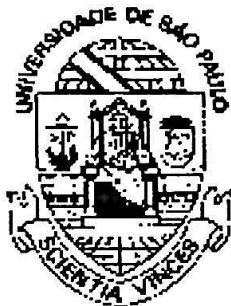


SBI-IFUSP



305M810T3521

020  
azul  
330



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA

# Dinâmica de Crescimento de Filmes de Diamante

Leonidas Lopes de Melo

*Dissertação apresentada ao Ins-  
tituto de Física da Universidade  
de São Paulo para obtenção do  
Título de Mestre em Ciências.*

  
Prof. Dr. Mauro S. D. Cattani

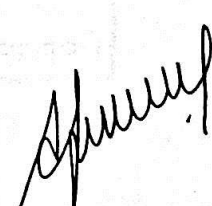
Orientador

Prof. Dr. Iberê Luiz Caldas

Prof. Dr. Vladimir Jesus Trava-Airoldi

Comissão Examinadora

São Paulo  
Maio de 2001

  
Prof. Armando Corbani Ferraz  
Presidente da Comissão de Pós Graduação

530.1592

M528d

M

ex.1

### FICHA CATALOGRÁFICA

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

Melo, Leonidas Lopes de

Dinâmica de Crescimento de Filmes de Diamante.  
São Paulo, 2001.

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

Orientador: Prof. Dr. Mauro Sérgio Dorsa Cattani  
Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Unitermos: 1. Filmes de Diamante;  
2. Dinâmica de Crescimento; 3. Fractais;  
4. Modelos de Crescimento;  
5. Equações Diferenciais.

USP/IF/SBI-028/2001

À minha mãe, Maria José Lopes de Melo.

Em memória de meu pai, Francisco Martins Miranda.

## Agradecimentos

Ao Professor Mauro Cattani por sua orientação segura, pelas discussões e sugestões que muito ajudaram a desenvolver este trabalho.

À Professora Maria Cecília Salvadori por sua co-orientação, aos demais membros do Grupo de Filmes Finos do IFUSP, Deilton, Alfredo e Suelene, à Ângela e ao Victor, suas colaborações foram fundamentais para o desenvolvimento das atividades experimentais.

Ao Instituto de Química da USP, em particular à Dra. Paola Corio, pela análise por Espectroscopia Raman.

À minha mãe Maria José e ao meu pai Francisco Miranda (em memória) por sempre acreditarem em mim e nunca relutarem em me apoiar.

Aos meus irmãos pelo constante incentivo.

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

Aos Professores Petrus A. Alcantara Jr., José Maria F. Bassalo, Paulo de Tarso S. Alencar, Sanclayton G. C. Moreira e Licurgo Peixoto, trabalhar com eles foi fundamental para despertar meu interesse pela atividade científica.

Ao CNPq pela concessão de uma bolsa de mestrado e à Fapesp por financiar o Microscópio de Força Atômica e o equipamento de CVD (processos 95/5651-0 e 91/5214-8).



## Resumo

O caráter aleatório e não homogêneo do crescimento de filmes de diamante, por processo de deposição, leva à formação de uma superfície rugosa que obedece, em geral, a uma geometria fractal. A dinâmica de crescimento da superfície do filme pode ser descrita por meio de modelos de crescimento discretos, simulações numéricas e equações diferenciais estocásticas. Os modelos e as equações nos fornecem os expoentes críticos, que descrevem o comportamento da rugosidade com a escala de observação e tempo de deposição. Crescemos filmes de diamante por deposição química a vapor e determinamos experimentalmente os expoentes críticos por meio de Microscopia de Força Atômica. Foram analisados filmes produzidos com diferentes concentrações de gás metano diluído em hidrogênio. Comparamos os nossos resultados experimentais com previsões dadas por alguns modelos teóricos. Verificamos que há um bom acordo entre eles e as previsões dadas pela equação estocástica de Kardar, Parisi e Zhang.

## Abstract

The randomness and inhomogeneities in the growth of diamond films may lead to a rough surface obeying, in general, a fractal geometry. The growth dynamics of surface film may be described by theoretical discrete models, numerical simulations and stochastic differential equations. Models and equations give critical exponents that describe the behaviour of roughness with the observation scale and deposition time. We have synthesized diamond films by chemical vapor deposition and measured the critical exponents by Atomic Force Microscopy. Films with different methane gas concentrations diluted in hydrogen have been analyzed. Our experimental results are compared with some theoretical models predictions. We verified that there is a good agreement between them and the theoretical predictions given by the Kardar, Parisi and Zhang stochastic equation.

# Sumário

Introdução	1
<b>1 Fractais</b>	<b>3</b>
1.1 A costa da Noruega	3
1.2 A curva Koch	4
1.3 Auto-afinidade	6
1.4 Dimensão Fractal	9
<b>2 Modelos de Formação de Interfaces</b>	<b>10</b>
2.1 Relação de Family-Vicsek	10
2.1.1 Correlações	14
2.2 Modelos Discretos	15
2.2.1 Deposição Aleatória	15
2.2.2 Deposição Aleatória com Relaxação de Superfície	18
2.2.3 Deposição Balística	19
<b>3 Equações Diferenciais Estocásticas</b>	<b>21</b>
3.1 Equação de Edwards-Wilkinson (EW)	23
3.1.1 Equação estocástica	24
3.1.2 Os expoentes críticos da equação EW	24
3.2 Equação de Kardar-Parisi-Zhang (KPZ)	27
3.2.1 Argumentos de escala	29
3.2.2 Expoentes da equação KPZ	30
3.2.3 Perturbações e Grupo de Renormalização	31
3.3 Equações com correlação espacial no ruído	32
3.3.1 Equação EW com correlação espacial	32
3.3.2 Equação KPZ com correlação espacial	33
3.3.3 Distância de correlação	34
<b>4 Filmes de Diamante</b>	<b>35</b>
4.1 Estrutura do diamante	35
4.1.1 Hibridização do carbono	35
4.2 Síntese de filmes de diamante por CVD	36
4.2.1 CVD de microondas	37

4.2.2	Nucleação e Crescimento . . . . .	37
4.2.3	Diagrama C-O-H . . . . .	38
<b>5</b>	<b>Materiais e Métodos</b>	<b>40</b>
5.1	Equipamento de CVD . . . . .	40
5.2	Microscopia de Força Atômica (AFM) . . . . .	41
5.2.1	Princípios básicos de AFM . . . . .	41
5.2.2	Dimensão fractal e Rugosidade . . . . .	42
5.3	Espectroscopia Raman . . . . .	45
<b>6</b>	<b>Resultados e Análises</b>	<b>47</b>
6.1	Caracterização por Espectroscopia Raman . . . . .	47
6.2	Caracterização por AFM . . . . .	49
6.2.1	Expoente de Rugosidade e Dimensão Fractal . . . . .	49
6.2.2	Expoente de Crescimento . . . . .	51
6.3	Análise dos resultados . . . . .	52
	<b>Conclusões</b>	<b>57</b>
<b>A</b>	<b>Teoria de Perturbação e Grupo de Renormalização</b>	<b>58</b>
<b>B</b>	<b>Tabela de dados</b>	<b>62</b>
<b>C</b>	<b>Imagens de AFM dos filmes</b>	<b>63</b>
C.1	Filme crescido com 3,0% de metano e 20 horas de deposição . . . . .	63
C.2	Filmes com 3,0% de metano e diferentes tempos de deposição . . . . .	68
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>71</b>

# Introdução

O crescimento de filmes finos por processos de deposição química a vapor é de grande interesse tecnológico além de ser assunto amplamente abordado no estudo de sistemas complexos. Neste contexto, os filmes de diamante se destacam pela grande quantidade de aplicações que possuem devido às suas propriedades físicas. Como decorrência, um grande esforço tem sido realizado para compreender os seus mecanismos de crescimento, como por exemplo, os que levam à formação de uma superfície rugosa e qual a dinâmica que governa este processo. Neste trabalho, desejamos descrever esta dinâmica através de modelos discretos de crescimento e equações diferenciais estocásticas. Para isto, fizemos um estudo da dinâmica de crescimento de superfícies complexas (ou fractais) e dos filmes de diamante. Foi preparada uma série de amostras no Laboratório de Filmes Finos do IFUSP para verificar experimentalmente o sucesso dos modelos em descrever a dinâmica. Os filmes foram caracterizados por Microscopia de Força Atômica. Dados obtidos em trabalhos anteriores foram acrescentados para estudar a dinâmica de filmes crescidos com diferentes concentrações de gás metano diluído em hidrogênio.

O texto é apresentado do seguinte modo: No capítulo 1 introduzimos o conceito de interfaces fractais, que possuem uma *dimensão fractal* e invariância estrutural em relação à escala de observação. Veremos que existe uma classe chamada *fractais auto-afins* definida por um parâmetro chamado *fator de Hölder*, que relaciona a dimensão fractal com a dimensão euclidiana da superfície. No capítulo 2 abordamos os modelos discretos de crescimento de interfaces que supomos simular a dinâmica de crescimento dos filmes. O comportamento temporal e espacial da rugosidade nesses modelos é determinada por parâmetros chamados *expoentes críticos*. Os modelos diferem basicamente pelo modo como a partícula se fixa ao atingir a superfície, o que resulta em um único conjunto de expoentes críticos para cada caso e seus valores podem ser determinados por meio de simulação computacional. No capítulo 3 podemos ver que, quando passamos para um limite hidrodinâmico (grandes distâncias e tempos longos), os modelos discretos podem ser descritos por *equações diferenciais estocásticas*. Estas equações são construídas a partir de princípios de simetria que devem ser satisfeitos pela interface. Quando uma equação estocástica e um modelo discreto apresentam os mesmos expoentes críticos dizemos que eles pertencem a uma mesma *classe de universalidade*. Os expoentes podem ser obtidos através de argumentos de invariância de escala ou pelas soluções analíticas ou numéricas das equações. No capítulo 4 faremos uma breve revisão das ligações químicas e formas alotrópicas do carbono, bem como da síntese de filmes de diamante por deposição química a vapor. Em seguida, no capítulo 5 descrevemos as técnicas de síntese e caracterização dos

filmes utilizadas neste trabalho, com ênfase em deposição química a vapor e microscopia de força atômica, que nos permite quantificar a topografia dos filmes. No capítulo 6 apresentamos os resultados experimentais e comparamos os mesmos com as previsões dadas por alguns modelos teóricos. Em seguida, no capítulo 7, veremos as conclusões deste trabalho.

## Capítulo 1

# Fractais

### 1.1 A costa da Noruega

Para introduzir a conceito de fractalidade e sua aplicação no estudo da dinâmica de crescimento de superfícies, vamos analisar o problema da medida do comprimento de uma costa. Na figura 1.1 vemos a costa da Noruega, cujo comprimento pretendemos medir usando o método conhecido como “*Box Counting*” [1]. Este método consiste em medir o comprimento cobrindo a curva com uma grade, cujas células possuem dimensões  $\delta \times \delta$ , e

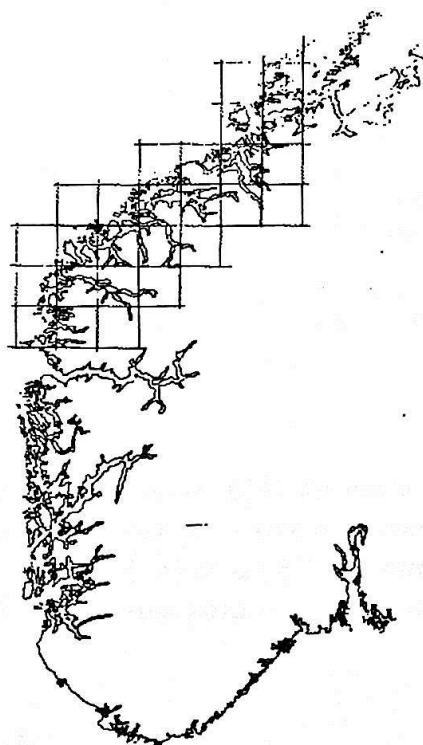


Figura 1.1: A costa da Noruega. O contorno foi traçado de um atlas e digitalizado com resolução de  $1800 \times 1200$  elementos. A grade quadrada indica um espaço de  $\delta \sim 50\text{km}$ .

depois contar o número de células  $N(\delta)$  necessários para cobrir a costa. O comprimento da costa é dado por  $L(\delta) = N(\delta) \times \delta$ . Se a costa da Noruega possui comprimento  $L_N$  bem definido, podemos esperar que o  $N(\delta)$  seja inversamente proporcional a  $\delta$ , de modo que  $L(\delta) = N(\delta) \times \delta$  se aproxima de  $L_N$  a medida que fazemos  $\delta$  menor. Todavia, isto não ocorre.

Na figura 1.2a vemos o gráfico  $\log L(\delta) \times \log(\delta)$ , onde notamos que o comprimento  $L(\delta)$ , cresce a medida que o padrão de medida  $\delta$  diminui, e mostra que  $L(\delta)$  não tende a um valor fixo. De fato, a medida do comprimento é aproximadamente dada pela fórmula

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

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

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

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

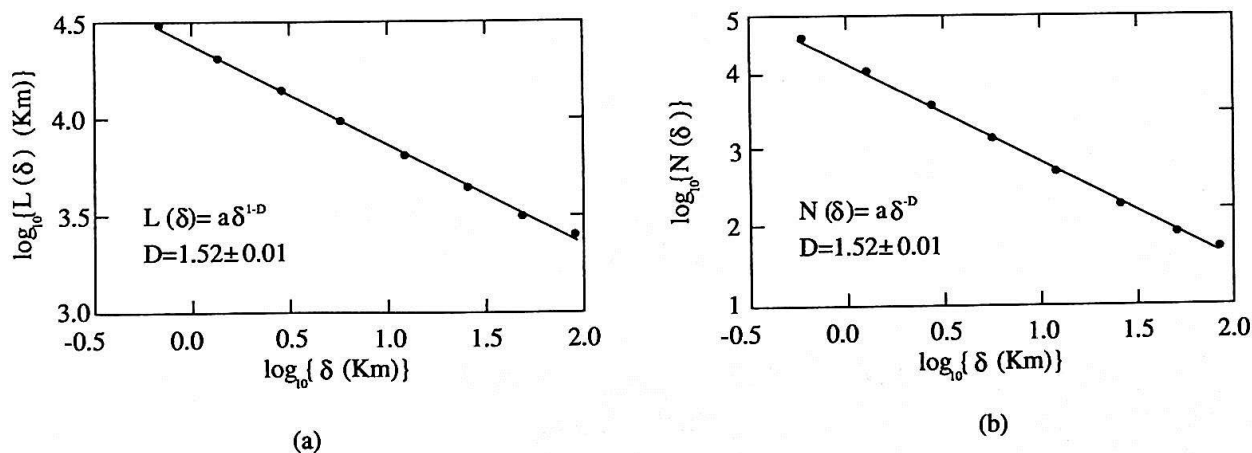


Figura 1.2: (a) A medida do comprimento  $L(\delta)$  da costa mostrada na figura 1.1, como função do lado  $\delta$  dos quadrados usados para cobrir a costa no mapa. A linha reta no gráfico log-log corresponde a relação  $L(\delta) = a \cdot \delta^{1-D}$ , com  $D \simeq 1,52$ . (b) O número de “células”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

## 1.2 A curva Koch

Um exemplo clássico no estudo de fractais é a *Curva Koch*, que é construída por um processo iterativo, como mostra a figura 1.3. Para a unidade de comprimento, *passo*  $n=0$



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

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

teremos após alguma algebra

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

deste modo, vemos que o número de quadrados é  $N(\delta) \sim \delta^{4/3}$ . A Curva Koch é auto-similar, ou seja, *mantém exatamente a mesma forma para diferentes escalas de observação*[2].

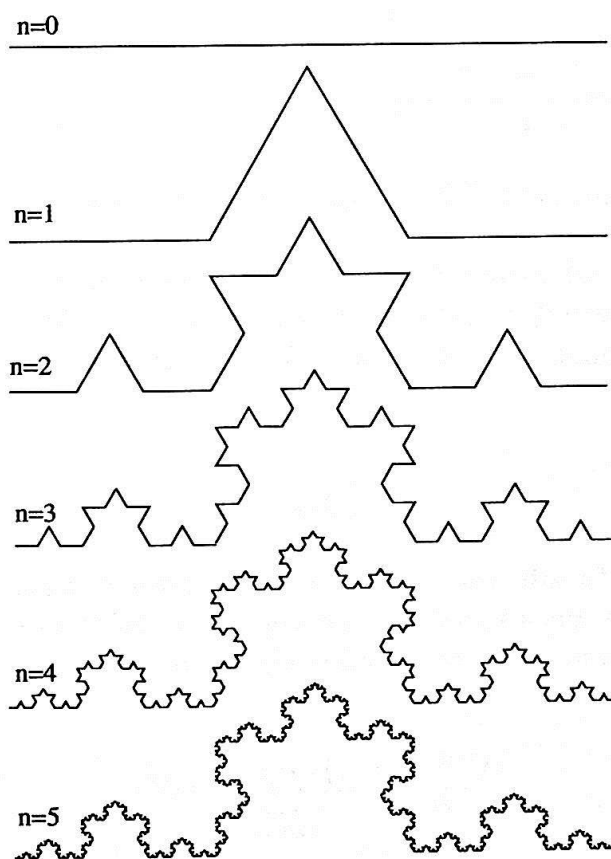


Figura 1.3: Construção da curva Koch



### 1.3 Auto-afinidade

*Fractais auto-afins* são objetos invariantes por transformações afins [3, 4]. Isto significa que um objeto auto-afim é invariante por uma mudança de escala anisotrópica [2, 4, 5]. A figura 1.4 ilustra o conceito de transformação anisotrópica, em (a) o círculo sofre uma mudança de escala isotrópica, permanecendo semelhante ao objeto original. Em (b) a mudança de escala anisotrópica transforma o círculo numa elipse, neste caso o objeto é diferente do original.

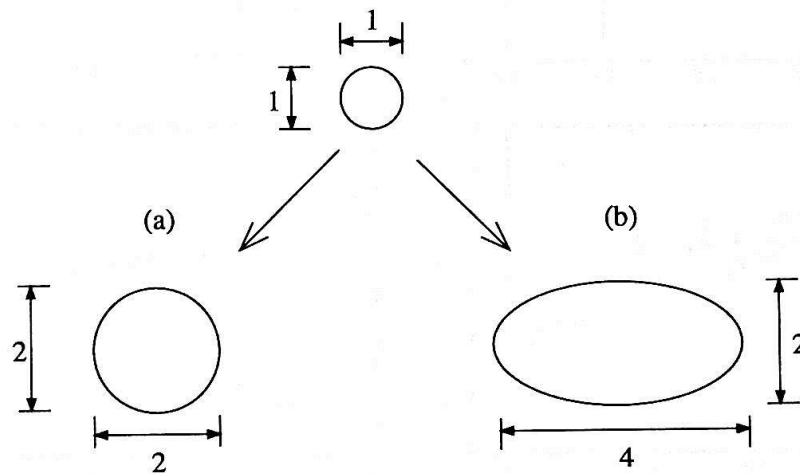


Figura 1.4: O efeito de reescala (a) isotrópica e (b) anisotrópica de um círculo.

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

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

Ou seja, uma mudança em  $x$  de um fator  $b$  muda  $h$  por um fator  $b^\alpha$ . Onde  $\alpha$  é denominado *fator auto-afim* (ou *fator de Hölder*). Como exemplo, temos a curva da função Weierstrass-Mandelbrot ( $C(t)$ ) definida em (1.6) e cujo gráfico está apresentado na figura 1.5.[1]

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

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

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

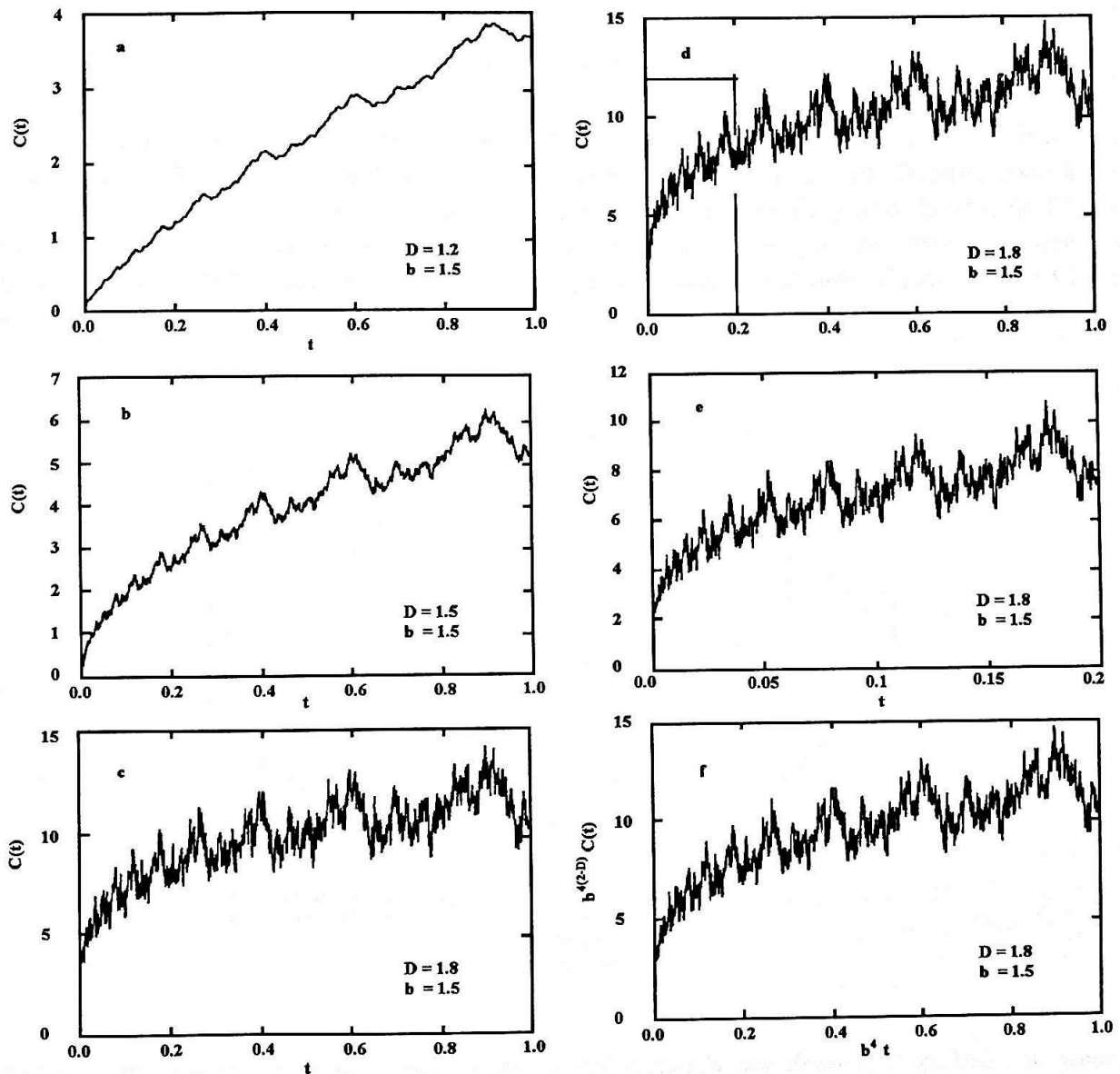


Figura 1.5: A função Weierstrass-Mandelbrot  $C(t)$  com (a)  $D = 1,2$  e  $b = 1,5$ . (b)  $D = 1,5$  e  $b = 1,5$ . (c)  $D = 1,8$  e  $b = 1,5$ . Em (d)  $D = 1,8$  e  $b = 1,5$  e  $0 \leq t \leq 1$ . (e)  $0 \leq t \leq b^{-4}$ . (f) A curva em (e) é rescalada no intervalo  $0 - 1$ .

Vamos continuar estudando agora área de superfícies e volume de sólidos. Para medir a área de uma superfície podemos recobri-la com quadrados de área  $\delta^2$ . Sendo  $N(\delta)$  o número de quadrados necessários para cobrir a superfície, temos

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

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

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

Como exemplo, vemos na figura 1.6 a superfície de um filme de diamante. Esta imagem foi obtida por Microscopia de Força Atômica. A análise de fractalidade fornece o valor de  $D = 2,47$ , de acordo com (1.9). Na secção 5.2 veremos como a dimensão fractal de filmes de diamante pode ser determinado por meio de um programa, que faz parte dos recursos de análises estatísticas do Microscópio de Força Atômica do Laboratório de Filmes Finos do IFUSP.

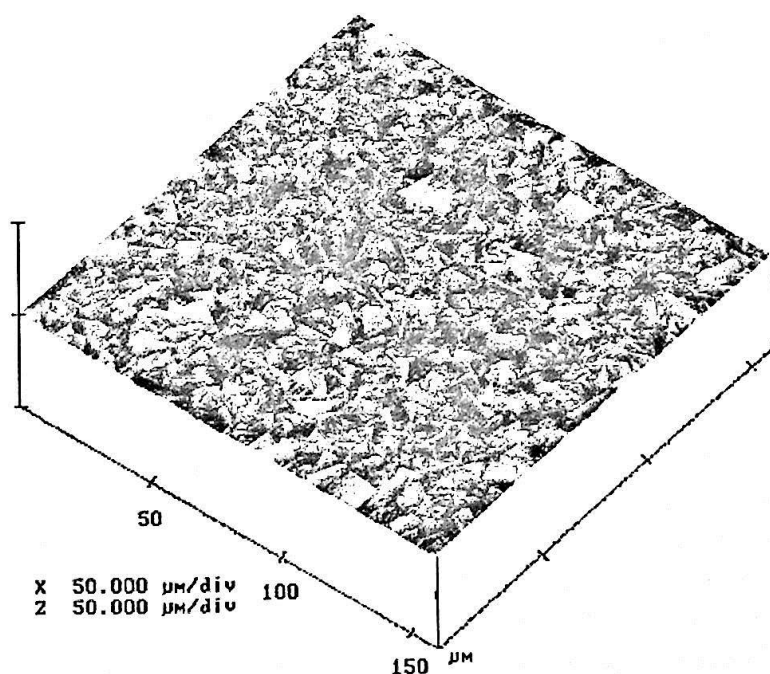


Figura 1.6: Superfície de um filme de diamante crescido por deposição química a vapor.

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

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

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

## 1.4 Dimensão Fractal

Segundo a Geometria Euclidiana devemos esperar que:

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

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

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

Um objeto é denominado de fractal quando

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

Nestes casos o número  $D$  é chamado de *dimensão fractal* ou *dimensão de Hausdorff-Besicovitch* [1, 2, 4]. Para uma curva  $z = h(x)$  que é auto-afim pode-se mostrar [6] que da propriedade  $h(bx) \sim b^\alpha h(x)$ , decorre

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

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

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

## Capítulo 2

# Modelos de Formação de Interfaces

### 2.1 Relação de Family-Vicsek

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

Para melhor entendermos estas idéias, vamos tratar o caso de uma interface unidimensional ( $d = 1$ ), isto é, vamos estudar o crescimento ao longo de uma linha composta por  $L$  colunas, como mostra a figura 2.1.[5]

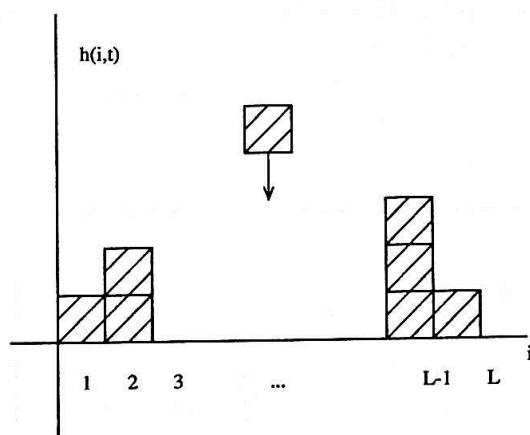


Figura 2.1: Modelo de interface gerada por um processo de deposição.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

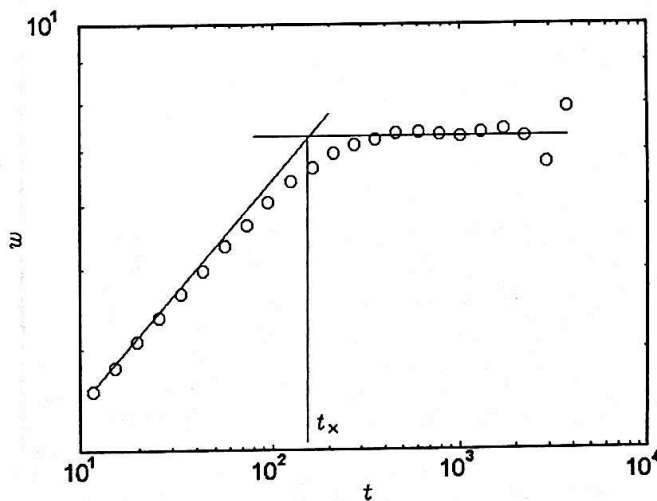


Figura 2.2: Crescimento da rugosidade com o tempo no modelo de deposição balística. Podemos notar o comportamento da rugosidade em dois regimes diferentes, separados por um tempo de "crossover".

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

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

O expoente  $\beta$ , que vamos chamar de *expoente de crescimento*, caracteriza a dependência temporal da dinâmica.

(b) A rugosidade cresce como função do tempo até atingir o valor de saturação  $w_{sat}$ , como mostra a figura 2.2. Na figura 2.3 vemos quatro curvas diferentes correspondendo a evolução temporal obtidas por simulação para diferentes valores de  $L$ . A medida que  $L$  cresce a rugosidade de saturação cresce obedecendo a seguinte lei de potência,

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

O expoente  $\alpha$ , chamado *expoente de rugosidade*, caracteriza o comportamento da rugosidade em relação ao tamanho do sistema.

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

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

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

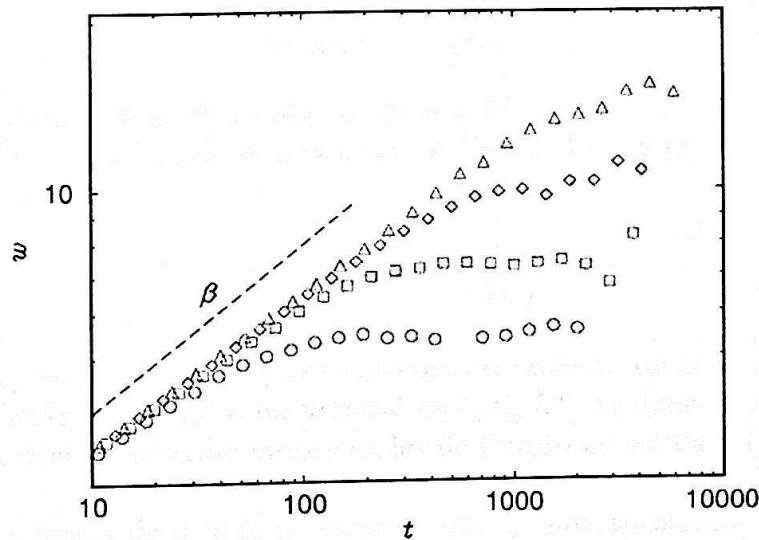


Figura 2.3: Evolução temporal da rugosidade da interface do modelo de deposição balística para diferentes valores de  $L$ :  $L = 100$  (o),  $L = 200$  (□),  $L = 400$  (◇),  $L = 800$  (△).  $L = 200$  corresponde a figura 2.12.



Os expoentes de escala  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $z$  não são independentes. Existe um modo simples de colapsar os dados da figura 2.3 em uma única curva. Fazendo o gráfico de  $w(L, t)/w_{sat}(L)$  como função do tempo resulta em curvas que saturam no mesmo valor, independente do tamanho do sistema, como mostra a figura 2.4. Deste modo, é possível fazer o colapso para o mesmo tempo característico normalizando o gráfico por  $t/t_x$ .

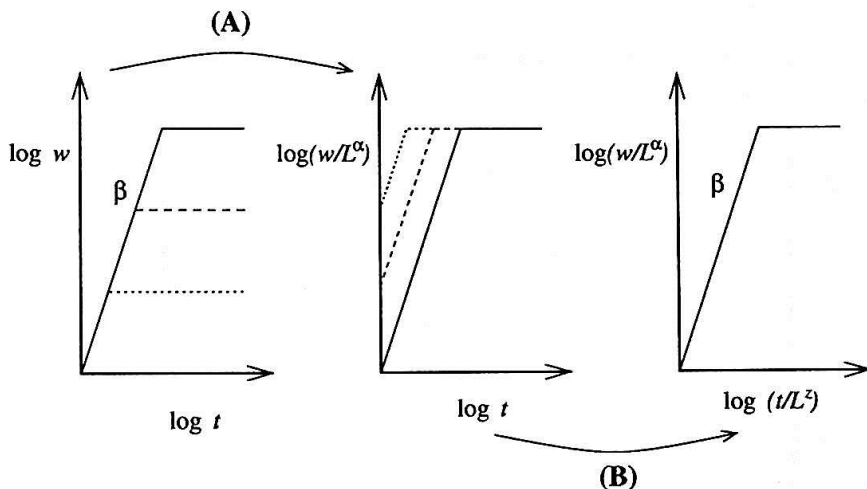


Figura 2.4: Reescala da rugosidade, mostrando que diferentes curvas recaem em uma única curva exibindo propriedades de escala.

Estas observações sugerem que:

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

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

A partir de (2.4) e (2.5) tem-se a relação de Family-Vicsek [8]:

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

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

Fazendo na horizontal  $t/L^z$  e na vertical  $w(L, t)/L^\alpha$ , as diferentes curvas devem colapsar para uma curva que exhibe propriedades de função de escala,  $f(u)$ , como vemos na figura 2.5.

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

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



que resulta em:

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

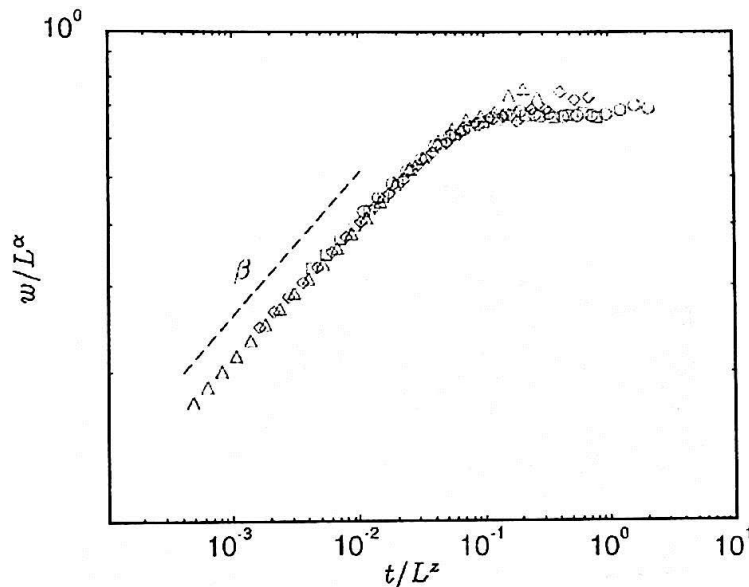


Figura 2.5: As diferentes curvas da rugosidade para o modelo de deposição balística reescalam de acordo com a equação (2.7).

### 2.1.1 Correlações

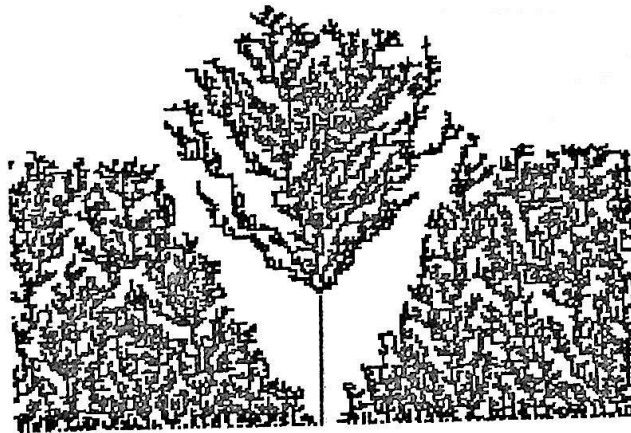
Como o tempo e a rugosidade de saturação aumentam com o tamanho do sistema pode-se sugerir a existência de *efeito de tamanho do sistema*. Estamos interessados em conhecer o mecanismo que leva a saturação e como o sistema satura. Para isto precisamos discutir uma propriedade marcante dos processos de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

A distância típica que um sítio parece saber de outro é denominado de *comprimento de correlação* ( $\xi$ ). No início do crescimento os sítios são não correlacionados, durante a deposição  $\xi$  cresce com o tempo. Para um sistema finito,  $\xi$  não pode crescer indefinidamente, porque é limitado pelo tamanho do sistema ( $L$ ). Quando  $\xi$  atinge o tamanho do sistema, toda interface está correlacionada, resultando na saturação. Portanto, na saturação teremos

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

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

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



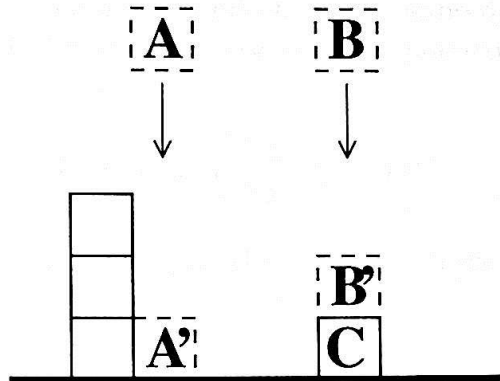
*Figura 2.6: Crescimento lateral do modelo de deposição balística. O crescimento inicia sobre um substrato plano, com uma coluna mais alta que os sítios vizinhos. Esta flutuação na altura captura partículas que estão chegando, formando uma árvore que cresce tanto lateralmente quanto verticalmente. A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

## 2.2 Modelos Discretos

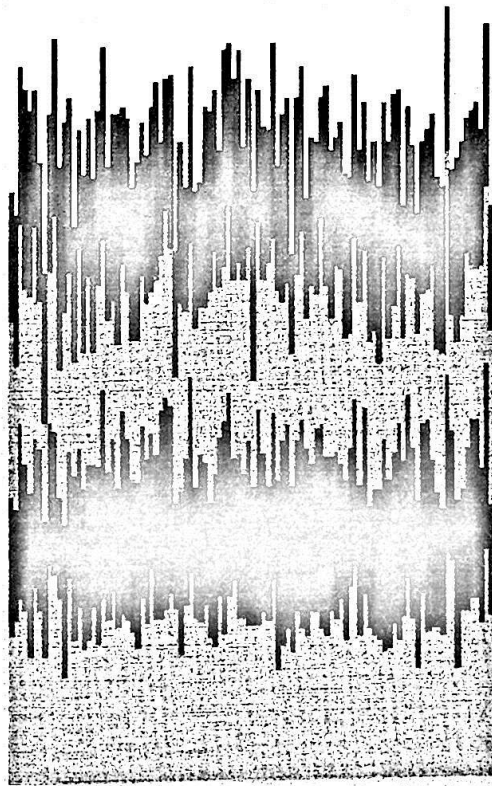
Vamos analisar 3 modelos discretos de crescimento de interfaces: *Deposição Aleatória*, *Deposição Aleatória com Relaxação de Superfície* e *Deposição Balística*. Os programas computacionais destes modelos são relativamente simples e os resultados, como dissemos anteriormente, são muito úteis para análise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

### 2.2.1 Deposição Aleatória

O modelo de deposição aleatória (DA) é mais simples que vamos tratar em nosso trabalho. Ele está definido na figura 2.7: A partícula cai verticalmente de uma posição aleatória sobre a superfície até chegar no topo da coluna onde se fixa. A figura 2.8 ilustra dinâmica da interface.[5]



*Figura 2.7: Crescimento da interface do modelo DA.*



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

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

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

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

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

A média do quadrado é obtida por cálculo direto

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

A rugosidade da interface é dada por:

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

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

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

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

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

Como  $\alpha$  não está definido a interface não é auto-afim.

## 2.2.2 Deposição Aleatória com Relaxação de Superfície

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

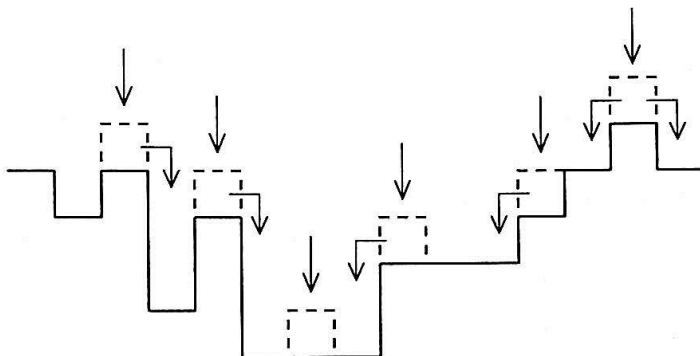


Figura 2.9: Crescimento da interface do modelo DARS.

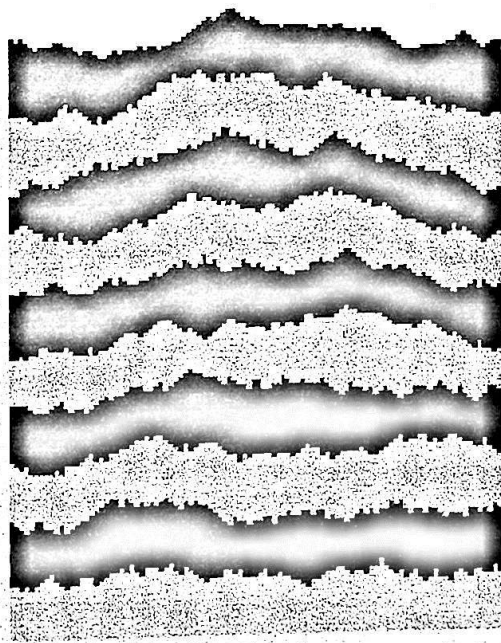


Figura 2.10: Interface gerada em simulação para o modelo DARS, depois da deposição de 35000 partículas sobre substrato de tamanho  $L=100$ . Podemos notar que a interface é menos rugosa que a gerada no modelo de deposição aleatória.

Como resultado do processo de relaxação, a interface final será mais suave se comparada com o modelo de deposição aleatória. Portanto, a partícula compara a altura das

colunas próximas ao atingir a interface para decidir onde fixar-se. Este processo gera *correlações* ao longo das colunas vizinhas. Simulações em uma dimensão resultam em:

$$\beta = 0,24 \pm 0,01 \quad e \quad \alpha = 0,48 \pm 0,02. \quad (2.18)$$

As correlações durante o processo de crescimento provocam a saturação da rugosidade.

### 2.2.3 Deposição Balística

No modelo de deposição balística (DB) as partículas são depositadas em pontos aleatórios sobre uma superfície horizontal, localizada à uma distância muito maior que a máxima altura da interface. As partículas caem em linha vertical até atingirem a superfície onde se fixam, como mostra a figura 2.11.

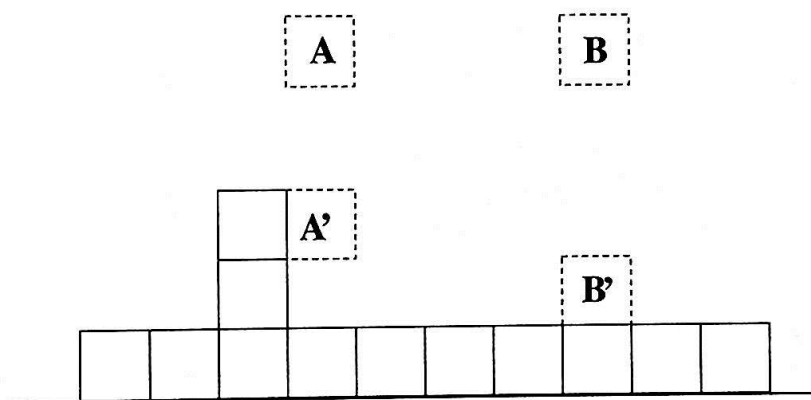


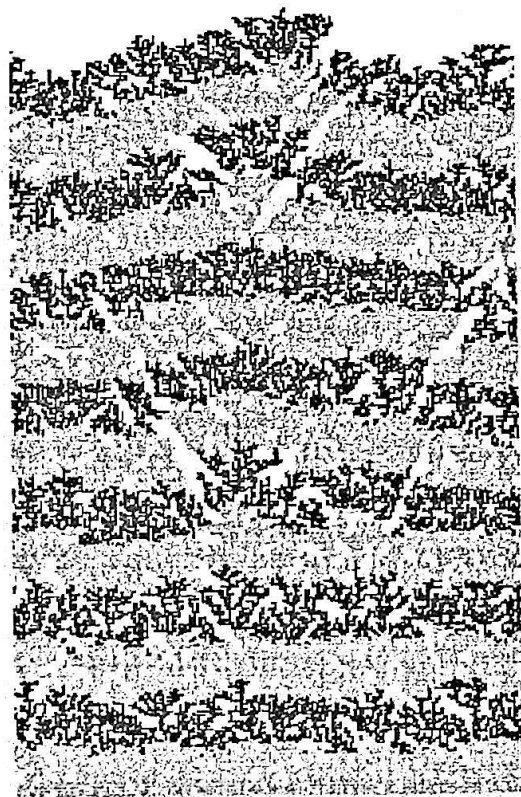
Figura 2.11: Crescimento da interface do modelo DB. A partícula chega na interface e se fixa na primeira coluna que atingir.

O agregado gerado neste processo possui uma geometria muito particular. A figura 2.12 mostra a estrutura obtida por simulação computacional. Podemos notar o aparecimento de buracos e que a rugosidade cresce a medida que mais partículas são depositadas. Simulações numéricas para  $d = 1$ , mostram que

$$\alpha = 0,47 \pm 0,02 \quad e \quad \beta = 0,33 \pm 0,01 \quad (2.19)$$

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





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

## Capítulo 3

# Equações Diferenciais Estocásticas

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

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

onde  $\Phi(\mathbf{x}, t)$  é número de partículas por unidade de tempo que chegam na posição  $\mathbf{x}$  no instante  $t$ . Nosso objetivo é escrever a função  $\Phi(\mathbf{x}, t)$  da maneira mais simples possível compatível com as simetrias do sistema. Além disso, admitiremos que  $h(\mathbf{x}, t)$  é uma função bem definida, descrevendo um contínuo onde detalhes microscópicos não são levados em conta. Em outras palavras, a equação deverá ser válida para um limite hidrodinâmico, ou seja, onde grandes distâncias ( $\mathbf{x} \rightarrow \infty$ ) e tempos longos ( $t \rightarrow \infty$ ) são considerados preferencialmente. Além disso não existe nenhuma força puxando ou empurrando a interface (pressão externa, por exemplo), o que corresponde a uma interface em equilíbrio (veja a figura 3.1). Supomos também que um meio não está crescendo às expensas do outro.

Escrevemos  $\Phi(\mathbf{x}, t) = G(h, \mathbf{x}, t) + \eta(\mathbf{x}, t)$ , onde  $G(h, \mathbf{x}, t)$  é uma função genérica que depende da altura  $h(\mathbf{x}, t)$ , da posição  $\mathbf{x}$  e do tempo  $t$ , e  $\eta(\mathbf{x}, t)$  é um termo que leva

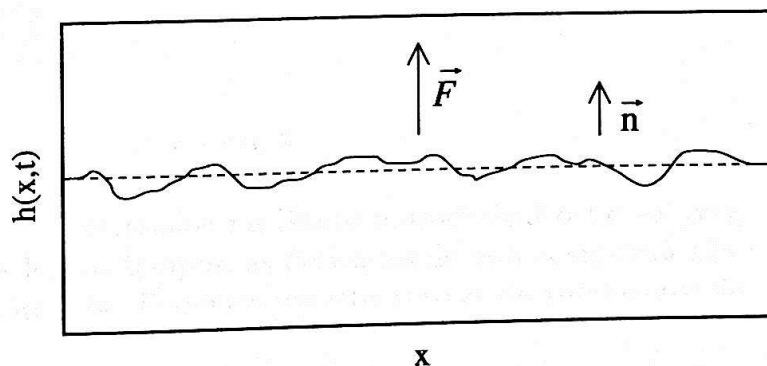


Figura 3.1: Ilustração de uma interface unidimensional  $h(x,t)$



em conta o ruído, ou seja, as *flutuações aleatórias* no processo de deposição. Com essa separação podemos determinar  $G(\mathbf{x}, t)$  obedecendo as seguintes propriedades de simetria:

a) *Invariância por translação temporal.*

A equação de crescimento não deve depender da origem dos tempos. Em outras palavras, deve ser invariante por uma transformação  $t \rightarrow t + \delta t$ . Assim,  $G$  não pode depender explicitamente do tempo:  $t, t^2, \dots, t^n$ . Notemos que  $\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial h}{\partial(t+\delta t)}$ .

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

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

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

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

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

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

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

Em uma situação de equilíbrio devemos esperar que as flutuações sejam similares em relação a altura média da mesma (veja figura 3.1). Portanto, a equação deve ser invariante por  $h \rightarrow -h$ . Desse modo, se a equação for do tipo  $\partial h/\partial t = (\nabla h)^{(2n)}$  a invariância acima não está satisfeita, pois  $h \rightarrow -h$  nos leva a  $-\partial h/\partial t = (\nabla h)^{2n}(-1)^{2n} = (\nabla h)^{2n}$ .

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

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = (\nabla^2 h) + (\nabla^4 h) + \dots + (\nabla^{2n} h) + (\nabla^2 h)(\nabla h)^2 + \dots$$

$$\dots + (\nabla^{2k})(\nabla h)^{2j} + \eta(\mathbf{x}, t) \quad (n, k, j \geq 0)$$

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

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

isto implica em:

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

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

### 3.1 Equação de Edwards-Wilkinson (EW)

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

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

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

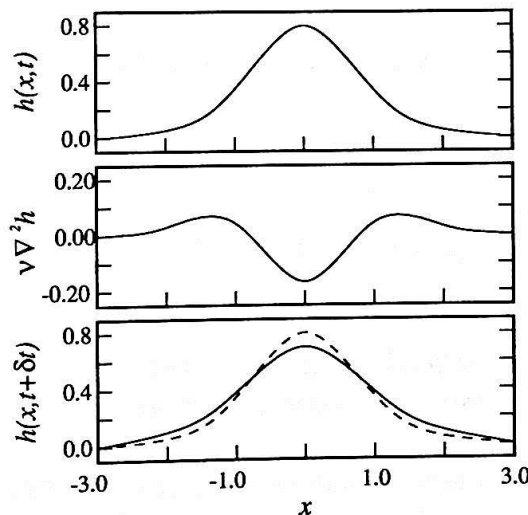


Figura 3.2: O efeito da tensão superficial  $\nu$  na equação 3.2 sobre morfologia da interface. O termo  $\nu \nabla^2 h(\mathbf{x}, t)$  redistribui a matéria que vai formando a interface, diminuindo a rugosidade.

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

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

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

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

### 3.1.1 Equação estocástica

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

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

Integrando no tempo temos:

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

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

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

deste modo

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

isto é,

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

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

### 3.1.2 Os expoentes críticos da equação EW

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

#### Argumentos de escala

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

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

devemos obter uma interface estatisticamente indistinguível da original. A equação de crescimento (3.2) deve ser invariante sob esta transformação. Como a rugosidade também depende do tempo, para comparar as duas interfaces em momentos diferente devemos fazer a mudança de escala no tempo,[5]

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

Usando a propriedade da função delta

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

podemos fazer a mudança de escala em (3.4), onde obtemos

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

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

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

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

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

para encontrar os valores corretos dos expoentes  $\alpha$  e  $z$  é necessário que a equação EW seja invariante sob uma mudança de escala, isto é, os expoentes de  $b$  devem ser nulos. Deste modo temos:

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

### Solução exata da equação EW

Devido a característica linear da equação EW podemos resolvê-la exatamente [5, 7, 9]. Vamos usar a transformada de Fourier no tempo e no espaço de (3.2):

$$h(\mathbf{k}, \omega) = \frac{\eta(\mathbf{k}, \omega)}{\nu k^2 - i\omega}, \quad (3.14)$$

onde  $\eta(\mathbf{k}, \omega)$  é a transformada de Fourier de  $\eta(\mathbf{x}, t)$ . De (3.3) e (3.4), temos:

$$\langle \eta(\mathbf{k}, \omega) \rangle = 0 \quad \text{e} \quad \langle \eta(\mathbf{k}, \omega) \eta(\mathbf{k}', \omega') \rangle = 2D \delta^d(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'). \quad (3.15)$$

A partir de (3.14), obtemos a função de correlação

$$\langle h(\mathbf{k}, \omega) h(\mathbf{k}', \omega') \rangle = \frac{\langle \eta(\mathbf{k}, \omega) \eta(\mathbf{k}', \omega') \rangle}{(\nu k^2 - i\omega)(\nu k'^2 - i\omega')}. \quad (3.16)$$

Usando a transformada de Fourier, e lembrando que  $\eta(\mathbf{x}, t) = 0$  para  $t < 0$ , obtemos:

$$\langle \eta(\mathbf{k}, \omega) \eta(\mathbf{k}', \omega') \rangle = 2D (2\pi)^d \delta(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \int_0^\infty dt e^{i(\omega + \omega')t} \quad (3.17)$$

deste resultado podemos encontrar,[9]

$$\langle h(\mathbf{k}, t) h(\mathbf{k}', t) \rangle = \frac{\pi^2 D}{\nu k^2} (1 - e^{-2\nu k^2 t}) (2\pi)^2 \delta^d(\mathbf{k} + \mathbf{k}'). \quad (3.18)$$

Vamos definir a *rugosidade local*, como a rugosidade de uma pequena janela de tamanho  $l \times l$ :

$$w_L^2(l, t) = \langle [h_l(\mathbf{x}, t) - \bar{h}_l(\mathbf{x}, t)]^2 \rangle_{\mathbf{x}}, \quad (3.19)$$

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

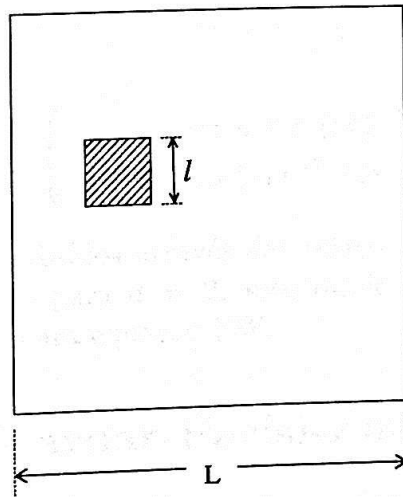


Figura 3.3: Seleção de uma pequena janela de tamanho  $l \times l$  em uma amostra de tamanho  $L \times L$ .

Usando (3.18) em (3.19), teremos [9]:

$$w^2(l, t) = A_d + \frac{D}{\nu} l^{2-d} f_d\left(\frac{\nu t}{l^2}\right) + O\left(e^{-2\pi^2 \nu t/a^2}\right), \quad \text{onde} \quad (3.20)$$

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

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

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

e  $a$  é o *tamanho de rede*, a menor distância que podemos considerar. Para tempos pequenos temos sempre  $a \ll (\nu t)^{1/2} \ll l$  e tempos longos devem ser tais que  $(\nu t)^{1/2} \gg l$ . No caso de  $d = 1$ , a partir de (3.20) podemos mostrar que:

$$w(l, t) \sim \begin{cases} t^{1/4} & \therefore \beta = 0.25, \quad \text{para } a \ll (\nu t)^{1/2} \ll l; \\ l^{1/2} & \therefore \alpha = 0.5, \quad \text{para } (\nu t)^{1/2} \gg l. \end{cases} \quad (3.21)$$

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

Para  $d = 2$ , usando novamente a equação (3.20), obtemos:

$$w(l, t) \sim \begin{cases} \log t, & \text{para } a \ll (\nu t)^{1/2} \ll l; \\ \log l, & \text{para } (\nu t)^{1/2} \gg l. \end{cases} \quad (3.22)$$

Comparando os resultados obtidos através das relações de escala (veja secção 3.1.2), onde encontramos  $\alpha = \beta = 0$  para  $d = 2$ , mostrando que isso é condizente com os resultados exatos encontrados para equação EW.

## 3.2 Equação de Kardar-Parisi-Zhang (KPZ)

Vimos que a equação de Edwards-Wilkinson, sem correlações espaciais e temporais, é equivalente ao modelo discreto de deposição aleatória com relaxação de superfície. Todavia, as previsões deste modelo mudam quando adicionamos à equação (3.2) um termo

não-linear. A primeira extensão da equação de EW para incluir o termo não linear foi proposta por Kardar, Parisi e Zhang [5, 9, 10, 11]. Esta equação nos permite prever os expoentes críticos do modelo de deposição balística, por meio da adição de um termo que representa o *crescimento lateral* da interface, como mostra a figura 3.4.

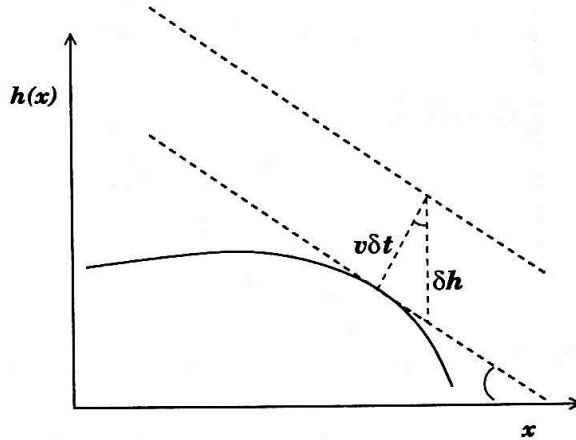


Figura 3.4: A origem do termo não linear na equação KPZ (3.25). O crescimento ocorre na direção normal à interface.

Para incluir o crescimento lateral na equação de crescimento, primeiro adicionamos uma partícula à interface. O crescimento ocorre localmente na direção normal a interface, gerando um acréscimo  $\delta h$  ao longo do eixo  $h$ . Usando o teorema de Pitágoras, temos

$$\delta h = [(v\delta t)^2 + (v\delta t \nabla h)^2]^{1/2} = v\delta [1 + (\nabla h)^2]^{1/2}. \quad (3.23)$$

Se  $|\nabla h| \ll 1$ , podemos expandir (3.23),

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = v + \frac{v}{2}(\nabla h)^2 + \dots \quad (3.24)$$

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

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2}(\nabla h)^2 + \eta(\mathbf{x}, t), \quad (3.25)$$

que é conhecida como equação KPZ.

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



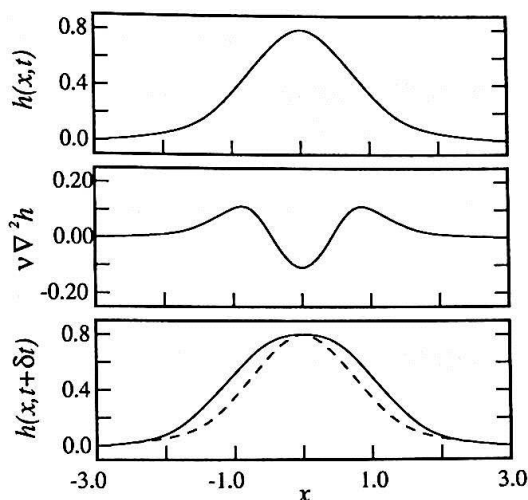


Figura 3.5: Efeito do termo não linear  $(\nabla h)^2$  na equação KPZ. Este termo aumenta a altura pela adição de mais material nas partes da interface onde a inclinação é maior, aumentando a assim, a altura média da interface.

O termo linear  $(\nabla^2 h)$  redistribui as irregularidades da superfície fazendo com que a altura média seja mantida, como mostra a figura 3.2. O termo não linear quebra essa tendência, a equação (3.25) não é invariante por uma transformação  $h \rightarrow -h$ .

### 3.2.1 Argumentos de escala

Vimos que na equação KPZ aparece um termo não linear  $\frac{\lambda}{2}(\nabla h)^2$ . Vejamos como ficam agora as relações de escala. Aplicando as transformações (3.8) e (3.9) na equação (3.25), encontramos:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{z-2}(\nabla^2 h) + \frac{\lambda}{2} b^{2\alpha-2}(\nabla h)^2 + b^{-\frac{d}{2}-\frac{z}{2}}\eta(\mathbf{x}, t). \quad (3.26)$$

Para que haja invariância de escala devemos ter

$$\begin{aligned} z &= 2 \\ \alpha + z &= 2 \\ d + 2\alpha - z &= 0. \end{aligned} \quad (3.27)$$

Notamos que há uma inconsistência entre as duas primeiras equações. Se usássemos um ruído  $\eta(\mathbf{x}, t)$  não local, haveria uma alteração somente na terceira equação, o que não retira a inconsistência. Podemos concluir então que há algo de errado com o método de mudança de escala que utilizamos para KPZ. Veremos que de acordo com o *Grupo de Renormalização Dinâmico* os parâmetros  $\lambda$ ,  $\nu$  e  $D$  também se transformam por uma mudança de escala e novas relações substituem as dadas em (3.27).

### 3.2.2 Expoentes da equação KPZ

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

#### Equação de Burgers e Invariância Galileana

Vamos considerar a equação de Burgers para o campo de velocidade de um fluido irrotacional.

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \lambda(\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v} = \nu \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla \eta(\mathbf{x}, t). \quad (3.28)$$

onde  $\mathbf{v}$  é a velocidade do fluido, com  $\nabla \times \mathbf{v} = 0$ ,  $\nu$  a viscosidade e  $\nabla \eta(\mathbf{x}, t)$  é uma força aleatória. A equação de Burgers pode ser obtida da equação KPZ através da mudança de variável

$$\mathbf{v} = -\nabla h. \quad (3.29)$$

Deste modo, a equação de Burgers e a Equação KPZ devem ter expoentes de escala relacionados. O lado esquerdo da equação de Burgers é obtida da derivada total,

$$\frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{v}. \quad (3.30)$$

desde que façamos  $\lambda = 1$ .

Estudos sobre a invariância da equação de Burgers e de KPZ por transformações de Galileu e de escala [5, 12] mostram que a relação:

$$\alpha + z = 2 \quad (3.31)$$

é válida para qualquer dimensão. Este resultado é confirmado pelos cálculos do grupo de renormalização, desde que o ruído  $\eta(\mathbf{x}, t)$  não apresente correlações temporais.[12]

#### Solução exata

Dada a equação de Langevin,

$$\frac{\partial h}{\partial t} = G(h) + \eta(\mathbf{x}, t), \quad (3.32)$$

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

$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial h} [G(h)] + D \frac{\partial^2 \Pi}{\partial h^2} \quad (3.33)$$

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

$$\frac{\partial \Pi}{\partial t} = -\int d\mathbf{x}^d \frac{\delta}{\delta h} \left[ \left( \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} (\nabla h)^2 \right) \Pi \right] + D \int d^d \mathbf{x} \frac{\partial^2 \Pi}{\partial h^2} \quad (3.34)$$

onde substituímos  $G(h)$  por sua forma dada na equação (3.32).

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

$$\Pi(h, t) = \exp \left( -\int dx \left[ \frac{\nu}{2D} (\partial_x h)^2 \right] \right) \quad (3.35)$$

Esta solução mostra que as inclinações locais  $(\nabla h)$  obedecem a uma distribuição gaussiana, isto é, são aleatórias e não correlacionadas. Somando as inclinações locais aleatórias podemos obter a interface, que é exatamente *browniana*. Desse modo o expoente de rugosidade da interface compatível com essa condição é: [2, 5]

$$\alpha = \frac{1}{2}. \quad [\text{KPZ}] \quad (3.36)$$

como vimos na secção 3.2.2, a relação  $z + \alpha = 2$  é válida para qualquer dimensão, disto decorre que:

$$z = \frac{3}{2} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{1}{3}. \quad [\text{KPZ}] \quad (3.37)$$

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

### 3.2.3 Perturbações e Grupo de Renormalização

Como vimos anteriormente, a aproximação de escala em KPZ apresenta resultados contraditórios. Para contornar este problema, podemos resolver a equação KPZ perturbativamente a partir da solução da equação linear de EW definida em (3.2). Em seguida

aplicamos o Grupo de Renormalização (RG) [5, 12] para obter os expoentes críticos. Estes cálculos são apresentados no apêndice A.

Após estes procedimentos vamos encontrar os seguintes resultados:

- A assinatura KPZ ( $\alpha + z = 2$ ) é válida para qualquer dimensão, confirmando os resultados da secção 3.2.2, onde associamos KPZ a equação de Burgers.
- Para  $d = 1$  temos  $\alpha = 1/2$  e  $\beta = 1/3$ , confirmando a solução exata encontrada na secção 3.2.2.
- Para  $d = 2$  a solução da equação KPZ diverge,  $d = 2$  é uma dimensão crítica para a equação KPZ, não podemos tratar perturbativamente o problema.

### 3.3 Equações com correlação espacial no ruído

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

$$\langle \eta(\mathbf{x}, t) \eta(\mathbf{x}', t') \rangle \sim |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|^{2\psi-d} \delta(t - t'), \quad (3.38)$$

onde  $\psi$  é um expoente que caracteriza o decaimento espacial da correlações [5, 12]. A transformada de Fourier da equação (3.38) é:

$$\langle \eta(\mathbf{k}, \omega) \eta(\mathbf{k}', \omega') \rangle = 2Dk^{-2\psi-d} \delta^d(\mathbf{k} + \mathbf{k}') \delta(\omega + \omega'). \quad (3.39)$$

Vamos agora estudar as equações EW e KPZ considerando os efeitos das correlações espaciais sobre os expoentes críticos.

#### 3.3.1 Equação EW com correlação espacial

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

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &\rightarrow b\mathbf{x} \\ h &\rightarrow b^\alpha h \\ t &\rightarrow b^z t, \end{aligned} \quad (3.40)$$

e considerando o ruído com correlações em (3.38) temos:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{z-2} \nabla^2 h + b^{\psi - \frac{d}{2} + \frac{z}{2} - \alpha} \eta, \quad (3.41)$$

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

$$\alpha = \psi + \frac{2-d}{2} \quad e \quad (3.42)$$

$$z = 2$$

Os expoentes críticos podem também ser obtidos pela solução da equação de crescimento. Levando em conta a equação (3.39), podemos mostrar que [9, 13]:

$$\omega^2(l, t) = K_d \left( \frac{D}{\nu} \right) \int_{\frac{2\pi}{l}}^{\infty} \frac{dk}{k^{3-d+2\psi}} \left( 1 - e^{-2\nu k^2 t} \right) \quad (3.43)$$

Fazendo  $d = 2$ , supondo  $\alpha = \psi \simeq 0,5$  e resolvendo equação (3.43), obtemos:

$$\omega^2(l, t) = \left( \frac{D}{\nu} \right) \left\{ l \left[ 1 - \exp\left(-\frac{b}{l^2}\right) \right] + \sqrt{\pi b} \left[ 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{b}}{l}\right) \right] \right\}, \quad (3.44)$$

onde  $b = 8\pi\nu t$  e  $\operatorname{erf}(x)$  é a função erro.

Da equação (3.44) podemos mostrar que para  $\nu t \ll l^2$  (tempos pequenos) temos:

$$\omega^2(l, t) = \left( \frac{D}{\sqrt{2\pi\nu}} \right) t^{1/2} \Rightarrow \beta = \frac{1}{4}, \quad (3.45)$$

e para  $\nu t \gg l^2$  (tempos longos) fica:

$$\omega^2(l, t) = \left( \frac{D}{4\pi^2\nu} \right) l \Rightarrow \alpha = \frac{1}{2}, \quad (3.46)$$

As correlações no ruído modificam os expoentes de críticos da equação EW, aumentando o expoente de rugosidade. Estes resultados estão de acordo com (3.42).

Na referência [14] podemos encontrar trabalhos de simulação computacional deste modelo.

### 3.3.2 Equação KPZ com correlação espacial

Como vimos na secção 3.2, devido a não linearidade, não é possível obter uma solução exata para a equação KPZ. Os expoentes foram obtidos usando os procedimentos do grupo de renormalização dinâmico. Medina et al estudaram a equação KPZ levando em conta as correlações espaciais no ruído [12]. Um resultado importante é que a assinatura da equação KPZ, isto é,  $\alpha + z = 2$ , continua válida. Todavia, os expoentes  $\alpha$  e  $z$  mudam para [5, 12]

$$\alpha(\psi) = 1 + \frac{2\psi - d - 1}{3} \quad e \quad z(\psi) = 1 + \frac{d + 1 - 2\psi}{3}. \quad (3.47)$$

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

$$\alpha(\psi) = \frac{2\psi}{3} \quad \text{e} \quad z(\psi) = 2 - \frac{2\psi}{3}. \quad (3.48)$$

### 3.3.3 Distância de correlação

De acordo com Cattani et al [15], a probabilidade de correlação de ruído entre dois sítios no intervalo  $[r, r + dr]$  para  $d = 2$  é dada por

$$P(r) = (2\psi - 1) \frac{r^{2\psi-2}}{\xi^{2\psi-1}}, \quad (3.49)$$

onde  $\xi$  é o comprimento de correlação definido na secção 2.1.1. O cálculo da distância de correlação média resulta em:

$$\langle r \rangle = \frac{(2\psi - 1)}{2\psi} \xi \quad (3.50)$$

Nestas estimativas, não existe correlação espacial entre sítios separados por uma distância  $r > \xi$ , uma vez que  $\xi$  pode ser interpretado como o maior comprimento de correlação possível. No caso de filmes de diamantes crescidos por CVD, se estas correlações estiverem ligadas à formação dos microcristais de diamante, podemos esperar que o comprimento médio dos cristais (ou agregados cristalinos) seja da ordem de  $\langle r \rangle$  [16], conforme veremos no capítulo 6.



## Capítulo 4

# Filmes de Diamante

O diamante possui um conjunto de propriedades físicas que o torna um material de grande interesse do ponto de vista tecnológico. É o material mais duro conhecido; possui baixa densidade ( $3,5g/cm^3$ ); baixo coeficiente de expansão térmica ( $0,8 \times 10^{-6} K^{-1}$  a  $293K$ ); alto índice de refração (2,42); sua condutividade térmica (do tipo IIa) é maior que de qualquer outro material à temperatura ambiente ( $20W/cm^3 K$ ) e a transparência vai desde a região do infravermelho a da luz visível; é um excelente isolante elétrico e quando dopado torna-se semicondutor [18, 19, 20]. Estas propriedades levaram ao desenvolvimento de intensas pesquisas voltadas para a obtenção de filmes de diamante com melhor qualidade possível. Para entendermos a estrutura e o processo de síntese dos filmes de diamante precisamos conhecer as ligações químicas dos átomos de carbono.

### 4.1 Estrutura do diamante

Uma das características mais interessantes do carbono puro são as diversas formas que ele apresenta na natureza, conhecidas como *formas alotrópicas do carbono*, que podem ser cristalinas ou amorfas. As formas cristalinas são o diamante, a grafite, a lonsdelita e os cristais de  $C_{60}$ , também chamados *fulerita*; entre as formas amorfas podemos citar as fibras de carbono, carbono vítreo, carbono amorfo, fuligem, carvão, etc.

Estas diferentes formas do carbono puro decorrem da hibridização de seus orbitais moleculares, que determinam a estrutura eletrônica e espacial das ligações entre os átomos.

#### 4.1.1 Hibridização do carbono

O átomo de carbono isolado possui 6 elétrons e sua configuração eletrônica no estado fundamental é  $C:1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ . Com um pequeno acréscimo de energia um elétron do orbital  $2s$  é transferido para o orbital  $2p_z^0$  vazio. Os orbitais do nível  $2n$  se combinam para formar *orbitais atômicos híbridos*, que podem ser do tipo  $sp, sp^2$  e  $sp^3$ . Na figura 4.1 vemos as possíveis combinações para os orbitais do átomo de carbono: Em a)  $sp$  ( $2s + 2p_x$ ), b)  $sp^2$  ( $2s + 2p_x + 2p_y$ ) e c)  $sp^3$  ( $2s + 2p_x + 2p_y + 2p_z$ ).

Estes orbitais podem fazer ligações do tipo  $\sigma$ , formada pela interpenetração frontal de



dois orbitais atômicos, ou ligações do tipo  $\pi$ , resultantes da aproximação paralela de dois orbitais atômicos [17].

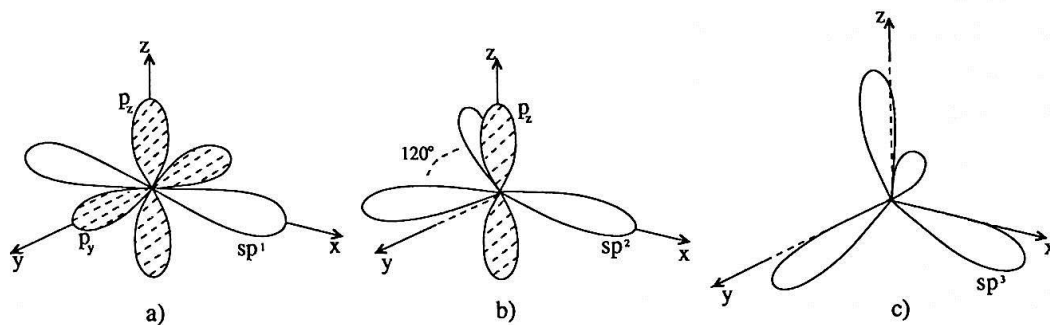


Figura 4.1: Orbitais híbridos do átomo de carbono: a)  $sp$ ; b)  $sp^2$ ; c)  $sp^3$ .

A estrutura cristalina do diamante é uma rede cúbica de face centrada (FCC), constituída por átomos de carbono formando ligações  $\sigma$  entre orbitais híbridos  $sp^3$  (figura 4.2-a). A estrutura da grafite é uma rede hexagonal com átomos de carbono formando uma ligação  $\pi$  entre orbitais  $2p$  e  $\sigma$  entre os orbitais  $sp^2$  como mostra a figura 4.2-b.

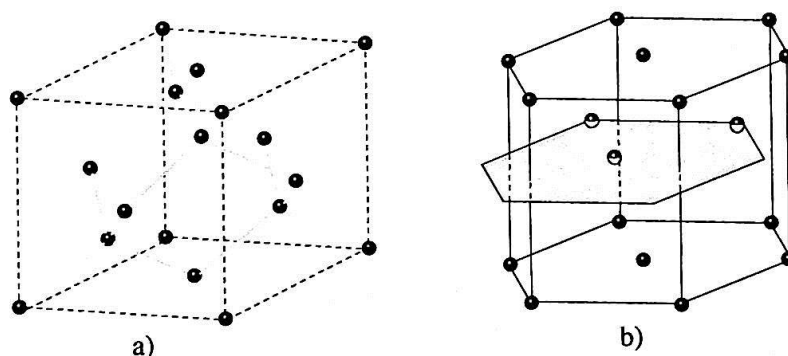


Figura 4.2: Estrutura da célula unitária do diamante (a) e da grafite (b).

O grafite é a forma cristalina estável do carbono a temperatura e pressão ambientes, entretanto, o diamante existe a esta pressão e temperatura, longe de sua região de estabilidade termodinâmica. Isto se deve a *barreira de ativação cinética*, que é consequência das diferentes estruturas entre as formas do grafite e do diamante.

Um dos fatores que determinam a qualidade dos filmes de diamante é a quantidade de ligações tipo  $sp^2$ , típica da grafite em comparação com a quantidade de ligações tipo  $sp^3$  do diamante, que se formam durante o processo de crescimento.

## 4.2 Síntese de filmes de diamante por CVD

Diferentes métodos de deposição química a vapor (CVD - Chemical Vapour Deposition) podem ser empregados para a obtenção de filmes de diamante. Os métodos diferem

principalmente pelo modo usado para decompor ou ativar a mistura gasosa, o que resultará na formação de um gás ionizado (plasma).

No processo de CVD, ocorre basicamente a condensação de espécies gasosas ativadas (plasma) sobre um substrato. No CVD de diamante, um gás carbonáceo é diluído em uma proporção de cerca de 1/100 em hidrogênio. Esta mistura pode ser ativada por algum método (filamento aquecido, microondas, descarga de corrente contínua, descarga por radiofrequência, tocha de plasma, etc.).

#### 4.2.1 CVD de microondas

No CVD de microondas (e RF) o plasma não entra em contato com eletródos (nem filamento), o que diminui incorporação de impurezas pelo filme, o que é uma vantagem em relação aos outros métodos. A presença de radicais carbonáceos e de hidrogênio atômico leva ao crescimento de filmes de diamante [21].

Equipamentos de microondas de baixa potência são muito utilizados para a síntese de filmes de diamante, por sua capacidade de produzir hidrogênio atômico e baixo custo dos componentes. Neste método um gerador de microondas é acoplado a uma câmara de deposição como mostra a figura 4.3. O plasma pode ser confinado em uma cavidade ressonante, de modo a evitar o contato com as paredes da câmara. No capítulo 5 descreveremos com maiores detalhes o equipamento de CVD utilizado em nosso laboratório.

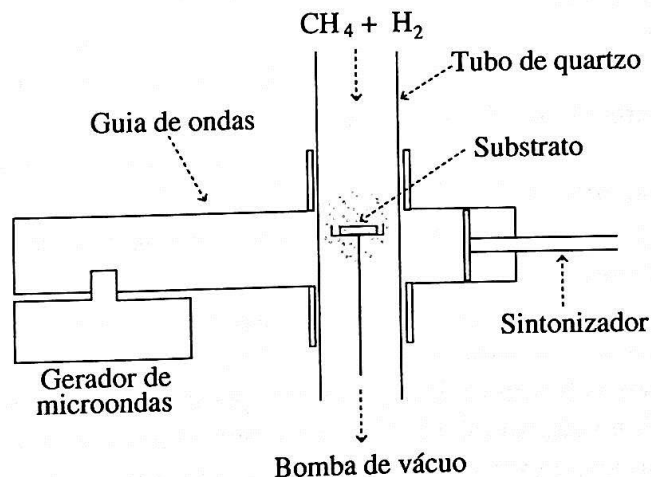


Figura 4.3: Esquema básico de um equipamento de CVD.

#### 4.2.2 Nucleação e Crescimento

O processo de síntese de filmes de diamante é normalmente dividido em duas etapas: A nucleação e o crescimento. Na nucleação ocorre a formação de nanocristais de diamante a partir da fase vapor. De uma forma geral, a densidade de núcleos no processo de CVD depende tanto do material do substrato e do seu preparo quanto dos parâmetros de deposição. Na fase de nucleação, a taxa de sobrevivência dos núcleos é crítica. Eles

precisam passar de um tamanho crítico, para que seu crescimento seja mais rápido que o seu desgaste por ataque químico e por difusão no substrato. Através de microscopia de força atômica, Jiang et al determinaram que o tamanho crítico do núcleo de diamante é de 3 nm [22]. Usualmente o substrato é polido com pó de diamante para incrustar sementes nanométricas de cristais.

Após a nucleação há uma fase de crescimento dos núcleos dividida em duas etapas. Na primeira os núcleos crescem até se tocarem cobrindo toda a superfície do substrato (coalescência). A segunda etapa vai desde a coalescência até o término da deposição. Nesta etapa o filme aumenta em espessura crescendo de forma colunar. Cada plano cristalino apresenta uma taxa de crescimento distinta, o que resulta em diferentes morfologias, que dependem da razão entre a taxa de crescimento dos planos 111 e 100. Esta razão depende da concentração do gás carbonáceo e da temperatura do substrato [23, 24]. Como consequência observa-se um *aumento na rugosidade à medida que o filme vai ficando mais espesso*.

### 4.2.3 Diagrama C-O-H

Filmes de diamante obtidos por CVD crescem a partir da reação de gases compostos pelo menos por carbono e hidrogênio, é usual também misturar oxigênio.

Apartir de um estudo de experiências de CVD para deposição de filmes de diamante à baixa pressão, Backman [25] desenvolveu um diagrama que permite prever a partir da concentração de carbono, hidrogênio e oxigênio nos gases reagentes se o experimento resultará no crescimento de diamante. Este diagrama é apresentado na figura 4.4, onde C, O e H representam o número de átomos por unidade de volume dos gases carbono, oxigênio e hidrogênio, respectivamente.

Em trabalho mais recente, Eaton e Sunkara [26] verificaram por meio de simulação computacional que a composição das espécies radicais determinam as três regiões distintas no diagrama C-O-H, explicando algumas contradições entre dados experimentais onde foram usadas misturas gasosas não típicas. Esses autores apresentam um diagrama revisado baseado na composição das espécies radicais que funciona apenas quando o monóxido de carbono (CO) é tratado como uma espécie não participante das reações químicas na superfície. Este trabalho indica ainda que o domínio de deposição de diamante (região cinza da figura 4.4) diminui com o aumento da pressão. A temperatura do substrato influencia a concentração de espécies reagentes, determinando se ocorre o crescimento de diamante.

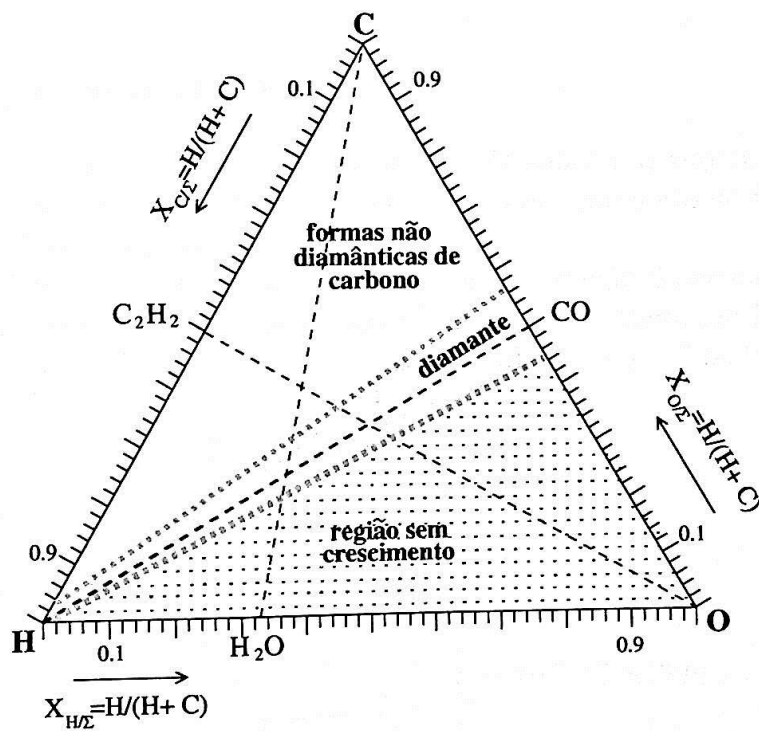


Figura 4.4: Diagrama de fase ternário para deposição de diamante a partir da fase de vapor baseado na composição dos gases reagentes.

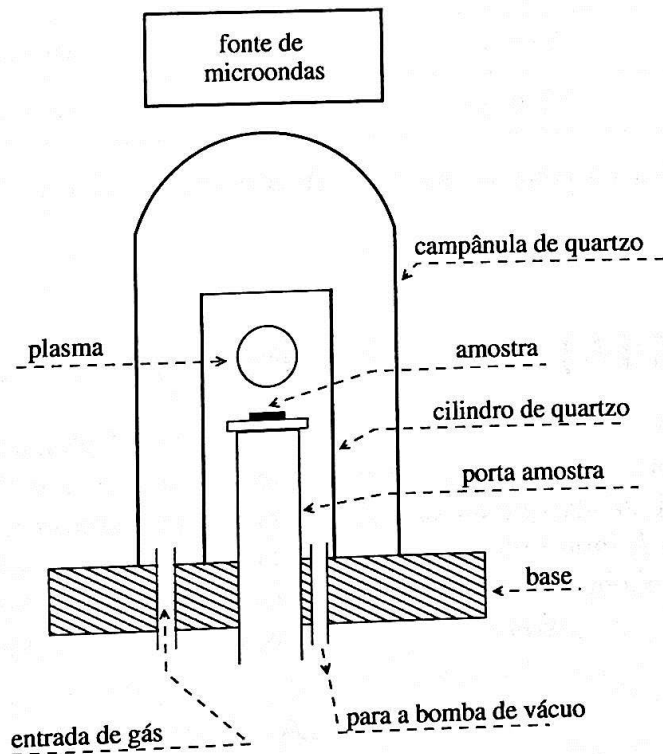
## Capítulo 5

# Materiais e Métodos

### 5.1 Equipamento de CVD

Os filmes de diamante foram crescidos por CVD sobre um substrato de silício. Na figura 5.1 apresentamos um esquema simplificado do equipamento de CVD instalado no Laboratório de Filmes Finos do IFUSP.

No início da deposição, é feito vácuo no interior da campânula de quartzo, em seguida a mistura de gases reagentes, em nosso caso hidrogênio e metano, são inseridos por meio de controladores e medidores de fluxo de massa. O plasma é produzido por uma válvula



*Figura 5.1: Esquema simplificado do equipamento de CVD*

Magnetron (2,45 GHz) e permanece em uma região de máximo campo elétrico, pouco acima do porta amostras. O tempo e os parâmetros de deposição são controlados de modo que podemos obter filmes crescidos em diversas condições de temperatura, pressão, fluxo de gás, etc. A estrutura e funcionamento deste equipamento estão descritos com maiores detalhes na referência [19].

Para estudar a dinâmica dos filmes de diamante, produzimos 7 amostras com tempos de deposição de 10h 50min, 12h 37min, 16h, 20h, 24h e 35h, sob as mesmas condições de crescimento. O filme de 7 horas não coalesceu, e foi descartado de nossas análises.

Como substrato usamos uma placa de silício (111) monocristalina de  $16 \times 16 \text{ mm}^2$ , polida com pó de diamante (tamanho de grão  $1 \mu\text{m}$ ) por 30 minutos e limpa com banho ultrasônico em acetona, em seguida a placa foi cortada em pedaços de  $4 \times 4 \text{ mm}^2$ . As condições de deposição fixadas no equipamento de CVD estão apresentadas na tabela 5.1.

Parâmetros	Valores fixados
<i>Concentração de metano</i>	3 %
<i>Tempo de deposição</i>	10h 50min, 12h 37min, 16h, 20h, 24h e 35h
<i>Fluxo de hidrogênio</i>	300 sccm
<i>Fluxo de Metano</i>	9 sccm
<i>Pressão</i>	80 torr
<i>Temperatura</i>	820 °C
<i>Potência</i>	850 W

Tabela 5.1: Parâmetros de deposição fixados no CVD.

## 5.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Utilizamos a técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM - Atomic Force Microscopy) para caracterizar a morfologia das amostras. O microscópio é acompanhado de um programa que permite fazer análises estatísticas da superfície. Dentre estas análises, temos a determinação da dimensão fractal e rugosidade do filme. A seguir vamos discutir brevemente os princípios básicos do funcionamento do microscópio, e em seguida descrever como o programa determina a dimensão fractal e rugosidade.

### 5.2.1 Princípios básicos de AFM

O microscópio de força atômica do Laboratório de Filmes Finos do IFUSP é um modelo *Nanoscope IIIa*, fabricado pela empresa *DIGITAL*. Possui três modos de operação em



AFM: Modo não contato; modo de contato intermitente (“tapping mode”) e o modo de contato.

No modo AFM de contato, a sonda é formada por uma ponta (ou agulha) fixada em um cantilever. A agulha permanece em contato com a superfície da amostra durante a varredura, como mostra a figura 5.2. A sonda é fixada em um “scanner” formado por um conjunto de cerâmicas piezoelétricas que são responsáveis pela varredura. Vemos na figura 5.2, que o feixe do laser incide sobre a ponta e é refletido em direção a um fotosensor (formado pelos fotodiodos A e B) que é sensível a deflexão do feixe de laser.

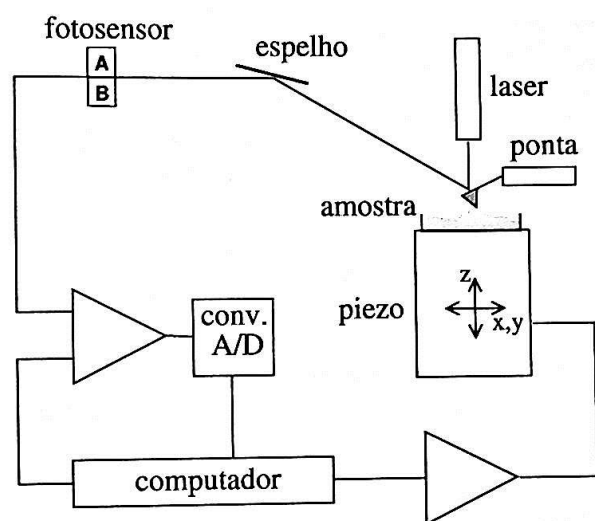


Figura 5.2: Esquema básico do microscópio de força atômica no modo de contato.

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

$$V_{def} = \frac{V_A - V_B}{V_A + V_B} \quad (5.1)$$

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

O sinal resultante vai para um circuito eletrônico de controle que aplica uma tensão no “scanner” na direção vertical ( $z$ ) de modo a reestabelecer a deflexão original. A variação na altura  $z$  e as posições  $(x, y)$  são armazenadas no computador, no final da varredura esses dados formam um arquivo de imagem da superfície do filme.

### 5.2.2 Dimensão fractal e Rugosidade

O programa de análises estatísticas permite medir a dimensão fractal ( $D$ ) da superfície da amostra, o valor resultante está dentro do intervalo  $2 \leq D \leq 3$ . O algoritmo determina o valor de  $D$  por meio de um processo iterativo dividindo a superfície em pequenos



triângulos, como mostra a figura 5.3. Na primeira iteração, a célula de dimensões  $L \times L$  é dividida em dois triângulos com dois lados de comprimento  $L$ , a área de cada triângulo é calculada e armazenada na memória do computador, (figura 5.3-a). Na segunda iteração cada lado  $L$ , é dividido ao meio, resultando em oito células de lados  $L/2$ , (figura 5.3-b), na terceira iteração teremos trinta e duas células triangulares de lados  $L/8$ , (figura 5.3-c). E assim por diante, até a imagem ser dividida em um número máximo de triângulos possíveis, limitados pela resolução da imagem.

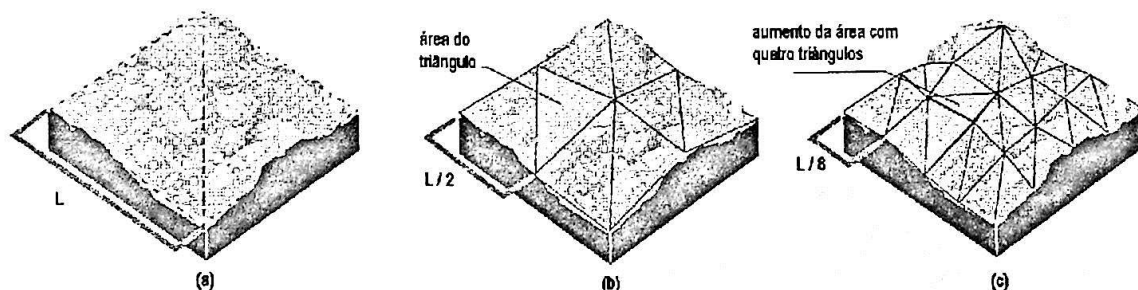


Figura 5.3: Processo iterativo de recobrimento da superfície com triângulos para a determinação da dimensão fractal.

A dimensão fractal é determinada pela inclinação da curva do gráfico do logaritmo da área da superfície pelo logaritmo da área da célula (veja figura 5.4). É importante notar que este procedimento é análogo ao usado para determinar a dimensão fractal de objetos no capítulo 1.

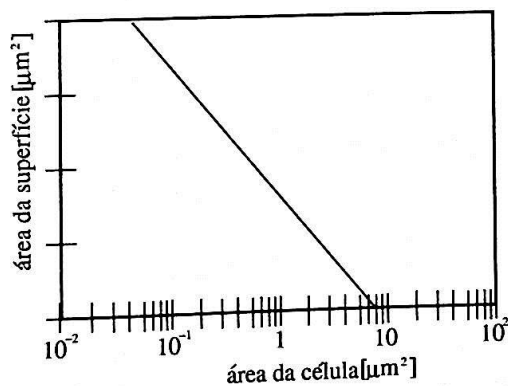


Figura 5.4: Determinação da dimensão fractal da superfície, que é dado pela inclinação da curva (2-D).

O programa determina também a rugosidade (*rms*) de uma área  $l \times l$  selecionada na imagem, definida como:

$$w(l) \equiv \sqrt{\frac{1}{n^2} \sum_{i,j}^{n,n} [h(i,j) - \bar{h}]^2}, \quad (5.2)$$

onde  $n$  é o número pontos ("pixels") no intervalo  $l$ ,  $i$  e  $j$  são os índices dos pontos e  $\bar{h}$  é o valor médio de  $h(i,j)$ .

Usando o comando de ampliação ("zoom") é possível determinar um conjunto de valores da rugosidade em função do tamanho da janela, como ilustra a figura 5.5.

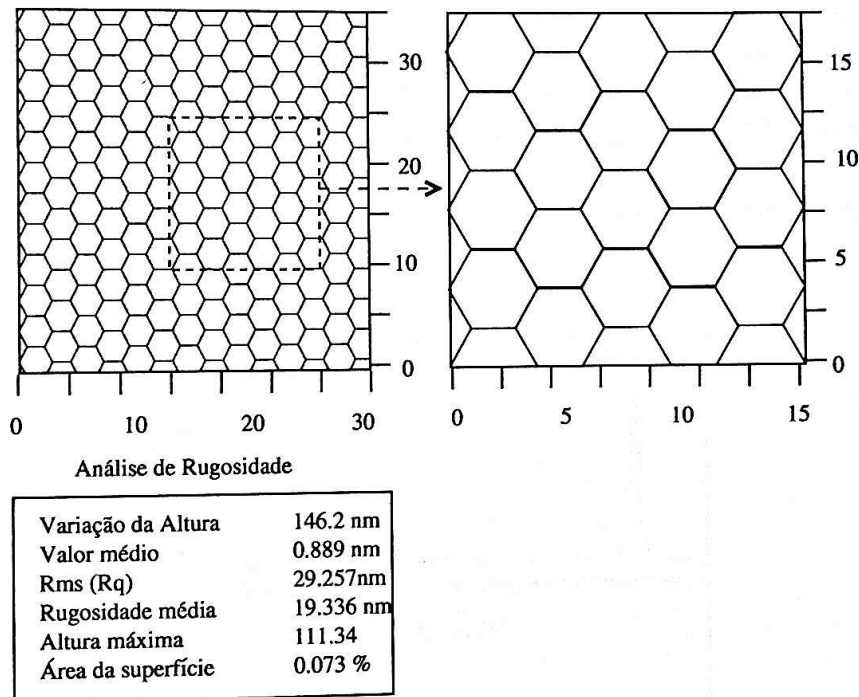


Figura 5.5: Medida da rugosidade da superfície do filme. No programa podemos selecionar uma área e fazer um "zoom" na imagem.

Para determinar o expoente de rugosidade utilizamos o filme de 35 horas. Fizemos uma série de arquivos para obter os melhores valores para o tamanho da janela  $l$ . O melhor resultado encontrado foi para valores entre  $50 \mu m \times 50 \mu m$  e  $1 \mu m \times 1 \mu m$ . Para  $l \geq 50 \mu m$  tínhamos um patamar bem definido para todos os filmes e para  $l < 1 \mu m$ , estávamos nas dimensões dos microcristais de diamante. Fizemos uma série de ampliações na imagem e anotamos um conjunto de valores da rugosidade em função do tamanho da janela para 12 regiões diferentes do filme. Com estes dados determinamos também o comprimento de correlação.

No caso do expoente  $\beta$ , medimos a rugosidade de todos os filmes da série temporal para uma janela de tamanho  $50 \times 50 \mu m$ . Para cada filme foram obtidas 6 imagens de diferentes regiões da amostra. Em seguida traçamos o gráfico  $\log w \times \log t$ , o expoente  $\beta$  foi determinado pelo ajuste linear dos pontos do gráfico.

### 5.3 Espectroscopia Raman

Espectroscopia Raman é uma técnica amplamente usada na determinação da composição de materiais. O efeito Raman é um espalhamento inelástico da luz ao incidir sobre as moléculas de um dado material. Neste caso, a frequência da luz espalhada  $\nu_{esp}$  difere da frequência da luz incidente  $\nu_{inc}$  pela frequência de vibração molecular  $\nu_{mol}$  que corresponde à energia de um determinado modo de vibração da molécula. A luz espalhada possui duas bandas, chamadas *banda Stokes* com frequência  $\nu_{esp} = \nu_{inc} - \nu_{mol}$  e *banda anti-Stokes* com frequência  $\nu_{esp} = \nu_{inc} + \nu_{mol}$ . O espectro Raman depende dos átomos presentes na amostra e também do tipo de ligações químicas que eles fazem entre si para formar uma molécula de líquido, sólido ou gás. Isto permite determinar, não apenas quais tipos de átomos estão presentes na amostra, mas também o tipo de ligação que fazem entre si.

Diante disto, espectroscopia Raman é de grande utilidade para verificar a presença das diversas formas alotrópicas do carbono em filmes de diamante crescido por CVD. O grafite apresenta um pico em torno de  $1581\text{ cm}^{-1}$ , o diamante um pico em torno de  $1331\text{ cm}^{-1}$  e o carbono amorfo duas bandas, uma em torno de  $1352\text{ cm}^{-1}$  e outra em  $1581\text{ cm}^{-1}$ . O espectro típico destes materiais está apresentado na figura 5.6.[27]

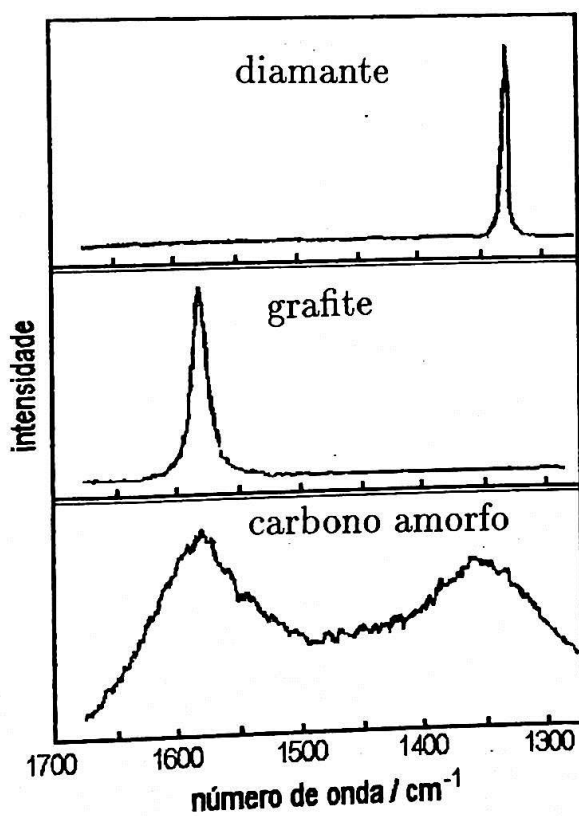


Figura 5.6: Espectros Raman do diamante, grafite e carbono amorfo.

Se o filme conter as três formas alotrópicas teremos uma superposição dos picos apre-

sentados na figura. As alturas dos picos e bandas nos permitem verificar a proporção relativa de cada uma das formas no filme.

A caracterização das amostras por espectroscopia Raman foi realizada no Instituto de Química da USP. O equipamento utilizado foi um *Renishaw System 3000* (diâmetro do feixe aproximadamente igual a  $2 \mu m$  e  $\lambda = 632,28 nm$ ). A varredura do espectro compreendeu um intervalo de 500 a  $2000 cm^{-1}$ .

## Capítulo 6

# Resultados e Análises

### 6.1 Caracterização por Espectroscopia Raman

A qualidade de um filme de diamante é tanto melhor quanto menor for a quantidade de carbono amorfo co-depositado na amostra. Esta quantidade foi analisada através do espectro Raman. Na figura 6.1 apresentamos os espectros de filmes depositados durante 24 horas, com concentrações de 0,5% e 3,0% de  $\text{CH}_4$  em ambiente de  $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ . Podemos

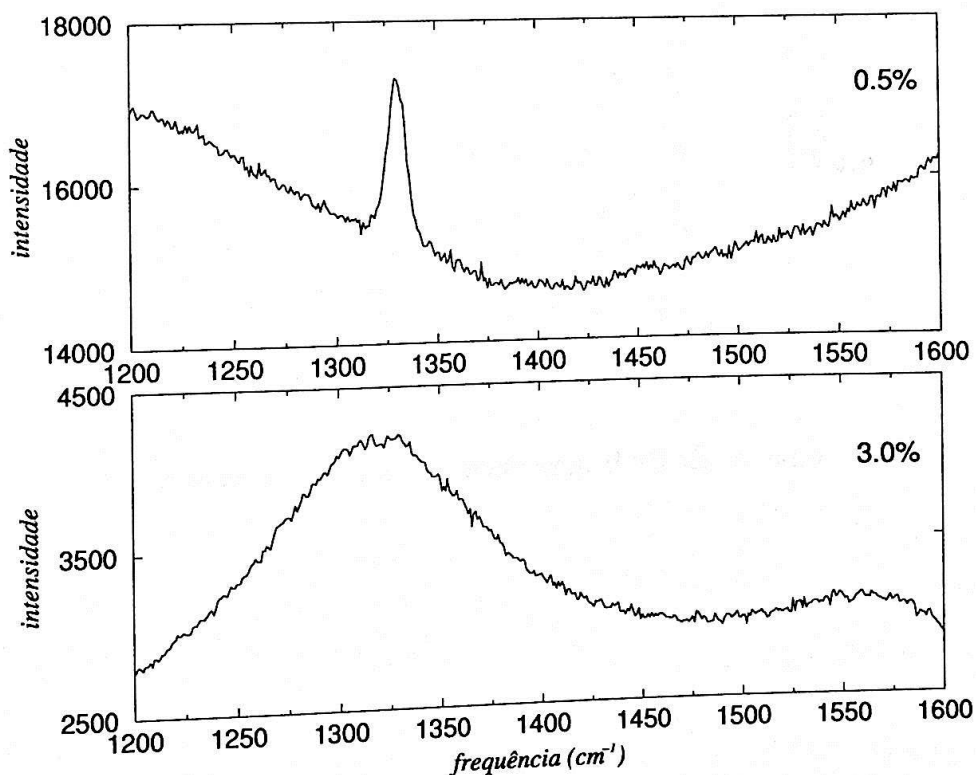
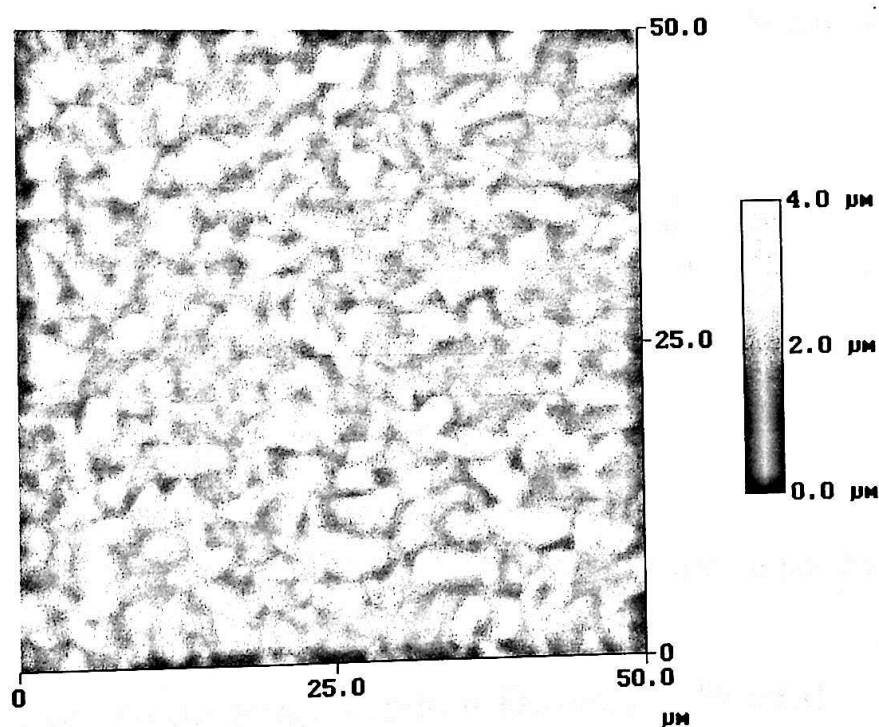


Figura 6.1: Espectro Raman das amostras depositados com concentrações de 0,5% e 3,0% de  $\text{CH}_4$  em ambiente de  $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ .

notar que para o filme de 0,5% temos o pico característico do diamante ( $1331\text{ cm}^{-1}$ ) bem definido e a ausência da banda amorfa do carbono, indicando que este é um filme de boa qualidade. No espectro do filme de 3,0% as bandas do carbono amorfo se superpõe ao pico do diamante, este é um filme de menor qualidade que o anterior. Nas figuras 6.2 e 6.3 vemos as imagens de AFM dos filmes correspondentes às análises por Raman . Em 6.2 o filme apresenta cristais mais facetados, que é um indicativo de sua boa qualidade. Em 6.3, vemos que os grãos apresentam um aspecto semelhante a um “couve-flor”. Estes resultados estão de bom acordo com vários trabalhos sobre a morfologia dos filmes de diamante, mostrando que ela depende da concentração dos gases usados na deposição por CVD [28, 31].



*Figura 6.2: Filme crescido com 0,5% de metano*



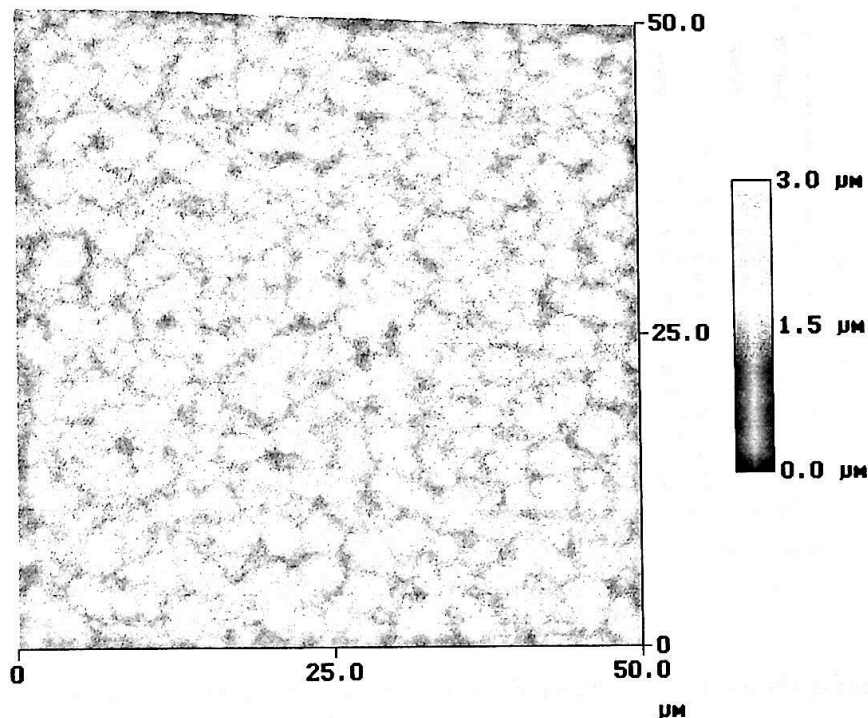


Figura 6.3: Filme crescido com 3,0% de metano

## 6.2 Caracterização por AFM

Nesta secção vamos apresentar os resultados da caracterização por AFM dos filmes crescidos em concentração de 3,0% de  $\text{CH}_4$ .

### 6.2.1 Expoente de Rugosidade e Dimensão Fractal

Na figura 6.4 apresentamos os gráficos de  $\log_{10} w \times \log_{10} l$ , de 12 áreas analisadas no filme de 35 horas. Os dados referentes ao gráfico estão no apêndice B. No apêndice C.1 apresentamos imagens de AFM de uma das áreas analisadas em diferentes escalas de ampliação.

De acordo com as relações de Family-Vicsek (secção 2.1), a rugosidade cresce com o tamanho da janela, obedecendo a lei de potência:

$$w(l, t) \sim l^\alpha \quad (6.1)$$

Para pequenos valores de  $l$ , a rugosidade apresenta este comportamento, mas podemos ver que ele muda a partir de um determinado valor de  $l$ , para o qual a rugosidade atinge um valor de patamar e torna-se constante. Estes dois comportamentos distintos podem ser



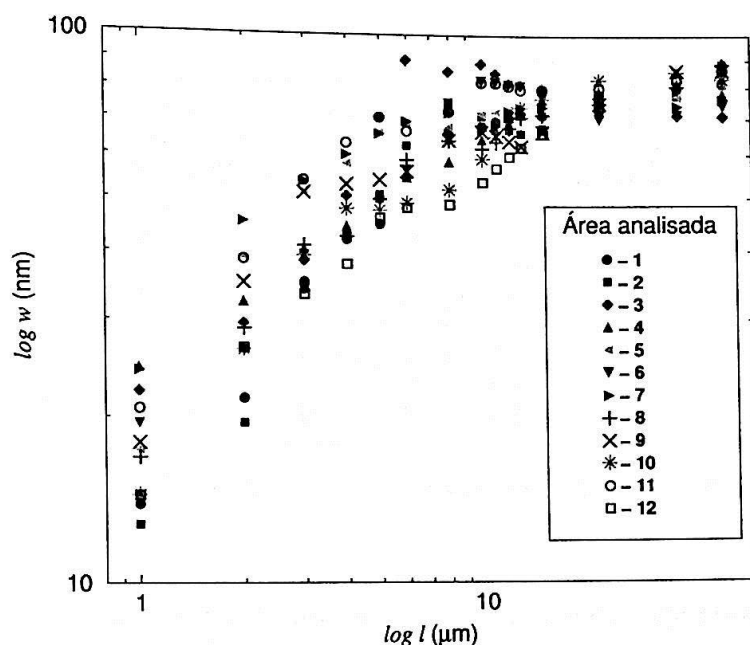


Figura 6.4: Gráfico da rugosidade em função do tamanho da janela do filme de 35 horas.

entendidos como decorrentes das correlações entre as flutuações da altura. A rugosidade cresce até que  $l$  seja da ordem do comprimento de correlação da superfície da amostra,  $\xi$ . Quando  $l \gtrsim \xi$ , não há mais correlações entre as flutuações da altura e a rugosidade passa a ser constante[13]. Analisando a figura 6.4 calculamos o seguinte valor para o comprimento de correlação:

$$\xi(35h) = 7,5 \pm 1,0 \mu m. \quad (6.2)$$

A rugosidade média  $\bar{w}$  para  $l = 50 \mu m$  é:

$$\bar{w}(35h, 50\mu m) = 81,9 \pm 6,0 nm. \quad (6.3)$$

O valor do expoente de rugosidade foi calculado pelo ajuste linear do gráfico  $\log w \times \log l$ , no intervalo onde  $l < \xi$ . Os valores de  $\alpha$  determinados para as 12 regiões do filme estão listados na tabela 6.1.

O cálculo da média dos valores de  $\alpha$  na tabela 6.1 fornece:

$$\alpha = 0,69 \pm 0,13. \quad (6.4)$$

De acordo com a secção 1.4, para uma superfície fractal auto-afim devemos esperar que:

$$D = 3 - \alpha \quad (6.5)$$



	$\alpha$		$\alpha$
1	$0,57 \pm 0,07$	7	$0,78 \pm 0,35$
2	$0,67 \pm 0,05$	8	$0,89 \pm 0,04$
3	$0,72 \pm 0,12$	9	$0,43 \pm 0,01$
4	$0,71 \pm 0,08$	10	$0,66 \pm 0,10$
5	$0,77 \pm 0,05$	11	$0,77 \pm 0,10$
6	$0,67 \pm 0,05$	12	$0,64 \pm 0,04$

Tabela 6.1: Valor de  $\alpha$  nas 12 áreas do filme de 35 horas.

Na tabela 6.2 estão os valores da dimensão fractal  $D$  e do expoente  $\alpha$  de acordo com a equação (6.5). Os valores de  $D$  foram calculados para triângulos com lados de tamanho entre  $1,10 \mu m$  e  $8,90 \mu m$ .

	$D$	$\alpha$		$D$	$\alpha$
1	2,352	0,658	7	2,354	0,646
2	2,371	0,629	8	2,299	0,700
3	2,329	0,671	9	2,349	0,650
4	2,344	0,656	10	2,377	0,623
5	2,350	0,650	11	2,362	0,638
6	2,350	0,650	12	2,352	0,648

Tabela 6.2: Dimensão fractal das 12 áreas analisadas.

O valor médio do expoente de rugosidade na tabela 6.2 é  $0,65 \pm 0,02$ . Este valor está em bom acordo com o resultado encontrado em (6.4), sugerindo que a superfície do filme seja de fato auto-afim.

## 6.2.2 Expoente de Crescimento

Para determinar o valor do expoente de crescimento construímos um gráfico  $\log_{10} w \times \log_{10} t$ . Para cada filme determinamos a rugosidade de seis áreas diferentes da amostra, com  $l = 50 \mu m$ , exceto para a amostra de 35 horas, na qual analisamos 12 áreas. A rugosidade média de cada filme está apresentada na tabela 6.3 e na figura 6.5 temos o

gráfico destes resultados. No apêndice C.2 apresentamos imagens de AFM dos filmes da tabela 6.3 .

tempo (h)	10,83	12,62	16,00	20,00	24,00	35,22
w (nm)	55,38±2,39	51,39±1,61	70,18±0,95	68,89±2,42	80,90±5,89	126,37±5,96

Tabela 6.3: Rugosidade dos filmes com diferentes tempos de deposição

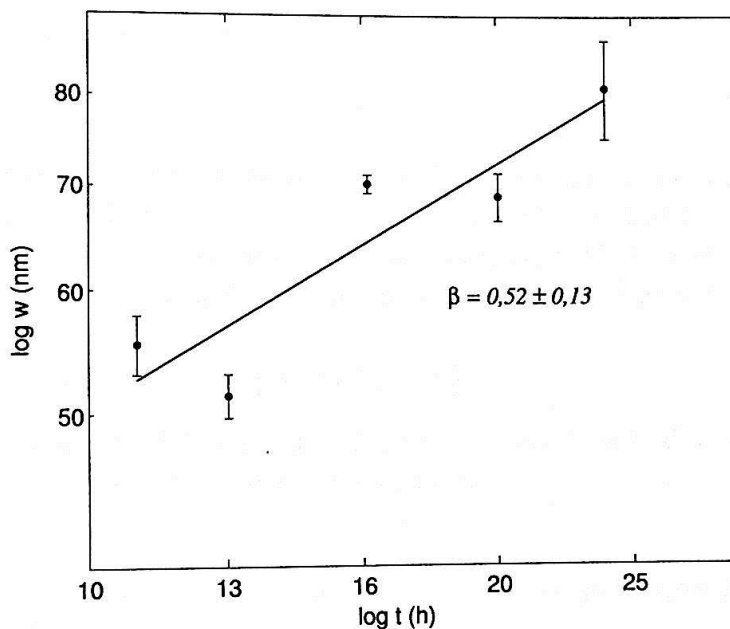


Figura 6.5: Gráfico da rugosidade dos filmes em função do tempo.

De acordo com as relações de Family-Vicsek, devemos esperar para tempos pequenos:

$$w(l, t) \sim t^\beta, \quad (6.6)$$

Fazendo uma regressão linear no gráfico  $\log w \times \log t$  encontramos o seguinte valor para o expoente de crescimento:

$$\beta = 0,52 \pm 0,13. \quad (6.7)$$

### 6.3 Análise dos resultados

Na secção anterior determinamos os expoentes críticos dos filmes de diamante crescidos com concentração de 3,0% de CH<sub>4</sub>. Na tabela 6.4 apresentamos os resultados destas

medidas juntamente com valores determinados em trabalhos anteriores para filmes com concentração de 0,5%. [15, 29, 30]

concentração	tempo de deposição	$\alpha$	$\beta$	$\alpha + z$	$\xi(\mu\text{m})$
0,5%	63 horas	$0,56 \pm 0,09$	$0,34 \pm 0,02$	$2,21 \pm 0,30$	$14,0 \pm 0,1$
3,0%	35 horas	$0,69 \pm 0,13$	$0,52 \pm 0,13$	$2,02 \pm 0,50$	$7,5 \pm 1,0$

Tabela 6.4: Resultados das medidas dos expoentes críticos de filmes de diamante com concentrações de 0,5% e 3,0% de metano.

Podemos notar que os valores de  $\alpha$  e  $\beta$  mudam quando crescemos filmes com concentrações diferentes de  $\text{CH}_4$ . Vamos discutir os modelos estudados nos capítulos 2 e 3, considerando sua concordância com os dados experimentais e verificar se algum deles descreve com sucesso a dinâmica de crescimento de filmes de diamante.

### Equação EW sem correlação espacial ( $\psi = 0$ )

De acordo com a secção 3.1, para  $d = 2$  (no caso dos filmes,  $d = 2$  é a dimensão do substrato), a rugosidade  $w(l, t)$  obedece as equações:

$$w(l, t) \sim \log t \quad \text{e} \quad w(l, t) \sim \log l \quad (\text{veja página 27}). \quad (6.8)$$

Observando os gráficos das figuras 6.4 e 6.5, vemos que este resultado não está de acordo com os valores experimentais, indicando que este modelo não é útil para descrever a dinâmica de crescimento dos filmes.

### Equação KPZ sem correlação espacial

Vimos na secção 3.2 que a dimensão  $d = 2$  é crítica para a equação KPZ, e portanto, não podemos determinar analiticamente seus expoentes críticos. Vimos que a assinatura KPZ ( $\alpha + z = 2$ ) é sempre válida, para qualquer dimensão. Este valor está de bom acordo com os resultados da tabela 6.4. Todavia, simulações numéricas para a equação KPZ com  $d = 2$  resultam em  $\alpha \simeq 0,38$  e  $\beta \simeq 0,24$ . Acreditamos que a diferença entre nossos resultados experimentais e estes valores, seja devido à formação de microcristais de diamante durante o crescimento dos filmes [15], que introduz correlações espaciais de longo alcance no ruído  $\eta(\mathbf{x}, t)$ . Isto nos motivou a estudar os modelos levando em conta correlações na função  $\eta(\mathbf{x}, t)$  (veja secção 3.3). Diante disso, vamos prosseguir nossas análises levando em conta as equações com correlações no ruído.

### Equação EW com correlação espacial ( $\psi \neq 0$ )

Para a equação EW com correlações espaciais, estudada na secção 3.3.1, vimos que para  $d = 2$  os expoentes são dados por:

$$\alpha = \psi, \quad e \quad z = 2, \quad (6.9)$$

Na secção 3.3.1 apresentamos uma expressão analítica para  $w(l, t)$  com  $\alpha = 0,5$ . Na figura 6.6 temos o gráfico da equação (3.44) ajustados aos dados obtidos para o filme com concentração de 0,5%, mostrando que o perfil da curva teórica da rugosidade está em bom acordo com os resultados experimentais[13]. Todavia, para os expoentes críticos, os resultados experimentais ( $\alpha = 0,56 \pm 0,09$  e  $\beta = 0,34 \pm 0,02$ ) não estão de bom acordo com  $\alpha = 0,5$ ,  $\beta = 0,25$  e  $z = 2$ . Assim podemos concluir que a equação EW com correlações espaciais não descreve perfeitamente o crescimento dos filmes.

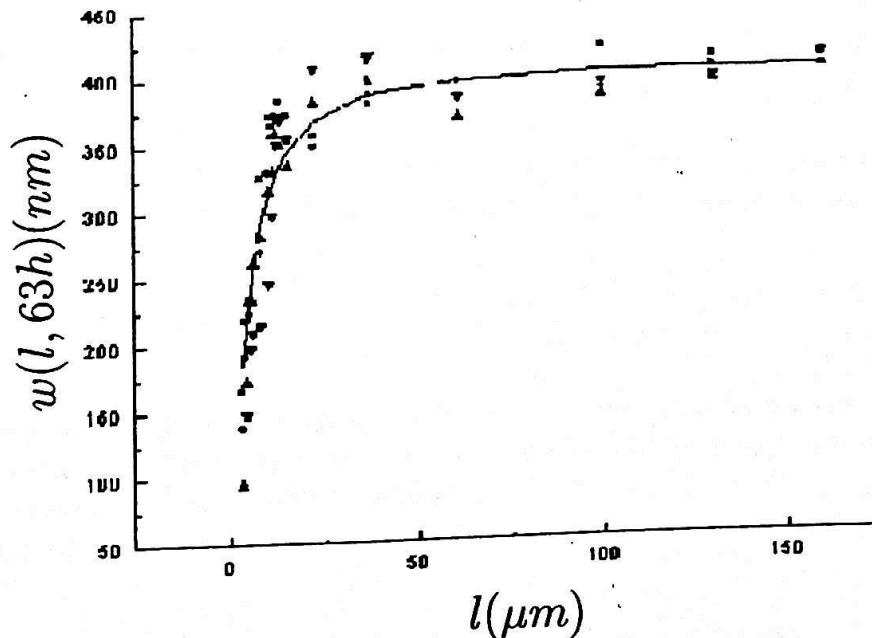


Figura 6.6: Gráfico da equação (3.44) ajustado aos dados rugosidade  $w(l, t)$  em função do tamanho da janela  $l$  para o filme de 0,5%.

### Equação KPZ com correlação espacial

Para a equação KPZ com  $\psi \neq 0$ , que estudamos na secção 3.3.2 temos:

$$\alpha + z = 2; \quad (6.10)$$

$$\alpha(\psi) = 1 + \frac{2\psi}{3} \quad e \quad (6.11)$$

$$z(\psi) = 2 - \frac{2\psi}{3}. \quad (6.12)$$

De acordo com os resultados da tabela 6.4,

$$\alpha + z = 2,21 \pm 0,30 \quad (6.13)$$

$$\alpha + z = 2,02 \pm 0,50 \quad (6.14)$$

mostrando boa concordância entre os resultados teóricos e experimentais.

Substituindo os resultados da tabela 6.4 nas equações (6.11) e (6.12) obtemos  $\psi = 0,84$  (0,5%) e  $\psi = 1,84$  (3,0%).

Na secção 3.3.3 vimos que, teoricamente, a distância média de correlação espacial  $\langle r \rangle$  está relacionada com o comprimento de correlação  $\xi$  através da relação:

$$\langle r \rangle = \frac{2\psi - 1}{2\psi} \xi \quad (6.15)$$

Se as correlações estiverem relacionadas com a formação de microcristais de diamante podemos esperar que  $\langle r \rangle$  seja da ordem do comprimento médio dos microcristais ou do diâmetro médio dos agregados cristalinos.

Para o filme de diamante com 0,5% de metano e 63 horas de deposição temos:

$$\psi = 0,84 \quad e \quad \xi(63h) = 14,01 \pm 0,10 \mu m, \quad (6.16)$$

substituindo esses resultados na equação (6.15) temos

$$\langle r(63h) \rangle = 5,66 \pm 0,40 \mu m. \quad (6.17)$$

Medindo o comprimento médio dos microcristais de diamante  $\langle l \rangle$  obtemos:

$$\langle l(63h) \rangle = 5,61 \pm 0,25 \mu m. \quad (6.18)$$

Fazendo os mesmos cálculos para o filme com 3,0% de metano e 35 h de deposição temos:

$$\langle r(35h) \rangle = 3,90 \pm 0,52 \mu m, \quad (6.19)$$

medidas do diâmetro médio dos grãos (“couve-flores”)  $\langle d \rangle$  resultaram em

$$\langle d(35h) \rangle = 3,94 \pm 0,52 \mu m. \quad (6.20)$$

Notamos então que há muito boa concordância entre as previsões para  $\langle r \rangle$  e os valores obtidos para  $\langle l \rangle$  e  $\langle d \rangle$ . Levando em conta esses resultados acima e que a assinatura da KPZ é obedecida, dentro dos erros experimentais, vemos que a dinâmica de crescimento dos filmes de diamante é bem descrita pela equação estocástica de Kardar, Parisi e Zhang, quando ocorrem correlações espaciais de longo alcance no ruído  $\eta(\mathbf{x}, t)$ .



# Conclusões

A comparação dos expoentes críticos previstos nos modelos de crescimento de superfícies com as medidas experimentais para os filmes de diamante nos sugerem as seguintes conclusões:

*i)* A dinâmica de crescimento do filmes de diamante pode ser descrita pela equação KPZ com correlações espaciais de longo alcance no ruído.

*ii)* O expoente de Hölder obtido pela medida da dimensão fractal é compatível com o expoente de rugosidade, sugerindo que a superfície do filme é um fractal auto-afim.

*iii)* O valor dos expoentes críticos mudam quando mudamos a concentração de gás metano usada na deposição, o que pode ser entendido como consequência das diferentes morfologias da superfície (cristais bem facetados ou estrutura do tipo couve-flor). Todavia, a dinâmica da superfície continua descrita pela equação KPZ.

*iv)* O comprimento de correlação  $\xi$  está relacionado com a distância média de correlação de ruído  $\langle r \rangle$  de acordo com:

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

onde  $\psi$  é o parâmetro que caracteriza o decaimento espacial das correlações. Nos filmes de diamante,  $\langle r \rangle$  é compatível com o comprimento médio dos microcristais  $\langle l \rangle$  e do diâmetro médio dos agregados cristalinos ("couve-flores")  $\langle d \rangle$ .

## Apêndice A

# Teoria de Perturbação e Grupo de Renormalização

A equação KPZ pode ser resolvida perturbativamente a partir da solução da equação linear EW. Para este fim, tomamos a transformada de Fourier na equação (3.25) e escrevemos o resultado da seguinte forma [5]

$$h(\mathbf{k}, \omega) = G_0(\mathbf{k}, \omega)\eta(\mathbf{x}, t) + \lambda \mathcal{N}[h(\mathbf{k}, \omega)], \quad (\text{A.1})$$

onde definimos o propagador  $G_0(\mathbf{k}, \omega) \equiv 1/(\nu^2 - i\omega)$  e o termo  $\mathcal{N}[h(\mathbf{k}, \omega)]$  é uma integral funcional não linear da altura. A constante de rede  $a$  nos fornece o valor máximo de  $k$  no espaço dos momentos,  $k < \Lambda$ .

Se  $\lambda = 0$ , temos uma solução exata para esta equação. Se  $\lambda \neq 0$ , não temos a solução exata devido ao termo não linear  $\mathcal{N}$  [12]. Entretanto, se considerarmos  $\lambda$  como um pequeno parâmetro, podemos tentar resolver o problema perturbativamente. Para isto, substituímos a expressão total de  $h(\mathbf{k}, \omega)$  na equação (A.1) de forma iterativa, dentro da integral funcional e obtemos:

$$\tilde{h}(\mathbf{k}, \omega) = G_0(\mathbf{k}, \omega)\eta(\mathbf{x}, t) + \lambda \mathcal{N}[G_0(\mathbf{k}, \omega)\eta(\mathbf{x}, t) + \lambda \mathcal{N}]. \quad (\text{A.2})$$

Podemos continuar este processo iterativo na equação (A.1) e truncar no termo de ordem desejado.

De uma forma geral definimos  $h(\mathbf{k}, \omega) = G(\mathbf{k}, \omega)\eta(\mathbf{x}, t)$ , deste modo encontramos o propagador efetivo [5]

$$G(\mathbf{k}, 0) = G_0(\mathbf{k}, 0) + \frac{\lambda^2 D}{\nu^3} G_0(\mathbf{k}, 0) \left( \frac{d-2}{2d} \right) k^2 K_d \int^\Lambda q^{d-3} dq \quad (\text{A.3})$$

onde  $K_d = 2^{d-1} \pi^{d/2} \Gamma(d/2)$ . A partir do propagador efetivo, podemos obter as expressões para os parâmetros efetivos  $\tilde{\nu}$ ,  $\tilde{D}$  e  $\tilde{\lambda}$ ,

$$\tilde{\nu} = \nu \left[ 1 - \frac{\lambda^2 D}{\nu^3} \left( \frac{d-2}{2d} \right) K_d \int^\Lambda q^{d-3} dq \right] \quad (\text{A.4})$$

$$\tilde{D} = D \left[ 1 + \frac{\lambda^2 D}{\nu^3} K_d \int^\Lambda q^{d-3} dq \right] \quad (\text{A.5})$$

$$\tilde{\lambda} = \lambda \quad (\text{A.6})$$

Nas equações (A.4) e (A.5), as integrais divergem quando fazemos o limite inferior igual a zero, neste caso, a série perturbativa perderia o sentido. Para resolver este problema usamos o procedimento do *Grupo de Renormalização* [5, 12], que consiste em eliminar as divergências dos termos da série perturbativa, estabelecendo um “cut off” no limite inferior da integral.

Após este procedimento encontramos as *equações de fluxo*, que determinam o comportamento dos parâmetros efetivos  $\nu$ ,  $D$  e  $\lambda$  com a reescala,

$$\frac{d\nu}{dl} = \nu \left[ z - 2 + K_d g^2 \frac{2-d}{4d} \right], \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{dD}{dl} = D \left[ z - d - 2\alpha + K_d \frac{g^2}{4} \right], \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{d\lambda}{dl} = \lambda [\alpha + z - 2]. \quad (\text{A.9})$$

onde a constante de acoplamento é definida por

$$g^2 \equiv \frac{\lambda^2 D}{\nu^3}. \quad (\text{A.10})$$

Os expoentes podem ser obtidos encontrando os pontos fixos das equações de fluxo, que são determinados a partir das equações

$$\frac{d\nu}{dl} = \frac{dD}{dl} = \frac{d\lambda}{dl} = 0. \quad (\text{A.11})$$

Nos pontos fixos, a equação KPZ seria invariante por uma transformação de escala.

Vamos analisar inicialmente o caso  $\lambda = 0$ , que é a equação EW. Neste caso as equações (A.8) e (A.11) nos levam as seguintes condições:

$$\begin{aligned}
 z - 2 = 0 & \implies z = 2 \\
 z - d - 2\alpha = 0 & \implies \alpha = \frac{2-d}{2}
 \end{aligned}
 \tag{A.12}$$

que está de acordo com o vimos na secção 3.1. Nestas condições  $\nu$  não depende de  $D$ , isto é, eles se reescalam independentemente.

Quando  $\lambda \neq 0$  na equação KPZ, vimos anteriormente que os parâmetros não podiam ser independentes com a reescala. A equação  $\frac{d\lambda}{dl} = 0$  dá  $\alpha + z = 2$  que vale para qualquer dimensão, e está de acordo como vimos na secção 3.2.2. Essa relação é chamada de *assinatura da equação KPZ*.

Como o parâmetro de acoplamento  $g$  é uma função dos parâmetros  $\nu$ ,  $D$  e  $\lambda$ , devemos também calcular os pontos fixos para a equação de fluxo de  $g$ . Usando as equações (A.7),(A.8),(A.9) e (A.10) obtemos:

$$\frac{dg}{dl} = g \left[ \frac{2-d}{2} + K_d \frac{2d-3}{4d} g^2 \right].
 \tag{A.13}$$

Os pontos fixos são obtidos através da condição  $\frac{dg}{dl} = 0$ , assim temos:

$$g_1^* = 0 \quad \text{e} \quad g_2^* = \pm \left[ \frac{(d-2)}{(2d-3)} \frac{2d}{K_d} \right]^{1/2}.
 \tag{A.14}$$

Apartir destes resultados podemos analisar o comportamento de  $g$  na vizinhança destes pontos para diferentes valores de  $d$ .

a) Para  $d = 1$  temos:

$$g_1^* = 0 \quad g_2^* = \left( \frac{2}{K_d} \right)^{1/2}.
 \tag{A.15}$$

O ponto fixo  $g_2^*$  é atrativo, isto é, se iniciarmos o fluxo de um ponto  $g$  diferente de  $g_2^*$  este flui em direção a  $g_2^*$ , independente do valor inicial. Por outro lado, o ponto  $g_1^*$  é repulsivo, se iniciarmos o fluxo de um ponto  $g$  diferente de  $g_1^*$ , o sistema se afasta de  $g_1^*$ , como está ilustrado na figura A.1. Se inserirmos o valor de  $g_2^*$  da equação (A.15) nas equações (A.7), (A.8), (A.9) e (A.11) encontramos:

$$z = \frac{3}{2} \quad \text{e} \quad \alpha = \frac{1}{2} \quad [\text{KPZ } (d=1)]
 \tag{A.16}$$

que está de acordo com a solução exata da secção 3.2.2.

b) Para  $d = 2$  a equação (A.14) nos fornece:

$$\frac{dg}{dl} = K_{d=2} \frac{g^3}{8} = 4\pi^3 g^3, \quad (\text{A.17})$$

como vemos,  $g$  cresce sempre com a reescala. O ponto  $g = 0$  é repulsivo, não temos um ponto fixo diferente de zero. A dimensão  $d = 2$  é crítica para KPZ. Não há como tratarmos perturbativamente este caso.

c) Para  $d > 2$ , temos um ponto fixo diferente de zero, mas é repulsivo, como indica a figura A.1. Se  $g < g_2^*$ , temos um *regime de acoplamento fraco*. a constante de acoplamento vai a zero, neste caso o crescimento é descrito pela equação de EW. Se  $g > g_2^*$ , temos um regime de acoplamento forte, a constante de acoplamento vai para o infinito, isto indica uma nova propriedade de escala, na qual os expoentes não podem ser obtidos perturbativamente.

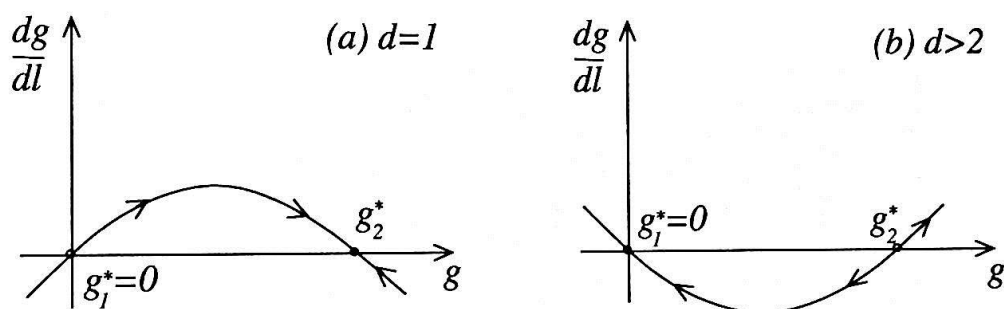


Figura A.1: Pontos fixos: a) Fluxo de  $g$  para  $d = 1$ ; b) Fluxo para  $d > 2$ .

## Apêndice B

# Tabela de dados

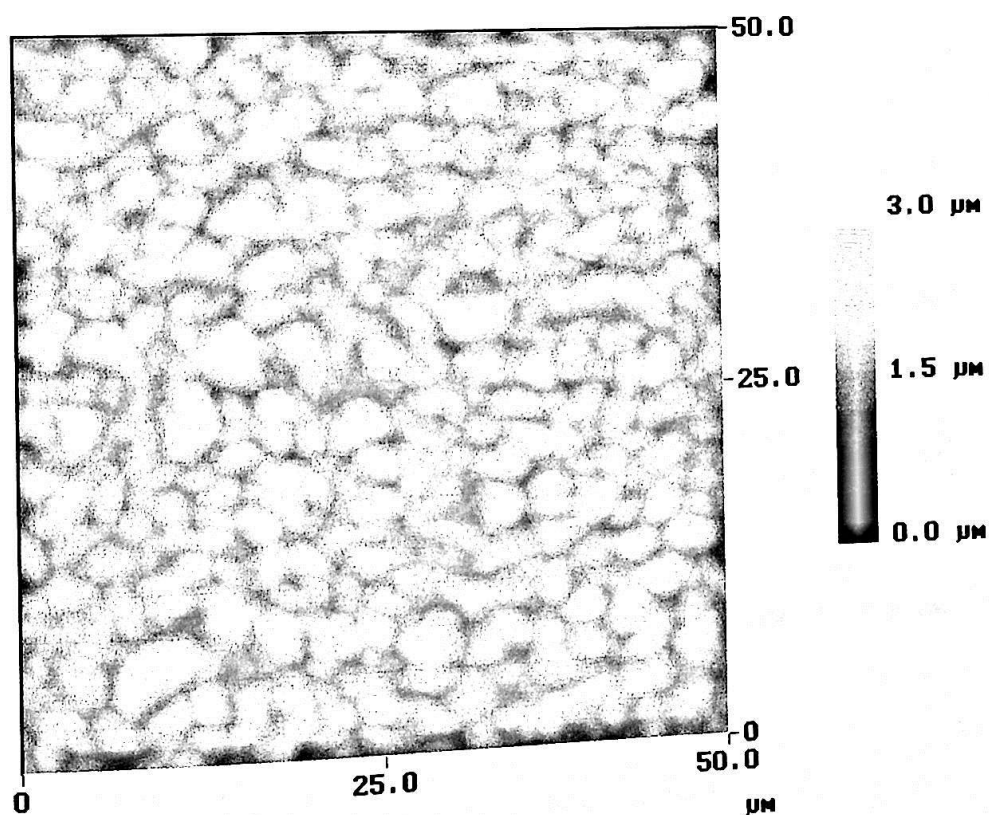
Valor da rugosidade em função do tamanho da janela  $l$  em 12 áreas do filme de 35 horas e 3,0% de metano.

$l$ ( $\mu\text{m}$ )	Rugosidade (nm)					
	1	2	3	4	5	6
-						
01	13,841	12,710	22,174	24,525	17,393	19,411
02	21,557	19,435	29,517	32,345	39,112	26,407
03	35,159	33,979	38,394	40,316	51,806	34,053
04	42,002	42,992	50,487	44,470	58,036	42,346
05	44,876	50,747	70,542	50,105	66,194	49,508
06	54,683	62,514	89,601	54,750	68,576	56,523
08	66,318	74,102	85,570	58,492	67,710	74,955
10	67,862	70,913	88,567	64,275	71,522	82,375
11	69,307	69,323	84,960	66,918	72,143	82,073
12	70,153	67,047	81,391	68,986	73,045	81,070
13	71,418	65,935	81,016	71,369	74,420	80,615
15	71,191	67,384	79,801	75,032	78,125	78,535
22	77,853	72,102	76,222	78,573	74,236	70,167
37	79,964	77,419	71,204	78,738	77,266	71,498
50	81,511	88,677	70,863	77,931	81,440	74,248
-	7	8	9	10	11	12
01	24,283	16,839	17,934	14,424	20,686	14,423
02	45,380	28,958	35,142	26,431	38,763	26,740
03	53,784	41,084	51,273	39,260	54,004	33,425
04	60,284	42,618	53,134	47,775	63,256	37,981
05	65,829	49,908	54,125	47,541	70,569	46,125
06	69,417	58,930	56,127	49,062	66,571	48,187
08	71,897	64,062	64,156	51,831	72,322	48,909
10	67,023	61,918	66,459	59,157	81,960	53,667
11	68,249	63,613	65,346	64,942	81,749	56,960
12	72,692	67,592	63,913	70,620	80,748	59,881
13	73,611	70,683	62,540	73,460	79,549	62,226
15	73,823	71,500	66,438	76,419	79,507	65,958
22	74,959	74,914	74,914	82,866	80,067	73,926
37	74,271	80,576	86,306	85,698	82,915	83,484
50	76,149	88,490	86,326	83,129	86,536	87,196

## Apêndice C

# Imagens de AFM dos filmes

### C.1 Filme crescido com 3,0% de metano e 20 horas de deposição



*Figura C.1:  $l = 50 \mu\text{m}$ .*



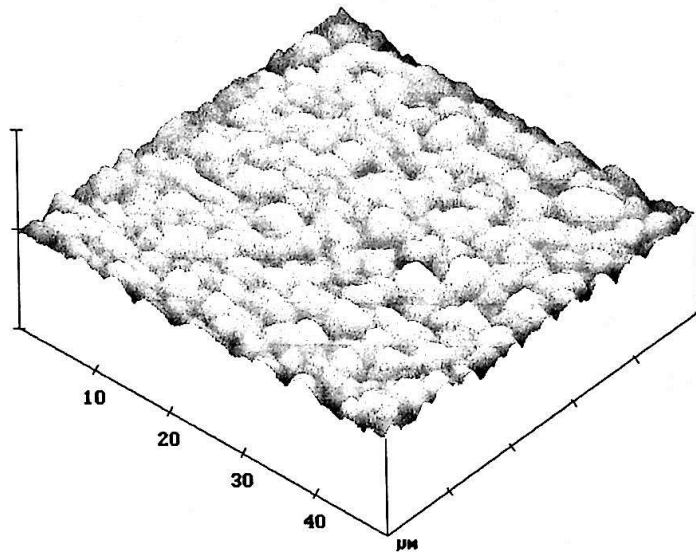


Figura C.2: Visão lateral superior,  $l = 50 \mu\text{m}$ , escala em  $z = 3 \mu\text{m}/\text{div}$ .

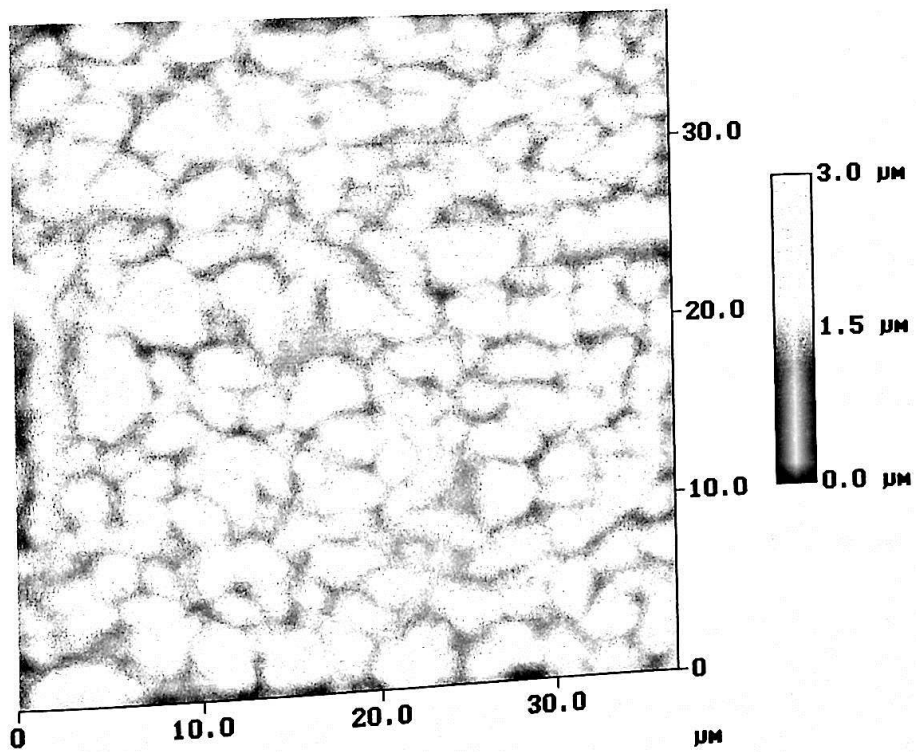
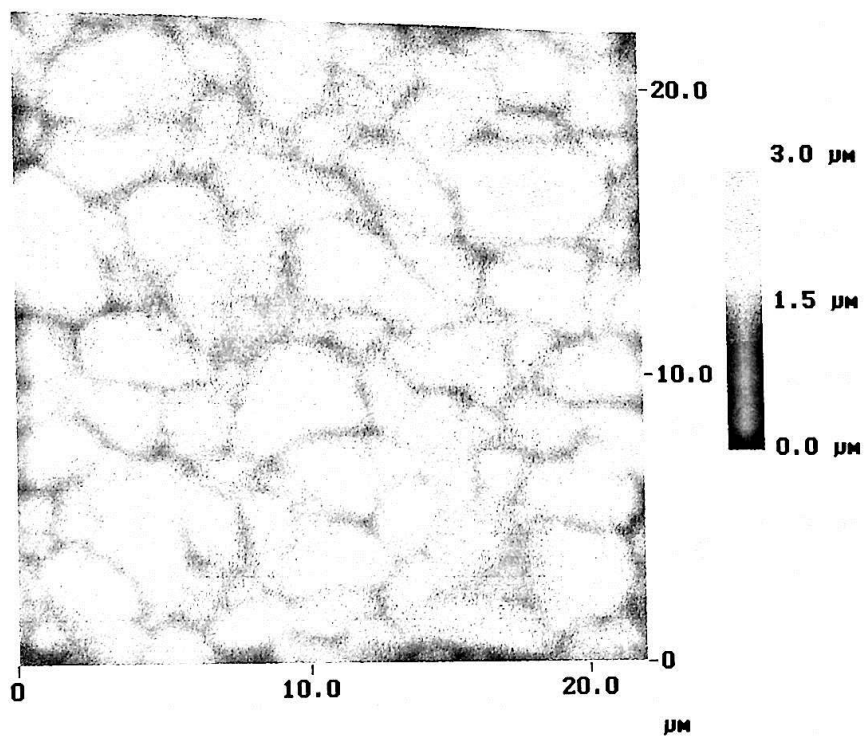
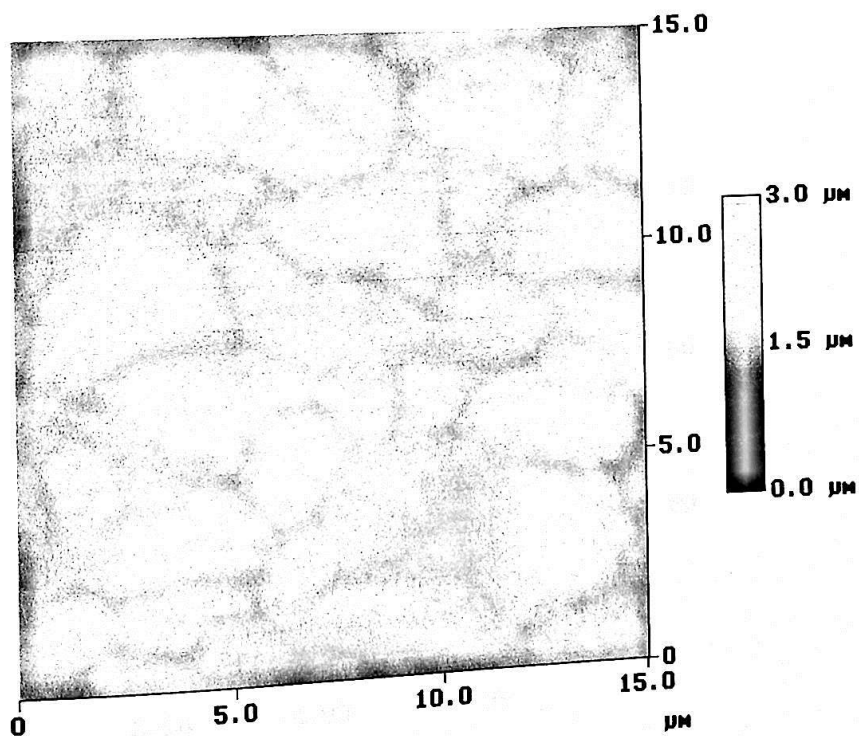


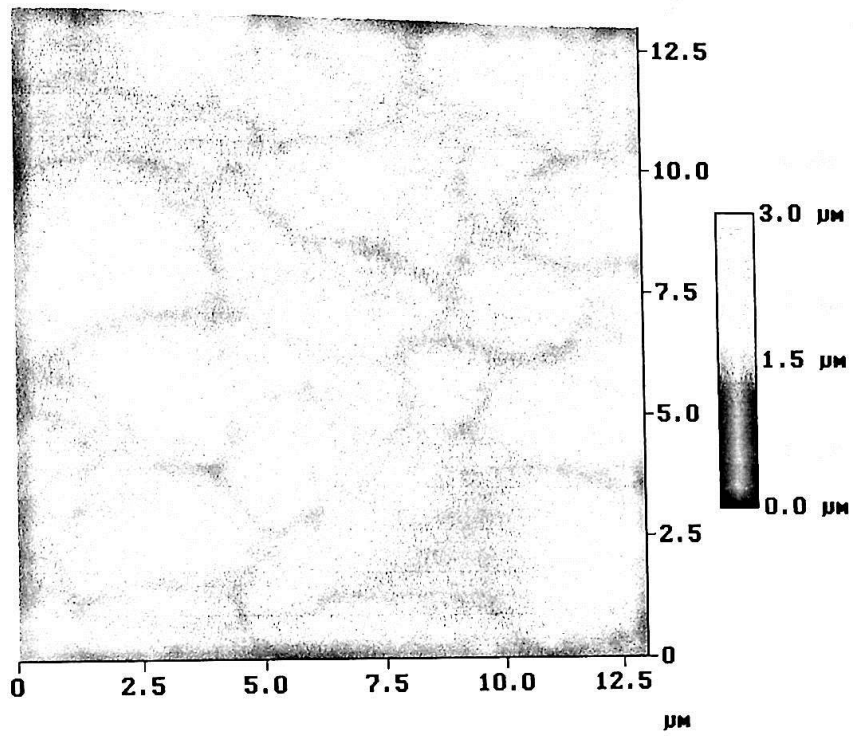
Figura C.3:  $l = 37 \mu\text{m}$ .



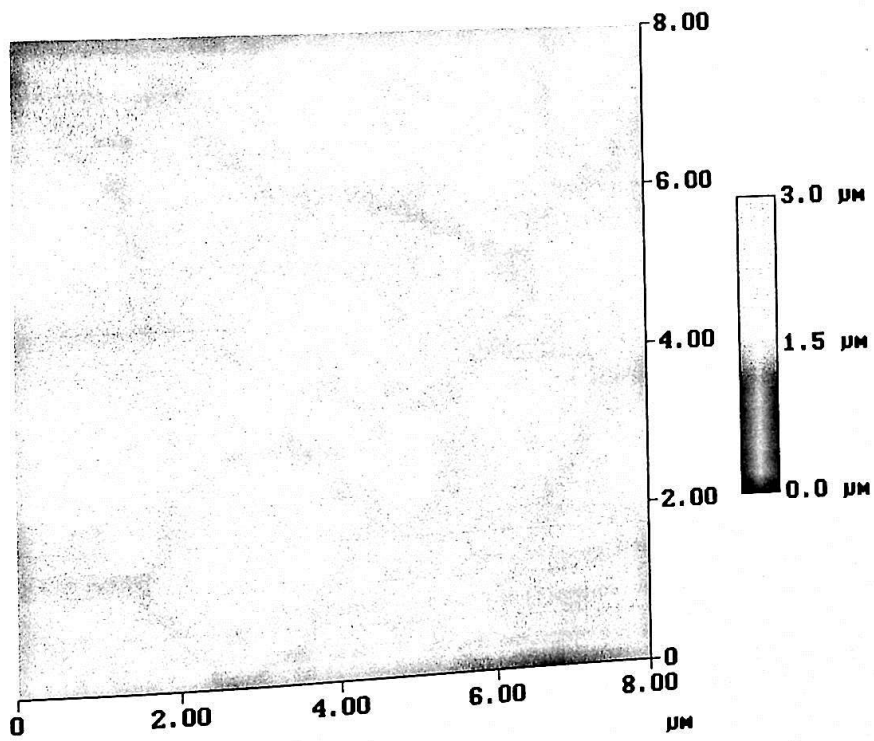
*Figura C.4:  $l = 22 \mu\text{m}$ .*



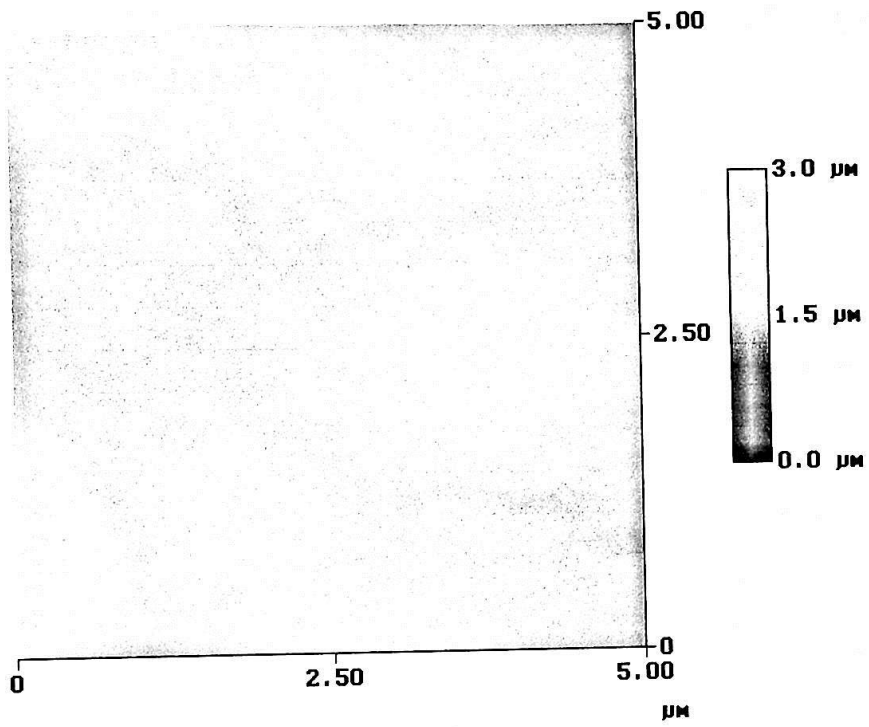
*Figura C.5:  $l = 15 \mu\text{m}$ .*



*Figura C.6:  $l = 13 \mu\text{m}$ .*

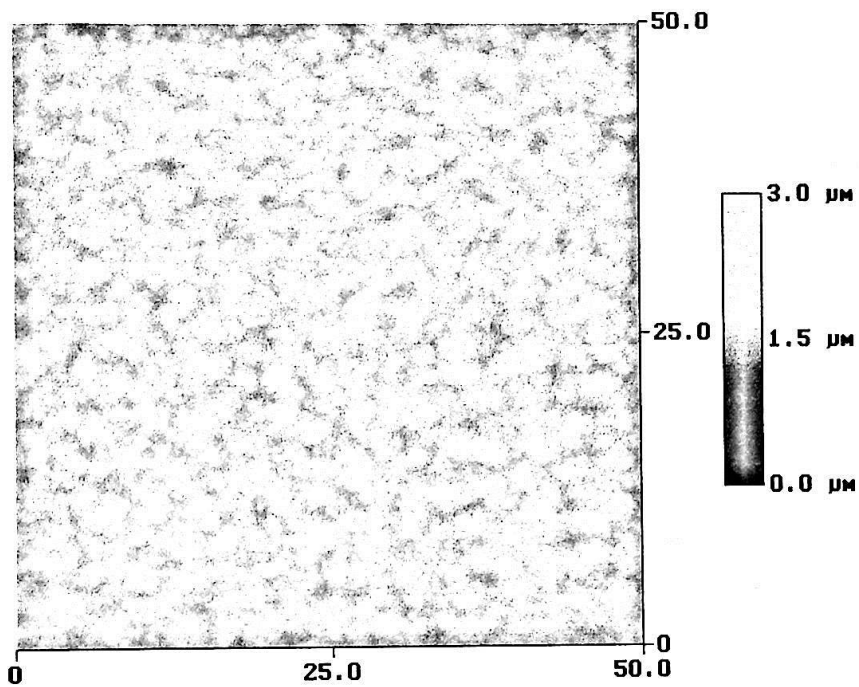


*Figura C.7:  $l = 8 \mu\text{m}$ .*

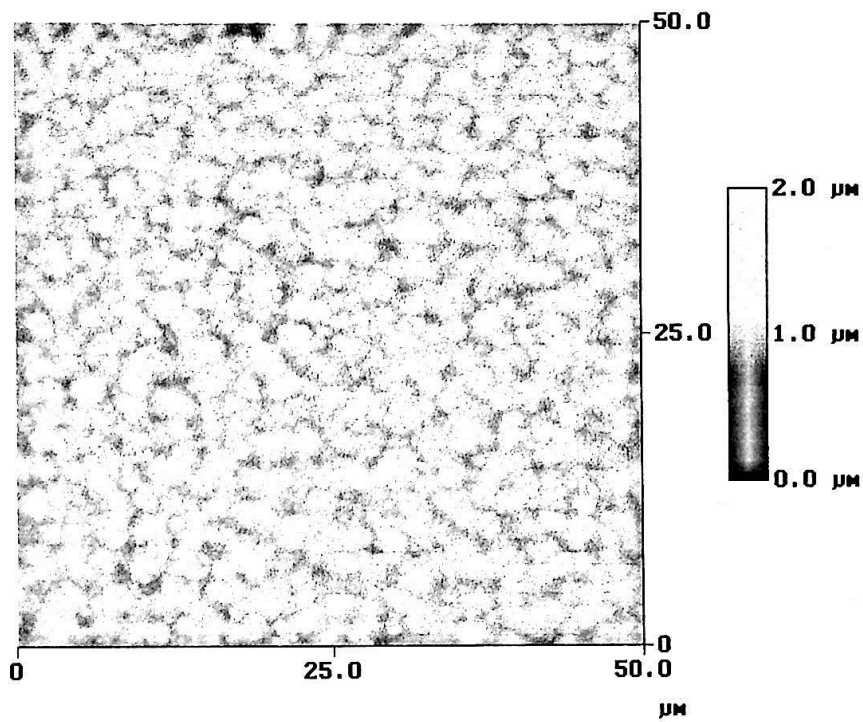


*Figura C.8:  $l = 5 \mu\text{m}$ .*

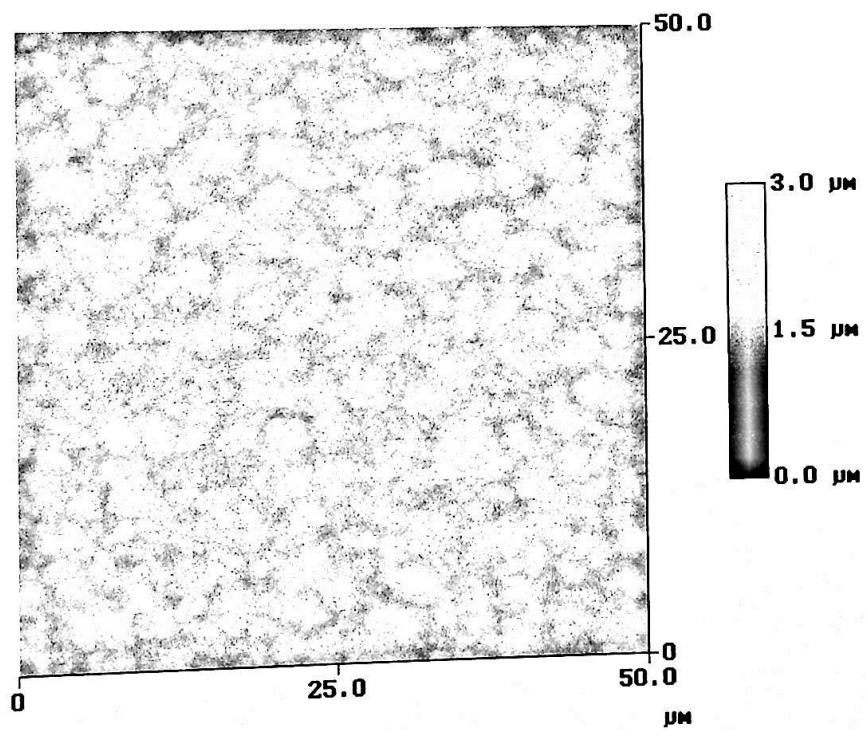
## C.2 Filmes com 3,0% de metano e diferentes tempos de deposição



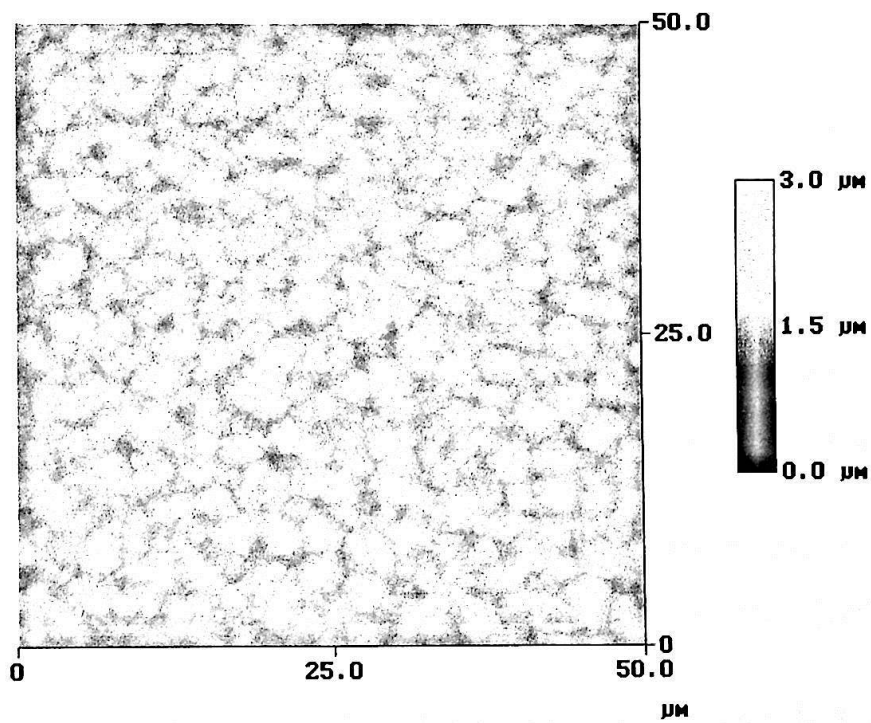
*Figura C.9: 10 horas e 54 minutos.*



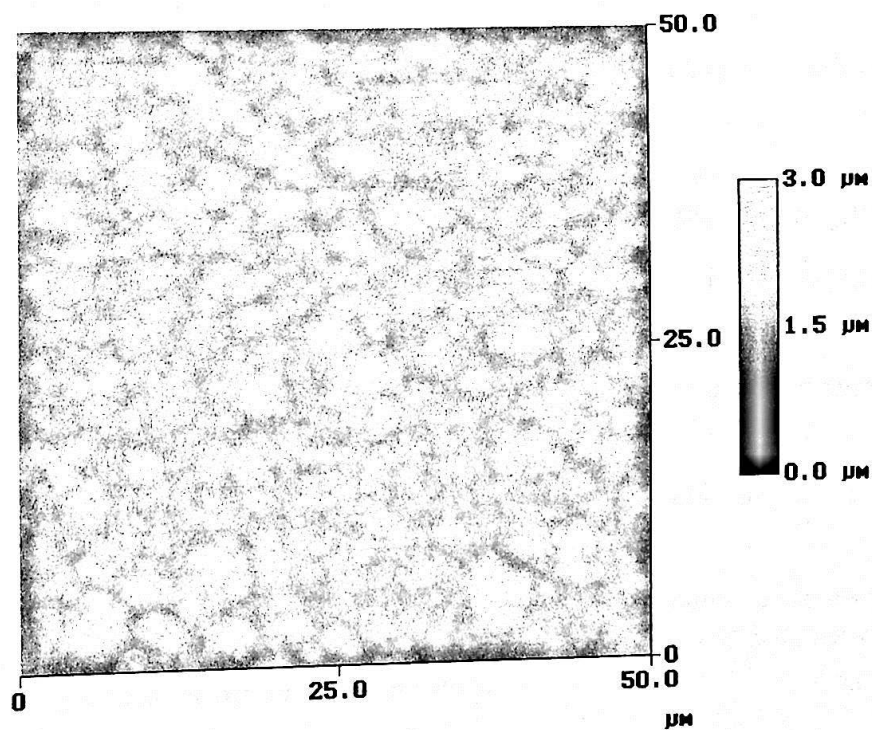
*Figura C.10: 12 horas e 37 minutos.*



*Figura C.11: 16 horas.*



*Figura C.12: 24 horas.*



*Figura C.13: Entre 30 e 40 horas.*



# Referências Bibliográficas

- [1] Jeans Feder, *Fractals*, Plenum Press - New York and London, 1988.
- [2] Paul S. Addison, *Fractals and chaos: An illustrated course*, IOP Publishing Ltd - Napier University, Edinburgo, 1997.
- [3] B. B. Mandelbrot, *The fractal geometry of nature*, Freeman - San Francisco, 1982.
- [4] F. family and T. Vicsek, *Dynamics of fractal surfaces*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore 1991.
- [5] A. L. Barabási, H. E. Stanley, *Fractal concepts in surface growth*, Cambridge University Press, 1995.
- [6] B. Dubuc, S. W. Zucker, C. Tricot, J. F. Quiniou, D. Wehbi, *Evaluating the fractal dimension of surfaces*, Proc. R. Soc. Lond. A **425**, 113(1989).
- [7] S. F. Edwards F. R. S. and D. R. Wilkinson, *The surface statistics of a granular aggregate*, Proc. R. Soc. Lond. A **381**, 17-31 (1981).
- [8] F. Family and T. Vicsek, *Scaling of the active zone in the Eden process on percolation networks and the ballistic deposition model*, J. Phys. A **18**, L75-L81(1985).
- [9] T. Nattermann and L. Tang, *Kinetic surface roughening. I. The Kardar-Parisi-Zang equation in the weak-coupling regime*, Phys. Rev. A **45**, 7156-7161(1992).
- [10] M. Kardar, G. Parisi, Y. C. Zang, *Dynamic scaling of growing interfaces*, Phys. Rev. Lett. **56**, 889(1996).
- [11] M. Kardar, *Dynamic scaling phenomena in growth processes*, Physica B **221**, 60(1996).
- [12] E. Medina, T. Hwa and M. Kardar, *Burgers equation with correlated noise: Renormalization-group analysis and applications to directed polymers and interface growth*, Phys. Rev. A **39**, 3053-3075(1989).
- [13] M. Cattani and M.C. Salvadori, *Dynamic scaling phenomena in diamond films*, Aceito para publicação no Surface Review and Letters.

- [14] P. Meakin and R. Jullien, *Spatially correlated ballistic deposition on one- and two-dimensional surfaces*, Phys. Rev. A **41**,983-993(1990).
- [15] M. Cattani and M. C. Salvadori *Critical exponents of diamond films: possible influence of spatially correlated noise*, Thin Solid films **376**,264-266(2000).
- [16] M. C. Salvadori, L. L. Melo, D. R. Martins, A. R. Vaz and M. Cattani, *Methane concentration in the critical exponents of diamond films*, Submetido ao Thin Solid films.
- [17] A. L. Companion, *Ligação Química*, Ed. Edgard Blücher - São Paulo.
- [18] U. C. Angus, F. A. Buck, M. Sunkara, T. F. Groth, C. C. Hainman and R. Gat, *Diamond growth at low pressures*, MRS Bull, october - 1989.
- [19] M. C. Salvadori, V. P. Mammana, O. G. Martins and F. T. Degasperi, *Plasma-assisted chemical vapor in a tunable microwave cavity*, Plasma Sources Sci. Technol. **4**(1995) 489-494.
- [20] C. L. Fritzen, *Estudo da nucleação do diamante obtido por deposição química a vapor*, Tese de doutorado IF-UFRGS (1990).
- [21] K. Suzuki, A. Sawabe and T. Inuzuka, *Growth of diamond thin films by plasma chemical vapour and characteristics of the plasma*, J. Appl. Phys. **29**(1990) 153-157.
- [22] X. Jiang, K. Schiffmann, A Westphal and C. P. Klages, *Atomic-force-microscopic study of heteroepitaxial diamond nucleation on (100) silicon*, Appl. Phys. Lett. **63**(1993) 1203-1205.
- [23] B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov and B. V. Derjagin, *Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces*, J. Crystal Growth **52**(1981) 219-226.
- [24] J. S. Kim M. H. Kim S. S. Park and J. Y. Lee, *The morfology changes in diamond synthesized by hot filament chemical vapor deposition*, J. Appl. Phys. **67**(1990) 3354-3357.
- [25] P. K. Bachmann, D. Leers and H. lydtin, *Towards a general concept of diamond chemical vapor deposition*, Diamond Related Matter **1** (1991) 1-12.
- [26] S. C. Eaton and M. K. Sunkara, *Construction of a new C-O-H ternary diagram for diamond deposition from vapor fase*, Diamond Related Matter **9** (2000) 1320-1326.
- [27] P. V. Huong, *Structural studies of diamond films and ultrahard materials by Raman and micro-Raman spectrocopies*, Diamond Related Matter **1** (1991) 33-41.
- [28] P. Ascarelli, E. Cappelli, F. Pinzari, V. Fares, C. veroli and S. Matelli, *Relation among growth rate, microstructure and physical properties of diamond films*, Diamond Related Matter **5** (2000) 308-311.

- [29] M.C. Salvadori, M. G. Silveira and M. Cattani, *Measurement of critical exponents of diamond films by atomic force microscopy imaging*, Phys. Rev. E **58** (1998) 6814.
- [30] M.C. Salvadori, M. G. Silveira and M. Cattani, *Roughness and critical exponents of diamond films*, Thin Solids Films **354** (1999).
- [31] K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate and T. Horiuchi, *Synthesis of diamond by use of microwave plasma chemical-vapor deposition: Morphology and growth of diamond films*, Phys. Rev. B **38**,4067-4084(1988).