

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE**

**INSTITUTO DE FÍSICA**

**Escala da Rugosidade e Estrutura  
Polimérica em um Modelo de  
Deposição, Difusão e Polimerização**

**Jônatas Araujo Ribeiro Euzébio**

jonatas@if.uff.br

**Orientador: Fábio David Alves Aarão Reis**

reis@if.uff.br

Tese apresentada ao Departamento de Física  
da UFF como requisito parcial para a  
obtenção do título de Doutor em Física.

Niterói, agosto de 2010.

# Agradecimentos

A Deus.

À minha mãe, pelo exemplo, presença e incentivo, e à minha irmã, pelo apoio.

Ao meu orientador, cuja participação foi fundamental para a conclusão desta tese.

À todas as outras pessoas – familiares, amigos, colegas e professores – que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro.

# Resumo

A polimerização por deposição de vapor químico (CVDP) apresenta vantagens sobre os métodos de preparação em solução. Essa técnica de crescimento de filmes poliméricos, além de não requerer catalisadores, solventes ou iniciadores, o que evita materiais indesejáveis na amostra final, é capaz de produzir recobrimentos conformais de micro e nanoestruturas. Estas características possibilitam aplicações diversas e têm atraído bastante interesse nos últimos anos.

Estudamos um modelo de crescimento de filmes poliméricos usando simulações numéricas e conceitos de escala. Durante a deposição, cada novo monômero segue em uma direção perpendicular ao substrato, agrega no primeiro contato com o depósito e executa até  $G$  passos ao longo dos polímeros, propagando uma cadeia existente ou nucleando um novo polímero. Alguns resultados qualitativos concordam com um modelo anterior para CVDP com difusão coletiva, como o aumento da rugosidade e a diminuição da densidade com  $G$ . Isso sustenta a interpretação de  $G$  como uma razão entre o coeficiente de difusão e o fluxo de monômeros. Fizemos um estudo sistemático de propriedades de escala da rugosidade superficial e do tamanho e forma dos polímeros. Para  $G$  elevado, os polímeros são esticados na direção perpendicular ao substrato e têm tamanho típico aumentando com  $G^{1/2}$ . Isso é explicado pela solução do problema de captura de caminhantes aleatórios, que ilustra a conexão de processos superficiais e propriedades internas. As distribuições de tamanhos de polímeros são monotonicamente decrescentes para todos os valores de  $G$  e bem largas, de modo que uma grande quantidade de cadeias pequenas e de cadeias muito maiores que a média é encontrada em amostras típicas. A rugosidade da superfície obedece a escala de Kardar-Parisi-Zhang, e contrasta com a aparente escala anômala de modelos CVDP anteriores com fluxo oblíquo de monômeros. No entanto, o cálculo de expoentes confiáveis requer a consideração de fortes correções de tamanho-finito. São discutidas aplicações possíveis e extensões desse modelo.

# Abstract

Chemical vapor deposition polymerization (CVDP) has advantages over the preparation methods in solution. This polymer films growth technique requires no catalyst, solvent, or initiator, thus avoiding undesired materials in the final sample, and can produce conformal coatings of micro and nanostructures. These features give rise to different applications, thus it attracted increasing interest in the last years.

We study a model for growth of polymer films using numerical simulations and scaling concepts. During the deposition, each new monomer flows in a direction perpendicular to the substrate, aggregates at the first contact with the deposit and executes up to  $G$  steps along the polymers, propagating an existing chain or nucleating a new polymer. Some qualitative results agree with those of a previous model for CVDP with collective diffusion, such as the roughness increase and density decrease with  $G$ . This supports the interpretation of  $G$  as a ratio between diffusion coefficient and monomer flux. We perform a systematic study of scaling properties of the surface roughness and of polymer size and shape. For large  $G$ , the polymers are stretched in the direction perpendicular to the substrate and have typical size increasing as  $G^{1/2}$ . This is explained by the solution of the problem of random walk trapping, which illustrates the connection of surface processes and bulk properties. The distributions of polymer sizes are monotonically decreasing for all  $G$  and very broad, thus a large number of small chains and of chains much larger than the average is found in typical samples. The surface roughness obeys Kardar-Parisi-Zhang scaling, in contrast to the apparent anomalous scaling of previous CVDP models with oblique monomer flux. However, the calculation of reliable exponents requires accounting for huge finite-size corrections. Possible applications and extensions of this model are discussed.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Recobrimento e Polimerização de Superfícies</b>	<b>4</b>
2.1	Introdução . . . . .	4
2.2	Técnicas de Recobrimento de Superfícies . . . . .	5
2.2.1	Recobrimento por Mergulho (Dip Coating) . . . . .	6
2.2.2	Extrusão (Extrusion) . . . . .	6
2.2.3	Recobrimento por Giro (Spin Coating) . . . . .	7
2.2.4	Recobrimento por Rolos (Roll Coating) . . . . .	7
2.2.5	Recobrimento por Pó (Powder Coating) . . . . .	8
2.2.6	Epitaxia por Feixe Molecular (MBE) . . . . .	8
2.2.7	Deposição de Vapor Químico (CVD) . . . . .	9
2.3	Polimerização por Deposição de Vapor Químico (CVDP) . . . . .	11
2.3.1	Como Funciona a CVDP . . . . .	12
2.3.2	Aplicações e Trabalhos Experimentais Realizados em CVDP . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Conceitos de Escala, Modelos de Crescimento e Classes de Universalidade</b>	<b>20</b>
3.1	Introdução . . . . .	20
3.2	Conceitos de Escala . . . . .	21
3.3	Modelos de Crescimento e Classes de Universalidade . . . . .	29
3.3.1	Deposição Aleatória . . . . .	31
3.3.2	Deposição Aleatória com Relaxação Superficial – Equação EW . . . . .	34

3.3.3	Deposição Balística – Equação KPZ . . . . .	38
3.3.4	Outros Modelos Discretos na Classe KPZ . . . . .	41
3.3.5	Modelos para CVDP . . . . .	43
<b>4</b>	<b>Escala de Rugosidade da Superfície e Estrutura Polimérica em um Modelo para Crescimento e Polimerização de Filmes</b>	<b>49</b>
4.1	Introdução . . . . .	49
4.2	Modelo para Polimerização e Crescimento de Filmes e Comparação com Resultados Anteriores . . . . .	50
4.3	Escala Dinâmica da Rugosidade Superficial . . . . .	57
4.4	Efeitos da Difusão nas Propriedades dos Polímeros . . . . .	66
<b>5</b>	<b>Conclusões</b>	<b>73</b>

# Capítulo 1

## Introdução

A maioria das propriedades de materiais reais depende de forma crucial da presença de imperfeições – vacâncias em cadeias atômicas, deslocamentos de átomos, rugosidade de superfícies e interfaces – remanescentes das condições de não-equilíbrio sob as quais o material foi formado. A ciência do crescimento de cristais tem evoluído para que cada vez mais nos aproximemos do sólido cristalino perfeito, ideal, como evidenciado por técnicas experimentais como a de epitaxia por feixe molecular (MBE), que permite a produção de dispositivos com precisão ao nível de planos atômicos individuais. Entretanto, o sucesso desta e de outras técnicas depende muito da habilidade de controlar os efeitos de desordem das condições de não-equilíbrio e estabelecer, ainda que empiricamente, a relação entre as condições de crescimento e a estrutura resultante.

Uma das características notáveis da tecnologia moderna está no papel importante da superfície e de regiões próximas à superfície dos materiais. Feixes de íons, de elétrons e laser pulsado são usados para modificar a composição e estrutura de superfícies, filmes finos são depositados a partir de uma variedade de fontes, reações catalíticas e de oxidação são estudadas sob condições controladas. A disponibilidade de técnicas de análise sensíveis à composição e à estrutura da superfície externa dos sólidos tem sido de extrema importância para esses métodos.

De modo geral, a morfologia de uma superfície irregular pode ser caracterizada pela distribuição de suas alturas locais, distribuição esta que pode variar ou não no tempo.

No estudo de superfícies e interfaces, estamos interessados não apenas na morfologia de várias interfaces pré-formadas, mas também em sua evolução temporal. Algumas superfícies são formadas como resultado de um processo de deposição, outras devido à erosão. Algumas interfaces se propagam através de meios inhomogêneos. Estudos nesse sentido têm recebido considerável atenção nos últimos anos [1-5].

É possível modificar uma superfície aplicando-se um recobrimento ao material, de modo a torná-lo mais apropriado para alguma aplicação. Recobrimentos típicos são as pinturas e as diversas coberturas de superfície usadas para proteger casas, pontes, automóveis, etc. Tais coberturas protegem a superfície de corrosão e degradação, e podem fornecer outras vantagens funcionais como tornar o material à prova d'água ou à prova de fogo, além de melhorar a aparência. Adesivos são aplicados a papéis ou plásticos para produzir etiquetas e fitas para variados propósitos. Uma fina camada de adesivo é aplicada sobre papel para produzir blocos de notas auto-aderentes. Janelas de vidro são recobertas com uma série de materiais para torná-las mais fortes ou para controlar a penetração de luz em suas estruturas. Algumas embalagens de alimentos possuem camadas para reduzir a penetração de oxigênio e reter umidade para o produto conservar seu frescor. Outros exemplos de produtos em que são utilizados recobrimentos são estruturas de baterias de lítio, materiais magnéticos para armazenamento de dados audiovisuais e filmes fotográficos para aplicação médica, industrial ou doméstica.

No próximo capítulo, comentaremos sobre algumas técnicas de recobrimento de superfícies, o que pode ser feito a partir de soluções, pela deposição de partículas sólidas no substrato ou a partir de reações na fase gasosa. Estaremos particularmente interessados no método de polimerização por deposição de vapor químico (CVDP), que discutiremos com maior detalhe, destacando alguns trabalhos que mostram a relevância da CVDP e os aspectos que motivam trabalhos na área.

Do ponto de vista teórico, que será o enfoque deste trabalho, processos de crescimento podem ser descritos por equações diferenciais estocásticas, que procuram descrever a evolução temporal de superfícies. Tais equações de crescimento permitem a classificação de superfícies segundo os principais mecanismos cinéticos de sua formação. No capítulo 3, apresentaremos conceitos de escala e definiremos expoentes que serão

fundamentais para essa classificação.

Embora algumas equações de crescimento permitam a obtenção dos expoentes de escala de maneira exata, para muitas outras é necessário que se utilizem aproximações, como simulações computacionais de modelos discretos de crescimento. Os modelos discretos (atomísticos), diferentemente das equações de crescimento, descrevem o comportamento da interface em nível microscópico, incluindo tanto os ingredientes fundamentais que determinam as propriedades de escala da interface quanto os detalhes de um processo de crescimento específico. Muitas vezes é possível derivar, a partir de um dado modelo discreto, sua equação contínua correspondente. Ainda no capítulo 3, analisaremos diferentes modelos teóricos, discretos e contínuos, e apresentaremos modelos desenvolvidos para CVDP.

O capítulo 4 trata de algumas questões ainda não esclarecidas nos modelos propostos para descrever a cinética CVDP e as propriedades dos filmes. A fim de discuti-las, propusemos um modelo de crescimento e polimerização com uma condição de mobilidade limitada e fluxo de monômeros perpendicular ao substrato [6]. A partir daí, foi possível relacionar as propriedades conformacionais dos polímeros à razão entre o coeficiente de difusão e o fluxo de deposição. Investigamos também a escala da distribuição de tamanhos dos polímeros, a estatística de cadeias abertas e fechadas, assim como a rugosidade da superfície. Mostraremos que é possível a obtenção de propriedades internas do filme por meio da conexão com processos que ocorrem na superfície, e veremos que a não observância de correções de escala pode levar a erros de interpretação da dinâmica do sistema.

Finalmente, nossas conclusões e considerações finais serão apresentadas no capítulo 5.

## Capítulo 2

# Recobrimento e Polimerização de Superfícies

### 2.1 Introdução

Recobrimentos ou modificações de superfícies fornecem um meio de preservar as propriedades mecânicas de materiais, podendo ao mesmo tempo melhorar sua compatibilidade com outro meio. Atualmente, existe uma série de métodos para recobrimento de superfícies, que podem ser feitos a partir de soluções, pela deposição de partículas sólidas no substrato ou a partir de reações na fase gasosa. Os chamados métodos de deposição a partir de vapor químico (CVD – chemical vapor deposition) têm recebido considerável atenção por sua capacidade de produzir recobrimentos homogêneos, de espessura controlada e com alto grau de pureza.

O aumento do uso de polímeros no dia-a-dia se deve à descoberta de métodos de síntese simples com materiais naturais e à habilidade de adequar suas propriedades físicas para diferentes aplicações. Mesmo com os vários métodos disponíveis para a síntese de polímeros, suas características físicas podem ser previstas pelo reconhecimento de certos traços gerais em sua estrutura. A maioria dos polímeros pode ser utilizada na forma de filmes finos.

A polimerização por deposição de vapor químico (CVDP – chemical vapor deposition polymerization) e variantes desta técnica têm atraído bastante interesse nos

últimos anos e vem sendo usada para produzir nanoestruturas de vários materiais [7-11]. Os passos básicos da CVDP são a sublimação de um ou mais polímeros (ou oligômeros), sua pirólise numa faixa de temperaturas muito mais elevadas e a deposição dos monômeros resultantes sobre um substrato onde ocorre polimerização. Uma vantagem deste processo sobre os métodos de preparação em solução é que não requer nenhum catalisador, solvente, ou iniciador, evitando assim a presença de materiais indesejáveis na amostra final. Tais características podem ser extremamente importantes para aplicações biomédicas, por exemplo [12,13].

## 2.2 Técnicas de Recobrimento de Superfícies

Para satisfazer as necessidades funcionais e requerimentos de um dado produto, muitas vezes é preciso que se faça algum tipo de tratamento em sua superfície. A modificação pode ser feita aplicando-se um recobrimento ou uma série de recobrimentos ao material – o substrato – a fim de melhorar sua performance e torná-lo mais apropriado para uso, ou mesmo para alterar suas características.

Muitos recobrimentos são aplicados como líquidos e convertidos a sólidos após a aplicação. Uma maneira de formar filmes poliméricos é dissolver um polímero em solventes na concentração necessária para aplicação, aplicar o revestimento, e em seguida evaporar o solvente.

Para produzir uma estrutura recoberta por métodos de solução, os passos básicos são: preparar a solução para recobrimento, aplicar a cobertura ao substrato a partir de um solvente, ou como um líquido a sofrer posteriores reações intermoleculares, e secar ou solidificar o revestimento. Em geral, é feito um tratamento na superfície do substrato para facilitar a adesão, além de uma limpeza antes do recobrimento, para evitar contaminação. Diferentes tipos de maquinário são utilizados na produção dos materiais recobertos, e a aplicação de um líquido ao substrato é realizada por um dos muitos métodos de recobrimento. A escolha do método depende da natureza do suporte a ser revestido, da reologia do fluido para cobertura, do solvente, do recobrimento desejado, da uniformidade desejada para o recobrimento, da espessura e velocidade de recobrimento, considerações de custo, considerações ambientais, e se a cobertura será

contínua ou intermitente.

Além dos métodos de recobrimento por solução, filmes podem ser formados com a aplicação (deposição) direta de material sólido em pó, que se funde por aquecimento à superfície a ser revestida. Há ainda os métodos de recobrimento a partir de vapor, entre os quais destacamos a epitaxia por feixe molecular e a deposição de vapor químico. Passamos a descrever brevemente alguns dos métodos de recobrimento [14,15].

### **2.2.1 Recobrimento por Mergulho (Dip Coating)**

É um dos métodos de recobrimento mais antigos em uso. Uma correia (substrato) passa por baixo de um rolo aplicador parcialmente submerso numa bandeja com fluido para recobrimento. Desse modo, a correia é de fato mergulhada na solução. Uma lâmina pode ser usada para remover o excesso de fluido. A cobertura é determinada pela velocidade da correia e pelas características do líquido.

Recobrimento por mergulho é comumente usado no revestimento de materiais que não são lisos, como fibras, ou de forma irregular. Possíveis gotas que se formam na parte de baixo dos materiais revestidos por este método podem ser removidas com a aplicação de forças eletrostáticas.

### **2.2.2 Extrusão (Extrusion)**

Neste método, um material de viscosidade elevada, em geral polimérico, é forçado para fora de uma fenda da máquina de recobrimento, sobre um substrato onde é resfriado para formar uma cobertura sólida. Ao sair da fenda, o material é alongado pelo substrato em movimento, que puxa a substância polimérica. O alongamento reduz a espessura do filme extrudido para cerca de  $10\mu m$  antes do contato com o substrato.

É importante que haja um bom controle de temperatura do material polimérico, assim como da pressão à frente da fenda. Variações de temperatura levam a irregularidades na espessura do recobrimento. Para melhorar a adesão do filme ao substrato, geralmente são aplicados promotores de adesão primários à correia do substrato, que podem ser eletrostáticos ou químicos.

### 2.2.3 Recobrimento por Giro (Spin Coating)

O método é usado para produzir uma camada fina uniforme. Neste processo, o fluido de cobertura, geralmente uma suspensão coloidal, é colocado sobre um substrato horizontal que fica numa plataforma giratória. A velocidade da plataforma é aumentada ao nível desejado, que pode chegar a  $10000rpm$ . Forças centrífugas retiram boa parte da cobertura do suporte, deixando um filme uniforme e fino. Além disso, o filme é secado durante o processo (a câmara de recobrimento pode fornecer ar quente). Recobrimentos adicionais de materiais diferentes podem ser aplicados para formar uma estrutura de multicamadas.

### 2.2.4 Recobrimento por Rolos (Roll Coating)

De modo geral, o fluido de recobrimento é transferido para a correia (substrato) por meio de um rolo aplicador, sendo a cobertura determinada pela viscosidade do fluido e pela velocidade da correia. Instabilidades podem se formar, muitas vezes causadas pelo aprisionamento de ar. Existem algumas variações deste método de recobrimento (bead-roll coating, kiss coating, forward-roll coating, reverse-roll coating, meniscus coating), que dependem do arranjo entre a correia e os rolos aplicadores e de apoio.

Após a aplicação do recobrimento por algum método de solução, como os descritos acima, a solução está no estado líquido e deve ser solidificada. Para cobertura com solvente, isso é feito removendo-se o solvente, isto é, por secagem. As propriedades do recobrimento não estão completas até que tenha ocorrido a solidificação. O filme (correia revestida) é transportado até o secador, onde as propriedades do revestimento poderão ser melhoradas ou deterioradas pelo processo de secagem. Secar o recobrimento envolve a remoção do solvente inativo inerte usado para suspender, dissolver ou dispersar os ingredientes ativos da cobertura, que incluem ligantes poliméricos, pigmentos, aditivos, etc. Tais solventes variam desde água a materiais inflamáveis ou orgânicos tóxicos. A secagem deve ocorrer sem afetar adversamente o recobrimento, mantendo a uniformidade física desejada.

Enquanto a secagem é um processo físico envolvendo apenas a remoção de solventes, a solidificação pode ocorrer pela ligação entre monômeros ou polímeros líquidos (cross-linking). Isso pode ser acelerado por catalisadores ou acompanhado por um feixe de

elétrons, radiação ultra-violeta ou calor. Este processo de endurecimento é chamado cura (curing). Assim, tanto secagem quanto cura podem ocorrer na passagem do substrato pelo secador.

### **2.2.5 Recobrimento por Pó (Powder Coating)**

É um processo de revestimento de sólidos que utiliza material em pó, que se funde sob aquecimento. Os materiais usados para o recobrimento são chamados pó de recobrimento, pequenas partículas de polímero orgânico, que freqüentemente contém algum tipo de aditivo. Após aplicação ao substrato, as partículas de pó individuais são derretidas em um forno e coalescem, formando um filme contínuo com propriedades protetoras ou decorativas associadas com revestimentos convencionais orgânicos.

O método de revestimento por pó é considerado um processo de recobrimento por fusão, dado que em algum momento no processo as partículas têm de ser fundidas ou derretidas. Além disso, o substrato deve ser capaz de suportar as temperaturas requeridas para o derretimento e cura do pó polimérico, o que de certa forma limita este método a substratos de metal, cerâmica e vidro. Este é o método preferido para recobrimento de equipamentos de jardinagem, utensílios de metal, cantoneiras e componentes automotivos [14].

O recobrimento por pó apresenta vantagens se comparado aos métodos de solução: os componentes não são voláteis, de modo que não há solvente ou outros poluentes liberados durante a aplicação ou cura; são prontos para uso, dado que nenhuma diluição é necessária; são aplicadas mais facilmente, pois não escorrem, não gotejam, não aprisionam ar, como recobrimentos líquidos; o recobrimento é facilitado em objetos com formas irregulares, com curvas compostas ou bordas afiadas.

### **2.2.6 Epitaxia por Feixe Molecular (MBE)**

Dentre os métodos de deposição a partir de vapor, destaca-se a epitaxia por feixe molecular (MBE – molecular beam epitaxy), muito usada na produção de chips de computador e outros dispositivos semicondutores. MBE envolve essencialmente evaporação altamente controlada num sistema de ultra-alto-vácuo ( $\sim 10^{-10} Torr$ ). A reação de um ou mais feixes de átomos ou moléculas evaporados com o substrato produz o

filme epitaxial (monocristalino) desejado.

Em MBE, o substrato (geralmente um semicondutor como Si, GaAs ou CdTe) é colocado na câmara de vácuo. Ao redor do substrato estão as fontes de aquecimento dos dopantes e semicondutores, que consistem de células de efusão ou emissores de feixes de elétrons. Das células de efusão são emitidos os feixes atômicos ou moleculares obtidos da evaporação de um sólido ou de um líquido. Elas são compostas de um recipiente refratário (onde é colocado o material a ser evaporado) e uma pequena abertura, através da qual se propaga o feixe direcional e altamente divergente. Um obturador é colocado na frente da abertura de modo que o fluxo de gás possa ser ligado ou desligado rapidamente. O controle independente dos feixes das fontes, aliado à capacidade de caracterização química e estrutural em tempo real do sistema MBE, permite que a quantidade de material depositado possa ser controlada ao nível de submonocamada. Isso é importante não apenas no que concerne à estrutura da camada, mas também para que uma quantidade precisa de dopantes possa ser adicionada às camadas. O ajuste da concentração de dopantes permite que se controle as propriedades elétricas dos filmes semicondutores.

Mais comumente, MBE envolve a deposição de átomos, embora dímeros, trímeros etc possam constituir uma fração do material evaporado. Embora adsorção, difusão e reações entre os átomos adsorvidos sejam importantes em MBE, o mesmo não ocorre para a dessorção. A maioria dos átomos emitidos para a superfície é incorporada no filme. Embora a temperatura de deposição seja escolhida de modo a não haver re- evaporação, a difusão superficial tem papel fundamental em MBE, de modo que a deposição é feita mantendo-se a temperatura do substrato relativamente alta (cerca de  $300^{\circ}C$  a  $700^{\circ}C$ ).

### **2.2.7 Deposição de Vapor Químico (CVD)**

Deposição de vapor químico é o processo de reagir quimicamente um componente volátil (que dá origem ao material depositado) com outros gases, para produzir um sólido não volátil que deposita atomisticamente num local adequado do substrato. Há cerca de um século atrás os métodos de CVD eram usados para depositar um recobrimento protetor de tungstênio sobre filamentos de carbono, de modo a estender o tempo

útil de lâmpadas incandescentes. Atualmente, processos de CVD para produzir filmes finos encontram aplicações diversas, como na fabricação de mecanismos eletrônicos, na manufatura de ferramentas de corte e na produção de componentes de reatores nucleares. Em particular, a necessidade de filmes com alta qualidade epitaxial sobre silício e na tecnologia de componentes semi-condutores, aliada à necessidade de depositar filmes com regiões isolantes e passivas, têm servido para impulsionar o desenvolvimento dos métodos de CVD [15].

Os passos fundamentais que ocorrem em processos CVD são esquematizados na figura 2.1, e incluem: transporte de reagentes à zona de reação; reações na fase gasosa para produzir novas espécies reativas e subprodutos; transporte dos reagentes iniciais e seus produtos até o substrato; adsorção e difusão dessas espécies sobre o substrato; reações heterogêneas catalisadas pela superfície levando à formação do filme; dessorção dos subprodutos voláteis das reações na superfície; transporte de subprodutos para fora da zona de reação.

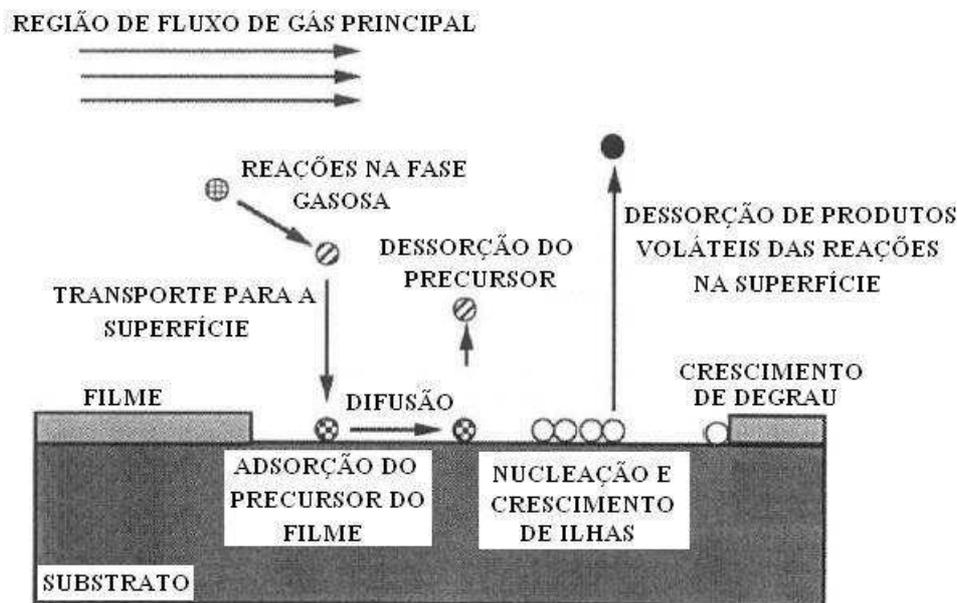


Figura 2.1: Sequência de transportes gasosos e processos de reação que contribuem para o crescimento de filmes produzidos por CVD.

Entre as razões para a adoção crescente dos métodos de CVD está a habilidade de produzir uma grande variedade de filmes e recobrimentos de metais, semi-condutores e compostos inorgânicos e orgânicos, em forma vítrea ou cristalina. Além disso, a habilidade de produzir filmes com estequiometrias variadas tornam a CVD uma técnica única de deposição. Sendo assim, muitas variantes do processamento CVD têm sido pesquisadas e desenvolvidas, incluindo a deposição de vapor químico à pressão atmosférica (APCVD), à baixa pressão (LPCVD), assistida por plasma (PECVD), e assistida por laser (LECVD). Neste trabalho o foco será na técnica de polimerização por deposição de vapor químico.

### **2.3 Polimerização por Deposição de Vapor Químico (CVDP)**

A polimerização por deposição de vapor químico amplia a gama de aplicações para superfícies poliméricas e filmes finos. Mais comumente, métodos de solução são empregados para sintetizar os polímeros desejados e também para aplicá-los a superfícies. Porém, nem sempre tais métodos são os mais aconselháveis para implementação. CVDP provê meios de modificar superfícies com um recobrimento fino de polímeros insolúveis, além de ser mais vantajoso para polímeros que só dissolvem em solventes tóxicos ou caros. A síntese de certas soluções leva a reações que geram subprodutos indesejáveis nos filmes, o que não ocorre com CVDP, que reprime essas reações, resultando no polímero funcional desejado. A estabilidade do substrato a ser recoberto também limita a utilidade dos métodos de solução. Solventes podem dissolver, inchar ou degradar substratos delicados como papel, plásticos, têxteis ou membranas. Além disso, freqüentemente filmes poliméricos aplicados por solução devem passar por um processo de cura, e certos substratos não suportam as temperaturas necessárias.

O recobrimento conformal de micro e nanoestruturas fornece motivação adicional para processos de CVDP [7]. Como exemplo, observe o recobrimento aplicado sobre as pastilhas de silício na figura 2.2. Ambos os recobrimentos foram feitos pelo mesmo tipo de polímero, sendo que na pastilha da esquerda o filme foi produzido por spin coating, enquanto na pastilha da direita o filme foi produzido por CVDP. Podemos observar que o recobrimento por CVD se adapta muito melhor à geometria do substrato em questão.

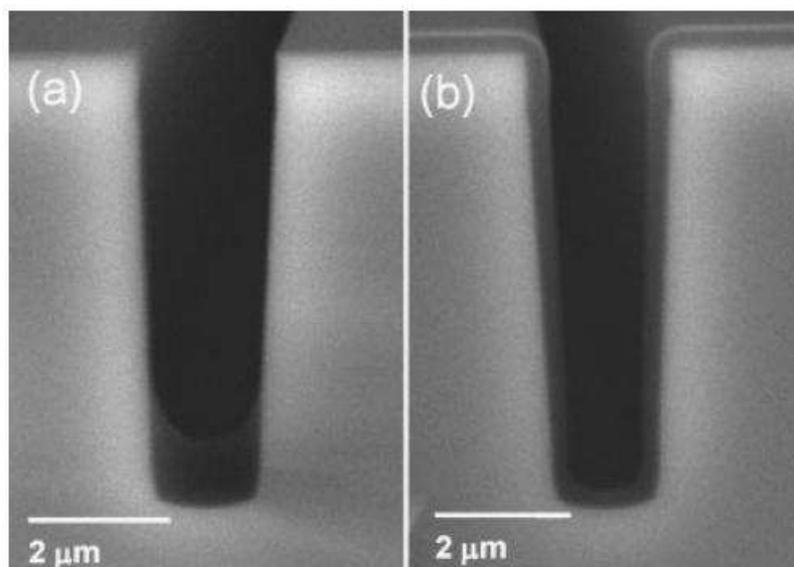


Figura 2.2: Comparação de recobrimentos aplicados sobre pastilhas de silício por meio dos métodos de (a) spin coating e (b) CVD, mostrando o maior grau de uniformidade dos filmes com o segundo método. Extraído de [7].

### 2.3.1 Como Funciona a CVDP

Entre as características de CVD estão a habilidade de modular propriedades sistematicamente, de criar recobrimentos de espessura uniforme sobre substratos (mesmo sobre pastilhas de silício com diâmetros maiores), e de gerar materiais e interfaces com alto nível de pureza.

Tipicamente, a CVD de materiais inorgânicos requer temperaturas altas ou utiliza potências elevadas (dezenas, centenas ou mesmo milhares de *Watts*) para a criação de campos elétricos necessários para a fase de vapor químico. A utilização de temperaturas altas e potências de excitação elevadas em geral não é compatível com a retenção de grupos funcionais sensíveis em materiais orgânicos, ou com a habilidade de sintetizar polímeros isentos de cross-linking. Contudo, os reagentes e modelos dos reatores de CVDP podem ser escolhidos de tal forma que os caminhos químicos presentes possam ser feitos em condições de temperatura e energia de entrada relativamente baixas. A eficiência do método torna possível taxas de deposição relativamente rápidas mesmo quando a energia de entrada do reator é baixa.

Os processos de CVDP são feitos em uma câmara de vácuo que possui zonas de vaporização, de pirólise e de deposição. A espécie precursora é vaporizada, e os monômeros ativos são formados por pirólise, sendo em seguida adsorvidos à superfície do substrato para produzir o polímero final.

De modo geral, o polímero precursor é colocado em um recipiente de vidro, aquecido a temperaturas na faixa de  $60^{\circ}\text{C}$ , e os dímeros evaporados são transportados para a zona de pirólise através de tubos aquecidos (cerca de  $100^{\circ}\text{C}$ ), para evitar que se condensem na zona de transporte. No forno de pirólise são formados os monômeros reativos (temperaturas de cerca de  $800^{\circ}\text{C}$ ). A deposição em geral ocorre à temperatura ambiente. A plataforma onde ocorre a deposição é resfriada por meio da circulação de água fria (temperaturas da ordem de  $10^{\circ}\text{C}$ ) em serpentinas internas por trás da plataforma. A pressão na câmara é da ordem de  $0.1 \text{ Torr}$ , controlada por uma válvula de exaustão conectada a um controlador. No processo de deposição, pode ser utilizado um gás inerte a fim de diluir a concentração de monômeros na fase gasosa, evitando reações intermoleculares que prejudicariam a composição do filme (side-reactions). A figura 2.3 mostra uma esquematização das etapas envolvidas em CVDP.

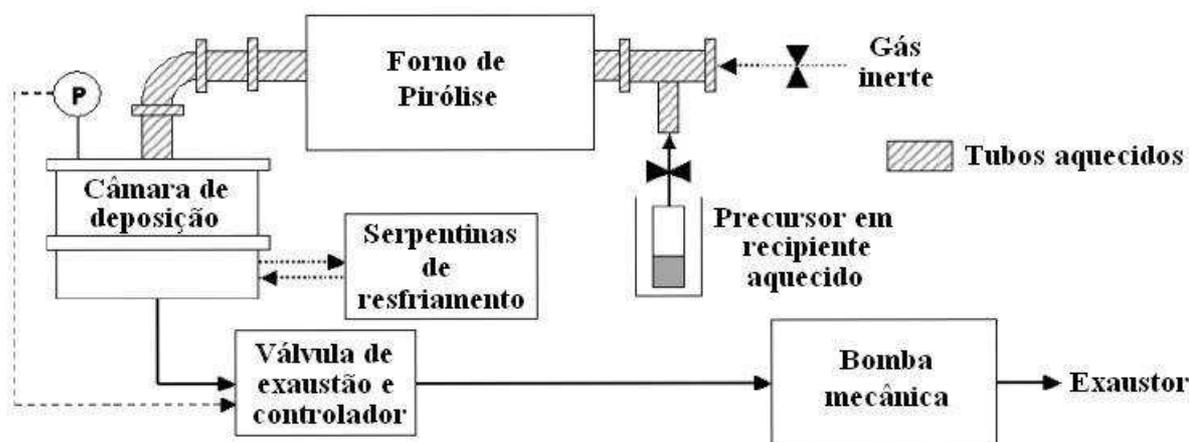


Figura 2.3: Diagrama de um reator típico usado em processos de CVDP.

Existem variantes da técnica de CVDP como a iCVD (CVD iniciada) e a oCVD (CVD oxidativa) [7]. Os métodos de iCVD e oCVD permitem sintetizar polímeros a partir de monômeros em fase de vapor que são análogos em estrutura a polímeros

sintetizados em solução. As temperaturas dos substratos são baixas e frequentemente próximas à temperatura ambiente, o que torna os métodos compatíveis com praticamente qualquer substrato, incluindo papéis e plásticos.

Na iCVD, uma molécula iniciadora volátil é introduzida na câmara de vácuo junto com um ou mais tipos de monômeros poliméricos. O método é capaz de criar dezenas de homopolímeros de radicais livres diferentes, copolímeros aleatórios ou copolímeros alternados.

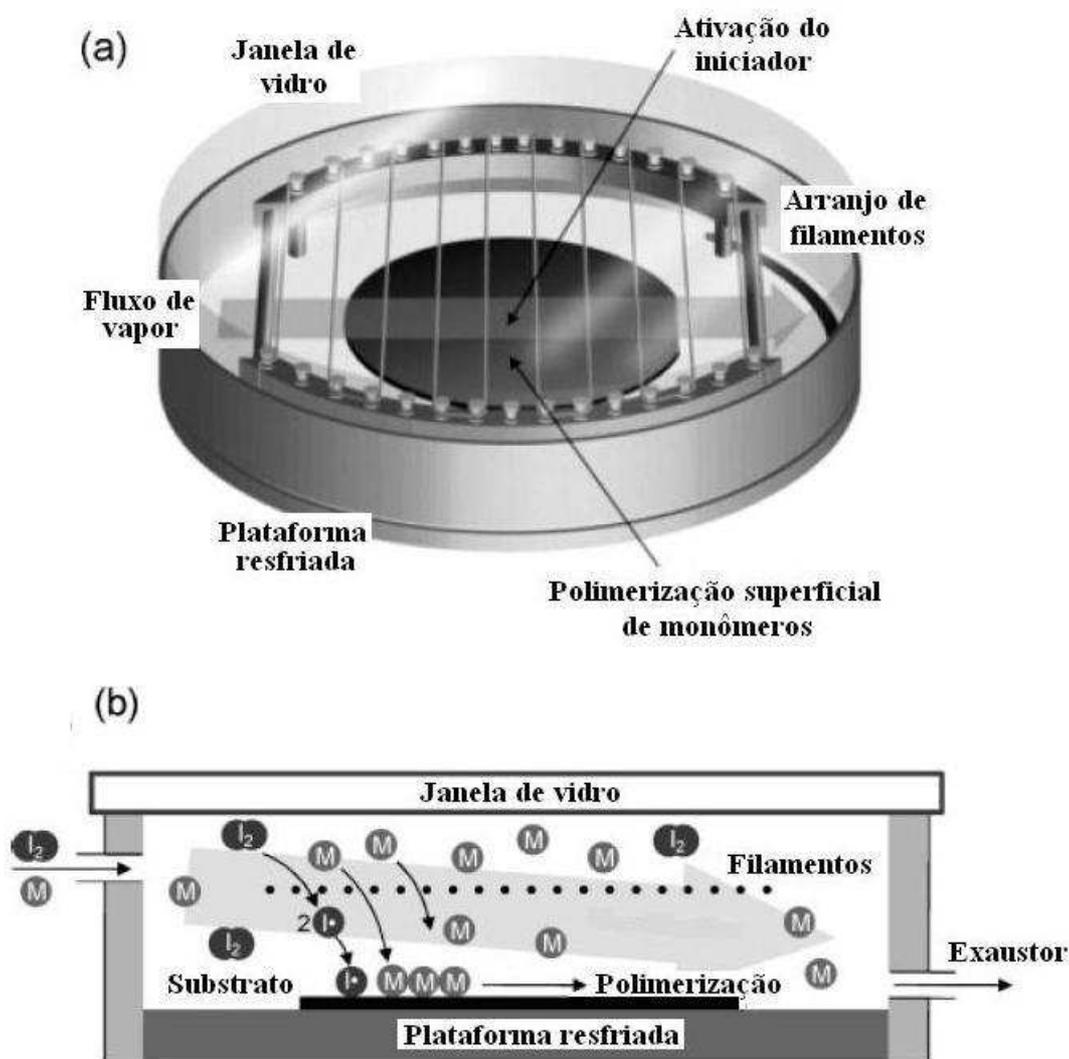


Figura 2.4: (a) Visão tridimensional e (b) esquematização lateral da configuração de um reator típico de iCVD.  $I_2$  é um rótulo genérico para as espécies iniciadoras.

O ponto chave para a iCVD é a decomposição de um iniciador na fase gasosa (cuja presença acelera a taxa de deposição), que geralmente é feita termicamente, usando-se uma grade de filamentos aquecidos resistivamente (figura 2.4). Na superfície do filamento aquecido, que é colocado dentro da câmara de vácuo, ocorre a pirólise do gás iniciador. O arranjo de filamentos possibilita ainda que o substrato permaneça frio o bastante para que ocorra a adsorção das espécies para o crescimento do filme. A baixa pressão também limita a transmissão de calor ao substrato.

Na oCVD, a polimerização ocorre com introdução simultânea de monômeros e oxidantes voláteis. O método possibilita o crescimento de uma variedade de polímeros condutores a partir de monômeros disponíveis comercialmente.

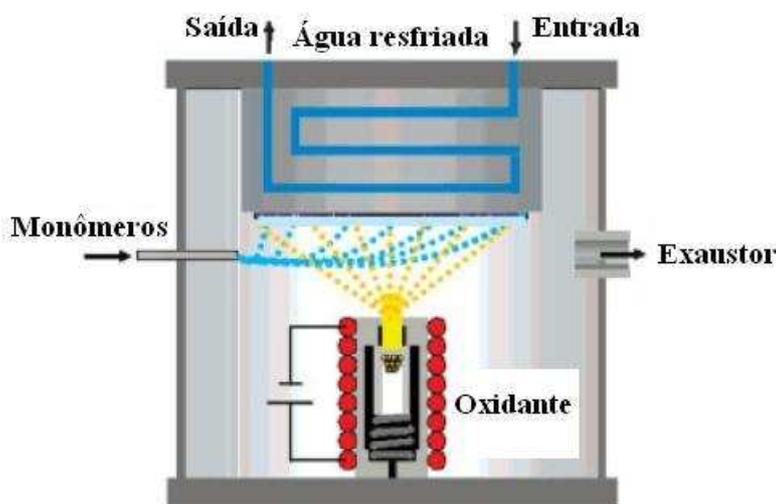


Figura 2.5: Configuração de um reator padrão para oCVD.

Os passos básicos do processo de formação na oCVD são os seguintes. Primeiro, a reação entre um oxidante e um monômero produz uma unidade monomérica com radical catiônico. Pares deste radical dimerizam. Após reações com outros oxidantes, os dímeros perdem prótons gerando espécies conjugadas neutras. Por meio de outras reações análogas àquelas para os monômeros, os dímeros oxidam e reagem com outros radicais catiônicos, formando oligômeros de ordem superior. O ciclo de formação e oxidação continua, gerando cadeias mais longas. Assim, a adição de cada monômero requer a reação com vários oxidantes, diferentemente da iCVD, na qual um radical

iniciador poderia induzir a polimerização de dezenas, centenas ou milhares de unidades.

Sendo espontâneas as reações químicas para oCVD, não são necessários filamentos ou algo parecido, diferentemente da iCVD. O oxidante é colocado em um recipiente refratário (cadinho), localizado dentro da câmara de vácuo. A pastilha de substrato fica localizada na parte superior da câmara, de modo a evitar que grãos do oxidante sejam transferidos para a superfície do filme, como indica a figura 2.5.

### **2.3.2 Aplicações e Trabalhos Experimentais Realizados em CVDP**

Polímeros oferecem boas oportunidades para a funcionalização de superfícies e para a criação de filmes finos para integração em mecanismos diversos. Como exemplo, podemos destacar os polímeros da família PPX (poli-p-xililenos). Além de terem boa resistência a solventes, são capazes de formar recobrimentos bastante uniformes. Sua alta força dielétrica torna este filme polimérico um candidato bastante promissor para utilização como isolante dielétrico em aplicações que requerem um filme fino, transparente e flexível. Também possuem boa resistência a calor. Apresentam boas propriedades de barreira, por possuírem permeabilidade bastante reduzida. Encontraram vasta utilização comercial como coberturas isolantes conformais para placas de circuitos e para mecanismos médicos implantáveis.

Com CVDP, os precursores moleculares podem ser purificados em maior grau e ter um tempo de conservação maior do que as soluções poliméricas. Soluções poliméricas comerciais para aplicações como em medicamentos com revestimento entérico, por exemplo, são produzidas com aditivos designados para melhorar a uniformidade e qualidade do recobrimento. Impurezas e aditivos, além do polímero em si, podem ser responsáveis por falhas em testes de biocompatibilidade [7]. Tais aditivos, assim como solventes residuais, não existem em filmes gerados por CVDP depositados a partir de reagentes com alto grau de pureza. Recobrimentos ou modificações de superfícies fornecem um meio de preservar as propriedades mecânicas dos materiais e melhorar sua biocompatibilidade superficial. CVDP de PPX em superfícies de aço inoxidável resultaram em filmes homogêneos, com boa adesão ao metal e insolúveis para solventes orgânicos comuns [12].

A adesão biomolecular a interfaces é aumentada quando se tem área superficial

grande por unidade de volume. Filmes poliméricos nanoestruturados podem ser úteis para cultura e crescimento de tecidos e suportes biocatalisadores. Dependendo da montagem para deposição, é possível moldar, esculpir, os polímeros formados por CVD. Impondo uma velocidade de rotação a substratos inclinados, podem ser produzidos filmes finos porosos constituídos por nanofibras poliméricas, em forma helicoidal, de modo a aumentar a reatividade dos filmes [16, 17].

Outra aplicação envolve a deposição de filmes poliméricos com grupos funcionais ativos. Os filmes reativos formados fornecem uma interface útil para aplicações diversas. Grupos ésteres permitem a imobilização de proteínas, grupos de ácidos carboxílicos podem controlar cargas superficiais e fluxos eletro-osmóticos e grupos alquila podem gerar interfaces hidrofóbicas. Chen e outros [18] produziram filmes finos por CVDP em microgeometrias confinadas (microcanais retos e curvados), e investigaram as modificações nas superfícies com polímeros reativos (com grupos funcionais quimicamente ativos) e não-reativos. Foram obtidos recobrimentos ao longo de toda a extensão dos microcanais, e demonstrada a habilidade dos filmes de polímeros reativos ligarem-se a biomoléculas. Lahann e Langer [13] também produziram filmes finos poliméricos com diferentes grupos funcionais, investigando suas propriedades ópticas.

Usando um método de CVDP com duas fontes diferentes apontadas para o substrato, Elkasabi e Lahann [19] produziram um gradiente de polimerização, com um substrato recoberto por um filme copolimerizado de composição que varia linearmente ao longo do substrato. Este gradiente pode ser controlado jogando um feixe de gás inerte durante a deposição e variando a taxa de sublimação de monômeros. Diferentes radicais funcionais podem ser incorporados aos filmes para imobilizar ligantes variados sobre o gradiente de polímeros reativos. Estas superfícies podem ter aplicações biológicas, como em estudos sobre crescimento neural, cultura celular, ou migração celular.

Buzin e outros [20] estudaram a variação da morfologia das superfícies de filmes finos poliméricos em função da temperatura de polimerização (temperatura do substrato) e da espessura do filme. Os resultados indicaram que a morfologia da superfície é determinada pela composição química do polímero e depende da espessura do filme fino, e

que a temperatura do substrato também influencia a estrutura dos filmes e suas propriedades físicas. Lee e outros [21] também apontam que a morfologia dos filmes varia em função de sua espessura. Medindo expoentes com base na teoria de escala dinâmica, sugerem que os filmes poliméricos pertençam a uma classe de universalidade diferente das usuais, argumentando que a dinâmica de rugosidade dos filmes é fortemente influenciada pela relaxação das cadeias poliméricas e por interações moleculares. Zhao e outros [22] também examinaram a evolução da rugosidade em um sistema polimérico, indicando que o comportamento da rugosidade pertence a uma classe de universalidade diferente que envolve um mecanismo de difusão interna (no bulk).

Outro polímero bastante promissor para aplicações é o PIBF (poli-isobenzofuran). Os filmes com este polímero permitem a seletividade de propriedades elétricas, ópticas e químicas para várias aplicações [8,23]. Sendo o monômero bastante reativo, gera subprodutos indesejáveis e filmes de qualidade ruim quando se utilizam métodos de solução. Porém, com CVDP é possível obter filmes de alta qualidade.

Choi e outros [23] produziram filmes para diferentes temperaturas de deposição e de pirólise, o que influencia a taxa de crescimento, morfologia e peso molecular dos filmes. Para diferentes temperaturas de vaporização, além dos fatores mencionados, também ocorrem modificações na estrutura química e na uniformidade dos filmes.

Em outro trabalho com PIBF [8], foram feitos filmes com o método de HFCVD (CVD de filamento quente), que se diferencia da CVDP térmica pelo fato de a pirólise ser feita por um filamento quente ao invés de um forno. Investigou-se a estrutura química e a morfologia da superfície dos filmes produzidos em função da temperatura do filamento, concluindo-se que ocorrem mais defeitos com o aumento da temperatura do filamento, o que se atribui à relaxação térmica no filme devida à radiação emitida pelo filamento.

Zhou e Wolden [11] também utilizaram HFCVD com um arranjo experimental diferente, o que poderia possibilitar a descrição do processo de deposição por um modelo unidimensional. Variando-se parâmetros experimentais como pressão, temperatura dos filamentos quentes e distância entre os filamentos e o substrato, fizeram comparações do modelo formulado com os resultados experimentais.

Outro conjunto de polímeros, PPV (poli-p-fenilenovinileno), possui propriedades como condutividade elétrica, foto e eletroluminescência, e comportamento óptico não-linear. Kim e outros [9] estudaram as variações da morfologia de filmes PPV preparados por CVDP em substratos de silício cristalino, de silício amorfo e de quartzo. Concluíram que a morfologia dos filmes depende fortemente do tipo de substrato. Alguns filmes possuem as cadeias poliméricas inclinadas em relação ao substrato, o que pode ser útil na geração de cadeias poliméricas semicondutoras bem orientadas em nanodispositivos.

Filmes de PMMA (polimetilmetacrilato) possuem aplicações em recobrimentos protetores e transparentes, adesivos, entre outras. Chen e Anthamatten [10] variaram sistematicamente parâmetros do processo de iCVD (pressão no reator, temperatura do substrato) a fim de entender a cinética de crescimento dos filmes. Seus resultados indicaram que a diminuição da temperatura do substrato aumenta a taxa de adsorção. Além disso, existe um ponto ideal para a pressão durante a deposição. Sob pressões muito baixas, a formação dos radicais livres é insuficiente. Já para pressões muito altas, recombinações entre os radicais livres acima do substrato prejudicam a deposição.

Tenhaeff e Gleason [7], gerando filmes pelos métodos de iCVD e oCVD, abordam uma série de aplicações. Tais métodos permitem a deposição de filmes com grau de conformalidade em micro e nanoescala que são difíceis de se atingir com métodos de solução. Também é possível o controle da espessura do filme depositado, da ordem de  $10nm$  a vários microns.

Em suma, os exemplos apresentados mostram a relevância da CVDP, indicando alguns dos aspectos que motivam trabalhos na área.

## Capítulo 3

# Conceitos de Escala, Modelos de Crescimento e Classes de Universalidade

### 3.1 Introdução

Paralelamente à sua importância tecnológica, o crescimento de sólidos é de interesse básico, podendo nos fornecer pistas importantes sobre a formação de estruturas complexas na natureza através de processos microscópicos simples operando num ambiente desordenado.

Neste capítulo apresentaremos os conceitos de escala fundamentais para o entendimento deste trabalho. Em particular, indicaremos o grupo de superfícies para o qual nossa análise se aplica, e definiremos os expoentes de escala  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $z$ , que terão papel fundamental na classificação de superfícies de acordo com os mecanismos determinantes de sua formação. A análise de diferentes modelos teóricos (discretos e contínuos) culminará com a apresentação da classe de universalidade KPZ, que é uma das teorias contínuas de crescimento de interfaces mais estudadas. Por fim, apresentaremos modelos teóricos desenvolvidos para CVDP.

## 3.2 Conceitos de Escala

Na maioria das vezes, a forma de uma superfície depende da escala de comprimento da observação. Por exemplo, as montanhas do Himalaia podem ser lisas, se vistas do espaço, ou rugosas, quando observadas da Terra. Um extenso conjunto de interfaces pertence à classe dos fractais auto-afins, que, embora tenham sua morfologia (definida por quantidades estatísticas) alterada ao se fazer a mesma mudança de escala em todas as direções, preservam tal morfologia ou identidade estatística quando se faz uma mudança de escala que é diferente para cada direção [24]. Eles apresentam, portanto, simetria por transformação de escala. Tal simetria nos permitirá classificar e talvez entender melhor algumas propriedades das superfícies rugosas na natureza.

A morfologia de grande parte das interfaces que separam diferentes meios contém flutuações que dependem localmente de vários fatores. Foram desenvolvidos métodos para caracterizá-la quantitativamente. Partindo do simples conceito de rugosidade como raiz quadrática média da flutuação nas alturas, obtemos expoentes de escala que denotam a relação da rugosidade com o comprimento do sistema, com o tempo, ou ainda as mudanças na evolução temporal.

Um dos conceitos modernos usados no estudo de diversos processos de crescimento é o de escala (scaling). Este tem um poder de previsão surpreendente, pois simples manipulações nos permitem conectar quantidades aparentemente independentes. Muitas quantidades mensuráveis obedecem a relações de escala simples. O estudo de tais relações de escala nos permite definir classes de universalidade. Esse conceito é produto da Mecânica Estatística moderna, e desempenha um papel importante no estudo de interfaces rugosas, tendo sido inicialmente proposto no estudo de transições de fase e fenômenos críticos. Uma classe de universalidade reúne processos que possuem características fundamentais semelhantes, como simetrias nas interações. Os expoentes do comportamento de escala da rugosidade indicam a universalidade do processo, pois dependem apenas de suas características fundamentais, mas não de detalhes, como pequenas variações de alguns parâmetros físicos, geometria de rede etc. Ou seja, a idéia de classe de universalidade traduz o fato de que poucos fatores essenciais determinam

os expoentes que caracterizam um comportamento de escala. Assim, sistemas diferentes que à primeira vista não parecem ter nenhuma conexão se comportam de modo bastante parecido.

A modelagem teórica tem fornecido uma fração substancial do que se conhece sobre processos de crescimento de interfaces. A formação de interfaces e superfícies é influenciada por um grande número de fatores, sendo quase impossível distinguir todos eles. No entanto, espera-se que haja um pequeno número de leis básicas que determinam a morfologia e a dinâmica de crescimento. A ação dessas leis básicas pode ser descrita com detalhe microscópico por meio de modelos discretos atômicos de crescimento, modelos que imitam a Física essencial, mas que passam por cima de alguns dos detalhes menos essenciais. A maioria dos modelos é de fato bastante simples (por exemplo, muitos são definidos em redes), o que reflete o restrito conjunto de interações fundamentais dos fenômenos modelados. A componente probabilística envolvida nos modelos reflete nossa ignorância em relação a detalhes da interação, simplificando o fenômeno real. Isto nos permite formular o problema através do comportamento apenas estocástico de umas poucas variáveis que, à luz das propriedades de escala, obedecem às mesmas leis [4].

Uma outra ferramenta eficiente introduzida para o entendimento do comportamento de vários processos de crescimento são as equações diferenciais estocásticas, que procuram descrever a evolução temporal de superfícies. Tais equações descrevem a interface em escala de comprimento grande, o que significa negligenciar os detalhes de escala de comprimento pequena, se concentrando em propriedades assintóticas (ou limite hidrodinâmico, em que as propriedades locais correspondem a médias sobre um volume contendo muitas partículas). Uma das tarefas iniciais na investigação de um novo problema na área é tentar derivar uma equação contínua de crescimento. Se já possuímos um modelo discreto para o sistema, gostaríamos de estar aptos a derivar a equação contínua correspondente diretamente desse modelo. Porém, há um método alternativo para a obtenção da equação de crescimento: explorar princípios de simetria. Todo processo de crescimento obedece a alguns princípios de simetria. Por exemplo, as leis da Física são independentes de onde definimos a altura zero da interface, de modo

que a equação contínua também deve ser. Em muitos casos as propriedades de escala do sistema são determinadas de forma única por simetrias do sistema. Uma vez obtida a equação de crescimento, devemos buscar suas previsões, determinando por exemplo expoentes de escala e funções de escala. Se o processo de crescimento é descrito por uma equação suficientemente simples, podemos resolvê-la exatamente. No entanto, para muitas equações, como a equação KPZ em dimensões maiores que  $d = 1$  (apresentada posteriormente), não existem soluções exatas, de modo que devemos utilizar várias aproximações (soluções numéricas, grupo de renormalização) para descobrir o comportamento de escala.

A fim de discutirmos conceitos de escala com mais detalhe, imaginemos um processo de deposição genérico, que leva ao crescimento de uma superfície rugosa. Consideremos um substrato sobre o qual incidem partículas na direção normal. Tais partículas interagem entre si, o que gera correlações no sistema e de modo geral suaviza a interface.

Em modelos de crescimento em rede [1,3,4], costumamos definir por superfície o conjunto de partículas no agregado que ocupam a posição mais alta em cada coluna em que foi subdividido o substrato, ou seja, é o conjunto discreto  $\{h_i(t)\}$  das alturas de cada sítio  $i$  da rede no tempo  $t$ . Em redes hipercúbicas, o sistema é limitado a  $L^d$  sítios, onde  $L$  é o comprimento da rede e  $d$  a dimensão do substrato.

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

$$\bar{h}(t) \equiv \frac{1}{L^d} \sum_i h(i, t). \quad (3.1)$$

Outras duas quantidades úteis para a descrição da morfologia de filmes finos são a rugosidade quadrática

$$w_2(L, t) \equiv \frac{1}{L^d} \sum_i [h(i, t) - \bar{h}(t)]^2 \quad (3.2)$$

e a largura de interface, que caracteriza a rugosidade da superfície, dada pela raiz quadrática média das flutuações na altura:

$$w(L, t) \equiv \left\langle \left[ \frac{1}{L^d} \sum_i [h(i, t) - \bar{h}(t)]^2 \right]^{1/2} \right\rangle. \quad (3.3)$$

Os parêntesis angulares envolvendo o segundo membro na equação acima denotam uma média configuracional, ou seja, uma média sobre muitos depósitos diferentes. O

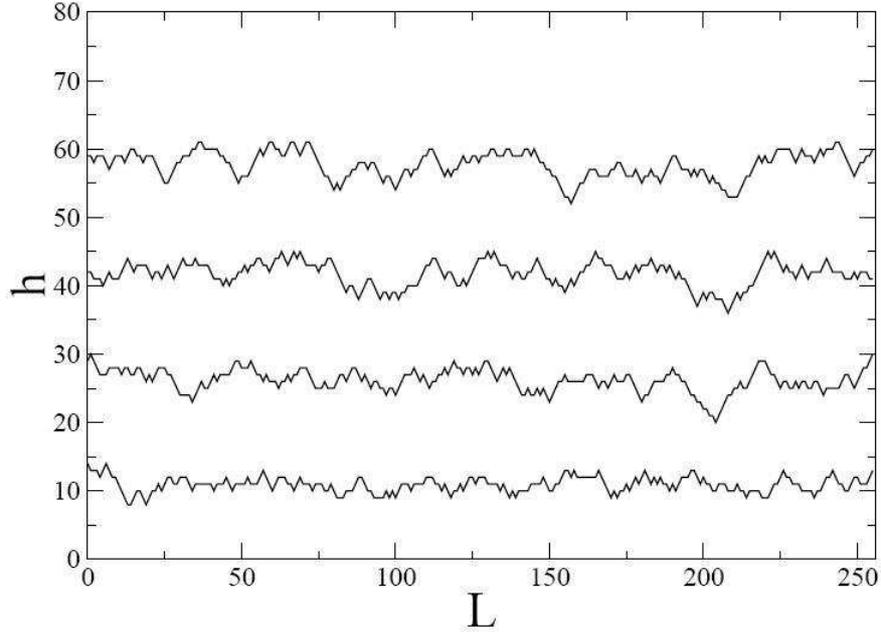


Figura 3.1: Processo de deposição para o modelo atomístico RSOS unidimensional, com tamanho de rede  $L = 256$ . De baixo pra cima, são mostradas as interfaces correspondentes a intervalos de tempo  $\Delta t = 36$ . Note o aumento da rugosidade com o tempo.

processo de evolução da rugosidade, portanto, pode ser quantitativamente monitorado medindo-se a largura de interface em função do tempo. Se iniciamos o crescimento com a superfície do substrato lisa (por exemplo, uma linha horizontal reta, se  $d = 1$ ), conforme se dá a deposição a interface gradualmente se torna rugosa. Isto é exemplificado na figura 3.1 para o modelo RSOS unidimensional (definido na seção 3.3.4).

Um gráfico típico de evolução temporal da largura de interface apresenta duas regiões separadas por um tempo característico  $\tau$  (chamado tempo de crossover ou de relaxação), como na figura 3.2. Inicialmente a largura de interface (que passaremos a chamar de rugosidade, por simplificação) cresce segundo uma lei de potência temporal:

$$w(L, t) \sim t^\beta \quad [t \ll \tau]. \quad (3.4)$$

O expoente  $\beta$  é denominado expoente de crescimento, caracterizando a dinâmica dependente do tempo do processo de crescimento.

O aumento da rugosidade não se dá indefinidamente, sendo seguido por um regime de

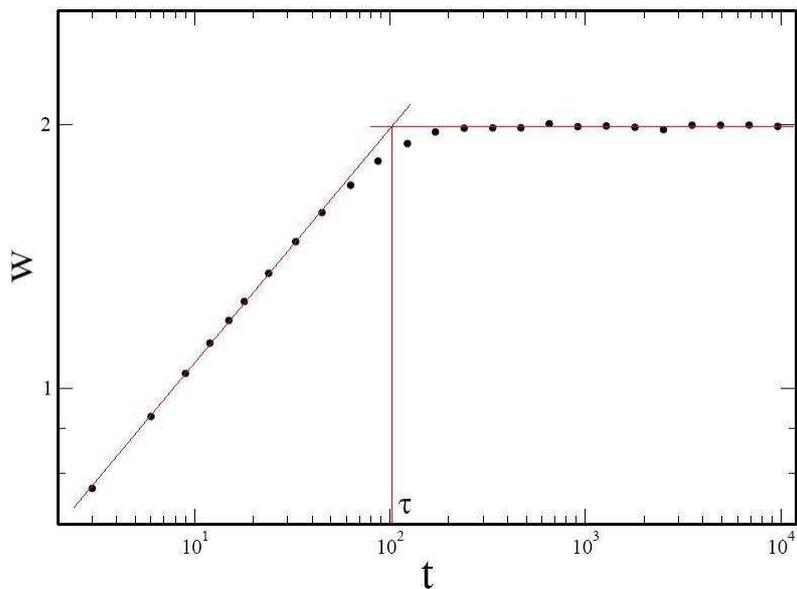


Figura 3.2: Comportamento típico da largura de interface com o tempo para modelos de deposição auto-afins (no caso, temos o modelo RSOS unidimensional para  $L = 64$ ).

saturação, durante o qual a largura de interface flutua em torno de um valor  $w_{sat}$  (veja a figura 3.2). Neste caso, a interface atingiu um estado estacionário de sua dinâmica. Conforme se aumenta o tamanho do sistema, esse valor de saturação também aumenta, ou seja,

$$w_{sat}(L) \sim L^\alpha \quad [t \gg \tau], \quad (3.5)$$

onde o expoente  $\alpha$  é chamado de expoente de rugosidade, já que caracteriza a rugosidade da interface saturada.

O tempo de crossover ou tempo de saturação também depende do tamanho do sistema:

$$\tau \sim L^z, \quad (3.6)$$

$z$  sendo chamado de expoente dinâmico, por caracterizar a mudança de comportamento do sistema. Este tempo de crossover pode ser definido formalmente a partir do cálculo do desvio ( $\Delta w$ ) do valor médio da rugosidade de saturação  $w_{sat}$ :

$$\Delta w \equiv w_{sat} - w(t). \quad (3.7)$$

Por meio de gráficos  $\ln \Delta w \times t$  para alguns modelos discretos de crescimento [25],

observou-se um decaimento exponencial de  $w$  para  $w_{sat}$  da forma

$$\Delta w(t) = A \exp(-t/\tau), \quad (3.8)$$

com  $A$  e  $\tau$  constantes. Em regiões destes gráficos com alta correlação linear é possível estimar o tempo de relaxação  $\tau$  por meio de ajuste linear. Em tais regiões:

$$\ln \Delta w(t) = -Bt + D \Rightarrow \Delta w(t) = A \exp(-Bt), \quad (3.9)$$

com  $B$  e  $D$  constantes e  $B \equiv 1/\tau$ .

O fato de o tempo de crossover  $\tau$  e a largura de interface na saturação  $w_{sat}$  aumentarem com o tamanho do sistema indica que o fenômeno de saturação constitui um efeito de tamanho finito, ou seja, um efeito decorrente da limitação do tamanho do sistema. Isso ocorre porque as interações entre partículas depositadas geram correlações no sistema, quantificadas pelos comprimentos de correlação  $\xi_{\perp}$  e  $\xi_{\parallel}$ , medidos nas direções perpendicular e paralela ao substrato, respectivamente. Embora o processo de crescimento seja local, com as interações a informação acerca das alturas vizinhas a um dado sítio se propaga globalmente. O comprimento  $\xi_{\parallel}$  cresce como  $\xi_{\parallel} \sim t^{1/z}$ . Ao atingir o tamanho do sistema ( $\xi_{\parallel} = L$ ), toda a superfície se encontra correlacionada, o que resulta na saturação da largura de interface. O comprimento de correlação perpendicular,  $\xi_{\perp}$ , caracteriza as flutuações na direção de crescimento, e tem o mesmo comportamento de escala que a largura de interface  $w(L, t)$  [1]. A dependência da diferença de altura média  $\xi_{\perp}$  na distância  $\xi_{\parallel}$  é

$$\xi_{\perp} = \xi_{\parallel}^{\alpha}, \quad (3.10)$$

o que reflete a relação de auto-afinidade entre as direções perpendicular e paralela do substrato.

Os expoentes  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $z$  não são independentes. Note na figura 3.2 que, ao nos aproximarmos do ponto de crossover pela esquerda, temos, de acordo com a relação 3.4, que  $w(\tau) \sim \tau^{\beta}$ . No entanto, ao nos aproximarmos do mesmo ponto pela direita, temos, de 3.5, que  $w(\tau) \sim L^{\alpha}$ . Destas relações,  $\tau^{\beta} \sim L^{\alpha}$ , o que, segundo 3.6, implica em

$$z = \frac{\alpha}{\beta}. \quad (3.11)$$

Esta relação entre os três expoentes é válida para qualquer processo de crescimento que obedeça a relação de escala de Family-Vicsek, a qual passamos a discutir.

Em 1985, Family e Vicsek [26] propuseram uma relação de escala para a rugosidade que combina os regimes indicados em 3.4 e 3.5:

$$w(L, t) \approx L^\alpha f\left(\frac{t}{L^z}\right), \quad (3.12)$$

onde a função de escala  $f(x)$  se comporta como:

$$f(x) \sim \begin{cases} x^\beta, & \text{para } x \ll 1 \\ \text{cte}, & \text{para } x \gg 1 \end{cases}. \quad (3.13)$$

Tal relação permite colapsar dados para diferentes tamanhos de substrato em uma mesma curva para modelos em que haja fracas correções aos comportamentos dominantes nas equações 3.4, 3.5 e 3.6. Para isso, considere o esquema da figura 3.3a, que apresenta a largura de interface em função do tempo para sistemas de diferentes tamanhos. Se dividirmos a rugosidade pelo seu valor no estado estacionário  $w_{sat}$  em cada um dos sistemas, os regimes de saturação ficarão num mesmo valor do eixo das ordenadas (como na figura 3.3b). A partir daí, dividindo o tempo  $t$  pelo tempo de saturação  $\tau$ , todas as curvas passarão a saturar num mesmo valor das abscissas  $t/\tau$ , portanto colapsando totalmente (figura 3.3c). Isto sugere que:

$$\frac{w(L, t)}{w_{sat}(L)} \approx g\left(\frac{t}{\tau}\right), \quad (3.14)$$

onde  $g$  é uma função com as mesmas propriedades de 3.13. Com as relações 3.5 e 3.6, a equação 3.14 é a própria relação de escala de Family-Vicsek (FV) 3.12.

Podemos obter a relação 3.12 de um modo alternativo aplicando transformações de auto-afinidade:

$$L \rightarrow L' \equiv bL, \quad t \rightarrow t' \equiv b^z t, \quad \text{e} \quad w \rightarrow w' \equiv b^\alpha w. \quad (3.15)$$

Escrevendo a terceira relação acima utilizando as duas anteriores, temos:

$$w(bL, b^z t) \equiv b^\alpha w(L, t), \quad (3.16)$$

válida para qualquer valor de  $b$ . Em particular, ela vale para  $b = 1/L$ , o que nos leva

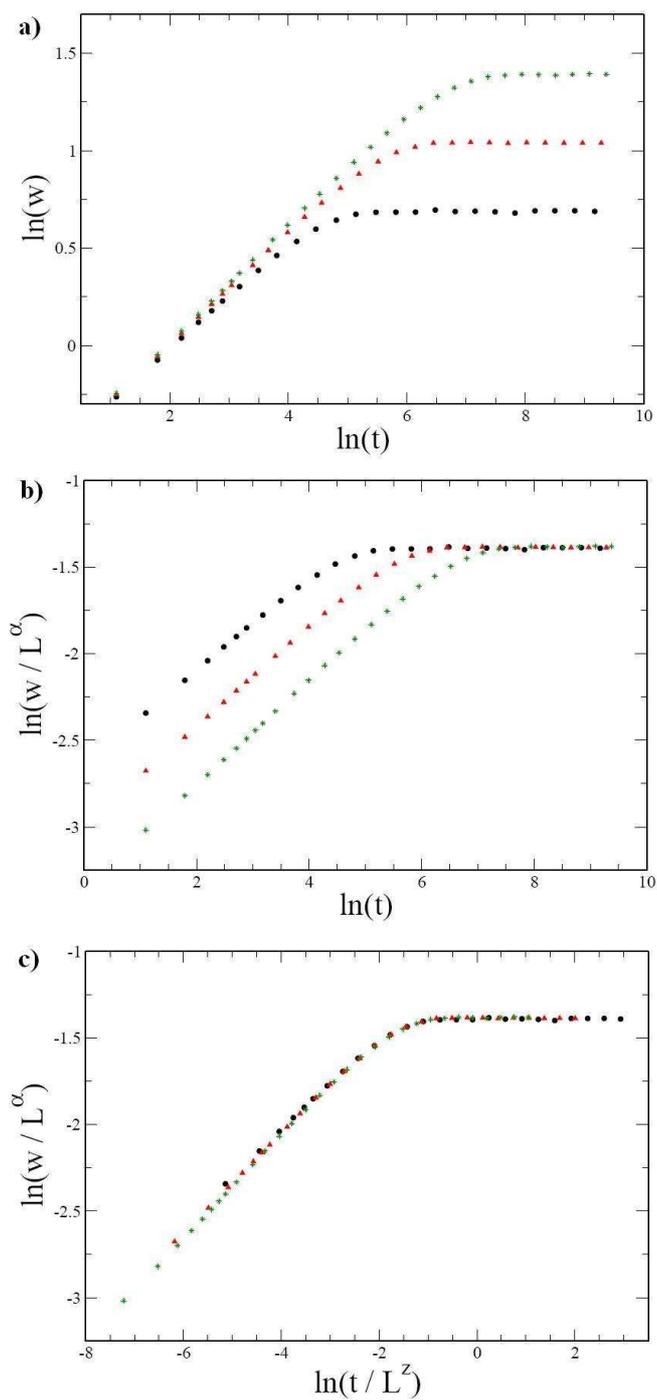


Figura 3.3: Etapas envolvidas na reescala da rugosidade dependente do tempo para o modelo RSOS unidimensional e tamanhos de rede  $L = 64$  (círculos),  $L = 128$  (triângulos) e  $L = 256$  (asterísticos). De acordo com a relação FV, após as reescalas mostradas em b) e c), as curvas inicialmente distintas de a) colapsarão.

a

$$w\left(1, \frac{t}{L^z}\right) = \left(\frac{1}{L}\right)^\alpha w(L, t), \quad (3.17)$$

que equivale à equação 3.12.

Uma forma equivalente à de Family-Vicsek pode ser obtida escolhendo-se outro valor para  $b$  em 3.16:  $b^z t = 1$ . Desse modo chegamos a

$$w(L, t) \sim t^\beta g\left(\frac{L}{t^{1/z}}\right), \quad (3.18)$$

onde

$$g(x) \sim \begin{cases} x^\alpha, & \text{para } x \ll 1 \\ \text{cte}, & \text{para } x \gg 1 \end{cases}, \quad (3.19)$$

que garante os comportamentos

$$w(L, t) \sim t^\beta, \text{ para } t \ll L^z, \quad \text{e} \quad w(L, t) \sim L^\alpha, \text{ para } t \gg L^z. \quad (3.20)$$

Cabe ressaltar que se espera que qualquer modelo discreto de deposição auto-afim (caracterizado por gerar superfícies correlacionadas) obedeça à relação de escala de Family-Vicsek. Porém, em muitos casos, termos subdominantes nas equações 3.4, 3.5 e 3.6 podem mascarar esta relação quando comparamos dados obtidos em pequenos tamanhos  $L$  [27].

Por último, atentamos para o fato de que a caracterização completa de uma interface depende não só da medida da rugosidade, mas da distribuição de alturas locais ou, alternativamente, dos momentos daquela distribuição.

### 3.3 Modelos de Crescimento e Classes de Universalidade

Estamos interessados em dois tipos de modelos teóricos para processos de crescimento de interfaces: discretos e contínuos.

Em modelos discretos, a posição de cada partícula é bem definida. A modelagem de diferentes mecanismos de crescimento em nível microscópico é um método bastante utilizado para que se tenha uma noção mais abrangente da natureza coletiva do movimento atômico (difusão) e de processos de deposição, entre outros. Por exemplo, a técnica de STM, capaz de identificar estruturas de rede e posições de átomos individuais, aliada a

cálculos de primeiros princípios para energias envolvidas no movimento atômico sobre superfícies sólidas, tem motivado a proposição de muitos modelos discretos [28,29].

Diferentemente, modelos contínuos “enxergam” a interface na escala hidrodinâmica ou de granulado-grosso (coarse-grained). Teorias contínuas buscam capturar os mecanismos essenciais que determinam a morfologia da interface. Seu poder de previsão é limitado a escalas de comprimento bem maiores que a distância interatômica típica entre as partículas envolvidas, nas quais fornece informação acerca da natureza coletiva do processo de crescimento, como a variação na rugosidade de superfície ou as funções de correlação.

A classe de universalidade de um modelo discreto dependerá dos mecanismos mais básicos que o originaram e em geral está relacionada à determinada equação de crescimento, que é um modelo contínuo.

Descrevemos agora um método para obter a forma geral da equação contínua que descreve um processo de deposição. A equação de crescimento para a interface deve ser a mais simples possível que seja compatível com as simetrias do problema.

Objetivamos descrever interfaces correlacionadas caracterizadas por sua altura  $h(\mathbf{x}, t)$ , que é univocamente determinada para cada ponto  $\mathbf{x}$  do substrato (isso equivale a dizer que, se houver partículas penduradas no agregado, apenas a partícula mais alta determina o valor de  $h$ ). Espera-se que uma equação de crescimento seja do tipo Langevin, ou seja, da forma

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = G(h, \mathbf{x}, t) + \eta(\mathbf{x}, t), \quad (3.21)$$

onde  $G(h, \mathbf{x}, t)$  é uma função geral que depende da altura da superfície, da posição e do tempo, e  $\eta(\mathbf{x}, t)$  reflete as flutuações aleatórias no processo de deposição. Princípios de simetria impõem certas restrições a essa função geral.

Note que, para que uma equação estocástica descreva corretamente o processo de deposição estudado, ela não pode depender de onde definimos a origem do tempo, ou de onde definimos a altura inicial da superfície, ou ainda de uma posição específica do substrato. Isso gera três simetrias básicas. Uma delas é a invariância sob translação temporal, o que significa que a equação deve ser preservada após a transformação

$t \rightarrow t + \delta_t$ . Isso exclui qualquer dependência temporal explícita em  $G$ . Também é necessário que haja invariância sob translação ao longo da direção de crescimento, ou seja, sob transformações do tipo  $h \rightarrow h + \delta_h$ , de forma que  $G$  não deve apresentar dependência explícita de  $h$ . Para um fluxo atômico uniforme, deve haver ainda invariância por translação na direção perpendicular à direção de crescimento. Isso implica na simetria sob a transformação  $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x} + \delta_{\mathbf{x}}$ , excluindo de  $G$  qualquer dependência explícita com a posição  $\mathbf{x}$  do substrato.

Além disso, para substratos homogêneos e fluxos uniformes, é preciso que seja respeitada a simetria de inversão em relação à direção de crescimento, ou seja, transformações do tipo  $\mathbf{x} \rightarrow -\mathbf{x}$  não devem modificar 3.21. Essa condição exclui as derivadas ímpares nas coordenadas espaciais (termos como  $\nabla h$ ,  $\nabla(\nabla^2 h)$ , etc.).

Algumas interfaces possuem ainda simetria de reflexão, em que as flutuações de altura são semelhantes em relação à altura média, o que se traduz por invariância sob a transformação  $h \rightarrow -h$ . Esse tipo de simetria elimina potências pares de  $h$  (termos como  $(\nabla h)^2$  ou  $(\nabla h)^4$ , mas permite termos como  $\nabla^2 h$ ).

### 3.3.1 Deposição Aleatória

Primeiramente apresentamos o mais simples dos processos de crescimento, o modelo de deposição aleatória (DA). Sua simplicidade nos permitirá determinar exatamente a rugosidade da interface em função do tempo e, a partir daí, os expoentes de escala, assim como construir uma equação de crescimento contínua equivalente, que nos leva aos mesmos expoentes.

A versão discreta deste modelo é definida como segue. Consideramos um substrato com  $L^d$  sítios (colunas) e altura inicial nula. A partir daí, uma coluna  $i$  da superfície é escolhida aleatoriamente e uma partícula cai verticalmente até atingir o topo desta coluna, onde se agrega permanentemente. Então o processo se repete (figura 3.4).

Note que a interface gerada é descorrelacionada. As colunas crescem sem dependência entre si, não havendo, portanto, nenhum mecanismo que gere correlações ao longo da superfície. A interface resultante não é auto-afim, de modo que conceitos introduzidos no capítulo anterior (tais como a relação de Family-Vicsek) não se apli-

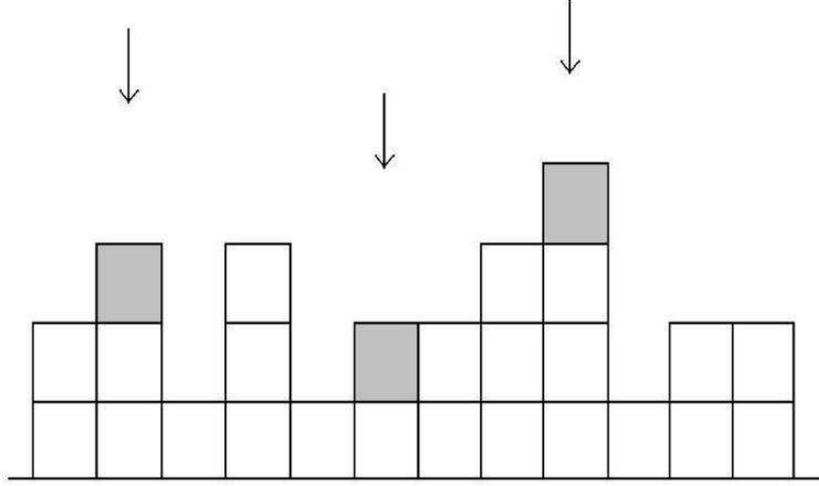


Figura 3.4: Regras de deposição para o modelo discreto DA. As setas representam partículas incidentes sobre pontos da rede aleatoriamente escolhidos, enquanto os quadrados hachurados indicam a situação final das mesmas após contato com a superfície.

cam. Entretanto, o modelo será apresentado pois, além de sua simplicidade, pode ser considerado um primeiro passo na direção de processos de crescimento correlacionados mais realistas.

Cada coluna cresce independentemente com probabilidade  $p = 1/L$ , onde  $L$  é o tamanho do sistema (número de colunas). A probabilidade de que uma coluna tenha altura  $h$  após a deposição de  $N$  partículas é dada por:

$$P(h, N) = \binom{N}{h} p^h (1-p)^{N-h}. \quad (3.22)$$

A altura média do depósito cresce linearmente no tempo (que é definido como o número médio de camadas depositadas,  $t = N/L$ ):

$$\langle h \rangle \equiv \sum_{h=0}^N h P(h, N) = Np = \frac{N}{L} = t. \quad (3.23)$$

O cálculo do segundo momento também pode ser realizado diretamente:

$$\langle h^2 \rangle \equiv \sum_{h=0}^N h^2 P(h, N) = Np(1-p) + N^2 p^2. \quad (3.24)$$

A largura da interface (equação 3.3) é dada em termos do primeiro e do segundo

momentos:

$$w^2(L, t) \equiv \frac{1}{L^d} \sum_i (h_i - \bar{h})^2 = \bar{h}^2 - \bar{h}^2 = \frac{N}{L} \left(1 - \frac{1}{L}\right). \quad (3.25)$$

Dado que  $t = N/L$ , da equação acima temos que  $w(t) \sim t^{1/2}$  assintoticamente, logo

$$\beta = \frac{1}{2}. \quad (3.26)$$

É válido ressaltar que no modelo DA a rugosidade pode crescer indefinidamente com o tempo sem saturar, pois não existem correlações nesse modelo. Então, o comprimento de correlação  $\xi_{\parallel}$  é sempre zero e o expoente  $\alpha$  não é definido.

Ilustraremos agora um método alternativo à solução exata (a qual nem sempre é possível para outros modelos) para estudar a DA, que consiste em associar uma equação de crescimento estocástica ao processo de crescimento estudado. É necessária uma função contínua  $h(\mathbf{x}, t)$  que descreva a altura no ponto  $\mathbf{x}$  no tempo  $t$ . Porém, note que a interface gerada pelo modelo discreto não é analítica; consiste de “saltos” discretos, não sendo diferenciável. Para obtermos uma descrição contínua, tomamos o limite em que serão consideradas apenas flutuações de altura da superfície cuja escala de comprimento seja muito maior que o espaçamento da rede. Neste limite hidrodinâmico, cada processo individual envolve um número considerável de partículas.

Considere a altura da interface  $h(\mathbf{x}, t)$  em qualquer posição  $\mathbf{x}$  pertencente a um substrato  $d$ -dimensional. O crescimento pode ser descrito pela equação contínua

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

Nesta equação,  $F$  é o número médio de partículas que chegam no sítio  $\mathbf{x}$  por unidade de tempo e  $\eta(\mathbf{x}, t)$  é um ruído aleatório com média configuracional zero

$$\langle \eta(\mathbf{x}, t) \rangle = 0 \quad (3.28)$$

e sem correlações no espaço e no tempo:

$$\langle \eta(\mathbf{x}, t) \eta(\mathbf{x}', t') \rangle = 2D \delta^d(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t - t'). \quad (3.29)$$

As propriedades estatísticas da equação 3.27 são as mesmas que as obtidas para a interface gerada por DA. Note que, integrando 3.27 no tempo, segue que

$$h(\mathbf{x}, t) = Ft + \int_0^t dt' \eta(\mathbf{x}, t'). \quad (3.30)$$

Para a dependência temporal da altura média temos, usando 3.28,

$$\langle h(\mathbf{x}, t) \rangle = Ft. \quad (3.31)$$

Tomando o quadrado de 3.30 e usando 3.29, obtemos  $\langle h^2(\mathbf{x}, t) \rangle = F^2 t^2 + 2Dt$ . Portanto

$$w^2(t) = \langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2 = 2Dt. \quad (3.32)$$

Desse modo chegamos ao mesmo expoente  $\beta = 1/2$  que encontramos no cálculo exato. A deposição aleatória, descrita tanto pelo modelo discreto quanto pelo contínuo (equação de crescimento estocástica), forma uma classe de universalidade entre os fenômenos de crescimento de interfaces.

### 3.3.2 Deposição Aleatória com Relaxação Superficial – Equação EW

No modelo discreto de deposição aleatória com relaxação superficial, conhecido também como modelo de Family, consideramos um substrato com  $L^d$  sítios e altura inicial nula. Um sítio  $i$  desta superfície é escolhido aleatoriamente (como no modelo DA), e uma partícula cai verticalmente até atingir o topo da coluna desta posição escolhida, podendo se difundir ao longo da superfície até uma distância finita  $m$  e parando na posição correspondente à altura mais baixa (mínimo local). Então o processo se repete (figura 3.5). Poderíamos interpretar o modelo de Family como um modelo no qual a agregação de partículas ocorre em posições energeticamente mais favoráveis, comparado ao modelo DA. Como resultado do processo de relaxação, a superfície será suavizada.

Diferentemente do modelo DA, o modelo de Family gera uma superfície correlacionada, já que a partícula incidente compara as alturas de colunas próximas para então efetuar a agregação. A propagação dessas correlações acaba levando à saturação da interface. Não há uma solução exata para sua versão discreta. Simulações computacionais em dimensão  $d = 1$  no trabalho original que propôs este modelo [30] resultaram nos expoentes de escala:

$$\alpha \approx 0.48, \quad \beta \approx 0.24. \quad (3.33)$$

Recentemente foi confirmado numericamente o expoente dinâmico  $z = 2$  em  $d = 1$  e  $d = 2$  [31]. Ainda em  $d = 2$ , simulações computacionais [25] revelam fraca divergência

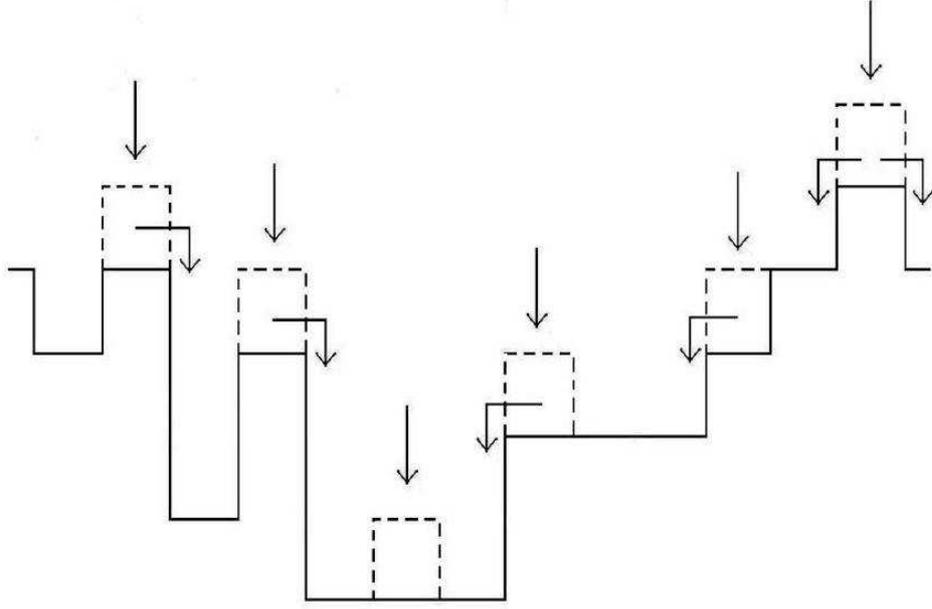


Figura 3.5: Regras para o modelo discreto de deposição aleatória com relaxação superficial. Átomos depositados sobre pontos da superfície deslocam-se para a coluna vizinha de menor altura.

da rugosidade, compatível com  $\alpha \approx 0$  e  $\beta \approx 0$ . Isto significa que a largura de interface escala de forma logarítmica com o tempo em tempos curtos,

$$w(L, t) \sim \log t, \quad t \ll \tau, \quad (3.34)$$

e, na saturação, cresce com o logaritmo do tamanho do sistema,

$$w_{sat}(L) \sim \log L, \quad t \gg \tau. \quad (3.35)$$

Passemos à discussão da equação de crescimento que descreve processos de deposição simples com relaxação superficial. No início da seção 3.3 apresentamos as simetrias que devem ser obedecidas pelo modelo contínuo, de modo que, considerando todos os termos possíveis para 3.21, chegamos a:

$$\begin{aligned} \frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = & (\nabla^2 h) + (\nabla^4 h) + \dots + (\nabla^{2n} h) + (\nabla^2 h) (\nabla h)^2 + \\ & + \dots + (\nabla^{2k} h) (\nabla h)^{2j} + \eta(\mathbf{x}, t), \end{aligned} \quad (3.36)$$

onde  $n$ ,  $k$  e  $j$  podem assumir qualquer valor inteiro positivo, e, para simplificar a notação, não foram indicados explicitamente os coeficientes diante de cada termo.

Dado que estamos interessados em propriedades de escala, consideramos o limite hidrodinâmico ( $t \rightarrow \infty, x \rightarrow \infty$ ) dos termos na equação 3.36. Neste limite, as derivadas de maior ordem tornam-se menos importantes que as derivadas de menor ordem, o que pode ser observado, entre outros métodos (como grupo de renormalização), por argumentos de escala. Comparemos, por exemplo, os termos  $\nabla^2 h$  e  $\nabla^4 h$ . Ao fazermos as transformações de auto-afinidade  $\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}' \equiv b\mathbf{x}$  e  $h \rightarrow h' \equiv b^\alpha h$ , os termos mencionados serão reescalados por

$$\nabla^2 h \rightarrow \nabla'^2 h' \equiv b^{\alpha-2} \nabla^2 h \quad \text{e} \quad (3.37)$$

$$\nabla^4 h \rightarrow \nabla'^4 h' \equiv b^{\alpha-4} \nabla^4 h. \quad (3.38)$$

No limite hidrodinâmico ( $b \rightarrow \infty$ ), o coeficiente de  $\nabla^4 h$  tende a zero mais rapidamente que aquele de  $\nabla^2 h$ , de modo que o primeiro se torna irrelevante e podemos desconsiderá-lo. Analogamente, os termos  $(\nabla^{2k} h) (\nabla h)^{2j}$  também podem ser desconsiderados frente a  $\nabla^2 h$ .

Com isso, a equação mais simples que poderia descrever a evolução de superfícies correlacionadas e com simetria de reflexão, proposta em 1982 por Edwards e Wilkinson [32], é a chamada equação EW,

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \eta(\mathbf{x}, t). \quad (3.39)$$

O coeficiente  $\nu$  representa a tensão superficial, já que o termo  $\nu \nabla^2 h$  tende a suavizar a interface redistribuindo as suas irregularidades, enquanto mantém a altura média inalterada (em outras palavras, age como um mecanismo de relaxação conservativo).

Note que a velocidade média da interface é zero:

$$v \equiv \int_0^L d^d \mathbf{x} \left\langle \frac{\partial h}{\partial t} \right\rangle = 0, \quad (3.40)$$

pois na equação 3.39 são nulas tanto a contribuição do termo laplaciano (devido às condições periódicas de contorno) quanto do ruído (pela propriedade 3.28). Se a interface se move com velocidade não-nula, podemos adicionar um termo de velocidade a 3.39:

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = v + \nu \nabla^2 h + \eta(\mathbf{x}, t). \quad (3.41)$$

No entanto, o movimento uniforme gerado por esse termo não afeta as propriedades de escala da superfície, pois podemos retornar à equação 3.39 por meio da mudança de variáveis  $h \rightarrow h - vt$  (o que corresponderia a visualizar o processo por meio de um sistema de coordenadas que se move com velocidade  $v$  em relação ao substrato).

A fim de obter os expoentes para a equação EW, utilizaremos argumentos de escala. Tal equação deve ser invariante sob as transformações de auto-afinidade:

$$\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{x}' \equiv b\mathbf{x}, \quad h \rightarrow h' \equiv b^\alpha h, \quad \text{e} \quad t \rightarrow t' \equiv b^z t, \quad (3.42)$$

de modo que após a reescala, a interface resultante deve conservar as propriedades estatísticas que possuía originalmente. Substituindo as transformações acima em 3.39, obtemos:

$$b^{\alpha-z} \frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{\alpha-2} \nabla^2 h + b^{-\frac{d}{2}-\frac{z}{2}} \eta. \quad (3.43)$$

O termo de ruído na equação acima foi obtido reescalando-se 3.29 com 3.42, o que, lembrando da propriedade das funções delta  $\delta^d(a\mathbf{x}) = \frac{1}{a^d} \delta^d(\mathbf{x})$ , nos leva a

$$\langle \eta(b\mathbf{x}, b^z t) \eta(b\mathbf{x}', b^z t') \rangle = b^{-(d+z)} \langle \eta(\mathbf{x}, t) \eta(\mathbf{x}', t') \rangle. \quad (3.44)$$

Multiplicando os dois membros de 3.43 por  $b^{z-\alpha}$ , temos:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{z-2} \nabla^2 h + b^{-\frac{d}{2}+\frac{z}{2}-\alpha} \eta. \quad (3.45)$$

Para que a invariância de escala da equação EW seja garantida, cada termo do lado direito de 3.45 deve ser independente de  $b$ , o que implica nos expoentes:

$$\alpha = \frac{2-d}{2}, \quad \beta = \frac{2-d}{4}, \quad \text{e} \quad z = 2. \quad (3.46)$$

Outra maneira de encontrarmos os expoentes de escala para 3.39 é resolvendo-a exatamente, dado seu caráter linear, por análise de Fourier [33].

Para dimensão  $d = 1$ , temos  $\alpha = 1/2$  e  $\beta = 1/4$ , em concordância com os resultados numéricos 3.33. De fato, a maneira como a tensão superficial reorganiza a altura da superfície é similar ao processo de relaxação usado no modelo discreto. Tal similaridade no mecanismo de relaxação e a coincidência dos expoentes para  $d = 1$  nos leva a concluir que o modelo de Family pertence à classe de universalidade definida pela equação EW (é a chamada classe EW).

Para  $d = 2$ , obtemos  $\alpha = 0$  e  $\beta = 0$  (note mais uma vez a compatibilidade com o modelo de Family). Para  $d > 2$ , os expoentes  $\alpha$  e  $\beta$  são negativos, o que significa que a interface é lisa em larga escala. Qualquer irregularidade na superfície induzida pelo ruído é suprimida pela tensão superficial.

### 3.3.3 Deposição Balística – Equação KPZ

A deposição balística (DB) foi introduzida em 1959 por Vold [34,35] como modelo para simular a estrutura de sedimentos formada na deposição de pequenas partículas em dispersão coloidal. Na versão em rede desse modelo, consideramos um substrato com  $L^d$  sítios e altura inicial nula. Cada partícula a ser depositada cai verticalmente em direção a um sítio  $i$  do substrato (escolhido aleatoriamente), agregando-se na posição de primeiro contato com a superfície (figura 3.6). Diferentemente dos modelos apresentados nas seções anteriores, este gera um agregado poroso. A velocidade de crescimento local agora tem uma componente na direção da normal local à interface, ou seja, as regras do modelo geram o que se chama de crescimento lateral.

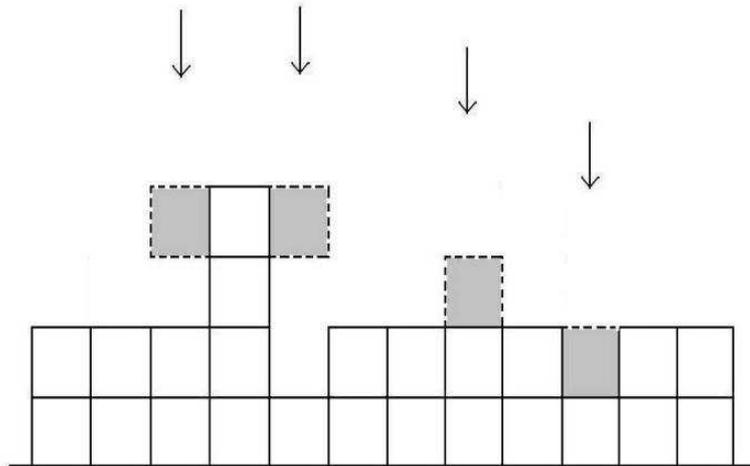


Figura 3.6: Modelo DB em sua versão original. A agregação ocorre no primeiro contato com um vizinho próximo.

Simulações numéricas recentes em  $d = 1$  [36] apontam para os seguintes valores dos expoentes de escala:

$$\alpha \approx 0.50, \quad \beta \approx 0.33, \quad (3.47)$$

enquanto muitos trabalhos numéricos anteriores sugeriam valores um pouco menores de  $\alpha$  e  $\beta$  [26,37-40]. Em  $d = 2$ , embora efeitos de tamanho finito do modelo mascarem o valor assintótico do expoente de crescimento  $\beta$  [36], estimativas para o expoente de rugosidade apontam  $0.36 \leq \alpha \leq 0.40$  [41].

A fim de buscar uma equação contínua que descreva o processo de deposição balística, primeiramente devemos perceber que a simetria de reflexão (início da seção 3.3) não existe neste caso. Essa simetria é quebrada pela existência de uma força  $F$  perpendicular à interface, que seleciona uma direção particular de crescimento para a mesma, e que se faz representar, na deposição balística, pela propriedade de crescimento lateral.

Considere a adição de partículas em uma dada posição da superfície (figura 3.7). O crescimento ocorre na direção normal ao ponto que possui inclinação  $\nabla h$ , gerando,

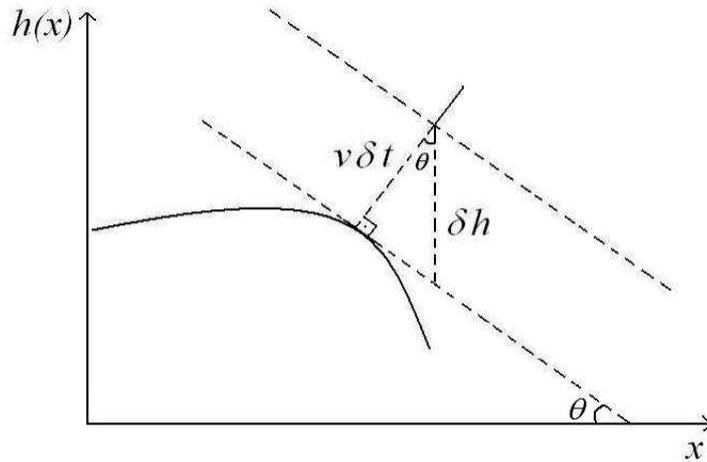


Figura 3.7: A origem do termo não-linear na equação KPZ.

após um intervalo de tempo infinitesimal  $\delta t$ , um aumento  $\delta h$  ao longo do eixo  $h$  dado pelo teorema de Pitágoras:

$$\delta h = [(v\delta t)^2 + (v\delta t \nabla h)^2]^{1/2} = v\delta t [1 + (\nabla h)^2]^{1/2}, \quad (3.48)$$

onde identificamos  $\nabla h$  com a tangente do ângulo  $\theta$  indicado na figura 3.7. A expressão acima pode ser expandida em uma aproximação para pequenos gradientes como

$$\delta h = v\delta t \left( 1 + \frac{1}{2} (\nabla h)^2 + \dots \right), \quad (3.49)$$

de modo que

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = v + \frac{\nu}{2} (\nabla h)^2 + \dots \quad (3.50)$$

Isso sugere a presença de um termo não-linear da forma  $(\nabla h)^2$  em 3.21 para denotar o crescimento lateral no processo. Incorporando este termo à equação EW, obtemos a generalização proposta em 1986 por Kardar, Parisi e Zhang, conhecida como equação KPZ [42]:

$$\frac{\partial h(\mathbf{x}, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} (\nabla h)^2 + \eta(\mathbf{x}, t). \quad (3.51)$$

Esta é a equação mais simples que apresenta todas as simetrias discutidas no início da seção 3.3, exceto a simetria de reflexão. O coeficiente  $\lambda$  é chamado de velocidade excedente, já que, com a presença do termo não-linear, a velocidade média da superfície assume um valor diferente de zero:

$$v = \frac{\lambda}{2} \int_0^L d^d \mathbf{x} \langle (\nabla h)^2 \rangle. \quad (3.52)$$

O termo  $(\nabla h)^2$  gera um aumento na altura do depósito pela adição de material à interface (ou retirada de material, se  $\lambda < 0$ ), de modo que acaba sendo responsável pela velocidade excedente na equação 3.52.

Com a inclusão do termo não-linear em 3.39, além de os expoentes de escala serem alterados, os argumentos de escala utilizados para a equação EW na seção anterior não são mais suficientes para obtê-los. Note que, ao aplicarmos as transformações de escala 3.42 à equação KPZ, temos:

$$b^{\alpha-z} \frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{\alpha-2} \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} b^{2\alpha-2} (\nabla h)^2 + b^{-\frac{d}{2}-\frac{z}{2}} \eta. \quad (3.53)$$

Multiplicando ambos os membros por  $b^{z-\alpha}$ , chegamos a:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{z-2} \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} b^{\alpha+z-2} (\nabla h)^2 + b^{-\frac{d}{2}+\frac{z}{2}-\alpha} \eta. \quad (3.54)$$

Para que a invariância de escala fosse assegurada, poderíamos supor que 3.54 fosse independente de  $b$ , porém isto nos leva à três relações de escala para dois expoentes, gerando relações incompatíveis. Se argumentarmos que no limite  $b \rightarrow \infty$  o termo não-linear domina sobre a tensão superficial (veja 3.53), poderíamos desconsiderar este último, mas ainda assim obteríamos valores incorretos dos expoentes de escala. Isso

acontece porque, ao reescalar o sistema, os diferentes termos ( $\nu$ ,  $\lambda$  e  $D$ ) na equação de crescimento não se renormalizam independentemente, estando acoplados entre si [1].

Contudo, por invariância galileana, se mostra [43] que a relação

$$\alpha + z = 2 \tag{3.55}$$

é válida para qualquer dimensão. Ela é confirmada por métodos de grupo de renormalização. Em  $d = 1$ , Kardar, Parisi e Zhang [42] obtiveram os expoentes

$$\alpha = \frac{1}{2}, \quad \beta = \frac{1}{3}, \quad \text{e} \quad z = \frac{3}{2}, \tag{3.56}$$

valores assegurados no limite  $\nu \nabla^2 h \ll \lambda (\nabla h)^2$ , no qual há domínio do termo não-linear. Para dimensões superiores, os expoentes são obtidos apenas por soluções aproximadas, numéricas ou de grupo de renormalização. Em  $d = 2$ , alguns trabalhos apontam o valor  $\alpha \approx 0.39$  para o expoente de rugosidade [44].

Uma comparação com os expoentes obtidos numericamente para o modelo DB em  $d = 1$  e  $d = 2$  (apresentados nesta seção) sugere que de fato este modelo discreto e a equação KPZ pertencem à mesma classe de universalidade, usualmente chamada de classe KPZ.

### 3.3.4 Outros Modelos Discretos na Classe KPZ

Além do modelo de deposição balística apresentado na seção anterior, existem outros que também pertencem à classe de universalidade KPZ. Naquela seção, foi apresentado o modelo DB em sua versão mais simples, conhecida como NN (nearest neighbor, ou vizinho-mais-próximo). Uma versão DB alternativa, chamada NNN (next-nearest neighbor, ou próximo vizinho-mais-próximo), é bem parecida com a anterior, com a diferença de que a agregação pode acontecer com vizinhos diagonais. Como o termo não-linear de 3.51 está presente para ambas as versões (crescimento lateral), suas propriedades de escala são descritas pela teoria não-linear. Encontram-se portanto na mesma classe de universalidade, possuindo os mesmos expoentes de escala  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $z$  [39]. Porém, parâmetros não-universais, como o coeficiente  $\lambda$ , são diferentes:  $\lambda \approx 1.30$  e  $1.36$ , para os modelos NN e NNN, respectivamente [45].

Outro modelo de crescimento cujas propriedades de escala são descritas pela equação KPZ foi introduzido em 1961 por Eden [46] para representar colônias celulares, tais

como bactérias. O modelo original foi definido considerando-se inicialmente uma rede com uma partícula (semente) na origem. A partir daí, uma nova partícula é adicionada a um sítio vizinho à semente escolhido aleatoriamente, formando um agregado (cluster) de dois sítios. Então, é escolhido um novo sítio dentre os que contornam o cluster, havendo agregação de outra partícula, e assim por diante. Como resultado, forma-se um agregado compacto, com perímetro rugoso. A fim de se estudar as propriedades de interface do modelo, é conveniente iniciar o crescimento a partir de uma linha inteira de sementes. Há três versões do modelo de Eden, que diferem na regra microscópica de escolha do sítio a ser crescido. Todas essas variações do modelo discreto original indicam expoentes da classe KPZ [47].

A classe de modelos conhecida como SOS (solid-on-solid, ou sólido-sobre-sólido) foi introduzida de modo a minimizar efeitos de correção de escala apresentados por muitos modelos discretos. Considera-se a altura em cada ponto do substrato univocamente determinada (não há partículas dependuradas) e, em alguns casos, a diferença de altura entre sítios vizinhos limitada, de forma que são eliminadas inclinações fortes. Modelos deste tipo são muito úteis na determinação de expoentes de escala em dimensões superiores a  $d = 1$ . Um exemplo é o modelo single-step (passo-único), pertencente à classe KPZ [39], e definido da seguinte maneira: no instante inicial a interface é serrilhada, com altura  $h_{2i} = 0$  e  $h_{2i+1} = 1$ , onde  $i = 0, \dots, L/2$ . O crescimento ocorre com probabilidade  $p_+$  em cada mínimo local, resultando em  $h_i \rightarrow h_i + 2$ . A interface pode ter sua altura diminuída (dessorção) num dado sítio  $i$ , desde que este seja um máximo local. A dessorção acontece em máximos locais com probabilidade  $p_-$ , resultando em  $h_i \rightarrow h_i - 2$ . O fato de se escolher apenas mínimos (máximos) para a deposição (dessorção) garante que a diferença de altura entre dois sítios vizinhos seja unitária em qualquer estágio do processo de crescimento. A atualização pode ser sequencial (um sítio por vez) ou paralela (todos os sítios passíveis de mudança sofrem deposição ou dessorção de acordo com as probabilidades estabelecidas simultaneamente), o que não afeta os expoentes de escala, embora alguns parâmetros possam depender do método de simulação [1].

Outro modelo SOS na classe KPZ [25], introduzido por Kim e Kosterlitz [48], é o modelo com recusa conhecido como RSOS (restricted solid-on-solid, ou sólido-sobre-sólido restrito). Um sítio  $i$  (aleatoriamente escolhido) de uma interface  $d$ -dimensional tem sua altura aumentada de uma unidade,  $h_i \rightarrow h_i + 1$ , desde que em cada estágio do processo de crescimento seja satisfeita a condição  $|\Delta h| = 0, 1$  entre o sítio selecionado e seus vizinhos mais próximos, de forma que a diferença de altura entre sítios adjacentes não possa ser superior a 1.

### 3.3.5 Modelos para CVDP

Alguns modelos foram propostos para descrever a cinética e as propriedades de filmes gerados por CVDP.

Modelos cinéticos baseados em equações de taxa podem explicar os efeitos principais de temperatura e pressão nas taxas de crescimento sem descrever a estrutura do filme [49,50]. Esses modelos podem considerar apenas reações na superfície ou incluir também reações no interior do filme (difusão interna dos monômeros). Em geral, a concentração de monômeros na superfície é definida segundo uma determinada distribuição e considera-se um fluxo constante de radicais primários sobre a superfície. Utiliza-se uma aproximação de estado estacionário, em que se assume que as concentrações de radicais primários e as concentrações de radicais de polímeros na superfície (sítios disponíveis para adsorção química) sejam constantes com o passar do tempo. Isso é feito porque, ao longo do processo de CVDP, para cada molécula que adsorve quimicamente, forma-se um novo sítio para adsorção. Após a deposição ter atingido o estado estacionário, o número de sítios reativos torna-se constante. Nesses modelos, todos os sítios da superfície são passíveis de adsorção física. Os monômeros adsorvidos podem difundir pela superfície à procura de sítios para adsorção química. As equações de taxa de crescimento são relacionadas às probabilidades de adsorção química, difusão e desorção dos monômeros incidentes, e variações nos parâmetros dos modelos permitem comparações com dados experimentais.

Até onde sabemos apenas um tipo de modelo foi proposto para representar a estrutura polimérica em filmes gerados por CVDP [51-53]. Ele inclui difusão de monômeros adsorvidos, mas os polímeros são rígidos devido a restrições computacionais para si-

mular a dinâmica dos polímeros em amostras grandes.

O modelo apresentado por Zhao e outros [51] aplica-se a CVDP no regime de submonocamada. Neste modelo, monômeros são depositados aleatoriamente sobre um

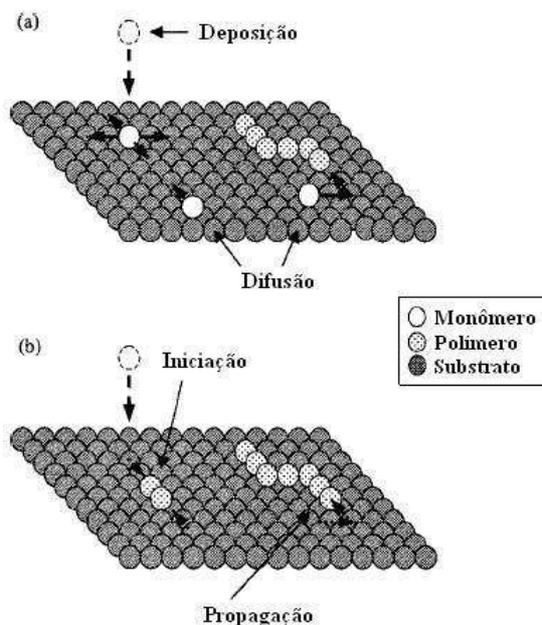


Figura 3.8: Processos básicos do modelo CVDP para submonocamadas. a) deposição de monômeros e difusão superficial; b) iniciação dos polímeros e sua propagação.

substrato bidimensional, podendo difundir para os sítios primeiros vizinhos. Quando dois monômeros se encontram, formam um dímero estável e param de difundir. Se um monômero que se difunde encontra a extremidade de um polímero, ele pára de se mover, agregando-se ao polímero. Dois polímeros se unem caso suas extremidades se encontrem. Apenas as pontas de um dado polímero são ativas, ou seja, passíveis de reagir com monômeros ou com os extremos de outros polímeros. Não é permitido crescimento de multicamadas, ou seja, a difusão de um monômero para sítios ocupados é rejeitada, tal como a deposição nestes sítios é rejeitada (figura 3.8).

Para o modelo, foi mostrado que existem três regimes de crescimento distintos para a submonocamada: um regime de iniciação com recobrimento da superfície baixo, um regime de propagação e um regime de saturação. Nos regimes de iniciação e propagação, o crescimento é parecido com o modelo de epitaxia por feixe molecular. Na saturação,

as diferenças ficam mais acentuadas. Em MBE, os átomos podem nuclear nos sítios vizinhos a sítios já nucleados, e outros processos atomísticos como difusão superficial, difusão em bordas, efeitos de barreira em degraus etc, podem afetar o crescimento da submonocamada. Para VDP, as reações ocorrem apenas nas extremidades dos polímeros. Também poderia ocorrer difusão superficial, interações intermoleculares, relaxação de cadeias etc. Os dois últimos processos diferem dos processos atomísticos para MBE, e podem levar a um comportamento dinâmico diferente para VDP.

Os resultados indicaram ainda a concordância das relações de escala para distribuição de tamanhos das cadeias com uma equação de taxa, embora para recobrimentos maiores (saturação) a distribuição seja alterada. Como os polímeros maiores aumentam a fração de sítios inativos na rede, a concentração de dímeros aumenta, o que diminui o tamanho médio das cadeias. A configuração das cadeias inicialmente é parecida com as de caminhadas auto-excludentes (SAW – self-avoiding walks) com difusão limitada. SAW é um modelo básico de polímeros em rede, uma cadeia aleatória com restrição de volume excluído, ou seja, uma cadeia na qual não são permitidas interseções. Para SAW, a distância quadrática média entre as pontas dos polímeros,  $\langle R^2 \rangle$ , e o tamanho  $S$  dos polímeros, relacionam-se por  $\langle R^2 \rangle \sim S^{2\nu}$ . Em duas dimensões,  $\nu = 3/4$  [54]. Ainda no modelo da referência [51], foi observado que, para recobrimentos maiores, com a correlação das cadeias poliméricas longas, os polímeros tendem a se compactar (a condição de volume excluído confina os caminhantes aleatórios).

Uma variação do modelo, posteriormente apresentada por Bowie e Zhao [52], aplica-se a filmes finos poliméricos. Durante a deposição, monômeros na fase gasosa atingem o substrato em posições e ângulos aleatórios (fluxo cossenoidal). O monômero adsorvido pode se difundir ao longo do substrato. Ao encontrar outro monômero, inicia uma cadeia polimérica. Os monômeros se tornam sítios ativos para posterior propagação da cadeia. Um dado monômero pode formar apenas duas ligações químicas, de modo que, quando o monômero estiver ligado a dois outros monômeros, ele não reage mais (apenas as extremidades dos polímeros são reativas). Um monômero pode ser depositado no corpo de um polímero, podendo difundir ao longo do mesmo (figura 3.9).

Trabalhos anteriores neste modelo discutiram os efeitos qualitativos da difusão de

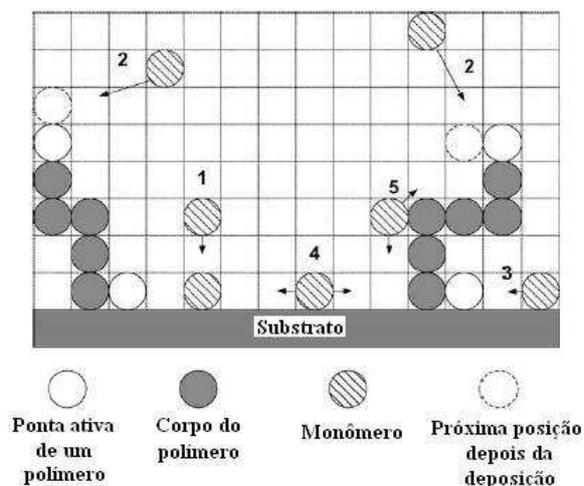


Figura 3.9: Modelo de crescimento de filmes poliméricos: 1) dois monômeros se encontram, dando início a uma nova cadeia polimérica. 2) propagação da cadeia: monômero se deposita sobre uma ponta ativa. 3) propagação da cadeia: monômero se difunde e adere a uma ponta ativa. 4) monômero é adsorvido e difunde ao longo do substrato. 5) monômero se difunde ao longo do corpo de um polímero.

monômeros na densidade e no tamanho dos polímeros. Conforme a difusividade aumenta, o filme se torna menos compacto e os polímeros ficam mais longos e mais esticados na direção vertical. Além disso, a rugosidade da superfície aumenta conforme aumenta a difusividade. Son e outros [53] reportam escala anômala no modelo CVDP com fluxo cossenoidal.

Alguns modelos de crescimento exibem rugosidade anômala [55], ou seja, as escalas para as flutuações globais da superfície são diferentes das locais. Isso leva à existência de um expoente de rugosidade local  $\alpha_{loc}$  independente, que caracteriza as flutuações da interface em janelas de tamanho  $r \ll L$ , onde  $L$  é o tamanho total do sistema, sendo  $\alpha_{loc} \neq \alpha$ .

As flutuações de altura locais da superfície podem ser medidas em pequenas janelas (caixas) sobre uma superfície muito maior, e suas propriedades de escala podem ser investigadas pelo cálculo da função de correlação altura-altura

$$C(r, t) \equiv \overline{|h(x+r, t) - h(x, t)|^2}, \quad (3.57)$$

na distância  $r$  e tempo  $t$ , com  $h$  medido relativamente à altura média do filme e as

médias feitas sobre diferentes posições iniciais  $x$  e diferentes configurações. Outra forma de se investigar tais propriedades de escala é por meio da largura de interface local

$$w(r, t) \equiv \langle [h(x, t) - \langle h \rangle_r]^2 \rangle_r^{1/2}, \quad (3.58)$$

onde  $\langle \dots \rangle_r$  denotam uma média espacial sobre janelas de tamanho  $r$ . Geralmente, essas janelas são caixas quadradas de tamanho  $r$  varrendo a superfície do depósito.  $\sqrt{C(r, t)}$  e  $w(r, t)$  têm as mesmas propriedades de escala. Para processos de crescimento onde ocorre rugosidade anômala essas funções escalam como:

$$w(r, t) \sim \sqrt{C(r, t)} = t^\beta g\left(\frac{r}{t^{1/z}}\right), \quad (3.59)$$

onde  $g$  é uma função de escala dada por

$$g(u) \sim \begin{cases} u^{\alpha_{loc}}, & \text{para } u \ll 1 \\ \text{cte}, & \text{para } u \gg 1 \end{cases}, \quad (3.60)$$

ao invés das equações 3.18 e 3.19. A relação de escala de Family-Vicsek é recuperada quando  $\alpha = \alpha_{loc}$ .

A incidência oblíqua de partículas sobre o substrato vem sendo apontada como um fator determinante para a ocorrência de comportamento anômalo da rugosidade em alguns modelos de deposição [56-59].

Yanguas-Gil e outros [56] apresentaram um modelo para PECVD que tenta reproduzir algumas das características presentes no processo, como a existência de espécies reativas na fase gasosa, reatividade forte das partículas que atingem a superfície, tipo de incidência dependente da velocidade das partículas e a existência de ligações pendentes na superfície. O modelo consiste basicamente de deposição balística, em que as partículas podem atingir a superfície obliquamente e que, uma vez na superfície, possuem difusão restrita ou nula.

Os expoentes de escala são afetados pela distribuição angular com que as partículas atingem a superfície, e mesmo com o modelo possuindo crescimento lateral, as interações não-locais devido a efeitos de sombreamento (shadowing) levam a expoentes bem diferentes da escala KPZ. O sombreamento é não-local porque tal efeito sobre uma dada coluna na superfície depende das alturas de todas as outras colunas da superfície,

e não apenas das mais próximas, ou locais. Os resultados para o modelo sugerem que a incidência oblíqua de partículas é a principal razão para o comportamento anômalo das propriedades de escala da superfície, dada a dependência do expoente de crescimento  $\beta$  com a escala de observação e com as mudanças na distribuição angular de incidência.

Pelliccione e outros [57,58] fizeram simulações de Monte Carlo para CVD com incidência oblíqua (distribuição angular cossenoidal). O modelo incorpora re-emissão dos átomos incidentes na superfície. Enquanto a incidência oblíqua gera o efeito de sombreamento, a re-emissão dos átomos tende a reduzir este efeito. Os resultados indicaram a formação de uma estrutura em montes na superfície devido aos efeitos não-locais de sombreamento. A estrutura em montes formada tem um comprimento característico  $\lambda$ , que descreve a separação entre montes e possui evolução temporal diferente do comprimento de correlação lateral  $\xi_{\parallel}$  (caracterizado pelo tamanho horizontal dos montes). Foi mostrado que essa diferença é responsável pela quebra da auto-afinidade da morfologia dos filmes, gerando o comportamento anômalo.

Em outro trabalho, Yu e Amar [59] investigaram o papel da incidência oblíqua de partículas na morfologia da superfície e no comportamento de escala de filmes simulados com base no modelo de deposição balística unidimensional. O modelo foi simulado para diferentes geometrias de rede e diferentes distribuições angulares das partículas incidentes (uniforme e cossenoidal). Os resultados mostraram que os expoentes de escala não dependem da geometria de rede, mas da ocorrência de deposição oblíqua. Para incidência perpendicular ao substrato, a interface é auto-afim, e os expoentes obtidos são KPZ. Porém, tanto para a distribuição angular uniforme quanto para a cossenoidal, a escala é anômala. Concluíram, portanto, que o efeito de sombreamento tem papel decisivo na morfologia da superfície e em seu comportamento de escala.

## Capítulo 4

# Escala de Rugosidade da Superfície e Estrutura Polimérica em um Modelo para Crescimento e Polimerização de Filmes

### 4.1 Introdução

Algumas questões ainda não foram completamente respondidas ou merecem uma investigação mais aprofundada no que diz respeito aos modelos propostos para descrever a cinética CVDP e as propriedades dos filmes. Um exemplo é a relação entre as propriedades conformacionais dos polímeros e a razão  $G \equiv D/F$  entre o coeficiente de difusão  $D$  e o fluxo de deposição  $F$ . A escala da distribuição de tamanhos dos polímeros, a estatística de cadeias abertas e fechadas, assim como a rugosidade da superfície, são outras propriedades relevantes para muitas aplicações. O objetivo deste capítulo é tratar de tais questões em um modelo de crescimento e polimerização.

A dinâmica dos monômeros no depósito se assemelha à do modelo introduzido por Bowie e Zhao [52], mas com uma condição de mobilidade limitada e sendo o fluxo de monômeros perpendicular ao substrato. Mostraremos que o tamanho médio dos polímeros escala com  $G^{1/2}$ , e explicaremos este resultado relacionando-o com o pro-

blema da captura de caminhantes aleatórios (random walk trapping). Isso enfatiza a idéia da obtenção de propriedades volumétricas por meio da conexão com processos que ocorrem na superfície [60,61]. Veremos que existem fortes correções de escala mesmo no conjunto de dados para os maiores tamanhos de rede, de modo que a não observância destas correções pode levar a erros de interpretação da dinâmica do sistema. Isso também é importante no estudo da superfície: mostraremos evidências de que a rugosidade obedece a escala KPZ, com desvios na estimativa dos expoentes parecidos com os obtidos em outros modelos e sistemas reais [61-63]. Este resultado contrasta com a proposta de escala anômala da referência [53] para o modelo CVDP com fluxo oblíquo de monômeros. Embora nossas simulações tenham sido feitas em duas dimensões, o método de escala pode ser estendido a sistemas tridimensionais, o que permite a discussão de possíveis aplicações.

## 4.2 Modelo para Polimerização e Crescimento de Filmes e Comparação com Resultados Anteriores

Nosso modelo está ilustrado na figura 4.1 para uma rede quadrada (plano  $xz$ ), mas a extensão para uma rede cúbica é imediata. O substrato ocupa a linha  $z = 0$ , e cada sítio com  $z > 0$  pode estar vazio ou ocupado por um monômero. Apenas a formação de polímeros lineares é permitida, e o crescimento (propagação) do polímero depositado se dá pela agregação de um novo monômero a uma de suas extremidades, chamadas pontas ativas. O tamanho do monômero fixa as escalas de comprimento relevantes deste sistema, de modo que cada sítio tem tamanho  $0.5-2nm$  para a maioria das aplicações.

A dinâmica de crescimento acontece como segue. É liberado um monômero de cada vez, a partir de uma posição escolhida aleatoriamente, acima da superfície do filme. Ele segue uma trajetória perpendicular ao substrato e pára após o primeiro contato com um sítio primeiro vizinho ocupado. Se tal posição tiver uma ponta ativa como sítio primeiro vizinho, o monômero agrega-se ali permanentemente, propagando a cadeia. Senão, o monômero executa um máximo de  $G$  passos aleatórios para um sítio primeiro vizinho nas direções vertical, horizontal ou diagonais (segundos vizinhos na rede), com igual probabilidade. Cada tentativa de difusão é aceita apenas se o sítio alvo tem pelo menos um sítio primeiro vizinho ocupado, o que pode ser um polímero ou o substrato

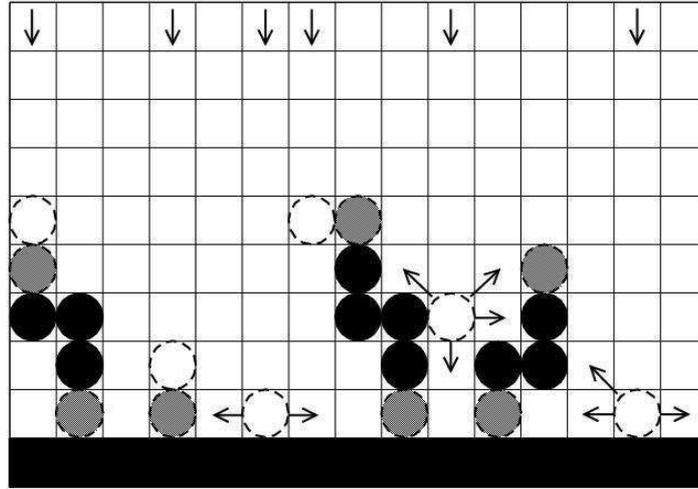


Figura 4.1: Esquema das regras de deposição, difusão e agregação. Os polímeros depositados contêm monômeros intermediários (em preto) e pontas ativas (em cinza). As colunas de incidência de novos monômeros são indicadas pelas setas verticais no topo, e as posições onde eles agregarão no depósito são indicadas pelos círculos brancos com contornos tracejados. Os movimentos possíveis para os monômeros logo após a agregação são indicados pelas setas (os monômeros agregados às extremidades das cadeias não se movem mais).

(veja passos aceitos na figura 4.1). Durante a difusão, se o monômero encontrar a extremidade de um polímero ou um outro monômero em um sítio primeiro vizinho, ele agrega permanentemente naquela posição. Se o monômero não encontrar uma ponta ativa após  $G$  passos, ele agrega permanentemente em sua posição final, tornando-se a ponta ativa de um novo polímero (o que corresponde à nucleação de um novo polímero).

Quando o monômero que difunde encontra apenas uma ponta ativa em um sítio vizinho, ele se torna a nova ponta ativa do polímero. Se ele encontrar simultaneamente duas pontas ativas do mesmo polímero, a cadeia é fechada. Se as duas pontas ativas pertencerem a dois polímeros distintos, eles coalescem, tornando-se uma única cadeia polimérica, mais longa. Por fim, se o monômero encontrar três pontas ativas, ele reage com duas delas, formando uma cadeia mais longa ou um polímero fechado. Os processos em que o monômero em difusão encontra duas ou mais pontas ativas são raros, principalmente para maiores valores de  $G$ .

Nosso modelo é de mobilidade limitada porque é simulada a difusão de apenas um monômero de cada vez. No entanto, podemos estabelecer uma correspondência entre

os parâmetros do nosso modelo e processos com difusão coletiva, com um fluxo de  $F$  partículas (átomos, moléculas, etc.) por coluna por unidade de tempo e  $D$  passos de cada partícula na superfície por unidade de tempo. Em um filme compacto, o número médio de passos que uma partícula executa antes de ser enterrada por outra partícula é

$$G \equiv D/F. \quad (4.1)$$

Para um filme poroso com densidade não muito baixa, que é o caso do nosso modelo, a ordem de magnitude de  $G$  ainda é dada pela equação 4.1.

Nosso modelo se assemelha a modelos de mobilidade limitada para epitaxia por feixe molecular (MBE) [28,29], em contraste a modelos com difusão coletiva [64], nos quais a difusão simultânea de muitos átomos ou moléculas é simulada. O modelo CVDP da referência [52] também é um modelo com difusão coletiva. Uma preocupação sobre a hipótese de mobilidade limitada é a possibilidade de se encontrar muitos monômeros isolados em posições energeticamente desfavoráveis depois de seus  $G$  passos, o que é menos provável em modelos com difusão coletiva. Porém, nossas simulações mostram que aproximadamente 2% dos monômeros depositados estão isolados nos filmes crescidos com  $G = 10$ , e frações bem menores para maiores valores de  $G$ . Assim, os efeitos de tais monômeros isolados são desprezíveis, e nosso modelo de fato leva a polimerização significativa, embora muitos monômeros incidentes parem de se mover sem formar uma ligação permanente imediatamente após os seus  $G$  passos.

Trabalhos anteriores em modelos CVDP [52,53] também simularam fluxos de monômeros seguindo uma lei cossenoidal, enquanto aqui nós consideramos um fluxo vertical. Entretanto, a rugosidade superficial e a densidade dos filmes têm a mesma ordem de magnitude do nosso modelo para o mesmo  $G$ , provavelmente porque os ângulos pequenos dominam o fluxo cossenoidal (mudanças significativas seriam esperadas, por exemplo, em casos de fluxo completamente oblíquo [16]).

Por outro lado, uma característica comum entre nosso modelo e modelos anteriores é desconsiderar a relaxação das cadeias, o que permite a simulação de depósitos maiores com muitos polímeros. A relaxação das cadeias é esperada em CVDP real, mesmo para deposição rápida, mas nossa hipótese é um ponto de partida interessante para

estudar o papel da difusão de monômeros na superfície independentemente de outros processos. Outras hipóteses comuns entre nosso modelo e modelos anteriores são as taxas altas de iniciação polimérica e reações de propagação, quando comparadas às taxas de deposição e difusão, e a ausência de dessorção.

Nossas simulações foram feitas em redes de tamanhos  $L = 16$  a  $L = 128$  até o regime de saturação da rugosidade (estado estacionário da escala dinâmica). O modelo também foi simulado em redes de tamanho  $L = 1024$  durante o regime de crescimento da rugosidade, com deposição de cerca de  $10^4$  monômeros por sítio. A unidade de tempo é definida com sendo o tempo necessário para que uma camada de monômeros seja depositada, ou seja, corresponde a um tempo  $1/F$ . Estudamos as razões difusão/deposição de  $G = 10$  a  $G = 10^4$ . O número de realizações para cada  $G$  e tamanho de rede variou de 100 a 1000. Uma seqüência das posições dos monômeros de cada polímero crescido foi guardada durante a simulação e usada para calcular quantidades médias. Algumas médias também foram calculadas apenas para polímeros a partir de uma certa distância do substrato (variando de 20 a 700), mas não houve nenhuma diferença significativa. Isto sugere que os efeitos devido ao substrato liso são fracos.

Em depósitos porosos, como os produzidos por modelos CVDP, muitos átomos ou moléculas na mesma coluna estão em contato com o meio externo. Assim, a interface entre as fases sólida e gasosa é multivalorada. No entanto, é importante caracterizar a superfície externa do depósito, que é acessível através de métodos de imagem de superfície. Nesta superfície, a altura  $h$  de cada coluna é aquela da partícula (átomo, monômero, etc.) mais alta naquela coluna. Então, a rugosidade  $w$  é definida como na equação 3.3. Outra quantidade interessante para caracterizar superfícies é a função de correlação altura-altura (equação 3.57).

Nas figuras 4.2a e 4.2b, mostramos regiões de depósitos crescidos com  $G = 10$  e  $G = 10^4$ , e destacamos alguns de seus polímeros. Nas figuras 4.2c e 4.2d, temos regiões próximas ao topo dos depósitos para  $G = 10$  e  $G = 10^4$ , respectivamente. Duas características são claramente parecidas com os modelos de difusão coletiva [52,53]: à medida que  $G$  aumenta, o filme se torna menos compacto e os polímeros são mais longos

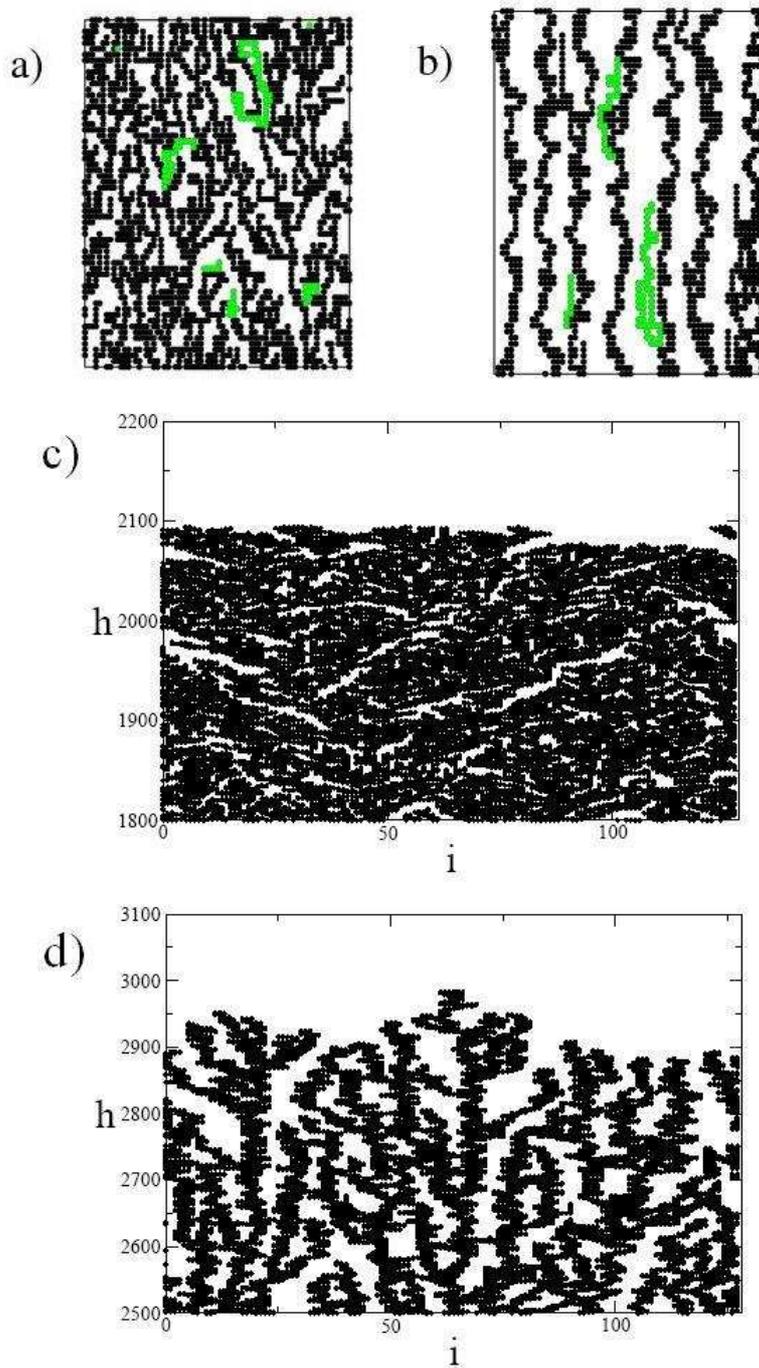


Figura 4.2: Seções dos depósitos simulados. Em (a) e (b), temos regiões internas de depósitos crescidos com  $G = 10$  e  $G = 10^4$ , respectivamente, onde destacamos alguns polímeros. Mostramos ainda, para (c)  $G = 10$  e (d)  $G = 10^4$ , regiões próximas ao topo dos depósitos, para tamanho de rede  $L = 128$  e tempo  $t = 1000$ .

e esticados na direção vertical. Porém, a principal diferença é que o fluxo cossenoidal produz estruturas tipo-árvore no depósito, com alguns polímeros crescendo em direções oblíquas. Tal fluxo produz montes maiores na superfície e diminui a densidade do filme, principalmente para maiores valores de  $G$  [53], enquanto o fluxo vertical permite que os monômeros penetrem mais profundamente abaixo da superfície externa, aumentando a densidade. Acreditamos que essa diferença não muda as tendências qualitativas, pois o fluxo cossenoidal é dominado pelos ângulos pequenos e a difusão de monômeros reduz os efeitos de sombreamento das colunas mais altas sobre as mais baixas (shadowing).

Na figura 4.3a mostramos a rugosidade superficial dos depósitos em função do tempo, para diferentes valores de  $G$ . Assim como nas refs [52,53], a rugosidade aumenta com o aumento de  $G$ . A figura 4.2 ajuda a explicar esse resultado: conforme  $G$  aumenta, a profundidade dos vales separando os polímeros longos na superfície também aumenta. Isso contrasta com o decréscimo da rugosidade no crescimento MBE à medida que a temperatura aumenta. De fato, enquanto temperaturas altas favorecem que os átomos formem estruturas mais compactas no crescimento MBE, elas favorecem a formação de polímeros mais longos no modelo CVDP, com mais espaço livre entre eles.

Existem trabalhos experimentais em CVDP mostrando um aumento da rugosidade com a temperatura do substrato, como na deposição de filmes de poli-p-xililenos da referência [22]. No entanto, o contrário ocorreu com o crescimento de filmes de policiano-p-xililenos por Buzin e outros [20]. Possivelmente este último resultado é consequência de significativa relaxação das cadeias se comparado ao primeiro. Há também experimentos apenas com sublimação e condensação de polímeros (ou seja, sem polimerização) que mostram um aumento da rugosidade com a temperatura [65,66]. Trabalhos recentes também analisaram o efeito da temperatura de decomposição (pirólise) sobre a rugosidade do filme, e diferentes tendências foram obtidas. Por exemplo, conforme a temperatura aumenta, a referência [11] reporta aumento da rugosidade do filme, enquanto [8] reporta uma diminuição.

Na figura 4.3b mostramos a densidade do filme  $\rho$  em função do tempo. Para tempos longos,  $\rho$  varia muito lentamente, e extrapolações para  $t \rightarrow \infty$  (assumindo correções em  $1/t$  ou  $1/t^{1/2}$  levam a  $0.35 \leq \rho \leq 0.47$ . A diminuição da densidade com o aumento

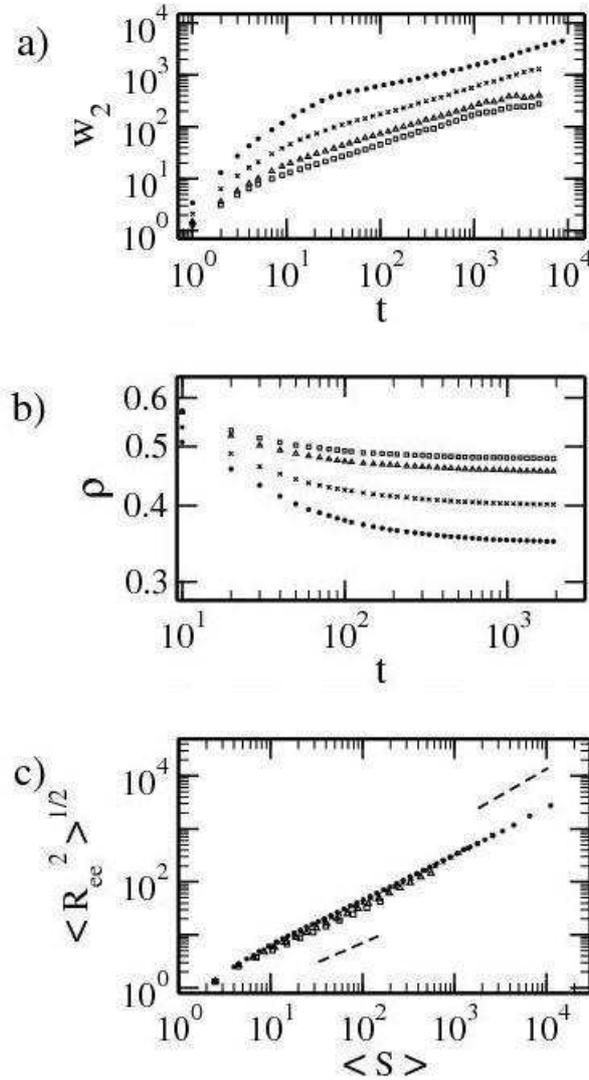


Figura 4.3: (a) Rugosidade da superfície em função do tempo. (b) Densidade do filme em função do tempo. (c) Distância rms entre as extremidades das cadeias depositadas em função do tamanho das cadeias. Dados para  $G = 10$  (quadrados),  $G = 10^2$  (triângulos),  $G = 10^3$  (cruzes) e  $G = 10^4$  (círculos), com tamanho de rede  $L = 1024$ . Em (c), a linha pontilhada na parte inferior tem inclinação  $3/4$  e a linha na parte superior tem inclinação  $1$ .

de  $G$  está em acordo com o modelo de difusão coletiva [52]. Um modelo de deposição de partículas convectivas-difusivas também mostra a densidade diminuindo conforme o coeficiente de difusão diverge [67]. Todavia, é importante notar que a variação na

densidade é bastante pequena na faixa de  $G$  analisada (aproximadamente 25% para três ordens de magnitude de variação em  $G$ ). Devido à penetração mais profunda dos monômeros incidentes, a densidade no nosso modelo é ligeiramente maior que aquela da referência [53] para o mesmo  $G$ . Em contrapartida, Bowie e Zhao [52] mostram densidades bem maiores, que variam de aproximadamente 0.45 a 0.65 para  $10 \leq G \leq 10^4$ .

A figura 4.3c mostra a raiz quadrática média da distância entre as pontas de polímeros  $\langle R_{ee}^2 \rangle^{1/2}$  em função do tamanho dos polímeros  $\langle S \rangle$  (medido como o número de monômeros na cadeia). A figura mostra uma transição (crossover) de uma inclinação próxima de  $3/4$  para tamanhos pequenos, para uma inclinação próxima de  $1$  para tamanhos maiores. A primeira é típica de caminhadas auto-excludentes (SAW) em duas dimensões [54], enquanto que a última caracteriza polímeros esticados em uma direção. A figura 4.2 sugere que os polímeros são alongados na direção vertical. Tais resultados também são consistentes com as referências [52,53].

### 4.3 Escala Dinâmica da Rugosidade Superficial

Para  $G = 0$ , nosso modelo é equivalente ao modelo de deposição balística (DB) [34,35], em que partículas incidentes agregam permanentemente após o primeiro contato com o depósito. Como vimos no capítulo anterior, a agregação lateral da DB aumenta a altura da coluna de uma quantidade proporcional ao gradiente da altura local. Simultaneamente, ela suaviza a superfície reduzindo a diferença de altura de uma coluna primeira-vizinha. É esperado que tais mecanismos gerem respectivamente os termos não-linear e linear de segunda ordem na equação de crescimento estocástico associada à DB [1,68]. Tal equação é a de Kardar, Parisi e Zhang, de modo que a rugosidade da deposição balística obedece a escala KPZ [42].

Para  $G > 0$ , nosso modelo difere da DB devido à difusão de monômeros agregados. A posição final desses monômeros agregados em geral está bem acima da partícula no topo da mesma coluna, o que também se espera que gere a não-linearidade KPZ. No entanto, é necessária uma investigação numérica deste argumento, visto que a difusão favorece a agregação final em pontas ativas, o que pode levar a velocidades de crescimento diferentes em montes e vales (semelhante ao crescimento colunar). Além disso, um

trabalho recente sobre deposição de partículas grandes e formação de depósitos porosos mostra claramente uma correspondência com uma equação de crescimento de quarta ordem, o que significa o cancelamento da não-linearidade KPZ [69].

No capítulo 3, vimos que, em substratos grandes e tempos não muito longos, se espera que a rugosidade da superfície escale como  $w \sim t^\beta$ . Porém, a figura 4.3a mostra que a rugosidade não evolui como uma lei de potência simples: para  $G$  pequeno, a inclinação do gráfico  $\log(w)$  x  $\log(t)$  tende a decrescer com o tempo; para maiores  $G$ , ela decresce para tempos curtos e aumenta depois de  $t \sim 10^3$ . Ajustes lineares dos dados da figura 4.3a para  $t > 10^2$  indicam  $\beta$  entre 0.27 e 0.28 para todos os valores de  $G$ . No entanto, estes ajustes não consideram a evolução temporal das inclinações instantâneas naquele gráfico.

Tais estimativas de  $\beta$  estão bem abaixo do valor KPZ  $\beta = 1/3$ , mas estão bem próximas dos valores DB para o mesmo tamanho de rede  $L = 1024$  [36]. Conseqüentemente, a discrepância não pode ser relacionada a uma falha da escala assintótica KPZ. Ao invés disso, extrapolações sistemáticas dos dados para  $L \rightarrow \infty$  são necessárias para que se obtenha expoentes de escala confiáveis, de modo semelhante a trabalhos anteriores em DB [36,70,71]. Devido às dificuldades em estimar  $\beta$ , passamos ao cálculo dos expoentes de rugosidade e dinâmico.

Vimos no capítulo 3 que, no regime de saturação de rugosidade (tempos muito longos num substrato finito), se espera que a rugosidade escale como  $w_{sat} \sim L^\alpha$ . A fim de estimar  $\alpha$  a partir de  $w_{sat}$ , consideremos essa relação de escala. Partindo de dois tamanhos de rede distintos para eliminar a constante de proporcionalidade  $A$ , temos:

$$\begin{cases} w_{sat}(L) &= AL^\alpha \\ w_{sat}(L/2) &= A(L/2)^\alpha \end{cases} \Rightarrow \frac{w_{sat}(L)}{w_{sat}(L/2)} = 2^\alpha, \quad (4.2)$$

de onde segue a expressão para o cálculo dos expoentes de rugosidade efetivos  $\alpha_w(L)$ :

$$\alpha_w(L) = \frac{\ln [w_{sat}(L)/w_{sat}(L/2)]}{\ln 2}. \quad (4.3)$$

Chamamos os valores obtidos desta forma de expoentes efetivos pois em geral apresentam efeitos de tamanho finito, que são tão mais fortes quanto menores os tamanhos de rede. É esperado que haja convergência de tais expoentes efetivos para o valor

assintótico  $\alpha$  na medida em que os tamanhos de rede forem aumentados, já que isso implica a redução progressiva dos efeitos de tamanho finito.

A figura 4.4 mostra  $\alpha_w(L) \times 1/L^{1/2}$  (a variável na abscissa é a mesma que fornece

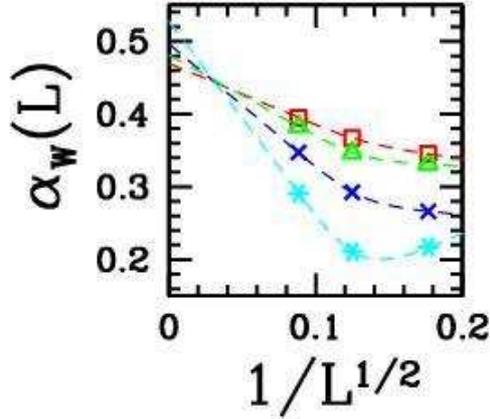


Figura 4.4: Expoente de rugosidade efetivo da rugosidade global versus  $1/L^{1/2}$ . As linhas tracejadas são ajustes parabólicos dos dados para cada  $G$ . Os dados correspondem a  $G = 10$  (quadrados),  $G = 10^2$  (triângulos),  $G = 10^3$  (cruzes) e  $G = 10^4$  (asteriscos).

os melhores ajustes para os dados DB [36]). Os ajustes parabólicos indicados na figura extrapolam para  $0.47 \leq \alpha \leq 0.53$  para todos os valores de  $G$ . Estes valores estão bem próximos do valor KPZ,  $\alpha = 1/2$ .

A referência [53] reporta escala anômala no modelo CVDP com difusão coletiva e fluxo cossenoidal. Nesse caso, o expoente de rugosidade global na equação 3.5 difere do expoente de rugosidade local na escala da função de correlação altura-altura (equação 3.57),

$$C(r, t) \sim r^{2\alpha}. \quad (4.4)$$

Calculamos  $C(r, t)$  no regime de crescimento de depósitos grandes ( $L = 1024$ ) para diferentes tempos, entre  $t = 100$  e  $t = 5000$ , como mostra a figura 4.5. Para cada tempo, temos uma região de escala, mas a inclinação da região é ligeiramente diferente para tempos diferentes (a inclinação sempre aumenta com o tempo, como podemos perceber na figura 4.5). Assim, calculamos estimativas de tempo-finito do expoente de rugosidade local,  $\alpha_C(t)$ , definido analogamente à equação 4.3 trocando  $L$  por  $r$ .

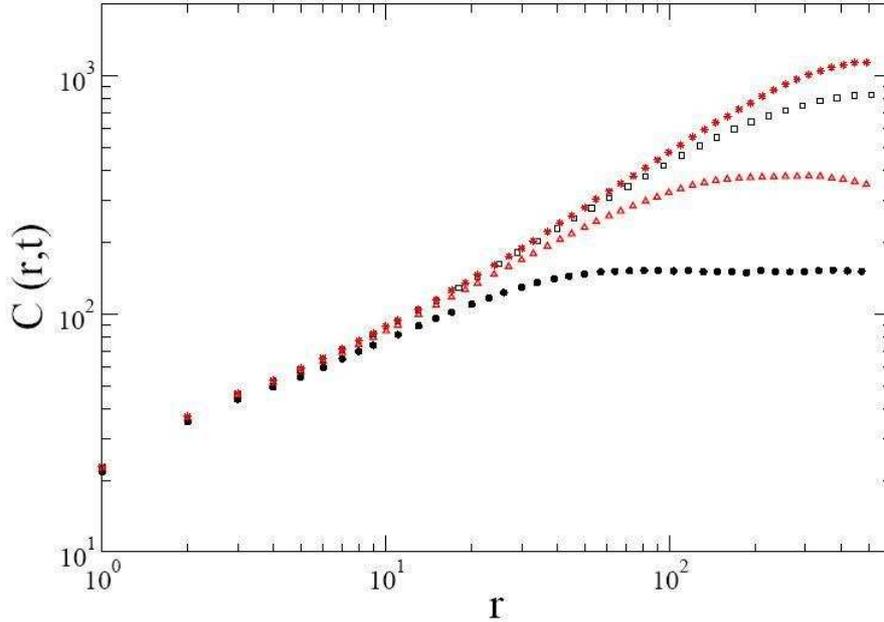


Figura 4.5: Função de correlação altura-altura para  $t = 100$  (círculos),  $t = 500$  (triângulos),  $t = 2000$  (quadrados) e  $t = 5000$  (asteriscos). Os dados correspondem a  $G = 100$  (para os outros valores de  $G$  o comportamento é semelhante).

O procedimento para obter a melhor região de escala e o expoente correspondente seguiu as mesmas linhas de [31], onde a rugosidade local foi analisada. A figura 4.6 mostra  $\alpha_C(t) \times 1/t^{1/2}$  para quatro valores de  $G$ . Ajustes dos dados para cada  $G$  fornecem estimativas assintóticas ( $t \rightarrow \infty$ ) entre 0.45 e 0.47. Elas estão bem próximas dos expoentes obtidos a partir da rugosidade global  $w$ , em oposição à escala anômala sugerida em [53].

A escala anômala vem do fato de a inclinação local quadrática média apresentar uma dinâmica não-trivial. A escala auto-afim padrão das flutuações locais da interface (Family-Vicsek), com  $\alpha = \alpha_{loc}$ , implica que a inclinação local quadrada  $C(r = a, t) = \langle \overline{|h(x+a, t) - h(x, t)|^2} \rangle$  se torne constante para tempos longos ( $a$  é o espaçamento da rede). Tal constante deve tender a zero quando  $a \rightarrow 0$ . No entanto, pelas equações 3.59 e 3.60, nos processos de crescimento com escala anômala a inclinação local escala com

$$C(a, t) \sim t^{2(\beta - \frac{\alpha_{loc}}{z})}. \quad (4.5)$$

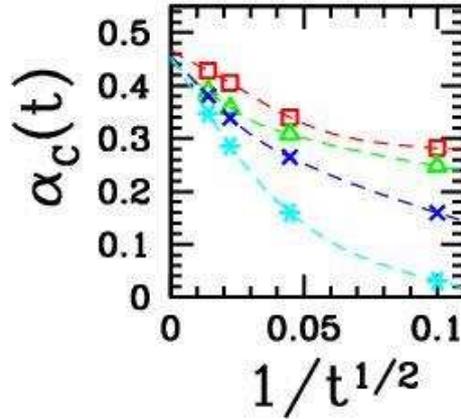


Figura 4.6: Expoente de rugosidade efetivo da função de correlação altura-altura versus  $1/t^{1/2}$ . As linhas tracejadas são ajustes parabólicos dos dados para cada  $G$ . Os dados correspondem a  $G = 10$  (quadrados),  $G = 10^2$  (triângulos),  $G = 10^3$  (cruzes) e  $G = 10^4$  (asteriscos).

A existência de inclinação local média divergente introduz um novo comprimento de correlação na direção de crescimento, que entra na escala das flutuações locais da altura. Uma quantidade útil para distinguir escala normal ou anômala é a distribuição degrau  $P(\delta h)$ , onde  $\delta h \equiv |h(x+1) - h(x)|$  é a diferença nas alturas das colunas vizinhas mais próximas. Tal distribuição é mostrada na figura 4.7 para  $G = 100$  em três tempos diferentes, mas os resultados para outros valores de  $G$  são semelhantes. Duas características reforçam o argumento da escala normal: o decaimento exponencial e, para  $\delta h$  fixo, o valor constante de  $P(\delta h)$  com o aumento do tempo.

Em depósitos bidimensionais, o expoente  $\alpha = 1/2$  é o mesmo para as equações KPZ e EW. Assim, precisamos de mais informações para descartar uma dessas duas possibilidades. Passamos então ao expoente dinâmico  $z$ , que caracteriza a escala do tempo de crossover  $\tau$  para a saturação da rugosidade (equação 3.6). Para o crescimento EW, temos  $z = 2$ , enquanto para o crescimento KPZ,  $z = 3/2$ .

Estimamos  $\tau$  seguindo o procedimento da referência [25], aplicado com sucesso na análise de outros modelos [27,72]. Observe que a equação de Family-Vicsek pode ser

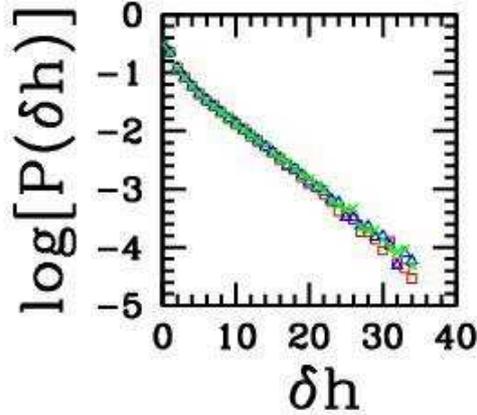


Figura 4.7: Probabilidade do degrau entre vizinhos-mais-próximos em função do tamanho do degrau  $\delta h$  para  $G = 100$  em  $t = 100$  (quadrados),  $t = 500$  (triângulos) e  $t = 5000$  (cruzes).

escrita como

$$w \approx L^\alpha f\left(\frac{t}{\tau}\right) = w_{sat} g\left(\frac{t}{\tau}\right), \quad (4.6)$$

onde  $f$  e  $g$  são funções de escala. Se definirmos um tempo característico  $\tau_0$  a partir de

$$\frac{w(\tau_0)}{w_{sat}} = k, \quad (4.7)$$

com  $k$  constante para qualquer  $L$ , teremos  $\tau_0/\tau$  constante (já que  $g(t/\tau)$  é monotonicamente crescente no intervalo considerado). Assim,  $\tau_0$  é proporcional ao tempo de crossover  $\tau$ . Já foi observado em trabalhos anteriores [25] que as estimativas de  $\tau_0$  mostram-se mais precisas do que os tempos de relaxação obtidos a partir de gráficos  $\ln \Delta w$  x  $t$ . Além disso, outra desvantagem na obtenção de  $\tau$  por meio de ajuste linear é que o tempo de crossover tem de ser estimado em diferentes intervalos de tempo, para que sejam evitados efeitos espúrios provenientes de uma escolha arbitrária da região de ajuste.

Nas figuras 4.8a e 4.8b apresentamos as variáveis reduzidas

$$y_{KPZ} \equiv \tau/L^{3/2} \quad (4.8)$$

e

$$y_{EW} \equiv \tau/L^2, \quad (4.9)$$

respectivamente, em função de  $1/L$  (para  $k = 0.6$  na equação 4.7). Conforme  $L \rightarrow \infty$  ( $1/L \rightarrow 0$ ), observamos que  $y_{KPZ}$  extrapola para valores finitos, diferentes de zero e dependentes de  $G$ . Por outro lado,  $y_{EW}$  decresce rapidamente para valores próximos de zero para todos os valores de  $G$ . Isso indica escala KPZ e descarta EW.

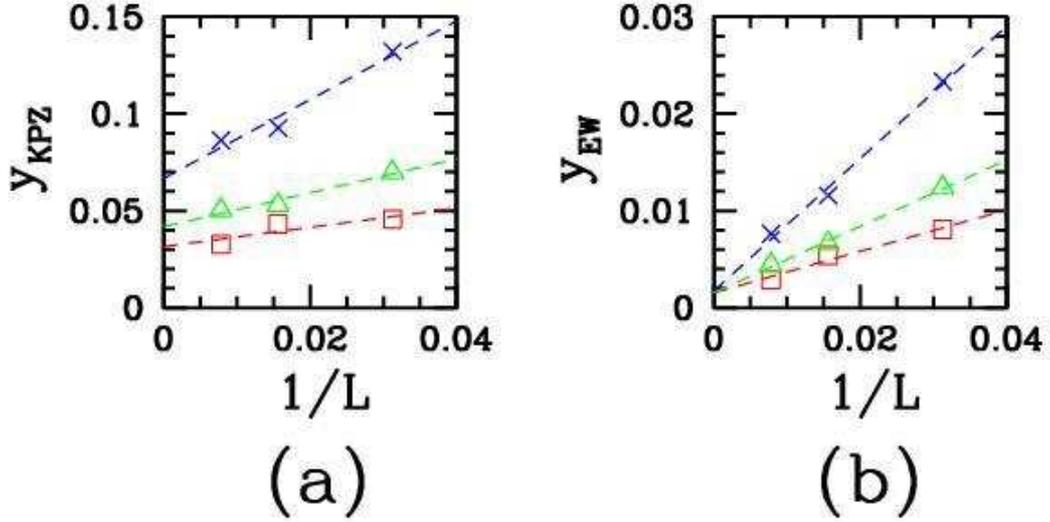


Figura 4.8: Variáveis (a)  $y_{KPZ}$  e (b)  $y_{EW}$  versus  $1/L$ . Os dados correspondem a  $G = 10$  (quadrados),  $G = 10^2$  (triângulos) e  $G = 10^3$  (cruzes). As linhas tracejadas são ajustes lineares dos dados para cada  $G$ .

A conexão de modelos discretos ou contínuos de crescimento a certas equações de crescimento comumente se baseia no cálculo numérico preciso de expoentes de escala. Porém, este procedimento pode ser difícil se correções fortes de tamanho finito ou de tempo finito estiverem presentes na escala de  $\langle w_2 \rangle$ . Uma alternativa é investigar as características da distribuição de rugosidade global,  $P(w_2)$ , que é a densidade de probabilidade de a rugosidade de uma dada configuração estar na faixa  $[w_2, w_2 + dw_2]$ . Nos últimos anos, foram investigadas as distribuições no estado estacionário de alguns modelos de crescimento [73,74] e foi mostrado que elas se ajustam à forma de escala

$$P(w_2) = \frac{1}{\langle w_2 \rangle} \Phi \left( \frac{w_2}{\langle w_2 \rangle} \right). \quad (4.10)$$

A relação de escala

$$P(w_2) = \frac{1}{\sigma} \Psi \left( \frac{w_2 - \langle w_2 \rangle}{\sigma} \right) \quad (4.11)$$

também pode ser adotada, onde

$$\sigma \equiv \sqrt{\langle w_2^2 \rangle - \langle w_2 \rangle^2} \quad (4.12)$$

é o desvio rms da rugosidade quadrática. Note que os valores dos expoentes não são necessários na comparação de distribuições escaladas.

Essas distribuições também podem desviar das relações de escala esperadas por correções de tamanho finito. Por exemplo, dados de tamanho finito para modelos tipo balístico apresentaram desvios da relação 4.10, enquanto um bom colapso dos dados numéricos para diferentes tamanhos de rede foi obtido com a relação 4.11 [63,75].

Na figura 4.9, mostramos as distribuições de rugosidade para o nosso modelo ( $L = 128$ ), para os diferentes valores de  $G$ , considerando as relações de escala 4.10 e 4.11. O ajuste dos dados com a curva teórica para a distribuição KPZ [73] é melhor com a utilização da relação 4.11, embora mesmo para esta última existam pequenos desvios na cauda anterior. Além disso, as distribuições no estado estacionário das classes EW e KPZ são as mesmas em  $1 + 1$  dimensões [73]. Por essas razões, as distribuições de rugosidade não melhoram as conclusões que obtivemos com a análise dos expoentes de escala.

Até onde sabemos, a escala dinâmica em CVDP foi estudada experimentalmente apenas nos filmes de poli-cloro-p-xililenos da referência [21]. Foi obtido um expoente  $\beta \approx 0.65$  em tempos curtos, seguido por crossovers para  $\beta \approx 0$  para tempos intermediários e  $\beta \approx 0.18$  para tempos longos. O mesmo trabalho obteve  $\alpha$  próximo ou acima de 1. Não é possível uma comparação com nossas estimativas porque os expoentes dependem da dimensão espacial. Porém, o comportamento de  $\beta$  e  $\alpha$  naqueles experimentos é parecido com modelos de filmes com estruturas granulares na superfície [63]. Tais modelos tem escala KPZ, embora as estimativas dos expoentes apresentem desvios dos valores KPZ [63]. Estruturas granulares na superfície de filmes de poliisobenzofuran também foram mostradas em [8]. Conseqüentemente, acreditamos que a escala assintótica KPZ não deva ser excluída nestes sistemas. Também é interessante mencionar que filmes finos de oligômeros com escala KPZ foram apresentados na referência [66] (naquele caso a molécula era depositada como um todo no substrato).

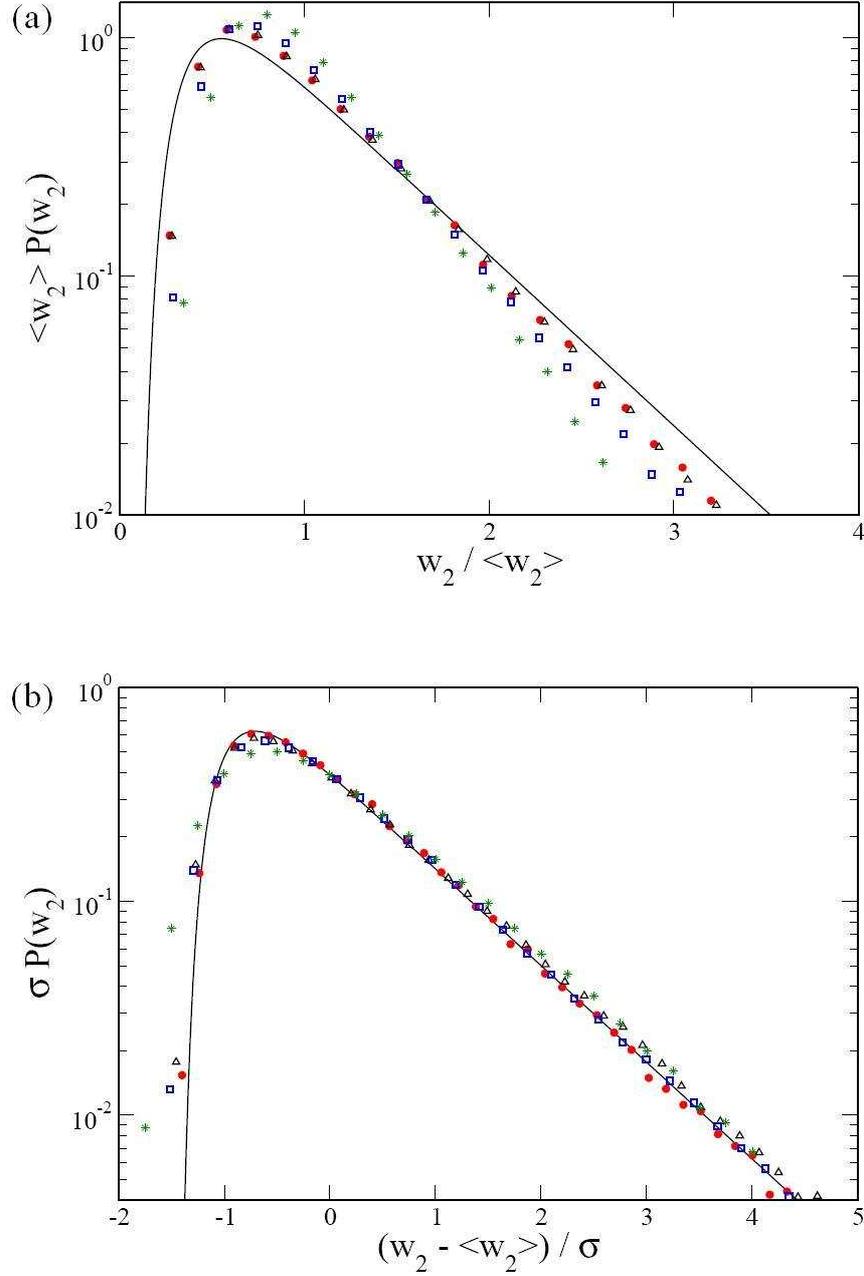


Figura 4.9: Distribuições de rugosidade quadrática para  $G = 10$  (círculos),  $G = 10^2$  (triângulos),  $G = 10^3$  (quadrados) e  $G = 10^4$  (asteriscos). Os dados correspondem ao tamanho de rede  $L = 128$ .

Conforme mostrado na figura 4.7, as distribuições de tamanho de degrau do nosso modelo diferem significativamente daquelas do modelo CVDP com fluxo cossenoidal, que apresentam decaimento em lei de potência [53]. Essas distribuições apresentam baixas correções de escala, o que significa que elas descrevem de modo confiável as ca-

racterísticas do modelo para tempos longos. Isso reforça a conclusão de escala anômala no modelo com fluxo cossenoidal, de modo que pertencem a uma classe de universalidade diferente do nosso modelo.

#### 4.4 Efeitos da Difusão nas Propriedades dos Polímeros

Primeiramente analisamos o papel dos polímeros fechados. Nas figuras 4.10a e 4.10b

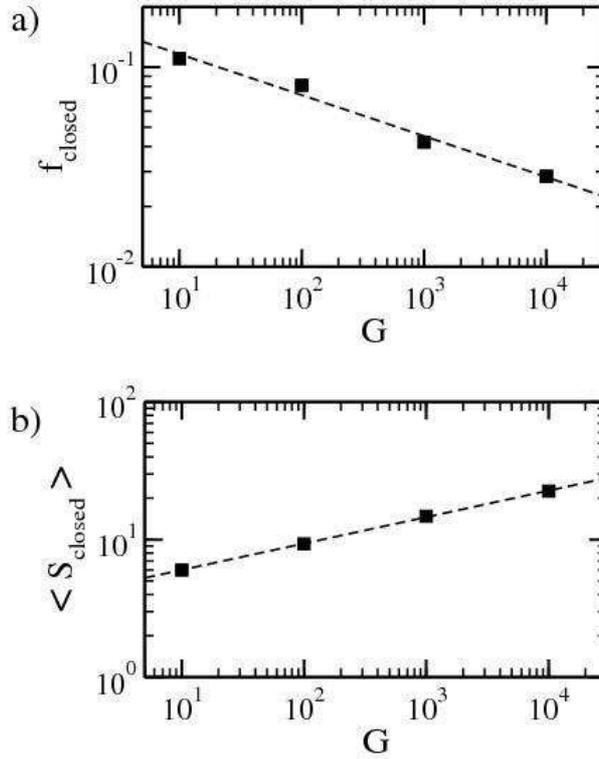


Figura 4.10: (a) Fração de polímeros fechados e (b) tamanho médio dos polímeros fechados em função de  $G$ . Os dados correspondem a tamanho de rede  $L = 1024$ . As linhas tracejadas são ajustes lineares dos dados.

mostramos sua fração  $f_{closed}$  e seu tamanho médio  $\langle S_{closed} \rangle$ , respectivamente, em função de  $G$ . Obtivemos as leis de escala aproximadas

$$f_{closed} \sim G^{-0.2} \quad (4.13)$$

e

$$\langle S_{closed} \rangle \sim G^{0.2} \quad (4.14)$$

nesta faixa de valores de  $G$ . A escala de  $f_{closed}$  indica que a presença destes polímeros nos filmes crescidos com  $G$  elevado são desprezíveis. Além disso, os polímeros fechados têm tamanhos muito abaixo da média para os maiores valores de  $G$  (o tamanho médio de todos os polímeros cresce com  $G^{1/2}$ , como mostraremos posteriormente). Por essa razão, as estatísticas incluindo e não incluindo polímeros fechados levam a resultados semelhantes. No que segue apresentaremos apenas valores médios calculados sobre todos os polímeros.

Os resultados nas figuras 4.2a, 4.2b e 4.3c sugerem que os polímeros são alongados na direção vertical. Confirmaremos isso quantitativamente medindo os comprimentos típicos dos polímeros nas duas direções espaciais. Calculamos as flutuações rms das posições horizontal ( $x$ ) e vertical ( $z$ ) dos monômeros relativamente ao centro de massa do polímero, chamados  $\Delta x_{CM}$  e  $\Delta z_{CM}$ . A figura 4.11a mostra estas variáveis em função de  $G$ . Na figura 4.11b, mostramos a razão de aspecto

$$r \equiv \frac{\Delta z_{CM}}{\Delta x_{CM}} \quad (4.15)$$

em função de  $G$ .

Conforme  $G$  varia três ordens de grandeza, a mudança em  $\Delta x_{CM}$  é bem pequena, enquanto  $\Delta z_{CM}$  aumenta continuamente. Para  $G \leq 10^2$ , os polímeros têm razão de aspecto da ordem de 1, de modo que ainda não estão significativamente esticados. De fato, um dos polímeros destacados na figura 4.2a é maior na direção horizontal. Note ainda que o tamanho máximo dos polímeros mostrados na figura 4.3c para  $G = 10$  está no regime SAW de inclinação 3/4, que não é um regime de polímeros alongados. Por outro lado, a razão de aspecto se torna grande ( $r$  acima de 10) para  $G \geq 10^3$ , evidenciando o alongamento na direção vertical. Isso é consistente com o regime de inclinação 1 na figura 4.3c para  $G$  elevado.

As quantidades utilizadas com mais frequência para caracterizar o tamanho dos polímeros são o tamanho médio  $\langle S \rangle$  e a distância média entre as pontas do polímero  $\langle R_{ee}^2 \rangle^{1/2}$ . A figura 4.12a mostra essas duas quantidades em função de  $G$ . É esperado que elas escalem com o mesmo expoente que o tamanho rms  $z$ , pois representam

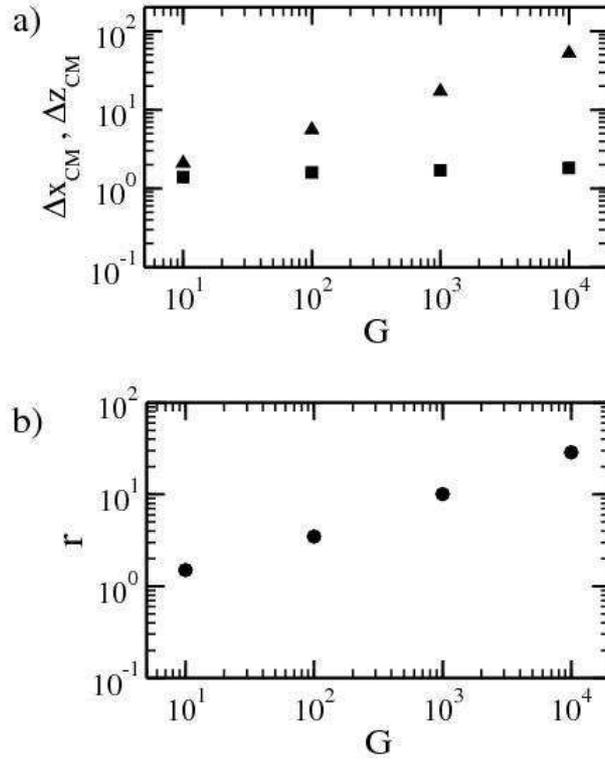


Figura 4.11: (a) Flutuação rms das posições dos monômeros nas direções horizontal ( $x$ , quadrados) e vertical ( $z$ , triângulos) em função de  $G$ . (b) Razão de aspecto em função de  $G$ . Os dados correspondem a tamanho de rede  $L = 1024$ .

comprimentos típicos do mesmo conjunto de polímeros:

$$\langle S \rangle, \quad \langle R_{ee}^2 \rangle^{1/2}, \quad \Delta z_{CM} \sim G^\nu. \quad (4.16)$$

Visto que termos de correção de escala são possíveis na equação 4.16 (para quaisquer das quantidades acima), calculamos os expoentes efetivos

$$\nu(G) \equiv \frac{\ln[\langle S \rangle(G)/\langle S \rangle(G/10)]}{\ln 10} \quad (4.17)$$

para  $\langle S \rangle$ , e os expoentes efetivos correspondentes para  $\langle R_{ee}^2 \rangle^{1/2}$  e  $\Delta z_{CM}$ . A figura 4.12b mostra esses expoentes em função de  $1/G^{1/2}$ . Para o tamanho rms  $z$  obtivemos o valor assintótico  $\nu \approx 1/2$  (no limite  $G \rightarrow \infty$ ). No entanto, os expoentes efetivos para as outras quantidades parecem convergir para valores ligeiramente menores, entre 0.35 e 0.4, o que indica um crescimento mais lento nesta faixa de  $G$ .

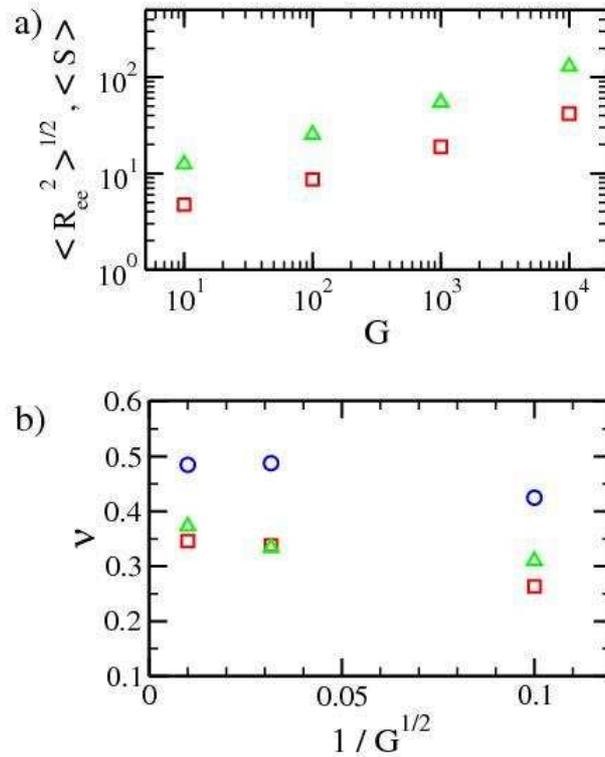


Figura 4.12: (a) Tamanho médio dos polímeros (triângulos) e distância rms entre as pontas (quadrados) em função de  $G$ . (b) Expoente efetivo  $\nu(G)$  em função de  $1/G^{1/2}$  para as mesmas quantidades de (a) e para a flutuação rms das posições dos monômeros na direção  $z$  (círculos). Os dados correspondem a tamanho de rede  $L = 1024$ .

Tal discrepância certamente está relacionada a correções de escala em algumas dessas quantidades, o que torna difícil interpretar a dinâmica microscópica do sistema com base apenas nos dados numéricos. Porém, podemos explicar o valor assintótico  $\nu = 1/2$  pela relação com um modelo de caminhantes aleatórios unidimensionais em um espaço com armadilhas, como segue.

Visto que os polímeros têm espaços grandes separando-os, particularmente para maiores valores de  $G$ , a maioria dos monômeros que colide com um dado polímero está confinada a se mover ao longo daquela cadeia. A maioria dos passos ocorre na direção vertical pois eles são esticados nesta direção. Depois de  $G$  passos, o monômero incidente pode encontrar uma extremidade do polímero ou parar de se mover e nuclear uma nova cadeia. O primeiro processo (propagação da cadeia) é equivalente ao problema da

captura de um caminhante aleatório por armadilhas fixas no fim de um segmento finito. O tamanho deste segmento é o tamanho típico do polímero, que chamaremos de  $S$ . No problema da captura unidimensional num segmento de tamanho  $S$ , a probabilidade de sobrevivência do caminhante aleatório após  $t$  passos é dada por [76,77]

$$P_{surv} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(\frac{-\pi^2 t}{S^2}\right), \quad (4.18)$$

válida para  $t \gg 1$ . Para um polímero pequeno e  $G$  elevado ( $S \ll G$ ), depois de  $t = G$  passos temos  $P_{surv}$  muito baixa, de modo que o polímero vai crescer antes que o novo monômero execute os  $G$  passos. O polímero pára de crescer apenas quando  $P_{surv}$  é da ordem de 1 depois de executar  $t = G$  passos. Neste caso, a nucleação de um novo polímero é bastante provável. Isso ocorre quando  $G/S^2 \sim 1$ , o que leva a  $\nu = 1/2$  na equação 4.16. Um ponto interessante deste raciocínio é que uma propriedade interna (de caroço) foi obtida através da análise de processos ocorrendo próximos à superfície do depósito, semelhante a outros trabalhos recentes [60-62].

Concluimos que os valores baixos dos expoentes na figura 4.12b para  $\langle S \rangle$  e  $\langle R_{ee}^2 \rangle^{1/2}$  são consequência de correções fortes à escala dominante da equação 4.16, visto que não mostram evidência de convergirem para  $\nu = 1/2$  quando  $1/G^{1/2} \rightarrow 0$ . Certamente um crescimento bem mais rápido dessas quantidades é esperado para  $G > 10^4$ .

Relaxação de polímeros e taxas de reação finitas podem modificar esses resultados, mas é difícil antecipar uma tendência geral. Valores altos de  $G$  correspondem a fluxo de monômeros baixo ou temperatura elevada, condições em que os polímeros teriam mais tempo para relaxar para configurações mais compactas. As densidades menores dos filmes após a deposição também aumentam o espaço livre para a relaxação. Isso reduz a tendência de os polímeros se esticarem. Por outro lado, existe evidência experimental de que o aumento na mobilidade da cadeia (com a introdução de espécies solventes) ajuda na formação de polímeros mais longos, pois facilita a captura de monômeros em difusão [10], e os polímeros maiores tendem a esticar devido ao confinamento. Há também casos não-triviais, como o dos filmes de poli-isobenzofuran [23], onde foi observada uma variação não-monotônica do tamanho do polímero com a temperatura do substrato.

Por fim, analisamos a distribuição de tamanhos dos polímeros, mostrada na figura 4.13a para todos os valores de  $G$ .  $P(S)dS$  é definida como a probabilidade de se

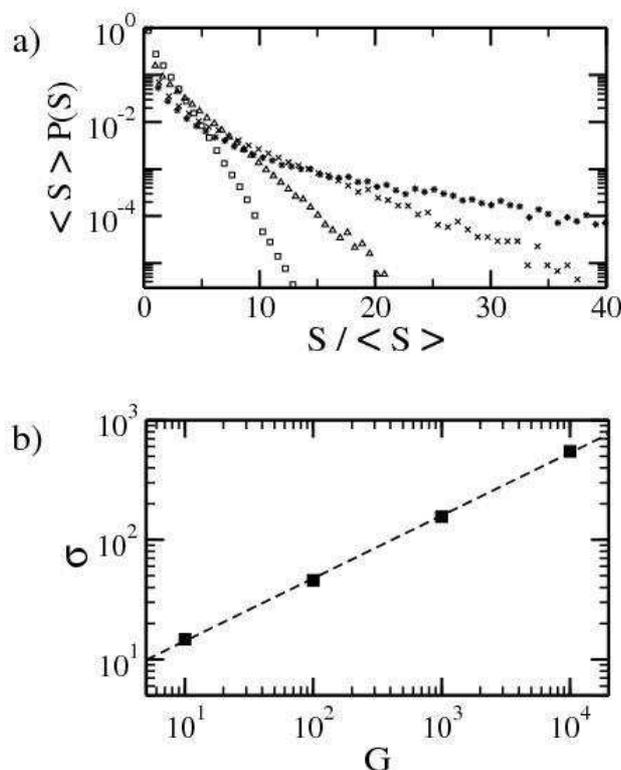


Figura 4.13: (a) Distribuição escalada dos tamanhos dos polímeros. Os dados correspondem a  $G = 10$  (quadrados),  $G = 10^2$  (triângulos),  $G = 10^3$  (cruzes) e  $G = 10^4$  (asteriscos). (b) Escala da flutuação rms do tamanho dos polímeros. A linha pontilhada é um ajuste linear dos dados, correspondentes a tamanho de rede  $L = 1024$ .

encontrar um polímero de tamanho entre  $S$  e  $S + dS$  num depósito. Em todos os casos, as distribuições são monotonicamente decrescentes, de modo que existe uma fração elevada de polímeros pequenos nos filmes. Para  $G = 10$  um ajuste da forma  $P(S) \approx 1/\langle S \rangle \exp(-S/\langle S \rangle)$  é bom. Para maiores valores de  $G$ , há uma depleção na fração de polímeros com tamanhos abaixo de  $2\langle S \rangle$  (para  $G = 10^2$ ) a  $5\langle S \rangle$  (para  $G = 10^4$ ), e a cauda direita das distribuições tem um peso forte. Isso significa que existe uma probabilidade alta de encontrar polímeros muito maiores que a média em uma amostra. A forma geral das caudas da direita é  $P(S) \sim \exp(-S/S_C)$ , onde  $S_C$  é um comprimento característico que cresce mais rápido que  $\langle S \rangle$  para  $10 \leq G \leq 10^4$ .

Outra quantidade útil para caracterizar essas distribuições é a flutuação rms  $\sigma$  no tamanho dos polímeros, mostrada na figura 4.13b em função de  $G$ . O ajuste linear indica  $\sigma \sim G^{1/2}$  sem correções significativas, o que aparentemente é um crescimento mais rápido que o de  $\langle S \rangle$  (veja os expoentes efetivos na figura 4.12b). Porém, é importante ressaltar que a escala assintótica de  $\sigma$  e  $\langle S \rangle$  certamente é a mesma porque ambas as quantidades caracterizam o tamanho típico do polímero, de modo que aquele resultado é válido apenas numa faixa finita de  $G$ .

A distribuição de tamanhos do nosso modelo pode ser larga se comparada com distribuições monomodais, mas outras bem mais largas são encontradas em modelos de polímeros irreversíveis e reversíveis das referências [78,79], em que foram obtidas distribuições em lei de potência. Naqueles casos, o crescimento do polímero ocorre por agregação por difusão limitada de monômeros numa solução, o que favorece o crescimento de pontas protuberantes dos polímeros maiores. Conhecer a forma da distribuição de tamanhos dos polímeros é importante para aplicações. Por exemplo, um processo de crescimento com a mesma escala do nosso modelo não é interessante para aplicações que requerem uma distribuição estreita do tamanho das cadeias, mas pode ser interessante se alguma propriedade mecânica estiver relacionada a uma fração mínima de polímeros acima de um dado tamanho.

## Capítulo 5

# Conclusões

Discutimos um modelo para polimerização por deposição de vapor químico, que considera a difusão de monômeros após se agregarem ao depósito. A comparação com um modelo de difusão coletiva [52] para esse processo mostra muitas características semelhantes, como o aumento da rugosidade da superfície e a diminuição da densidade com o aumento da mobilidade do monômero. Analisamos a relação entre tamanhos característicos dos polímeros e a razão  $G \equiv D/F$  entre o coeficiente de difusão de monômeros e o fluxo externo, e mostramos que o problema de captura de caminhantes aleatórios explica essas relações. As distribuições de tamanho de polímeros são tipicamente largas, de modo que polímeros bem maiores que os valores médios são altamente prováveis nas amostras. A rugosidade da superfície segue a escala KPZ, mas as estimativas dos expoentes apresentam correções de tamanho finito fortes. Este resultado, obtido num modelo com fluxo de monômeros colimado, é bem diferente daqueles obtidos em modelos de CVDP anteriores com fluxo de monômeros oblíquo e nucleação de dímeros [52,53], que apresentam escala anômala.

Os principais resultados deste trabalho dizem respeito à escala da rugosidade da superfície (no comprimento e no tempo), escala do tamanho dos polímeros (na razão entre difusão e deposição) e distribuição de tamanho dos polímeros. Mesmo com o modelo relativamente simples e simulado em duas dimensões, os argumentos utilizados para explicar esses resultados são gerais. Eles são de natureza qualitativa, mas focalizam características universais e ressaltam a relevância de processos físico-químicos

diferentes, inclusive o tipo de fluxo de monômeros sobre a superfície. Dessa forma, eles certamente podem ser estendidos a depósitos tridimensionais e a dinâmicas mais complexas dos polímeros. Assim, acreditamos que nossos resultados são um ponto de partida útil para a modelagem real de CVDP. A parte numérica apresentada aqui pode ser útil na análise de dados de experimentos e modelos mais complexos.

# Referências Bibliográficas

- [1] Barabási, A. L. e Stanley, H. E. *Fractal Concepts in Surface Growth*, New York, Cambridge Univ. Press, 1995.
- [2] Family, F. e Vicsek, T., eds. *Dynamics of Fractal Surfaces*, Singapore, World Scientific, 1991.
- [3] Krug, J. *Adv. Phys.* **46**, 139 (1997).
- [4] Vicsek, T. *Fractal Growth Phenomena*, Singapore, World Scientific, 1989.
- [5] Vicsek, T., Shlesinger, M. e Matsushita, M., eds. *Fractals in Natural Sciences*, Singapore, World Scientific, 1994.
- [6] Euzébio, J. A. R. e Reis, F. D. A. A. *Phys. Rev. E* **80**, 021605 (2009).
- [7] Tenhaeff, W. A. e Gleason, K. K. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 979 (2008).
- [8] Choi, H. G., Amara, J. P., Martin, T. P., Gleason, K. K., Swager, T. M., e Jensen, K. F. *Chem. Mater.* **18**, 6339 (2006).
- [9] Kim, K., Jung, M. Y., Zhong, G. L., Jin, J. I., Kim, T. Y., e Ahn, D. J. *Synth. Met.* **144**, 7 (2004).
- [10] Chen, X. e Anthamatten, M. *Polym. Commun.* **49**, 1823 (2008).
- [11] Zhou, J. e Wolden, C. A. *Thin Solid Films* **430**, 28 (2003).
- [12] Lahann, J., Klee, D. e Hocker, H. *Macromol. Rapid. Commun.* **19**, 441 (1998).
- [13] Lahann, J. e Langer, R. *Macromolecules* **35**, 4380 (2002).

- [14] Mark, H. F., ed. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, New Jersey, Wiley-Interscience, 2004.
- [15] Ohring, M. *Materials Science of Thin Films*, New York, Academic Press, 2002.
- [16] Pursel, S., Horn, M. W., Demirel, M. C., e Lakhtakia, A. *Polym. Commun.* **46**, 9544 (2005).
- [17] Demirel, M. C. *Colloids Surf. A* **321**, 121 (2008).
- [18] Chen, H. Y., Elkasabi, Y., e Lahann, J. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 374 (2006).
- [19] Elkasabi, Y. e Lahann, J. *Macromol. Rapid Commun.* **30**, 57 (2009).
- [20] Buzin, A. I., Bartolome, D. S., Mailyan, K. A., Pebalk, A. V., e Chvalun, S. N. *Polym. Sci. Ser. A* **48**, 961 (2006).
- [21] Lee, I. J., Yun, M., Lee, S. M., e Kim, J. Y. *Phys. Rev. B* **78**, 115427 (2008).
- [22] Zhao, Y. P., Fortin, J. B., Bonvallet, G., Wang, G. C. e Lu, T. M. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 3229 (2000).
- [23] Choi, H. G., Amara, J. P., Swager, T. M. e Jensen, K. F. *Macromolecules* **39**, 4400 (2006).
- [24] Feder, J. *Fractals*, New York, Plenum Press, 1988.
- [25] Reis, F. D. A. A. *Physica A* **316**, 250 (2002).
- [26] Family, F. e Vicsek, T. *J. Phys. A* **18**, L75 (1985).
- [27] Costa, B. S., Euzébio, J. A. R. e Reis, F. D. A. A. *Physica A* **328**, 193 (2003).
- [28] Das Sarma, S. e Tamborenea, P. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 325 (1991).
- [29] Wolf, D. E. e Villain, J. *Europhys. Lett.* **13**, 389 (1990).
- [30] Family, F. *J. Phys. A* **19**, L441 (1986).
- [31] Chame, A. e Reis, F. D. A. A. *Surf. Sci.* **553**, 145 (2004).

- [32] Edwards, S. F. e Wilkinson, D. R. *Proc. R. Soc. London A* **381**, L17 (1982).
- [33] Nattermann, T. e Tang, L. H. *Phys. Rev. A* **45**, 7156 (1992).
- [34] Vold, M. J. *J. Coll. Sci.* **14**, 168 (1959).
- [35] Vold, M. J. *J. Phys. Chem.* **63**, 1608 (1959).
- [36] Reis, F. D. A. A. *Phys. Rev. E* **63**, 056116 (2001).
- [37] D'Souza, R. M., *Int. J. Mod. Phys. C* **8**, 941 (1997).
- [38] Halpin-Healy, T., Zhang, Y. -C. *Phys. Rep.* **254**, 215 (1995).
- [39] Meakin, P., Ramanlal, P. et al. *Phys. Rev. A* **34**, 5091 (1986).
- [40] Meakin, P. *Phys. Rep.* **235**, 189 (1993).
- [41] Reis, F. D. A. A., *Physica A* **364**, 190 (2006).
- [42] Kardar, M., Parisi, G. e Zhang, Y. C. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 889 (1986).
- [43] Krug, J., *Phys. Rev. A* **36**, 5465 (1987).
- [44] Colaiori, F. e Moore, M. A. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3946 (2001).
- [45] Krug, J., Meakin, P. e Halpin-Healy, T. *Phys. Rev. A* **45**, 638 (1992).
- [46] Neyman, J. ed. *Proceedings of the Fourth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability, Volume IV: Biology and Problems of Health*, Berkeley, University of California Press, 1961.
- [47] Jullien, R. e Botet, R. *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2055 (1985).
- [48] Kim, J. M. e Kosterlitz, J. M. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2289 (1989).
- [49] Fortin, J. B. e Lu, T. M. *Chem. Mater.* **14**, 1945 (2002).
- [50] Lau, K. K. S. e Gleason, K. K. *Macromolecules* **39**, 3695 (2006).
- [51] Zhao, Y. P., Hopper, A. R., Wang, G. C e Lu, T. M. *Phys. Rev. E* **60**, 4310 (1999).
- [52] Bowie, W. e Zhao, Y. P. *Surf. Sci.* **563**, L245 (2004).

- [53] Son, S. W., Ha, M. e Jeong, H. *J. Stat. Mech.* (2009) P02031.
- [54] Nienhuis, B., *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1062 (1982); Guttman, A. J., *J. Phys. A* **20**, 1839 (1987); Guttman, A. J. e Wang, J., *ibid.* **24**, 3107 (1991).
- [55] López, J. M. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4594 (1999).
- [56] Yanguas-Gil, A., Cotrino, J. et al. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 236101 (2006).
- [57] Pelliccione, M., Karabacak, T. e Lu, T. M. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 146105 (2006).
- [58] Pelliccione, M., Karabacak, T. et al. *Phys. Rev. B* **74**, 125420 (2006).
- [59] Yu, J. e Amar, J. G. *Phys. Rev. E* **66**, 021603 (2002).
- [60] Katzav, E., Edwards, S. F. e Schwartz, M. *Europhys. Lett.* **75**, 29 (2006).
- [61] Silveira, F. A. e Reis, F. D. A. A. *Phys. Rev. E* **75**, 061608 (2007).
- [62] Tarafdar, S. e Roy, S. *Physica B* **254**, 28 (1998); Karmakar, R., Dutta, T. et al. *Physica A* **348**, 236 (2005).
- [63] Oliveira, T. J. e Reis, F. D. A. A., *J. Appl. Phys.* **101**, 063507 (2007); *Phys. Rev. E* **76**, 061601 (2007).
- [64] Evans, J. W., Thiel, P. A. e Bartelt, M. C. *Surf. Sci. Rep.* **61**, 1 (2006).
- [65] Biscarini, F., Samori, P. et al. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2389 (1997).
- [66] Tsamouras, D., Palasantzas, G. e Hosson, J. Th. M., *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1801 (2001); *Surf. Sci.* **507-510**, 357 (2002); Tsamouras, D. e Palasantzas, G., *Appl. Phys. Lett.* **80**, 4528 (2002).
- [67] Rodríguez-Pérez, D., Castillo, J. L. e Antoranz, J. C., *Phys. Rev. E* **76**, 011407 (2007).
- [68] Hagston, W. E. e Ketterl, H., *Phys. Rev. E* **59**, 2699 (1999).
- [69] Forgerini, F. L. e Figueiredo, W. *Phys. Rev. E* **79**, 041602 (2009).
- [70] Miranda, R., Ramos, M. e Cadilhe, A., *Comput. Mater. Sci.* **27**, 224 (2003).

- [71] Katzav, E. e Schwartz, M. *Phys. Rev. E* **70**, 061608 (2004).
- [72] Reis, F. D. A. A., *Phys. Rev. E* **69**, 021610 (2004).
- [73] Foltin, G., Oerding, K. et al. *Phys. Rev. E* **50**, R639 (1994).
- [74] Antal, T., Droz, M. et al. *Phys. Rev. E* **65**, 046140 (2002).
- [75] Reis, F. D. A. A., *Phys. Rev. E* **72**, 032601 (2005).
- [76] Donsker, N. D. e Varadhan, S. R. S., *Commun. Pure Appl. Math.* **32**, 721 (1979).
- [77] ben-Avraham, D. e Havlin, S., *Diffusion and Reactions in Fractals and Disordered Systems* Cambridge, Cambridge Univ. Press, 2000.
- [78] Wittmer, J. P., Cates, M. E. et al. *Europhys. Lett.* **33**, 397 (1996).
- [79] Milchev, A., Wittmer, J. P. e Landau, D. P., *J. Chem. Phys.* **112**, 1606 (2000).