agradecimentos.

Agradeço à Prof. Maria Cecília e ao Prof. Mauro Cattani principalmente pela oportunidade de desenvolver este trabalho, fundamental para despertar meu interesse científico; por todas as discussões que surgiram, ensinamentos e pela orientação durante este mestrado.

Com muito carinho e respeito, não posso deixar de agradecer a alguns professores deste Instituto. Agradeço especialmente aos professores e amigos Prof. Adalberto Fazzio e Profª. Márcia Fantini pelas sugestões e constante atenção. Ao Prof. Paulo Nussenzveig, Profª. Ivette Oppenheim, Prof. Sylvio Canuto e Prof. José Roque que, entre outros, me incentivaram.

Ao Prof. Maurício Kleinke (UNICAMP) e Prof. Vladimir (INPE) pelas discussões.

Agradeço à Lea Sarita (COPESP) pelo apoio e contribuição em caracterização por microscopia eletrônica de varredura.

Ao Instituto de Química da USP pela análise por Espectroscopia Raman.

Ao Vanderlei e Renato que, por muitas vezes, solucionaram os meus problemas de "*incompatibilidade com WORD*".

Ao Roberto, por *tudo*. Pela amizade sincera, consideração, discussões, idéias brilhantes, revisões e acompanhamento durante todo o desenvolvimento deste trabalho. Devo a você boa parte do conhecimento que possuo.

Pela *força*, ajuda, paciência e companheirismo da Simone e da Tata. Aliás, Tata e Renata, obrigada pela ajuda com os diversos programas computacionais utilizados na elaboração desta dissertação.

À Angela, Suelene, Victor, Tadeu e Zé, obrigada pelo apoio; devo dizer que foi muito legal a convivência com todos vocês.

Meus irmãos, por tudo que fizeram por mim e meus filhos. Por suprirem a minha ausência como mãe e sempre me apoiarem. Não tenho como agradecer...

Minha Mãe e meu Pai, responsáveis por tudo que sou e pude fazer. A eles devo o maior de todos agradecimentos e o devido respeito.

Tácita e Pietro, peço desculpas pelas falhas e ausência da mãe. Obrigada por me compreenderem. *Amo vocês.*

Eliel, a você que participou de mais esta etapa da minha vida, soube compreender e compartilhar todos os momentos bons e ruins, colaborou para que eu pudesse chegar até aqui. Agradeço com muito *amor.*

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro que viabilizou este trabalho.

Resumo

Neste trabalho investigamos a dinâmica de crescimento de filmes de diamante sintetizados por meio de deposição química a vapor ativada por plasma de microondas (CVD). A caracterização foi feita utilizando, fundamentalmente, microscopia de força atômica (AFM). Analisamos o comportamento da rugosidade dos filmes como função da escala de observação e do tempo de deposição. Dessa maneira verificamos a existência de leis de potência para o crescimento e determinamos os expoentes críticos associados a essas leis. Os resultados obtidos estão em bom acordo com o processo de crescimento descrito pela equação estocástica KPZ. Os mecanismos principais são a deposição aleatória de partículas na superfície, o crescimento lateral e a dessorção.

Abstract

Diamond films have been grown by Microwave Plasma assisted Chemical Vapor Deposition (CVD). The characterization has been made mainly by Atomic Force Microscopy (AFM). We could analyze the roughness behavior with the scale of observation and with the deposition time. We could verify the existence of power-law behavior for the growth and could determine the critical exponents associated with these laws. The results suggest that the growth process is in good agreement with the stochastic growth equation known as KPZ. The most important mechanisms are the random deposition, the lateral growth and the desorption.

Índice

Nomenclaturas 1
Introdução 2
Capítulo I
Filmes de Diamante 5
Capítulo II
Dinâmica de Crescimento 11
II.1 - *Superfícies complexas* 11
II 2 - *Equações estocásticas de crescimento* 13
II.3 - *Determinação de expoentes críticos* 22
II.4 - *Fractais* 28
II.4.1 - *Dimensão fractal* 30
II.5 - *Modelos discretos de crescimento* 33
II.5.1 - *Depósito Aleatório (RD)* 33
II.5.2 - *Depósito Aleatório com Relaxação da Superfície (RDSR)* 36
II.5.3 - *Depósito Balístico (BD)* 40
Capítulo III
Material e Métodos 46
III.1 - *Equipamentos* 46
CVD 46
AFM 49
Espectroscopia Raman 56
SEM 57
III.2 - *Procedimento* 59
Capítulo IV
Resultados e Análise 65
Capítulo V
Conclusão 98
Apêndice A
Tabelas 100
Apêndice B
Assinatura KPZ 103
Apêndice C
Invariância Galileana 105
Apêndice D
Renormalização 107
Referências 110

Nomenclaturas

CVD - Chemical Vapor Deposition - Deposição Química a Vapor

AFM - Atomic Force Microscopy - Microscopia de Força Atômica

SEM - Scanning Electron Microscopy - Microscopia Eletrônica de Varredura

BD - Ballistic Deposition - Deposição Balística

RD - Random Deposition - Deposição Aleatória

RDSR - Random Deposition with Surface Relaxation - Deposição Aleatória com Relaxação da Superfície

EW - Edwards-Wilkinson

KPZ - Kardar-Parisi-Zhang

Introdução

Filmes finos são de grande interesse tecnológico e a investigação de seus processos de crescimento vem crescendo nos últimos anos, com a finalidade de permitir um maior entendimento da síntese desses materiais e, como consequência, um maior controle de sua produção.

A compreensão do processo microscópico que ocorre durante o crescimento é de grande dificuldade, sendo necessário fazer diferentes hipóteses para cada tipo de filme e processo específico [1-3]. Dessa forma, não há um modelo único que descreva todos os processos de crescimento.

Uma maneira de estudar a dinâmica de crescimento é analisando o processo sem levar em conta detalhes com dimensões moleculares. Podemos considerar modelos discretos de crescimento [4-10], equações estocásticas [11-13] e relações de escala [4,5,14-16] para identificarmos as simetrias envolvidas. Para este tipo de estudo precisamos ter noção dos fatores relevantes no crescimento como a chegada aleatória à superfície de novas partículas, a difusão dessas pela superfície, a formação de uma superfície rugosa etc .

As combinações entre diversos processos microscópicos podem e, como veremos, devem produzir diferentes características macroscópicas, quantitativas e mensuráveis. Assim, obtemos informação relevante sobre os processos microscópicos em ação na constituição de cada superfície [4,5,17].

Para o estudo de superfícies podemos determinar os expoentes críticos analisando uma função que permita inferir a formação da superfície a partir da rugosidade dessa superfície.

Uma função correlação muito utilizada e de fácil medição é a rugosidade rms (root-mean-square), sendo que os expoentes críticos que caracterizam o processo de crescimento são α, o expoente de rugosidade, β, o expoente de crescimento e z, o expoente dinâmico [4,5].

O expoente de rugosidade é obtido analisando como a rugosidade muda com a escala de observação; o expoente de crescimento é determinado pelo comportamento da rugosidade em função do tempo de deposição e o expoente dinâmico z é dependente desses dois de forma que $z=\alpha/\beta$.

Sabendo que a rugosidade depende da escala de observação, um dos equipamentos mais utilizados para este tipo de medida é o Microscópio de Força Atômica, pois possibilita a observação da morfologia de superfícies em várias escalas, evidenciando detalhes de suas complexidades [18-21].

O processo de análise por AFM consiste em obter uma imagem da amostra a ser analisada e medir a rugosidade (rms) em diferentes escalas de observação com o aparato de zoom do microscópio.

Devemos ressaltar que esta análise macroscópica de dinâmica de crescimento não contempla a fase inicial de nucleação presente em vários processos de síntese de filmes e que portanto tal análise só é válida depois da coalescência. Este fator é de extrema importância neste trabalho, pois o material estudado é diamante e em sua síntese, antes de estabelecer-se um processo de crescimento colunar, passa-se por uma etapa de evolução de núcleos ativos, os quais são responsáveis pelo crescimento (nucleação) [1,22,23].

Neste trabalho sintetizamos filmes de diamante por meio de um equipamento CVD por plasma de microondas [24,25], alocado no Laboratório de Aplicações Tecnológicas de Plasma, onde foi desenvolvido este trabalho. Os depósitos foram feitos utilizando diferentes concentrações de gases , sendo o gás metano a fonte de carbono. Estudamos a dinâmica de crescimento de filmes de diamante, estabelecendo a dependência da rugosidade com tempo de deposição e com a escala. Ou seja, estudamos as propriedades de escala, em termos de parâmetros críticos de rugosidade e de crescimento. Também analisamos as espessuras das amostras estudadas e

determinamos o comportamento da rugosidade com a espessura e as taxas de deposição. Essas caracterizações foram feitas por AFM e SEM.

Os resultados encontrados estão em bom acordo com as previsões teóricas fornecidas pela equação estocástica de KPZ (Kardar-Parisi-Zhang) [4,5,11].

O primeiro capítulo serve como uma breve introdução às características principais do diamante.

No segundo capítulo introduzimos a teoria da dinâmica de crescimento a partir de argumentos de relações de escala e fractalidade.

O terceiro capítulo refere-se à metodologia e equipamentos usados para a obtenção dos filmes e para a posterior caracterização.

Nos dois últimos capítulos constam a apresentação e análise dos resultados obtidos e, por fim, é apresentada uma conclusão do trabalho.

Capítulo I

Filmes de Diamante

⇒ Diamante

O diamante sempre mostrou-se de grande interesse tecnológico por causa de suas propriedades: dureza extrema, baixo coeficiente de atrito consigo mesmo, excelente condutor de calor (dependendo das impurezas presentes), quando puro é um isolante elétrico e dopado comporta-se como semicondutor, é opticamente transparente desde o visível ao ultravioleta e quimicamente inerte. Sua vasta utilização nas diversas áreas industriais (ferramentas de corte, dispositivos eletrônicos, dissipador de calor etc) atraíram o interesse de muitos pesquisadores para o processo de síntese do material sendo que mais de 75% do diamante utilizado industrialmente hoje é sintético [26].

Desde 1953 tem sido possível crescer diamante sintético em alta pressão e temperatura. Após muito tempo de pesquisa obteve-se diamante a baixa pressão por deposição química de um gás carbonáceo diluído em hidrogêneo. Esta mistura era ativada para produzir hidrogênio atômico e radicais carbonáceos e obter condensação de diamante sobre um substrato.

Existem várias técnicas para deposição química a vapor (CVD) a baixa pressão e entre elas encontramos a deposição por plasma (descarga de corrente contínua-cc, microondas-MW, descarga por radiofreqüência-RF etc), a deposição por filamento quente e os processos de tocha [27,28]. Estas técnicas têm tido um rápido avanço nos últimos anos, sendo possível obter filmes de diamante de alta qualidade e alta taxa de deposição.

A mais recente forma de síntese de diamante é o método de Redução-Catálise-Pirólise por meio de reação entre tetracloreto de carbono e sódio a 700°C [29].

O diamante sintetizado é de utilização comercial em ferramentes de corte, brocas dentárias, janelas para lasers e raio X, coberturas de lentes etc [26]. Existe ainda um grande número de aplicações que se encontram em desenvolvimento como dispositivos microeletrônicos, semicondutores etc. Por sua importância, é necessária uma compreensão dos fenômenos fundamentais responsáveis pela nucleação e pelo crescimento.

Apesar da intensa atividade de pesquisa na área, os processos físicos básicos de nucleação e crescimento envolvidos na síntese de diamante por CVD ainda não estão completamente estabelecidos.

⇒ Estrutura de Diamante

Os átomos de carbono podem apresentar várias hibridizações. Em forma cristalina podem ser encontrados como diamante, lonsdelita, grafite e fulereno (cristais de C_{60}). Podemos também encontrá-los em formas amorfas como fibras de carbono, carbono vítreo, carbono amorfo etc. As hibridizações do carbono podem ser do tipo sp^1, sp^2 ou sp^3 (vide figura I.1).

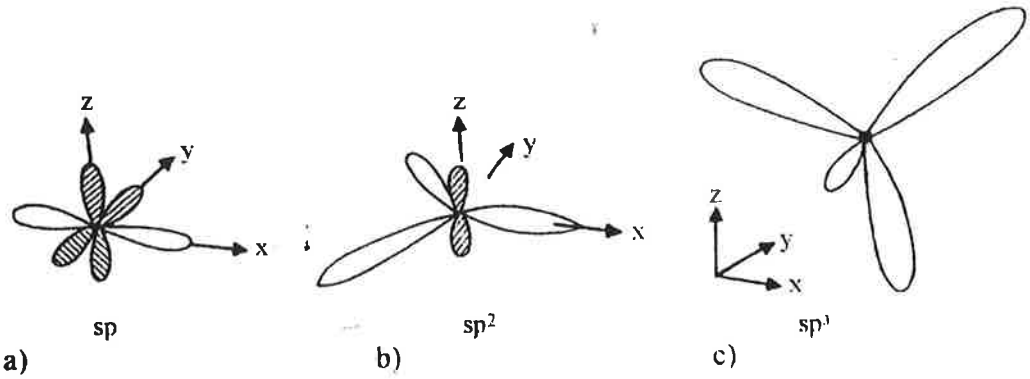


Figura I.1 - Possíveis hibridizações do carbono a-) sp, b-) sp^2, c-) sp^3

As ligações atômicas podem ser de dois tipos: a σ, também chamada de ligação simples, é formada pela interpenetração frontal de dois orbitais atômicos enquanto a π é formada pela aproximação paralela de dois orbitais

atômicos. A hibridização sp^3, como a do diamante, apresenta ligações σ com os átomos adjacentes.

A estrutura do diamante é a cúbica de face centrada com um átomo a um quarto da diagonal principal [30,31]. A hibridização sp^3 também pode dar origem, ainda que raramente, a uma estrutura hexagonal conhecida como lonsdelita. A estrutura do diamante só é termodinamicamente estável em alta pressão e temperatura, sendo a fase grafite estável em condições normais de pressão e temperatura [32].

O desenvolvimento da síntese de diamante em baixa pressão levou à obtenção de filmes normalmente policristalinos contínuos de diamante bem facetados sobre vários substratos, sendo silício o mais utilizado. O princípio básico de síntese parte da mistura de um gás carbonáceo diluído em hidrogênio e ativado por microondas, RF (radio-freqüência), filamento quente, etc.

No processo CVD, o plasma é ativado por microondas (2,45 GHz) e os elementos formadores do filme desejado são injetados usualmente na forma gasosa em um reator. O plasma dissocia as moléculas estáveis formando radicais reativos, os quais condensam na superfície do substrato [33,34].

⇒ Modelo molecular

Um dos modelos [35] para nucleação e crescimento de diamante sugere que o crescimento em baixas pressões seja controlado cinética e não termodinamicamente. Assim supõe-se que grafite e diamante sejam formados simultaneamente mas que a fase grafite seja destruída ao reagir com hidrogênio atômico. De fato, constata-se que a presença de hidrogênio atômico na atmosfera de deposição aumenta significativamente a taxa de crescimento de diamante e reduz a presença de grafite.

Outro modelo sugere que a presença de hidrogênio atômico impeça a formação de radicais aromáticos, os quais agem como precursores do grafite. Porém, se a concentração de gás carbonáceo for muito alta, o filme torna-se grafítico, pois não há hidrogênio atômico suficiente para aniquilar as cadeias aromáticas. Atualmente muitas funções são atribuídas ao hidrogênio atômico, porém nenhuma bem estabelecida [36].

⇒ Diagrama C-O-H

Por meio de estudo de síntese de diamante em baixa pressão, Bachmann construiu um diagrama de fases como função das concentrações dos gases mais utilizados na síntese de diamante denominado Diagrama C-O-H [37] (vide figura I.2).

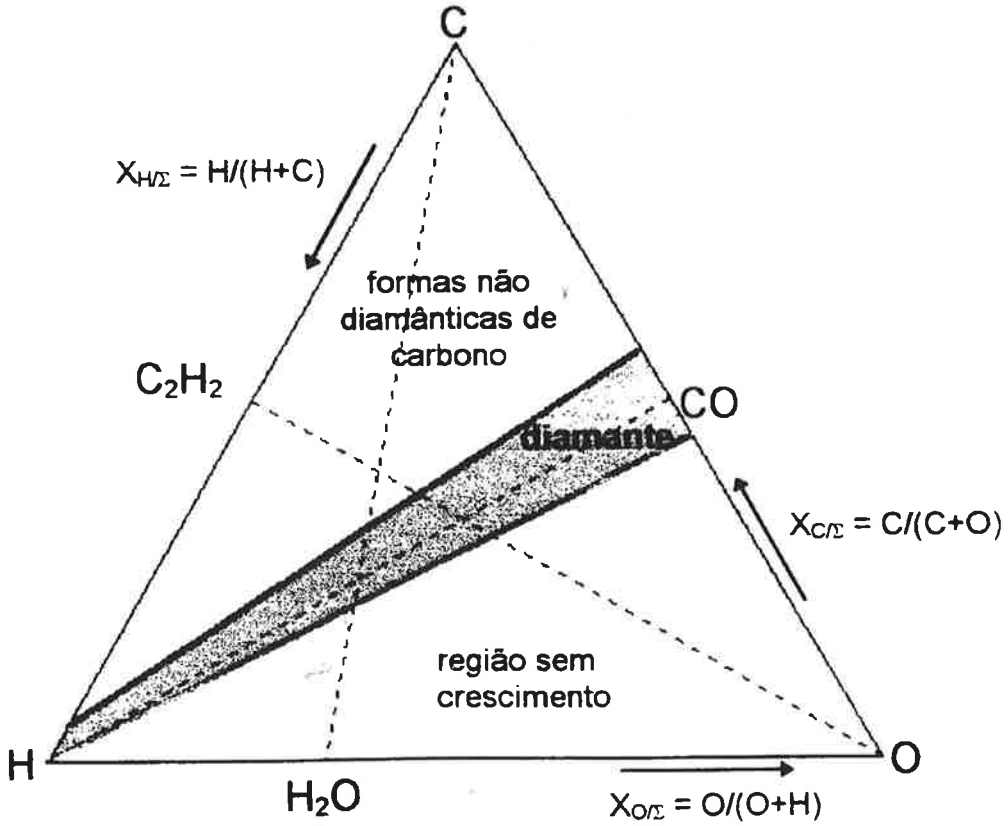


Figura I.2 - Diagrama de fase C-O-H, mostrando as concentrações de C, O e H possíveis para obter síntese de diamante.

O diagrama C-O-H, independente do aparato CVD, permite prever as concentrações de cada elemento para as quais há possibilidade de crescimento do filme de diamante. Portanto, por meio de cálculos das concentrações relativas dos gases do processo, encontramos a posição no diagrama de Bachmann que dará informação sobre a ocorrência ou não da fase de diamante. Vale lembrar que a ocorrência depende de fatores como pressão e temperatura.

Entretanto, não se deseja apenas obter filmes de diamante, mas conhecer a taxa de deposição e a qualidade desses filmes. Quando falamos em qualidade nos referimos a uma menor quantidade de ligações sp^2 características da forma de grafite em comparação com a quantidade de ligações sp^3 do diamante.

⇒ Modelo de nucleação e crescimento

Sabemos que a síntese de filmes de diamante apresenta duas etapas: nucleação e crescimento. As várias heterogeneidades do sistema, como impurezas e defeitos, atuam como centros nucleadores. Quanto maior a densidade de núcleos, menor o tamanho de grão e portanto mais regular é a superfície do filme [22,38,39]. Sendo assim, o preparo da superfície do substrato pode facilitar a nucleação pois esta ocorre a partir dos defeitos criados na superfície do substrato. Entretanto a forma mais usual de se preparar a superfície do substrato é polir com pó de diamante de forma a incrustar sementes nanométricas de diamante.

Após a nucleação há uma fase de crescimentro dos núcleos dividida em duas etapas. Na primeira etapa os núcleos aumentam de tamanho até se tocarem atingindo a coalescência; na segunda o filme aumenta em espessura de maneira colunar. Neste processo algumas colunas desaparecem em favor de outras que se alargam podendo originar diferentes morfologias.

A morfologia do diamante CVD varia com as condições de deposição sendo que pequenas mudanças podem causar grandes modificações na morfologia e, portanto, na cristalinidade.

Como a aplicação tecnológica dos filmes de diamante depende do tamanho, orientação e perfeição dos cristais, é importante entender as condições sob as quais se dá tal mudança morfológica e como ocorre. Sabe-se [39] que as condições de deposição interferem na concorrência de facetas compostas por planos do tipo {111} e {100}. O filme de diamante CVD pode ser considerado como resultado da competição dos cristais orientados aleatoriamente. Dependendo da razão entre as direções <100> e <111> temos uma diferente morfologia da superfície e uma diferente taxa de deposição. Este aspecto pode ser observado na figura I.3.

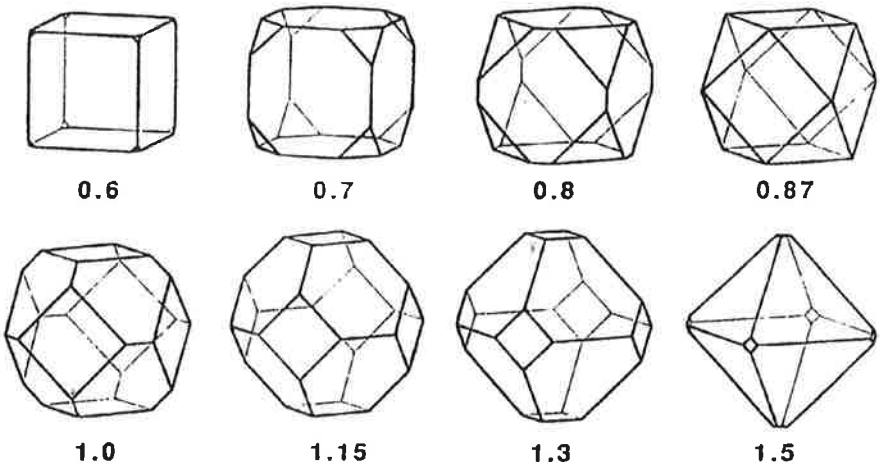


Figura I.3 - Formas cubo-octaédrica revelam a razão entre as taxas de crescimento nas direções <100> e <111>. Estas razões são dadas nos números abaixo de cada forma.

Capítulo II

Dinâmica de crescimento

II.1 - Superfícies complexas

Vários processos dinâmicos, tanto industriais quanto naturais, levam à formação de superfícies rugosas, como por exemplo, por adição de materiais, incluindo crescimento de cristais, depósitos a vapor, crescimento biológico, etc. Esses processos são responsáveis por um dos problemas mais estudados em ciências dos materiais, o entendimento da dinâmica de crescimento e formação de interfaces rugosas [14].

O entendimento da dinâmica microscópica do crescimento é, na maioria das vezes, muito complicado [3], pois as dimensões espaciais e temporais dos processos dificultam o acesso experimental. Há, todavia, a alternativa de estudar o comportamento macroscópico da formação da superfície considerando aspectos físicos relevantes no processo. Deste modo a evidência macroscópica permite inferir, por meio das previsões de modelos moleculares discretos ou de modelos estocásticos contínuos, quais processos microscópicos são importantes na formação de uma interface rugosa.

Neste espírito, são feitos modelos discretos na tentativa de descrever a formação da superfície estudada. Esses modelos são embasados em formação morfológica das superfícies nas quais consideram-se probabilidades de partículas chegarem à superfície e lá se fixarem.

Outra ferramenta para o estudo de vários processos de crescimento é a equação estocástica diferencial, a qual descreve a interface para dimensões espaciais e temporais relativamente longas, num regime chamado de hidrodinâmico. Essas equações são formuladas com a intenção de modelar mecanismos físicos que, por hipótese, cremos estar envolvidos no processo

dinâmico e levam em conta aspectos de simetria obtidos por meio de uma argumentação heurística. A elas estão associadas grandezas físicas denominadas expoentes críticos que caracterizam as classes de simetria envolvidas no processo físico considerado.

Para um determinado modelo discreto, válido em um sistema em estudo, esperamos encontrar uma equação contínua correspondente.

Existem quantidades mensuráveis, como a rugosidade, que permitem a determinação dos expoentes críticos por meio de uma lei de escala. Dependendo da escala de observação a que é submetida uma superfície, diferentes graus de complexidade são visíveis em sua morfologia [4,40-42]. Por complexidade entendemos propriedades estatísticas que caracterizam de modo não-trivial a superfície. Em outras palavras, uma superfície pode ser lisa, como a terra visto do espaço e rugosa quando observada de perto. Da mesma maneira, a morfologia da superfície que é lisa aos nossos olhos, se torna rugosa através de um microscópio [43].

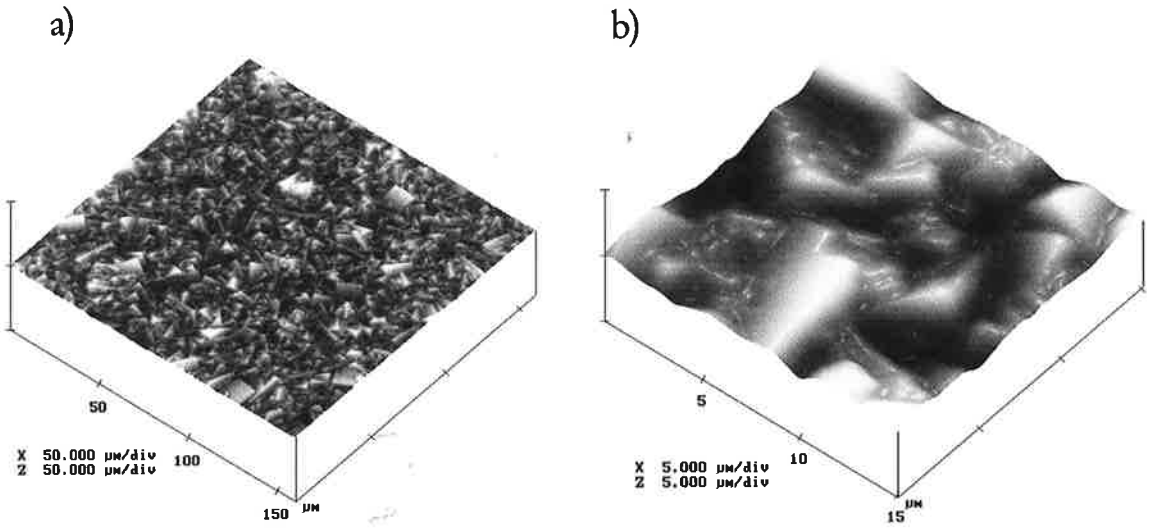


Figura II.1. - Imagens de filme de diamante em duas escalas diferentes. Em b-) observamos detalhadamente as irregularidades (rugosidade) da superfície (note as diferentes escalas das imagens (a) e (b)).

Em geral, a morfologia depende do comprimento de escala de observação [8], como vemos na figura II.1. Assim, vários métodos [44-46] vêm sendo desenvolvidos para caracterizar quantitativamente a morfologia de superfícies e vê-se que conceitos como fractalidade e rugosidade estão intimamente ligados aos expoentes críticos. Os expoentes críticos caracterizam o comportamento de escala e são objetos de estudo da mecânica estatística moderna e sua determinação depende de poucos fatores.

Um exemplo de depósito de grande importância tecnológica que vem sendo estudado por meio de seus expoentes críticos é o crescimento de filmes por epitaxia de feixe molecular (MBE), utilizado para obtenção de semicondutores [47,48]. Sabe-se que a aleatoriedade da deposição leva à formação de uma superfície rugosa [49]. Para controlar a rugosidade é preciso entender os mecanismos básicos que a produzem. Entendendo o mecanismo é possível explorar o crescimento de filmes em um regime no qual a rugosidade é reduzida ou ausente.

Nosso objetivo é, medindo a rugosidade de filmes de diamante crescidos por CVD, estudar a dinâmica de crescimento da superfície.

II.2. - Equações Estocásticas de Crescimento

Podemos estudar os processos de crescimento de filmes de diamante descrevendo os vários processos físicos envolvidos na dinâmica de formação da superfície e, a partir disso, construir os termos que descrevem esses mecanismos em uma equação diferencial [10,11,17,50].

⇒ **Deposição**

Como em um processo de deposição temos de levar em conta a chegada de novas partículas à superfície, o acréscimo na altura em cada ponto deve ser linear no tempo se o fluxo de partículas for constante como geralmente ocorre. Vamos denotar por $h(x,t)$, a altura da superfície na posição x, no instante t. As partículas que chegam à superfície não o fazem de modo ordenado, mas aleatoriamente. Dessa forma, esperamos que ocorra algum tipo de ruído. Então, podemos supor uma equação do tipo

$$\frac{\partial h}{\partial t} = F + \eta(x,t) \qquad \text{II.1}$$

onde F é o número médio de partículas que chegam `a posição x, no instante t; η(x,t) reflete as flutuações no processo de deposição e vamos supor uma função aleatória não-correlacionada [4] que satisfaz

$$\langle \eta(x,t)\eta(x',t')\rangle = 2D\delta^{d}(x-x)\delta'(t-t') \qquad \text{II.2}$$

e

$$\langle \eta(x,t)\rangle = 0 \qquad \text{II.3}$$

ou seja, o ruído η não tem nem correlação espacial nem temporal, pois a média sobre o produto é zero a não ser para t=t'e x=x'.

Assim, a deposição contribui com um termo determinístico F e um aleatório η(x,t). A equação II.1 é uma equação do tipo de Langevin.

⇒ **Dessorção**

Outro processo físico que esperamos que ocorra, juntamente com a deposição de partículas, é o de dessorção (vale lembrar que tratamos de um processo CVD no qual coexistem uma fase gasosa e uma sólida). Neste processo algumas partículas são absorvidas pela superfície e algumas das partículas que lá estão retornam à fase gasosa.

Podemos interpretar fisicamente a taxa de variação da altura da interface como a probabilidade de uma partícula fixar-se em uma determinada posição na superfície. Portanto, é razoável que o termo referente à dessorção dependa da diferença entre o potencial químico local da superfície e o potencial químico médio da fase gasosa, $\mu(x,t)-\overline{\mu}$ [4,5,49]. Dependendo da curvatura local da superfície, a partícula terá maior ou menor chance de fixar-se e esta pode ser medida por $\nabla^2 h$.

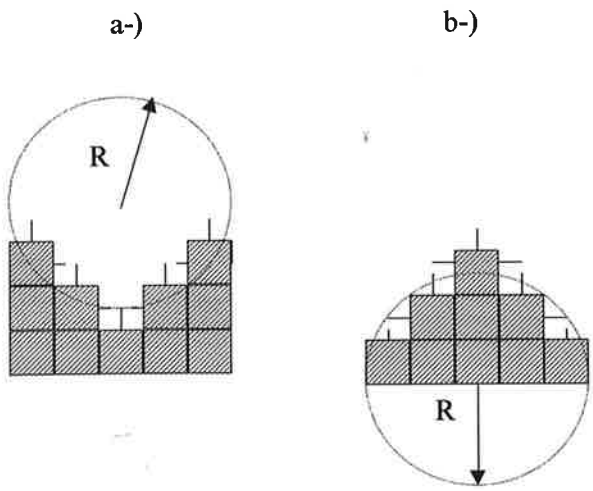


Figura II.2. - Em a-) temos uma região na interface que é favorável à fixação de átomos pois o potencial químico é negativo. Em b-) vemos uma situação que desfavorece a fixação de átomos no centro da interface, sendo o potencial químico positivo.

A dessorção compete com a deposição sendo que a probabilidade dos átomos deixarem a interface depende de como estão ligados à superfície. Na

figura II.2, uma partícula a ser depositada deve formar um número maior de ligações em a-) que em b-) e portanto, estando mais fixada, tem menor chance de deixar a superfície.

Portanto, o número de ligações que uma partícula faz depende da curvatura local da interface num determinado ponto. Se o raio de curvatura é positivo, a partícula tem maior número de vizinhos para ligar-se. Se o raio de curvatura é negativo, a partícula tem maior chance de sair da superfície. Podemos equacionar este processo como

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu \nabla^2 h(x,t) \qquad \text{II.4.}$$

onde ν é um parâmetro denominado tensão superficial.

A propriedade mais importante desse mecanismo é que suaviza a superfície por redistribuição das irregularidades na interface, enquanto mantém a altura média inalterada. Então, a tensão superficial age como um mecanismo conservativo de relaxação (vide figura II.3).

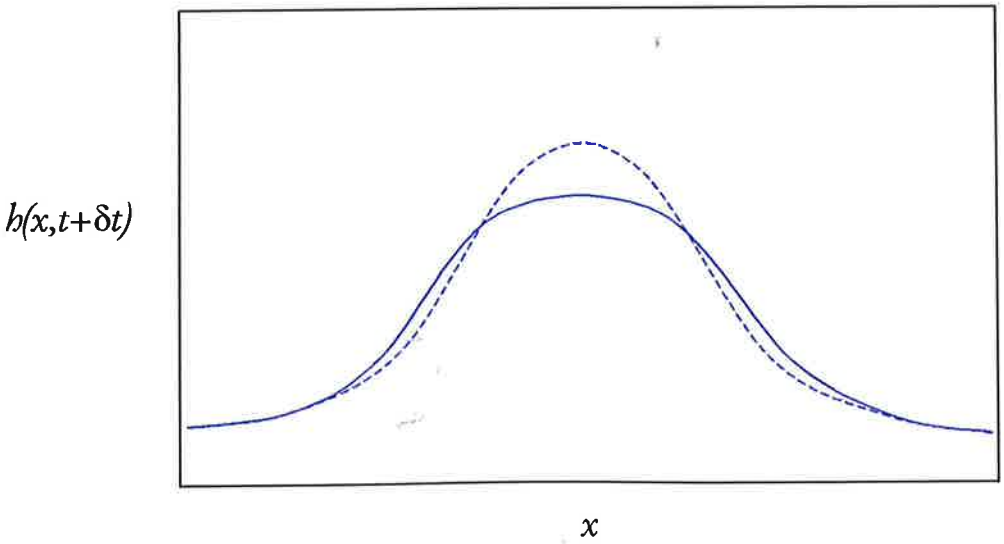


Figura II.3 - Efeito de relaxação da interface causado pela dessorção, $\nabla^2 h$. A linha contínua representa a altura após efeito do termo que suaviza a tensão superficial.

⇒ Crescimento Lateral

Um terceiro processo físico esperado seria o de crescimento lateral, isto é, ocorre uma modificação na altura média da superfície no decorrer da deposição.

A origem desse processo é o fato do crescimento ocorrer na direção normal à interface (vide figura II.4.), gerando um aumento na altura média por adição de material onde a inclinação é maior.

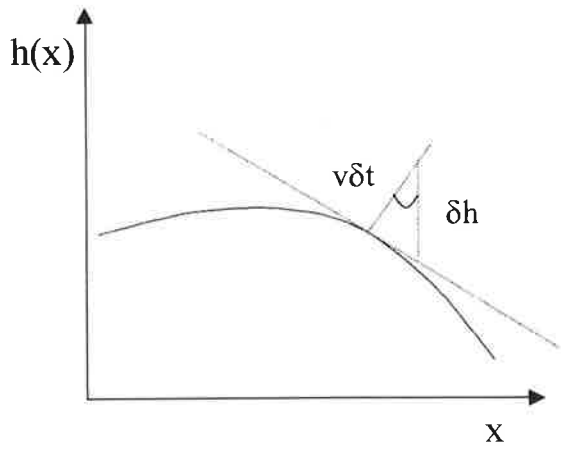


Figura II.4 - Origem do crescimento lateral referente ao fato do crescimento ocorrer ao longo da normal local; v ≡ velocidade de deslocamento da interface na direção normal.

Observamos na figura acima que

$$\delta h = \left[(v\delta t)^2 + (v\delta t \nabla h)^2\right]^{1/2} \qquad \text{II.5.}$$

expandindo (para $\nabla h << 1$) temos

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = v + \frac{v}{2}(\nabla h)^2 + \ldots \qquad \text{II.6.}$$

O crescimento lateral gera, portanto, um termo representativo não linear na variação da altura com o tempo dado por

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\lambda}{2}(\nabla h)^2 . \qquad \text{II.7.}$$

Este termo gera uma maior taxa de crescimento em regiões de maiores tangentes da superfície, como mostrado na figura II.5.

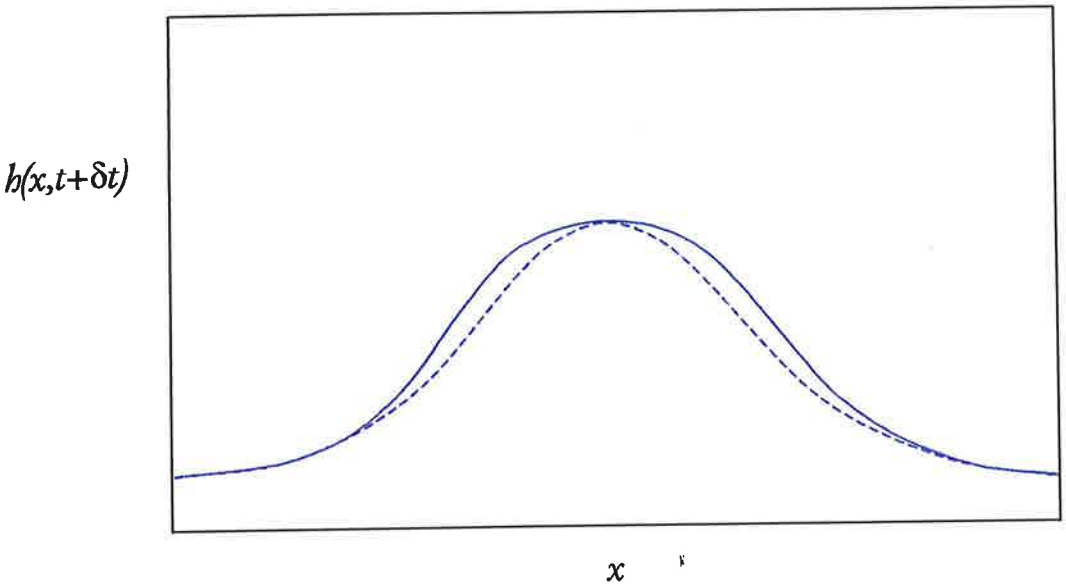


Figura II.5 - Efeito de crescimento lateral: $\lambda/2(\nabla h)^2$. A linha contínua representa a altura após efeito do termo não linear.

Notemos que, contrastando com este, o termo linear $\nabla^2 h$ reorganiza a altura da interface de modo a manter a altura média constante, apenas relaxando a superfície.

⇒ **Difusão Superficial**

Outro fator que pode ocorrer no processo físico é a relaxação por difusão superficial [4,5]. Difusão na superfície implica que as partículas depositadas

podem gerar uma corrente macroscópica, $j(x,t)$, localmente conservada [51]

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\nabla.\vec{j}(\vec{x},t). \qquad \text{II.8.}$$

Esta corrente superficial deve depender das diferenças no potencial químico local

$$\vec{j}(\vec{x},t) \propto -\nabla\mu(\vec{x},t). \qquad \text{II.9.}$$

Como vimos no processo de dessorção, este potencial químico é proporcional à curvatura local que reflete o número de ligações que um átomo faz com seus vizinhos, $\mu(\vec{x},t) \propto -\nabla^2 h(\vec{x},t)$. Sendo assim, obtemos a equação que descreve a relaxação por difusão superficial

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K\nabla^4 h. \qquad \text{II.10.}$$

Os efeitos de deposição, dessorção, crescimento lateral e difusão superficial geram uma equação de Langevin da forma

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu\nabla^2 h + \frac{\lambda}{2}(\nabla h)^2 - K\nabla^4 h + F + \eta. \qquad \text{II.11.}$$

A tranformação $h \rightarrow h + Ft$ nos leva a um sistema de referência que se move com a superfície e no qual a equação II.11 se torna

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2}(\nabla h)^2 + \eta - K\nabla^4 h. \qquad \text{II.12.}$$

Esta equação despreza o ruído difusivo e as correções não-lineares à difusão.

Existem algumas propostas de equações de crescimento que partem da equação acima. Entre elas temos os casos particulares:

Equação de Deposição Aleatória

$$\frac{\partial h(\vec{x},t)}{\partial t} = \eta(\vec{x},t). \qquad \text{II.13.}$$

Equação de Edwards-Wilkinson (EW)

$$\frac{\partial h(\vec{x},t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \eta(\vec{x},t) \qquad \text{II.14.}$$

sendo uma equação linear [10].

Equação de Kardar-Parisi-Zhang (KPZ)

$$\frac{\partial h(\vec{x},t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \frac{1}{2}\lambda(\nabla h)^2 + \eta(\vec{x},t) \qquad \text{II.15.}$$

a qual envolve o termo não linear referente a crescimento lateral [11,12].

A equação II.15, a qual leva em conta os fenômenos físicos que esperamos ter maior relevância em muitos dos processos de crescimento de superfície, apresenta algumas simetrias [4]:

⇒ Invariância por translação temporal. A equação de crescimento não deve depender da origem do tempo, sendo a equação invariante sob a transformação: $t \rightarrow t+\delta_t$.

⇒ Invariância translacional ao longo da direção de crescimento. O crescimento deve independer de onde define-se h=0, sendo invariante sob a transformação: $h \rightarrow h+\delta_h$.

⇒ Invariância translacional na direção perpendicular à direção de crescimento. A equação não deve depender do valor de x, havendo a simetria $x \rightarrow x+\delta_x$.

⇒ Simetria de rotação em torno da direção de crescimento e de inversão com respeito à origem. Deve-se, portanto, excluir vetores tais como ∇h, $\nabla(\nabla^2 h)$, etc.

⇒ Simetria de reflexão de h(x,t) com respeito à superfície média. As flutuações na interface são similares com respeito a uma altura média (para sistemas fora de equilíbrio ou que apresentem termos não-lineares, caso da KPZ, esta simetria é quebrada.)

Vale ressaltar que, tratando-se de deposição de diamante, ou seja, átomos de carbono com ligações sp^3, esperamos que a difusão superficial não seja um processo físico relevante no crescimento pois as ligações de carbono são "fortes". Isto permite supor que o crescimento de diamante possa ser representado pela equação KPZ, levando-nos a desprezar o termo proporcional a $\nabla^4 h$ na equação geral.

II.3.- Determinação de expoentes críticos

Veremos como, a partir de medidas da rugosidade de uma superfície, podemos inferir que tipo de equação de crescimento é obedecida. Para isso determinamos os expoentes críticos por meio de uma lei de escala [52].

A largura da interface, ou rugosidade, pode ser definida pelas flutuações quadráticas médias rms (root-mean-square) na altura (Figura II.6.):

$$\omega(L,t) \equiv \sqrt{\frac{1}{L}\sum_{i=1}^{L}\left[h(i,t)-\bar{h}(t)\right]^2} \,. \qquad \text{II.16.}$$

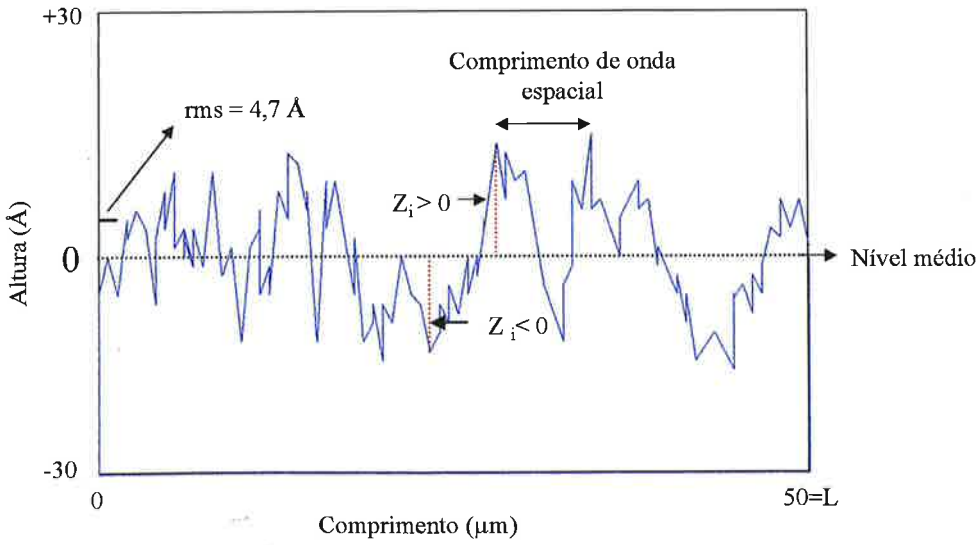


Figura II.6 - Representação esquemática de uma linha de uma superfície rugosa mostrando seus parâmetros estatísticos; $z_i = \left[h(i,t)-\bar{h}(t)\right]$ é a flutuação da altura em relação ao nível médio.

A altura média da superfície, $\bar{h}$, é definida como:

$$\bar{h}(t) \equiv \frac{1}{L}\sum_{i=1}^{L} h(i,t) \qquad \text{II.17.}$$

onde h(i,t) é a altura na posição i no tempo t; L é o tamanho do sistema.

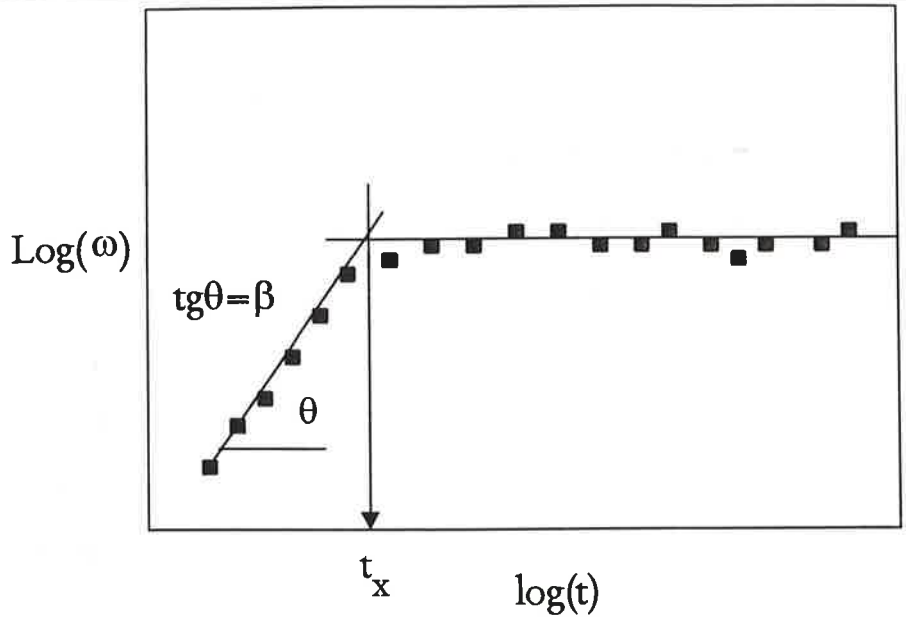
Para sistemas de crescimento (depósitos) de filmes, como é o caso de filmes de diamante CVD, tipicamente a largura de uma interface aumenta com o tempo e essa largura eventualmente satura após um tempo muito longo [49].

Para termos um controle quantitativo da rugosidade, medimos a largura da interface como função do tempo. Geralmente, os depósitos são feitos sobre substrato que podem ser aproximados por superfícies lisas. Conforme ocorre a deposição, a superfície vai se tornando rugosa.

Um gráfico da largura da superfície em função do tempo permite verificar a ocorrência de duas regiões distintas separadas por um "crossover" denominado t_x [4]. Inicialmente, antes do ponto de "crossover", a rugosidade cresce de acordo com:

$$\omega(L,t) \approx t^{\beta} \quad \text{para } (t << t_x) \qquad \text{II.18.}$$

O expoente β é chamado expoente de crescimento e caracteriza a dinâmica temporal do processo de crescimento (figura II.7.).



Figurra II.7 - Crescimento da interface com o tempo simulado para um tipo de processo de crescimento (correspondente a BD, que veremos adiante). Notamos a lei de escala do crescimento e saturação da rugosidade.

O aumento da rugosidade pode não continuar indefinidamente, atingindo, após t_x, um regime de saturação. Nesse caso, chamamos a rugosidade nesse regime de ω_{sat}.

À medida que L cresce, a rugosidade de saturação, ω_{sat} também cresce [4], obedecendo a relação

$$\omega_{sat}(L) \approx L^{\alpha} \quad \text{para } (t>>t_x). \qquad \text{II.19.}$$

O expoente α é chamado expoente de rugosidade, sendo esse o expoente crítico que caracteriza a rugosidade da superfície saturada

O tempo t_x, também chamado de tempo de saturação, no qual ocorre a mudança de comportamento do sistema, depende do tamanho do sistema:

$$t_x \approx L^z \qquad \text{II.20.}$$

onde z é o expoente dinâmico.

Porém, vale ressaltar que os expoentes que caracterizam o processo de formação da superfície não são independentes [40]. Uma forma de verificá-lo é fazendo as curvas da evolução temporal do processo para vários L colapsarem para o mesmo valor de ω_{sat}. O gráfico de $\omega(L,t)/\omega(L)$ como função do tempo resultará em curvas que saturam num mesmo valor, independente do tamanho do sistema. Feito isso, é possível fazer o colapso para o mesmo tempo característico, fazendo o gráfico da largura normalizada por t/t_x.

Dessa forma:

$$\frac{\omega(L,t)}{\omega_{sat}(L)} \approx f\left(\frac{t}{t_x}\right) \qquad \text{II.21.}$$

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

A partir de ω_{sat} e t_x tem-se a relação de escala (Family-Vicsek):

$$\omega(L,t) \approx L^{\alpha} f\left(\frac{t}{L^{z}}\right). \qquad \text{II.22.}$$

Para u<<1, $f(u) \approx u^{\beta}$ e para tempos muito maiores que t_x, ou seja, u>>1, $f(u) =$ constante.

Plotando na horizontal t/L^z e na vertical $\omega(L,t)/L^{\alpha}$, as diferentes curvas devem colapsar para uma curva que exibe as propriedades da função de escala f(u), como observamos na figura II.8.

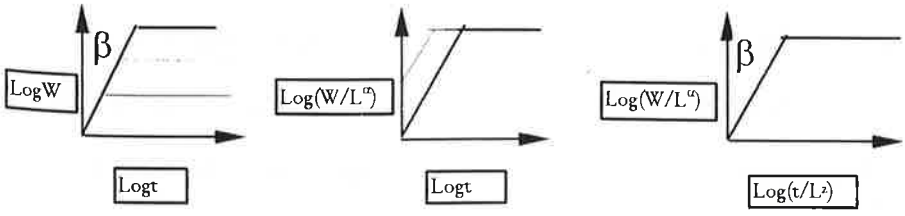


Figura II.8 - Diferentes curvas recaem numa única curva exibindo as propriedades da função f(u).

Dessa forma nota-se que α, β e z não são independentes. Observando a figura de ω x t, verificamos que ao nos aproximarmos do "crossover" pela esquerda temos $\omega(t_x) \approx t_x^{\beta}$ e vindo pela direita temos $\omega(t_x) \approx L^{\alpha}$.

Dessas duas relações segue $t_x^{\beta} \approx L^{\alpha}$, resultando em

$$z = \frac{\alpha}{\beta} . \qquad \text{II.23.}$$

⇒ **Correlações**

Os fatos de que o tempo de saturação, t_x, e de que a largura de saturação, ω_{sat}, aumentam com o tamanho do sistema, sugerem a existência de correlações no sistema. Essas correlações entre os sítios vizinhos é uma propriedade marcante em alguns processos de crescimento (como o crescimento lateral da equação KPZ sugere). A origem microscópica dessas correlações não é bem conhecida [4] mas pode-se concluir algo examinando o processo de crescimento.

Para melhor entendimento do aparecimento de correlação na superfície, consideramos um modelo simples no qual uma partícula que está chegando à superfície se fixa no primeiro sítio livre encontrado que seja vizinho de um sítio já ocupado na superfície. A altura deste sítio será igual ou maior que a altura de seus vizinhos. A flutuação da altura irá propagar-se lateralmente, pois a próxima partícula depositada terá altura igual ou maior (vide figura II.5). Embora o processo de crescimento seja local, a informação sobre a altura de cada vizinho propaga-se globalmente através do crescimento lateral. A difusão superficial também leva ao surgimento de correlações. A distância típica na qual cada sítio possui informação sobre os outros é chamada **comprimento de correlação** ξ = ξ (t) [5].

Em um sistema finito, ξ não pode crescer indefinidamente, por causa da limitação do tamanho do sistema, L. Quando ξ é da mesma ordem de grandeza que o tamanho do sistema a interface inteira está correlacionada, resultando na saturação da largura ω. Então, na saturação, ou seja, para $t>>t_x$, temos $\xi \approx L$. Como a saturação ocorre num tempo t_x, $\xi \approx t^{1/z}$ para ($t<<t_x$).

⇒ Determinação de α

Em muitos casos, não é possível produzir superfícies de diferentes tamanhos. Nesta situação, podemos estudar o comportamento de escala numa largura local $\omega_L^2(\ell,t)$ definida por

$$\omega_L^2(\ell,t) \equiv \left\langle \left[h(x,t) - \bar{h}_\ell(x,t)\right]^2 \right\rangle$$

Portanto, selecionamos uma região de área ℓ^2 e medimos as flutuações nas alturas nesta região [4,5]. O símbolo $\langle \ldots \rangle$ denota média espacial no *ensemble*. Para pequenos valores de ℓ temos

$$\omega_L(\ell,t) \approx \ell^\alpha \quad \text{para } \ell << \xi .$$

Note que, para uma superfície não saturada, observamos o comportamento de escala apenas para $\ell << \xi$.

⇒ **Determinação de β**

A determinação de β, utilizando o conceito de análise numa região local, pode ser efetuada medindo as correlações entre as superfícies com o tempo.

$$\omega_L(\ell,t) \approx t^{\beta} \quad \text{para } t << t_x$$

Geralmente nos referimos à rugosidade $\omega_L(\ell,t)$ como função correlação, ou seja, como ambas escalam de mesma maneira, não fazemos distinção entre elas.

II.4. - Fractais

Veremos, a seguir, como o conceito de fractalidade é utilizado para descrever e interpretar o comportamento de escala descrito anteriormente. Primeiramente vale relembrar que pode haver fractais auto-similares e fractais auto-afins [4,40-42]. Fractais auto-similares são isotrópicos, sendo invariantes sob uma transformação isotrópica de escala. Os fractais são auto-afins quando invariantes sob uma transformação anisotrópica.

⇒ **Auto-similaridade**

Objetos são ditos auto-similares quando formados por partes similares ao próprio objeto, ou seja, é a propriedade de simetria por transformação de escala do sistema. Um objeto desse tipo é a poeira de Cantor, onde ocorre uma construção iterativa por meio de passos sucessivos (figura II.9.)

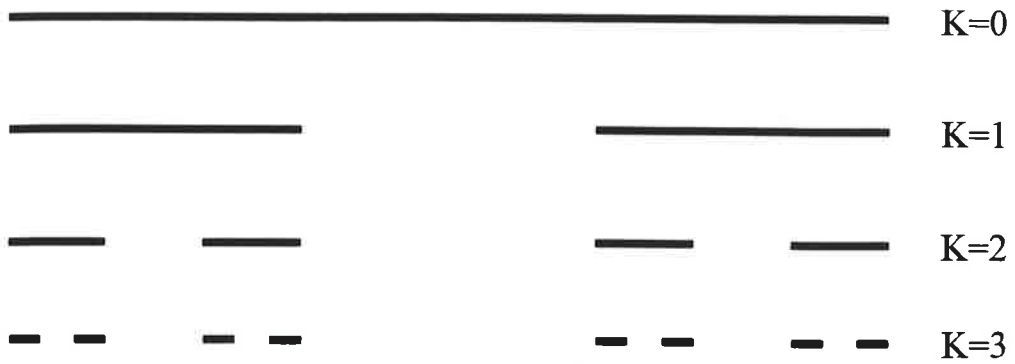


Figura II.9 - Poeira de Cantor. Cada segmento é dividido em três partes iguais e é retirada a parte central. K indica o número do passo de iteração.

Portanto, considerando um objeto formado por um conjunto de pontos $R=(x_1, x_2, x_3,...)$, uma dilatação, ou transformação similar com fator de escala b, levará a uma mudança de coordenadas para $bR=(bx_1, bx_2, bx_3,...)$. Sendo assim, o conjunto formado por partículas de coordenadas R é auto-similar se invariante sob esta transformação.

⇒ **Auto-afinidade**

Uma transformação anisotrópica tem diferentes fatores de escala nas diferentes direções espaciais. Aplicando uma transformação do tipo $bR=(b_1x_1, b_2x_2, b_3x_3,...)$ num sistema de partículas de coordenadas R, obtemos efeitos de isotropia e anisotropia que podem ser vistos na figura II.10.

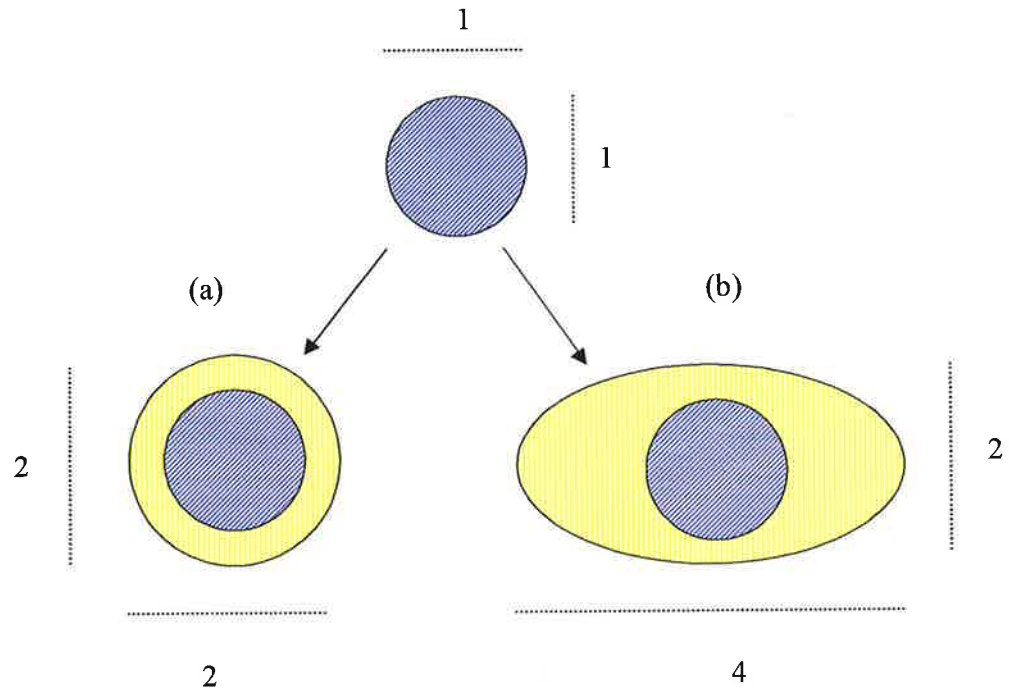


Figura II.10 - Em (a) o diâmetro foi isotropicamente aumentado por um fator de 2, em (b) o diâmetro foi aumentado por fator 2 na vertical e 4 na horizontal, representando uma transformação anisotrópica.

II.4.1. - Dimensão fractal

Para um fractal determinístico, a invariância de escala significa que parte do sistema "dilatado" reproduz o original. Para um fractal aleatório temos apenas identidades estatísticas. Desta forma, um objeto fractal que apresenta aleatoriedade é denominado *fractal estatístico.*

Superfícies reais não se apresentam como fractais determinísticos, mas podem apresentar propriedades estatísticas que seguem regras de transformação idênticas às regras que essas mesmas propriedades apresentariam para um fractal determinístico [5]. Exemplificando, a rugosidade é uma propriedade estatística e, portanto, é possível que esta função correlação se comporte como a função correlação para um fractal determinístico, mesmo que a superfície real não seja um fractal idealizado.

É possível definir operacionalmente a dimensão fractal de uma superfície de várias maneiras diferentes, porém todas geram funções de α, o expoente crítico de rugosidade.

Dizemos que uma função h(x) é auto-afim quando ao mudarmos a escala em x por um fator b temos [3]:

$$h(x) \approx b^{-\alpha} h(bx) \qquad \text{II.24.}$$

O fator α é denominado de coeficiente auto-afim. Pode-se mostrar [4,5] que a dimensão fractal D_f da superfície e α, expoente de rugosidade, estão ligados por meio da relação $\mathbf{D_f = d_E - \alpha}$, onde d_E é a dimensão topológica do espaço que contém a superfície. Portanto, os métodos que vêm sendo desenvolvidos para analisar fractais podem ser usados indiretamente para medir o coeficiente auto-afim

Dentre os vários métodos para determinar dimensão fractal de uma superfície temos: contagem de caixas, triangulação, lagos (ilhas) [41,42]. Neste trabalho será utilizado o método de triangulação que se encontra disponível no AFM.

⇒ Método de triangulação

Consideremos um objeto que apresente variações das alturas em sua superfície. Para medir a área de uma superfície podemos recobri-la com triângulos cujas áreas são proporcionais a δ^2. É preciso um número $N(\delta)$ de triângulos para cobrir essa superfície.

$$N(\delta) \propto \delta^{-D}$$

e

$$A(\delta) \propto N(\delta)\delta^2$$

resultando em $A(\delta) \propto \delta^{2-D}$. Para um objeto Euclidiano o valor da dimensão D assume um valor inteiro e igual a 2. Por sua vez, um objeto fractal apresenta dimensão fractal D_f, onde $D_f<D$ (vide figura II.11).

Um gráfico de $\log A(\delta)$ x $\log(\delta)$ deverá apresentar uma porção linear, cuja inclinação da reta será (2-D), pois $\log A(\delta) \propto (2-D_f)\log(\delta)$.

Relações semelhantes aparecem quando temos volumes sendo analisados. Neste caso, por exemplo, podemos preencher reentrâncias na superficie de um material com esferas de raio δ, sendo

$$V(\delta) \propto \delta^{3-D}$$

Assim

$$\log V(\delta) \propto (3-D_f)\log\delta \qquad \text{II.25}$$

Colocando num gráfico de $\log V(\delta)$ x $\log(\delta)$ podemos tirar a inclinação α sendo

$$D_f = 3-\alpha. \qquad \text{II.26.}$$

A correspondência entre fractalidade e expoente de rugosidade foi estudada por **Dubuc et al** [53].

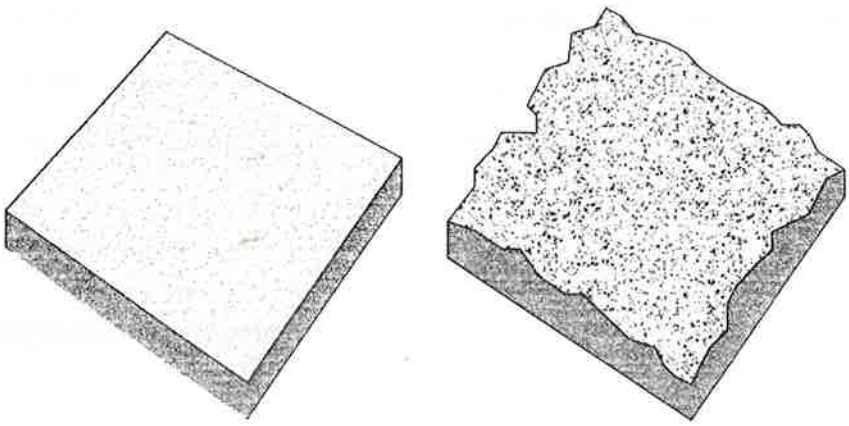


Figura II.11 - A superfície da esquerda é completamente lisa com d=2 (dimensão topológica=2, D=3). A direita temos uma superfície rugosa que pode apresentar $2<d_f<3$.

II.5. - Modelos Discretos de Crescimento

Tendo como determinar os expoentes críticos, usando relações de escala, que caracterizam as simetrias do sistema em estudo, podemos verificar como alguns modelos discretos, associados às equações de crescimento, relacionam-se com estes expoentes.

Os modelos discretos de crescimento são criados na tentativa de descrever como ocorre a deposição das partículas num determinado substrato dando origem a uma superfície irregular que denominamos "complexa" [5,7,52]. As irregularidades, rugosidade, possibilitam a determinação de expoentes críticos relacionados com as simetrias do sistema. Essas simetrias se apresentam por meio dos expoentes críticos que definem classes de universalidade, isto é, sistemas que, numa primeira vista, parecem ser completamente diferentes, comportam-se igualmente em vários aspectos. Assim, os valores dos expoentes críticos, gerados pelas simetrias do sistema, independem de "detalhes" desse sistema. Depósitos feitos com equipamentos diferentes podem resultar em superfícies regidas pela mesma dinâmica, ou seja, podem apresentar os mesmos expoentes críticos definindo uma mesma classe de universalidade [4].

Apesar da formação de uma superfície ser influenciada por um grande número de fatores, é esperado que um pequeno grupo de leis básicas determine a morfologia e a dinâmica de crescimento. Essas leis podem ser descritas através de modelos de crescimento discretos [3], como veremos a seguir.

II.5.1. - Depósito Aleatório (RD)

Neste modelo, a partícula cai verticalmente ocupando o topo da coluna que encontra nessa direção. As colunas crescem independentemente, não

havendo mecanismo que gere correlações ao longo da interface, como nota-se na figura II.12.

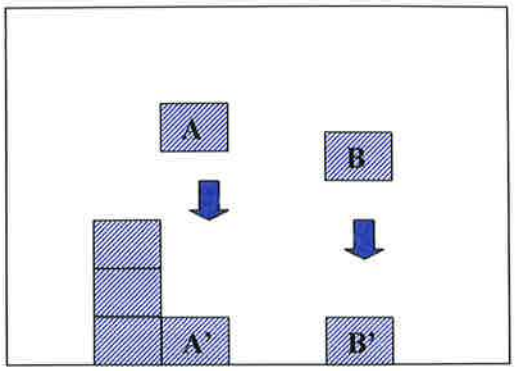


Figura II.12 - Esquematização do modelo de deposição aleatória.

⇒ **Solução exata**

Não havendo correlação entre as colunas, cada coluna cresce independentemente com uma probabilidade p=1/L, onde L é o tamanho do sistema. A probabilidade da coluna ter altura h depois da deposição de N partículas é

$$P(h,N) = \binom{N}{h} p^h (1-p)^{N-h}. \qquad \text{II.27.}$$

Defina-se o tempo como sendo o número médio de camadas depositadas, t=N/L. Dessa forma, a altura varia linearmente com o tempo,

$$\langle h \rangle \equiv \sum_{h=1}^{N} hP(h,N) = Np = \frac{N}{L} = t \qquad \text{II.28.}$$

e

$$\langle h^2 \rangle \equiv \sum_{h=1}^{N} h^2 P(h,N) = Np(1-p) + N^2 p^2. \qquad \text{II.29.}$$

A largura da interface é dada por

$$\omega^2(t) \equiv \left\langle (h - \langle h \rangle)^2 \right\rangle = \left\langle h^2 \right\rangle - \left\langle h \right\rangle^2 = Np(1-p) = \frac{N}{L}\left(1 - \frac{1}{L}\right). \qquad \text{II.30.}$$

Desde que t=N/L, tem-se $\omega(t) \approx t^{1/2}$ e portanto **β=1/2**

Nesse modelo não há saturação, o comprimento de correlação é nulo e o expoente α não é definido. Como as colunas não são correlacionadas, a interface não é auto-afim.

A simplicidade do modelo permite a determinação dos expoentes críticos diretamente da equação estocástica correspondente:

→ ν=λ=0 em KPZ

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = \eta(x,t) \qquad \text{II.31.}$$

As condições impostas pelas expressões II.2 e II.3 são satisfeitas se a variável η é escolhida como tendo uma distribuição gaussiana. Integrando no tempo a equação que contém o termo de flutuação decorre que

$$h(x,t) = \int_0^t dt' \eta(x,t'). \qquad \text{II.32.}$$

Dessa forma encontramos

$$\omega^2(t) = \langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2 = 2Dt \Rightarrow$$

$$\omega(t) = (2Dt)^{1/2}. \qquad \text{II.33.}$$

Novamente encontramos que $\beta=1/2$ para o modelo RD [4].

II.5.2. - Depósito Aleatório com Relaxação da Superfície (RDSR)

Nesse caso, a partícula cai verticalmente ocupando o topo da coluna que encontra nessa direção. Porém, ao contrário de RD, esta partícula pode difundir-se para uma posição de altura mais baixa, desde que não se afaste da posição original além de uma certa distância finita. Podemos ver o equema deste modelo na figura II.13.

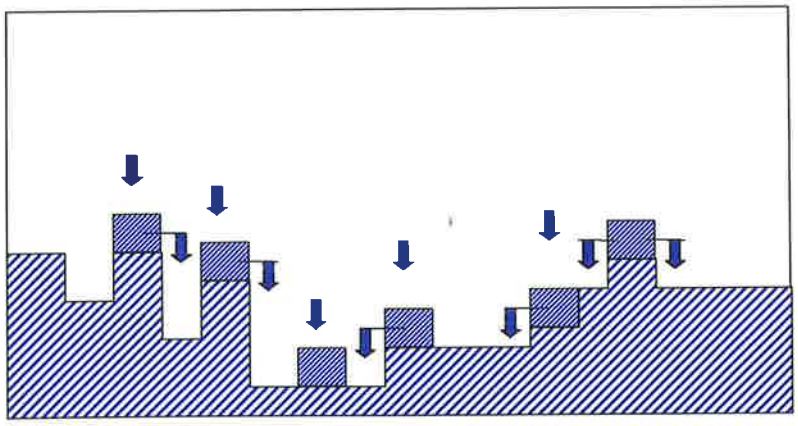


Figura II.13 - Modelo de deposição aleatória com relaxação da superfície.

Como resultado do processo de relaxação, a interface final será mais plana comparada com o modelo sem relaxação. Nesse caso, a partícula compara as alturas das colunas vizinhas antes de fixar-se na superfície, gerando correlações entre as alturas , o que leva à saturação da interface.

Não há solução exata para a versão discreta deste modelo, pois o crescimento leva à uma superfície correlacionada, por conta de um termo de

relaxamento no modelo RD. Porém, a equação estocástica associada a este modelo é linear e pode ser resolvida exatamente.

Simulações [4] em uma dimensão resultam em expoentes de escala :

$$\beta = 0.24 \pm 0.01,$$

$$\alpha = 0.48 \pm 0.02$$

A equação que corresponde a esse modelo é a de EW [10]:

→ λ=0 em KPZ.

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = \eta(x,t) + \nu \nabla^2 h. \qquad \text{II.34.}$$

Há duas maneiras de obter expoentes de escala desta equação, utilizando argumentos de simetria ou resolvendo a equação.

1- Argumentos de Simetria

Se a interface h(x,t) é auto-afim, então

$$\begin{aligned} x &\rightarrow x' \equiv bx \\ h &\rightarrow h' \equiv b^{\alpha} h \end{aligned} \qquad \text{II.35.}$$

e a equação de crescimento deve ser invariante por essa transformação. Uma vez que a interface rugosa depende do tempo t, comparando duas interfaces obtidas em tempos diferentes temos

$$t \rightarrow t' \equiv b^z t. \qquad \text{II.36.}$$

Substituindo essas relações na equação de EW, encontramos

$$b^{\alpha-z}\frac{\partial h}{\partial t}=\nu b^{\alpha-2}\nabla^2 h+b^{-d/2-z/2}\eta\,. \qquad \text{II.37.}$$

Utilizando a propriedade da função delta

$$\delta^{d}(ax)=\frac{1}{a^{d}}\delta^{d}(x) \qquad \text{II.38.}$$

e $\eta(x,t)\rightarrow b^{-(d+z)/2}\eta(x,t)$ teremos

$$\left\langle \eta\left(bx,b^{z}t\right)\eta\left(bx',b^{z}t'\right)\right\rangle = 2D\delta^{d}(bx-bx')\delta\left(b^{z}t-b^{z}t'\right)= \qquad \text{II.39}$$
$$2Db^{-(d+z)}\delta^{d}(x-x')\delta(t-t').$$

Na equação acima supusemos que o ruído não é correlacionado, como podemos ver pelas equações II.2 e II.3.

Multiplicando ambos os lados por $b^{z-\alpha}$ tem-se:

$$\frac{\partial h}{\partial t}=\nu b^{z-2}\nabla^2 h+b^{-d/2+z/2-\alpha}\eta\,. \qquad \text{II.40.}$$

Para encontrar os expoentes é preciso impor que a equação seja invariante sob a transformação II.37. Cada termo da equação II.40. deve ser independente de b e assim

$$\alpha=\frac{2-d}{2},\ \beta=\frac{2-d}{4},\ z=2 \qquad \text{II.41.}$$

sendo $\beta=\alpha/z$.

2 - Solução Exata

Aplicar a transformada de Fourier no espaço e no tempo transforma a eq.II.34 em

$$h(k,\omega)=\frac{\eta(k,\omega)}{\nu k^2-i\omega} \qquad \text{II.42.}$$

onde $\eta(k,\omega)$ é a transformada de Fourier de $\eta(x,t)$.

As propriedades dadas pelas II.2. e II.3. continuam valendo para $\eta(k,\omega)$.

Obtemos, portanto, a função de correlação:

$$\langle h(k,\omega)h(k',\omega')\rangle=\frac{\langle\eta(k,\omega)\eta(k',\omega')\rangle}{(\nu k^2-i\omega)(\nu k'^2-i\omega')}. \qquad \text{II.43.}$$

Com alguma álgebra [54] temos :

$$\langle h(x,t)h(x',t')\rangle=\frac{D}{2\nu}|x-x'|^{2-d}f\left[\frac{\nu|t-t'|}{|x-x'|^2}\right] \qquad \text{II.44.}$$

onde f(u) é uma função de escala com f(u) $\rightarrow$constante quando u $\rightarrow\infty$ e f(u) $\rightarrow u^{(2-d)/2}$ quando u $\rightarrow 0$. Para d=2 encontra-se $\alpha=\beta=0$ e, as correlações decaem logaritmicamente e $t_x\approx L^2$, portanto z=2. Ou seja, $\omega(L,t)\approx\log t$ para $t<<t_x$ e $\omega_{sat}(L,t)\approx\log L$ para $t>>t_x$.

II.5.3. - Depósito Balístico- BD (Ballistic Deposition)

Um modelo simples e muito conhecido é o "*ballistic deposition*" (BD) [5,7,49], o qual gera uma interface fora de equilíbrio que simula muitos processos de crescimento. Neste modelo, as partículas são depositadas sobre a superfície orientada perpendicularmente à trajetória da partícula. O depósito de partículas forma agregado com uma geometria muito particular gerando uma estrutura porosa (vide figura II.14).

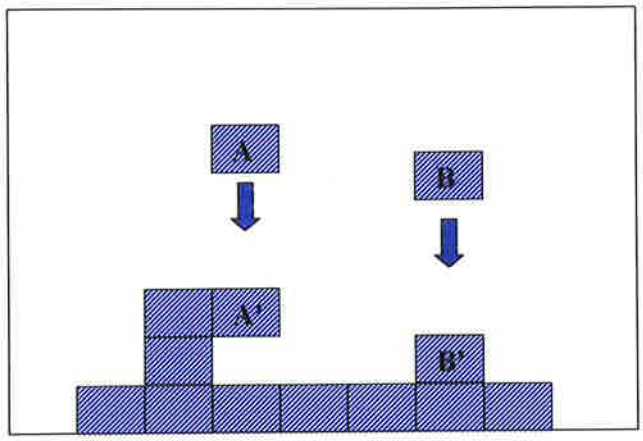


Figura II.14 - Modelo de deposição balística.

Nesse exemplo tem-se L=7, sendo o número de colunas, A e B são as partículas que estão chegando à superfície. A partícula fixa-se ao primeiro sítio ao longo de sua trajetória que tem uma vizinhança ocupada. De acordo com esta deposição, a primeira posição para a partícula A fixar-se é A'e esta passa a fazer parte do agregado. O mesmo acontece com B. O sítio abaixo de A' ficará para sempre desocupado, tornando-se inativo.

A equação associada a este modelo discreto de crescimento é a KPZ:

→ **equação KPZ.**

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = \eta(x,t) + \nu\nabla^2 h + \frac{\lambda}{2}(\nabla h)^2 . \qquad \text{II.45.}$$

O termo não-linear deve estar presente, produzindo crescimento lateral.

Uma tentativa de resolver a equação KPZ é utilizando uma equação de Fokker-Planck descrevendo a evolução temporal da função Π(h,t) que é a probabilidade de um certo sítio ter uma altura h no instante t [4],

$$\frac{\partial \pi}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial h}[G(h)\pi] + D\frac{\partial^2 \pi}{\partial h^2} \qquad \text{II.46.}$$

$G(h)$ está relacionado aos dois últimos termos da II.45. Integrando com respeito a x tem-se

$$\frac{\partial \pi}{\partial t} = -\int d^d x \frac{\partial}{\partial h}\left[\left(\nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2}(\nabla h)^2\right)\pi\right] + D\int d^d x \frac{\partial^2 \pi}{\partial h^2} \qquad \text{II.47.}$$

Para d=1, essa equação tem solução que é dada por

$$\pi = \exp\left(-\int dx\left[\frac{\nu}{2D}(\partial_x h)^2\right]\right) \qquad \text{II.48.}$$

A eq. II.48. indica que a inclinação local segue uma distribuição gaussiana e que portanto o expoente crítico é exatamente o de um movimento Browniano, $\alpha=1/2$ [50], e portanto $\beta=1/3$ e $z=3/2$ para d=1. Trabalhos numéricos (simulações) [5,49] mostram que, para d=2, α e z são bem definidos e não nulos. Para encontrar os valores de β e z usamos a "assinatura" característica da KPZ sendo

$$\alpha + z = 2, \text{ válida em qualquer dimensão} \qquad \text{II.49.}$$

e também que $z=\alpha/\beta$.

Um estudo da invariância de escala de KPZ, como aquele feito para EW [4], com o uso de resultados da teoria de grupo de renormalização e, ainda, levando em conta que a KPZ é invariante por uma transformação de Galileu, pode-se mostrar que os expoentes α, β e z obedecem as seguintes condições:

(i) $\alpha + z = 2$, para qualquer dimensão d;

(ii) a dimensão d = 2 é crítica para KPZ e não podemos obter informação sobre α ou β [55-57], por estes métodos;

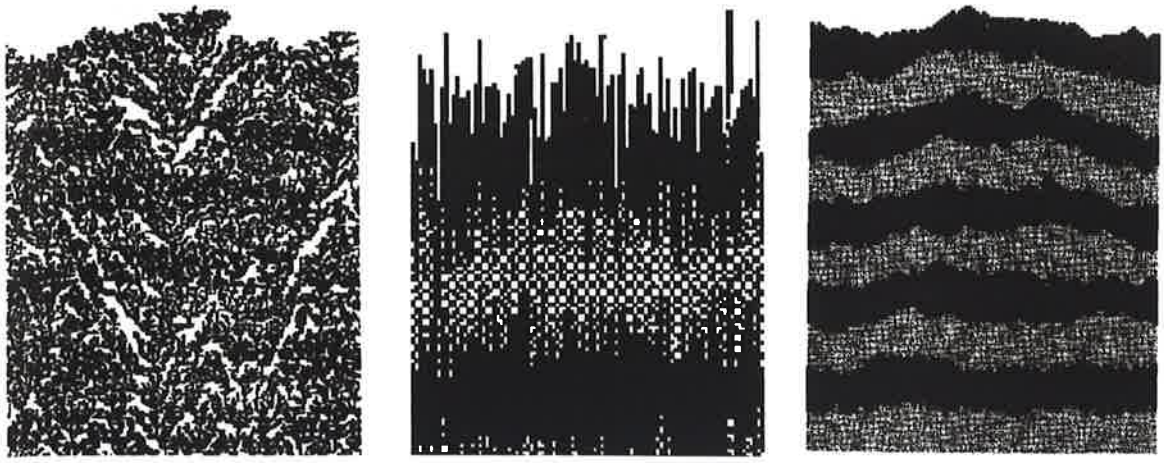
(iii) para d = 1 obtemos $\alpha = 1/2$ e $\beta = 1/3$ de acordo com a solução exata.

Este resultado (eq. II.49.) é conseqüência da equação de KPZ apresentar invariância galileana (Apêndice -B) e, portanto, é resultado da simetria do sistema (Apêndice -C). Detalhes podem ser encontrados na referência [4] onde a assinatura é obtida também por meio das equações de fluxo do grupo de renormalização (Apêndice -D).

No modelo BD, por simulações, para d=1, α=0.47±0.02 e β=0.33±0.006

Assim, notamos que KPZ e BD são da mesma classe de universalidade, ou seja, produzem os mesmos valores de expoentes críticos que caracterizam a dinâmica de crescimento. É importante notar que apenas para d=1, conforme vimos acima, a equação KPZ pode ser resolvida exatamente. Em particular d=2 (que é o nosso caso de estudo) é uma dimensão crítica da KPZ [3], isto é, além de não ser possível resolução analítica, a equação apresenta uma transição de fase justamente para d=2, ou seja, ela passa de um regime de acoplamento fraco para um de acoplamento forte (Apêndice -D).

Na figura II.15 são apresentadas simulações de modelos discretos de crescimento.



a-) b-) c-)

Figura II.15 - Três interfaces distintas obtidas por simulação. a-) Interface gerada pela modelo BD por deposição de 35.000 partículas num substrato de tamanho horizontal L=200; b-) interface típica do modelo RD após a deposição de 16.000 partículas em substrato de L=100; c-) simulação para RDSR de 35.000 partículas em substrato de L=100 [4].

Comentários

A figura II.15 mostra que a interface gerada pelo modelo RDSR (c) é mais lisa do que a do modelo RD (b). Também nota-se que, em (b), a rugosidade aumenta rapidamente e possui uma superfície não correlacionada, contrastando com o modelo BD (a), no qual fica evidente o crescimento da rugosidade com o tempo e a presença de correlação.

Sabemos que para dimensão d=1 os expoentes críticos relacionados à dinâmica de crescimento são determinados exatamente. Porém, para d>1, os valores encontrados são insatisfatórios e um grande número de trabalhos vem sendo realizados. Existem muito poucos resultados experimentais precisos e as simulações numéricas são muitas vezes impraticáveis ou extremamante difíceis, levando a resultados inconclusivos. Por outro lado, medidas cuidadosas dos parâmetros críticos em depósitos de filmes vêm sendo feitas experimentalmente com intuito de balizar os modelos teóricos e é esta a proposta deste trabalho.

Supondo que as ligações entre átomos de carbono do diamante sejam fortes, esperamos que a difusão desses átomos na superfície seja pequena durante o crescimento do filme. Nas presentes condições, estudaremos o processo de crescimento dos filmes de diamante, determinando os expoentes críticos que caracterizam as simetrias do sistema (relações de escala), e conseqüentemente verificando a classe de universalidade. Sendo assim, veremos se é possível usar uma equação do tipo KPZ para descrever o crescimento das superfícies de filmes de diamante.

De acordo com Medina et al. [17] a equação de KPZ não seria rigorosamente válida quando ocorre a formação de microcristais na superfície do filme. A identidade $\alpha+z=2$ poderia deixar de ser obedecida, pois nesse caso poderiam ocorrer correlações de longo alcance tanto espacial como temporal. Esta identidade pode ser quebrada desde que o ruído seja temporalmente correlacionado. A formação de grãos microcristalinos de diamante poderia introduzir uma quebra de simetria na formação da interface, não contemplada por KPZ. Outra perturbação poderia ser gerada por resíduos de pó de diamante que são deixados no substrato. Esses resíduos seriam responsáveis por correlações temporais de longo alcance podendo invalidar a assinatura de KPZ.

Existe proposta de incluir um termo na equação KPZ, referente à rugosidade na presença de facetas cristalinas, feita por Hwa-Kardar-Paczuski [58], sendo este: $-y\sin(2\pi h/a)$. Este termo sugere um potencial cristalino que prefere valores de h próximos do parâmetro de rede a. Ao examinar a equação proposta por meio de grupo de renormalização encontram-se os valores para expoentes críticos $\alpha = 0{,}5$ e $\beta \approx 0{,}4$.

Para d=1, processos de crescimento KPZ mostram ter expoente de rugosidade igual a 1/2. Esse fato decorre da simetria de interfaces unidimensionais, requerendo ser universal para esta dimensão. Por outro lado, Amar e Family [5,50] mostraram essa universalidade também para

modelos de crescimento de superfícies com d=2. Para processos descritos pela equação KPZ , os expoentes α e β seguem a relação $\alpha + z = 2$. Espera-se que isso valha para qualquer dimensão d, o que é denominado de "superuniversalidade".

Capítulo III

Material e métodos

III.1 Equipamentos

⇒ CVD

Os filmes de diamante foram sintetizados por deposição química a vapor (CVD - Chemical Vapor Deposition) por plasma produzido por microondas. Os detalhes do equipamento podem ser encontrados na referência [24]. O equipamento é bastante versátil, permitindo obtenção de filmes de diamante de diferentes características, através da variação nos parâmetros de deposição e tratamento prévio da superfície [25].

O processo CVD dá-se no interior de uma câmara de reação (vide figura III.1.1) delimitada por uma campânula de quartzo. A pressão da câmara de reação pode ser reduzida e controlada por meio de uma bomba de vácuo rotativa até valores menores que 10^3 Pa (10 mmHg). Entre a bomba e a câmara de reação encontram-se um reservatório de vácuo para impedir variações bruscas de pressão e uma válvula agulha para controlar o fluxo bombeado. Em geral, para deposição de diamante, os gases reagentes são o hidrogênio e o metano, mas a máquina permite também a introdução de oxigênio e monóxido de carbono. O fluxo destes gases para dentro da câmara é determinado por controladores de fluxo de massa. A pressão no interior da câmara é medida por meio de um manômetro de membrana capacitiva.

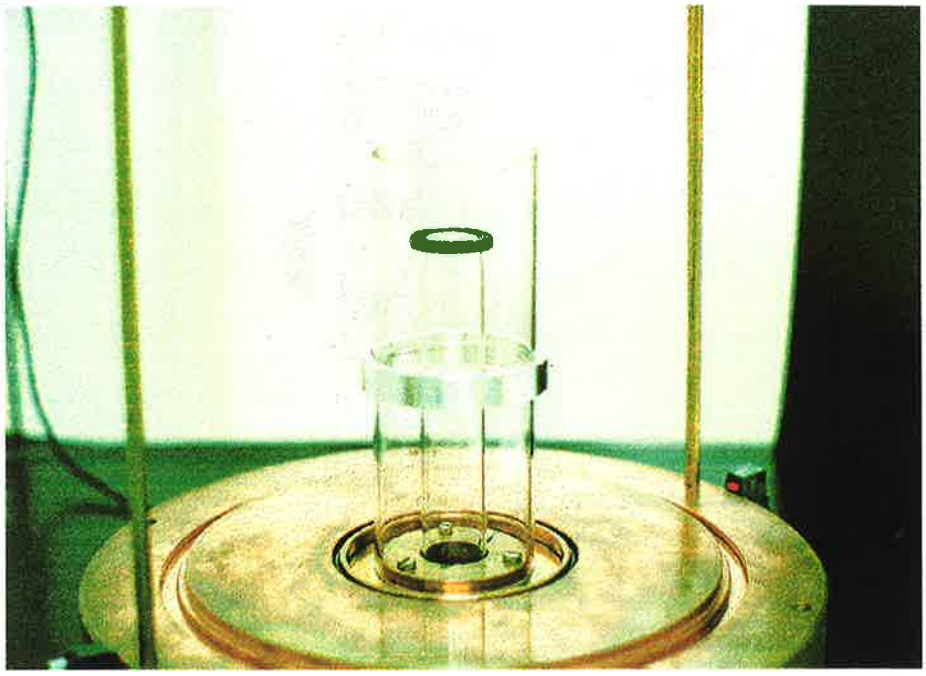


Figura III.1.1 - Câmara de reação do sistema CVD.

A câmara de reação fica situada no interior de uma cavidade de microondas com simetria cilíndrica. Esta cavidade tem a tampa superior ajustável, de forma que seja possível sintonizar um modo ressonante com o máximo de campo elétrico num ponto adequado do eixo de simetria da câmara de reação. É na região deste máximo que o plasma de hidrogênio se forma.

Esta sintonia da cavidade pode ser realizada durante a operação do sistema, sem que ocorram vazamentos de microondas. A cavidade cilíndrica é delimitada por um tubo feito de folha metálica estampada com orifícios de cerca de 1 mm para garantir a visualização da parte interior da cavidade, sem que haja risco de vazamento de microondas (vide figura III.1.2).

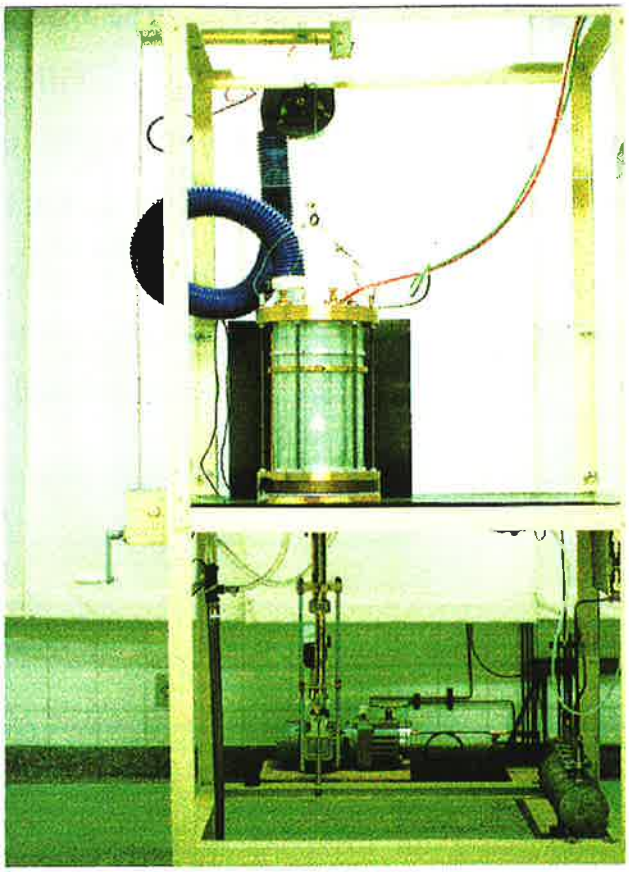


Figura III.1.2 - Cavidade ressonante do sistema CVD.

A amostra é posicionada na região de plasma através de um porta-amostra transparente, de altura variável. Este porta-amostra entra na câmara de reação através de um orifício na base da cavidade. O porta-amostra é constituído por um tubo de latão vazado nas duas extremidades, colado a um tubo de quartzo fechado em uma das extremidades. A importância do porta-amostra ser transparente está no fato da temperatura da amostra (substrato) ser medida através de pirômetro ótico posicionado externamente à cavidade. A amostra pode ser observada pelo pirômetro, através do orifício na base da cavidade. Presume-se que a temperatura da parte de trás da amostra não seja muito diferente da temperatura da superfície exposta ao plasma.

A excitação da cavidade é efetuada por uma válvula de microondas (magnetron de freqüência 2,45 GHz) posicionada na tampa superior. A

antena da válvula fica posicionada no eixo de simetria da cavidade, logo abaixo da tampa superior.

A refrigeração do sistema é feita por uma turbina de ar que resfria a válvula magnetron e por uma tubulação que leva água por um duto interno à base da cavidade.

O controle de tempo de deposição é feito por um contador de horas que registra o tempo de funcionamento da máquina.

⇒ AFM

Utilizamos a técnica de microscopia de força atômica como principal meio de caracterização dos filmes obtidos por deposição CVD. Para esta pesquisa foi utilizado um Microscópio de Força Atômica fabricado pela Digital, modelo NanoScope III-*a* que se encontra no Laboratório de Aplicação Tecnológica de Plasma [59]. O microscópio pode ser operado em modo de contato, não-contato e *tapping*.

No modo de contato, a ponta varre a amostra mantendo sempre contato físico com esta. Em não-contato, a ponta oscila acima da superfície com freqüência próxima à de ressonância; é indicado para amostras biológicas, pois o contato poderia danificá-las. Em *tapping*, além de oscilar acima da superfície, a ponta entra em contato com a amostra a cada ciclo de oscilação. Neste trabalho utilizamos o modo de contato e, portanto, nos ateremos à descrição deste modo.

Sistema operacional

O AFM é composto basicamente por dois componentes, um correspondente a varredura e outro atuando como sonda. Há uma cerâmica piezelétrica responsável pela movimentação física da amostra ao longo de x,

y e z. A sonda consiste de uma ponta ligada a um cantilever. Um laser gera um feixe de luz que é refletido no cantiléver para um espelho, chegando finalmente ao fotodetetor. O detetor é dividido em 4 quadrantes que permitem definir, através de diferenças de potenciais, a posição do ponto de luz.

A ponta, a qual se encontra no final do cantilever, fica em contato com a superfície da amostra. A amostra é varrida pela ponta em x e y. As variações na morfologia da amostra defletem o cantilever, mudando a posição do laser nos fotodiodos. Esta mudança na posição realimenta a cerâmica piezelétrica que move a amostra em z para retornar o ponto de luz para a posição original, como mostra a figura III.1.3.

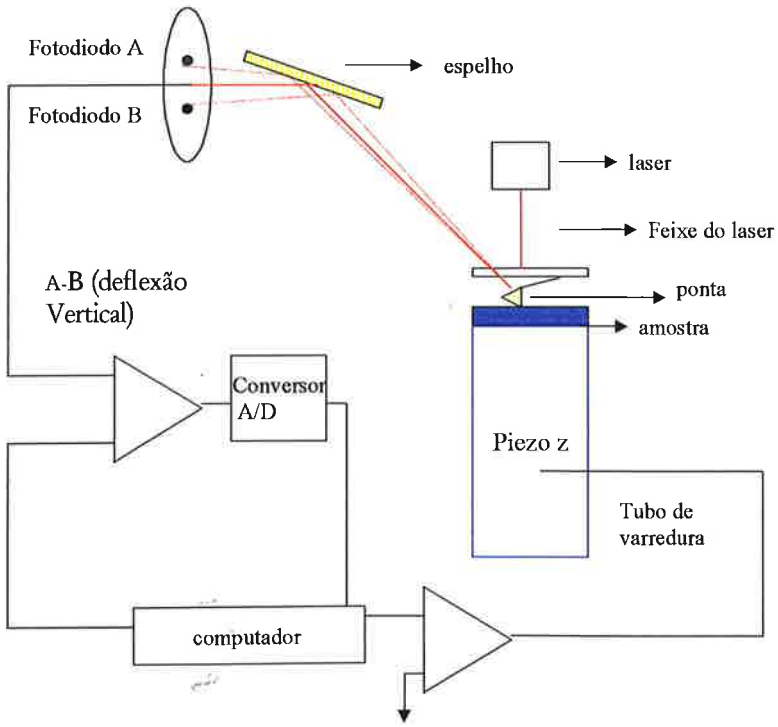


Figura III.1.3 - Esquema do funcionamento do Microscópio de Força Atômica.

O cantilever deve exercer uma pressão positiva sobre a superfície da amostra. Por causa da relação existente entre o movimento do cantilever e o

ponto de luz no arranjo dos fotodiodos, o ponto move-se para cima quando o cantilever é empurrado para cima gerando uma correção em z na altura da amostra e, dessa forma, o ponto de luz retorna ao ponto central do fotodiodo. A imagem produzida é composta por pontos de coordenadas (x,y,z), sendo (x,y) dados pelas coordenadas de varredura, e z dado por correções feitas em cada ponto.

Pontas

Existe a possibilidade de utilizar vários tipos de pontas, sendo as de silício e nitreto de silício as mais comuns. A ponta de silício é a mais aguçada delas. A ponta que se mostrou mais adequada para análise de filmes de diamante foi a de Si_3N_4. O sistema formado por ponta e cantilever é mostrado na figura III.1.4.

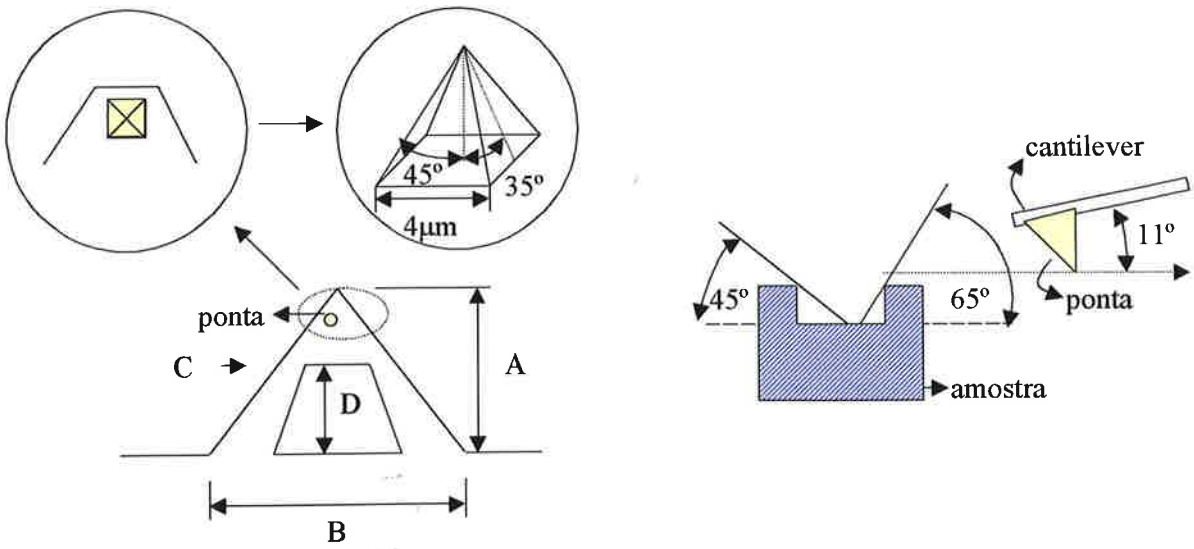


Figura III.1.4 - Aspectos angulares de alcance de varredura da ponta de nitreto de silício. A=193, B=205, C=36 e D=60 μm, com constante de mola sendo 0,12 N/m; mede ângulos de até 65°, como observa-se na figura.

Imagem

Sabe-se que a física básica do funcionamento do AFM está contida nas forças entre a ponta fixada no cantiléver e a amostra a ser analisada.

O sistema utilizado para controlar as interações ponta-amostra e gerar imagens deve ser otimizado para cada amostra. É preciso, portanto, estabelecer o melhor modo de operação através de um conjunto de ganhos, o ganho proporcional e o integral. Para melhor entendimento desses ganhos, a analogia com um controle de balão de ar quente, como apresentada na referência [59] (figura III.1.5), é apropriada:

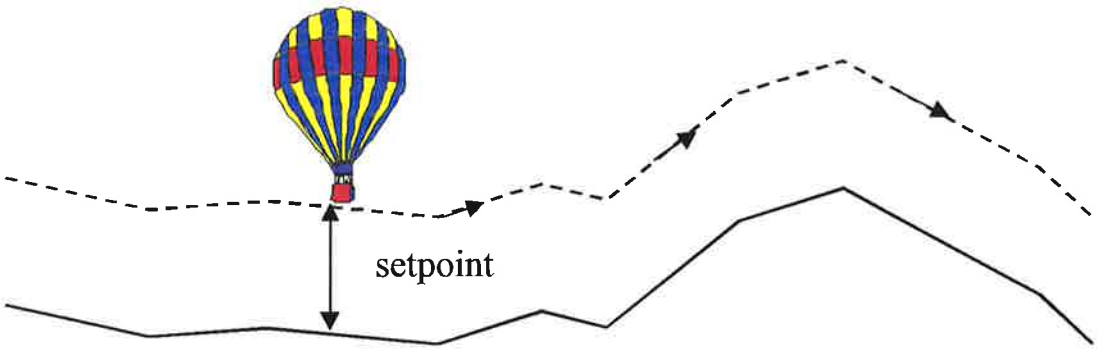


Figura III.1.5 - Analogia do balão para o controle de interação entre ponta-amostra.

Considere três balonistas num balão, cada um responsável por uma válvula de controle independente. Na gôndola do balão é fixada uma câmera fotográfica para registrar as imagens do relevo percorrido, com a finalidade de obter detalhes da superfície. Para obter imagens com alta resolução, o balão deve percorrer a superfície da melhor maneira possível, sem danificá-la. Portanto é preciso controlar a posição do balão relativa à superfície.

Como o balão sofre flutuações na altura por efeito dos ventos e da temperatura, deve-se estabelecer uma altitude mínima como

satisfatória. Essa altitude é denominada de "setpoint". Quando o território percorrido é plano, o problema é simplificado, sendo preciso apenas que se mantenha o fornecimento de gás, o qual controla a chama do balão, constante. O controle torna-se mais complexo quando o território passa a ser montanhoso. Nesse caso é preciso monitorar a chama do balão para que conserve a altitude relativa à superfície.

O monitoramento deve ser feito através de três controles: *ganho proporcional*, *integral* e *ajuste de expectatiava*.

Ganho proporcional - Na analogia do balão, corresponde ao primeiro balonista produzir ar quente para manter a altitude do balão: ao encontrar uma elevação é preciso usar grande quantidade de gás para que o balão suba e, ao encontrar um declive é preciso menor quantidade para que desça, mantendo, assim, o setpoint. Esse ganho está relacionado à reação do balonista, ou seja, ao tempo que leva para acionar o fluxo de gás e da velocidade do balão.

Ganho integral - Esse ganho é utilizado para corrigir os erros acumulativos entre o sistema e o estado desejado. Deve-se considerar o erro integral entre a altitude atual do balão e o aumento ou diminuição em relação ao setpoint. Seu controle tende a suavizar efeitos de flutuação de ganho proporcional

Ajuste de expectativa - Esse controle está ligado ao fato de que o terceiro balonista faz uma antecipação das características do território através de um mapa. Quando o território possui falhas regulares, esse controle pode ser maximizado, por outro lado, se o território possui irregularidades aleatórias, esse controle deve ser minimizado ou zerado.

Artefatos

No caso do AFM, o objetivo é estabelecer um valor de setpoint correspondente a certa força entre a ponta e a amostra, e os ganhos servem para manter esse valor estável. Portanto o setpoint refere-se à força entre a ponta e a amostra, sendo definido, no modo por contato, pela deflexão do cantiléver.

A técnica de microscopia de força atômica tem sido muito utilizada para caracterizar superfícies de filmes finos amorfos e policristalinos [60]. Esses filmes têm, geralmente, microestrutura, levando a superfícies microscopicamente rugosas. Como a técnica de AFM possibilita que larguras e alturas sejam medidas quantitativas, é possível obter de forma simples, com acurácia, caracterizações quantitativas da superfície [61].

Para alguns materiais e condições de deposição, a estrutura resultante apresenta complexidades na superfície que possuem inclinações maiores (mais agudas) que as presentes na ponta de varredura. Quando isso ocorre, a imagem da superfície analisada pode apresentar imagens da ponta. Esta ocorrência é denominada como artefato causado pela geometria da ponta e a imagem obtida (vide figura III.1.6) é formada pela combinação do formato da ponta e da superfície [62-64].

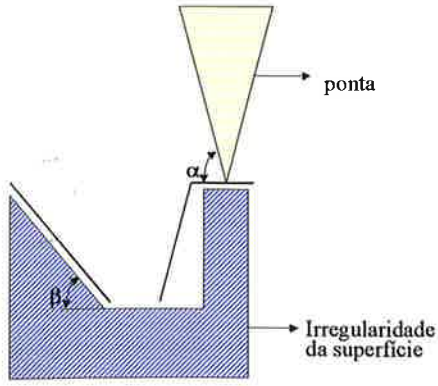


Figura III.1.6 - Se $\alpha > \beta$ a ponta consegue definir a inclinação esquerda da figura, porém não define a inclinação da direita.

O artefato pode causar distorção no aspecto de alturas das complexidades presentes na amostra, afetando os possíveis parâmetros de caracterização como, por exemplo, a rugosidade.

Quando a irregularidade na superfície tem raio de curvatura menor do que o raio da ponta surge outro tipo de artefato, que, todavia, manifesta-se com menor freqüência (vide figura III.1.7). Isso faz-nos ter uma falsa imagem, com aspecto granular maior do que aquele que realmente compõe a superfície. Alguns estudos e simulações mostram que não ocorre este tipo de artefato para razões entre raio da irregularidade e raio da ponta superiores a 10 [61]. Pontas danificadas também geram artefatos deste tipo.

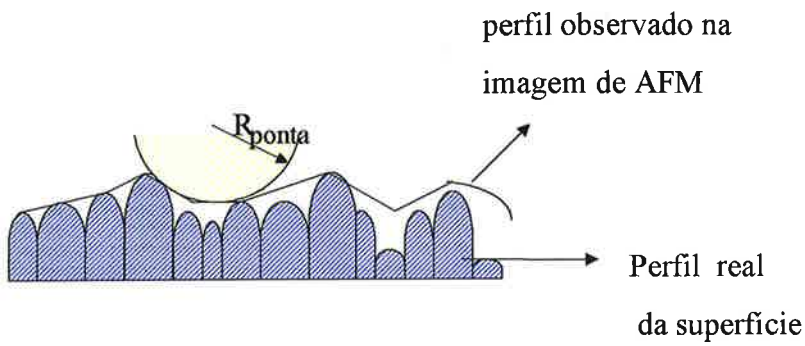


Figura III.1.7- O perfil observado na imagem não demonstra as irregularidades presentes na superfície, dando idéia falsa da superfície. O tamanho da ponta está exagerado para realçar o efeito.

Portanto, artefatos podem ocorrer dentro desta técnica de caracterização, implicando em limitações para uso das informações obtidas da superfície em estudo. Sendo assim, deve-se obter uma imagem e interpretá-la com o devido cuidado.

Vale observar que, no caso de filmes de diamante, esses artefatos podem ocorrer particularmente pelo fato de existirem facetas laterais de cristais individuais, podendo ser esta faceta inclinada o bastante para que a ponta não consiga detetar os detalhes dessas irregularidades. Portanto, as imagens são consideradas significativas quando obtidas com ângulos que estejam dentro do alcance da ponta [65]. Uma forma de constatar este tipo de efeito

é medindo o ângulo a partir de um perfil de varredura. Se estes ângulos forem de mesma grandeza do da ponta, provavelmente está ocorrendo imagem da ponta, e não da faceta.

⇒ Espectroscopia Raman

Utilizamos espectroscopia Raman para caracterizar os filmes de diamante quanto à qualidade. Esse método é não-destrutivo e posssui sensibilidade capaz de detectar as várias fases possíveis, cristalinas ou não, de um mesmo elemento químico. O equipamento utilizado foi um Renishaw System 3000 pertencente ao Instituto de Química da USP. O feixe do laser de He-Ne usado na excitação das amostras possui diâmetro mínimo de aproximadamente 2μm e comprimento de onda λ=632,8 nm. Este laser é o mais indicado para analisar o filme obtido, evidenciando melhor as bandas de carbono amorfo [66]. A região da amostra foi selecionada por meio de um microscópio óptico acoplado ao equipamento. A calibração foi feita utilizando silício, pois apresenta um espectro bem conhecido.

O efeito Raman é o espalhamento inelástico da luz incidente num material. As diferenças entre as freqüências da radiação incidente e da radiação espalhada correspondem às freqüências de vibração do material analisado. Quando a luz espalhada tem freqüência menor do que a luz incidente tem-se o efeito Stokes do espalhamento Raman, caso contrário o efeito ante-Stokes.

A Espectroscopia Raman é de vital importância para a caracterização dos filmes de diamante, pois através dela pode-se verificar a presença das três formas alotrópicas de carbono: carbono amorfo, o qual apresenta um espectro com duas bandas, uma em torno de 1360 cm^{-1} e a outra em 1590 cm^{-1}; grafite, que é caracterizado por um pico em 1581 cm^{-1}; e finalmente diamante, com um pico em torno de 1332 cm^{-1}. Detalhes sobre valores

teóricos de frequências de vibração para o diamante podem ser encontrados na referência [67].

A presença simultânea de dois ou mais alótropos de carbono fornece um espectro formado pela superposição destes picos ou bandas. No caso da presença do diamante puro, sua qualidade cristalográfica ainda pode ser medida pela largura a meia altura do seu pico característico.

A morfologia da superfície do filme de diamante é altamente dependente de sua contaminação por codeposição de carbono amorfo [37]. Esta dependência pode ser descrita, de forma sucinta, como uma superfície facetada para diamante com alta pureza e uma superfície com estruturas abauladas tipo couve-flor para filmes de diamante de baixa pureza.

⇒ Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM)

Utilizamos microscopia eletrônica de varredura para medir a espessura dos filmes de diamante. O equipamento utilizado foi um JEOL JXA-6400 pertencente ao Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) do Centro de Tecnologia da Marinha de São Paulo (CTMSP).

No SEM um feixe de elétrons acelerados incide sobre a amostra e varre o campo de observação. Esta microscopia apresenta grande profundidade de campo, permitindo a análise de superfícies irregulares como superfícies de fratura [39]. Seu funcionamento tem como princípio a deteção de elétrons secundários (ES); elétrons retroespalhados (ER); elétrons absorvidos (EA) etc (vide figura III.1.8.).

A deteção de elétrons secundários (ES) pode ser usada para examinar a topografia de superfícies, sendo esse o modo utilizado neste trabalho para obter imagens das espessuras de cada amostra estudada. Os ES são gerados pela interação dos elétrons fracamente ligados aos átomos do espécime com os elétrons do feixe e com ER em seu caminho para fora da amostra. A

produção dos ES varia com a topografia da amostra analisada, proporcionando maior contribuição quando a região analisada está inclinada em relação ao feixe. Por este motivo é possível obter uma topografia bem revelada.

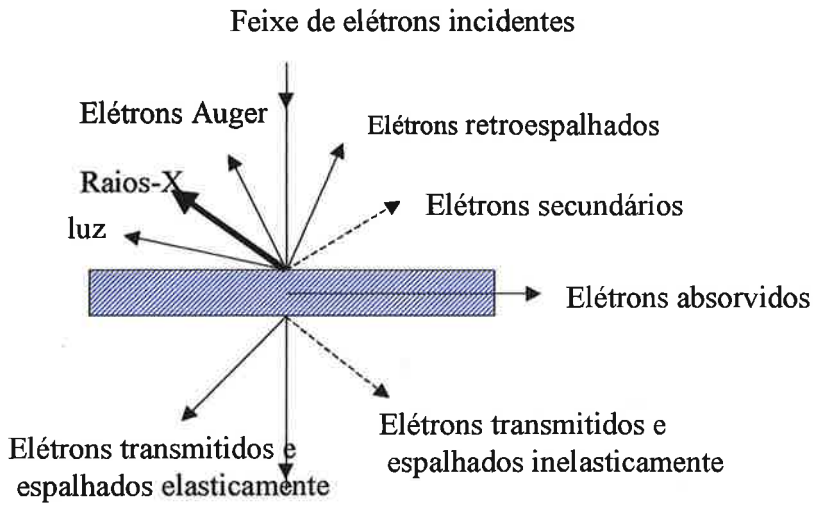


Figura III.1.8 - Alguns processos possíveis de interações durante a incidência de um feixe de elétrons em uma amostra sólida.

III.2 - Procedimento

⇒ Substrato

Utilizamos como substrato lâminas de Si (111) de aproximadamente 17x17 mm^2. O Si foi submetido a polimento com suspensão de diamante de 9 μm por 5 min e com pó de diamante de 1μm por 20 min. Após o polimento as lâminas de silício foram limpadas com xilol, tetracloreto de carbono e imersão em acetona no ultrassom por 5 min.

Na primeira etapa do trabalho, para duas amostras de depósitos referentes a 24 horas, uma com 0,5% e outra com 2,0% em concentração de metano (CH_4) hidrogênio, a deposição foi feita na lâmina em tamanho original. Porém, numa segunda etapa, para deposição em concentração de metano de 0,5% e diferentes tempos de deposição, uma única lâmina de silício polida foi partida em várias partes, aproximadamente de mesmo tamanho, para garantir mesmas condições iniciais na síntese de diamante.

A segunda etapa do trabalho foi de deposições em tempos de 17, 20, 24, 26, 34, 48 e 63 horas. Foi também realizado um depósito durante 74 horas, porém não foi possível analisá-lo como os demais devido ao fato de ser um filme rugoso a ponto de atingir o limite z de alcance do microscópio (AFM).

⇒ Condições de depósito

Os parâmetros de crescimento fixados no equipamento CVD para a síntese de diamante se encontram na tabela III.1.

Tabela III.1 - Parâmetros de deposição

Concentra-ção de CH_4	Tempo de deposição	Fluxo de Hidrogênio	Fluxo de Metano	Pressão	Tempe-ratura	Potência
1ª etapa				70torr	820°C	850W
2,0%	24h	250sccm	5,0sccm			
0,5%	24h	300sccm	1,5sccm			
2ª etapa						
0,5%	17h, 20h, 24h, 26h, 34h, 48h, 63h	300sccm	1,5sccm			

⇒ **Análise por AFM**

1ª etapa

Na primeira etapa do trabalho, após efetuarmos o processo de síntese de diamante por 24 horas nas concentrações de 2,0% e 0,5% de CH_4 em hidrogênio, caracterizamos os filmes por meio de AFM. Fizemos medidas da rugosidade rms (root-mean-square) e observamos sua variação com a escala. Dessa forma foi possível determinar a correlação entre as flutuações na altura de cada superfície estudada e a escala de observação e, conseqüentemente, determinar o expoente crítico de rugosidade, α, para cada superfície [68,69]. Paralelamente fizemos uma análise fractal pelo método de triangulação. Tanto o valor da rugosidade rms como o método de triangulação fazem parte de um conjunto de programas disponíveis no próprio microscópio [59].

As medidas de rugosidade foram feitas em 10 regiões diferentes de cada amostra (2,0 e 0,5% de CH_4) para diferentes escalas. Cada amostra teve

varrida uma área de 100 x 100 μm^2 . Com a facilidade do aparato de zoom do microscópio, dividimos esta imagem original em regiões menores (janelas) com (ℓxℓ)μm^2, ℓ variando de 5 até 100 μm e medimos as respectivas rugosidades locais $\omega(\ell,t)$

$$\omega^2(\ell,t) = \left\langle [h(x,t) - h_\ell(x,t)]^2 \right\rangle_x$$

onde ℓ é o comprimento linear da janela e $h_\ell(x,t)$ é a altura média da superfície dentro da referida janela. Os parênteses < > indicam uma média sobre os diferentes pontos na superfície delimitada pela janela de observação, a qual serve como ensemble estatístico[4].

Com os valores obtidos construímos gráficos de log(ω) x log(ℓ) e determinamos o valor médio do parâmetro de rugosidade, α, associado à lei de potência observada graficamente para ambas as amostras. Este expoente foi determinado usando um ajuste linear pelo método de mínimos quadrados.

O algoritmo usado para a análise fractal divide a superfície em uma série de triângulos. Na primeira interação a superfície é dividida em dois triângulos de lado L. Na interação seguinte, cada lado é dividido ao meio, gerando oito triângulos, e assim por diante. Dessa forma, mudamos a quantidade de triângulos que preenchem a superfície aumentando o valor obtido para sua área.

As medidas de dimensão fractal foram feitas nas imagens originais, 100 x 100 μm^2, de cada amostra. Um gráfico de log(área da superfície) x log(área do triângulo) indica uma faixa de dimensões lineares ℓ dos triângulos na qual a superfície apresenta um comportamento de escala típico do de um fractal.

Assim foi possível obter uma inclinação referente à região de fractalidade da superfície [19,70-72].

A faixa de comportamento fractal é a porção linear do gráfico, ou seja, não devemos ter comportamento fractal nem quando a dimensão linear ℓ está próxima ao tamanho de grão e nem quando está distante ao ponto de perder toda a informação da complexidade da superfície. A inclinação da região linear é obtida por ajuste de mínimos quadrados (vide figura III.2.1).

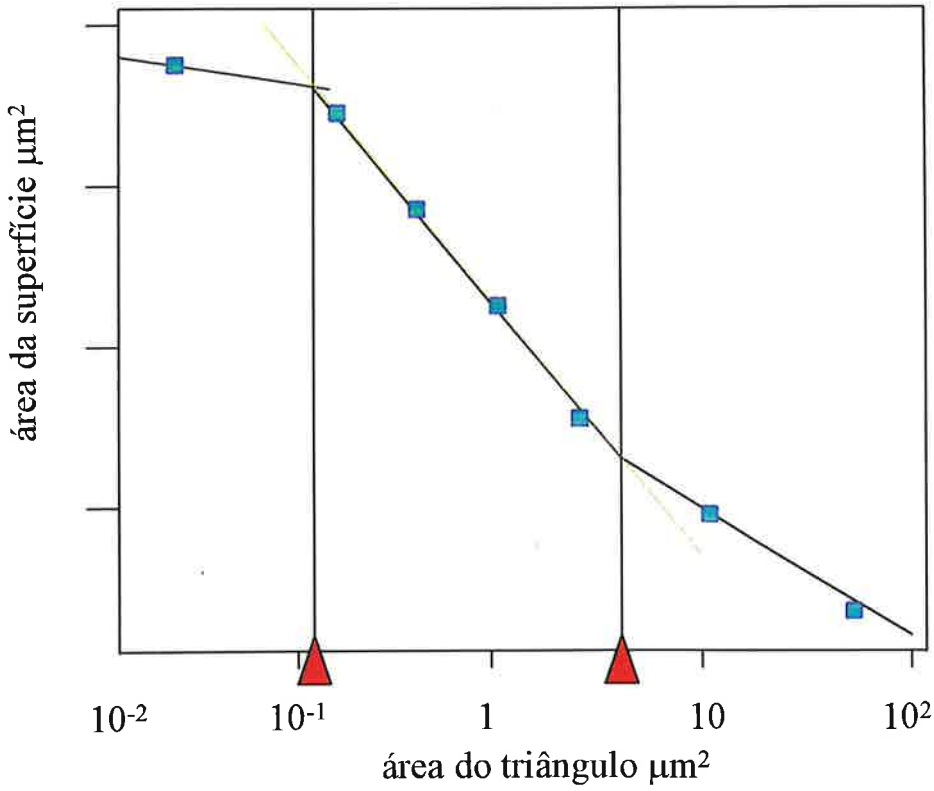


Figura III.2.1 - Relação entre aumento da área da superfície com o aumento de número de triângulos usados para recobri-la. Nota-se o comportamento fractal da superfície na região entre os cursores em vermelho.

2ª etapa

Em uma segunda etapa de trabalho, fizemos uma série de amostras com diferentes tempos de deposição, mantendo os outros parâmetros constantes. Para esta etapa escolhemos filmes depositados com 0,5% de CH_4 em hidrogênio.

A análise da superfície dessas amostras foi feita de maneira semelhante à descrita anteriormente, tanto no que diz respeito à analise da rugosidade com mudança da escala de observação quanto na análise de dimensão fractal.

Estudamos seis regiões diferentes de cada amostra efetuando uma varredura de 160 x 160μm^2. Dividimos a imagem original em janelas cujo comprimento ℓ varia de 160 até 3 μm. Em particular, para a amostra de 63h de deposição, analisamos 12 áreas diferentes para a determinação do expoente α.

Com este conjunto de amostras, foi possível determinar o expoente crítico de crescimento β. O expoente β foi determinado por meio de um gráfico de $\log(\omega)$ x $\log(t)$, estando a região linear do gráfico relacionada à lei de potência $\omega \sim t^{\beta}$. Os valores obtidos para α e β permitiram calcular o expoente dinâmico $z=\alpha/\beta$. O valor de $\alpha+z$ é esperado ser superuniversal e igual a 2 válido para qualquer dimensão ("assinatura" KPZ [11,12]).

⇒ Análise por SEM

Uma vez feita a análise topográfica da superfície, investigamos as espessuras do conjunto de amostras referente a 2ª etapa do trabalho. Para tal, partimos os filmes de forma a obter um corte transversal e obtivemos

micrografias dos cortes utilizando SEM. As micrografias permitiram medir a espessura média de cada amostra [39,73].

Para obter um valor médio de espessura para cada amostra as medidas foram feitas em vários pontos de cada micrografia. Dessa forma, um gráfico da espessura em função do tempo de deposição permite determinar a taxa de deposição.

Também construímos o gráfico da rugosidade rms em função da espessura e analisamos como a rugosidade evolui com o aumento da espessura.

⇒ Análise por Espectroscopia Raman

Foram realizadas análises por Espectroscopia Raman das amostras referentes a 1ª etapa. O espectro compreende uma faixa de valores do inverso do comprimento de onda que vai de 1200 cm^{-1} a 1600 cm^{-1}, região onde se apresentam os picos e bandas referentes às formas alotrópicas do carbono. O objetivo desta análise se limitou à constatação da qualidade do diamante depositado, quanto à co-deposição de outras formas alotrópicas, isto é, da quantidade de ligações sp^3 presentes na amostra comparada com a quantidade de outras ligações da carbono.

Capítulo IV
Resultados e Análise

⇒ 1ª Etapa

Nesta etapa são apresentados os resultados obtidos da análise dos filmes crescidos durante 24 horas em ambiente com concentração de 0,5% e 2,0% de CH_4 em Hidrogênio.

Caracterização por Espectroscopia Raman

Os filmes de diamante foram analisados por espectroscopia Raman com a finalidade de avaliar sua qualidade. Tal avaliação é feita a partir da observação de co-deposição de carbono amorfo presente nos filmes e da altura relativa do pico característico do diamante. A figura IV.1 mostra os espectros Raman dos filmes crescidos com 0,5% e 2,0% de CH_4 e a figura IV.2 mostra imagens obtidas por AFM de uma área em cada amostra estudada.

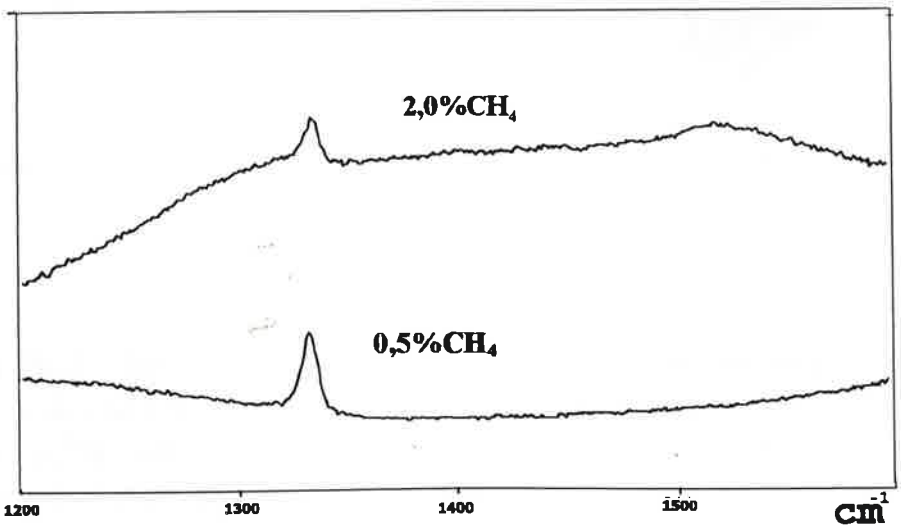
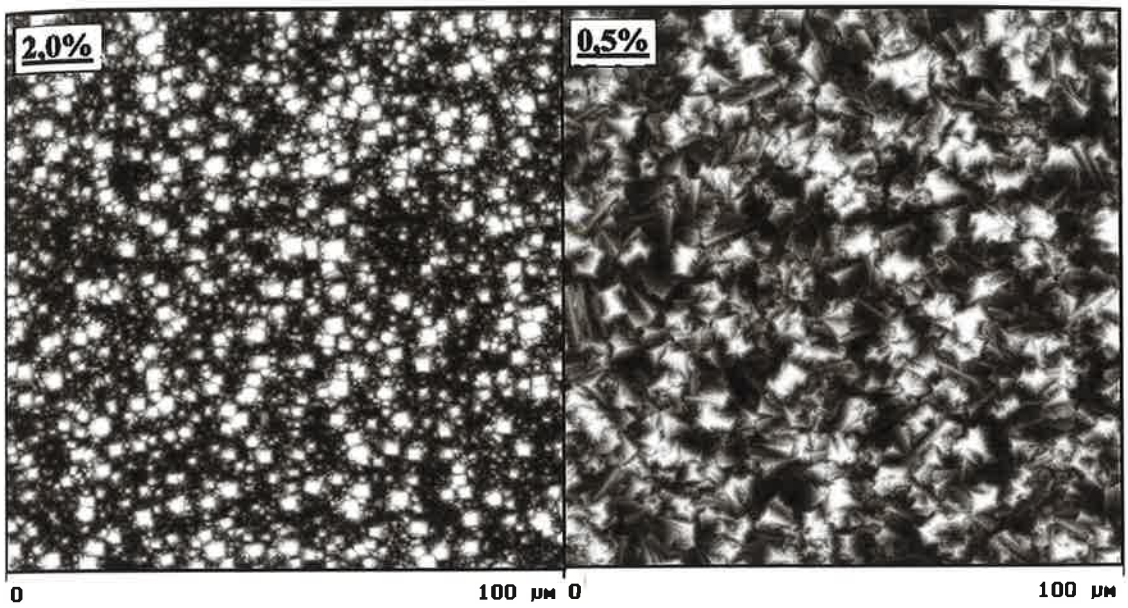
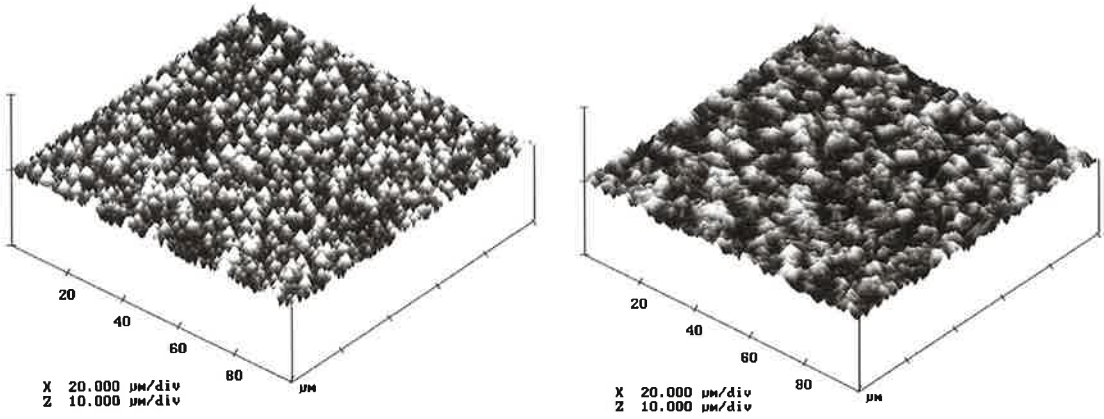


Figura IV.1 - Gráfico de intensidade x frequência - Espectro Raman - para os filmes de diamante referentes a 0,5% e 2,0% CH_4.



a-)



b-)

Figura IV.2 - Imagens obtidas por AFM (modo de contato) referentes a uma área de cada filme. Em a-) temos a morfologia dos filmes referentes a 2,0% e 0,5% em metano e b-) é a imagem vista em 3 dimensões correspondentes as apresentadas em a-).

Podemos afirmar que o filme correspondente a 0,5% de CH_4 possui melhor qualidade que o filme de 2,0%. No espectro do filme de 2,0%

aparece banda referente à co-deposição de carbono amorfo, enquanto o espectro do filme de 0,5% não apresenta tal estrutura. São claras, também, as diferentes alturas do pico do diamante em relação ao nível de fundo. Estas duas características são interpretadas como evidência de uma melhor qualidade do diamante depositado em uma atmosfera de 0,5% de CH_4 em hidrogênio quando comparado ao diamante depositado com 2,0% de CH_4 [74-76].

Através de imagens de AFM das amostras, figura IV.2., notamos as diferentes morfologias de cada superfície. O filme de 0,5% apresenta uma forma mais facetada. Isto sugere uma melhor qualidade cristalina do diamante, confirmando a análise de espectroscopia Raman.

A maior quantidade de carbono amorfo presente na amostra crescida com 2,0% de metano em hidrogênio, quando comparada à amostra com 0,5% de metano, pode ser responsável pelos grãos menores presentes nesta amostra de pior qualidade.

Caracterização por AFM

Com a finalidade de determinar o expoente crítico de rugosidade α analisamos a relação entre as flutuações nas alturas (rms) e a escala de observação.

♦0,5% CH_4

A figura IV.3. refere-se a medidas de rms para diferentes ampliações.

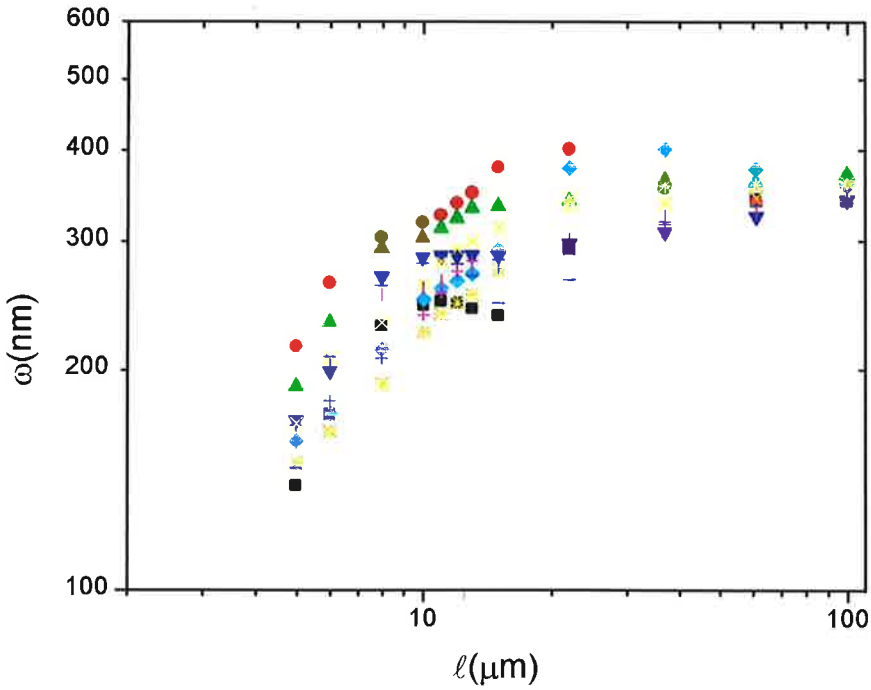


Figura IV.3 - Gráfico de log (ω) x log (ℓ) referente ao filme de 24h de deposição com 0,5% CH_4. ω é o valor da rugosidade rms (nm) medido em uma determinada janela ℓ (μm). Cada símbolo corresponde a uma área analisada.

Os dados referentes aos gráficos presentes neste capítulo podem ser encontrados no Apêndice -A.

Pode-se notar na figura IV.3. que $\omega(\ell,t)$ cresce com ℓ até atingir um valor constante para a rugosidade. De acordo com Family-Vicsek espera-se que tenhamos $\omega(\ell,t) \approx \ell^{\alpha}$ enquanto a amostra está correlacionada [40]. Na faixa de comportamento linear de log(ω) x log(ℓ), a amostra está correlacionada; conforme a dimensão linear ℓ da janela é aumentada atinge-se um ponto a partir do qual não há mais correlação entre as flutuações de altura na superfície da amostra. Ao ponto, definido por um "crossover", no qual a rugosidade passa a ser constante, associamos a distância de correlação (ξ), isto é, dois pontos na superfície da amostra que estejam distantes um do

outro de mais do que ξ ainda não estão correlacionados. Portanto, a inclinação correspondente ao expoente de rugosidade α foi determinada por ajuste de uma função linear entre 5μm e 22μm.

Tabela I - Valores de α obtidos da análise da Figura IV.3.

α
0,49 ± 0,11
0,44 ± 0,04
0,49 ± 0,06
0,48 ± 0,08
0,56 ± 0,03
0,52 ± 0,03
0,54 ± 0,04
0,57 ± 0,02
0,47 ± 0,15
0,47 ± 0,08

As incertezas associadas aos valores de α foram determinadas pelo ajuste linear da curva correspondente a cada área analisada. Para analisar a qualidade do ajuste linear de cada curva, calculamos o χ^2, encontrando valores entre 0,97 e 0,99. Dessa forma podemos afirmar que nossos ajustes são apropriados para descrever os dados.

Com base nos valores obtidos para cada alfa, determinamos o valor médio

$$\alpha = 0{,}50 \pm 0{,}04.$$

A média dos três últimos valores de rugosidade do patamar formado para $\ell > \xi$ foi usada com a finalidade de especificar o valor de rugosidade rms que caracteriza o filme. Dessa maneira, a dispersão nos dados é reduzida, já que existe uma dispersão maior na região próxima ao "crossover" formado pelas diversas curvas. Portanto

$$\omega_{sat} = [\omega(100\mu m) + \omega(61\mu m) + \omega(30\mu m)]/3$$

$$\omega_{sat} = (347 \pm 25)\ nm$$

A distância de correlação estimada (onde ocorre o "crossover") foi

$$\xi \cong 22\mu m.$$

Sabendo que o expoente crítico de rugosidade está relacionado com a fractalidade de uma superfície[5,42,53], determinamos valores de α por meio da dimensão fractal da superfície estudada.

Considerando apenas imagens de 100 x 100μm^2 obtivemos os seguintes valores para a dimensão fractal D_f dos filmes:

Tabela II - Valores de dimensão fractal correspondentes às áreas analisadas

D_f	2,48	2,57	2,51	2,48	2,42	2,50	2,44	2,41	2,50	2,45

A figura IV.4 é um gráfico típico de análise fractal de uma das áreas analisadas.

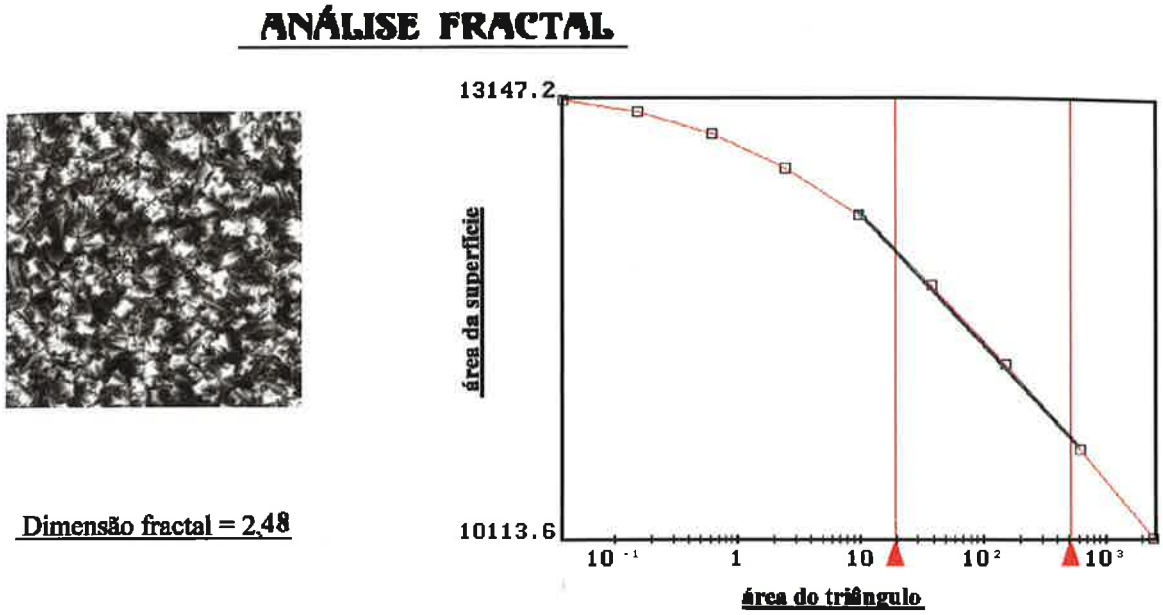


Figura IV.4 - Gráfico do valor da área da superfície de 100x100μm^2 em função da área do triângulo (método de triangulação).

A dimensão fractal é determinada utilizando o valor da inclinação contido entre os cursores (linhas verticais em vermelho na figura IV.4.). Como relatado anteriormente, a região central e linear do gráfico é característica da presença de fractalidade (lei de potência). A não linearidade ocorre para triângulos muito pequenos ou muito grandes.

Na extremidade esquerda do gráfico da figura IV.4 (triângulos muito pequenos) estamos cobrindo as facetas dos grãos, as quais o microscópio deve ver como sendo planas, e portanto não podemos esperar fractalidade. Abaixo do valor de 3μm para a aresta do triângulo, ocorre uma pequena variação da área da superfície, o que significa que já reconhecemos os detalhes das superfícies dos cristalitos. Com triângulos de arestas superiores a 30 μm, perdemos completamente os detalhes. Seria como querer recobrir

uma superfície granular com placas de dimensões muito maiores que as dimensões típicas do grão, eliminando o aspecto granular da superfície.

Os valores contidos na tabela II determinam o valor médio para a dimensão fractal,

$$D_f = 2{,}48 \pm 0{,}05$$

Usando a relação $\alpha = 3\text{-}D_f$ temos

$$\alpha = 0{,}52 \pm 0{,}05$$

onde 3 é a dimensão do espaço em que a superfície está embebida.

Deve-se notar que os valores obtidos para α estão em bom acordo, qualquer que tenha sido o método por nós utilizado.

♦2,0% CH_4

Para a caracterização do filme, depositado utilizando 2,0% de metano, procedemos de maneira semelhante a anterior.

A figura IV.5. refere-se a medidas de rms para várias ampliações.

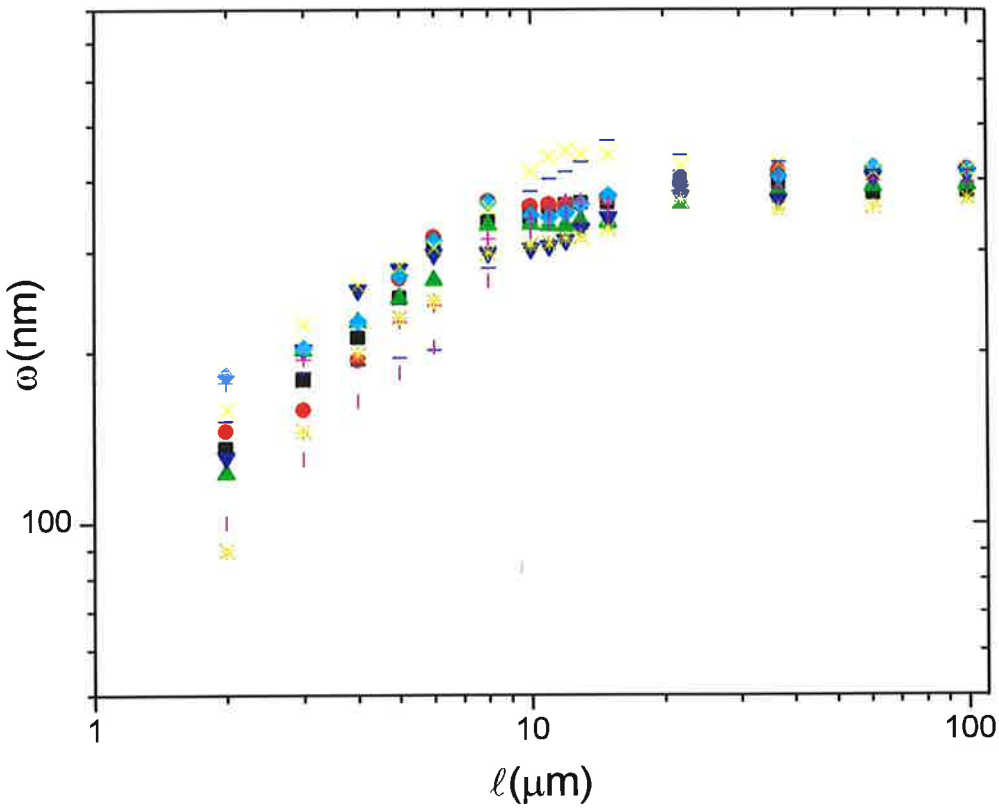


Figura IV.5. - Gráfico de log (ω) x log (ℓ) referente ao filme de 24h de deposição com 2,0% CH_4. ω é o valor da rugosidade rms (nm) medido em uma determinada ampliação ℓ (μm). Cada símbolo corresponde a uma diferente área analisada.

Na figura IV.5. notamos uma dependência linear de log(ω) com relação a log(ℓ), até atingir um patamar, de modo semelhante ao ocorrido na figura IV.3. Portanto, procedendo de maneira análoga à anterior (utilizada para o filme de 0,5% CH_4), caracterizamos o filme quanto ao aspecto de rugosidade.

Tabela III - Valores de α obtidos da análise da Figura IV.5.

α
0,51 ± 0,04
0,58 ± 0,07
0,52 ± 0,06
0,42 ± 0,08
0,41 ± 0,05
0,46 ± 0,04
0,56 ± 0,02
0,66 ± 0,07
0,59 ± 0,08
0,71 ± 0,02

As incertezas associadas aos valores de α foram obtidas por ajuste linear da curva correspondente a cada área analisada. Os valores de χ^2 ficaram próximos de 1,0.

Os valores médios obtidos para a rugosidade e seu expoente crítico foram

$$\omega_{sat} = 391 \pm 32$$

$$\alpha = 0{,}54 \pm 0{,}10.$$

A distância de correlação estimada a partir da figura IV.5. foi de

$$\xi \cong 12\ \mu m$$

Da análise fractal das áreas resultaram os valores contidos na tabela IV.

Tabela IV - Valores de dimensão fractal correspondentes as áreas analisadas

D_f	2,54	2,49	2,43	2,50	2,48	2,48	2,53	2,45	2,43	2,51

A figura IV.6 é um gráfico típico de análise fractal de uma das áreas analisadas.

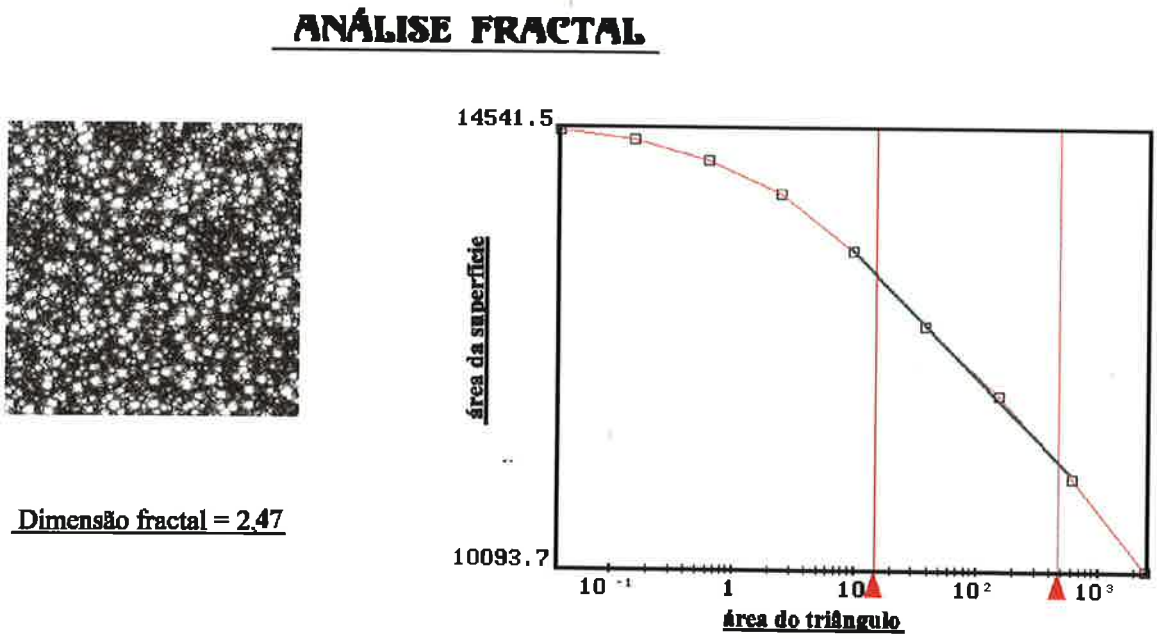


Figura IV.6 - Gráfico do valor da área da superfície para diferentes áreas de triângulos referente a uma das regiões analisadas.

Os valores médios encontrados para D_f e α, a partir da análise fractal, foram:

$$D_f = 2{,}48 \pm 0{,}04$$

$$\alpha = 0{,}52 \pm 0{,}04$$

Novamente observamos bom acordo entre os valores de α obtidos através da lei de potência $\omega \sim \ell^{\alpha}$ e pela dimensão fractal D_f.

Comentários

A análise, seja em termos de rugosidade ou de fractalidade, mostra que apresentam o mesmo comportamento para ambos os filmes analisados (0,5% e 2,0% CH_4), levando a um mesmo valor para o expoente crítico de rugosidade, $\alpha \cong 0{,}5$; por outro lado as distâncias de correlação (ξ) são diferentes nos dois casos.

A presença de um expoente de rugosidade bem definido e o fato de haver o desenvolvimento de correlações no decorrer do processo são evidências de uma dinâmica de crescimento regida por uma equação estocástica como a KPZ. A equação KPZ possui a mesma classe de universalidade do modelo discreto de Deposição Balística. Segundo KPZ, $\alpha = 0{,}5$ é obtido para dimensão topológica $d = 1$. Em $d = 2$, as simulações de Deposição Balística sugerem a existência de duas classes de valores para os expoentes críticos. Uma delas é $\alpha \cong 0{,}40$ e $\beta \cong 0{,}25$ enquanto a outra classe de simulações fornece $\alpha \cong 0{,}25$ e $\beta \cong 0{,}23$ [5,9].

Os resultados nos motivaram a uma investigação mais detalhada da dinâmica de crescimento de filmes de diamante, tanto em relação ao expoente crítico de rugosidade α quanto em relação ao expoente crítico de crescimento β, os quais fornecem o expoente dinâmico $z = \alpha/\beta$.

⇒ **2ª Etapa**

Nessa nova etapa de trabalho, variamos o tempo de deposição mantendo constantes os outros parâmetros. A concentração usada foi de 0,5%CH_4 em H_2 que produz um filme de diamante de qualidade superior.

É preciso evitar que diferentes preparos de substrato distorçam os resultados concernentes à dinâmica de crescimento. Uma forma de fazê-lo é utilizar um único substrato polido e cortado em várias partes para garantir que todas as amostras sejam crescidas a partir de condições iniciais idênticas. Sintetizamos filmes de diamante sobre estes substratos em vários tempos de deposição.

Caracterização por AFM

Crescemos filmes de diamante com os seguintes tempos de deposição : 17, 20, 24, 26, 34, 48 e 63 horas. Procedemos de maneira semelhante ao feito na primeira etapa para determinar os parâmetros críticos α e β e, portanto, z. As medidas foram feitas em seis áreas diferentes de cada amostra. Apenas para a amostra de 63 horas foram analisadas 12 áreas para melhorar a estatística de determinação do expoente de rugosidade α.

A figura que segue mostra a rugosidade, de uma única área analisada, para cada tempo de deposição em função da "janela" (ℓ).

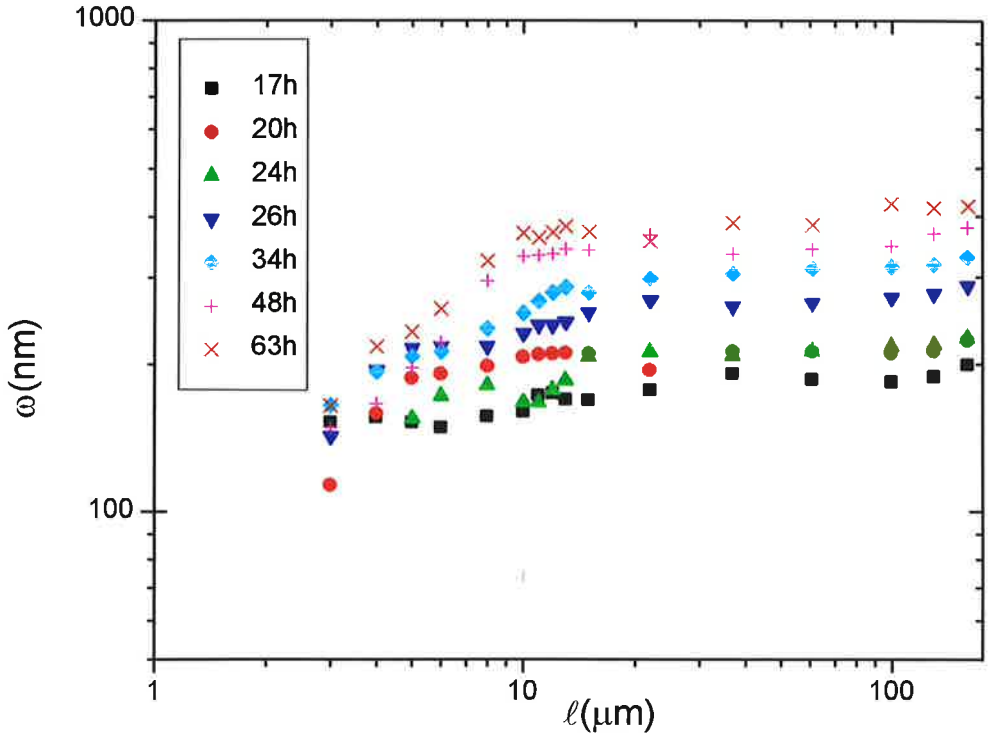


Figura IV.7 - Gráfico de log(ω) x log(ℓ), de uma única área analisada, para os diferentes tempos de deposição.

Observando a figura IV.7 notamos que como os comprimentos de correlação entre os diferentes sítios da interface são pequenos para tempos de depósito menores do que 34 horas, a lei de potência que determina α não está bem definida. Somente a partir de 48 horas de deposição é que esse comportamento começa a se definir.

Para determinar o expoente crítico de rugosidade α levaremos em conta apenas as medidas de rugosidade em função da mudança de escala para a amostra submetida à deposição durante 63 horas. Esta análise foi feita em 12 regiões diferentes desta amostra conforme mostra a figura IV.8.

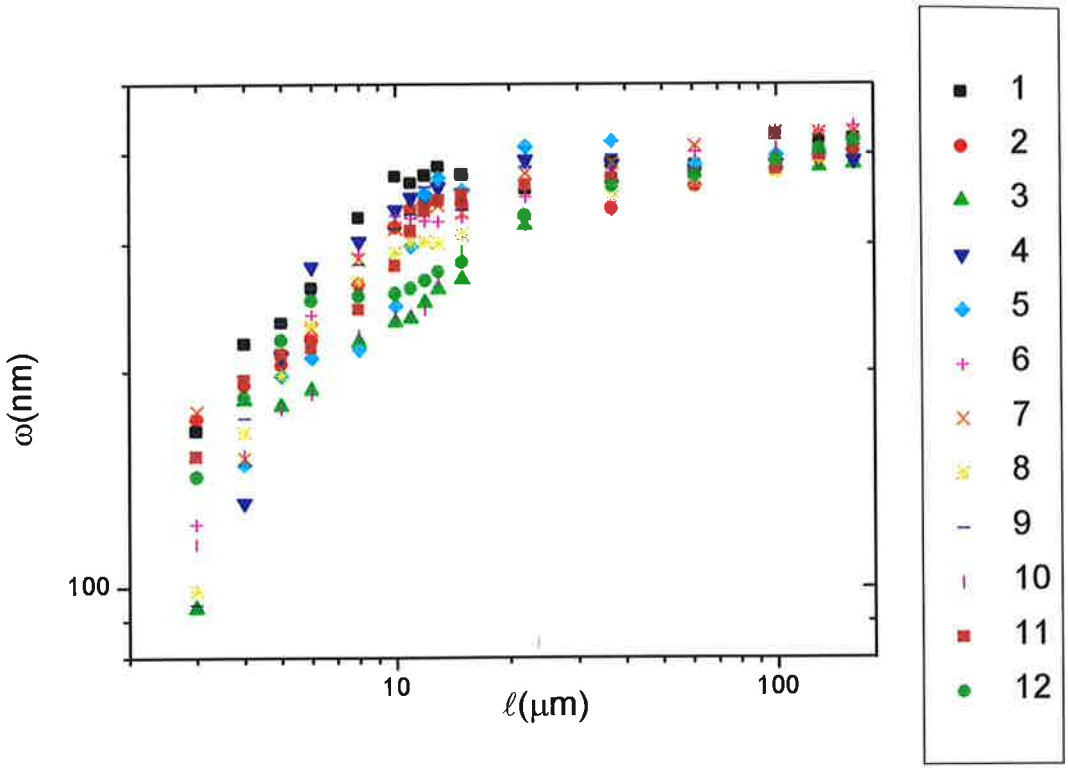


Figura IV.8 - Gráfico de log(ω) x log(ℓ) para o filme submetido a 63 horas de deposição. Este gráfico mostra a relação de escala da rugosidade para as 12 áreas analisadas.

Observando a figura IV.8 notamos claramente a lei de potência do crescimento a qual aparece no trecho linear de 3 μm até $\xi \approx 15$ μm; novamente ξ é a distância de correlação. Notamos ainda que para $\ell \geq \xi$, a rugosidade deixa de seguir uma lei de potência, passando a ser constante e confirmando o fato de $\omega\ (\ell \geq \xi, t) \approx$ constante. Neste caso temos $\omega \approx 400$ nm.

Para cada área analisada fizemos um gráfico de log(ω) x log(ℓ) e determinamos os valores correspondentes de α, como exemplifica a figura IV.9.

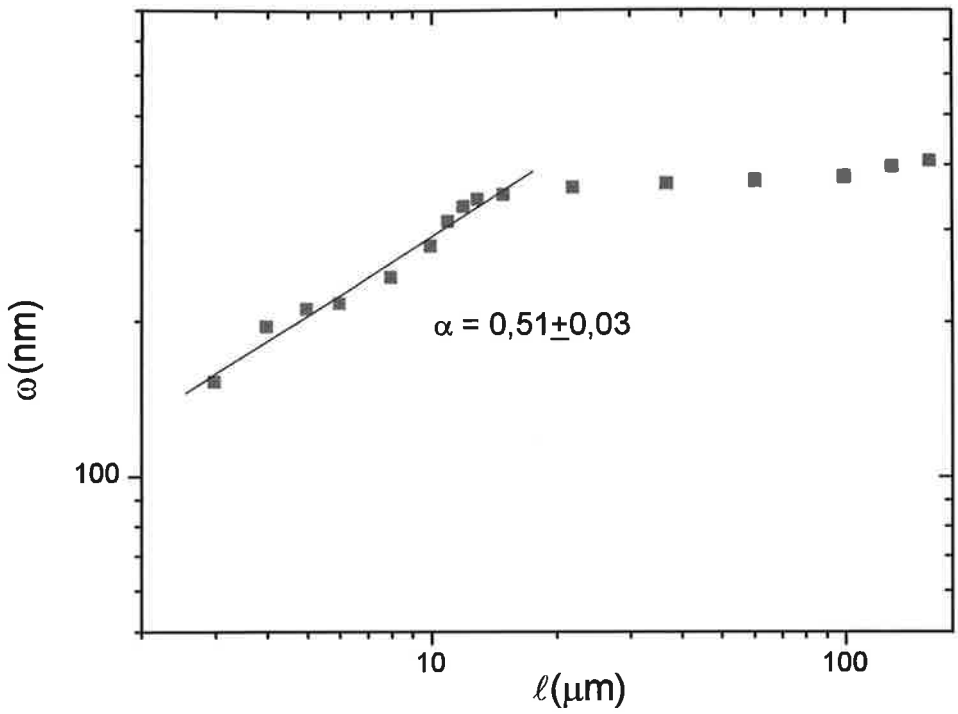


Figura IV.9 - Gráfico de log(ω) x log(ℓ) para uma das áreas analisadas do filme de 63 horas de deposição. A linha reta entre ℓ=3 e 15 μm mostra a relação de escala da rugosidade. O valor encontrado para α foi de 0,51 ± 0,03.

O ajuste de função linear entre 3 e 15 μm, para todas as áreas analisadas, fornece os valores de α contidos na tabela V.

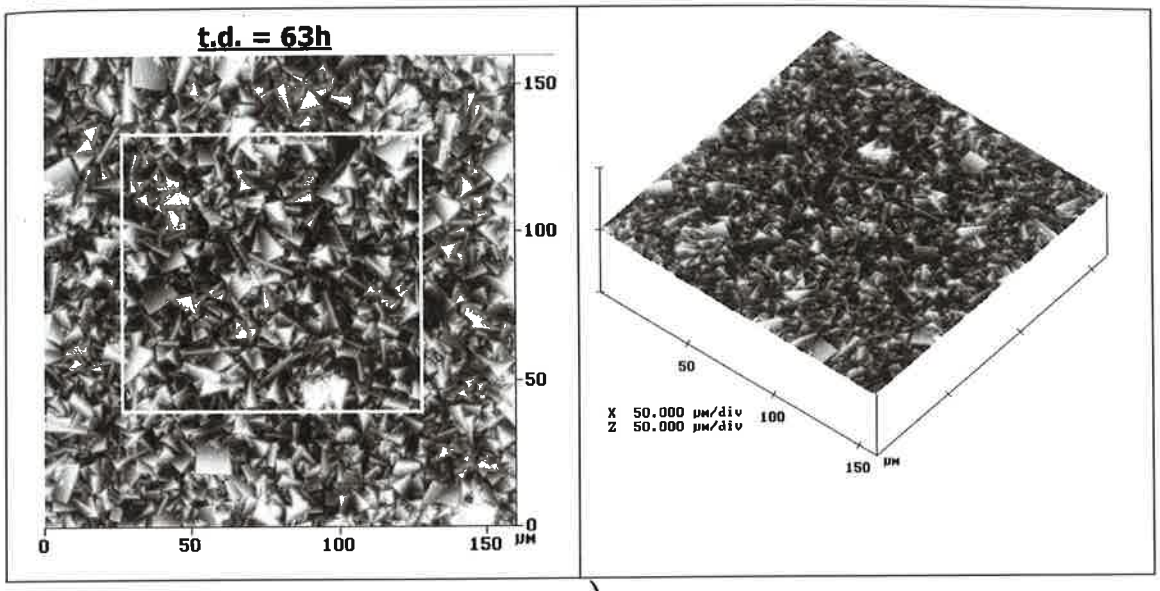
O valor de α obtido pela média dos valores determinados pelo ajuste linear de cada curva é

$$\alpha = 0{,}56 \pm 0{,}09$$

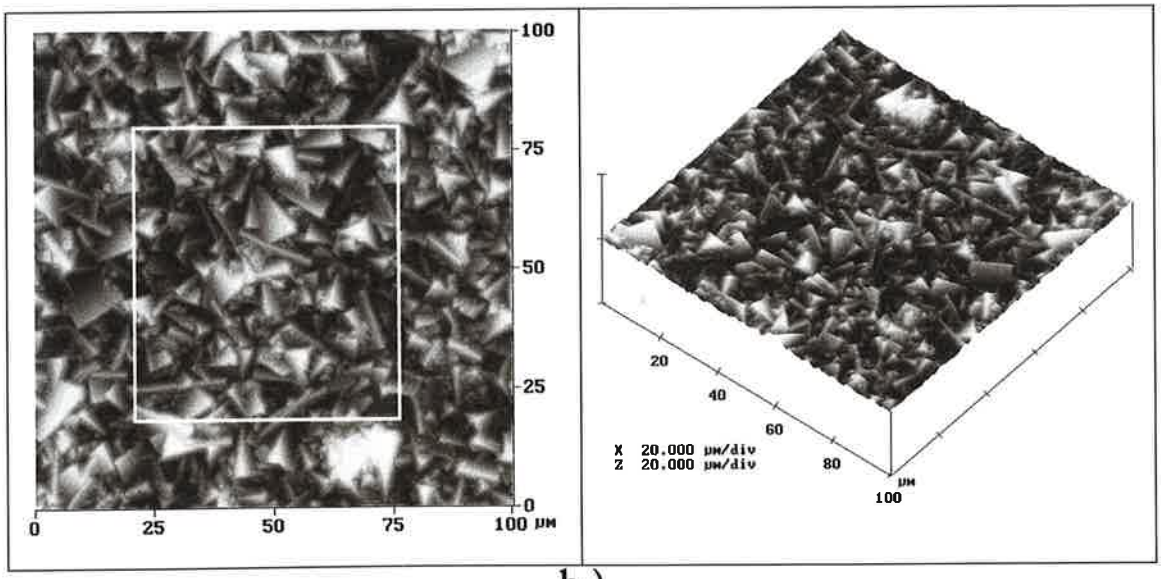
Tabela V - Valores de alfa correspondentes às 12 diferentes áreas mostradas na figura IV.8. Os números encontrados na coluna da esquerda estão associados aos símbolos referentes a cada curva apresentada na figura IV.8.

Áreas analisadas	α
1	0,53 ± 0,03
2	0,49 ± 0,04
3	0,51 ± 0,08
4	0,66 ± 0,11
5	0,66 ± 0,08
6	0,58 ± 0,07
7	0,53 ± 0,06
8	0,64 ± 0,08
9	0,70 ± 0,10
10	0,51 ± 0,04
11	0,51 ± 0,03
12	0,36 ± 0,06

A figura IV.10 mostra imagens referentes a algumas etapas de medidas de rugosidade, por meio de zoom, em diferentes escalas de observação.

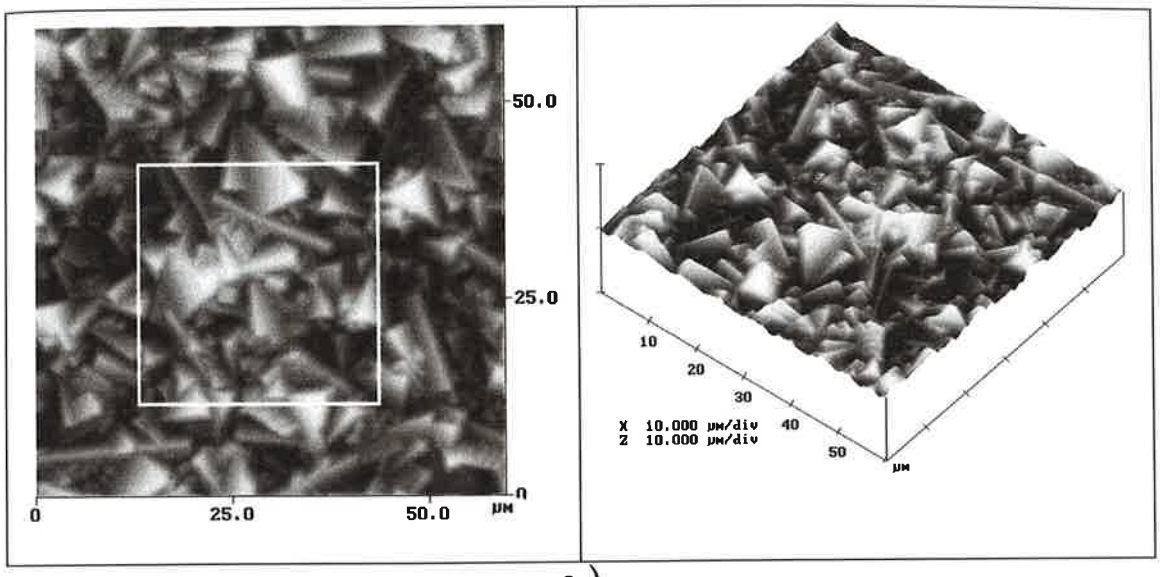


a-)

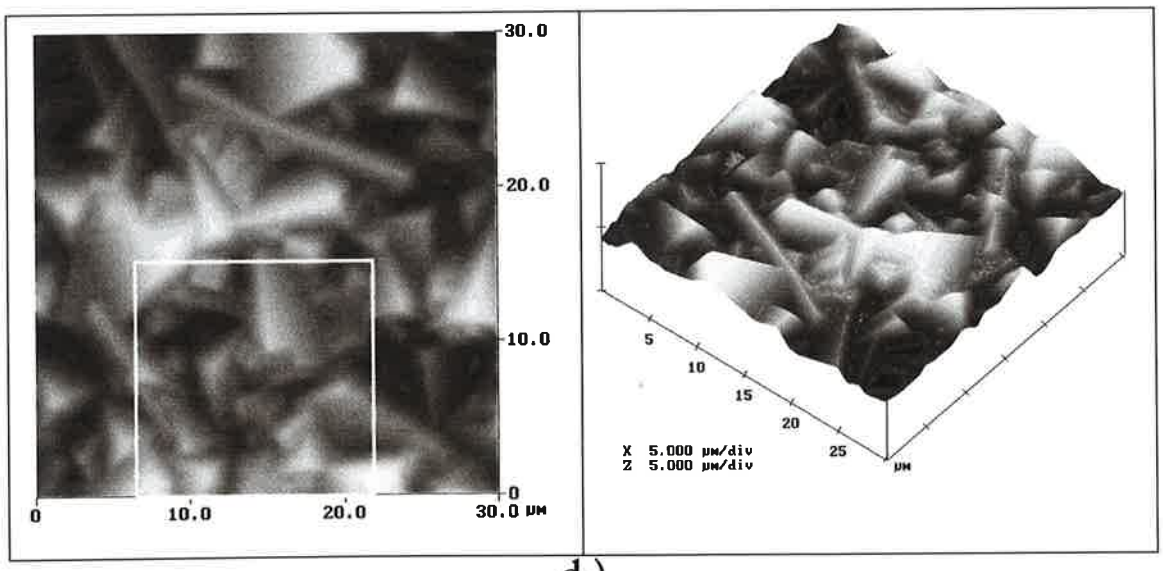


b-)

Figura IV.10.- Parte I - As imagens referem-se à mesma região da amostra, submetida a 63h de deposição observadas em diferentes escalas. a-) 160x160µm^2. b-) 100x100µm^2. Os quadrados em branco mostram a região a ser ampliada.

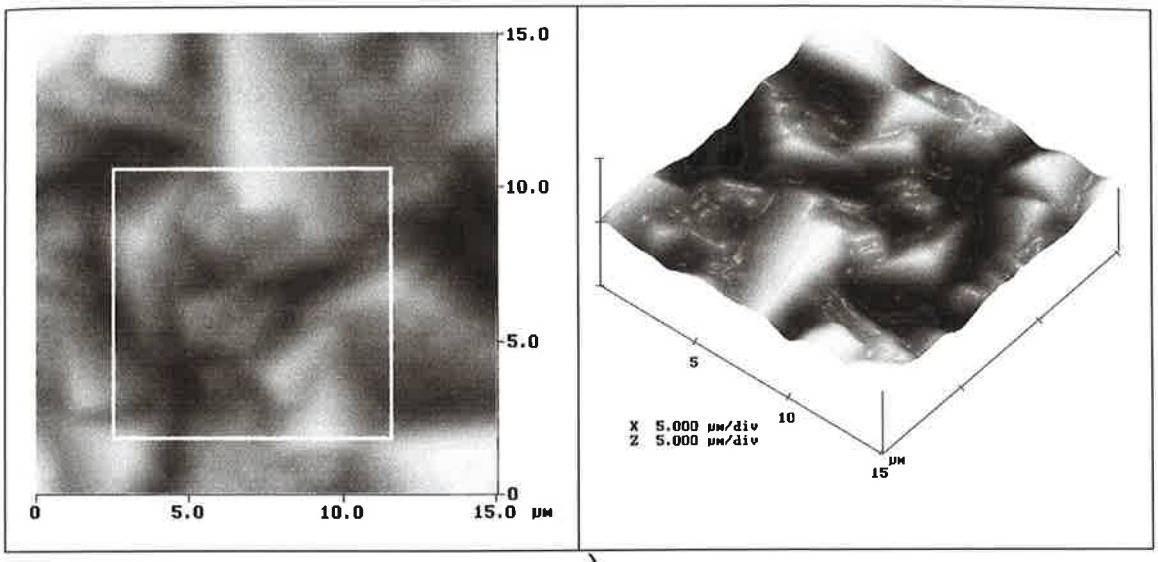


c-)

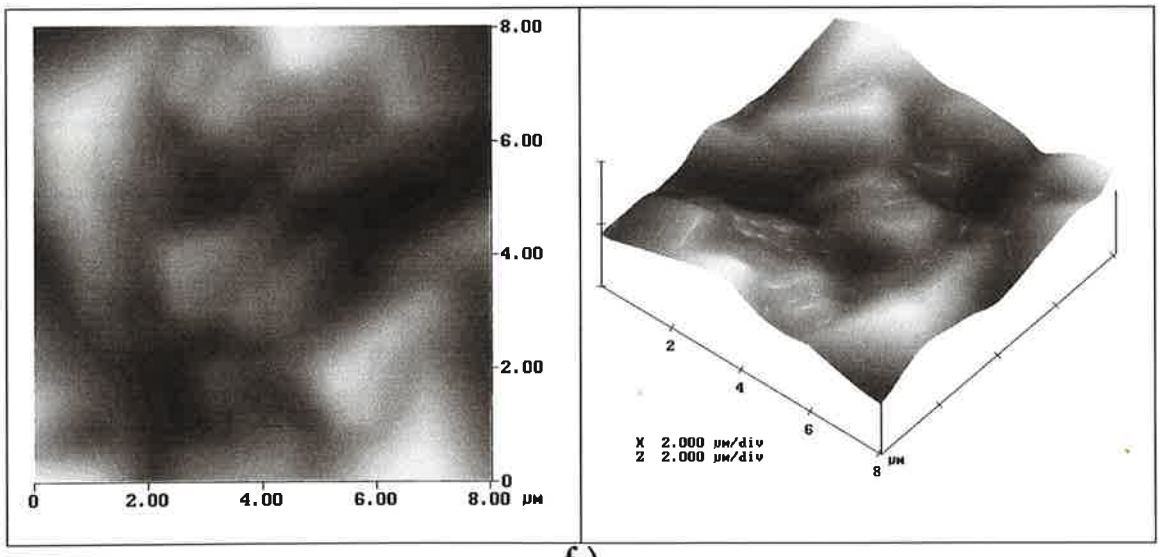


d-)

Figura IV.10.- Parte II - As imagens referem-se à mesma região da amostra, submetida a 63h de deposição, observadas em diferentes escalas. c-) 60x60µm^2. d-) 30x30µm^2. Os quadrados em branco mostram a região a ser ampliada.



e-)



f-)

Figura IV.10.- Parte III - As imagens referem-se à mesma região da amostra, submetida a 63h de deposição observada, em diferentes escalas. e-) 15x15µm^2. f-) 8x8µm^2. Notamos que, conforme diminuimos o tamanho ℓ da janela, vão-se revelando os detalhes das complexidades (rugosidade) presentes na superfície. Os quadrados em branco mostram a região a ser ampliada.

Vale ressaltar que, à medida que ampliamos a região analisada, vamos nos aproximando do tamanho de grão da amostra, devendo parar a observação da relação entre rugosidade e escala ao nos aproximarmos do tamanho de grão. É também importante notar que o tamanho de "pixel", neste processo de zoom, permanece o mesmo, mudando portanto o número de "pixels" em cada escala de observação [4,5].

Também foram determinados valores de α por meio da análise de dimensão fractal, considerando apenas imagens de 160 x 160 μm^2. Os valores obtidos encontram-se na tabela abaixo.

Tabela VI - Valores de D_f para as 12 diferentes áreas da amostra. Para esta análise utilizamos imagens de 160 x 160 μm^2.

D_f	2,43	2,45	2,46	2,46	2,47	2,47	2,48	2,49	2,49	2,49	2,50	2,50

Dessa forma, a média é dada por $D_f = 2,48 \pm 0,02$ e, conseqüentemente, $\alpha = 0,52 \pm 0,02$, estando este resultado de acordo com o obtido pelo método anterior.

A figura IV.11 é um gráfico típico de análise fractal para uma das áreas analisadas referente à amostra de 63 horas de deposição.

ANÁLISE FRACTAL

Dimensão fractal = 2,50

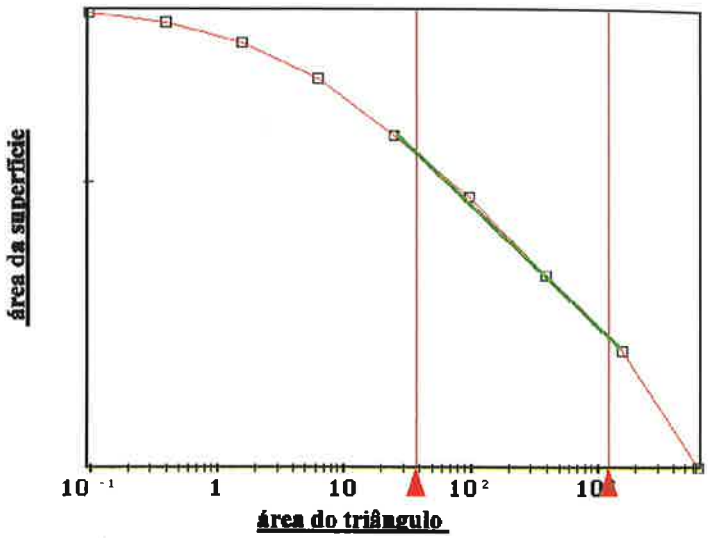


Figura IV.11 - Gráfico de log (área da superfície) x log (área do triângulo) em μm^2 x μm^2 para uma região analisada referente à amostra de 63 horas de deposição.

Com a finalidade de determinar o expoente crítico de crescimento β, analisamos a rugosidade $\omega(\ell,t)$ em função do tempo de deposição t. A rugosidade utilizada para cada tempo de deposição foi a média dos 3 últimos valores de ω_{sat} dos gráficos da figura IV.7.

A figura IV.12. mostra o comportamento da rugosidade com o tempo de deposição.

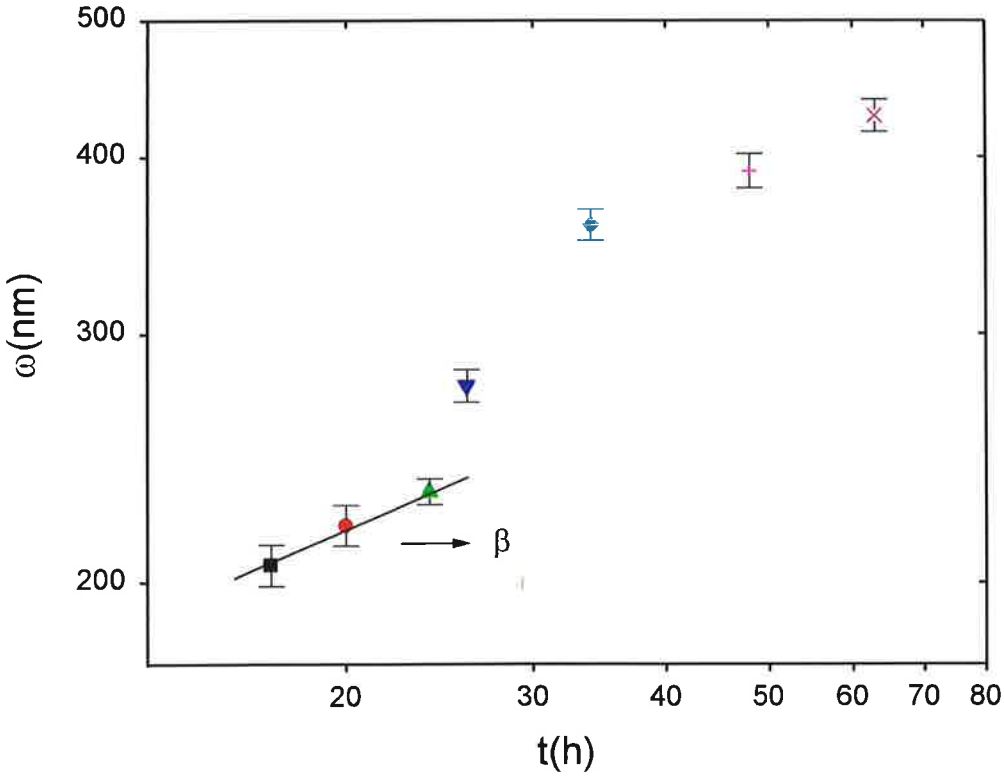


Figura IV.12 - Gráfico de log(ω) x log(t) referentes a todas amostras de diferentes tempo de deposição. Note que o valor do expoente crítico foi determinado considerando os três menores tempos de deposição.

Para a determinação do expoente crítico, β, consideramos apenas as rugosidades das amostras com menores tempos de depósito como mostra a figura IV.12, ou seja, 17, 20 e 24 horas: ω(17h) = 206 ± 7 nm, ω(20h) = 220 ± 7 nm e ω(24h) = 232 ± 5 nm. Esses valores foram estimados pela média

$$\omega(t) = [\omega(100\mu m,t) + \omega\ (130\mu m,t) + \omega\ (160\mu m,t)]/3$$

Utilizamos as amostras de menores tempos de deposição para determinar β porque, segundo a relação de Family-Vicsek, para pequenos tempos de

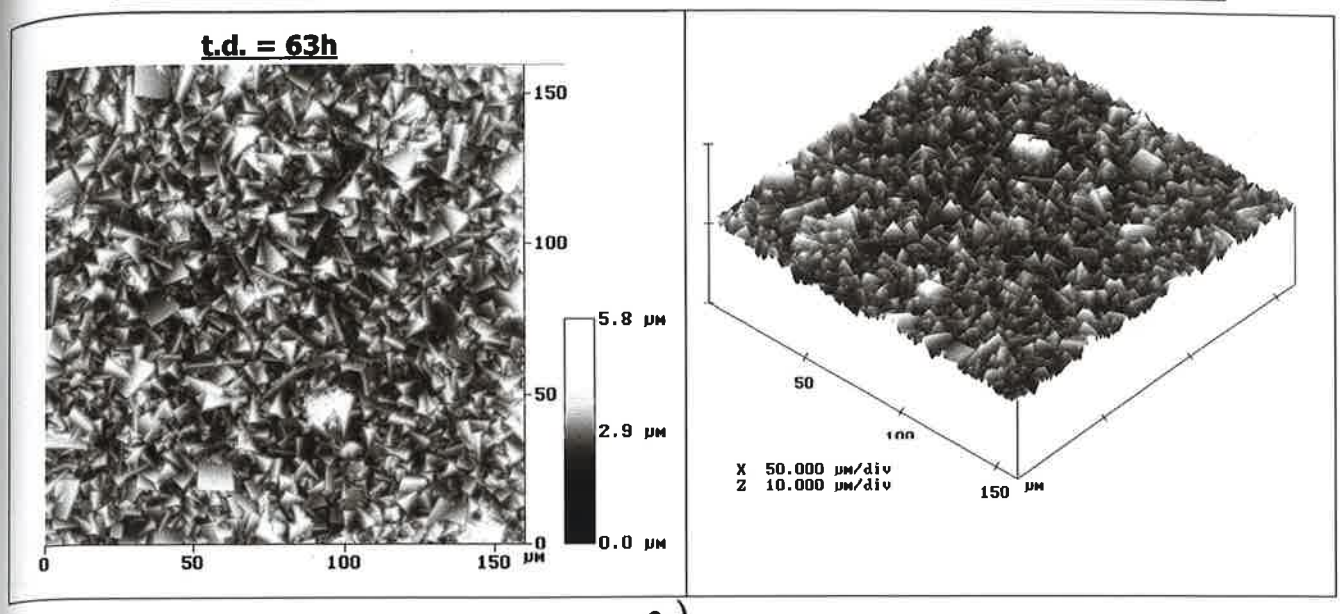
depósito, devemos ter $\omega \approx t^{\beta}$. Um ajuste de função linear permitiu obter o valor do expoente de crescimento, sendo $\beta = 0{,}34 \pm 0{,}02$.

Observamos que na figura IV.12, ocorre uma descontinuidade e posterior retomada do comportamento linear de log(ω) com log(t). Esses fenômenos se manifestam entre 24 e 34 horas de crescimento. Tanto os três primeiros pontos como os três últimos podem ser relacionados a retas de inclinação muito próxima. Não sabemos ainda, com certeza, porque isso ocorre, mas procuraremos investigar esse comportamento. Nas imagens da figura IV.13. vemos as diferentes morfologias das superfícies analisadas entre 17h e 63h de deposição.

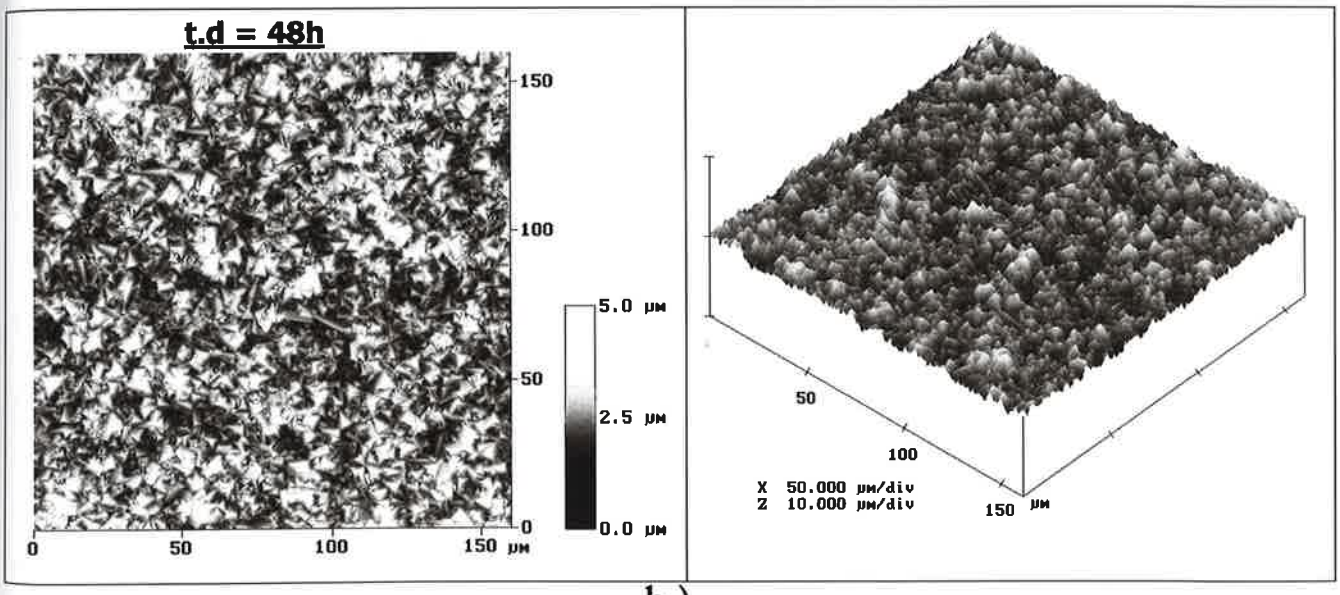
O estudo detalhado para investigar o "salto" na rugosidade, utilizando técnicas de raios X, deverá ser feito junto ao LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron).

Utilizando os valores obtidos para α e β por meio dos gráficos das figuras IV.8. e IV.12. temos: $z = \alpha/\beta = 1{,}7 \pm 0{,}3$. Conseqüentemente, $\alpha + z = 2{,}2 \pm 0{,}3$.

Vale salientar que a equação KPZ prevê que $\alpha + z = 2$ em qualquer dimensão. O resultado encontrado satisfaz esta condição. Isto pode ser uma indicação de que o crescimento de filmes de diamante é governado pela equação KPZ.

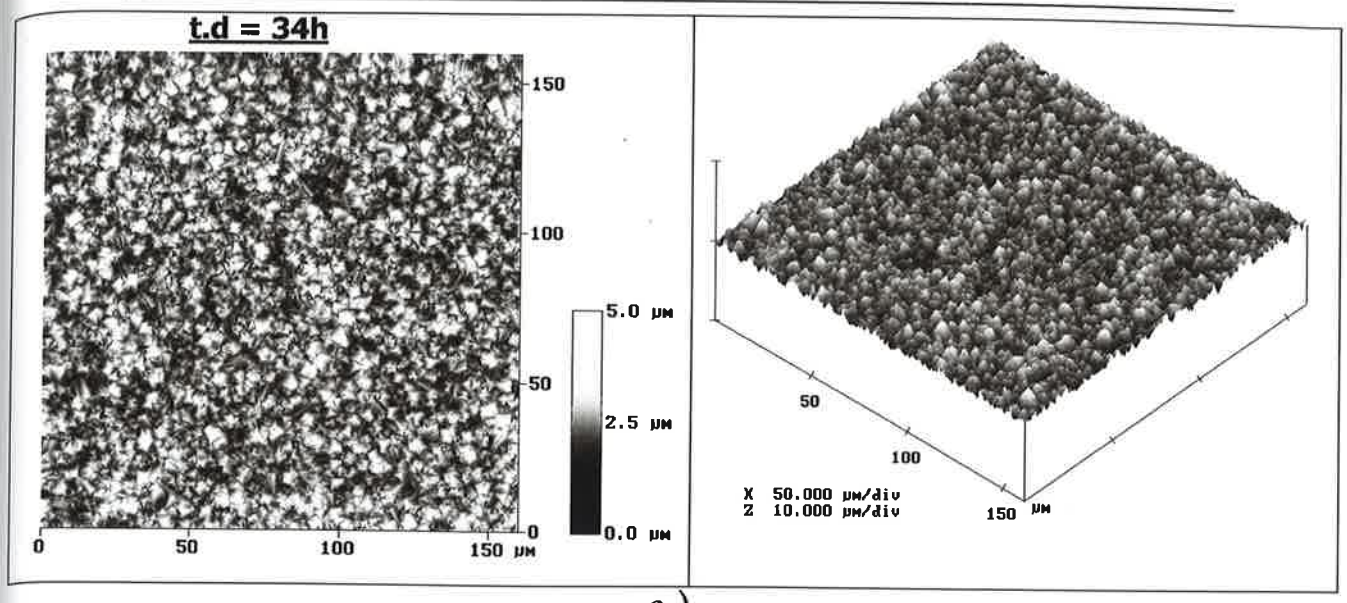


a-)

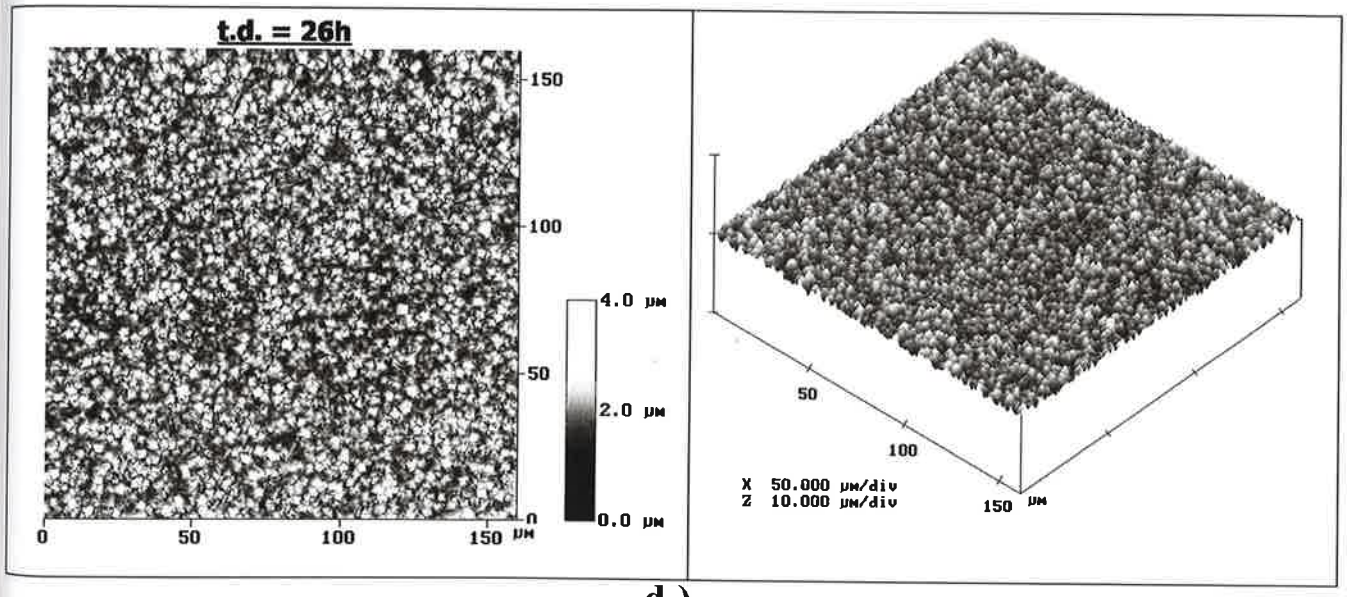


b-)

Figura IV.13.- Parte I - Imagens obtidas por AFM, de 160 x 160µm^2, das topografias das amostras analisadas. a-) 63 horas, b-) 48 horas. À esquerda temos imagens da superfície e à direita temos imagens tridimensionais da mesma região.

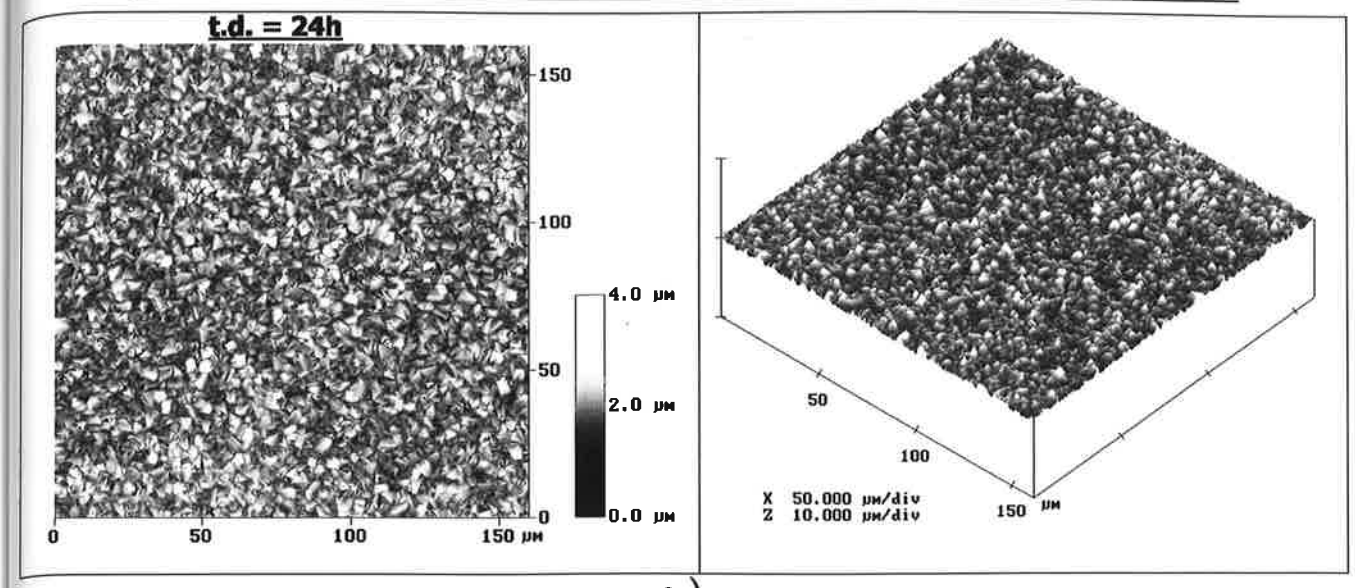


c-)

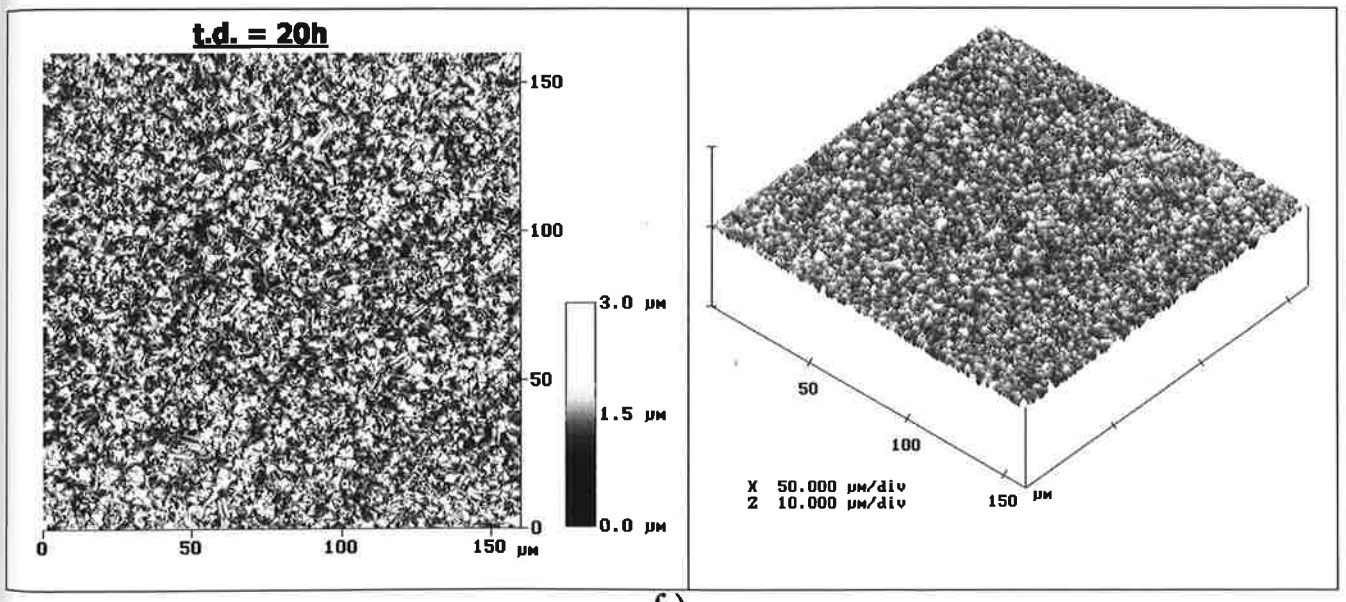


d-)

Figura IV.13.- Parte II - Imagens obtidas por AFM, de 160 x 160µm^2, das topografias das amostras analisadas. c-) 34 horas, d-) 26 horas. À esquerda temos imagens da superfície e à direita temos imagens tridimensionais da mesma região.

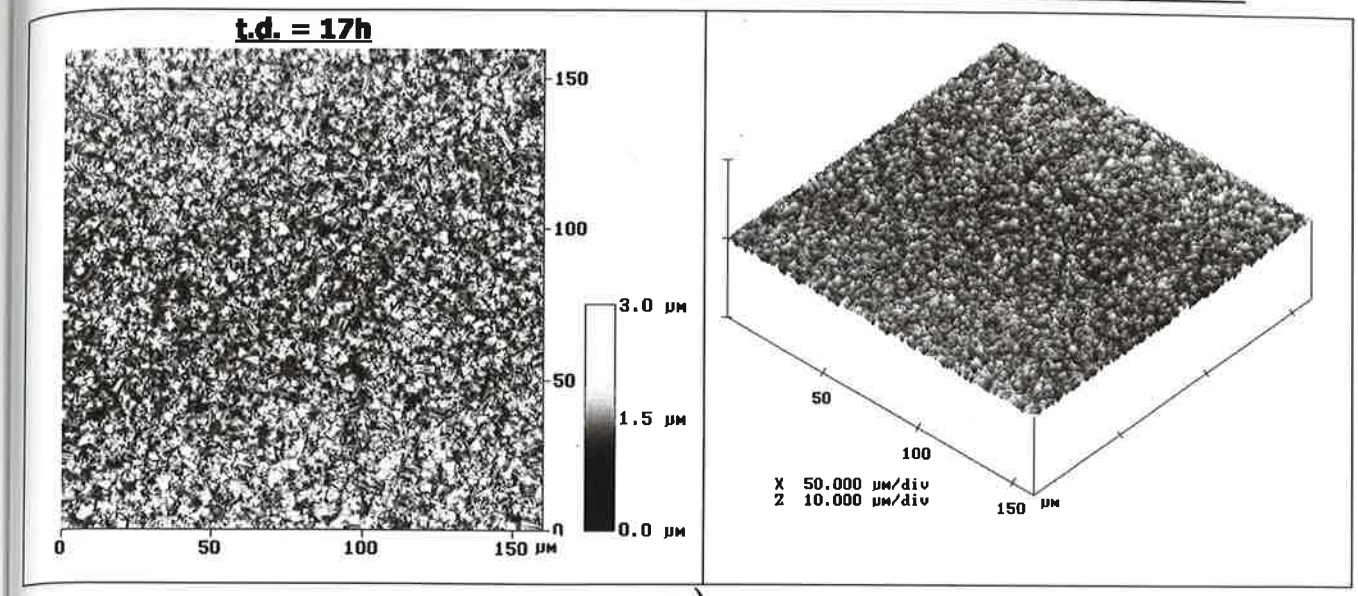


e-)



f-)

Figura IV.13.- Parte III - Imagens obtidas por AFM, de 160 x 160µm^2, das topografias das amostras analisadas. e-) 24 horas, f-) 20 horas. À esquerda temos imagens da superfície e à direita temos imagens tridimensionais da mesma região.



g-)

Figura IV.13.- Parte IV - Imagens obtidas por AFM, de 160 x 160µm^2, das topografias das amostras analisadas. g-) 17 horas. À esquerda temos imagens da superfície e à direita temos imagens tridimensionais da mesma região.

Caracterização por SEM

Para determinar a evolução do crescimento, analisamos a correspondência entre espessura e tempo de deposição.

A figura IV.14 mostra uma imagem típica obtida por microscopia eletrônica de varredura (SEM). Por meio dessas imagens medimos as respectivas espessuras dos filmes de 17 a 63 horas de deposição e analisamos a taxa de deposição dos filmes de diamante como mostra a figura IV.15.

Figura IV.14 - Micrografia obtida por meio de SEM da espessura do filme de 63h de deposição.

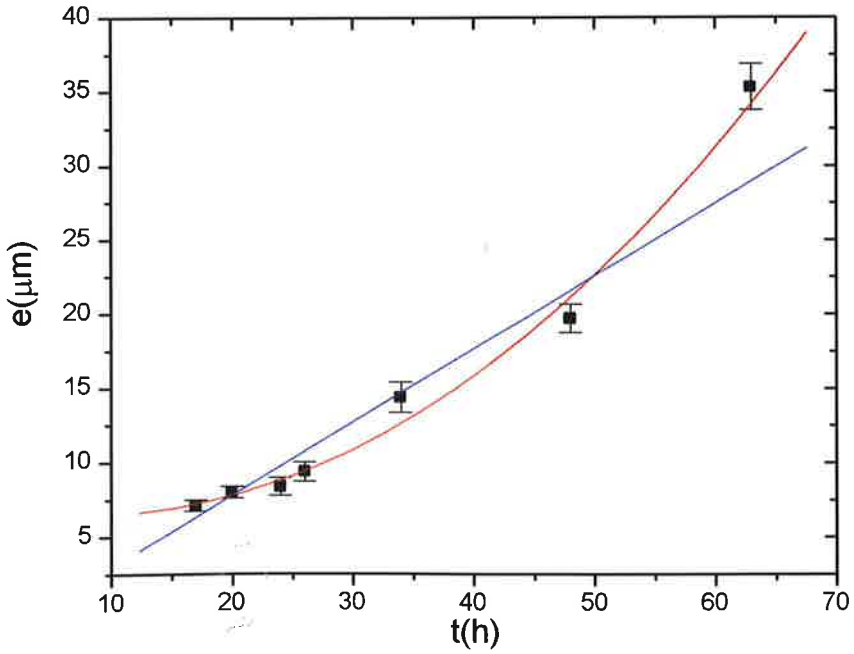


Figura IV.15 - O comportamento da espessura $e(t)$ como função do tempo sugere que a taxa de deposição dos filmes de diamante aumenta com o tempo na faixa de 17h a 63h de deposição. A curva vermelha é o melhor ajuste polinomial e a reta azul é um outro ajuste possível aos dados.

Notamos que a espessura do filme não aumenta linearmente com respeito ao tempo de deposição durante o crescimento dos filmes de diamante. Podemos ver que até aproximadamente 26h há uma certa linearidade e a taxa de deposição é da ordem de 0,22 μm/h. De 26 a 48h a taxa aumenta para 0,47 μm/h e entre 48 e 63h a taxa cresce para 1 μm/h. O melhor ajuste encontrado para todos os pontos do gráfico foi um polinômio de 2º grau da forma $A + Bt + Ct^2$ (curva vermelha na figura IV.15.) com

$$A = 7 \pm 2 \ \mu m$$

$$B = -0{,}2 \pm 0{,}2 \ \mu m/h$$

$$C = (9 \pm 2)\ 10^{-3} \ \mu m/h^2$$

Como o polinômio é fracamente não-linear é possível que haja, de fato, uma dependência linear entre a espessura e o tempo de deposição. Neste caso, o ajuste linear fornece uma taxa média de 0,5 μm/h (linha azul na figura IV.15.). Porém o ponto referente a 63h fica distante da reta ajustada.

O fato da espessura como função do tempo de deposição ser fracamente não-linear pode estar relacionado à ocorrência de diferentes faces preferenciais de crescimento e portanto a mudanças estruturais durante o processo de deposição dos filmes de diamante [39].

A figura IV.16. mostra a dependência da rugosidade com a espessura.

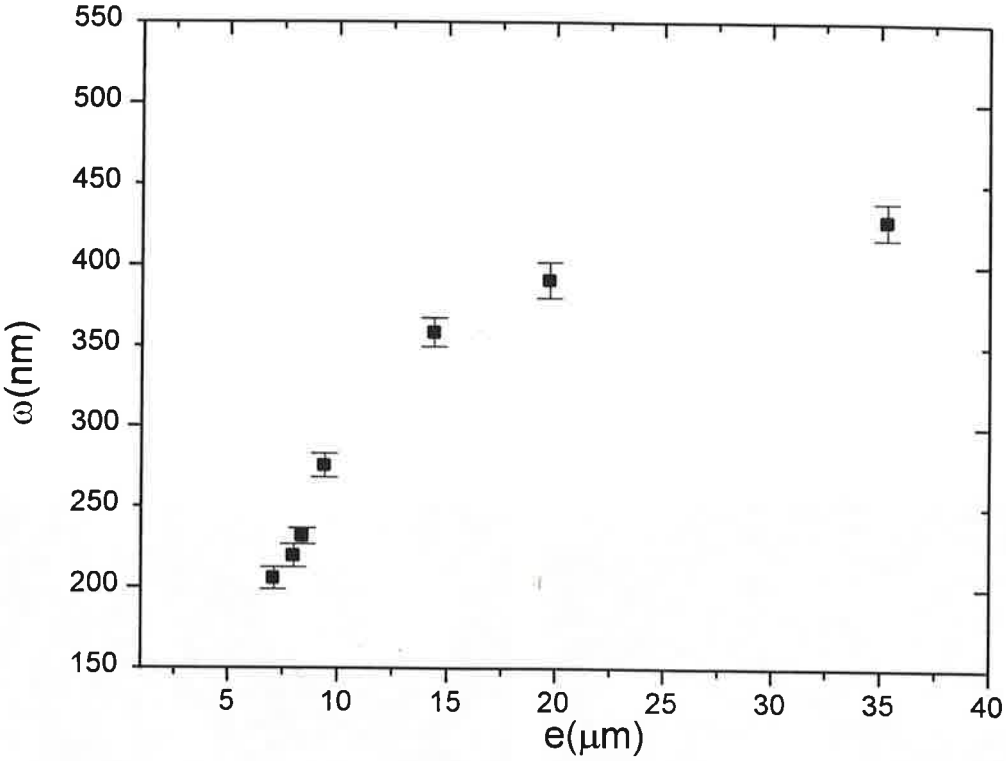


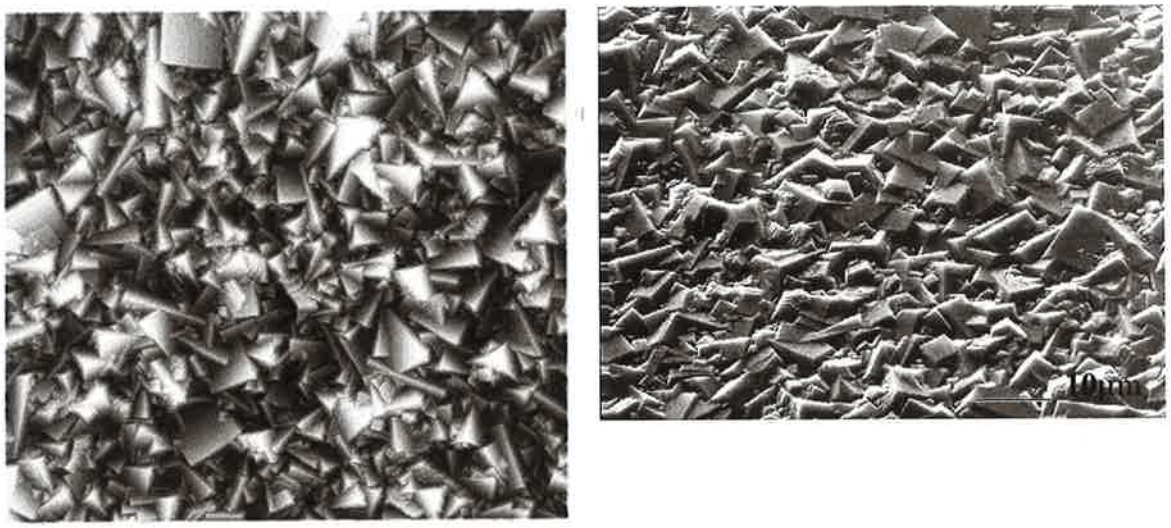
Figura IV.16 - Gráfico de valores da rugosidade média ω(nm) por espessura e(μm) dos filmes de 17 a 63h de deposição. Note que $\omega(\ell,t) = [\omega(100\mu m,t) + \omega(130\mu m,t) + \omega(160\mu m,t)]/3$

Notamos, na figura IV.16, que a rugosidade aumenta mais rapidamente com a espessura durante os primeiros tempos de deposição, mostrando uma certa linearidade. A partir de 26 horas de deposição, o valor da rugosidade começa a saturar, ou seja, seu aumento com a espessura se dá de forma mais lenta.

É possível afirmar que a rugosidade está sendo modificada de acordo com a importância dos fenômenos físicos envolvidos em cada etapa do crescimento. No início do processo de crescimento, a rugosidade aumenta linearmente com a espessura; após algum tempo a rugosidade satura. Se a taxa de deposição fosse constante, poderíamos utilizar a propriedade de

escala da rugosidade e obter um valor para o expoente de crescimento β através da análise logarítmica do gráfico IV.16 [4].

Também obtivemos micrografias, por SEM, que podem ser comparadas às imagens topográficas obtidas pelo AFM. Na figura IV.17. são apresentadas duas micrografias da amostra depositada por 63h. Ambas mostram mesma morfologia, confirmando que as imagens de AFM são representações reais da superfície, não apresentando efeitos de ponta (artefatos).



a-) b-)

Figura IV.17 - A figura a-) foi obtida por AFM (160 x 160 μm^2) e a figura b-) por MEV, ambas referentes ao filme de 63h de deposição.

Comentários

O comportamento da função de correlação ω com a escala de observação ℓ e o tempo de deposição t sugere a existência de correlações no sistema e leis de potências com expoentes críticos compatíveis com as previstas pela equação de crescimento KPZ. Os fatores físicos descritos pela equação KPZ e que devem ser atuantes no processo de crescimento de filmes de diamante por CVD são o depósito aleatório de átomos de carbono na

superfície, a concorrência entre deposição e dessorção e também o crescimento lateral.

Os valores obtidos para os expoentes críticos de rugosidade α, crescimento β e dinâmico z fornecem $\alpha + z = 2{,}2 \pm 0{,}3$. Como conseqüência da invariância Galileana a equação KPZ fornece a relação $\alpha + z = 2$. Esta relação é conhecida como assinatura de KPZ. Nossos resultados estão de acordo com a previsão teórica.

Os valores obtidos analiticamente para os expoentes críticos da equação KPZ, em dimensão d = 1, são $\alpha = 1/2$ e $\beta = 1/3$, definindo a mesma classe de universalidade do modelo de deposição balística (BD). Para d = 2 temos duas classes de simulações. Em uma delas os expoentes são $\alpha \cong 0{,}40$ e $\beta \cong 0{,}25$ e em outra, $\alpha \cong 0{,}25$ e $\beta \cong 0{,}23$ [9].

Vale ressaltar que inicialmente [11, 14, 77] fez-se a proposta de superuniversalidade, ou seja, que $\alpha = 1/2$ e $\beta = 1/3$ para qualquer dimensão d, pois assim indicavam as primeiras simulações de alguns processos de crescimento. O fato de termos encontrado $\alpha \cong 1/2$ e $\beta \cong 1/3$ seria compatível com a conjectura de superuniversalidade. Simulações numéricas e cálculos aproximados recentes [5, 57] mostram que $\alpha \cong 0{,}38$ e $\beta \cong 0{,}24$ para d = 2. Uma possível explicação para essa discrepância seria a formação de microcristais no crescimento dos filmes de diamante [12]. Essa cristalização seria uma quebra de simetria não contemplada pela KPZ e, talvez, precisássemos utilizar um outro tipo de equação como a sugerida, por exemplo, por Hwa et al.[58].

Capítulo V

Conclusão

No estudo da dinâmica de crescimento de filmes de diamante CVD, determinamos como a rugosidade ω se relaciona com a escala de observação ℓ e com o tempo de deposição t.

A rugosidade apresentou uma linearidade em $\log(\omega)$ x $\log(\ell)$ para pequenas escalas de observação até estabelecer-se um patamar de valor aproximadamente constante. Isto demonstra que o sistema apresenta correlações até uma escala de observação, definindo um "crossover" que se dá na distância de correlação ξ.

Para $\ell < \xi$, temos uma lei de potência. Esta é conhecida como lei de potência do expoente crítico de rugosidade α. Após o "crossover" ($\ell > \xi$) o sistema está não-correlacionado. Obtivemos $\alpha = 0{,}56 \pm 0{,}09$.

Estudamos também a fractalidade da superfície, pois a dimensão fractal (D_f) é função do expoente crítico de rugosidade (α), sendo $D_f = 3-\alpha$.

Analisando a relação entre rugosidade e tempo de deposição notamos uma linearidade entre $\log(\omega)$ x $\log(t)$. Esta linearidade é a lei de potência do expoente crítico de crescimento β. Obtivemos $\beta = 0{,}34 \pm 0{,}02$.

Constatamos que o expoente crítico dinâmico $z=\alpha/\beta=1{,}7 \pm 0{,}3$ e que portanto $\alpha+z = 2{,}2 \pm 0{,}3$.

A equação de crescimento KPZ, para d=1, fornece os valores $\alpha=1/2$ e $\beta=1/3$ para os expoentes críticos. A relação $\alpha + z = 2$ é conhecida como assinatura de KPZ e é válida para qualquer dimensão. Em nosso caso, d=2, a equação não possui solução analítica, pois esta é uma dimensão crítica, na qual há uma transição entre acoplamento fraco e forte.

Analisamos a taxa de deposição dos filmes de diamante observando a relação entre a espessura dos filmes e o tempo de deposição. Verificamos que a deposição é levemente não-linear com o tempo. A taxa média de deposição, obtida por ajuste de função linear, foi de 0,5 μm/h. Também determinamos a relação entre rugosidade e espessura . Notamos que a rugosidade aumenta rapidamente, quase linearmente, com a espessura durante os primeiros tempos de deposição. A partir de 26 horas de deposição, o valor da rugosidade começa a saturar.

Os resultados encontrados estão em bom acordo com o processo de crescimento descrito pela equação KPZ [78]. Os mecanismos relevantes na formação de filmes de diamante CVD são, portanto, a deposição aleatória de partículas, a dessorção e o crescimento lateral.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ex. 1
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
2967
INSTITUTO DE FÍSICA

Apêndice A

Tabelas

TABELA I - Cada coluna corresponde à medida de rms(nm) de uma área analisada em função da janela selecionada ℓ(μm). Figura IV.3.

$\omega(\ell)$/rms	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
100	341.49	358.58	370.96	342.85	360.05	341.41	348.92	362.00	344.80	345.48
61	343.73	341.17	362.93	325.51	377.09	336.53	344.17	359.35	336.90	327.80
37	358.91	356.73	365.58	310.42	402.51	318.23	339.82	358.85	320.83	326.61
22	294.60	402.87	342.47	299.72	379.03	301.47	336.58	343.51	267.88	304.24
15	238.74	379.70	336.51	287.56	293.48	284.89	314.20	274.64	248.81	277.98
13	243.24	350.43	333.71	287.55	271.70	282.98	300.89	254.55	269.79	278.13
12	247.74	339.20	323.29	287.10	265.32	274.11	293.47	247.74	279.92	273.34
11	248.84	326.62	313.20	287.13	259.27	256.12	282.08	239.39	286.87	265.70
10	245.80	319.84	304.57	285.80	250.62	238.63	262.84	225.81	281.27	260.13
8	230.77	305.12	294.38	269.22	214.29	208.32	233.12	192.06	262.06	254.48
6	174.86	264.33	233.45	199.96	175.26	182.32	208.65	165.08	209.48	204.02
5	139.64	216.90	190.79	171.35	160.61	168.95	169.82	149.59	147.62	160.12

TABELA II - Cada coluna corresponde à medida de rms(nm) de uma área analisada em função da janela selecionada ℓ(μm). Figura IV.5.

$\omega(\ell)$/rms	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
100	381.32	417.96	392.65	409.90	416.78	397.10	416.76	371.83	415.27	408.60
61	379.21	415.47	390.77	405.59	422.24	399.93	413.76	361.06	416.68	405.24
37	396.87	416.42	384.31	369.98	408.09	390.07	429.32	357.27	431.51	405.03
22	405.95	398.30	367.70	377.99	393.94	393.40	425.36	372.96	444.80	402.08
15	367.15	375.20	340.60	345.31	377.40	364.70	445.72	331.06	472.17	348.91
13	366.50	365.72	341.50	330.88	365.59	370.15	446.43	320.95	432.97	343.74
12	364.26	364.07	334.32	316.03	353.51	369.85	453.46	318.24	415.75	349.69
11	360.05	364.66	335.60	307.73	346.80	359.50	442.60	311.75	404.94	338.19
10	347.74	362.25	337.18	305.33	350.01	345.29	416.88	309.25	385.07	326.70
8	339.78	370.54	336.77	300.39	368.33	318.40	360.20	300.47	282.44	268.80
6	303.67	320.53	269.21	298.64	315.32	243.66	306.88	247.62	203.21	205.47
5	250.33	271.30	250.28	281.78	273.91	227.92	284.85	231.19	197.03	185.32
4	212.87	195.05	227.51	259.06	227.66	197.70	264.15	199.27	190.88	164.88
3	179.24	159.36	202.65	202.78	204.05	195.31	225.57	145.75	185.53	130.59
2	135.62	146.34	123.06	130.95	182.17	177.42	159.38	89.79	151.72	100.46

TABELA III - Cada coluna corresponde à medida de rms(nm) de uma área analisada em função da janela selecionada ℓ(μm), para diferentes tempos de deposição. Figura IV.8.

$\omega(\ell)$/rms	17h	20h	24h	26h	34h	48h	63h
160	199.44	226.83	330.71	379.47	419.66	224.39	288.27
130	188.71	218.99	320.07	370.4	417.43	212.86	279.37
100	184.45	217.77	317.55	349.63	425.88	210.98	274.74
61	186.98	213.82	314.5	344.88	386.59	213.86	267.78
37	192.03	209.24	307.09	337.39	389.32	213.91	263.18
22	178.5	213.66	300.85	369.51	358.52	196.29	271.88
15	169.84	208.51	281.64	344.22	374.52	212.58	256.25
13	169.86	186.05	288.79	345.51	384.15	212.06	245.47
12	174.93	177.81	282.15	337.93	373.81	211.34	241.38
11	173.71	167.72	270.36	335.68	365	210.92	241.24
10	160.2	167.77	256	334.43	372.58	208.25	232.39
8	157.15	182.16	237.75	298.11	326.85	199.62	218.16
6	149.05	173.16	213.58	223.34	261.37	192.72	218.07
5	152.52	155.42	208.52	197.73	234.1	188.42	216.27
4	156.43	--	193.91	167.04	218.87	159.8	195.61
3	152.74	--	165.44	149.31	165.39	114.2	143.18

TABELA IV - Cada coluna corresponde à medida de rms(nm) de uma certa área analisada em função da janela selecionada ℓ(μm), referente ao filme de 63h de deposição. Figura IV.9.

$\omega(\ell)$/rms	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
160	419.66	404.29	387.24	390.89	419.71	437.54	428.79	412.33	410.86	419.25	407.22	417.04
130	417.43	394.26	384.08	392.68	401.73	429.27	428.3	390.71	400.01	407.63	398.73	406.87
100	425.88	392.76	386.45	387.01	398.31	430.27	428.68	379.12	388.13	408.38	381.23	392.53
61	386.59	362.74	385.2	379.84	387.53	403.3	411.09	366.62	371.85	365.87	375.61	373.73
37	389.32	337.92	370.87	387.08	417.84	382.66	389.9	349.77	398.86	337.38	370.43	362.47
22	358.52	329.43	320.17	392.78	409.57	349.78	377.33	325.42	384.51	320.41	363.03	330.37
15	374.52	342.87	270.33	353.78	356.62	327.89	332.5	310.72	335.98	295.04	352	285.18
13	384.15	345.11	261.1	360.6	370.39	323.27	341.07	302.05	351.22	267.62	345.33	275.81
12	373.81	342.26	250.1	348.1	352.45	324.17	340.02	303.23	360.99	244.65	334.37	268.19
11	365	336.59	237.69	348.22	298.81	326.78	334.66	303.06	330.91	240.22	313.56	261.64
10	372.58	317.88	234.92	335.64	247.22	329.57	316.44	292.57	316.21	239.72	280.84	257.25
8	326.85	265.18	220.57	303.42	215.5	291.54	287.16	266.71	282.13	225.09	244.53	255.46
6	261.37	221.86	189.04	280.07	209.64	240.05	229.87	232.35	262.07	186.65	216.92	251.62
5	234.1	205.27	179.58	210.42	197.97	212.92	210.75	198.47	233.78	178.04	211.93	221.75
4	218.87	192.38	182.93	131.56	148.61	183.97	151.9	164.91	172.57	153.6	195.22	184.64
3	165.39	172.26	93.82	--	--	122.66	176.49	99.133	94.784	115.15	152.57	142.98

TABELA V - Espessuras e rugosidade rms referentes a diferentes tempo de deposição. Figuras IV.13, IV.16 e IV.17.

Tempo(h)	Espessura ≡ e(μm)	Rms ≡ ω(nm)
17	7.09 ± 0,37	205.72 ± 6,9
20	8.0 ± 0,41	219.63 ±7,24
24	8.39 ± 0.42	232.01 ± 4,87
26	9.39 ± 0,49	275.9 ± 7,35
34	14.39 ± 0,87	359.1 ± 8,96
48	19.70 ± 0,96	391.48 ± 10,93
63	35.30 ± 1,57	427.94 ± 11,34

Apêndice B

Assinatura KPZ

Aplicando as transformações de escala na altura

$h \rightarrow b^{\alpha} h$

$t \rightarrow b^{z} t$

na equação KPZ obtemos

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

Notamos que quando b→∞, o termo não linear é dominante em relação ao termo de tensão superficial (linear). Multiplicando ambos os lados por $b^{z-\alpha}$ temos

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

Considerando que $\partial h / \partial t$ deve independer de b, temos três relações de escala para 2 expoentes, α e z. Sendo o termo não linear dominante, podemos desprezar o termo $\nabla^2 h$, obtendo então

$$\alpha = \frac{2-d}{3}$$

$$\beta = \frac{2-d}{4+d}$$

os quais, para d=1, diferem do previsto pelo modelo BD.

A discrepância se deve ao fato de que os termos ν, λ e D não são renormalizados independentemente (ver apêndice D).

Considere a equação de Burgers,

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

na qual $v(x,t)$ é a velocidade de um fluido, é a viscosidade e $\nabla\eta(x,t)$ é uma força aleatória.

A transformação $v = -\nabla h$, transforma a equação de Burgers na equação KPZ e mostra que ambas devem ter seus expoentes de escala relacionados.

Como a derivada total

$$\frac{Dv}{Dt} = \frac{\partial v}{\partial t} + (v.\nabla)v$$

não muda por transformação de escala, o coeficiente do termo não-linear deve permanecer com o mesmo expoente, levando à relação $\alpha + z = 2$. Esta relação é válida para qualquer dimensão e pode ser confirmada por cálculo de grupo de renormalização.

Apêndice C

Invariância Galileana

Seja

$$\frac{\partial h'}{\partial t'} = \nu \nabla'^2 h' + \frac{\lambda}{2}(\nabla' h')^2 . \qquad \text{I}$$

Quero mostrar que a equação acima é invariante pelas transformações

$$h' = h + \vec{\in} . \vec{x} \qquad \text{II}$$

$$\vec{x}' = \vec{x} - \lambda \vec{\in} t . \qquad \text{III}$$

$$t' = t \qquad \text{IV}$$

No caso de uma superfície, a invariância galileana significa uma inclinação da superfície em relação à antiga normal, causada pela transformação dada pela equação II.

1º passo:

$$\nabla'^2 h' = \nu \nabla'^2 (h + \vec{\in} . \vec{x}) = \nu \nabla^2 (h + \vec{\in} . \vec{x}) = \nu \nabla^2 h \qquad \text{V}$$

pois

$$\frac{\partial}{\partial x'} = \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial x'} = \frac{\partial}{\partial x} \Rightarrow \frac{\partial^2}{\partial x'^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} \Rightarrow \nabla'^2 = \nabla^2 . \qquad \text{VI}$$

2º passo:

$$\frac{\lambda}{2}(\nabla' h')^2 = \frac{\lambda}{2}(\nabla h')^2 = \frac{\lambda}{2}[\nabla(h + \vec{\in}.\vec{x})]^2 = \frac{\lambda}{2}(\nabla h + \vec{\in}.\nabla\vec{x})^2 =$$
$$\frac{\lambda}{2}(\nabla h + \vec{\in})^2 = \frac{\lambda}{2}(\nabla h)^2 + 2\,\vec{\in}.\nabla h + \in^2 \qquad \text{VII}$$

portanto

$$\frac{\lambda}{2}(\nabla' h')^2 = \frac{\lambda}{2}\left[(\nabla h)^2 + 2\,\vec{\in}.\nabla h\right. . \qquad \text{VIII}$$

3º passo:

$$\frac{\partial h'}{\partial t'} = \frac{\partial h'}{\partial t}\frac{\partial t}{\partial t'} + \nabla h'.\frac{\partial \vec{x}}{\partial t'} = \frac{\partial h'}{\partial t} + \lambda\,\vec{\in}.\nabla h' = \frac{\partial h}{\partial t} + \lambda\,\vec{\in}\,\nabla(h + \vec{\in}.\vec{x}) =$$
$$\frac{\partial h}{\partial t} + \lambda\,\vec{\in}.\nabla h + \lambda\,\in^2$$

IX

Dessa forma, somando o obtido no 1º e 2º passo , chegamos no obtido no 3º passo, ou seja,

$$\frac{\partial h}{\partial t} + \lambda\,\vec{\in}.\nabla h = \nu\nabla^2 h + \frac{\lambda}{2}(\nabla h)^2 + \lambda\,\vec{\in}.\nabla h; \qquad \text{X}$$

portanto

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu\nabla^2 h + \frac{\lambda}{2}(\nabla h)^2, \qquad \text{XI}$$

como queria demonstrar.

Apêndice D

Renormalização

A idéia de aplicar técnicas de grupo de renormalização (RG) na equação KPZ é uma tentativa de solução perturbativa. Dessa forma, podemos investigar como os parâmetros da equação KPZ são transformados sob uma operação de reescala.

Calculando as equações de fluxo em um loop para os parâmetros ν, D e λ da KPZ encontramos [4]

$$\frac{d\nu}{dl} = \nu\left[z - 2 + K_d g^2 \frac{2-d}{4d}\right] \qquad \text{(a)}$$

$$\frac{dD}{dl} = D\left[z - d - 2\alpha + K_d \frac{g^2}{4}\right] \qquad \text{(b)}$$

$$\frac{d\lambda}{dl} = \lambda[\alpha + z - 2] \qquad \text{(c)}$$

onde l é o parâmetro de reescala e $g'^2 \equiv \lambda^2 D/\nu^3$ é a constante de acoplamento.

Os expoentes críticos podem ser obtidos através da determinação dos pontos fixos de $, D, \lambda$: ...

$$\frac{d\nu}{dl} = \frac{dD}{dl} = \frac{d\lambda}{dl} = 0.$$

Havendo algum ponto fixo, o sistema é invariante por mudanças de escala neste ponto.

Notemos que, neste caso, os parâmetros não são independentes. A equação (c) leva à relação de escala $\alpha+z = 2$. Uma vez que não há correção para λ, esta relação é válida em qualquer dimensão.

Dimensão crítica

O fluxo da constante de acoplamento g é dado por

$$\frac{dg}{dl} = \frac{2-d}{2} g + K_d \frac{2d-3}{4d} g^3$$

e seu ponto fixo g* é determinado por

$$\frac{dg}{dl} = 0$$

Os resultados encontrados podem ser observados na figura I.

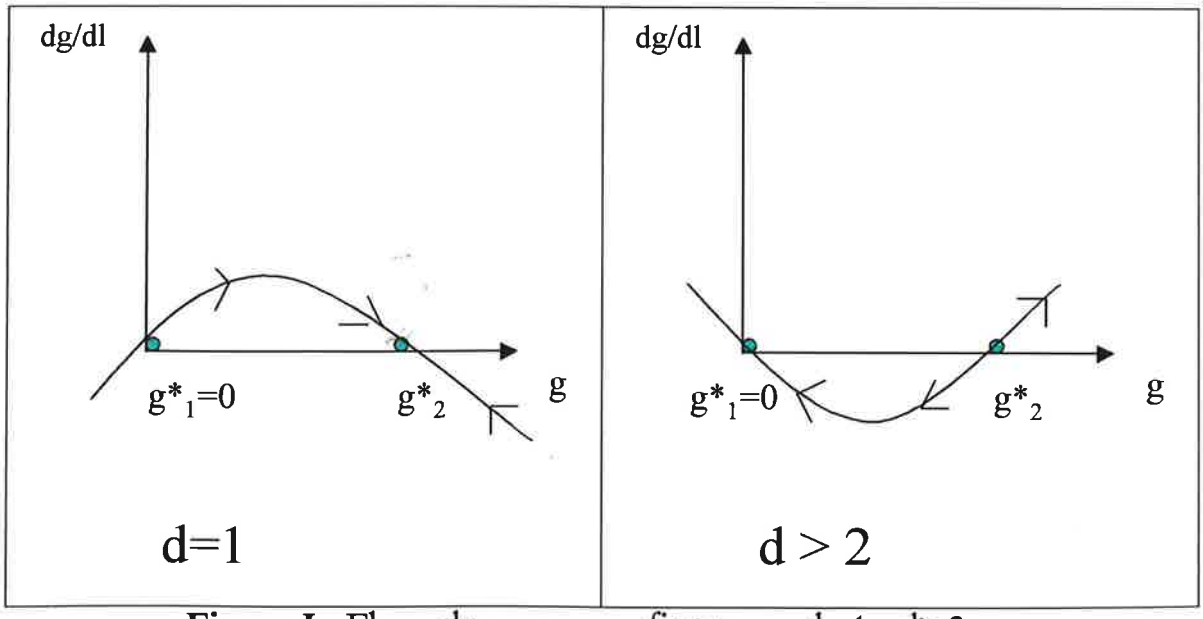


Figura I - Fluxo de g e pontos fixox para d=1 e d>2,

Note que os cálculos de fluxo foram feitos na aproximação de um loop em teoria de perturbação. Notamos que apenas para d=1 podemos obter os expoentes exatamente.

Para dimensões maiores que 2, se $g < g_2^*$, g é renormalizado para zero e o comportamento de escala é descrito pela teoria linear (EW). Se $g > g_2^*$, o fluxo de g vai para o infinito e os expoentes, neste regime, não podem ser obtidos perturbativamente; o acoplamento é forte, conforme mostra a figura acima.

Para d=2 não há ponto fixo para g não nulo. Nesta dimensão ocorre uma transição de fase entre acoplamento fraco e forte, sendo por este motivo um valor crítico para KPZ.

Referências

[1] E. Johansson, J.-O. Carlsson, Diamond and Related Materials **4**, 155 (1995).

[2] M. I. Heggie, G. Jungnickel, C. D. Latham, Diamond and Related Materials **5**, 236 (1996).

[3] R. S. Sinkovits, C. R. Devore, V. A. Shamamian, Diamond and Related Materials **5**, 1344 (1996).

[4] A. L. Barabási, H. E. Stanley, Fractal Concepts in Surface Growth (Cambridge University Press, 1995).

[5] P. Meakin, Phys. Rep. **235**, 191 (1993).

[6] P. Meakin, J. Krug, Phys. Rev. A **46**, 4654 (1992).

[7] P. Meakin, P. Ramanlal, L. M. Sander, R. C. Ball, Phys. Rev. A **34**, 5091 (1986).

[8] S. V. Buldyrev, S. Havlin, J. Kertész, H. E. Stanley, T. Vicsek, Phys. Rev. A **43**, 7113 (1991).

[9] H. F. El-Nashar, W. Wang, H. A. Cerdeira, Phys. Rev. E **58**, 4461 (1998).

[10] S. F. Edwards, D. R. Wilkinson, Proc. R. Soc. Lond. A **381**, 17 (1982).

[11] M. Kardar, G. Parisi, Y.-C. Zhang, Phys. Rev. lett. **56**, 889 (1986).

[12] M. Kardar, Physica B **221**, 60 (1996).

[13] J. D. Pelletier, Phys. Rev. Lett. **78**, 2672 (1997).

[14] F. Family, Physica A **168**, 561 (1990).

[15] G. Palasantzas, Phys. Rev. E **56**, 1254 (1997).

[16] A.-L. Barabási, R. Bourbonnais, M. Jenses, J. Kertész, T. Vicsek, Y.-C. Zhang, Phys. Rev. A **45**, 6951 (1992).

[17] E. Medina, T. Hwa, M. Kardar, Y.-C. Zhang, Phys. Rev. A **39**, 3053 (1989).

[18] J. Krim, I. Heyvaert, C. V. Haesendonck, Y. Bruynseraede, Phys. Rev. Lett. **70**, 57 (1992).

[19] L. Spanos, E. A. Irene, J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 2646 (1994).

[20] Y. E. Strausser, M. Schroth, J. J. Sweeney, J. Vac. Sci. Technol. A **15**, 1007 (1997).

[21] J. M. Bennett, L. Mattson, Introduction to Surface Roughness and Scattering (1º. Ed., Optical Society of América, 1989).

[22] G. Sánches, W. L. Wang, M. C. Polo, J. Esteve, Diamond and Related Materials **7**, 200 (1998).

[23] A. M. Bonnot, R. Schauer, B. Weidner, diamond and related Materials **7**, 205 (1998).

[24] M. C. Salvadori, V. P. Mammana, O. G. Martins, F. T. Degasperi, Plasma Sources Sci. Technol. **4**, 489 (1995).

[25] M. C. Salvadori, J. W. Ager III, I. G. Brown, K. M. Kreshman, Appl. Phys. Lett. **59**, 2386 (1991).

[26] J. E. Field, Diamond and Diamond-Like Films and Cooatings (Edited by R. E. Clausing Plenum, 1991).

[27] J. C. Angus, C. C. Hayman, Science **241**, 913 (1988).

[28] K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, T. Horiuchi, Phys. Rev. B **38**, 4067 (1988).

[29] Y. Li, Y. Qian, H. Liao, Y. Ding, L. Yang, C. Xu, F. Li, G. Zhou, Science **281**, 247 (1998).

[30] M. N. Yoder, Diamond and Diamond-Like Films and Coatings (Edited by R. E. Clausing, Plenum, 1991).

[31] M. S. Dresselhaus, Annu. Rev, Mater. Sci. **27**, 1 (1997).

[32] R. Berman, The Properties of Diamond (Edited by J. E. Field. Academic Press, 1979) .

[33] P. K. Bachmann, W. Enckevort, Diamond and Related Materials **1**, 1021 (1992).

[34] J.-E. Sundgren, Diamond and Diamond-Like Films and Coatings (Edited by R. E. Clausing, Plenum, 991).

[35] M. I. Heggie, G. Jungnickel, C. D. Latham, Diamond and Related Materials **5**, 236 (1996).

[36] M. Frenklach, Diamond and Diamond-Like Films and Coatings, (Edited by R. E. Clausing, Plenum, 1991).

[37] P. K. Bachmann, D. Leers, H. Lydtin, Diamond and related Materials **1**, 1 (1991).

[38] G. S. Yang, M. aslam, K. P. Kuo, D. K. Reinhard, J. Asmussen, J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 1030 (1995).

[39] R. E. Clausing, L. Heatherly, E. D. Specht, Diamond and Diamond-Like Films and Coatings (Edited by R. E. Clausing et al, Plenum, 1991).

[40] F. Family, t. Vicsek, J. Phys. A **18**, L75 (1985).

[41] B. B. Mandelbrot, The Fractal geometry of Nature (San Francisco, freeman, 1982).

[42] J. Feder, Fractals (New York, Plenum press, 1988).

[43] M. S. Mattsson, G. A. Niklasson, C. G. Graqvist, Phys. Rev. B **54**, 17884 (1996).

[44] J. M. Gómes-Rodríguez, A. M. Baró, R. C. Salvarezza, J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 495 (1991).

[45] C. Douketis, T. L. Haslett, V. M. Shalaev, Z. Wang, M. Moskovits, Physyca A **207**, 352 (1994).

[46] D. Avnir, D. Farin, P. Pfeifer, New J. Chem. **16**, 439 (1992).

[47] H. Brune, C. Romainczyk, H. Roder, K. Kern, Nature **369**, 469 (1994).

[48] P. Jensen, A.-L. Barabási, H. Larralde, S. Havlin, H. E. Stanley, Phys. Rev. E **50**, 618 (1994).

[49] F. Family, T. Vicsek, Dynamics of Fractal Surfaces (Edited by Fereydoon Family, World Scientific, 1991).

[50] J. G. Amar, F. Family, Phys. Rev. A **41**, 3399 (1990).

[51] D. E. Wolf, J. Villain, Europhys. Lett. **13**, 389 (1990).

[52] F. Family, J. Phys. A **19**, L441 (1986).

[53] B. Dubuc, S. W. Zucker, C. Tricot, J. F. Quiniou, D. Wehbi, Proc. R. Soc. Lond. A **425**, 113 (1989).

[54] T. Nattermann, L.-H. Tang, Phys. Rev. A 45, 7156 (1992).

[55] T. J. Newman, A. J. Bray, J. Phys. A **29**, 7917 (1996).

[56] Y. Tu, G. Grinstein, M. A. Muñoz, Phys. Rev. Lett. **78**, 274 (1997).

[57] C. Castellano, M. Marsili, L. Pietronero, Phys. Rev. Lett. **80**, 3527 (1998).

[58] T. Hwa, M. Kardar, M. Paczuski, Phys. Rev. Lett. **66**, 441 (1991).

[59] Manual de SPM - Digital

[60] K. L. Westra, A. W. Mitchell, D. J. Thomson, J. Appl. Phys. **74**, 3608 (1993).

[61] K. L. Westra, D. J. Thomson, Thin Solid Films **257**, 15 (1995).

[62] L. Vásquez, O. Sánchez, M. Albella, J. Vac. Sci. technol. B **21**, 1 (1994).

[63] J. E. Griffith, D. A. Grigg, J. Appl. Phys. **74**, R83 (1993).

[64] G. Reiss, F. Schneider, J. Vancea, H. Hoffmann, Appl. Phys. Lett. **57**, 867 (1990).

[65] N. Sasaki, M. Tsukada, Phys. Rev. B **52**, 8471 (1995).

[66] S. R. Sails, D. J. Garner, M. Bowden, J. Savage, D. Rodway, Diamond and Related Materials **5**, 589 (1996).

[67] C. V. Raman, Proc. Indian Acad. Sci. A **44**, 689 (1956).

[68] L. Vázquez, J. M. Vara, E. Ziegler, J. Appl. Phys. **75**, 248 (1994).

[69] J. M. Pastor, M. A. Rubio, Physica D, 384 (1996).

[70] H. P. Lang, J. Karpinski, E. Kaldis, J.-P. Ramseyer, H.-J. Guntherodt, J. Vac. Sci. Technol. B, 1614 (1994).

[71] J. Nogués, J. L. Costa, K. V. Rao, Physica A **182**, 532 (1992).

[72] A. J. Arvia, R. C. Salvarezza, Surface Science **335**, 378 (1995).

[73] S. Jin, J. E. Graebner, T. H. Tiefel, G. W. Kammlott, Diamond and related materials **2**, 1038 (1993).

[74] O. G. Sánchez, C. A. Gómez, J. S. Olias, J. M. Albella, M. H. Vélez, F. F. Gutiérrez, Journal of Materials Science **7**, 297 (1996).

[75] S. S. Sails, D. J. Gardiner, M. Bowden, J. Savage, D. Rodway, Diamond and Related Materials **5**, 589 (1996).

[76] S. Prawer, K. W. Nugent, Y. Lifskitz, G. D. Lempert, E. Grossman, J. Klik, I. Avigal, R. Kalish, Diamond and Related Materials **5**, 433 (1996).

[77] M. Kardar, Y. C. Zhang, Phys. Rev. Lett. **58**, 2087 (1987).

[78] M. C. Salvadori, M. G. Silveira, M. Cattani, Phys. Rev. E **58**, 6814 (1998)