



INSTITUTO DE FÍSICA
Universidade Federal Fluminense

Distribuições Estatísticas em Modelos para Crescimento de Filmes Finos

Tiago José de Oliveira

Orientador: **Fábio D. A. Aarão Reis**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

Niterói - RJ

Abril de 2010

Ao meu avô

José Luis de Oliveira †

Doutor na arte de viver

Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais, Marlene e Milton, sem os quais essa tese não existiria.

Agradeço à minha namorada, Mariana, por contribuir significativamente com ‘atraso’ na minha defesa. Valeu muito a pena...

Agradeço aos meus amigos da Prata, que também têm alguma responsabilidade pela ‘demora’ na defesa. Sobretudo o Beto e o Quiabo, pelas cachaçadas no meio de semana.

Agradeço aos meus amigos de Niterói. Infelizmente foram poucas farras, mas todas com boas histórias pra contar. Agradeço em particular ao Carlos Ritter, pelas várias e longas conversas no Edson’s drink, quase sempre sobre o mesmo assunto.

Agradeço ao Fábio pela orientação, pela confiança (certamente ele confiou demais...) e também pelos dois anos de ‘férias’.

Agradeço ao Jürgen pela ‘orientação paralela’ e pelos bons conselhos.

Agradeço ao Colegiado da pós-graduação (de 2008) por me ensinar que “excelente desempenho acadêmico” se resumia a cumprir alguns prazos, que ninguém cumpria. Agradeço principalmente por me mostrarem que o "reino da Dinamarca", infelizmente, está em todo lugar.

Agradeço ao CNPq e à FAPERJ pela bolsa.

Resumo

O crescimento epitaxial é uma das técnicas mais utilizadas na produção de filmes finos, com grande aplicação tecnológica. Para entender os mecanismos que ocorrem nesse processo de crescimento, uma das principais abordagens teóricas é a simulação de modelos atomísticos. Nesta tese estudamos numericamente modelos estatísticos para dois estágios distintos do crescimento epitaxial: o regime de submonocamadas (menos de uma camada atômica completa) e o regime de escala dinâmica (filmes com várias camadas atômicas depositadas). Considerando modelos com agregação irreversível, no regime de submonocamadas, nós estudamos distribuições de tamanho de ilhas e de zonas de captura. Calculando distribuições muito precisas, nós caracterizamos o comportamento de suas caudas e também comparamos as distribuições com previsões analíticas. No regime de escala dinâmica, nós estudamos distribuições de grandezas locais (altura) e globais (rugosidade e extremos) no estado estacionário. Analisamos a universalidade dessas distribuições, bem como efeitos de tamanho finito.

Abstract

Epitaxial growth is widely used in thin film production, with great technological relevance. In order to understand the microscopic processes occurring in the growth process, the main theoretical approach is the Monte Carlo simulation of atomistic models. In this thesis we study numerically two regimes of the epitaxial growth: the submonolayer (less than one deposited layer) and the dynamic scaling (films with many atomic layers) regimes. Considering models with irreversible aggregation in the submonolayer regime, we study islands size and capture zone distributions. Calculating very accurate distributions, we characterize the behavior of their tails and compare them with predictions of analytic approaches. In the dynamic scaling regime, we study distributions of local (height) and global (roughness and extremes) quantities in the steady state. We analyze universality and finite size effects in those distributions.

Sumário

Índice	v
1 Introdução	1
1.1 Processo de crescimento de filmes finos	2
1.2 Modelagem do processo de crescimento	6
1.3 Escopo da tese	8
2 Regime de escala dinâmica	13
2.1 Caracterização estrutural de filmes finos	13
2.1.1 Escala dinâmica da rugosidade	15
2.1.2 Correções de escala e efeitos de <i>crossover</i>	19
2.1.3 Distribuições de grandezas locais e globais	22
2.2 Classes de universalidade e equações de crescimento	24
2.3 Modelos de crescimento discretos	32
2.3.1 Deposição aleatória	32
2.3.2 Deposição aleatória com relaxação superficial	34
2.3.3 Modelos KPZ	35
2.3.4 Modelos VLDS	39
3 Efeitos de tamanho finito em distribuições de rugosidade	41

3.1	Introdução	41
3.2	Propriedades das funções de escala	45
3.3	Escala das distribuições de rugosidade	47
3.3.1	Modelos balísticos	48
3.3.2	Modelos RSOS	53
3.3.3	Modelos na classe VLDS	54
3.4	Diferenças de alturas locais	56
3.5	Efeitos de tamanho finito nas distribuições de alturas	59
3.6	Conclusões	62
4	Distribuições de extremos em superfícies	64
4.1	Introdução	64
4.2	DAMAX e DAMIN de modelos de crescimento	68
4.2.1	Modelos EW	69
4.2.2	Modelos KPZ	70
4.2.3	Modelos VLDS	75
4.2.4	Modelo de deposição e evaporação aleatórias	77
4.3	Escala das alturas extremas médias	79
4.4	Conclusões	81
5	Regime de submonocamadas	82
5.1	Nucleação e crescimento de ilhas bidimensionais	82
5.1.1	Densidades de ilhas	86
5.1.2	Equações de taxa e leis de escala	87
5.2	Distribuições de tamanhos de ilhas	93
5.3	Distribuições de Zonas de Captura	94
5.3.1	Cálculo da ZC	96

5.4	Monte Carlo cinético	97
5.4.1	Algoritmo usado no MC cinético	98
5.4.2	Modelos atomísticos	100
6	DI e DZC de modelos com agregação irreversível	103
6.1	Introdução	103
6.2	Ilhas pontuais	106
6.2.1	Distribuições de zonas de captura	106
6.2.2	Distribuições de tamanhos de ilhas	110
6.3	Ilhas Fractais	112
6.3.1	Distribuições de zonas de captura	112
6.3.2	Distribuições de tamanhos de ilhas	115
6.4	Conclusões	118
7	Conclusão	120
A	Deposição e evaporação aleatórias sobre um substrato inerte	122
B	Momentos das funções de escala	126
C	Integração numérica das equações de crescimento	128

Lista de Figuras

1.1	Ilustração esquemática dos principais processos que ocorrem no crescimento epitaxial.	3
1.2	Ilustração dos modos de crescimento de equilíbrio (epitaxial): a) Volmer-Weber, b) Stranski-Krastanov e c) Frank-van der Merwe.	5
2.1	Variação temporal típica da rugosidade (global), para sistemas com correlação lateral.	16
2.2	Comportamento típico da rugosidade com o tempo, para diferentes tamanhos de substrato.	17
2.3	Variação típica da rugosidade local com o tamanho da janela.	18
2.4	Curva típica da rugosidade em função do tempo, para um sistema com <i>crossover</i> EW-KPZ.	21
2.5	Esquema ilustrativo do crescimento lateral de uma superfície.	29
2.6	Esquema ilustrativo do modelo de deposição aleatória. A', B' e C' representam as partículas A, B e C após serem agregadas.	33
2.7	Esquema ilustrativo do modelo RDSR.	34
2.8	Esquema ilustrativo do modelo RSOS. As tentativas de deposição das partículas B e C são rejeitadas, enquanto as de A e D são aceitas nas posições A' e D'.	35

2.9	Esquema ilustrativo do modelo de etching.	36
2.10	Esquema ilustrativo do modelo de DB.	37
2.11	Esquema ilustrativo do modelo de deposição de grãos.	38
2.12	Esquema ilustrativo do modelo DT.	39
3.1	Distribuições de rugosidade do modelo DB para tamanho de substrato $L = 128$ (círculos), $L = 256$ (quadrados) e $L = 512$ (triângulos), escaladas de acordo com: (a) Eq. 3.1, (b) Eq. 3.5 e (c) Eq. 3.9 com $C = 12$. A curva contínua é a distribuição KPZ.	49
3.2	Distribuições de rugosidade do modelo de deposição de grãos com $l = 16$ em substratos de tamanho $L = 2048$ (quadrados) e $L = 4096$ (triângulos), escaladas de acordo com: (a) Eq. 3.1, (b) Eq. 3.5 e (c) Eq. 3.9 com $C = 12800$. A curva contínua é a distribuição KPZ.	50
3.3	Razão $(\langle w_2 \rangle - C)/L^{2\alpha}$ em função de L para os modelos DB (quadrados) e deposição de grãos com: $l = 2$ (cruzes), $l = 4$ (diamantes), $l = 8$ (círculos) e $l = 16$ (triângulos).	51
3.4	Exemplos de cortes de superfícies típicas, em $d = 2+1$, dos modelos (a) deposição de grãos com $l = 16$ e (b) DB.	53
3.5	Distribuições de rugosidade do modelo RSOS com $\Delta h_{max} = 10$ (quadrados) e $\Delta h_{max} = 20$ (triângulos), escaladas de acordo com: (a) Eq. 3.1 e (b) Eq. 3.5. A curva contínua é a distribuição KPZ ($\Delta h_{max} = 1$).	54

3.6	(a) e (b) Distribuições de rugosidade do modelo DT em substratos de tamanho $L = 64$ (quadrados) e $L = 128$ (triângulos), escaladas de acordo com as equações 3.1 e Eq. 3.5, respectivamente; (c) distribuições em substrato de tamanho $L = 64$ com um fator de redução de ruído: $N = 1$ (modelo original - linha pontilhada), $N = 10$ (cruzes), $N = 20$ (quadrados) e $N = 30$ (triângulos). A curva contínua é a distribuição VLDS.	55
3.7	$\langle \delta h^2 \rangle$ em função de L para o modelo RSOS com $\Delta h_{max} = 10$ (quadrados) e deposição de grãos com $l = 2$ (triângulos). Os dados para o modelo RSOS foram deslocados de um fator 75 para cima.	57
3.8	Correção de escala C como função de $\langle \delta h^2 \rangle$ para os modelos balísticos (em ordem crescente de C ou $\langle \delta h^2 \rangle$) DB, dep. grão com $l = 2$ e $l = 4$ (círculos) e para o modelo RSOS com $\Delta h_{max} = 10$ e $\Delta h_{max} = 20$ (triângulos).	58
3.9	(a) Skewness e (b) curtose das distribuições de altura para o modelo RSOS com $\Delta h_{max} = 10$ (cruzes), DB (quadrados) e modelo de deposição de grãos com $l = 8$ (triângulos). $-S$ é usado apenas no modelo RSOS.	60
3.10	(a) Skewness e (b) curtose das distribuições de altura para o modelo CRSOS (quadrados) e DT (triângulos).	61
4.1	DAMAX da equação EW (curva contínua), para uma caixa de tamanho $L = 64$, comparada com a distribuição de Gumbel (tracejada) com $n = 2.6$, em escalas (a) linear e (b) mono-log.	69
4.2	DAMAX (curva contínua) e DAMIN (tracejada) da equação KPZ (integrada), para substrato de tamanho $L = 64$, em escalas (a) linear e (b) mono-log.	71

- 4.3 (a) DAMAX da equação KPZ (curva contínua) e DB (triângulos), e DAMIN do modelo RSOS (quadrados). (b) DAMIN da equação KPZ (curva contínua) e modelo de Etching (triângulos), e DAMAX do modelo RSOS (quadrados). Os tamanhos de substrato são $L = 64$ para a equação KPZ e $L = 256$ para os modelos discretos. 72
- 4.4 Variação da skewness com o tamanho de substrato L para (a) DAMAX da equação KPZ (quadrados) e modelo de Etching (triângulos), e DAMIN do modelo RSOS (cruzes); (b) DAMIN da equação KPZ (quadrados) e modelo de Etching (triângulos), e DAMAX do modelo RSOS (cruzes). O expoente $1/2$ é usado na abscissa apenas para tornar clara a evolução dos dados quando $L \rightarrow \infty$ 73
- 4.5 DAMAX da equação KPZ (curva contínua), para um substrato de tamanho $L = 64$, comparada com a distribuição de Gumbel (tracejada) com $n = 1.95$, em escalas (a) linear e (b) mono-log. 74
- 4.6 DAMAX (curva contínua) e DAMIN (tracejada) da equação VLDS, em um substrato de tamanho $L = 32$, em escalas (a) linear e (b) mono-log. Em (b) mostramos também a DAMIN, para $L = 16$ (quadrados). 76
- 4.7 Variação da skewness com o tamanho de substrato L para a DAMAX (cruzes) e DAMIN (círculos) da equação VLDS e também para a DAMAX (quadrados) e DAMIN (triângulos) do modelo CR-SOS. O expoente $2/3$ na abscissa é aquele que nos dá os melhores ajustes lineares dos dados. 76
- 4.8 DAMAX da equação VLDS (curva contínua), em substrato de tamanho $L = 32$, comparada com a distribuição de Gumbel (tracejada), em escalas (a) linear e (b) mono-log. 77

4.9	Comparação entre a DAMAX (curva contínua) e a DAMIN (traçejada) do modelo de deposição e evaporação aleatórias sobre um substrato inerte.	78
4.10	Expoentes efetivos $\alpha_m(L)$ das classes: (a) KPZ, para o modelo de Etching (triângulos), DB (cruzes) e RSOS (quadrados); e (b) VLDS, para o modelo CRSOS. Os melhores ajustes lineares dos dados (linhas tracejadas) foram obtidos com os expoentes $\Delta = 1/2$ em (a) e $\Delta = 2/3$ em (b).	80
5.1	Densidades de adátomos (N_1) e ilhas estáveis (N_{isl}) em função do recobrimento θ , para ilhas pontuais com (a) $i = 1$ e (b) $i = 2$. As densidades e o recobrimento estão reescaladas pelos valores no <i>crossover</i> (eq. 5.22), onde $\theta_{min} = \theta^*$. Os resultados são para razões h/F no intervalo $(10^4 - 10^9)$. Figura retirada da ref. [1].	90
5.2	a) Densidades de adátomos ($\langle n_1 \rangle$) e ilhas estáveis (N) em função do recobrimento θ , para razões D/F : (a) 10^5 , (b) 10^7 e (c) 10^9 . b) Distribuições de tamanhos de ilhas para $D/F = 10^8$ e diferentes coberturas. As linhas tracejadas são as soluções auto-consistentes das equações de taxa e as linhas contínuas são resultados de simulações do modelo de ilhas fractais, ambos com $i = 1$. Retirada da ref. [2].	92
5.3	Comparação entre as ZC's obtidas por (a) uma construção de Voronoi e (b) <i>Edge Cells</i> . Figura retirada da ref. [1].	96
5.4	Exemplo típico de ilhas fractais para $i = 1$, $\theta = 0.05$ e $R = 10^8$, em um substrato de tamanho $L = 256$	102

- 6.1 DZC de ilhas pontuais com $i = 1$, $\theta = 0.1$ e $R = 10^7$ (vermelho), $R = 10^8$ (azul) e $R = 10^9$ (verde), escaladas com o valor médio (a) e (b) e com o desvio padrão (c) e (d). Em (a) e (c) as distribuições estão em escala linear e em (b) e (d) mono-log. A curva contínua é a P_2 107
- 6.2 a) DZC de ilhas pontuais com $i = 2$, $\theta = 0.1$ e $R = 10^6$ (vermelho), $R = 10^7$ (azul) e $R = 10^8$ (verde). A curva contínua é a P_3 . b) Comparação entre a DZC para $i = 1$ (quadrados vermelhos) e $i = 2$ (triângulos azuis), para $\theta = 0.1$ e $R = 10^9$ e 10^8 , respectivamente. 108
- 6.3 DI de ilhas pontuais com $i = 1$, $\theta = 0.1$ e $R = 10^6$ (o, preto), $R = 10^7$ (Δ , vermelho), $R = 10^8$ (\square , azul) e $R = 10^9$ (\times , verde), em escalas (a) linear e (b) mono-log. A curva contínua é a f_1 . . . 110
- 6.4 a) Mesmos dados da figura 6.1 (d) com a abscissa ao quadrado. b) DI pontual para $i = 1$, $\theta = 0.1$ e $R = 10^9$, com a abscissa elevada à quarta potencia. 111
- 6.5 DZC de ilhas fractais com (a) $i = 1$, $\theta = 0.15$ e $R = 10^7$ (vermelho), $R = 10^8$ (azul) e $R = 10^9$ (verde); e (b) $i = 2$, $\theta = 0.10$ e $R = 10^6$ (vermelho), $R = 10^7$ (azul) e $R = 10^8$ (verde). As curvas contínuas em (a) e (b) são a P_2 e P_3 , respectivamente. 113
- 6.6 DZC de ilhas fractais com $i = 1$, $\theta = 0.15$ e $R = 10^9$ (quadrados vermelhos) e $i = 2$, $\theta = 0.10$ e $R = 10^8$ (triângulos azuis), juntamente com a P_2 (linha contínua) e P_3 (tracejada). Essas distribuições estão escaladas com o valor médio (a) e com o desvio padrão (b). No detalhe mostramos as mesmas distribuições com as ordenadas em escala linear. 115

6.7 DI de ilhas fractais com $i = 1$, $\theta = 0.1$ e $R = 10^7$ (\square , vermelho), $R = 10^8$ (Δ , azul) e $R = 10^9$ (\times , verde), em escalas (a) linear e (b) mono-log. A curva contínua é a f_1 116

6.8 DI de ilhas fractais com $i = 2$, $\theta = 0.1$ e $R = 10^6$ (vermelho), $R = 10^7$ (azul) e $R = 10^8$ (verde), em escalas (a) linear e (b) mono-log. A curva contínua é a f_1 116

6.9 a) DI e b) DZC de ilhas fractais com $i = 1$, $\theta = 0.3$ e $R = 10^6$ (\circ , preto), $R = 10^7$ (Δ , vermelho), $R = 10^8$ (\square , azul) e $R = 10^9$ (\times , verde). A curva contínua em b) é a P_2 117

Lista de Tabelas

3.1	Dados para os modelos balísticos: DB e deposição de grãos com diferentes l 's.	52
6.1	Skewness (acima) e curtose (abaixo) para a DZC e DI pontuais (no limite $R \rightarrow \infty$) e para as funções de Wigner (P_{i+1}) e Amar e Family (f_i). Tipicamente, os erros na skewness e curtose são ± 0.01 e ± 0.02 , respectivamente. Para as funções P e f esses valores são obtidos exatamente.	109
6.2	Skewness (à esquerda) e curtose (à direita) para a DZC fractal. Tipicamente, o erro na skewness e curtose é ± 0.01	114

Capítulo 1

Introdução

Em poucas áreas do conhecimento a interação entre ciência e tecnologia é tão claramente expressa quanto na área de superfícies e filmes finos. A rápida evolução e miniaturização de aparelhos eletrônicos como computadores e celulares, por exemplo, se devem em grande parte ao desenvolvimento de técnicas cada vez mais sofisticadas (e controladas) de crescimento de filmes finos. Ao mesmo tempo, o desenvolvimento de computadores mais potentes permitem uma modelagem realista dos processos que ocorrem em superfícies.

A estrutura morfológica de superfícies em nível atômico, objeto de estudo desta tese, começou a ser observada no final dos anos 20 com as técnicas de difração LEED (do inglês - *low energy electron diffraction*) e RHEED (*reflection high energy electron diffraction*). Apesar do grande avanço advindo com tais técnicas, estas têm a desvantagem de produzir as imagens no espaço recíproco. Imagens a nível atômico no espaço real só foram possíveis com microscópios modernos como o FIM (*field ion microscope*), o AFM (*atomic force microscope*) e o STM (*scanning tunneling microscope*)¹, sendo os dois últimos os mais comu-

¹Um descrição detalhada dessas e outras técnicas pode ser encontrada nos capítulos 3 das referências [3] e [4], e cap. 10 da ref. [5].

mente usados. Atualmente, com os grandes avanços experimentais nessa área, é possível acompanhar o crescimento de filmes finos em tempo real (*in situ*), geralmente combinando mais de uma técnica de observação, facilitando enormemente a compreensão dos principais mecanismos que ocorrem no seu crescimento.

1.1 Processo de crescimento de filmes finos

Existe uma grande variedade de técnicas experimentais de deposição de filmes finos². Geralmente elas utilizam vácuo (ultra-alto, se possível), pois isso propicia uma maior pureza do filme, que é desejável na maioria das aplicações. Nesta tese estamos interessados em modelar processos característicos de crescimento epitaxial, cuja técnica de deposição mais utilizada é a epitaxia por feixe molecular (MBE - *molecular beam epitaxy*). Nessa técnica, as partículas (átomos ou moléculas) que chegam ao agregado (substrato ou filme em crescimento) têm velocidades térmicas e, portanto, se agregam sem causar danos a este - por exemplo, não provocam rompimento de ligações. Além disso, dessorção de partículas é um processo raro em MBE.

O termo epitaxia significa que as partículas se arranjam sobre o substrato de forma a adquirir sua estrutura cristalina.

Na figura 1.1 ilustramos os principais processos que podem ocorrer no crescimento epitaxial. (a) Partículas são depositadas sobre a superfície com um fluxo F , que é o número de partículas depositadas por unidade de tempo e por sítio de adsorção, geralmente medido em monocamadas (*monolayers*) por segundo - ML/s. (b) Uma vez adsorvidas na superfície, as partículas livres, também cha-

²O leitor interessado pode encontrar uma descrição detalhada de diversas dessas técnicas na ref. [5] e mais resumidamente na seção 2.5 da ref. [4].

madras de *adátomos*, podem difundir para sítios de adsorção próximos com uma constante de difusão D . (c) Quando dois adátomos se encontram eles formam um dímero e, assim, nucleam uma nova ilha. (d) Se um adátomo encontra uma ilha ele se agrega à esta. Partículas nas bordas das ilhas podem se (e) desagregar destas ou (f) difundir ao longo da borda. (i) Em temperaturas consideravelmente altas pode haver dessorção de partículas.

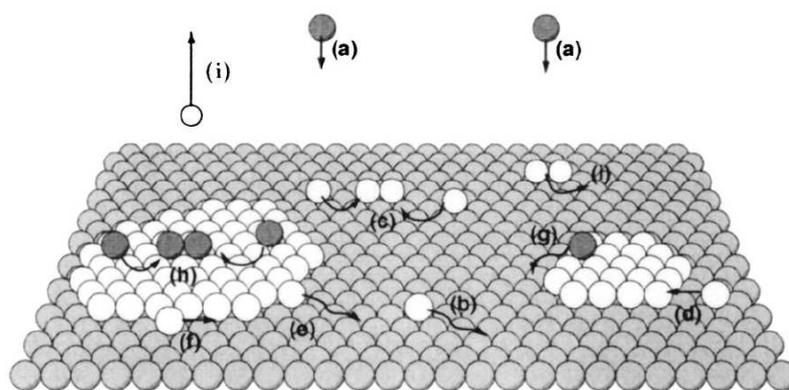


Figura 1.1: Ilustração esquemática dos principais processos que ocorrem no crescimento epitaxial.

É importante notarmos que, do ponto de vista termodinâmico, há uma competição entre os processos de difusão, que tendem a levar o sistema para uma configuração de equilíbrio, e o fluxo externo de partículas, que leva o sistema para longe do equilíbrio. De modo geral, o crescimento como um todo é um processo fora do equilíbrio.

A medida que partículas adsorvem na superfície, elas vão cobrindo o substrato. Então, uma quantidade importante nesse processo é o recobrimento superficial, θ , que é o número de partículas depositadas por sítio de adsorção, medido em monocamadas (ML). No limite de condensação completa [6], ou seja, quando não

há dessorção de partículas, $\theta = Ft$.

Para recobrimentos baixos (tipicamente para $\theta \lesssim 0.3$ ML) temos o chamado regime de *submonocamada*. Esse regime é muito importante porque influencia toda a formação subsequente do filme [4, 1]. Além disso, atualmente existe o interesse em desenvolver dispositivos com menos de uma camada atômica.

Há um grande número de processos interessantes que podem ocorrer no regime de submonocamadas. No crescimento heteroepitaxial³ pode haver transições morfológicas nas ilhas [7], formação de arranjos periódicos de ilhas [8, 9], etc. Mesmo no crescimento homoepitaxial, a riqueza de padrões que emergem da auto-organização de um sistema essencialmente fora do equilíbrio torna esse tipo de crescimento um ótimo ‘laboratório’ para o estudo de tais padrões, que também são muito importantes na Química e na Biologia [10, 11, 12]. Um grande esforço experimental e teórico tem sido feito nas últimas décadas para compreender os mecanismos de nucleação e crescimento de ilhas em regime de submonocamadas (uma ótima revisão pode ser encontrada em [1]). Em geral, a distribuição de tamanhos de ilhas e grandezas correlatas, como distribuições de zonas de captura, são os principais objetos de estudo. Esse será um dos tópicos abordados nessa tese (Capítulos 5 e 6).

No regime de submonocamadas, como temos θ pequeno, a deposição de partículas no topo das ilhas é desprezível, mas isso não é verdade se continuarmos a deposição para recobrimentos maiores. No topo das ilhas, observamos todos os processos que ocorrem sobre o substrato, e também existe a possibilidade de que partículas sobre ilhas difundam para o substrato, ou camadas inferiores, como ilustrado na figura 1.1. A barreira energética para esse último processo é conhe-

³Homoepitaxia (heteroepitaxia) designa o crescimento epitaxial onde o substrato e o depósito são dos mesmos (de diferentes) materiais.

cida como barreira de Schwoebel [13]. Quando ela é muito alta, as partículas nunca descem do topo das ilhas e temos um *crescimento poissoniano* [14].

Todos os processos de difusão listados acima são termicamente ativados, ou seja, existe uma barreira energética para que a difusão possa ocorrer. Em geral, essa barreira energética depende dos materiais envolvidos (substrato e adsorbato) e da vizinhança da partícula, ou seja, do número de ligações desta com outras partículas. O mesmo raciocínio se aplica para a dessorção. Dessa maneira, tanto a difusão quanto a dessorção são controladas pela temperatura do substrato. Já a adsorção de partículas depende do fluxo F , que depende da pressão do sistema, e possivelmente da temperatura, pois pode haver uma barreira de adsorção.

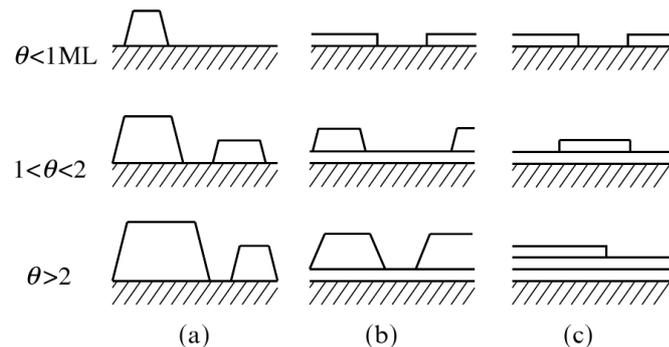


Figura 1.2: Ilustração dos modos de crescimento de equilíbrio (epitaxial): a) Volmer-Weber, b) Stranski-Krastanov e c) Frank-van der Merwe.

Voltando ao processo de crescimento de filmes finos, se prosseguirmos com este além do regime de submonocamadas, podemos encontrar 3 modos de crescimento distintos no equilíbrio. Eles dependem dos parâmetros microscópicos (energias de ativação, que dependem do substrato e depósito) e macroscópicos (temperatura e pressão) do sistema, sendo os primeiros mais importantes. No modo Frank-van der Merwe, também conhecido como camada-por-camada, as ilhas em crescimento

coalescem ('colidem', se tornando uma única ilha), até que uma monocamada esteja completamente formada, em seguida uma segunda camada começa a se formar e assim por diante (ver fig. 1.2). Isso acontece quando a energia superficial do depósito γ_D é menor que a do substrato γ_S somada com a energia da interface (substrato-depósito) γ^* , ou seja, $\gamma_D < \gamma_S + \gamma^*$. Ao contrário, no modo Volmer-Weber, as ilhas apresentam um crescimento tridimensional, ou seja, as partículas 'preferem' agregar sobre as ilhas em vez do substrato. Nesse caso, temos $\gamma_D > \gamma_S + \gamma^*$. Existe ainda o modo Stranski-Krastanov que é uma combinação dos dois primeiros: inicialmente há um crescimento camada-por-camada, mas a partir de um determinado número de camadas as ilhas tridimensionais começam a se formar. Isso ocorre porque, por algum motivo, γ^* aumenta a medida que o filme se torna mais espesso.

No modo Frank-van der Merwe, a superfície do agregado será sempre lisa, ou muito próxima disto, mas nos outros casos ela deve apresentar variações locais de alturas e vai ter uma largura característica, que é comumente chamada de *rugosidade* superficial. Para tempos de deposição suficientemente longos, em que o substrato está completamente coberto e a superfície apresenta flutuações de todos os comprimentos de onda, temos o chamado *regime de escala dinâmica*. Nesse regime, a rugosidade é uma grandeza central na caracterização estrutural de um filme, como vamos ver nos capítulos 2 e 3.

1.2 Modelagem do processo de crescimento

Os primeiros modelos usados para entender os processos de nucleação (estágios iniciais do crescimento) descritos na seção anterior, surgiram cerca de 40 anos atrás e se baseavam em equações de taxa [15, 6]. Nesse tipo de modelagem, um

conjunto de equações diferenciais ordinárias é desenvolvido para descrever a variação temporal de alguma quantidade média (ver seção 5.1.2), como a densidade de adátomos e ilhas de diferentes tamanhos. As equações de taxa tiveram grande sucesso em descrever alguns aspectos do crescimento epitaxial como, por exemplo, a evolução temporal da densidade de ilhas. Porém, como não há nenhuma informação espacial explícita nessas equações, a morfologia das ilhas não pode ser descrita com essa aproximação.

Com o avanço dos computadores nas últimas décadas, a modelagem atomística dos processos de crescimento tornou-se possível, sendo hoje uma das principais abordagens teóricas nessa área. Tipicamente, os dois métodos usados são dinâmica molecular [16, 17] e métodos de Monte Carlo (MC). O primeiro se presta muito bem na identificação dos processos atomísticos relevantes em um determinado sistema, mas apresenta a desvantagem de ser altamente custoso computacionalmente, limitando o tamanho do sistema e também o tempo de deposição a escalas muito inferiores às aquelas de interesse tecnológico. Por outro lado, simulações de Monte Carlo tem sido utilizadas com grande sucesso na modelagem do crescimento de filmes finos e esse será o método utilizado nesta tese.

Podemos dividir a modelagem via MC em duas classes: modelos com difusão coletiva (MC cinético) e modelos com mobilidade limitada. Modelos de difusão coletiva são mais realistas, pois incluem simultaneamente os diversos processos ilustrados na figura 1.1 (ou pelo menos os mais relevantes). Usando as energias de ativação corretas, tais modelos podem reproduzir o processo de crescimento de alguns sistemas. Essa modelagem é muito utilizada no regime de submonocamadas ou com poucas camadas atômicas, mas se torna inviável (computacionalmente) para muitas camadas, principalmente em altas temperaturas. Modelos de mobilidade limitada, por outro lado, permitem o estudo de sistemas grandes e com

um número muito grande de camadas. Nesses modelos, uma partícula adsorvida atinge sua posição final, após difundir ou não, antes que uma nova partícula seja depositada. Em geral, tais modelos não são usados para descrever propriedades de um sistema particular, mas são muito úteis no estudo de propriedades universais de superfícies em crescimento [10], principalmente no regime de escala dinâmica.

Finalmente, existem ainda modelos de crescimento contínuos, baseados em equações diferenciais parciais estocásticas, que vamos chamar aqui de *equações de crescimento*. Essa modelagem descreve superfícies no limite hidrodinâmico, onde o tempo e o tamanho do sistema tendem a infinito. Tais equações definem classes de universalidade com propriedades de simetria bem definidas [10] e fornecem uma descrição contínua para os modelos atomísticos no regime de escala dinâmica.

1.3 Escopo da tese

Nessa tese vamos estudar numericamente propriedades universais de dois estágios distintos do crescimento: submonocamadas e regime de escala dinâmica. Em vista do desenvolvimento do nosso trabalho científico, vamos abordar primeiro problemas no regime de escala dinâmica e posteriormente submonocamadas. Uma revisão teórica, introduzindo os principais conceitos, quantidades e modelos estudados nessas duas áreas, são apresentadas nos capítulos 2 e 5, respectivamente. Os demais capítulos são dedicados ao estudo de problemas específicos, apresentados abaixo.

Uma propriedade fundamental do crescimento de superfícies, no regime de escala dinâmica, é a existência de universalidade, ou seja, as superfícies geradas por vários modelos distintos podem apresentar propriedades de escala idênticas

[10, 18]. Existem várias classes de universalidade, que geralmente são homônimas às equações de crescimento, pois essas últimas são descrições contínuas para os modelos discretos (ver seção 2.2). Dois exemplos são a classe de Kardar, Parisi e Zhang [19] (KPZ), cuja descrição contínua é a equação KPZ e a classe EW associada à equação de Edwards e Wilkinson [20]. Cada classe de universalidade apresenta um conjunto de simetrias particulares, então podemos saber muito sobre um determinado processo de crescimento se soubermos qual é a sua classe de universalidade.

A determinação da classe de crescimento é baseada, em geral, no estudo de propriedades de escala da rugosidade (subseção 2.1.1). Cada classe apresenta um conjunto de *expoentes de escala* característicos das relações entre rugosidade, comprimento e tempo. Porém, na maioria dos modelos e em vários sistemas reais, o cálculo preciso de expoentes é difícil devido à presença de correções de escala fortes ou efeitos de *crossover* (ver subseção 2.1.2), tornando necessário o uso de outras grandezas para caracterização de sua classe.

Nesse sentido, uma grande ferramenta para caracterização de superfícies é a distribuição de rugosidades no estado estacionário [21, 22, 23, 24]. Assim como os expoentes de escala, essas distribuições são universais. Contudo, elas apresentam efeitos de tamanho finito muito menores que os expoentes de escala [25, 26]. No capítulo 3, nós estudamos numericamente essas distribuições para modelos que apresentam correções de escala muito fortes na escala da rugosidade [27]. Para os modelos balísticos (classe KPZ), nós observamos efeitos de tamanho finito nas distribuições escaladas para média unitária simples, mas quando usamos uma forma de escala que torna a média nula e a variância unitária, conseguimos suprimir tais efeitos. Seguindo essa linha, propusemos com sucesso outra relação de escala que leva em conta os efeitos da rugosidade intrínseca, mostrando que essa

é a principal correção de escala nessa classe de modelos. Mostramos também que efeitos de tamanho finito nas distribuições de rugosidade são acompanhados dos mesmos efeitos em outras quantidades como a distribuição de alturas e diferenças de alturas locais, além dos expoentes de escala.

Nas últimas décadas, surgiu o interesse no estudo de distribuições de extremos em sistemas correlacionados [28, 29, 30], visto que a estatística de extremos é bem entendida em sistemas não correlacionados [31, 32]. Nesse aspecto, um sistema muito natural de se estudar são as distribuições de alturas extremas (máximos e mínimos) de interfaces [33, 34, 35]. Além do interesse teórico em estatística de extremos, essas distribuições podem ter muitas aplicações. Assim como as distribuições de rugosidade, elas podem ser úteis para determinarmos a classe de universalidade de um sistema. Um exemplo de aplicação é a evolução de danos por corrosão, porque algum tipo de falha no material pode ocorrer quando o dano mais profundo atinge um valor crítico [36].

No capítulo 4 nós estudamos distribuições de alturas máximas (DAMAX) e mínimas (DAMIN) no estado estacionário, para vários modelos em substratos bidimensionais. Além de simulações dos modelos discretos, nós também integramos diretamente as equações de crescimento para obter a DAMAX e DAMIN. Em modelos de crescimento não lineares, nós encontramos duas curvas universais (DAMAX e DAMIN) dependendo do sinal do coeficiente do termo não linear da equação de crescimento. Portanto, as distribuições de extremos são um avanço sobre outras distribuições (alturas e rugosidade), pois podem prever o sinal daquele coeficiente [37]. Nós também propusemos um modelo simples de deposição e evaporação aleatórias sobre um substrato inerte que apresenta uma diferença muito grande entre DAMAX e DAMIN, corroborando nossa conclusão sobre sua diferença. Mostramos ainda que a DAMAX e DAMIN não são representadas pela

distribuição de Gumbel generalizada para nenhuma classe de universalidade, ao contrário do que foi proposto por Lee [30] para a classe EW. Nós também observamos que a escala da altura extrema média m (máxima ou mínima) é igual à da rugosidade w , ou seja, $m \sim w$, e a única exceção é classe EW em duas dimensões, onde $m \sim w^2$.

Como discutimos acima, todos os processos difusivos ocorrendo nos estágios iniciais do crescimento são termicamente ativados, ou seja, existem taxas (probabilidades) de ocorrência que dependem das energias de ativação e também da temperatura do substrato. Então, dependendo desses dois parâmetros, podemos ter probabilidades muito pequenas para um determinado processo e a simplificação comumente usada é considerar sua taxa nula. Com isso, criamos os chamados modelos de agregação irreversível, onde existe um núcleo crítico i tal que ilhas com $i + 1$ partículas são estáveis (não se dissociam). Distribuições de tamanhos de ilhas (DI) e Zonas de Captura (DZC) têm sido largamente estudadas para modelos de agregação irreversível, pois elas podem ser utilizadas para comparação com resultados experimentais.

Apesar de terem sido muito estudadas nas últimas duas décadas, as distribuições DI e DZC são, em geral, muito imprecisas, pois são obtidas com poucas amostras e substratos pequenos, e sua análise sempre se restringe aos picos. No capítulo 6, nós apresentamos um estudo detalhado da DI e DZC para os modelos de ilhas pontuais e fractais com agregação irreversível, para núcleo crítico $i = 1$ e 2. Nós obtemos distribuições altamente precisas que nos permitiram fazer uma análise das caudas dessas distribuições. Nós observamos desvios no colapso dessas distribuições escaladas para média unitária, mas eles podem ser suprimidos quando usamos uma forma de escala que torna a média zero e variância unitária [38]. Com isso, nós também conseguimos mostrar que a DZC é muito bem

representada por uma teoria recentemente proposta por Pimpinelli e Einstein [39], ao contrário do que foi sugerido em trabalho recente sobre ilhas pontuais [40]. Por outro lado, o estudo das caudas da DI mostra que a famosa teoria de Amar e Family [41, 42], amplamente usada em comparações com distribuições experimentais, falha completamente na sua descrição.

Capítulo 2

Regime de escala dinâmica

Nesse capítulo apresentamos uma revisão da teoria envolvida no estudo de processos de crescimento de superfícies no regime de escala dinâmica. Primeiramente discutimos as principais grandezas empregadas na caracterização de superfícies, depois apresentamos modelos de crescimento contínuos e discretos que serão estudados nos próximos dois capítulos. É importante ressaltar aqui que, apesar de toda a teoria apresentada nesse capítulo ter como objetivo principal o estudo de filmes finos, ela também tem sido aplicada à vários outros problemas na Biologia, Química e na própria Física [10] (sobretudo o conceito de escala dinâmica).

2.1 Caracterização estrutural de filmes finos

Nos modelos de crescimento que apresentaremos nesse capítulo, a superfície é definida como um conjunto de alturas $h_i(t)$ nos modelos discretos ou um campo $h(\vec{x}, t)$ nos modelos contínuos. A altura h (na posição i ou \vec{x}) é medida em relação ao substrato ($h = 0$). Nos modelos balísticos, o agregado é poroso, de modo que h_i é a altura máxima do depósito na posição i . Nesse caso, podemos definir também uma superfície interna, mas nessa tese estamos interessados apenas em

propriedades da superfície externa. Quando trabalhamos com superfícies reais a altura é dada em píxeis de uma imagem e a largura destes depende da resolução do método de microscopia utilizado. Tipicamente, os métodos mais comuns (como o AFM e o STM) produzem imagens de 512×512 ou 1024×1024 píxeis, então $L = 512$, ou 1024 será o tamanho da imagem. Nos modelos discretos, L representa o tamanho lateral do substrato, de forma que no crescimento em $d_s + 1$ dimensões temos L^{d_s} sítios de adsorção, onde d_s é a dimensão do substrato.

Dada uma superfície de tamanho L podemos calcular a altura média $\langle h \rangle$ em uma janela hipercúbica de lado r , que começa em uma posição i_0 , como

$$\langle h \rangle_{i_0}(r, t) \equiv \frac{1}{r^{d_s}} \sum_i h_i(t). \quad (2.1)$$

Da mesma maneira, podemos obter a altura quadrática média $\langle h^2 \rangle_{i_0}$, simplesmente substituindo h_i por h_i^2 na equação anterior, e com isso definimos a rugosidade dentro de janelas de largura r :

$$w(r, t) \equiv \left\langle \frac{1}{M} \sum_{i_0} \left(\langle h^2 \rangle_{i_0} - \langle h \rangle_{i_0}^2 \right)^{1/2} \right\rangle. \quad (2.2)$$

Aqui, M é o número total de janelas - para condições de contorno periódicas, $M = L^{d_s}$, e para condições de contorno abertas temos $M = (L - r + 1)^{d_s}$. O termo dentro do somatório na eq. 2.2 é a rugosidade de uma determinada janela (que começa em i_0), daí fazemos uma média varrendo toda a superfície e obtemos a rugosidade média da amostra (termo dentro do $\langle \dots \rangle$). Se dispomos de várias amostras, podemos fazer ainda uma média configuracional, representada pelos *brackets* na eq. 2.2. Muitas vezes, trabalhamos com a rugosidade quadrática, que é dada por:

$$w_2(r, t) \equiv \left\langle \frac{1}{M} \sum_{i_0} \left(\langle h^2 \rangle_{i_0} - \langle h \rangle_{i_0}^2 \right) \right\rangle. \quad (2.3)$$

Em geral, a raiz de w_2 tem um valor muito próximo de w e ambas escalam da mesma maneira. Para $r < L$ temos a chamada rugosidade local, que vamos

expressar aqui como $w_{loc}(r, t)$. Para $r = L$, temos a rugosidade global $w(L, t)$, à qual vamos nos referir, na maior parte do texto, como rugosidade simplesmente.

2.1.1 Escala dinâmica da rugosidade

Assim como no crescimento da maioria dos filmes finos, nos modelos estudados nesta tese o crescimento se dá a partir de um substrato inicialmente liso, ou seja, com h e w nulos em $t = 0$. Então, a medida que partículas vão se agregando ao depósito, devemos esperar que h e w cresçam no tempo. De fato, isso pode ser visto na figura 2.1, onde mostramos o comportamento típico de w com o tempo. Nessa figura observamos que a rugosidade cresce até um tempo de relaxação t_x e então satura (flutua em torno de um valor constante w_{sat}). Para $t \ll t_x$, w obedece à relação de escala

$$w(t) \sim t^\beta, \quad (2.4)$$

onde β é o *expoente de crescimento*. A unidade de tempo ($\Delta t = 1$) é geralmente definida como o tempo para a deposição de uma monocamada (L^{d_s} partículas); em modelos onde a recusa de agregação de algumas partículas é possível, $\Delta t = 1$ corresponde à incidência de L^{d_s} partículas.

A saturação da rugosidade é uma característica de processos de crescimento em que a agregação de uma partícula depende da sua vizinhança. Essa dependência introduz uma correlação lateral no sistema que é quantificada por um comprimento de correlação $\xi_{||}$. No início da deposição o sistema é descorrelacionado ($\xi_{||} \approx 0$) e a medida que partículas são depositadas as correlações locais se propagam pelo sistema, de modo que $\xi_{||}$ cresce no tempo como

$$\xi_{||} \sim t^{1/z}, \quad (2.5)$$

onde z é o *expoente dinâmico*. Quando este comprimento de correlação se torna da

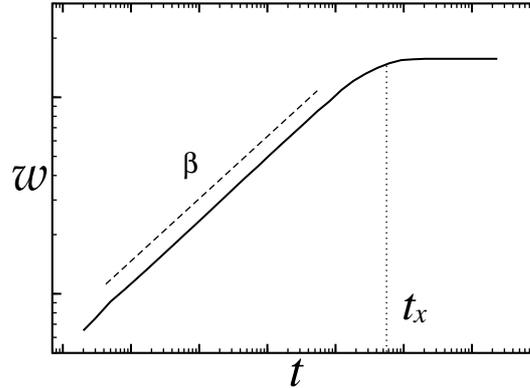


Figura 2.1: Variação temporal típica da rugosidade (global), para sistemas com correlação lateral.

ordem do tamanho lateral do sistema ($\xi_{||} \approx L$) temos a saturação da rugosidade e a partir desse regime

$$\xi_{||} \sim L. \quad (2.6)$$

Podemos, então, concluir que a saturação da rugosidade nada mais é do que um efeito de tamanho finito [10].

Em filmes finos reais, temos um crescimento correlacionado, mas os tempos de deposição são muito pequenos para que o regime de saturação da rugosidade seja atingido. Dessa forma, estamos sempre no regime de crescimento ($t \ll t_x$) quando tratamos desses sistemas e, portanto, a saturação da rugosidade é uma característica apenas de modelos teóricos.

O comportamento do comprimento de correlação $\xi_{||}$ nos sugere que a rugosidade de saturação w_{sat} e o tempo de relaxação t_x dependam do tamanho L do sistema. Na figura 2.2 apresentamos a variação típica da rugosidade no tempo para substratos de diferentes tamanhos e verificamos essas dependências. Para a rugosidade de saturação, temos

$$w_{sat}(L) \sim L^\alpha, \quad (2.7)$$

onde α é o *expoente da rugosidade*. Pelas equações 2.5 e 2.6, encontramos para o tempo de relaxação

$$t_x \sim L^z. \quad (2.8)$$

Podemos também definir um comprimento de correlação na direção perpendicular ao crescimento, ξ_\perp , que escala como a rugosidade, ou seja, ela mede as flutuações de altura do depósito.

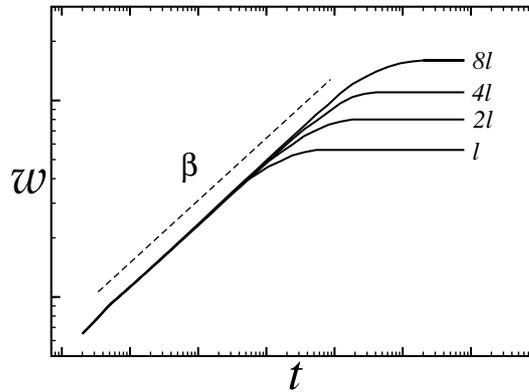


Figura 2.2: Comportamento típico da rugosidade com o tempo, para diferentes tamanhos de substrato.

Das equações 2.4, 2.7 e 2.8 podemos verificar que os expoentes α , β e z não são independentes entre si, pois, em $t \approx t_x$

$$w \approx w_{sat} \Rightarrow t_x^\beta \sim L^\alpha \sim t_x^{\alpha/z}, \quad (2.9)$$

de onde vem a lei de escala:

$$\alpha = \beta z. \quad (2.10)$$

Todas as propriedades de escala acima podem ser resumidas na relação de escala de Family e Vicsek [43]:

$$w(L, t) \sim L^\alpha f\left(\frac{t}{L^z}\right), \quad (2.11)$$

onde $f(x \equiv t/L^z)$ é uma função de escala que, pelas equações 2.4, 2.7, 2.8 e 2.10, deve se comportar como

$$f(x) \sim \begin{cases} x^\beta, & \text{para } x \ll 1, \\ \text{cte}, & \text{para } x \gg 1. \end{cases} \quad (2.12)$$

Com base na equação 2.7, para determinarmos o expoente da rugosidade α , basta crescermos depósitos até o regime estacionário para diferentes L 's e medir o valor da rugosidade de saturação. Porém, como discutimos anteriormente, experimentalmente os filmes finos são crescidos até tempos muito anteriores à saturação da rugosidade, tornando impraticável o uso da relação 2.7. Então, uma forma de se determinar o expoente da rugosidade é através da rugosidade local w_{loc} .

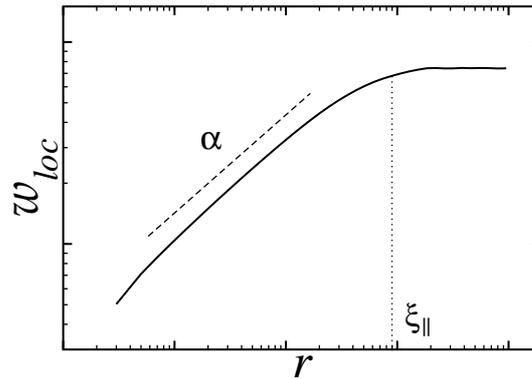


Figura 2.3: Variação típica da rugosidade local com o tamanho da janela.

Na figura 2.3 apresentamos um exemplo típico da variação de w_{loc} em função de r . Em $r \approx \xi_{||}$, a rugosidade local se torna constante em um valor igual à rugosidade global da superfície naquele instante de tempo,

$$w_{loc} \approx w \quad \text{para } r \gg \xi_{||}. \quad (2.13)$$

Para $r \ll \xi_{||}$ a rugosidade local cresce com o tamanho de janela e temos:

$$w_{loc}(r) \sim r^{\alpha_{loc}}, \quad (2.14)$$

onde α_{loc} é o expoente da rugosidade local. Com superfícies para tempos diferentes, podemos obter o expoente dinâmico pela equação 2.5.

Na equação 2.14 definimos um novo expoente da rugosidade. Porém, nos modelos que vamos estudar aqui, esse expoente será sempre igual àquele definido para a rugosidade global (eq. 2.7), ou seja, $\alpha_{loc} = \alpha$. Isso não acontece em outros sistemas com escala anômala da rugosidade¹ ($\alpha_{loc} \neq \alpha$) ou super-rugosidade ($\alpha_{loc} = 1$ e $\alpha > 1$) [44, 45, 46]. Na verdade, a caracterização completa de uma superfície (em termos de expoentes de escala) envolve também a escala do espectro de potências (no espaço recíproco) [46], onde definimos um terceiro expoente da rugosidade α_s . A relação de escala de Family e Vicsek (eq. 2.11) é um caso particular onde $\alpha_s = \alpha_{loc} = \alpha$. Todos os modelos estudados nessa tese seguem a relação 2.11, então não vamos trabalhar com o espectro de potências.

2.1.2 Correções de escala e efeitos de *crossover*

Relações de escala da forma

$$Y \sim X^\gamma, \quad (2.15)$$

como aquelas apresentadas acima, são relações assintóticas, ou seja, são precisas somente em determinados limites, por exemplo, quando o sistema é muito grande e/ou o tempo é muito longo. De modo geral, a dependência completa de Y com X deve ter a forma

$$Y \approx AX^\gamma [1 + b_1X^{\gamma_1} + b_2X^{\gamma_2} + \dots] + Z \quad (2.16)$$

onde os termos $b_iX^{\gamma_i}$, com $i = 1, 2, \dots$, são correções de escala e A é a amplitude do termo dominante. Muitas vezes pode aparecer também uma correção do tipo constante aditiva (Z), que escrevemos separadamente na eq. 2.16.

¹Também conhecida como rugosidade anômala.

As amplitudes b_i devem depender dos mesmos parâmetros que Y , exceto X . Os expoentes γ_i são negativos, fazendo com que as correções se anulem no limite assintótico ($X \rightarrow \infty$).

No estudo de modelos de crescimento trabalhamos com substratos de tamanho L finito, portanto sempre teremos correções em L , cuja magnitude vai depender do modelo. Mesmo numa deposição aleatória (definida na subseção 2.3.1), que é o modelo de deposição mais simples possível, a escala da rugosidade ao quadrado com o tempo tem a forma exata (ver apêndice A)

$$w_2(L, t) = t \left(1 - \frac{1}{L} \right), \quad (2.17)$$

onde aparece explicitamente o efeito de tamanho finito ($1/L$). O modelo de crescimento RSOS (ver subseção 2.3.3), por exemplo, apresenta correções de escala muito fracas, mesmo para tamanhos e tempos pequenos. Por outro lado, nos modelos balísticos essas correções são muito fortes [47, 48, 25], sobretudo em dimensões $d > 1 + 1$. Tais correções fazem com que os expoentes efetivos, medidos em sistemas com L pequeno, sejam menores que o valor assintótico esperado para a classe do modelo.

Correções de escala também podem produzir efeitos de *crossover*, onde verificamos duas regiões de escala bem definidas com expoentes distintos. Esse efeito de *crossover* é bastante comum em modelos de crescimento competitivos, onde dois ou mais tipos de partículas se agregam seguindo diferentes regras dinâmicas (de modelos de diferentes classes de universalidade e, conseqüentemente, com diferentes expoentes de escala) [49, 50, 51]. Por exemplo, em modelos onde temos a competição de uma dinâmica EW com a KPZ, em $d = 1 + 1$, esperamos que o expoente assintótico seja $\beta = 1/3$ (KPZ) e uma forma possível da correção principal é $\gamma_1 = -1/12$ na eq. 2.16, com $Y = w$ e $X = t$, mas com $b_1 \gg 1$. Com esta forma, em tempos curtos a rugosidade cresce aproximadamente com $t^{1/4}$ (EW) e

em tempos longos temos $w \sim t^{1/3}$. Esse efeito de *crossover* é observado na curva da rugosidade global *versus* tempo, conforme ilustrado na figura 2.4.

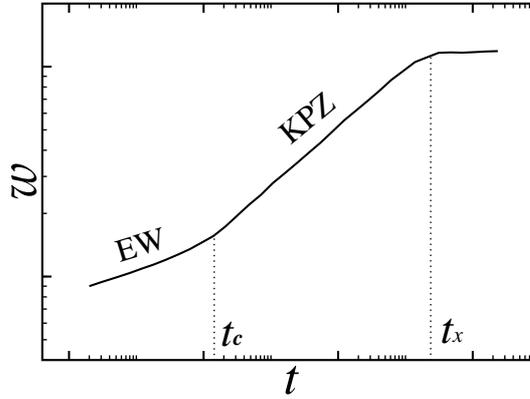


Figura 2.4: Curva típica da rugosidade em função do tempo, para um sistema com *crossover* EW-KPZ.

Efeitos de *crossover* também ocorrem na escala da rugosidade local w_{loc} em superfícies onde há a presença de grãos [52, 53, 54]. Nesse caso há um crescimento inicialmente rápido da rugosidade local com um expoente α_1 e um *crossover* em $r \approx l$, onde l é o tamanho médio do grão, para um crescimento mais lento com um expoente α_2 . Nesse caso, a origem desse efeito não é a competição entre diferentes dinâmicas de crescimento, mas simplesmente a geometria da superfície com grandes diferenças de alturas entre os grãos [25].

Em praticamente todos os modelos de crescimento encontramos efeitos de *crossover* na escala da rugosidade global e local, que são produtos da dinâmica do modelo. Por exemplo, para tempos muito pequenos $\xi_{||} \approx 0$ e a rugosidade cresce inicialmente como um sistema descorrelacionado, mas quando o sistema começa a se tornar correlacionado, há um *crossover* para outra forma de escala.

Independentemente de qual seja a origem do *crossover*, este tem o efeito de diminuir consideravelmente o tamanho da região de escala (em L ou em t) de in-

teresse, tornando a estimativa de expoentes muito imprecisa. O mesmo acontece em filmes reais quando o tempo de deposição é muito pequeno, pois o comprimento de correlação é também muito pequeno e, com isso, a região de escala da rugosidade local (eq. 2.14) fica muito limitada, dificultando o cálculo do expoente da rugosidade.

2.1.3 Distribuições de grandezas locais e globais

Apesar da grande maioria dos trabalhos adotar o cálculo de expoentes de escala na caracterização de superfícies [10], essa abordagem apresenta algumas dificuldades, como discutido na subseção anterior. Muitas vezes, correções de escala fortes e/ou efeitos de *crossover* podem levar à conclusões erradas acerca de um determinado sistema quando nos baseamos apenas no cálculo de expoentes [25]. Dessa forma, é muito importante que outras grandezas sejam usadas, possivelmente aliadas aos expoentes, no estudo de um determinado sistema.

Uma quantidade que pode ser muito útil na caracterização de uma superfície é sua distribuição de alturas $P(h)$, onde h é medida em relação à altura média. $P(h)$ é uma densidade de probabilidade, tal que $P(h)dh$ nos dá a probabilidade de encontrarmos uma altura no intervalo $[h, h + dh]$. Logicamente, $P(h)$ é a distribuição de uma grandeza local (altura de cada coluna). Em modelos de crescimento lineares, como as equações EW e WV (ver seção 2.2), $P(h)$ pode ser calculada exatamente [10, 18]. Em modelos não lineares, em geral não há soluções exatas, então temos que obtê-la numericamente. Tipicamente, $P(h)$ apresenta efeitos de tamanho finito muito fortes, ou seja, não há um bom colapso das $P(h)$ para diferentes tamanhos de substrato quando devidamente normalizadas para média nula e variância unitária. Assim, para melhor caracterizar $P(h)$ no limite assintótico ($L \rightarrow \infty$), não é comum analisá-la diretamente, mas sim as razões

adimensionais dos momentos de ordem mais baixa, como veremos abaixo.

Distribuições de grandezas globais (obtidas para a superfície completa) também são muito importantes na caracterização de superfícies, um exemplo é a distribuição de rugosidade quadrática $P(w_2)$. Assim como na distribuição de alturas, $P(w_2)dw_2$ é a probabilidade de encontrarmos um valor de rugosidade quadrática no intervalo $[w_2, w_2 + dw_2]$. Usamos w_2 ao invés de w porque para o primeiro é possível obter $P(w_2)$ exatamente quando temos superfícies gaussianas, ou seja, quando $P(h)$ é uma distribuição normal [21, 55, 22, 29, 23]. Distribuições de rugosidade são um avanço sobre outras quantidades pois apresentam efeitos de tamanho finito muito inferiores àqueles encontrados em distribuições de alturas e nos expoentes de escala, como veremos no capítulo 3.

Finalmente, nos últimos anos surgiu o interesse em distribuições de extremos $P(m)$ em superfícies [33, 34, 35], onde m pode ser a altura máxima ou mínima, medida em relação à altura média. Novamente, $P(m)dm$ é a probabilidade de encontrarmos um extremo no intervalo $[m, m + dm]$. Em geral, essas distribuições também apresentam efeitos de tamanho finito fracos (ver capítulo 4).

Todas as distribuições acima podem ser calculadas no regime de crescimento ou no estado estacionário. No primeiro caso, como a superfície não está completamente correlacionada ($\xi_{||} < L$), é mais interessante obter as distribuições em janelas de tamanho $r < \xi_{||}$, de forma que dentro desta janela as correlações estejam estabelecidas. Assim, obtemos a $P(h)$ dentro de cada janela e fazemos uma média sobre essas distribuições; para a $P(w_2)$ e a $P(m)$ obtemos um único valor da rugosidade (local) e do extremo em cada janela, e construímos as distribuições fazendo esta janela varrer a superfície [56, 57]. No estado estacionário, w_2 e m são calculadas para a superfície completa (têm o valor global). Nesse regime a distribuição de alturas se mantém constante, mas localmente as alturas flutuam

no tempo e isso faz com que w_2 e m também apresentem flutuações temporais (em torno da média). Então, medindo essas quantidades em tempos diferentes podemos construir suas distribuições.

Quando trabalhamos com distribuições, duas grandezas muito importantes para caracterizar sua forma são a *skewness*² S e a *curtose* Q , que são razões adimensionais dos primeiros momentos (centrais) da distribuição. A skewness e a curtose são definidas como

$$S \equiv \frac{W_3}{W_2^{3/2}} \quad (2.18)$$

e

$$Q \equiv \frac{W_4}{W_2^2} - 3 \quad (2.19)$$

onde W_n é o momento central de ordem n da distribuição.

Distribuições gaussianas têm S e Q nulos, portanto valores de S e/ou $Q \neq 0$ refletem o quanto uma distribuição (devidamente normalizada para média nula e variância unitária) se desvia de uma normal. S mede a assimetria da distribuição em relação à média e Q indica o quanto a cauda é pesada quando comparada com um decaimento gaussiano.

2.2 Classes de universalidade e equações de crescimento

O conceito de classe de universalidade teve origem no estudo de fenômenos críticos e expressa o fato de que apenas algumas simetrias fundamentais são relevantes na determinação dos expoentes críticos [58], ou seja, estes independem de detalhes das interações do sistema. Dessa forma, uma variedade de processos, em princípio

²Geralmente usamos o termo em inglês, que em português é chamado coeficiente de assimetria.

distintos, podem apresentar um mesmo conjunto de expoentes, que definem uma classe de universalidade.

No estudo de superfícies também encontramos classes de universalidade bem definidas, como a classe KPZ [19], a classe EW [20], entre outras. A dinâmica de uma superfície pode ser descrita no limite contínuo (limite *hidrodinâmico*, onde L e $t \rightarrow \infty$) por equações diferenciais estocásticas do tipo Langevin, que descrevem as flutuações na superfície em grandes escalas de comprimento, e que são construídas a partir das simetrias da dinâmica superficial. Assim, estas equações são os modelos mais representativos das classes de universalidade e dão nome a elas.

Acredita-se que, para tempos longos e substratos muito grandes, a cinética dos modelos atomísticos (descritos na próxima seção) possa ser representada analiticamente por equações de crescimento, apesar de que uma conexão exata entre os dois tipos de modelos ainda é uma questão em aberto [59, 60, 61]. Porém, considerando as simetrias dos modelos atomísticos, geralmente podemos identificar os termos que aparecem na equação de crescimento correspondente. Por exemplo, na classe KPZ encontramos uma série de modelos discretos, como deposição balística [10], o modelo RSOS [62], o modelo de *etching* de Mello et al [63], entre outros, que apresentam expoentes de escala e outras grandezas universais, como distribuições de alturas, rugosidade e extremos, iguais àquelas da equação KPZ.

Uma equação de crescimento deve ter a forma geral

$$\frac{\partial h(\vec{x}, t)}{\partial t} = F + \Phi(\{h\}, \vec{x}, t) + \eta(\vec{x}, t), \quad (2.20)$$

onde F é o fluxo médio de partículas que chegam ao depósito, $\Phi(\{h\}, \vec{x}, t)$ é um funcional que representa as correlações da superfície e $\eta(\vec{x}, t)$ é o ruído, que dá o caráter estocástico à equação. Geralmente, trabalhamos com um ruído branco, ou seja, com média nula $\langle \eta(\vec{x}, t) \rangle = 0$ e covariância $\langle \eta(\vec{x}, t) \eta(\vec{x}', t') \rangle = D\delta^{d_s}(\vec{x} - \vec{x}')\delta(t - t')$.

De um modo geral, $\Phi(\vec{x}, t)$ pode depender de $(\vec{x})^i$, h^i , t^i e de derivadas espaciais de h como $(\nabla^i h)$, $(\nabla h)^i$ e $(\nabla^i h)(\nabla h)^j$, com $i, j = 1, 2, 3, \dots$. Porém, na maioria das situações de interesse, uma superfície deve satisfazer algumas simetrias básicas que reduzem drasticamente as dependências explícitas de Φ . São elas:

a) Invariância sob uma translação no tempo ($t \rightarrow t + \delta_t$), que elimina a dependência em t .

b) Invariância sob uma translação na direção do crescimento ($h \rightarrow h + \delta_h$), que elimina a dependência em h .

c) Invariância sob uma translação na direção perpendicular ao crescimento ($\vec{x} \rightarrow \vec{x} + \delta_{\vec{x}}$), que elimina a dependência em \vec{x} .

d) Simetria de inversão ($\vec{x} \rightarrow -\vec{x}$), que elimina a dependência com derivadas de ordem ímpar de h .

As simetrias de (a) a (c) são necessárias porque a superfície não pode depender da escolha das origens (t_0 , h_0 e \vec{x}_0). Por outro lado, a superfície não deve mudar se fazemos uma rotação de 180° em torno do eixo perpendicular ao substrato. Fazendo essa inversão ($\vec{x} \rightarrow -\vec{x}$) as derivadas de ordem ímpar tem o seu sinal invertido, portanto tais derivadas não devem aparecer na equação 2.20 e esta equação se reduz a

$$\frac{\partial h(\vec{x}, t)}{\partial t} = F + \Phi [\nabla^{2i} h, (\nabla h)^{2j}, (\nabla^{2k} h)(\nabla h)^{2j}] + \eta(\vec{x}, t). \quad (2.21)$$

Dependendo do sistema, pode haver outras simetrias que sejam satisfeitas pela interface, como a reflexão em torno da altura média ($h \rightarrow -h$), conhecida como simetria *up-down*. Essa transformação muda o sinal do lado esquerdo da equação 2.21 e para garantir a invariância dessa equação, termos não lineares do

tipo $(\nabla h)^{2i}$ ($i = 1, 2, \dots$) não podem aparecer do seu lado direito. Isso nos dá

$$\frac{\partial h(\vec{x}, t)}{\partial t} = F + a_1(\nabla^2 h) + a_2(\nabla^4 h) + \dots + b_1(\nabla^2 h)(\nabla h)^2 + b_2(\nabla^2 h)(\nabla h)^4 + \dots + \eta(\vec{x}, t), \quad (2.22)$$

onde os coeficientes a_i e b_i , com $i = 1, 2, \dots$, são constantes.

No limite hidrodinâmico as derivadas de ordens mais altas ficam desprezíveis em relação às de ordem mais baixa. De fato, podemos considerar que a superfície seja auto-afim e, portanto, invariante frente à transformação

$$x \rightarrow x' \equiv bx \quad e \quad w \rightarrow w' \equiv b^\alpha w, \quad (2.23)$$

que reflete a escala da rugosidade com a distância, onde α é o expoente da rugosidade, definido na equação 2.7. Com essa transformação os termos $\nabla^2 h$ e $\nabla^4 h$, por exemplo, se reescalam como $\nabla'^2 h' \rightarrow b^{\alpha-2} \nabla^2 h$ e $\nabla'^4 h' \rightarrow b^{\alpha-4} \nabla^4 h$. No limite hidrodinâmico $b \rightarrow \infty$, o termo $\nabla^4 h$ tende a zero muito mais rápido que o laplaciano. Pelo mesmo procedimento podemos mostrar que todas as outras derivadas também são irrelevantes em relação à $\nabla^2 h$ naquele limite. Neste contexto, alguns termos são considerados irrelevantes sob o ponto de vista do grupo de renormalização, ou seja, eles não afetam os expoentes de escala (α, β, z) , apesar de poderem afetar as amplitudes das relações de escala (A, b_1, b_2, \dots) na eq. 2.16. Desprezando esses termos encontramos a equação de Edwards e Wilkinson [20] (equação EW)

$$\frac{\partial h(\vec{x}, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h(\vec{x}, t) + \eta(\vec{x}, t), \quad (2.24)$$

onde ν tem o papel de tensão superficial, pois o laplaciano tende a suavizar a superfície. A constante F não aparece na equação EW porque estamos no referencial da altura média $h \rightarrow h - Ft$, ou seja, a velocidade média v da superfície é nula nesse referencial.

Por ser linear, a equação EW pode ser resolvida através de uma transformação de Fourier e os expoentes de escala, a relação de escala de Family e Vicsek (eq. 2.11) e a distribuição de alturas podem ser calculados exatamente (ver refs. [10] e [18]). Os expoentes podem ser obtidos de uma forma mais simples se exploramos a auto-afinidade da superfície e são dados por

$$z = 2, \quad \alpha = \frac{2 - d_s}{2} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{2 - d_s}{4}. \quad (2.25)$$

Podemos observar que o expoente da rugosidade α e o expoente de crescimento β dependem da dimensão do substrato. Em $d = 1 + 1$, temos $\beta = 1/4$ e $\alpha = 1/2$, e em $d = 2 + 1$ temos $\alpha = \beta = 0$, o que significa que a rugosidade tem comportamento logarítmico. Para $d > 2 + 1$ esses expoentes são negativos, o que faz com que qualquer flutuação da interface seja amortecida pela tensão superficial e esta permaneça sempre lisa (w finito mesmo para $L, t \rightarrow \infty$).

Em muitos processos de crescimento, a agregação de partículas pode depender da inclinação local (próxima ao ponto de agregação) e a simetria *up-down* é quebrada. Em 1986 Kardar, Parisi e Zhang (KPZ) [19] propuseram uma extensão da equação EW para descrever tais processos.

Se não há o requisito da simetria *up-down*, termos não lineares do tipo $(\nabla h)^{2i}$ com $i = 1, 2, \dots$ podem estar presentes na equação de crescimento. Como fizemos para o laplaciano na seção anterior, podemos mostrar por argumentos de escala que no limite hidrodinâmico o termo $(\nabla h)^2$ é dominante em relação aos termos de ordem superior. Adicionando esse termo à equação EW, encontramos a equação KPZ [19]:

$$\frac{\partial h(\vec{x}, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} (\nabla h)^2 + \eta(\vec{x}, t), \quad (2.26)$$

onde λ é conhecido como excesso de velocidade. Esse nome vem do fato que, mesmo estando no referencial de altura média constante, a velocidade média da

superfície não é nula

$$v \equiv \int_0^L d^d \vec{x} \langle (\nabla h)^2 \rangle, \quad (2.27)$$

ou seja, o crescimento lateral produz uma velocidade adicional na superfície.

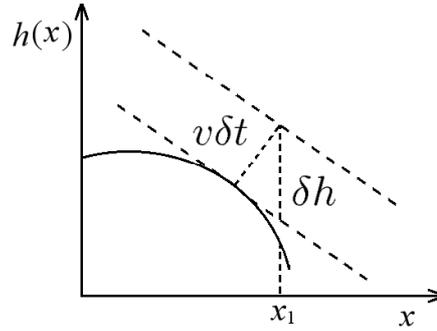


Figura 2.5: Esquema ilustrativo do crescimento lateral de uma superfície.

Podemos também construir a equação KPZ por considerações geométricas. Na figura 2.5 mostramos um esquema de crescimento lateral de uma interface. Um incremento $v\delta t$ na direção da normal local, produz um incremento aproximadamente igual a δh na altura em $x = x_1$, e pelo teorema de Pitágoras temos

$$\delta h = v\delta t[1 + (\nabla h)^2]^{1/2}. \quad (2.28)$$

Se consideramos $|\nabla h| \ll 1$ podemos fazer a expansão

$$\frac{\partial h(\vec{x}, t)}{\partial t} = v + \frac{v}{2}(\nabla h)^2 + \dots, \quad (2.29)$$

sugerindo que o termo $(\nabla h)^2$ deve estar presente na equação de crescimento.

Devido à sua não linearidade a equação KPZ não pode ser resolvida por análise de Fourier. Além disso, se usamos a transformação de auto-afinidade, encontramos três equações inconsistentes para determinar apenas dois expoentes (α e z), impossibilitando o cálculo destes. Por outro lado, pode ser mostrado por

invariância galileana (ver refs. [10, 18]) que

$$\alpha + z = 2 \quad (2.30)$$

em qualquer dimensão. Cálculos de grupo de renormalização, em $d = 1 + 1$, mostraram que [10]

$$\alpha = 1/2, \quad \beta = 1/3 \quad \text{e} \quad z = 3/2, \quad (2.31)$$

consistentes com a equação 2.30. Em uma dimensão também pode ser mostrado que a distribuição de alturas no estado estacionário é a mesma da equação EW, indicando que a simetria *up-down* volta a estar presente no sistema. O mesmo não se aplica ao regime de crescimento em $d = 1 + 1$, nem a qualquer regime em dimensões superiores.

Para $d > 1+1$, nenhum resultado analítico exato é conhecido para os expoentes de escala e nem para nenhuma distribuição. Soluções analíticas aproximadas [64] e resultados de simulações [65, 66] em $d = 2 + 1$ indicam um expoente

$$\alpha \approx 0.39, \quad (2.32)$$

daí, pelas equações 2.10 e 2.30, devemos ter

$$z \approx 1.61 \quad \text{e} \quad \beta \approx 0.24. \quad (2.33)$$

Como discutimos no capítulo 1, uma característica fundamental do crescimento de superfícies por MBE é a difusão de partículas adsorvidas no agregado [10, 18, 67]. Essa difusão coletiva produz uma corrente $\vec{J}(\vec{x}, t)$ na superfície e, se desprezamos a dessorção de partículas, o número destas é constante durante o processo de difusão e a corrente deve obedecer à equação de continuidade

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{J}(\vec{x}, t). \quad (2.34)$$

Comparando essa equação com a eq. 2.21 podemos imediatamente associar o termo $-\nabla \cdot \vec{J}(\vec{x}, t)$ ao funcional Φ . A corrente $\vec{J}(\vec{x}, t)$ deve ser direcionada pelo gradiente de potencial químico local $\mu(\vec{x}, t)$ da interface ($\vec{J}(\vec{x}, t) \propto -\nabla\mu(\vec{x}, t)$.) e este, por sua vez, está relacionado ao número de ligações que uma partícula deve romper para que possa difundir. O número de ligações de uma partícula aumenta com a curvatura da interface naquele ponto e se essa curvatura tem uma concavidade positiva ($\nabla^2 h > 0$) o número de vizinhos de uma partícula é grande. Por outro lado, se a concavidade é negativa ($\nabla^2 h < 0$), o número de vizinhos é pequeno. Portanto, $\mu(\vec{x}, t) \propto -\nabla^2 h(\vec{x}, t)$, e juntando isso à equação 2.34 nós obtemos a equação de Wolf-Villain (WV) [68, 69]

$$\frac{\partial h(\vec{x}, t)}{\partial t} = -\nu_4 \nabla^4 h + \eta(\vec{x}, t), \quad (2.35)$$

Essa equação é similar a equação EW e também pode ser resolvida exatamente. Os expoentes obtidos são

$$z = 4, \quad \alpha = \frac{4 - d_s}{2} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{4 - d_s}{8}. \quad (2.36)$$

Em $d = 1 + 1$ temos $\alpha = 3/2$ e $\beta = 3/8$, e em $d = 2 + 1$ temos $\alpha = 1$ e $\beta = 1/4$.

A equação WV também pode apresentar não linearidades (ver uma discussão detalhada no cap. 14 da ref. [10]), o que nos dá a equação de Villain, Lai e Das Sarma (VLDS) [70, 71]

$$\frac{\partial h(\vec{x}, t)}{\partial t} = -\nu_4 \nabla^4 h + \lambda_4 \nabla^2 (\nabla h)^2 + \eta(\vec{x}, t). \quad (2.37)$$

A renormalização dessa equação com um “loop” leva aos expoentes [10]

$$z = \frac{8 + d_s}{3}, \quad \alpha = \frac{4 - d_s}{3} \quad \text{e} \quad \beta = \frac{4 - d_s}{8 + d_s}. \quad (2.38)$$

Foi mostrado por Janssen [72] que existem correções de ordens mais altas para esses expoentes, que ele calculou até dois “loops”, e resultados numéricos confirmam esses desvios [73].

Finalmente, se consideramos um sistema onde não há interações na superfície devemos ter $\Phi = 0$ na eq. 2.21, que se torna simplesmente

$$\frac{\partial h(\vec{x}, t)}{\partial t} = F + \eta(\vec{x}, t). \quad (2.39)$$

Como F é uma constante, o único termo relevante para a evolução da superfície é o ruído, ou seja, a aleatoriedade, daí o nome crescimento aleatório.

Como a superfície é descorrelacionada não podemos obter os expoentes da rugosidade α e dinâmico z . O expoente de crescimento β dado pela equação 2.4 pode ser facilmente obtido através da equação 2.39, integrando essa equação em relação ao tempo, sendo $\beta = 1/2$ em qualquer dimensão d_s do substrato.

2.3 Modelos de crescimento discretos

Na simulação de modelos (discretos) de crescimento em $d = d_s + 1$ dimensões, partículas são agregadas a uma superfície de dimensão d_s inicialmente lisa (o substrato) em posições sorteadas aleatoriamente, o que introduz o ruído no processo. Esses modelos podem ser definidos em rede, ou fora de rede. Em modelos em rede (todos que estaremos tratando nessa tese) o substrato é uma rede hipercúbica de lado L . Na maioria dos modelos, as partículas depositadas tem tamanho unitário, igual ao parâmetro de rede.

2.3.1 Deposição aleatória

O modelo de crescimento de superfícies conhecido como Deposição Aleatória (DA) é o modelo discreto mais simples que se pode implementar. Nesse modelo, cada partícula se agrega ao topo da coluna sorteada, qualquer que seja o estado da vizinhança, conforme ilustrado na figura 2.6.

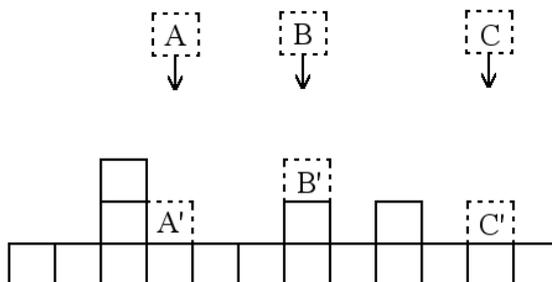


Figura 2.6: Esquema ilustrativo do modelo de deposição aleatória. A', B' e C' representam as partículas A, B e C após serem agregadas.

Como a agregação de uma partícula independe da sua vizinhança, o sistema é lateralmente descorrelacionado ($\xi_{\parallel} = 0$) e, portanto não deve haver saturação da rugosidade. Por isso, não podemos definir os expoentes α e z para esse modelo.

Pela simplicidade do modelo, o valor do expoente β pode ser calculado exatamente (ver apêndice A) e seu valor é $\beta = 1/2$. Esse expoente é o mesmo encontrado na seção anterior para a equação de crescimento aleatório. De fato, a característica fundamental de ambos os modelos é o fato de não haver correlações ao longo da superfície, assim, a equação 2.39 é uma representação do modelo DA no limite contínuo.

É interessante notarmos que, pela ausência de qualquer mecanismo de relaxação (correlações), a DA é o limite extremo de modelo de crescimento fora do equilíbrio. Portanto, as flutuações nas alturas crescem mais rapidamente do que em todos os modelos com correlação, ou seja, nesses últimos o expoente β é sempre menor que $1/2$, como veremos a seguir.

2.3.2 Deposição aleatória com relaxação superficial

O modelo de deposição aleatória com relaxação superficial (RDSR³), também conhecido como modelo de Family [74], é um modelo mais realista, pois há difusão das partículas depositadas. Conforme ilustrado na figura 2.7, ao atingir um sítio i do substrato a partícula pode difundir para a coluna vizinha (j) de menor altura, desde que $h_j < h_i$. Se houver mais de um vizinho com a mesma altura $h_j (< h_i)$, a partícula pode ir para qualquer um destes vizinhos com igual probabilidade. Enfim, a partícula sempre se deposita no mínimo local.

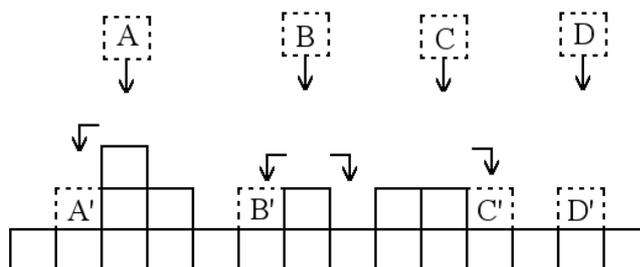


Figura 2.7: Esquema ilustrativo do modelo RDSR.

Como vimos na seção anterior, a equação EW é caracterizada por uma tensão superficial, produzida pelo laplaciano, que tende a distribuir as flutuações da superfície. O processo de difusão do modelo RDSR desempenha o mesmo papel na relaxação da superfície. Em simulações, os expoentes da classe EW em $d = 1 + 1$ e $d = 2 + 1$ foram obtidos com boa precisão [75, 76], confirmando que este modelo pertence àquela classe de universalidade.

³Do inglês: *Random Deposition with Surface Relaxation*.

2.3.3 Modelos KPZ

O modelo de crescimento restrito (RSOS⁴) proposto por Kim e Kosterlitz [62] é um modelo com recusa de agregação de partículas, pois a diferença de altura máxima entre primeiros vizinhos não pode ultrapassar um determinado valor Δh_{max} . Como ilustrado na figura 2.8, para o caso $\Delta h_{max} = 1$, são aceitas para a deposição apenas aquelas tentativas em que a condição $|h_{e_i} - h_i| \leq 1$ for obedecida para todo i após a partícula ser depositada, onde e_i se refere à todos os primeiros vizinhos de i . O valor de Δh_{max} não altera as propriedades de escala do modelo.

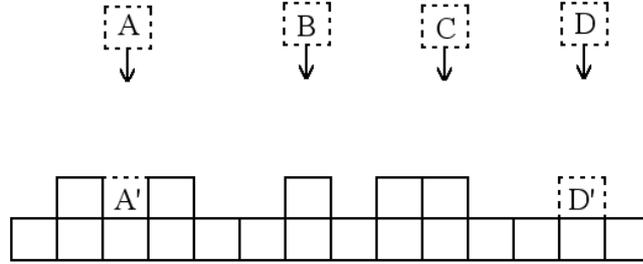


Figura 2.8: Esquema ilustrativo do modelo RSOS. As tentativas de deposição das partículas B e C são rejeitadas, enquanto as de A e D são aceitas nas posições A' e D'.

Simulações numéricas do trabalho original de Kim e Kosterlitz [62] em $d = 1 + 1$ sugerem os expoentes de escala

$$\alpha \approx 0.50 \quad \text{e} \quad \beta \approx 0.33, \quad (2.40)$$

e em $d = 2 + 1$ foi obtido

$$\alpha \approx 0.40 \quad \text{e} \quad \beta \approx 0.25, \quad (2.41)$$

em bom acordo com os expoentes esperados para a classe KPZ.

⁴Do inglês: *Restricted Solid-on-Solid*. Também conhecido na literatura como Modelo KK.

Esse resultado é esperado pois o processo de recusa de partículas depende diretamente do gradiente local de alturas. Além disso, essa recusa produz um excesso de velocidade (negativo) na superfície. Ao invés de um crescimento lateral temos uma recusa de crescimento lateral, mas de qualquer forma a deposição de uma partícula depende diretamente da normal local (normal inclinada geralmente implica em recusa de deposição). Isso faz com que o valor de λ seja negativo na equação 2.26.

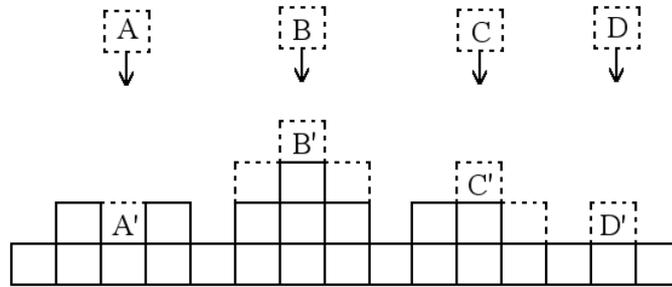


Figura 2.9: Esquema ilustrativo do modelo de etching.

Outro modelo importante é o modelo de *etching* de Mello et al. [63], que foi originalmente proposto para erosão superficial. Aqui estudamos o modelo com a regra invertida, de forma que temos um crescimento. Nesse modelo não há recusa de partículas e quando, após a deposição, $(h_i - h_{e_i}) > 1$ para algum vizinho e_i , aumentamos também a altura desse vizinho de forma que $(h_i - h_{e_i}) \leq 1$, para todos os vizinhos (ver figura 2.9). Dessa forma, o gradiente local produz um excesso de velocidade positivo, pelo crescimento das colunas vizinhas àquela de incidência. Logo, o modelo de etching também deve estar na classe KPZ. É importante notarmos que, ao contrário do modelo RSOS onde $|h_{e_i} - h_i| \leq \Delta h_{max}$ em toda a superfície, aqui as diferenças de alturas locais podem ter qualquer valor.

Em todos os modelos apresentados anteriormente, as partículas se depositam

necessariamente sobre outras partículas, e assim o agregado formado é compacto, característica de modelos SOS⁵. Mas existem outros modelos onde o agregado formado é poroso, ou seja, apresenta buracos. O paradigma dessa classe de modelos é a deposição balística (DB). Nesse modelo, a partícula que chega à superfície cola no seu primeiro contato com esta, mesmo que esse contato seja lateral, como ilustrado na figura 2.10.

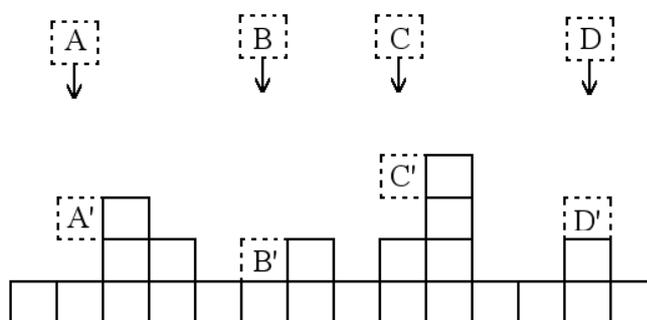


Figura 2.10: Esquema ilustrativo do modelo de DB.

Simulações recentes [47] em $d = 1 + 1$ sugerem os seguintes expoentes de escala para a DB

$$\alpha \approx 0.50 \quad \text{e} \quad \beta \approx 0.33. \quad (2.42)$$

Em $d = 2 + 1$ o modelo apresenta correções de escala muito fortes [47, 48] que mascaram o valor assintótico do expoente de crescimento β . Para o expoente da rugosidade, estimativas numéricas apontam $\alpha \approx 0.38$ [66, 77].

O processo de agregação lateral do modelo de DB produz um excesso de velocidade na superfície pois, ao colar lateralmente em uma coluna mais alta que a de incidência, a partícula de tamanho unitário leva a um incremento $\Delta h > 1$ na altura da coluna. Além disso, quanto maior a inclinação local de alturas antes da

⁵Do inglês: solid-on-solid.

deposição, maior deve ser o excesso de velocidade naquele ponto. Então, devemos esperar que a DB esteja na classe KPZ.

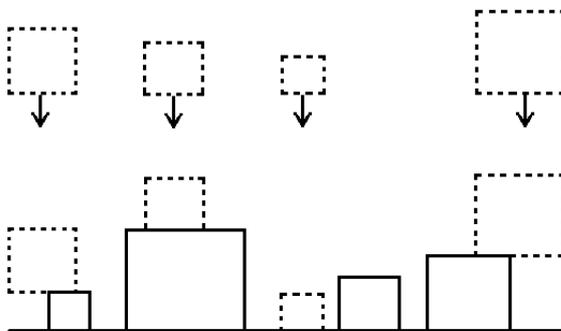


Figura 2.11: Esquema ilustrativo do modelo de deposição de grãos.

Recentemente, outro modelo do tipo balístico foi proposto por nós para explicar um *crossover* na escala da rugosidade local [25]. Nesse modelo, que vamos chamar aqui de deposição de grãos, blocos quadrados de tamanho (lateral) l são depositados aleatoriamente sobre a superfície - veja figura 2.11. Os blocos se agregam quando seu lado inferior toca o agregado, sem nenhum mecanismo de agregação lateral. Apesar disso, pode haver um excesso de velocidade muito grande quando se formam buracos no depósito, e esta formação depende da inclinação local. Assim, esperamos que esse modelo esteja na classe KPZ. No trabalho original [25], trabalhamos com 3 distribuições de tamanhos de grãos (gaussiana, poissoniana e delta de Dirac) e vimos que essas distribuições não alteram significativamente a rugosidade superficial, que depende principalmente do tamanho médio dos grãos \bar{l} .

O modelo de deposição de grãos apresenta correções de escala muito fortes, como vamos discutir no próximo capítulo, e estimativas de expoentes de escala dão valores muito diferentes daqueles esperados para a classe KPZ [25].

2.3.4 Modelos VLDS

O modelo paradigma da classe VLDS é o modelo RSOS conservativo (CRSOS), por apresentar correções de escala muito pequenas. Esse modelo segue as mesmas regras do modelo RSOS, mas não há recusa de partículas, ou seja, o número de partículas se conserva. No modelo original, proposto por Kim et al [78], quando uma partícula não satisfaz à condição RSOS na coluna de incidência, procuramos pelo sítio mais próximo onde essa condição é satisfeita e fazemos a deposição nesse sítio (caso haja dois ou mais sítios equidistantes com esta característica, sorteamos um deles aleatoriamente). Outra alternativa, que preserva todas as simetrias do modelo e será o método usado aqui, é fazermos um passeio aleatório com a partícula até que uma posição permitida para a deposição seja encontrada [73].

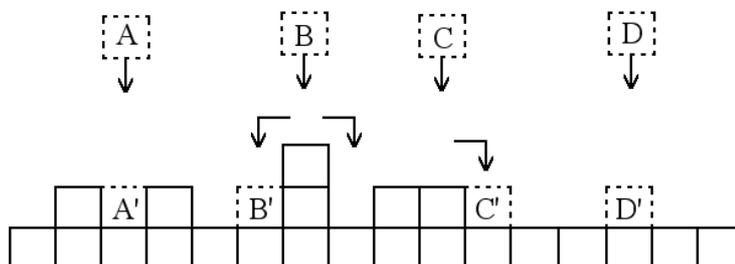


Figura 2.12: Esquema ilustrativo do modelo DT.

Outro modelo que pertence à classe VLDS em $d = 1 + 1$ é o modelo para a MBE de Das Sarma e Tamborenea (modelo DT) [69]. Conforme ilustrado na figura 2.12, a partícula se agrega na coluna de incidência se houver pelo menos um vizinho lateral naquela posição (partícula A); caso contrário, ela se move para uma das colunas vizinhas onde haja pelo menos um vizinho lateral (C); se todos os vizinhos satisfazem essa condição, sorteamos um destes aleatoriamente (B);

se nenhum vizinho satisfaz essa condição, ela se agrega na posição de incidência (D).

O modelo DT apresenta correções de tamanho finito muito fortes e simulações em substratos pequenos produzem expoentes muito próximos àqueles esperados para a teoria linear de quarta ordem (equação WV), dados na eq. 2.36. Extrapolando expoentes efetivos, uma convergência lenta para os expoentes da classe VLDS foi observada [79].

Capítulo 3

Efeitos de tamanho finito em distribuições de rugosidade

Nesse capítulo vamos estudar efeitos de tamanho finito nas distribuições de rugosidade de diversos modelos nas classes de crescimento não lineares (KPZ e VLDS). Iniciamos o capítulo com uma breve revisão dos principais resultados anteriores para distribuições de rugosidade no estado estacionário. Em seguida, discutimos as principais formas de escala e as distribuições de rugosidade dos diferentes modelos. Estudamos também as diferenças de alturas locais e efeitos de tamanho finito nas distribuições de alturas.

3.1 Introdução

Os primeiros trabalhos sobre distribuições de rugosidade quadrática ($P(w_2)$) em modelos de crescimento de interfaces foram realizados em 1994 por Rácz e colaboradores [21, 55, 22]. Para as equações de crescimento lineares (EW e WV) em $d = 1 + 1$, escrevendo essas distribuições como integrais de trajetória e usando a função geratriz para os momentos, eles mostraram que a $P(w_2)$ (no estado

estacionário) apresenta a forma de escala

$$P(w_2) = \frac{1}{\langle w_2 \rangle} F\left(\frac{w_2}{\langle w_2 \rangle}\right), \quad (3.1)$$

onde $F(x \equiv w_2/\langle w_2 \rangle)$ é uma função de escala universal, com uma forma característica para cada classe de universalidade.

Em $d = 1 + 1$, a função $F(x)$ foi obtida exatamente (no estado estacionário) para a classe EW [21] e para a classe WV [55], e são dadas por

$$F(x) = \frac{\pi^2}{3} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} n^2 \exp\left(-\frac{\pi^2}{6} n^2 x\right) \quad [\text{EW}] \quad (3.2)$$

e

$$F(x) = \frac{2\pi^5}{45} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n-1} n^5}{\sinh(\pi n)} \exp\left(-\frac{\pi^4}{90} n^4 x\right) \quad [\text{WV}]. \quad (3.3)$$

É fácil notar que em ambos os casos a cauda à direita apresenta um decaimento exponencial simples. Como o estado estacionário da classe KPZ, em $d = 1 + 1$, é igual ao da classe EW, a equação 3.2 é também a função de escala KPZ nessa dimensão.

As distribuições de rugosidade também foram calculadas exatamente para as equações EW e WV em $d = 2 + 1$ [22], no estado estacionário (de fato, para modelos lineares, uma solução analítica é possível em qualquer dimensão espacial, mas nem sempre $F(x)$ pode ser obtida em forma fechada [23]). Para a classe EW, a solução é possível apenas quando a distribuição é calculada em função do tamanho do sistema, L . Obtém-se que $F(x, L)$ é uma distribuição gaussiana centrada em $x = 1$, cuja variância diminui com $(\ln L)^{-2}$ e cuja altura do pico cresce com $(\ln L)$. Assim, no limite hidrodinâmico ($L \rightarrow \infty$), a função de escala é uma função Delta de Dirac ($F(x) = \delta(x - 1)$). Para a classe WV, não é possível obter uma forma fechada para $F(x)$ porque a função geratriz apresenta infinitos pólos, que impossibilitam a soma sobre todos os resíduos. Porém, é fácil construir

aproximações cada vez mais precisas se consideramos um número cada vez maior de pólos, a partir da origem.

Distribuições obtidas de simulações de modelos discretos, nas respectivas classes de universalidade, em $d = 1+1$ e $d = 2+1$, apresentam um bom acordo com os resultados analíticos acima, mostrando que, de fato, $F(x)$ é uma função universal [21, 55, 22].

Posteriormente, uma generalização dos resultados acima foi feita para superfícies (gaussianas) geradas por um ruído do tipo $1/f^\kappa$, ou seja, cujo espectro de potências (S) se comporta com essa lei de potência [29, 23]. As equações EW e WV são casos particulares onde $\kappa = 2$ e 4 , respectivamente¹.

Para as equações de crescimento não lineares (KPZ e VLDS) não é possível obter nenhuma forma exata para $F(x)$ (pelo menos até o presente momento, ou presente matemática). Em [22], Rácz e Plischke fizeram uma aproximação fenomenológica para essa função, mas eles próprios concluem, com base em distribuições de modelos discretos, que essa aproximação é falha. Sendo assim, a única forma de atacar esse problema é com simulações numéricas.

Aarão Reis [26] calculou, através de simulações computacionais, distribuições de rugosidade quadrática no estado estacionário muito precisas para diversos modelos nas classes KPZ e VLDS, em $(1+1)$ - e $(2+1)$ -dimensões. Para a classe KPZ (em $d = 2+1$), foi encontrado uma cauda à direita com um decaimento do tipo exponencial estendida ($\approx \exp(-x^{0.8})$), e a distribuição possui skewness e curtose muito grandes, $S \approx 1.70$ e $Q \approx 5.4$. Esses valores são muito maiores que os valores máximos possíveis em superfícies do tipo $1/f^\kappa$ [23]: $S = \sqrt{2}$ e $Q = 3$,

¹O espectro de potências de uma superfície no estado estacionário escala como $S(f) \sim 1/f^{d_s+2\alpha}$ [10], então, pelas equações 2.25 e 2.36 vemos que $S(f) \sim 1/f^2$ e $S(f) \sim 1/f^4$ para as equações EW e WV, respectivamente, independentemente da dimensão do substrato.

para $\kappa \rightarrow \infty$. Caudas com decaimento gaussiano e exponencial simples foram encontradas para os modelos na classe VLDS em $d = 1 + 1$ e $d = 2 + 1$, respectivamente, e as distribuições são muito diferentes daquelas obtidas para a classe WV. Além disso, as distribuições de rugosidade também são diferentes daquelas obtidas para ruídos $1/f^\kappa$ com qualquer κ . Recentemente, essas distribuições foram obtidas da integração direta das equações de crescimento KPZ [80] e VLDS [81] e foi observada uma ótima concordância com aquelas dos modelos discretos [26].

Nos últimos anos, distribuições de rugosidade no estado estacionário têm sido aplicadas no estudo de universalidade de vários modelos, sobretudo onde o cálculo de expoentes de escala produz resultados controversos [77, 25, 82]; essas distribuições também foram usadas no estudo da dimensão crítica superior da classe KPZ [24]. Além disso, essas distribuições foram estudadas em outros sistemas como superfícies produzidas por magnetos desordenados [83, 84] e linhas elásticas em meios aleatórios [85, 86].

Nos trabalhos citados acima, condições de contorno (CC) periódicas foram utilizadas no cálculo das distribuições. Porém, em [23] foram estudadas CC “de janela”, ou seja, a rugosidade é calculada em cada posição de uma janela de tamanho $r \ll L$ que varre a superfície. Esses cálculos foram feitos no estado estacionário apenas e foi observada uma dependência das distribuições de rugosidade com as CC's.

Para fazer um paralelo com as condições experimentais, distribuições de rugosidade também foram estudadas no regime de crescimento da rugosidade para modelos nas classes KPZ [56] e nas diversas outras classes [57]. Nesse caso, também foram utilizadas CC “de janela” com $r \ll \xi_{||}$. Apesar das condições de contorno e regimes de crescimento diferentes, em geral as distribuições obtidas

são muito próximas daquelas do estado estacionário com condições de contorno periódicas.

Nesse capítulo, apenas propriedades do estado estacionário serão estudadas e sempre usaremos condições de contorno periódicas.

3.2 Propriedades das funções de escala

A forma de escala mais simples e utilizada na maioria dos trabalhos na área é aquela dada na equação 3.1. O momento de ordem n de $F(x) \equiv \langle w_2 \rangle P(w_2)$ é definido como $M_F^{(n)} \equiv \int x^n F(x) dx$, de onde obtemos (ver Apêndice B)

$$M_F^{(0)} = 1, \quad M_F^{(1)} = 1 \quad \text{e} \quad M_F^{(2)} = \frac{\sigma^2}{\langle w_2 \rangle^2} + 1, \quad (3.4)$$

onde σ é o desvio padrão em w_2 , ou seja, $\sigma \equiv \sqrt{\langle w_2^2 \rangle - \langle w_2 \rangle^2}$.

Pela equação acima, vemos que um efeito de tamanho finito na razão $r \equiv \frac{\langle w_2 \rangle}{\sigma}$ vai produzir uma correção no segundo momento da distribuição.

Uma forma de escala alternativa, utilizando o desvio σ , é dada por

$$P(w_2) = \frac{1}{\sigma} G \left(\frac{w_2 - \langle w_2 \rangle}{\sigma} \right). \quad (3.5)$$

Novamente, G deve ser uma função universal que depende apenas da classe de universalidade do sistema. Os primeiros momentos dessa função são

$$M_G^{(0)} = 1, \quad M_G^{(1)} = 0, \quad M_G^{(2)} = 1 \quad \text{e} \quad M_G^{(3)} = \frac{\langle w_2^3 \rangle}{\sigma^3} - 3r - r^3. \quad (3.6)$$

Neste caso, qualquer efeito de tamanho finito em r começa a afetar os momentos da função a partir do terceiro, e não do segundo como na função F .

É importante ressaltar que os primeiros momentos das distribuições reescaladas (isto é, das função F e G) são aqueles mais fortemente relacionados com a aparência visual da distribuição. Assim, quando comparamos distribuições para

diferentes tamanhos L , a qualidade do colapso depende diretamente dos efeitos de tamanho finito nos primeiros momentos das distribuições. Portanto, devemos esperar que distribuições reescaladas com a equação 3.5 apresentem colapsos melhores (efeitos de tamanho finito menores) do que com a reescala da eq. 3.1. De fato, isso foi observado em distribuições de altura máxima para ruídos do tipo $1/f^\kappa$ [87], onde foi mostrado que os desvios nas distribuição estão relacionados à efeitos de tamanho finito em seus cumulantes.

O conhecimento de propriedades particulares de um determinado sistema pode ser um guia importante para proposição de formas de escala apropriadas. Por exemplo, em trabalho recente sobre linhas elásticas a relação de escala 3.1 foi generalizada para incorporar os efeitos do tempo e da temperatura [88]. Nos modelos de crescimento balísticos, apresentados na seção 2.3, uma característica importante é a presença de buracos e grandes diferenças de altura locais na superfície. Simulações de modelos que produzem superfícies com estas características, como por exemplo o modelo de Eden, sugerem que a principal correção na escala da rugosidade é um termo constante (o termo Z na relação de escala generalizada da subseção 2.1.2) [89, 90, 91, 92, 93]. Então, para esses modelos a relação de escala de Family e Vicsek (eq. 2.11) deve ser generalizada para

$$w_2(L, t) = L^{2\alpha} f\left(\frac{t}{L^z}\right) + W_2, \quad (3.7)$$

onde a correção W_2 é chamada de *rugosidade intrínseca*. O primeiro termo à direita representa as flutuações em todos os comprimentos de onda da superfície, enquanto o W_2 é associado com propriedades de pequenos comprimentos de onda como buracos e altos degraus na superfície [90, 91].

No estado estacionário, a equação 3.7 se simplifica para

$$\langle w_2 \rangle = AL^{2\alpha} + W_2, \quad (3.8)$$

onde A é a amplitude de escala (constante). Com isso, valores grandes de W_2 produzem desvios nas estimativas do expoente da rugosidade para tamanhos L pequenos. Assim, em modelos balísticos devemos esperar que a quantidade $\Gamma \equiv \langle w_2 \rangle - W_2$ apresente uma escala em L mais suave ($\Gamma \approx AL^{2\alpha}$).

Além disso, resultados numéricos para modelos balísticos mostraram que os efeitos de tamanho finito na escala de σ são muito menores do que em $\langle w_2 \rangle$ (lembrando que $\sigma \sim L^{2\alpha}$ no estado estacionário).

Com base nesses resultados, nós propomos uma generalização para a relação de escala 3.1 que leva em conta o efeito da rugosidade intrínseca:

$$P(w_2) = \frac{1}{\langle w_2 \rangle - C} H \left(\frac{w_2 - C}{\langle w_2 \rangle - C} \right), \quad (3.9)$$

onde C é uma constante e, novamente, H é uma função de escala universal. Os primeiros momentos dessa função são

$$M_H^{(0)} = 1, \quad M_H^{(1)} = 1 \quad \text{e} \quad M_H^{(2)} = \frac{\sigma^2}{(\langle w_2 \rangle - C)^2} + 1. \quad (3.10)$$

Se nossas hipóteses estão corretas, ajustando a constante C para o valor de W_2 podemos reduzir muito, ou até anular, os efeitos de tamanho finito em $M_H^{(2)}$. Conseqüentemente, a qualidade do colapso de dados com essa forma de escala deve ser similar àquela utilizando a forma de escala 3.5. Isso será confirmado numericamente na próxima seção.

3.3 Escala das distribuições de rugosidade

Como discutido anteriormente, os modelos RSOS (com $\Delta h_{max} = 1$) e CRSOS são aqueles que apresentam menores efeitos de tamanho finito na estimativa de expoentes de escala das classes KPZ e VLDS, respectivamente. Como mostrado na ref. [26], as distribuições de rugosidade para esses modelos também apresentam

efeitos de tamanho finito muito pequenos e por isso vamos usá-las como padrão para comparação com distribuições de outros modelos. Assim, chamaremos de distribuição KPZ aquela obtida para o modelo RSOS em um substrato de tamanho $L = 256$, em $d = 2 + 1$. Da mesma forma, a distribuição VLDS é a obtida para o modelo CRSOS, para $L = 256$, em $d = 1 + 1$.

Como estamos estudando distribuições no estado estacionário, temos que crescer a superfície até tempos muito maiores que o tempo de relaxação. Como este tempo cresce como $t_x \sim L^z$ (eq. 2.8), não podemos trabalhar com substratos muito grandes, sobretudo para a classe VLDS, onde o expoente dinâmico é muito grande ($z \approx 3$ em $d = 1 + 1$). Após atingir o estado estacionário, fazemos uma amostragem calculando as quantidades de interesse (distribuição de alturas, rugosidade quadrática etc.) em tempos diferentes, com um intervalo $\Delta t = 10$ ou maior. Tipicamente, fazemos medidas em 20000 configurações para cada depósito crescido, e crescemos 1000 amostras para cada modelo. Então, as distribuições de rugosidade são obtidas de aproximadamente 10^7 configurações. Para a distribuição de alturas e a diferença de altura local, a amostragem é L^{d_s} vezes maior, pois cada superfície nos dá L^{d_s} configurações.

3.3.1 Modelos balísticos

Mesmo para a deposição balística (DB), em $d = 2 + 1$, é necessária uma escolha adequada da relação de escala para analisarmos distribuições de rugosidade. Nas figuras 3.1(a)-(c) mostramos as distribuições para substratos de tamanhos $L = 128, 256$ e 512 , escaladas de acordo com as equações 3.1, 3.5 e 3.9, respectivamente. A distribuição KPZ também é mostrada para comparação.

Na figura 3.1(a) não há um colapso das distribuições. Podemos observar apenas uma convergência lenta para a curva KPZ com o aumento de L . Isso

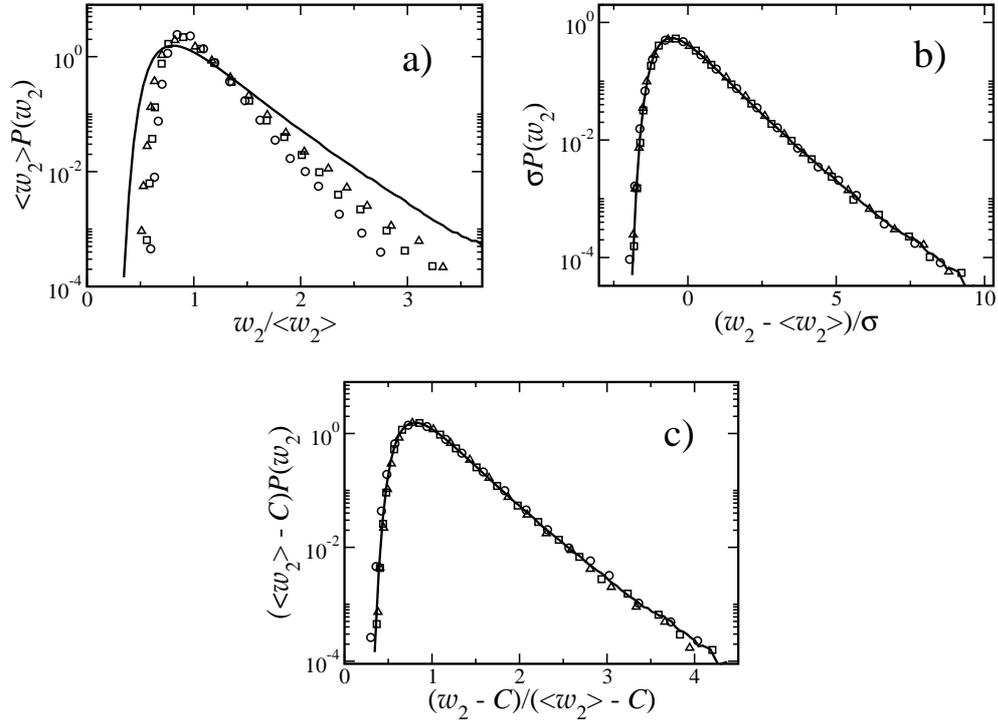


Figura 3.1: Distribuições de rugosidade do modelo DB para tamanho de substrato $L = 128$ (círculos), $L = 256$ (quadrados) e $L = 512$ (triângulos), escaladas de acordo com: (a) Eq. 3.1, (b) Eq. 3.5 e (c) Eq. 3.9 com $C = 12$. A curva contínua é a distribuição KPZ.

mostra que essa forma de escala não é capaz de confirmar a escala KPZ do modelo DB. Por outro lado, em (b) observamos um colapso muito bom das distribuições, mostrando que, de fato, a relação de escala 3.5 é muito superior à relação 3.1. Pela discussão da seção anterior, isso deve estar relacionado à efeitos de tamanho finito na razão r . Nossos resultados confirmam esse fato pois, para $L = 128$ temos $r \approx 4.86$ e para $L = 512$ temos $r \approx 3.21$, ou seja, há uma diminuição de aproximadamente 34% no valor de r entre esses tamanhos.

Utilizando a forma de escala 3.9 com $C = 12$, obtemos um colapso muito bom (Fig. 3.1(c)), com qualidade visual similar àquela obtida com a relação 3.5.

Esse resultado mostra que as considerações que fizemos para propor a relação 3.9 estão corretas. A relação 3.9 sugere que a rugosidade de uma configuração é aproximadamente a soma de uma parcela constante (a rugosidade intrínseca C) com uma parcela que flutua na forma esperada para a classe KPZ. Nesse aspecto, nossa forma de escala (eq. 3.9) é um avanço sobre a relação 3.5, pois além de produzir um bom colapso (confirmando a classe de universalidade do modelo), ela fornece evidências sobre as principais correções de tamanho finito do modelo e uma estimativa da rugosidade intrínseca.

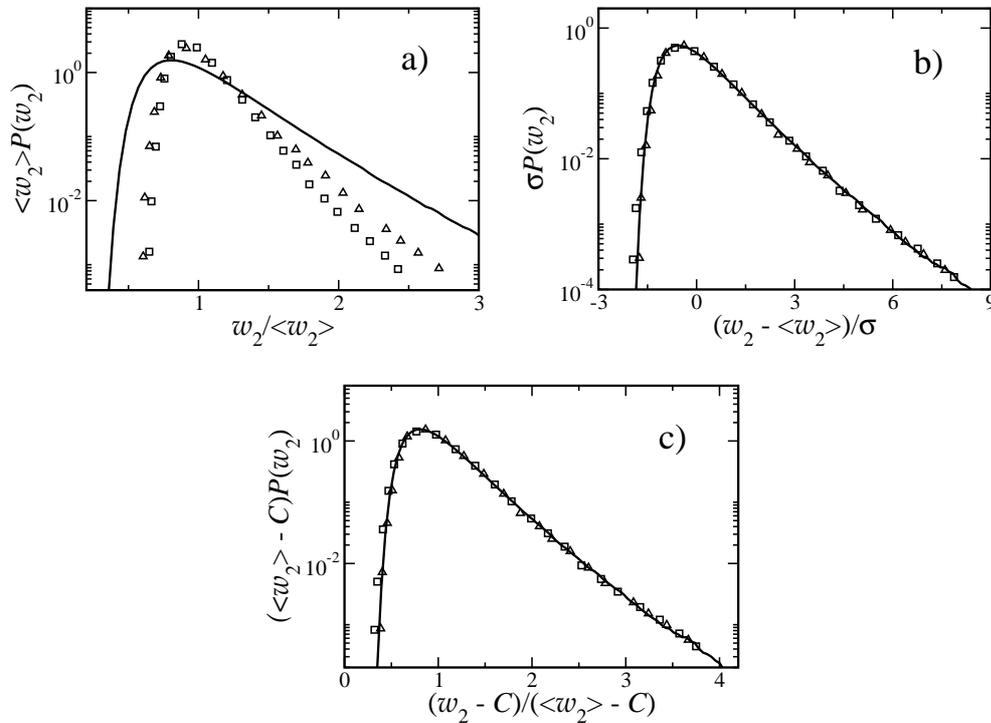


Figura 3.2: Distribuições de rugosidade do modelo de deposição de grãos com $l = 16$ em substratos de tamanho $L = 2048$ (quadrados) e $L = 4096$ (triângulos), escaladas de acordo com: (a) Eq. 3.1, (b) Eq. 3.5 e (c) Eq. 3.9 com $C = 12800$. A curva contínua é a distribuição KPZ.

Todas essas conclusões se confirmam no estudo do modelo de deposição de

grãos. As distribuições escaladas com tamanho de grão $l = 16$ em substratos de tamanhos $L = 2048$ e 4096 estão mostradas nas figuras 3.2(a)-(c), junto com a distribuição KPZ. Novamente, encontramos grandes desvios nas distribuições escaladas de acordo com a equação 3.1. Porém, as escalas com 3.5 e 3.9 produzem colapsos muito bons, confirmando a superioridade dessas funções. Esses resultados foram obtidos depositando grãos de tamanho fixo (distribuição Delta de Dirac, com $l = 16$), mas encontramos resultados similares usando uma distribuição de Poisson com $\bar{l} = 16$.

É importante notarmos que resultados similares aos da figura 3.2 são obtidos para outros tamanhos de grão. Na verdade, para esse modelo sempre obtemos resultados semelhantes quando a razão L/l é mantida fixa. Para um dado L , os efeitos de tamanho finito são maiores (menores) a medida que aumentamos (diminuímos) l . Nós observamos também que para $L/l \leq 64$ (sendo $l = 1$ para a DB), existem correções de escala adicionais, ou seja, não observamos bons colapsos de distribuições com nenhuma das formas de escala.

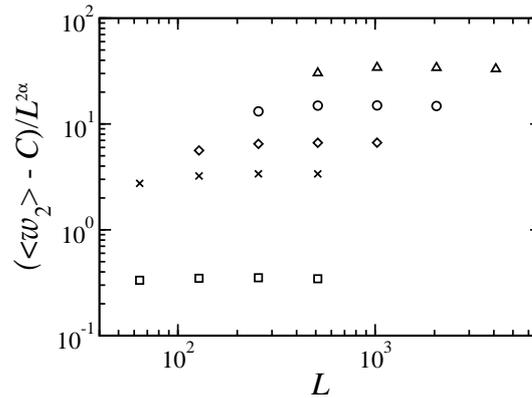


Figura 3.3: Razão $(\langle w_2 \rangle - C)/L^{2\alpha}$ em função de L para os modelos DB (quadrados) e deposição de grãos com: $l = 2$ (cruzes), $l = 4$ (diamantes), $l = 8$ (círculos) e $l = 16$ (triângulos).

Se a relação de escala 3.8 for válida e W_2 for igual à constante C estimada do colapso das distribuições, então a razão $(\langle w_2 \rangle - C)/L^{2\alpha}$ deve ser uma constante. Na figura 3.3 mostramos essa razão como função de L para a DB e o modelo de deposição de grão com vários valores de l . Após uma pequena variação para L pequeno, a razão satura em um valor constante. Esses valores são estimativas para a constante A da equação 3.8 e estão apresentados na tabela 3.1. O expoente da rugosidade utilizado foi $\alpha = 0.39$, que é a melhor estimativa para a classe KPZ em $d = 2 + 1$ [65, 66].

Além da constante A , na tabela 3.1 mostramos o valor de C usado para colapsar as distribuições, o termo relativo à escala KPZ na relação 3.8 para o maior tamanho de substrato simulado ($AL_{MAX}^{2\alpha}$) e ainda a razão entre essas duas últimas quantidades, que nos dá a importância relativa da correção de escala. Podemos observar que essa razão é muito grande em todos os modelos, chegando a exceder 50% em alguns casos, o que confirma quantitativamente a presença de efeitos de tamanho finitos muito fortes.

Modelo	A	C	$AL_{MAX}^{2\alpha}$	$\frac{C}{AL_{MAX}^{2\alpha}}$
BD	0.35	12	45	27%
$l = 2$	3.4	120	440	27%
$l = 4$	6.6	630	1470	43%
$l = 8$	14.9	2950	5700	52%
$l = 16$	34.0	12800	22340	57%

Tabela 3.1: Dados para os modelos balísticos: DB e deposição de grãos com diferentes l 's.

Uma das características fundamentais dos modelos estudados nessa subseção é a presença de grandes diferenças de alturas locais, buracos e saliências na su-

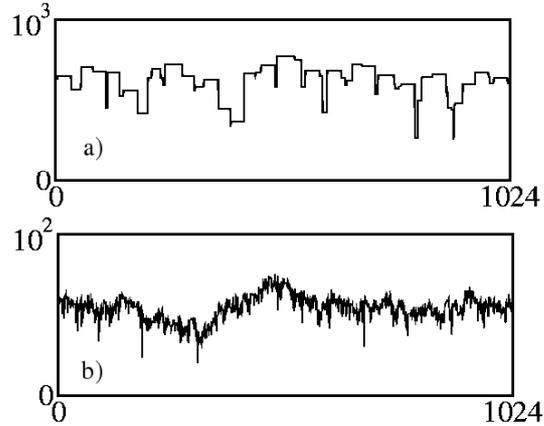


Figura 3.4: Exemplos de cortes de superfícies típicas, em $d = 2 + 1$, dos modelos (a) deposição de grãos com $l = 16$ e (b) DB.

perfície. Isso é observado na figura 3.4, onde mostramos dois cortes superficiais para o modelo de deposição de grãos (a) e DB (b), no mesmo instante de tempo. É interessante notar que as diferenças de altura locais são cerca de uma ordem de grandeza maior no modelo de deposição de grãos.

3.3.2 Modelos RSOS

Para verificar se a interpretação sobre a origem da rugosidade intrínseca está correta, nós estudamos outro modelo na classe KPZ que também apresenta diferenças de altura grandes na superfície: o modelo RSOS com Δh_{max} grande. Na figura 3.5 mostramos as distribuições para esse modelo com $\Delta h_{max} = 10$ e $\Delta h_{max} = 20$ e observamos colapsos excelentes com ambas as formas de escala (eq. 3.1 e 3.5). Portanto, pela figura 3.5(a) concluímos que para o modelo RSOS nós temos $C \approx 0$, ou seja, não há uma correção do tipo rugosidade intrínseca, mesmo trabalhando com substratos muito pequenos ($L = 32$ na figura 3.5).

Esses resultados mostram que a rugosidade intrínseca não deve estar associada

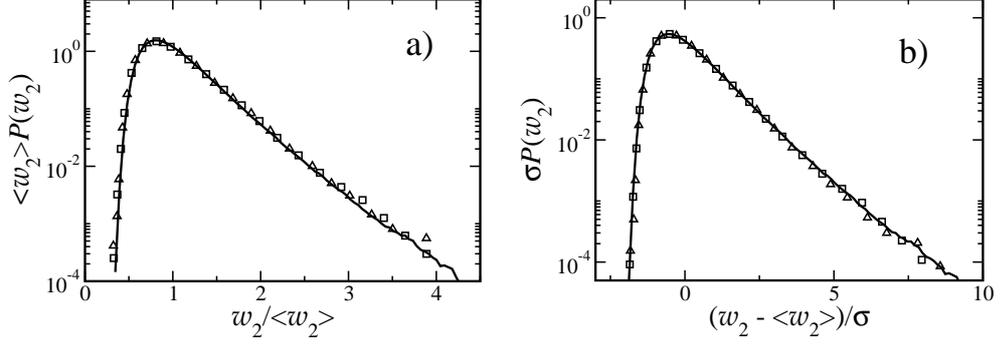


Figura 3.5: Distribuições de rugosidade do modelo RSOS com $\Delta h_{max} = 10$ (quadrados) e $\Delta h_{max} = 20$ (triângulos), escaladas de acordo com: (a) Eq. 3.1 e (b) Eq. 3.5. A curva contínua é a distribuição KPZ ($\Delta h_{max} = 1$).

à grandes diferenças de altura locais, pois essas diferenças são muito grandes também nos modelos RSOS (com $\Delta h_{max} \gg 1$), mas $C \approx 0$ (ver seção 3.4).

3.3.3 Modelos na classe VLDS

Nós analisamos também as distribuições para o modelo DT em $d = 1 + 1$, porque esse modelo apresenta efeitos de tamanho finito muito fortes nas estimativas de expoentes de escala. Nas figuras 3.6(a) e (b) nós comparamos essas distribuições, para $L = 64$ e $L = 128$, com a distribuição VLDS, usando as formas de escala 3.1 e 3.5. Para a relação 3.5, não observamos efeitos de tamanho finito significativos entre as distribuições do modelo DT, porém, essas distribuições são muito diferentes da curva VLDS e não há nenhuma evidência de que vão convergir para essa última aumentando L .

É fácil notar que a cauda à direita das distribuições DT são exponenciais estendidas, enquanto na distribuição VLDS o decaimento é gaussiano [26]. Além disso, no primeiro caso, o pico das distribuições apresenta uma quina e na distribuição VLDS este é suave. Por esses resultados, fica óbvio que não podemos

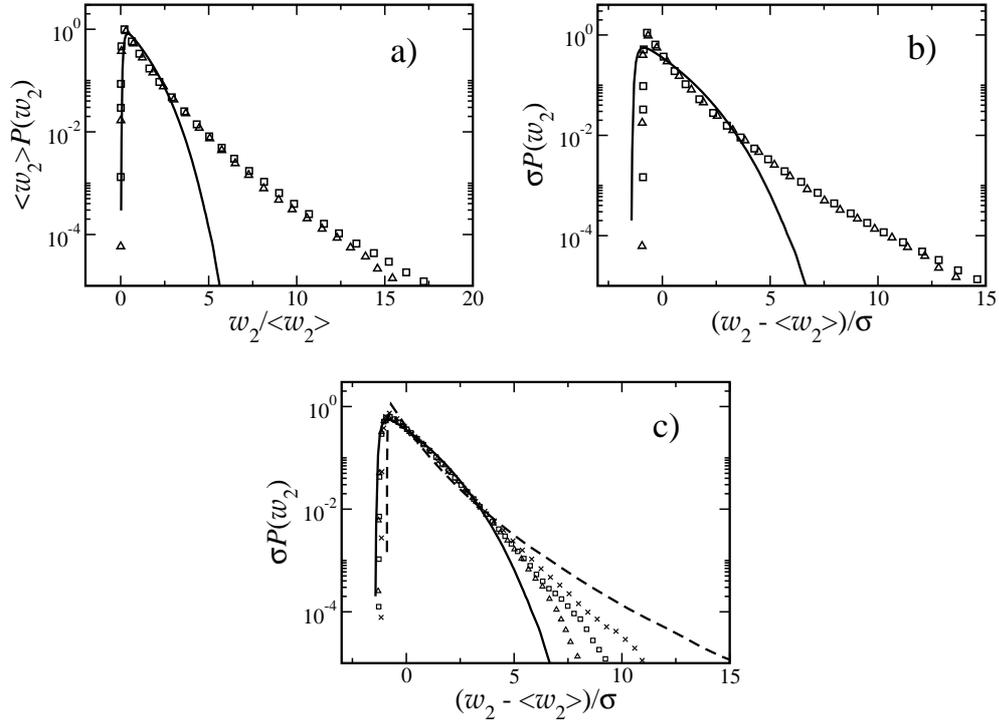


Figura 3.6: (a) e (b) Distribuições de rugosidade do modelo DT em substratos de tamanho $L = 64$ (quadrados) e $L = 128$ (triângulos), escaladas de acordo com as equações 3.1 e Eq. 3.5, respectivamente; (c) distribuições em substrato de tamanho $L = 64$ com um fator de redução de ruído: $N = 1$ (modelo original - linha pontilhada), $N = 10$ (cruzes), $N = 20$ (quadrados) e $N = 30$ (triângulos). A curva contínua é a distribuição VLDS.

conseguir um colapso das distribuições apenas subtraindo uma constante na rugosidade, ou seja, a forma de escala 3.9 falha nesse modelo (de fato, tentamos usar essa função para muitos valores de C , mas a qualidade do colapso fica similar aos das figuras 3.6(a) e (b)). Isso mostra que apenas a rugosidade intrínseca não é suficiente para representar as principais correções de escala do modelo, pelo menos para esses tamanhos de substrato.

Porém, simulações do modelo DT com redução de ruído² dão estimativas de expoentes de escala muito próximos daqueles esperados para a classe VLDS [94]. Então, nós simulamos esse modelo com redução de ruído, com $N = 10$, 20 e 30 e $L = 64$, e os resultados estão mostrados na figura 3.6(c). Podemos observar nessa figura que o aumento de N (diminuindo o ruído) faz as distribuições convergirem para a distribuição VLDS, inclusive mudando o decaimento da cauda à direita. Porém, até $N = 30$ ainda encontramos grandes desvios, sobretudo nas caudas, indicando que o comportamento assintótico ainda não foi atingido. Assim, esses desvios nas distribuições não implicam que o modelo DT não esteja na classe VLDS, mas apenas que os efeitos de tamanho finito nas distribuições de rugosidade têm forma muito mais complexa.

3.4 Diferenças de alturas locais

Para quantificar e caracterizar o comportamento das superfícies em pequenos comprimentos de escala nós calculamos a diferença de altura quadrática média $\langle \delta h^2 \rangle$ entre sítios primeiros vizinhos, no estado estacionário. Essa quantidade é

²Nos modelos de crescimento discretos o ruído é introduzido pela aleatoriedade na escolha da coluna de incidência das partículas. Se consideramos modelos sem difusão, por exemplo, e em cada passo de tempo depositássemos uma partícula em cada um dos L^{d_s} sítios do substrato, teríamos um crescimento camada por camada, ou seja, não haveria um enrugamento cinético da superfície. Por outro lado, se o ruído é muito grande as flutuações na superfície podem ser também muito grandes e isso pode produzir efeitos de tamanho finito fortes. Mas o ruído pode ser reduzido se, ao invés de depositarmos uma partícula na posição i sempre que sortearmos essa coluna, só depositarmos após a coluna i ser sorteada N vezes. Onde N é um parâmetro (inteiro) de redução de ruído e $N = 1$ corresponde ao modelo original.

definida por

$$\langle \delta h^2 \rangle \equiv \left\langle \frac{1}{d_s L^{d_s}} \sum_{\langle i,j \rangle} (h_i - h_j)^2 \right\rangle, \quad (3.11)$$

onde o somatório é calculado sobre todos os pares de sítios primeiros vizinhos da rede e os colchetes representam a média configuracional no tempo (ao longo do estado estacionário) e em diferentes amostras.

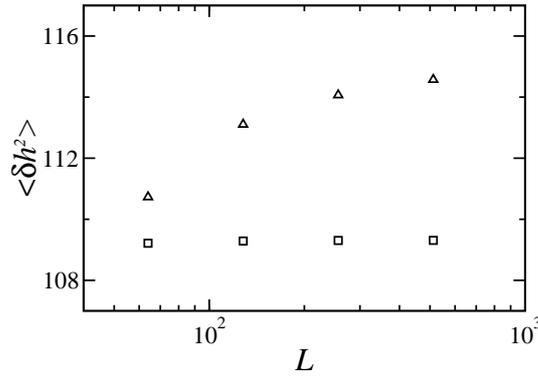


Figura 3.7: $\langle \delta h^2 \rangle$ em função de L para o modelo RSOS com $\Delta h_{max} = 10$ (quadrados) e deposição de grãos com $l = 2$ (triângulos). Os dados para o modelo RSOS foram deslocados de um fator 75 para cima.

Para os modelos balísticos encontramos efeitos de tamanho finito fortes nessa quantidade, mas para os maiores tamanhos de rede $\langle \delta h^2 \rangle$ fica muito próximo de um valor de saturação. Esse comportamento está mostrado na figura 3.7, para o modelo de deposição de grãos com $l = 2$. Nessa figura também mostramos $\langle \delta h^2 \rangle$ para o modelo RSOS com $\Delta h_{max} = 10$ e vemos que nesse caso os efeitos de tamanho finito são desprezíveis. Isso acontece para todos os valores de Δh_{max} estudados. Esses resultados mostram que efeitos de tamanho finito nas distribuições de rugosidade são acompanhados pelo mesmo tipo de efeito em $\langle \delta h^2 \rangle$.

Na figura 3.8 nós mostramos o termo de correção C como função de $\langle \delta h^2 \rangle$ para

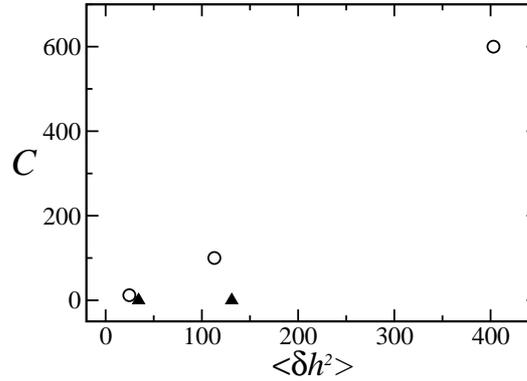


Figura 3.8: Correção de escala C como função de $\langle \delta h^2 \rangle$ para os modelos balísticos (em ordem crescente de C ou $\langle \delta h^2 \rangle$) DB, dep. grão com $l = 2$ e $l = 4$ (círculos) e para o modelo RSOS com $\Delta h_{max} = 10$ e $\Delta h_{max} = 20$ (triângulos).

o maior valor de L simulado em cada modelo. Os resultados para os modelos balísticos sugerem que a rugosidade intrínseca deve ser relacionada apenas às flutuações de altura locais, como proposto em outros trabalhos [90, 91]. Porém, o modelo RSOS mostra que isso não é sempre verdade, pois temos $C \approx 0$ mesmo com valores de $\langle \delta h^2 \rangle$ no mesmo intervalo dos modelos balísticos (fig. 3.8). Isso sugere que as grandes flutuações de altura locais são insuficientes para explicar a rugosidade intrínseca como correção de escala principal nos modelos balísticos.

Finalmente, para o modelo DT nós observamos um aumento muito rápido em $\langle \delta h^2 \rangle$ com o tamanho do sistema: $\langle \delta h^2 \rangle \approx 22$ para $L = 32$, $\langle \delta h^2 \rangle \approx 58$ para $L = 64$ e $\langle \delta h^2 \rangle \approx 139$ para $L = 128$. Esses resultados confirmam que o modelo realmente está muito longe de um regime assintótico para esses valores de L .

3.5 Efeitos de tamanho finito nas distribuições de alturas

Nós analisamos também efeitos de tamanho finito nas distribuições de alturas dos modelos estudados nas seções anteriores. Tipicamente essas distribuições apresentam correções de escala muito maiores que as distribuições de rugosidade [56], então, vamos estudar apenas o comportamento de sua skewness S e curtose Q , sem comparar as distribuições completas.

O sinal da skewness indica quais as propriedades dominantes na superfície: vales ou sulcos profundos levam à $S < 0$, enquanto picos agudos implicam em $S > 0$. Nos modelos de crescimento não lineares, a skewness tem o mesmo sinal do termo não linear. Assim, na classe KPZ, S tem o mesmo sinal de λ da eq. 2.26, e para classe VLDS, o mesmo sinal de λ_4 (eq. 2.37). Por inspeção das regras de crescimento, é fácil notar que os modelos (KPZ) balísticos têm $\lambda > 0$ e os modelos RSOS têm $\lambda < 0$, então devemos comparar S dos primeiros com $-S$ dos últimos.

Nas figuras 3.9(a) e (b) nós mostramos $\pm S$ e Q em função de $1/L^{1/2}$, respectivamente, para os modelos DB, deposição de grãos com $l = 8$ e para o modelo RSOS com $\Delta h_{max} = 10$ ($-S$ apenas nesse modelo). Nós usamos a variável $1/L^\Delta$ com o expoente $\Delta = 1/2$ porque esse é o expoente que nos dá os melhores ajustes lineares dos dados.

Para o modelo RSOS nós observamos efeitos de tamanho finito desprezíveis e extrapolando esses dados para $L \rightarrow \infty$ ($1/L^{1/2} \rightarrow 0$) nós encontramos um valor assintótico de skewness consistente com o melhor valor conhecido para a classe KPZ ($|S| = 0.26 \pm 0.01$) [65, 66]. Porém, para a DB as correções de tamanho finito são muito fortes, com $S < 0$ até $L \lesssim 500$, e para o modelo de deposição

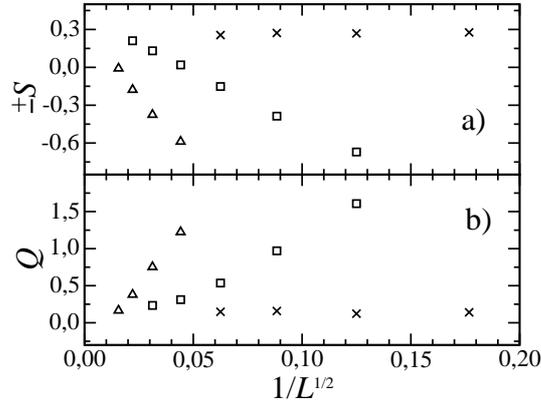


Figura 3.9: (a) Skewness e (b) curtose das distribuições de altura para o modelo RSOS com $\Delta h_{max} = 10$ (cruzes), DB (quadrados) e modelo de deposição de grãos com $l = 8$ (triângulos). $-S$ é usado apenas no modelo RSOS.

de grãos essas correções são ainda maiores (somente para $L \approx 4096$ a skewness passa a ser positiva). Essa mudança de sinal em S nos modelos balísticos mostra que, para L pequeno, o estado estacionário não é representativo daquele esperado para a classe KPZ. Apesar desse problema, claramente $S > 0$ para $L \rightarrow \infty$ e a extrapolação (um tanto imprecisa) dos dados fornecem valores próximos do esperado para a classe KPZ.

Para a curtose, encontramos efeitos de tamanho finito ainda maiores que na skewness, mas as extrapolações levam às mesmas conclusões. É importante notarmos que existem barras de erros em S e Q , sendo bem maiores nessa última. As incertezas são consideravelmente grandes nos tamanhos de substrato maiores, onde fazemos um número menor de amostras devido aos longos tempos de simulação. Porém, para tornar a visualização dos dados melhor, omitimos essas incertezas na fig. 3.9.

Esses resultados para S e Q mostram que os efeitos de tamanho finito nas distribuições de rugosidade são, de fato, muito menores que na distribuição de

alturas. Mesmo em tamanhos de rede onde S e Q estão longe do valor assintótico, conseguimos colapsos muito bons das distribuições de rugosidade usando as formas de escala 3.5 e 3.9. É muito interessante que, mesmo quando a distribuição de alturas não é representativa da classe KPZ ($S < 0$ nos modelos balísticos), a distribuição de rugosidade é representativa. Apesar de não termos uma explicação para esse resultado, certamente isso não é uma contradição, pois estamos tratando com uma grandeza local (altura) e outra global (rugosidade), que podem apresentar formas de escala muito distintas.

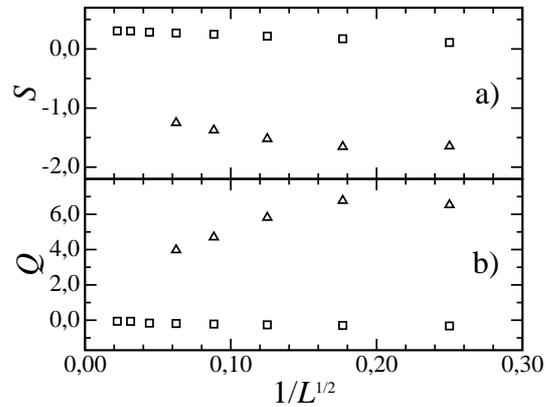


Figura 3.10: (a) Skewness e (b) curtose das distribuições de altura para o modelo CRSOS (quadrados) e DT (triângulos).

Os valores de S e Q para os modelos DT e CRSOS estão mostrados nas figuras 3.10(a) e (b). Novamente usamos a variável $1/L^{1/2}$ na abcissa, mas simplesmente por analogia com a figura 3.9, pois os dados para o modelo DT não permitem nenhuma extrapolação. Por outro lado, extrapolando os dados do modelo CRSOS obtemos o valor assintótico de skewness da classe VLDS, em $d = 2 + 1$, sendo $|S| = 0.32 \pm 0.02$ [73]. Podemos notar que os valores de S para o modelo DT estão muito longe do valor assintótico e não existe uma tendência clara de convergência para este valor. O mesmo problema ocorre com a curtose. Isso mostra que o

estado estacionário do modelo DT também não é representativo da classe VLDS para $L \leq 256$ (maior substrato simulado).

3.6 Conclusões

Nós calculamos numericamente distribuições de altura e rugosidade e também a diferença de altura quadrática média no estado estacionário, para vários modelos de crescimento, com o objetivo de estudar efeitos de tamanho finito nessas quantidades.

Para os modelos balísticos nós mostramos que a forma de escala mais comum (eq. 3.1) falha no colapso das distribuições de rugosidade. Porém, ótimos colapsos são obtidos quando escalamos as distribuições com a forma 3.5. A explicação para isso está na presença de efeitos de tamanho finito nos primeiros momentos das funções de escala. Guiados por esses resultados, nós propusemos uma forma de escala alternativa (eq. 3.9) que leva em conta os efeitos da rugosidade intrínseca. O sucesso dessa lei de escala no colapso de dados confirma que, nesse grupo de modelos, a rugosidade intrínseca é a principal correção de escala. Efeitos de tamanho finito fortes também são encontrados nas distribuições de alturas e em $\langle \delta h^2 \rangle$ desses modelos, mas há uma convergência para os valores assintóticos nos tamanhos de rede maiores.

Nossos resultados para os modelos balísticos também sugerem que a rugosidade intrínseca tenha origem em grandes diferenças de altura locais ($\langle \delta h^2 \rangle \gg 1$). Todavia, resultados para os modelos RSOS, que também apresentam $\langle \delta h^2 \rangle$ grande, mostram que as diferenças de altura locais não são suficientes para explicar a origem da rugosidade intrínseca, em contraste com interpretações anteriores.

Para o modelo DT, que apresenta correções muito fortes nas distribuições de

altura e em $\langle \delta h^2 \rangle$, sem nenhuma evidência de convergência para valores assintóticos, nós encontramos distribuições de rugosidade muito diferentes da curva VLDS. Mesmo estudando o modelo com redução de ruído não conseguimos um colapso de dados com nenhuma forma de escala. Isso mostra que, apesar de distribuições de rugosidade ser uma ferramenta melhor que outras quantidades (expoentes de escala, por exemplo) na análise de modelos de interfaces, elas não são a solução final.

Esses resultados mostram que os desvios causados por efeitos de tamanho finito nas distribuições de rugosidade são sempre acompanhados por efeitos de tamanho finito significativos na distribuição de alturas, bem como em $\langle \delta h^2 \rangle$. Então, quantidades simples de se calcular, como $\langle \delta h^2 \rangle$, podem ser muito úteis para verificarmos se há efeitos de tamanho finito significativos num sistema e como é a convergência para o regime assintótico.

Capítulo 4

Distribuições de extremos em superfícies

Nesse capítulo vamos estudar distribuições de alturas extremas em superfícies de vários modelos, em $d = 2 + 1$. Inicialmente, revisamos os resultados existentes na literatura para essas distribuições. Depois, apresentamos as distribuições para os vários modelos estudados, comparando estas com a distribuição de Gumbel. Para ilustrar a diferença entre as distribuições de máximos e mínimos, nós estudamos também um modelo bastante simples, que resolvemos exatamente. Finalmente, nós apresentamos resultados para a escala da altura extrema média.

4.1 Introdução

Distribuições de extremos têm uma diversidade muito grande de aplicações científicas [31, 32]. Essas distribuições são importantes porque geralmente um extremo (um evento raro) é acompanhado de consequências drásticas. Por exemplo, se estudamos os níveis de água em um rio, é muito importante sabermos qual a probabilidade de que esse nível atinja um determinado valor que pode provocar

uma enchente.

Em geral, se temos um conjunto de variáveis aleatórias independentes (des-correlacionadas) $Y = (y_1, y_2, \dots, y_k)$ que têm valores dados por uma mesma distribuição $F(y_i)$, podemos nos perguntar qual é a probabilidade de que o maior (ou o menor) valor no conjunto Y seja um determinado valor x ; essa probabilidade é dada pela distribuição de valores extremos (DVE). Essas distribuições são muito importantes, pois existem apenas 3 tipos de DVE assintóticas, dependendo da forma da cauda à direita da distribuição das variáveis y_i : 1) Distribuição de Gumbel, se $F(y_i)$ decai mais rápido que uma lei de potência, por exemplo, distribuições normais ou exponenciais; 2) Distribuição de Fréchet, quando $F(y_i)$ decai como uma lei de potência; e 3) Distribuição de Weibull, se $F(y_i)$ decai com uma lei potência com um limite superior (um *cut-off*)¹. Essas distribuições apresentam diferentes nomenclaturas na literatura; alguns autores as denominam primeira, segunda e terceira distribuição assintótica de Gumbel. A distribuição do tipo 1 é também chamada de distribuição de Fisher-Tippett, ou Fisher-Tippett-Gumbel, mas aqui vamos nos referir a ela simplesmente como distribuição de Gumbel.

A distribuição de Gumbel tem uma aplicabilidade muito maior que as outras, o que se justifica pela forma de $F(y)$. Essa será a única DVE que estudaremos aqui, sendo dada por

$$P(x; n) = \omega \exp(-n [e^{-b(x+s)} + b(x+s)]), \quad (4.1)$$

onde $b = \sqrt{\psi'(n)}$, $s = [\ln n - \psi(n)]/b$ e $\omega = n^n b / \Gamma(n)$, onde $\Gamma(x)$ é a função Gamma e $\psi(x) = \partial \ln \Gamma(x) / \partial x$. O parâmetro n na equação 4.1 se refere ao n -ésimo extremo, ou seja, para $n = 1$ temos a distribuição para o maior valor (o extremo de fato), para $n = 2$ temos a distribuição para o segundo maior valor e assim por diante. Logo, n deve ser um inteiro. É importante notarmos que na eq.

¹Uma discussão detalhada dessas distribuições pode ser encontrada nas referências [31, 32].

4.1 a distribuição de gumbel está escalada para média nula e variância unitária, pois esta é a forma de escala que vamos usar nesse capítulo.

Na última década, foi mostrado que a distribuição de Gumbel generalizada (eq. 4.1 com n não inteiro) pode representar flutuações globais em diversos sistemas com variáveis correlacionadas [28, 29, 30]. Isso foi explicado pela conexão entre a estatística de extremos de variáveis correlacionadas e a soma de variáveis independentes obtidas de distribuições exponenciais [95], mostrando que a distribuição de Gumbel vai além da descrição de variáveis descorrelacionadas.

Em superfícies, distribuições de alturas máximas (DAMAX) foram estudadas primeiramente por Raychaudhuri et al [33] para a classe EW em $d = 1 + 1$, tanto no estado estacionário quanto no regime de crescimento da rugosidade. No estado estacionário, foi mostrado que a altura máxima média (medida em relação à altura média), $\langle m \rangle$, escala como a rugosidade, ou seja, $\langle m \rangle \sim L^\alpha$. Além disso, a cauda à direita apresenta um decaimento gaussiano. Esses resultados foram confirmados por Majumdar e Comtet [34, 35], que obtiveram a função de escala da DAMAX exatamente em $d = 1 + 1$ para a equação EW, sendo esta uma distribuição de Airy. Calculando m em janelas (com $r < \xi_{||}$), foi observado por Raychaudhuri et al [33] que, no regime de crescimento, $\langle m \rangle$ cresce (no tempo) mais lentamente que a rugosidade por um fator logaritmico e também apresenta uma dependência logaritmica com o tamanho do sistema L , ao contrário de w , que independe de L nesse regime.

Esses resultados para superfícies na classe EW, foram generalizados para superfícies gaussianas geradas por um ruído do tipo $1/f^\kappa$ em uma dimensão [87]. Os únicos casos onde as distribuições são obtidas exatamente são $\kappa = 2$ (EW) e $\kappa \rightarrow \infty$. Porém, para $\kappa > 1$, foi observado que a DAMAX sempre apresenta um decaimento gaussiano e também $\langle m \rangle \sim \langle w \rangle$. Outro resultado interessante

desse trabalho é a convergência da DAMAX muito mais rápida quando a forma de escala com o desvio padrão (análoga à equação 3.5) é usada, comparada com a forma que usa apenas o valor médio (análoga à eq. 3.1), semelhante aos nossos resultados do capítulo anterior para distribuições de rugosidade.

Lee [30] estudou a DAMAX para superfícies gaussianas (classe EW), em $d = 2 + 1$. Ao contrário dos modelos unidimensionais, ele encontrou $\langle m \rangle \sim \langle w_2 \rangle$. Ele também sugeriu que a DAMAX é descrita pela distribuição de Gumbel generalizada com $n = 2.6$. Como veremos a seguir, nossos resultados mostram que isso é verdade no pico da DAMAX, mas não nas caudas.

Na maioria dos trabalhos citados acima sobre extremos de superfícies, a DAMAX é obtida para condições de contorno (CC) periódicas e também não periódicas (abertas ou em “janelas”). Sempre foi observada uma dependência das distribuições com as CC’s, mas a forma da cauda à direita (gaussiana) e a escala de $\langle m \rangle$ não se alteram.

Distribuições de altura máxima (DAMAX) e mínima (DAMIN) foram calculadas também no regime de crescimento, em janelas de tamanho $r \ll \xi_{||}$, para modelos em diversas classes de universalidade, em $d = 2 + 1$ [57]. Foi observado que essas distribuições apresentam dependências muito menores com o tamanho de janela r e o tempo t do que distribuições de rugosidade nas mesmas condições [56, 57].

Nesse capítulo estudamos a DAMAX e DAMIN em várias classes de universalidade em $d = 2 + 1$, no estado estacionário; apenas CC periódicas são utilizadas.

4.2 DAMAX e DAMIN de modelos de crescimento

Ao contrário do que acontece com a rugosidade, efeitos de tamanho finito muito grandes ocorrem na DAMAX de modelos discretos que apresentam superfícies muito suaves, como os modelos RDSR, RSOS e CRSOS (apresentados na seção 2.3). Quando as flutuações são maiores, os efeitos de tamanho finito se tornam menores. Podemos entender isso facilmente observando que, se a superfície apresenta poucas flutuações, então a altura máxima h_{max} deve ser muito próxima da altura média $\langle h \rangle$, logo, a altura máxima relativa $m \equiv h_{max} - \langle h \rangle$ deve flutuar num intervalo muito restrito. Além disso, h_{max} será sempre um inteiro, enquanto $\langle h \rangle$ assume valores reais, mas quantizados em $1/L^{d_s}$, pois $\langle h \rangle = \frac{k}{L^{d_s}}$, onde k é a soma de todas as alturas (também um valor inteiro). Dessa forma, além de estar restrito à um intervalo pequeno, m pode assumir apenas alguns valores nesse intervalo, o que deve produzir efeitos de tamanho finito muito fortes.

Para obtermos distribuições com efeitos de tamanho finito menores, nós integramos diretamente as equações de crescimento usando um método de diferenças finitas, descrito no apêndice C. Nesses modelos as alturas assumem valores reais, então devemos esperar que as distribuições de extremos tenham correções muito pequenas.

Nós calculamos as distribuições (no estado estacionário) da mesma maneira que fizemos para as distribuições de rugosidade, discutidas no capítulo anterior. Tipicamente, usamos da ordem de 10^7 configurações para construir as distribuições.

4.2.1 Modelos EW

Como discutido acima, a DAMAX para a classe EW foi estudada numericamente e também através de aproximações analíticas por Lee [30], que mostrou que a cauda (à direita) da DAMAX deve ser

$$P(m) \approx L^2 e^{-\left(\frac{\pi\nu}{\ln L}\right)m^2} e^{-KL^2 e^{-\left(\frac{\pi\nu}{\ln L}\right)m^2}} \quad (4.2)$$

onde K é uma constante e ν é a tensão superficial da equação EW (eq. 2.24). Para $m \gg \langle m \rangle$, a exponencial dupla deve ser da ordem de 1, assim ficamos com um decaimento gaussiano. Porém, a distribuição de Gumbel (eq. 4.1) tem uma cauda que claramente não é gaussiana, e tende a uma exponencial simples para m grande. Então, não devemos esperar que a distribuição de Gumbel represente o comportamento daquela cauda gaussiana.

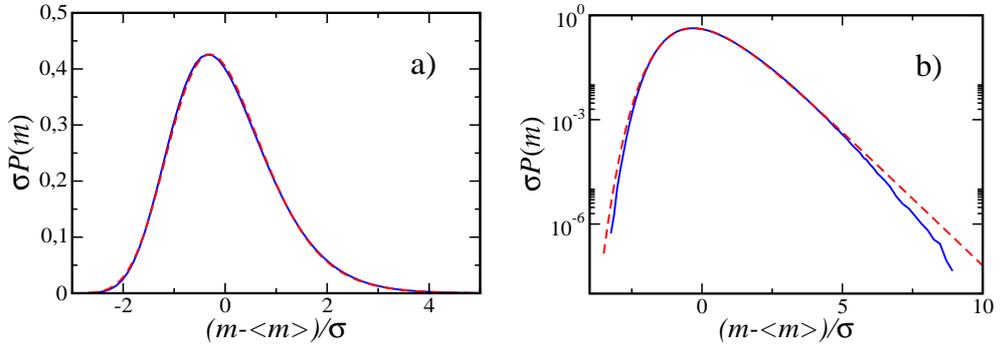


Figura 4.1: DAMAX da equação EW (curva contínua), para uma caixa de tamanho $L = 64$, comparada com a distribuição de Gumbel (tracejada) com $n = 2.6$, em escalas (a) linear e (b) mono-log.

Para verificar isso, nós calculamos a DAMAX integrando a equação EW para diferentes parâmetros ν e D (ver apêndice C) e observamos que, de fato, a cauda à direita tem um decaimento gaussiano, que não colapsa com a distribuição de Gumbel generalizada com $n = 2.6$, ao contrário do que foi sugerido por Lee [30].

Isso está mostrado na figura 4.1, onde apresentamos resultados para equação EW integrada com $\nu/D = 1.5$ e $\Delta t = 0.01$, em uma caixa de tamanho $L = 64$ (outros valores de ν/D no intervalo $[0.5, 2.0]$ foram testados e levam aos mesmos resultados). Vemos que, nos picos da DAMAX, há um acordo muito bom com a distribuição de Gumbel (fig. 4.1 (a)), mas nas caudas o desvio é grande (fig. 4.1 (b)). É importante notarmos que as conclusões de Lee [30] foram tomadas a partir de distribuições pouco precisas, com muitas flutuações sobretudo nas caudas (ver figura 4 daquela referência).

A skewness da DAMAX tem um valor $S = 0.68 \pm 0.02$, então devemos escolher n na equação 4.1 tal que a skewness dessa última ($S_G \equiv \int dx x^3 P(x; n)$) tenha um valor próximo da skewness da DAMAX. Por isso usamos $n = 2.6$, que nós dá $S_G \approx 0.68$. Naturalmente, essa escolha produz um bom colapso dos picos das distribuições.

4.2.2 Modelos KPZ

Em todos os modelos tratados até aqui, as superfícies são gaussianas, isto é, a distribuição de alturas é gaussiana. Portanto, nesses modelos a simetria *up-down* (ver seção 2.2) é obedecida e a DAMAX e a DAMIN são idênticas. Porém, nos modelos de interfaces não lineares, não temos essa simetria, então as caudas à esquerda e à direita da distribuição de alturas têm decaimentos diferentes. Assim, devemos esperar que a DAMAX seja diferente da DAMIN nesses modelos.

Nós integramos a equação KPZ para o mesmo conjunto de parâmetros dados na ref. [80] e observamos uma dependência desprezível das distribuições com estes parâmetros. Na figura 4.2, nós mostramos a DAMAX e DAMIN, para a equação KPZ com os parâmetros $g (\equiv \lambda^2 D / \nu^3) = 24$, $\Delta t = 0.04$ e $c = 0.5$, integrada em uma caixa de tamanho $L = 64$. Em 4.2 (a), observamos uma pequena diferença

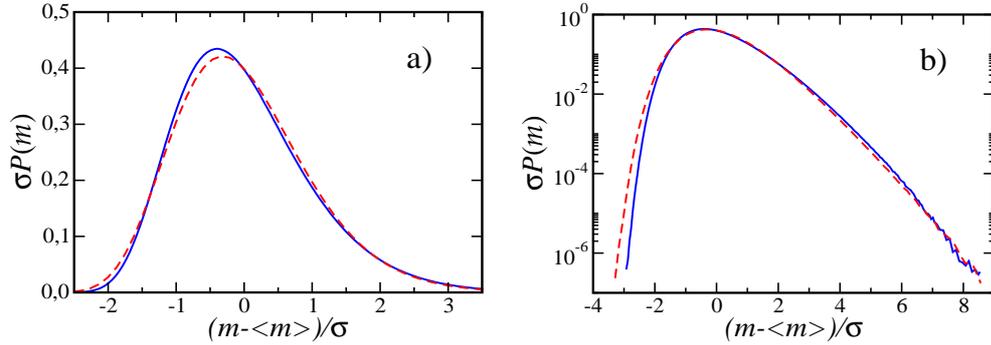


Figura 4.2: DAMAX (curva contínua) e DAMIN (tracejada) da equação KPZ (integrada), para substrato de tamanho $L = 64$, em escalas (a) linear e (b) monolog.

nos picos e em (b) vemos que as caudas não colapsam. Devemos chamar a atenção para o fato que a diferença entre a DAMAX e DAMIN não é causada por efeitos de tamanho finito, pois essas distribuições colapsam muito bem com aquelas de tamanhos inferiores ($L = 32$ e 16). Assim, concluímos que, de fato, existem duas distribuições distintas para os máximos e mínimos.

Para verificar a universalidade dessas distribuições, nós também calculamos estas para os modelos de Etching, RSOS e DB (descritos na seção 2.3), todos em substratos de tamanhos $L \leq 256$. Na figura 4.3 (a) nós comparamos a DAMAX da equação KPZ com a DAMAX da DB e a DAMIN do modelo RSOS, e observamos um ótimo colapso. O mesmo se observa para a DAMAX do modelo de Etching (não mostrado). Da mesma maneira, observamos um acordo muito bom entre a DAMIN da equação KPZ, a DAMIN dos modelos DB e Etching e a DAMAX do modelo RSOS (figura 4.3 (b)). Conforme discutimos na seção 3.5, a assimetria da distribuição de alturas depende do sinal do coeficiente do termo não linear da equação de crescimento. Assim, aqui também devemos esperar que a DAMIN (DAMAX) de modelos com $\lambda < 0$ seja igual à DAMAX (DAMIN) de modelos

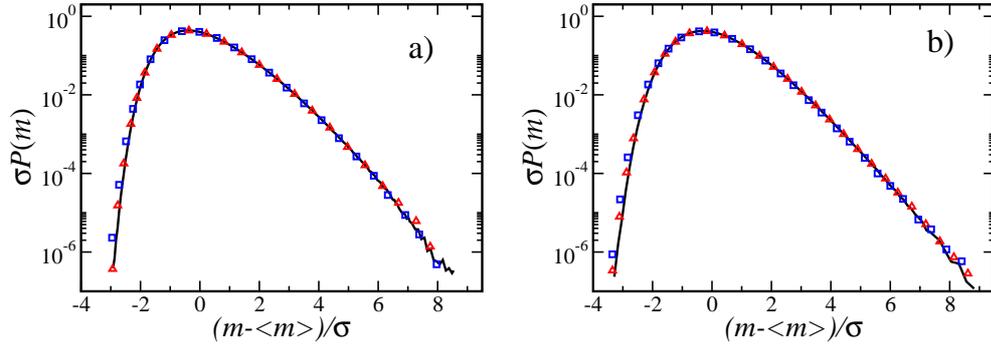


Figura 4.3: (a) DAMAX da equação KPZ (curva contínua) e DB (triângulos), e DAMIN do modelo RSOS (quadrados). (b) DAMIN da equação KPZ (curva contínua) e modelo de Etching (triângulos), e DAMAX do modelo RSOS (quadrados). Os tamanhos de substrato são $L = 64$ para a equação KPZ e $L = 256$ para os modelos discretos.

com $\lambda > 0$, o que se confirma pelos bons colapsos da DAMAX (DAMIN) do modelo RSOS com a DAMIN (DAMAX) dos outros modelos.

O bom acordo visual das distribuições na figura 4.3 se revela no comportamento da skewness destas. Conforme mostrado na figura 4.4 (a), a skewness da DAMAX dos modelos com $\lambda > 0$ tem o mesmo comportamento assintótico da DAMIN do modelo RSOS. Em (b) observamos o mesmo com a DAMIN dos modelos com $\lambda > 0$ e a DAMAX do modelo RSOS. Nessa figura podemos observar que os efeitos de tamanho finito são muito pequenos para a equação KPZ (integrada) e os modelos DB e Etching, o que permite uma boa extrapolação desses dados para o limite $L \rightarrow \infty$, onde estimamos $S \approx 0.79$ para DAMAX ($\lambda > 0$) e DAMIN ($\lambda < 0$) e $S \approx 0.65$ para DAMAX ($\lambda < 0$) e DAMIN ($\lambda > 0$).

Por outro lado, as distribuições de extremos do modelo RSOS apresentam efeitos de tamanho finito fortes, o que pode ser observado no comportamento da skewness na figura 4.4. Esse resultado é interessante porque, como vimos nos dois

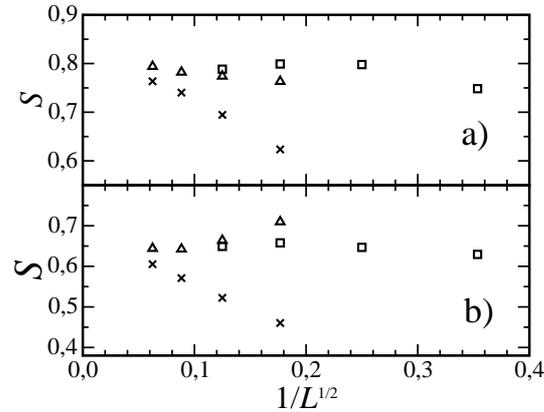


Figura 4.4: Variação da skewness com o tamanho de substrato L para (a) DAMAX da equação KPZ (quadrados) e modelo de Etching (triângulos), e DAMIN do modelo RSOS (cruzes); (b) DAMIN da equação KPZ (quadrados) e modelo de Etching (triângulos), e DAMAX do modelo RSOS (cruzes). O expoente $1/2$ é usado na abscissa apenas para tornar clara a evolução dos dados quando $L \rightarrow \infty$.

capítulos anteriores, os modelos com menores flutuações de alturas são aqueles que apresentam efeitos de tamanho finito menores quando medimos expoentes de escala, distribuições de alturas e rugosidade. Porém, aqui observamos uma situação contrária, ou seja, modelos com grandes flutuações na superfície, que tipicamente apresentam correções fortes nessas quantidades, têm efeitos de tamanho finito muito pequenos nas distribuições de extremos. Isso sugere que essas distribuições são complementares às outras outras quantidades, funcionando bem onde estas “falham” (grandes diferenças de alturas), e apresentando dificuldades onde as outras funcionam bem (superfícies muito suaves).

Todos os resultados acima mostram que as distribuições de extremos definem duas curvas universais DE1 [DAMAX ($\lambda > 0$) e DAMIN ($\lambda < 0$)] e DE2 [DAMAX ($\lambda < 0$) e DAMIN ($\lambda > 0$)], para a classe KPZ. Então, essas distribuições podem ser usadas para identificarmos o sinal de λ em sistemas onde este não é conhecido

a priori. Certamente, precisamos de distribuições muito precisas para isso, pois na figura 4.2 vemos que a diferença entre a DE1 e DE2 não é muito grande. Isso é possível na simulação de modelos computacionais, onde, em geral, podemos conseguir distribuições muito precisas. Todavia, usando dados experimentais, provavelmente será muito difícil tirarmos conclusões confiáveis com esse método. De qualquer maneira, essas distribuições são um avanço sobre a comparação de distribuições de alturas, porque estas apresentam efeitos de tamanho finito muito fortes. Para a DB, por exemplo, em tamanhos $L \lesssim 500$ as distribuições de alturas sugerem *incorretamente* que $\lambda < 0$ nesse modelo, mas as distribuições de extremos indicam o sinal de λ correto mesmo em substratos muito menores.

As caudas à direita da DE1 e DE2 tendem a exponenciais simples para m grande, em contraste com todos os modelos lineares, que apresentam caudas gaussianas. Isso também mostra que a DE1 e DE2 são muito diferentes da distribuição de rugosidade KPZ, cuja cauda é uma exponencial estendida.

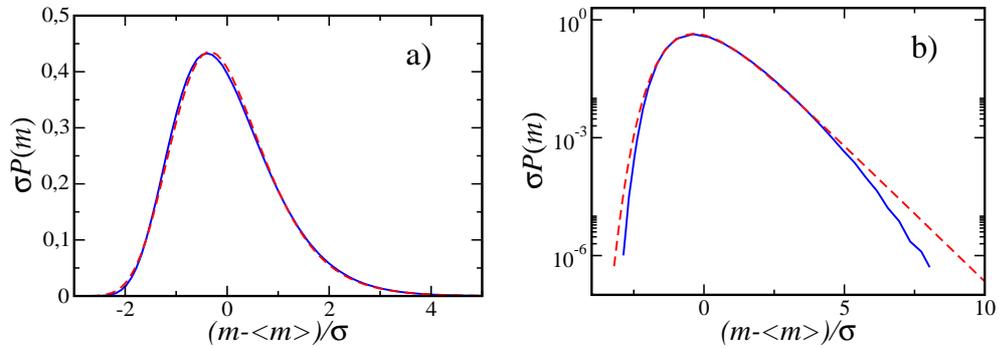


Figura 4.5: DAMAX da equação KPZ (curva contínua), para um substrato de tamanho $L = 64$, comparada com a distribuição de Gumbel (tracejada) com $n = 1.95$, em escalas (a) linear e (b) mono-log.

Na figura 4.5 comparamos a DE1 com a distribuição de Gumbel generalizada com $n = 1.95$, que tem uma skewness $S \approx 0.79$, como a DE1. Assim como

acontece na classe EW, os picos dessas distribuições colapsam, mas em (b) vemos que as caudas apresentam desvios. Resultados análogos são obtidos para a DE2. Então, podemos concluir que a distribuição de Gumbel também não é uma boa representação para as distribuições de extremos da classe KPZ.

4.2.3 Modelos VLDS

A DAMAX e DAMIN também são diferentes na classe VLDS. Na figura 4.6 mostramos essas distribuições para a equação VLDS integrada com $\nu_4 = \lambda_4 = 1$, $D = 1/2$, $\Delta t = 0.01$ e $c = 1/2$. Outros conjuntos de parâmetros próximos a estes foram testados e levaram aos mesmos resultados. Os picos dessas distribuições são muito próximos, mas as caudas têm uma diferença considerável. A DAMAX apresenta efeitos de tamanho finito desprezíveis e as distribuições para $L = 16$ e 32 colapsam muito bem (não mostrado). Por outro lado, a DAMIN tem uma convergência mais lenta para o limite assintótico e as distribuições para esses tamanhos ainda não colapsam perfeitamente, como mostrado na figura 4.6 (b). De qualquer maneira, a cauda à direita da DAMIN evolui, com o aumento de L , numa direção contrária àquela da DAMAX, indicando que essas duas distribuições são de fato diferentes assintoticamente.

Infelizmente, o modelo CRSOS apresenta efeitos de tamanho finito muito fortes na DAMAX e DAMIN e até $L = 128$ (tamanho máximo para o qual conseguimos obter distribuições precisas) não observamos colapso com as distribuições da equação VLDS. Porém, vemos que a convergência das caudas vai na direção correta. Podemos verificar a universalidade da DAMAX e DAMIN pelo comportamento da skewness, que está mostrado na figura 4.7. Nessa figura vemos que os resultados para a equação VLDS têm efeitos de tamanho finito fracos, e extrapolando para o limite $1/L^{2/3} \rightarrow 0$ encontramos $S \approx 0.63$ para a DAMAX

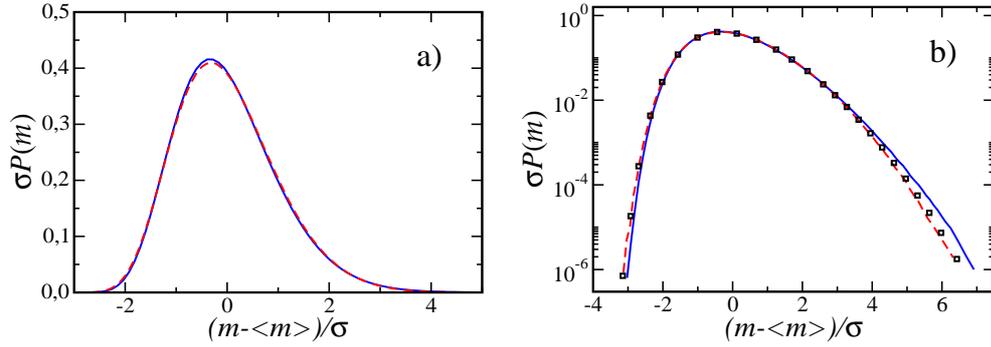


Figura 4.6: DAMAX (curva contínua) e DAMIN (tracejada) da equação VLDS, em um substrato de tamanho $L = 32$, em escalas (a) linear e (b) mono-log. Em (b) mostramos também a DAMIN, para $L = 16$ (quadrados).

e $S \approx 0.55$ para a DAMIN, com $\lambda_4 > 0$. Mesmo apresentando efeitos de tamanho finito fortes, extrapolando os resultados para o modelo CRSOS encontramos valores bem próximos aos da equação VLDS. Isso indica que $\lambda_4 > 0$ para esse modelo, tal como na sua solução exata em $d = 1 + 1$ [96].

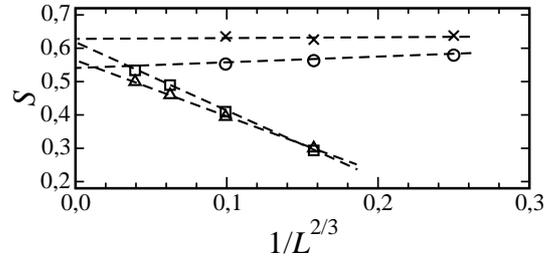


Figura 4.7: Variação da skewness com o tamanho de substrato L para a DAMAX (cruzes) e DAMIN (círculos) da equação VLDS e também para a DAMAX (quadrados) e DAMIN (triângulos) do modelo CRSOS. O expoente $2/3$ na abscissa é aquele que nos dá os melhores ajustes lineares dos dados.

Finalmente, na figura 4.8 comparamos a DAMAX da equação VLDS com a distribuição de Gumbel com $n = 2.90$, que tem $S \approx 0.63$. Podemos ver que,

assim como acontece para a classe EW e KPZ, os picos colapsam, mas as caudas não. Isso é esperado pois a cauda à direita da DAMAX tem um decaimento gaussiano. Resultados análogos são encontrados para a DAMIN. Então podemos concluir que, apesar de se aplicar a vários sistemas correlacionados [28, 29, 30], a distribuição de Gumbel generalizada não é uma boa representação para as distribuições de extremos em superfícies (correlacionadas).

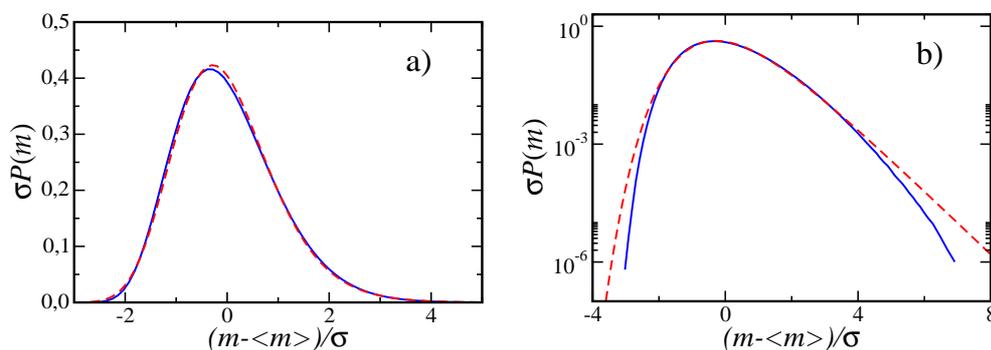


Figura 4.8: DAMAX da equação VLDS (curva contínua), em substrato de tamanho $L = 32$, comparada com a distribuição de Gumbel (tracejada), em escalas (a) linear e (b) mono-log.

4.2.4 Modelo de deposição e evaporação aleatórias

Para confirmar que a diferença entre a DAMAX e DAMIN se deve à assimetria na distribuição de alturas, nós estudamos um modelo simples (sem correlações) que pode ser resolvido exatamente. Nesse modelo partículas são depositadas com probabilidade $1 - q$ e evaporadas com probabilidade q aleatoriamente, mas as partículas do substrato não podem ser evaporadas, ou seja, a evaporação é possível apenas se $h > 0$.

No apêndice A, nós mostramos que, para $q > 1/2$, após um transiente inicial, o sistema atinge um estado estacionário cuja distribuição de alturas é uma

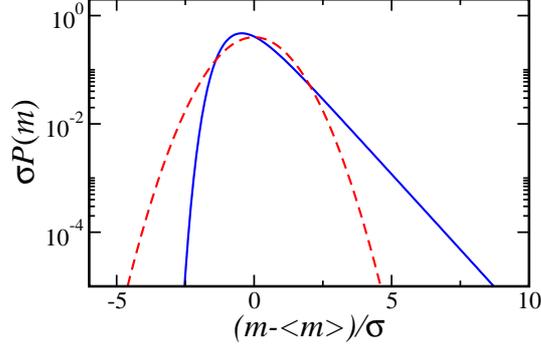


Figura 4.9: Comparação entre a DAMAX (curva contínua) e a DAMIN (tracejada) do modelo de deposição e evaporação aleatórias sobre um substrato inerte.

exponencial simples. Se somamos isso ao fato que as alturas são todas decorrelacionadas, temos todas as condições de aplicabilidade da distribuição de Gumbel, logo a DAMAX deve ser dada pela equação 4.1 com $n = 1$.

Para $q > 1/2$, a cobertura do substrato é $\theta_s = \frac{1-q}{q}$ (ver apêndice A), que é sempre menor que um. Então, quando trabalhamos com substratos muito grandes, pelo menos um sítio deste deve estar descoberto e, logo, a altura mínima deve ser sempre $h_{min} = 0$. Dessa forma, a altura mínima relativa m é a altura média da superfície \bar{h}_L (a altura média das L colunas, cuja média configuracional é $\langle h \rangle = \frac{(1-q)}{(2q-1)}$). Porém, como as colunas são decorrelacionadas, pelo teorema do limite central, as flutuações em $m(= \bar{h}_L)$ devem ser gaussianas e sua variância deve ser L vezes menor que a variância da distribuição de alturas de uma coluna $w_2 = \frac{q(1-q)}{(2q-1)^2}$. Então, temos a DAMIN

$$P(m) = \sqrt{\frac{L}{2\pi w_2}} e^{-\frac{(m-\langle h \rangle)^2}{(2w_2/L)}} \quad (4.3)$$

Nós confirmamos esses resultados fazendo simulações numéricas do modelo em substratos com um grande número de colunas. Na figura 4.9, nós comparamos a DAMAX e DAMIN e podemos observar que essas distribuições são muito

diferentes. De fato, a distribuição de alturas tem uma assimetria muito grande, o que se quantifica pelo valor da skewness $S = \frac{1}{\sqrt{q(1-q)}}$, que tende à 2 quando $q \rightarrow \frac{1}{2}$. Esse valor é muito maior que aquele das classes KPZ ($S \approx 0.26$ [65]) e VLDS ($S \approx 0.20$ [78]). Nas figuras 4.2, 4.6 e 4.9, vemos que a diferença entre a DE1 e DE2 aumenta com S , então podemos concluir que a diferença entre a DE1 e DE2 é uma consequência da assimetria da distribuição de alturas.

4.3 Escala das alturas extremas médias

Todos os resultados obtidos para os modelos lineares, discutidos na introdução deste capítulo, sugerem a forma de escala para o máximo relativo

$$\langle m \rangle \sim L^{\alpha_m}. \quad (4.4)$$

Em uma dimensão foi obtido $\alpha_m = \alpha$ [33], ou seja, $\langle m \rangle \sim \langle w \rangle$, onde α é o expoente da rugosidade. Porém, para a classe EW em duas dimensões, foi encontrado $\langle m \rangle \sim \ln L$ [30], enquanto $\langle w \rangle \sim \sqrt{\ln L}$.

Para verificar a escala da altura máxima (ou mínima) média nos modelos não lineares, nós calculamos estas para substratos de diferentes tamanhos ($\langle m \rangle(L)$) e, então, calculamos os expoentes efetivos

$$\alpha_m(L) \equiv \frac{\ln [\langle m \rangle(L) / \langle m \rangle(L/2)]}{\ln 2}. \quad (4.5)$$

Como a integração das equações de crescimento é restrita a redes pequenas ($L \lesssim 64$), nós calculamos os expoentes apenas para os modelos discretos. Na figura 4.10 (a) nós mostramos os expoentes para os modelos DB, RSOS e Etching como função de $1/\bar{L}^\Delta$, onde $\bar{L} \equiv (L + L/2)/2$ e o expoente $\Delta = 1/2$ é aquele que melhor ajusta os dados numa reta, para fazermos uma extrapolação. Resultados para o modelo CRSOS estão mostrados na figura 4.10 (b), onde usamos um

expoente $\Delta = 2/3$. Extrapolando esses dados nós encontramos $\alpha_m \approx 0.39$ em (a) e $\alpha_m \approx 0.67$ em (b), que estão em acordo com os melhores valores conhecidos para o expoente da rugosidade da classe KPZ e VLDS, respectivamente.

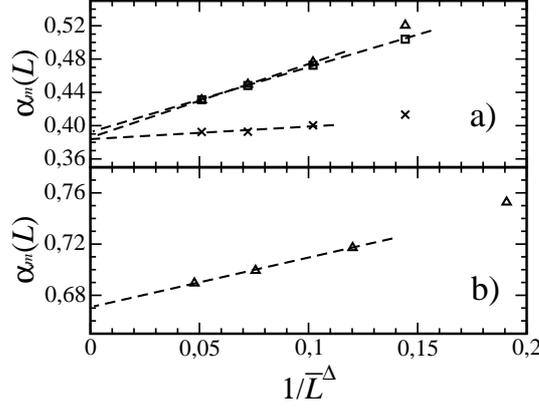


Figura 4.10: Expoentes efetivos $\alpha_m(L)$ das classes: (a) KPZ, para o modelo de Etching (triângulos), DB (cruzes) e RSOS (quadrados); e (b) VLDS, para o modelo CRSOS. Os melhores ajustes lineares dos dados (linhas tracejadas) foram obtidos com os expoentes $\Delta = 1/2$ em (a) e $\Delta = 2/3$ em (b).

Assim, nós mostramos que, para os modelos não lineares em $d = 2 + 1$, a escala da altura máxima média é igual à da rugosidade ($\langle m \rangle \sim \langle w \rangle$). Os resultados para a altura mínima média são muito similares àqueles da figura 4.10 e levam às mesmas conclusões. Portanto, o resultado para a classe EW em $d = 2 + 1$ ($\langle m \rangle \sim \langle w_2 \rangle$) parece ser uma exceção. Para confirmar isso, nós também simulamos o modelo RDSR e confirmamos que $\langle m \rangle \sim \langle w_2 \rangle$ para esse modelo, em acordo com os resultados obtidos integrando a equação EW [30].

4.4 Conclusões

Nós estudamos distribuições de alturas extremas em vários modelos de crescimento, em $d = 2 + 1$, no estado estacionário. Modelos com distribuições de alturas assimétricas têm distribuições diferentes para a altura máxima e mínima. Então, em cada classe de universalidade (não linear), temos duas curvas universais DE1 e DE2 para os máximos e mínimos, que dependem apenas do sinal do termo não linear.

As alturas máxima e mínima médias das classes KPZ e VLDS escalam como a rugosidade média, em contraste com a classe EW, onde as alturas extremas escalam com a rugosidade ao quadrado em $d = 2 + 1$.

Ao contrário do que foi sugerido por Lee [30], a DE1 e DE2 não são descritas pela distribuição de Gumbel para nenhuma classe de universalidade.

As distribuições de extremos são um avanço sobre outras quantidades, como distribuições de rugosidade e expoentes de escala, porque podem revelar o sinal do termo não linear da equação de crescimento, desde que tenhamos dados bem precisos. Além disso, essas distribuições têm efeitos de tamanho finito pequenos em modelos com grandes diferenças de alturas locais, onde distribuições de rugosidade e expoentes de escala têm correções muito fortes.

Capítulo 5

Regime de submonocamadas

Nesse capítulo apresentamos uma revisão das principais teorias utilizadas no estudo do regime de submonocamadas. Inicialmente, discutimos os processos de deposição, difusão e agregação. Introduzimos as equações de taxa para as densidades de ilhas e as leis de escala obtidas destas. Em seguida, apresentamos as teorias propostas para as distribuições de tamanhos de ilhas e zonas de captura. Finalmente, discutimos o método de Monte Carlo cinético e apresentamos os modelos atomísticos que vamos estudar nessa tese.

5.1 Nucleação e crescimento de ilhas bidimensionais

Na seção 1.1, nós discutimos brevemente os principais processos que ocorrem no crescimento epitaxial: deposição, difusão e agregação de partículas. Como estamos interessados no regime de submonocamadas, o recobrimento deve ser muito baixo e, portanto, a deposição de partículas sobre ilhas é desprezível. Assim, as partículas provenientes da fase gasosa são depositadas com um fluxo F somente

sobre o substrato, e todos os demais processos também ocorrem apenas sobre ele. Uma vez adsorvidas, as partículas (os adátomos) se difundem aleatoriamente sobre a superfície (o substrato). Elas saltam entre sítios de adsorção (desocupados) adjacentes com uma taxa de *hopping* h , que tem uma forma de Arrhenius

$$h = \nu e^{-\beta E_a}, \quad (5.1)$$

onde $\beta \equiv 1/(k_B T)$, k_B é a constante de Boltzmann, E_a é a energia de ativação para a difusão de um adátomo e ν é a frequência de tentativas de *hopping*, que tipicamente varia no intervalo ($10^{12} - 10^{13}$) Hz. A constante de difusão sobre o substrato bidimensional é dada por $D = ha^2/4$, onde a é o parâmetro de rede.

É importante notarmos que em muitos sistemas o substrato pode apresentar defeitos, pode haver reconstrução de sua superfície, deslocamentos e presença de degraus (superfícies vicinais). Uma consequência imediata disso é que a difusão deixa de ser isotrópica. Todos esses problemas têm sido largamente estudados na literatura¹, mas aqui estaremos interessados na situação mais simples, onde o substrato não possui defeitos (uma rede regular de sítios de adsorção) e a difusão é isotrópica.

Quando dois adátomos se encontram, eles se agregam (se ligam com uma energia E_d) e, assim, nucleiam uma nova ilha. Então, para dissociarmos um dímero, além da barreira de energia para a difusão, temos uma barreira energética adicional E_d . Portanto, a taxa de *hopping* de uma partícula do dímero é $h_d = h e^{-\beta E_d}$, com h dado pela eq. 5.1. Do mesmo modo, quando um adátomo encontra uma ilha ele se agrega à esta, formando uma ou mais ligações com os átomos periféricos. Então, generalizando, partículas com n vizinhos devem difundir com uma taxa $h_n = h e^{-\beta E_n}$, onde E_n é a energia de ligação das partículas com seus

¹Uma descrição detalhada desses e outros processos ocorrendo no substrato pode ser encontrada nas referências [4, 3].

vizinhos. A aproximação mais simples para essa energia é considerarmos $E_n = nE_d$, $n = 0, 1, 2, 3$ e 4 , que é o famoso modelo de Clarke-Vvedensky [97].

Podemos notar no modelo de Clarke-Vvedensky que, dependendo da temperatura e das energias de ativação, as ilhas podem perder partículas e até mesmo se desfazerem. Assim, temos um processo de agregação *reversível*. Todavia, se E_n é grande e/ou a temperatura é baixa, a probabilidade de que partículas com n vizinhos se movam (se dissociando) é muito pequena, então é razoável considerarmos essa probabilidade nula a priori. Dessa forma, introduzimos um núcleo crítico i , tal que ilhas com $i + 1$ partículas se tornam estáveis (não perdem partículas). Esses são modelos de agregação *irreversível*. É importante notarmos que ilhas de tamanho $s \leq i$ podem se dissociar, então o único caso onde a agregação é sempre irreversível é $i = 1$.

Existe também uma energia de ativação para dessorção de partículas e uma respectiva taxa de dessorção, que deve ter uma forma parecida com a taxa de *hopping*. Os efeitos da evaporação de partículas no regime de submonocamadas foram estudados em vários trabalhos [98, 99]. Porém, como na maioria dos sistemas reais a dessorção é desprezível nas escalas de tempo experimentalmente relevantes, vamos desconsiderá-la. Logo, o recobrimento superficial deve ser dado pelo fluxo de partículas multiplicado pelo tempo, $\theta = Ft$. Esse é o regime de condensação completa [6].

Há uma variedade de outros processos que podem ocorrer no regime de submonocamadas². Assim como os adátomos, ilhas também podem difundir sobre a superfície, com uma taxa que deve decair rapidamente com o tamanho das ilhas [100]. Pode haver um *exchange* entre adátomos e o substrato, onde um adátomo troca de posição com um átomo do substrato [101]. Em heteroepitaxia, é comum

²Uma descrição detalhada de tais processos pode ser encontrada na seção 13 da ref. [1].

haver um descasamento entre os parâmetros de rede do substrato e do adsorbato, o que produz um *stress* na superfície, geralmente alterando a morfologia das ilhas [7]. Esses processos não serão tratados aqui, pois estamos interessados em propriedades gerais dos modelos mais simples.

O processo de crescimento de submonocamadas pode ser dividido em 3 estágios: 1) Regime inicial, transiente; 2) Estado estacionário; e 3) Regime de coalescência.

No início do processo de deposição temos o substrato essencialmente vazio, com poucos átomos espalhados sobre a superfície, então a sua densidade (por sítio de adsorção), n_1 , cresce com o recobrimento do substrato $n_1 \approx Ft$. Daí, ilhas esparsas começam a ser nucleadas e capturam adátomos em sua proximidade, formando “zonas de depleção” (ZD), onde n_1 é menor que seu valor médio. O raio da ZD cresce no tempo tipicamente como $R_{ZD} \sim (h\delta t)^{1/2}$, onde δt é o tempo a partir da nucleação. Então, as ZD’s de ilhas próximas começam a se sobrepor e sua colisão forma os contornos das *zonas de captura* (ZC). Esse é um regime transiente. Quando as ZD’s se expandem o suficiente para que os contornos das ZC’s de todas as ilhas estejam formados, atingimos o estado estacionário.

O estado estacionário, também chamado de regime de agregação, é dominado pela captura de adátomos livres pelas ilhas existentes. Partículas dentro da ZC de uma determinada ilha, em geral, se agregam à esta. Então, a área da ZC é uma medida da taxa de crescimento da ilha associada. Porém, se temos i pequeno, também há nucleação de muitas ilhas nesse regime [1].

A medida que as ilhas crescem, elas começam a coalescer, mudando toda a estrutura das ZC’s e alterando a dinâmica do processo de agregação. Então, quando tratamos do regime de submonocamadas, estamos interessados em recobrimentos baixos, tais que o processo de coalescência seja desprezível. O regime de coalescência e a posterior percolação são geralmente tratados com outra metodologia

[102].

5.1.1 Densidades de ilhas

As principais quantidades de interesse no estudo de submonocamadas são as densidades de adátomos, n_1 , e de ilhas de tamanho s (≥ 2), n_s , definidos como o número de adátomos ou ilhas de tamanho s divididos pelo número total de sítios de adsorção, respectivamente. A densidade total de ilhas na superfície é dada por

$$N = \sum_{s>1} n_s. \quad (5.2)$$

Para agregação irreversível, a densidade total de ilhas estáveis é

$$N_{est} = \sum_{s>i} n_s. \quad (5.3)$$

O recobrimento do substrato é dado por

$$\theta = \sum_{s=1} s n_s \quad (5.4)$$

e o tamanho médio de ilha

$$\langle s \rangle = \frac{\sum_{s>1} s n_s}{\sum_{s>1} n_s} = \frac{\theta - n_1}{N}. \quad (5.5)$$

Se nós assumimos que $\langle s \rangle$ é o único comprimento de escala relevante no processo de crescimento de ilhas, então as densidades n_s devem depender apenas da razão $u \equiv s / \langle s \rangle$, e devem ter a forma de escala

$$n_s = G(\theta, \langle s \rangle) f\left(\frac{s}{\langle s \rangle}\right), \quad (5.6)$$

onde $f(u)$ é uma função de escala. Pela definição de recobrimento da eq. 5.4, se nós transformamos s em u , então no limite de $\langle s \rangle$ muito grande o somatório se torna uma integral e nós encontramos

$$\theta = G(\theta, \langle s \rangle) \langle s \rangle^2 \int_0^\infty du u f(u). \quad (5.7)$$

Como a integral definida nós dá um valor constante, nós temos $G(\theta, \langle s \rangle) \sim \theta / \langle s \rangle^2$ e, portanto, chegamos à forma de escala

$$n_s = \frac{\theta}{\langle s \rangle^2} f\left(\frac{s}{\langle s \rangle}\right). \quad (5.8)$$

Esta forma é utilizada em praticamente todos os trabalhos sobre densidades de ilhas [1].

5.1.2 Equações de taxa e leis de escala

Zinsmeister [15] e Venables [6] propuseram equações diferenciais ordinárias para descrever a evolução temporal das densidades n_s . Definindo a taxa líquida de formação de clusters (ilhas) de tamanho $s + 1$ a partir de clusters de tamanho s como Γ_s , nós temos

$$\frac{dn_1}{dt} = F - 2\Gamma_1 - \sum_{s \geq 2} \Gamma_s \quad (5.9)$$

e, para $s \geq 2$,

$$\frac{dn_s}{dt} = \Gamma_{s-1} - \Gamma_s. \quad (5.10)$$

O primeiro termo do lado direito da equação 5.9 representa o aumento em n_1 pela deposição de partículas, com fluxo F ; o segundo, a formação de dímeros, que consome dois adátomos; e o terceiro, a agregação de adátomos em ilhas de tamanho s . Na segunda equação temos o aumento e a diminuição em n_s quando ilhas de tamanhos $s - 1$ e s crescem uma unidade, respectivamente. Nessas equações, desprezamos a deposição sobre ilhas ou adátomos e também nas bordas destes, o que levaria à agregação ou nucleação imediata, respectivamente. Assim, consideramos a nucleação e a agregação mediadas apenas por difusão, não ocorrendo diretamente por deposição. Essa é uma boa aproximação para recobrimentos baixos, quando as partículas são, em sua maioria, depositadas distantes de adátomos e ilhas.

As taxas de formação de clusters, Γ_s , são dadas por

$$\Gamma_s = \sigma_s D n_1 n_s - \gamma_{s+1} n_{s+1}, \quad (5.11)$$

onde γ_s é a taxa na qual adátomos se dissociam de clusters com tamanho s e σ_s é o *número de captura*, variável adimensional que mede a propensão de um cluster de tamanho s capturar um adátomo.

Se consideramos a agregação irreversível, então $\gamma_s = 0$ para $s > i$. Assim, somando o lado esquerdo da equação 5.10 para todo $s > i$, nós obtemos a taxa de variação da densidade de clusters estáveis, definida na equação 5.3,

$$\frac{dN_{est}}{dt} = \sigma_i D n_1 n_i. \quad (5.12)$$

Lembramos que a densidade de clusters estáveis pode apenas aumentar e isso ocorre quando um adátomo se agrega à uma ilha de tamanho i .

Assumindo que os clusters com $1 \leq s < i$ estão em equilíbrio estatístico, temos $\Gamma_s = 0$ para esses clusters e obtemos uma relação de balanço detalhado, conhecida como relação de Walton [103]:

$$n_i \approx n_1^i e^{-\beta E_i}, \quad (5.13)$$

onde E_i é a energia necessária pra desfazer um cluster de tamanho i .

Introduzindo o número de captura médio para ilhas estáveis, $\bar{\sigma} = N_{est}^{-1} \sum_{s>i} n_s \sigma_s$, nós podemos reescrever a equação 5.9 como

$$\frac{dn_1}{dt} = F - \sigma_i D n_1 n_i - \bar{\sigma} D n_1 N_{est}. \quad (5.14)$$

Nos estágios iniciais de deposição, o segundo e terceiro termos do lado direito da equação acima são irrelevantes, então $dn_1/dt \approx F$, que nos dá

$$n_1 \approx Ft = \theta. \quad (5.15)$$

Substituindo esse resultado em 5.12 e 5.13 e integrando essa última, nós obtemos

$$N_{est} \sim \theta^{i+2} \left(\frac{D}{F} \right) e^{-\beta E_i}. \quad (5.16)$$

No estado estacionário, o depósito de partículas é completamente balanceado pela agregação de adátomos em ilhas estáveis, ou seja, o primeiro e terceiro termos do lado direito da eq. 5.14 são aproximadamente iguais e nós temos

$$n_1 \approx \frac{F}{D\bar{\sigma}N_{est}}. \quad (5.17)$$

Inserindo esse resultado em 5.12 e 5.13 e integrando, assumindo que $\bar{\sigma}$ e σ_i não dependem de θ , encontramos

$$N_{est} \sim \theta^{\frac{1}{i+2}} \left(\frac{F}{D} \right)^{\frac{i}{i+2}} e^{-\frac{\beta E_i}{i+2}}. \quad (5.18)$$

Esse é um resultado central da teoria de nucleação, pois mostra que N_{est} depende apenas da razão entre os dois parâmetros cinéticos D e F e seguindo uma forma de escala

$$N_{est} \sim \left(\frac{D}{F} \right)^{-\chi}, \quad (5.19)$$

onde $\chi = i/(i+2)$.

Como $D \sim h$, usando a equação 5.1, podemos reescrever a eq. 5.18 (omitindo a dependência em θ) como

$$N_{est} \sim \left(\frac{F}{\nu} \right)^{\chi} e^{-\beta E}, \quad (5.20)$$

onde $E \equiv \chi(E_a + E_i/i)$. Pela dependência de N_{est} com o fluxo F , podemos determinar o expoente χ e, conseqüentemente, o núcleo crítico i . Além disso, através de um gráfico de Arrhenius, $\ln N_{est}$ versus $1/T$, podemos obter a energia E e a frequência ν . Em particular, quando $i = 1$ temos $E_1 = 0$ e $\chi = 1/3$, logo, $E_a = 3E$.

Para chegar à equação 5.18, nós consideramos os números de captura $\bar{\sigma}$ e σ_i independentes do recobrimento. Isso deve ser verdade para ilhas pontuais (definidas na subseção 5.4.2), ou para recobrimentos muito baixos. Porém, em geral, essas quantidades vão depender de θ e temos

$$N_{est} \sim \theta^{1-z}. \quad (5.21)$$

Pela eq. 5.18, $z = (i + 1)/(i + 2)$ para baixos recobrimentos. Para θ grande observa-se uma dependência logarítmica entre N_{est} e θ , então, $z \approx 1$ nesse caso. A escala da razão (D/F) não é alterada pela dependência de σ_s com θ .

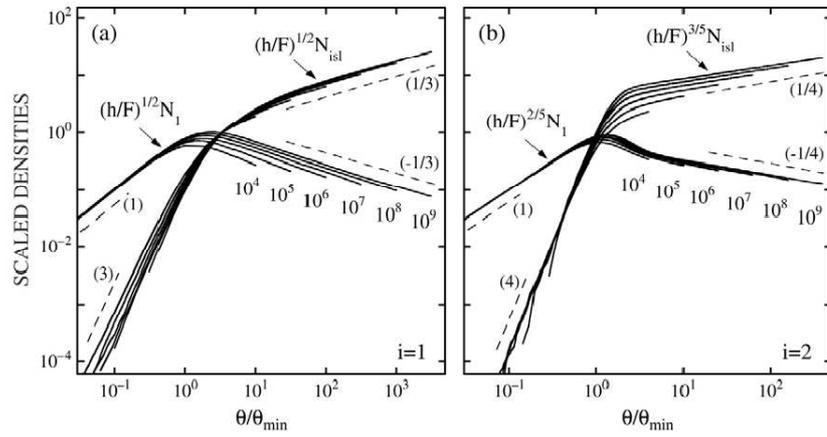


Figura 5.1: Densidades de adátomos (N_1) e ilhas estáveis (N_{isl}) em função do recobrimento θ , para ilhas pontuais com (a) $i = 1$ e (b) $i = 2$. As densidades e o recobrimento estão reescaladas pelos valores no *crossover* (eq. 5.22), onde $\theta_{min} = \theta^*$. Os resultados são para razões h/F no intervalo $(10^4 - 10^9)$. Figura retirada da ref. [1].

Igualando as equações 5.16 e 5.18, nós obtemos a condição de *crossover* entre o regime transiente e o estado estacionário:

$$n_1^* \sim \theta^* \sim (D/F)^{-2/(i+3)} \quad \text{e} \quad N_{est}^* \sim (D/F)^{-(i+1)/(i+3)}. \quad (5.22)$$

Na figura 5.1 mostramos o comportamento de n_1 e N_{est} com o recobrimento θ , todos reescalados pelos valores de *crossover*, para ilhas pontuais e núcleo crítico $i = 1$ (a) e $i = 2$ (b), com $E_d = 0$. Vários valores da razão h/F ($\sim D/F$) são estudados. Tanto em n_1 quanto em N_{est} (indicados como N_1 e N_{isl} na figura, respectivamente) observamos claramente os dois regimes de nucleação e também regiões de escala bem definidas em ambos, que estão indicadas pelas linhas tracejadas. Os expoentes de escala estão mostrados entre parênteses e concordam muito bem com aqueles obtidos acima: $n_1 \sim \theta$ e $N_{est} \sim \theta^{i+2}$ no regime transiente e $N_{est} \sim n_1^{-1} \sim \theta^{1/(i+2)}$ no estado estacionário.

Além da solução acima, via escala dinâmica, as equações de taxa podem ser resolvidas diretamente. A taxa de desagregação γ_s , na equação 5.11, deve depender do perímetro da ilha (número de partículas na borda) e da taxa de *hopping* dessas partículas, ou seja, ela depende apenas de fatores locais. O número de captura σ_s , por outro lado, depende também de todo o ‘ambiente’ em volta de uma determinada ilha e, portanto, deve ter uma forma complicada e que varia no tempo.

Nos trabalhos iniciais sobre teoria de nucleação, σ_s era tratado de um ponto de vista geométrico, como a seção de choque efetiva de uma ilha, geralmente assumindo a forma simples $\sigma_s \sim s^p$. Se consideramos que σ_s é proporcional ao perímetro da ilha e se elas são compactas (aproximadamente circulares), então devemos ter $p = \frac{1}{2}$. Para ilhas pontuais, por outro lado, p deve ser nulo. Porém, integrando as equações de taxa usando as duas formas para σ_s , foi observado que alguns dos expoentes dinâmicos obtidos acima são encontrados corretamente com $p = 0$, enquanto os outros com $p = \frac{1}{2}$. Essa controvérsia foi resolvida por Ratsch et al [104], que mostrou que o número de captura deve ter a forma $\sigma_s \sim (Ns)^{1/2}$. Porém, é importante notarmos que essa forma é uma aproximação assintótica,

que só se aplica no estado estacionário, pois, como discutimos acima, σ_s deve variar dinamicamente.

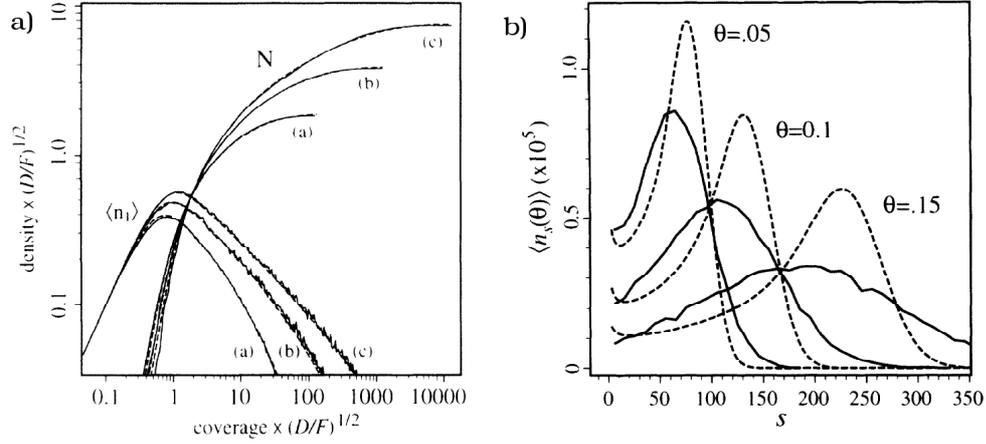


Figura 5.2: a) Densidades de adátomos ($\langle n_1 \rangle$) e ilhas estáveis (N) em função do recobrimento θ , para razões D/F : (a) 10^5 , (b) 10^7 e (c) 10^9 . b) Distribuições de tamanhos de ilhas para $D/F = 10^8$ e diferentes coberturas. As linhas tracejadas são as soluções auto-consistentes das equações de taxa e as linhas contínuas são resultados de simulações do modelo de ilhas fractais, ambos com $i = 1$. Retirada da ref. [2].

Bales e Chrzan [2] resolveram as equações de taxa de uma forma auto-consistente, ou seja, ao mesmo tempo em que integravam essas equações eles calculavam o número de captura a partir das distribuições de densidades obtidas. Assim, a forma de σ_s que usaram era apropriada para todos os estágios do crescimento. Eles também incluíram a agregação e nucleação através da deposição nas equações de taxa. Na figura 5.2 (a) nós mostramos os resultados obtidos com esse método para n_1 e N_{est} (descritos como $\langle n_1 \rangle$ e N na figura) variando θ , considerando agregação irreversível ($i = 1$). Resultados de simulação de ilhas fractais (ver subseção 5.4.2), com $i = 1$, também estão mostrados nessa figura. Vemos

um acordo quantitativo muito bom com as equações de taxa. As distribuições de tamanho de ilhas, n_s , estão mostradas em 5.2 (b), para diferentes recobrimentos, e podemos ver que nesse caso não há um bom acordo entre as simulações e a solução das equações de taxa. Esse resultado é esperado, pois estas últimas não levam em conta as correlações (espaciais) entre ilhas.

5.2 Distribuições de tamanhos de ilhas

A forma de escala para a densidade de ilhas (eq. 5.8) também pode ser obtida diretamente das equações de taxa, no limite assintótico $h/F \rightarrow \infty$ [105]. Apesar dessa forma de escala ser obtida para a densidade de ilhas, ela contém a forma da distribuição de tamanhos de ilhas (DI). A probabilidade de encontrarmos uma ilha de tamanho s na superfície é $P_s = n_s/N$, onde N é a densidade total de ilhas (eq. 5.2). Além disso, pela equação 5.5, se desprezamos os adátomos (aproximação válida no limite assintótico), então $N \approx \theta / \langle s \rangle$ e $P_s = n_s \langle s \rangle / \theta$. Portanto, a eq. 5.8 fica com a forma de escala usual

$$P_s = \frac{1}{\langle s \rangle} f\left(\frac{s}{\langle s \rangle}\right). \quad (5.23)$$

Para ilhas pontuais ou recobrimentos muito baixos em ilhas estendidas, resultados de simulações mostram que a função de escala $f(u \equiv s/\langle s \rangle)$ não depende de θ . Porém, isso não deve ser verdade quando as ilhas têm extensões espaciais consideráveis. Por outro lado, uma dependência com a razão h/F é tipicamente observada em simulações, convergindo para uma forma assintótica a medida que essa razão aumenta [1].

Nos modelos de agregação irreversível, f depende do núcleo crítico i , ou seja, temos funções f_i diferentes. Isso torna essa distribuição uma ferramenta muito importante do ponto de vista experimental, pois nos permite determinar qual o

núcleo crítico efetivo de um determinado sistema e daí inferir sobre a magnitude de suas energias de ligação.

Amar e Family [41, 42] propuseram uma forma empírica para a função de escala f_i , que é dada por

$$f_i(u) = C_i u^i \exp(-ia_i u^{1/a_i}), \quad (5.24)$$

onde i é o núcleo crítico e as constantes de normalização a_i e C_i satisfazem as equações

$$\frac{\Gamma[(i+2)a_i]}{\Gamma[(i+1)a_i]} = (ia_i)^{a_i} \quad \text{e} \quad C_i = \frac{(ia_i)^{(i+1)a_i}}{a_i \Gamma[(i+1)a_i]}. \quad (5.25)$$

Como vamos discutir no próximo capítulo, essa equação tem sido largamente comparada com resultados de simulação e com resultados experimentais.

Bartelt e Evans [106] integraram equações de taxa e usaram propriedades de escala para obter a seguinte expressão (exata) para $f(u)$:

$$f(u) = f(0) \exp \left\{ \int_0^u dy [(2\omega - 1) - C'(y)] / [C(y) - \omega y] \right\}, \quad (5.26)$$

onde $f(0)$ e ω são constantes ($\omega \approx 2/3$) e $C(y)$ é a função de escala do número de captura σ_s , tal que $\sigma_s / \langle \sigma_s \rangle \approx C(s / \langle s \rangle)$. Apesar de esta equação ser exata, ela depende de $C(u)$ que, como discutimos na seção anterior, não tem uma forma exata conhecida. Portanto, temos que determinar $C(u)$ numericamente. Assim, é mais simples obtermos n_s diretamente.

5.3 Distribuições de Zonas de Captura

Conforme discutido na seção 5.1, as zonas de captura (ZC) são muito importantes porque dão uma medida da taxa de crescimento da ilha associada. Então, a área média da ZC, z_s , de uma ilha de tamanho s deve ser uma medida do número de captura σ_s dessa ilha. Como a área da ZC inclui a própria ilha associada, então

a área livre $z_s^f \equiv z_s - s$ deve ser uma medida de σ_s , e a variação de z_s^f com s especifica a dependência de σ_s com o tamanho de ilha.

O estudo da distribuição de tamanhos de ZC's (DZC) foi proposto por Mulheran e Blackman [107, 108]. As DZC's estão relacionadas com distribuições de tamanho de ilhas (DI) e, assim como estas, também apresentam propriedades de escala universais. Portanto, a DZC também pode ser comparada com resultados experimentais. Se $P(z)dz$ é a probabilidade de encontrarmos uma ZC com tamanho no intervalo $[z, z + dz]$, então se costuma usar a forma de escala

$$P(z) = \frac{1}{\langle z \rangle} g\left(\frac{z}{\langle z \rangle}\right), \quad (5.27)$$

onde $\langle z \rangle$ é o tamanho de ZC médio e $g(y \equiv z/\langle z \rangle)$ é uma função de escala. Em modelos de agregação irreversível, a forma de $g(y)$ deve depender de i .

Como a distribuição gamma descreve a distribuição de áreas de uma rede de Voronoi bidimensional [109], Mulheran e Blackman [108] sugeriram essa distribuição como uma aproximação para a função de escala g . Ela é dada por

$$\Pi_\alpha(y) = \frac{\alpha^\alpha}{\Gamma(\alpha)} y^{\alpha-1} \exp(-\alpha y), \quad (5.28)$$

onde α é um parâmetro de ajuste.

Recentemente, Pimpinelli e Einstein [39] sugeriram que a função de escala $g(y)$ pode ser bem descrita por uma distribuição de Wigner

$$P_\beta(y) = a_\beta y^\beta \exp(-b_\beta y^2), \quad (5.29)$$

onde $a_\beta = 2\Gamma\left(\frac{\beta+2}{2}\right)^{\beta+1} / \Gamma\left(\frac{\beta+1}{2}\right)^{\beta+2}$ e $b_\beta = [\Gamma\left(\frac{\beta+2}{2}\right) / \Gamma\left(\frac{\beta+1}{2}\right)]^2$, são constantes de normalização e o parâmetro β é dado por

$$\beta = 2(i+1) \quad \text{para } d = 1 \quad \text{e} \quad \beta = (i+1) \quad \text{para } d \geq 2. \quad (5.30)$$

Essa teoria é um avanço sobre a distribuição gamma (eq. 5.28), porque aqui os seus parâmetros estão diretamente relacionados com os parâmetros relevantes do sistema: dimensão do substrato e núcleo crítico i .

5.3.1 Cálculo da ZC

A ZC de uma ilha k é definida como a região do substrato mais próxima dessa ilha do que de qualquer outra. Então, em muitos trabalhos, a divisão da superfície em ZC's é aproximada por uma rede de Voronoi [106, 107, 108], construída considerando-se o centro das ilhas. Dessa forma, a ZC de uma ilha é aproximada por uma célula de Voronoi, que define a região do espaço (bidimensional) mais próxima do centro dessa ilha do que do centro de todas as outras. Um cálculo mais refinado leva em conta a extensão da ilha e a ZC é calculada determinando-se todos os pontos que são mais próximos de algum ponto daquela ilha [110, 108]. Esse método é chamado de *Edge Cells* e será utilizado nessa tese. Na figura 5.3, nós comparamos as ZC's obtidas com os dois métodos para ilhas quadradas [102].

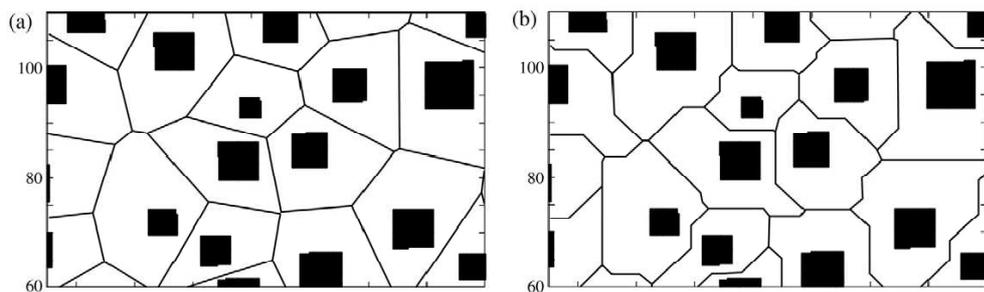


Figura 5.3: Comparação entre as ZC's obtidas por (a) uma construção de Voronoi e (b) *Edge Cells*. Figura retirada da ref. [1].

Para dividirmos a superfície em ZC's, verificamos qual a ilha mais próxima

de cada sítio vazio do substrato e o incorporamos à ZC daquela ilha. Quando um sítio é equidistante de k ilhas, nós damos uma contribuição $1/k$ à ZC de cada uma, lembrando que estamos sempre interessados na área (tamanho) das ZC's. Os sítios ocupados por uma ilha (a própria ilha) automaticamente contribuem para a ZC desta. A distância entre um sítio e uma ilha pode ser medida de duas formas: 1) a distância real, que é o módulo da diferença entre os vetores posição dos dois pontos; b) a distância na rede, que é o número mínimo de passos que um adátomo no sítio em questão deve executar para chegar à borda da ilha. Para ilhas fractais, nós calculamos a ZC das duas maneiras e não observamos diferença em sua distribuição. Nas ilhas pontuais, trabalhamos com a distância discreta, que é mais simples de se calcular.

5.4 Monte Carlo cinético

Em todos os modelos estudados nos capítulos anteriores, usamos uma variável aleatória, que era usada para sortear uma coluna de deposição (nos modelos discretos) ou para determinar a amplitude do ruído (na integração das equações de crescimento). Então, fizemos um Monte Carlo simples (MC) nesse caso.

Para levar um sistema para o equilíbrio ou fazer médias termodinâmicas, em geral usamos métodos de MC com amostragem por importância. Esta última pode ser obtida de uma cadeia de Markov com probabilidades de transição apropriadas. Um exemplo muito importante e amplamente utilizado é o algoritmo de Metropolis. Apesar de esses métodos levarem ao estado de equilíbrio correto, a evolução para esse estado não necessariamente tem a dinâmica correta. No algoritmo de Metropolis, por exemplo, todas as transições ocorrem considerando-se as energias do estado inicial e final, independentemente da barreira para acessar

esses estados e das taxas de transição.

Uma solução para este problema é o MC cinético, onde a evolução dinâmica de um sistema é obtida com o uso das taxas de transição microscópicas adequadas³. A conexão desse método com o MC ‘convencional’ é obtida através do algoritmo “N-fold way” [112]. Claramente, esse deve ser o método apropriado no estudo de modelos atomísticos de difusão coletiva para o crescimento epitaxial, onde nós determinamos os processos microscópicos relevantes, com suas respectivas taxas, e estamos interessados na sua evolução temporal.

5.4.1 Algoritmo usado no MC cinético

Na simulação dos modelos atomísticos para o crescimento epitaxial, nós construímos uma lista com todos os k eventos possíveis (deposição, difusão de partículas, etc.), cada um com uma taxa de ocorrência r_k . Em cada passo de tempo, nós identificamos todos os sítios onde algum processo possa ocorrer. Então, executamos um desses eventos com uma probabilidade proporcional à sua taxa e atualizamos o tempo apropriadamente.

Além de depender do fluxo, o incremento temporal δt deve ocorrer de acordo com a taxa de cada evento implementado e o número de sítios onde esse evento pode ocorrer, o que demanda o cálculo de δt em todos os passos de tempo. Uma forma mais simples de se fazer essa atualização é considerando a unidade de tempo como a deposição de uma partícula. Assim, a probabilidade de ocorrência de um determinado evento deve ser dada pela razão de sua taxa pelo fluxo, r_k/F . Logo, se M_k é o número de sítios onde o evento k pode ocorrer, então, a cada partícula depositada, o evento k deve ser implementado $M_k r_k/F$ vezes.

³Uma ótima revisão sobre esse método, com foco no crescimento epitaxial, pode ser encontrada na ref. [111].

Como discutimos acima, o substrato é considerado uma rede regular de sítios de adsorção. Aqui vamos trabalhar com redes quadradas de tamanho L .

Para agregação irreversível com $i = 1$, apenas os adátomos podem se mover e, portanto, os eventos possíveis são deposição e difusão de adátomos. Então, podemos construir uma lista com a posição de todos os adátomos na superfície e, ao implementar a sua difusão, sorteamos apenas partículas dentro dessa lista. Essa lista é dinâmica e novas posições são adicionadas (retiradas) dela sempre que adátomos são depositados (se agregam). A probabilidade de difusão de adátomos é dada pela razão

$$R \equiv \frac{h}{F}, \quad (5.31)$$

onde h é a taxa de *hopping*, definida na equação 5.1.

Quando temos $i = 2$, os dímeros podem se dissociar, então podemos considerar uma energia de ligação E_d entre as partículas de um dímero. Portanto, a probabilidade de difusão das partículas dos dímeros é $Re^{-\beta E_d}$. Nesse caso, podemos considerar uma segunda lista que contenha as posições das partículas dos dímeros. Essa generalização pode se seguir para i 's maiores.

Então, nós implementamos o seguinte algoritmo:

- Depositamos uma partícula aleatoriamente;
- Calculamos o número de vezes que a difusão deve ocorrer para adátomos ($N_a = M_a R$), dímeros ($N_d = M_d R e^{-\beta E_d}$) etc, onde M_a e M_d são o número de adátomos e duas vezes o número de dímeros, respectivamente;
- Realizamos os N_a , N_d , etc passos de difusão; primeiro sorteamos aleatoriamente um dos possíveis eventos, daí sorteamos uma posição dentro da lista deste e o implementamos para o adátomo nessa posição;
- Voltamos ao primeiro item até que o recobrimento desejado seja obtido;

Tanto no processo de deposição quanto difusão, as listas devem ser sempre atualizadas. É importante notarmos que N_a e N_d são calculados apenas antes de iniciarmos a difusão. Durante esse processo, logicamente, M_a e M_d devem mudar, mas não recalculamos N_a e N_b .

5.4.2 Modelos atomísticos

Uma ótima revisão sobre os vários tipos de modelos atomísticos e também contínuos para o crescimento em regime de submonocamadas pode ser encontrada na seção 7 da ref. [1]. Aqui vamos detalhar apenas as regras de agregação dos dois tipos de modelos que vamos estudar no próximo capítulo: ilhas pontuais e ilhas fractais. Em ambos os casos, desconsideramos a deposição de partículas sobre ilhas. Logo, se sortearmos um sítio ocupado para deposição, descartamos esse sítio e fazemos um novo sorteio até encontrarmos um sítio desocupado.

Ilhas pontuais

No modelo de ilhas pontuais, cada ilha ocupa apenas um sítio do substrato, ou seja, estas não tem extensão radial. Cada ilha contém apenas um rótulo que indica seu tamanho. Então, podemos pensar de forma pictórica que as partículas estão empilhadas em colunas de altura igual ao tamanho da ilha. O processo de agregação pode ocorrer de duas maneiras:

- Quando um adátomo chega à um um sítio primeiro vizinho de uma ilha, ele é imediatamente agregado à esta ilha e, da mesma forma, quando um adátomo encontra outro eles imediatamente nucleiam uma nova ilha. Então, podemos dizer que nesse modelo há uma interação de curto alcance, que faz com que ilhas (ou adátomos) absorvam os adátomos que chegam em sua adjacência;

- Um adátomo se agrega apenas quando se move para um sítio ocupado por uma ilha ou outro adátomo. Podemos pensar que ele salta para o topo da coluna que contem aquela ilha ou adátomo.

Como mostrado por Shi, Shim e Amar [40] essa diferença no processo de agregação não altera a DI e tem um efeito muito pequeno na DZC. Aqui nós estudamos apenas o segundo modelo.

Apesar de ser um modelo de brinquedo (“toy model”), as ilhas pontuais são uma boa aproximação para recobrimentos muito baixos, onde os processos de agregação não devem ser afetados pela extensão espacial das ilhas, que são muito pequenas. Além disso, esse tipo de modelo tem a vantagem de ser facilmente adaptado para acomodar processos de deposição mais complexos.

Ilhas Fractais

No crescimento de ilhas fractais, a regra de agregação é muito simples: quando um adátomo atinge um sítio adjacente à uma ilha, ele se agrega a ela, permanecendo imóvel naquela posição; quando dois adátomos se encontram eles nucleiam uma nova ilha na posição do seu encontro. Na figura 5.4 mostramos uma superfície típica obtida com esse modelo. Ao contrário das ilhas pontuais, as ilhas fractais têm extensões espaciais grandes. A forma de cada ilha individual lembra àquela de um fractal formado pelo modelo de DLA (*diffusion-limited aggregation*) [10]. De fato, a única diferença entre esses modelos é que, no DLA, as partículas sempre se aproximam do agregado vindas de uma posição longe dele, portanto sempre se agregam nas posições mais externas. Por outro lado, no crescimento de ilhas fractais, as partículas podem ser depositadas em posições mais internas, entre os braços do agregado, o que causa uma densificação da ilha em grandes recobrimentos.

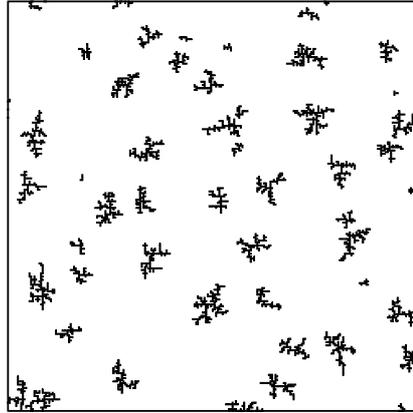


Figura 5.4: Exemplo típico de ilhas fractais para $i = 1$, $\theta = 0.05$ e $R = 10^8$, em um substrato de tamanho $L = 256$.

Ilhas fractais são observadas em homoepitaxia com metais(111), entretanto as estruturas observadas são mais complicadas que aquelas produzidas pelo modelo de ilhas fractais, mesmo em temperaturas muito baixas [1].

Na grande maioria dos sistemas observa-se uma relaxação na forma das ilhas, ou seja, elas tendem a formar estruturas mais compactas, maximizando o número de ligações entre vizinhos e conseqüentemente diminuindo sua energia total. Uma forma simples de se obter ilhas compactas é implementando a difusão de partículas periféricas. Por exemplo, podemos permitir que uma partícula com apenas um vizinho difunda na borda da ilha até encontrar uma posição onde tenha dois vizinhos [41]. Em outros modelos considera-se uma relaxação instantânea para a forma de equilíbrio, como ilhas quadradas [102] ou circulares [108]. É fácil notar que a extensão das ilhas compactas deve ser menor que nas ilhas fractais. Então, aqui estudaremos apenas os dois casos extremos: ilhas pontuais (sem extensão) e ilhas fractais (mais extensas).

Capítulo 6

DI e DZC de modelos com agregação irreversível

Nesse capítulo apresentamos o estudo de distribuições de tamanhos de ilhas (DI's) e zonas de captura (DZC's) nos modelos de ilhas pontuais e fractais apresentados no capítulo anterior, considerando a agregação irreversível de partículas com núcleos críticos $i = 1$ e $i = 2$. Todas as simulações foram feitas sobre uma rede quadrada de tamanho $L = 2048$ (o substrato) e com a razão R (eq. 5.31) variando no intervalo $[10^5, 10^9]$. O número de amostras simuladas foi da ordem de 10^4 para cada conjunto de parâmetros.

6.1 Introdução

Distribuições de tamanhos de ilhas (DI) e, mais recentemente, zonas de captura (DZC), têm sido amplamente estudadas, tanto experimentalmente quanto teoricamente [1, 14, 113]. Apesar do grande número de trabalhos, as distribuições são geralmente obtidas com pouca precisão, apresentando flutuações que podem dar a falsa impressão de bons colapsos de dados. Experimentalmente isso é espe-

rado, pois geralmente há um número muito reduzido de amostras disponíveis, em muitos casos apenas uma. Da mesma forma, simulações numéricas de modelos com difusão coletiva eram muito limitadas em tamanho de substrato e número de amostras, pelos recursos computacionais de uma ou duas décadas atrás. Todavia, atualmente é possível estudar esses modelos com bastante precisão.

Uma consequência de se trabalhar com distribuições imprecisas é que se torna impraticável uma análise de suas caudas, pois elas apresentam flutuações muito grandes. Assim, todos os estudos anteriores sobre DI e DZC se limitaram a analisar os seus picos. Entretanto, a caracterização completa de uma distribuição deve incluir, também, a forma de suas caudas, sobretudo a cauda à direita, que nos dá informação sobre as maiores escalas de comprimento. Com o objetivo de estudar a forma das caudas da DI e DZC, nós medimos estas distribuições com muita precisão. Para comparação, num trabalho recente de Shi et al [40], a DI e a DZC do modelo de ilhas pontuais com $i = 1$ foram obtidas de 200 amostras sobre um substrato de tamanho $L = 1024$. Aqui, nós calculamos essas distribuições para 10^4 amostras em um substrato de tamanho $L = 2048$.

Apesar de dificilmente serem aplicadas na caracterização direta de resultados experimentais, as caudas da DI e DZC podem ser muito úteis para comprovar ou refutar teorias para tais distribuições. Por exemplo, como veremos a seguir, as DZC's de todos os modelos que estudamos têm caudas (à direita) gaussianas. Logo, uma teoria para descrevê-la deve ter um decaimento gaussiano. Daí, podemos concluir que a distribuição gamma (eq. 5.28), proposta por Mulheran e Blackman [108] como uma descrição para a DZC, não deve ser uma boa teoria, pois ela tem um decaimento exponencial.

Amar e Family [41, 42] mostraram que sua distribuição (empírica) para a DI (eq. 5.24), descreve bem as distribuições de ilhas compactas. Por outro lado,

conforme discutido por Bartelt e Evans [1, 106], essa distribuição não representa bem o comportamento de ilhas pontuais. Apesar de não haver um consenso sobre a exatidão dessa distribuição, ela tem sido largamente aplicada na comparação com dados experimentais. Nas referências [114, 115, 116, 117] há alguns exemplos recentes. Então, é muito importante determinarmos se tal teoria está ou não correta.

O mesmo acontece com a distribuição de Wigner (eq. 5.29) para a DZC, que também tem sido usada em aplicações [118, 119]. Pimpinelli e Einstein [39] mostraram que esta distribuição colapsa com a DZC de ilhas compactas. Contudo, esses mesmos autores observam um desvio entre esta distribuição e a DZC de ilhas pontuais com $i = 1$ [120]. Além disso, Shi et al [40] observaram que não há um bom acordo entre a distribuição de Wigner e a DZC pontual, para $i = 1$ e substratos de dimensão $d = 2, 3$ e 4 .

Em basicamente todos os trabalhos sobre a DI e a DZC, essas distribuições foram escaladas usando o valor médio, conforme discutido no capítulo anterior. Porém, como mostramos no capítulo 3, no contexto de distribuições de rugosidade, essa forma de escala pode apresentar correções fortes. De fato, na DI e DZC, efeitos de tamanho finito são desprezíveis quando trabalhamos com substratos de tamanho $L \gtrsim 500$. Entretanto, existe uma dependência dessas distribuições com a razão R , que podemos chamar de um efeito de R finito. Em muitos trabalhos, extrapola-se (em R) a altura máxima dos picos ou a posição do máximo para se inferir seus valores na distribuição assintótica [40, 121, 122]. Veremos abaixo, que, na maioria dos casos, os picos colapsam quando escalamos as distribuições para média nula e variância unitária, como fizemos com distribuições de rugosidade. Isso mostra que essa forma de escala consegue suprimir os efeitos de R finito.

6.2 Ilhas pontuais

Como as ilhas pontuais não tem uma extensão espacial, devemos esperar que as distribuições obtidas para esse modelo independam do recobrimento do substrato. De fato, observamos um excelente acordo entre todas as distribuições para vários recobrimentos no intervalo $[0.05, 0.30]$, para um R fixo. Assim, todos os resultados que mostraremos abaixo são para $\theta = 0.10$ apenas.

Para $i = 2$, dímeros podem se dissociar, então é razoável introduzirmos uma energia de ligação entre suas partículas, tal que sua taxa de difusão seja $R\varepsilon$. Isso é importante porque torna a ‘vida média’ dos dímeros maior e, assim, facilita a formação de trímeros (ilhas estáveis). Aqui, trabalhamos com ε no intervalo $[0.001, 0.1]$ e não observamos nenhuma dependência da DZC (escalada) com esse parâmetro. A DI, por outro lado, não colapsa para ε 's diferentes. Porém, como veremos abaixo, essas distribuições estão muito distantes da forma assintótica, inclusive para $i = 1$. Quanto menor ε , mais rápidas são as simulações, então as distribuições são mais precisas (obtidas de um número de amostras maior) para $\varepsilon = 0.001$. Todos os resultados apresentados abaixo são para esse valor.

6.2.1 Distribuições de zonas de captura

Na figura 6.1, mostramos a DZC para $i = 1$ e $R = 10^7, 10^8$ e 10^9 . Em (a) e (b), essas distribuições são escaladas pelo tamanho médio, então pela eq. 5.27 temos $g(x) = \langle z \rangle P(z)$, com $x \equiv z/\langle z \rangle$. Em (c) e (d), nós temos $G(y) = \sigma P(z)$, onde $y \equiv (z - \langle z \rangle)/\sigma$ e $\sigma \equiv \sqrt{\langle z^2 \rangle - \langle z \rangle^2}$ é o desvio padrão.

Na figura 6.1 (a) nós podemos observar que os picos das DZC's apresentam uma variação com R , que é melhor visualizada no *inset*. Por outro lado, as caudas colapsam bem (ver fig. 6.1 (b)) e a cauda à direita tem um decaimento

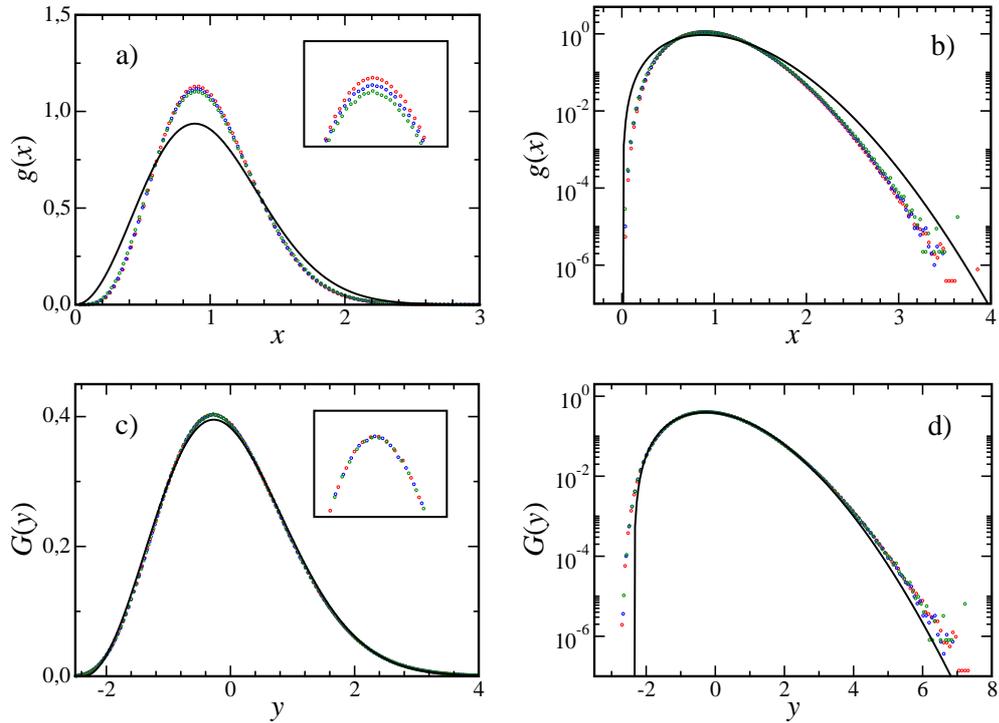


Figura 6.1: DZC de ilhas pontuais com $i = 1$, $\theta = 0.1$ e $R = 10^7$ (vermelho), $R = 10^8$ (azul) e $R = 10^9$ (verde), escaladas com o valor médio (a) e (b) e com o desvio padrão (c) e (d). Em (a) e (c) as distribuições estão em escala linear e em (b) e (d) mono-log. A curva contínua é a P_2 .

gaussiano. A distribuição de Wigner (eq. 5.29) com $\beta = 2$, P_2 , também está mostrada nessas figuras. Observamos um grande desvio tanto nos picos quanto nas caudas entre essa distribuição e a DZC. Esse resultado foi encontrado por outros autores [120, 40] e sugeriu que a P_2 não era uma boa descrição para a DZC de ilhas pontuais com $i = 1$.

Escalando as DZC's das figuras 6.1 (a) e (b) com o desvio padrão, nós encontramos colapsos de dados melhores. Os picos das distribuições colapsam muito bem, independentemente de R , como pode ser visto na figura 6.1 (c), e o mesmo se observa nas caudas (fig. 6.1 (d)). Isso mostra que essa forma de escala é ca-

paz de suprimir os efeitos de R finito, de forma semelhante às distribuições de rugosidade.

A distribuição de Wigner, reescalada para média nula e variância unitária, também está mostrada nas figuras 6.1 (c) e (d). Em 6.1 (c) observamos apenas uma pequena diferença entre os picos da DZC e da P_2 . Entretanto, nas caudas (6.1 (d)) não há um bom colapso. Assim, concluímos que, de fato, a P_2 não é uma boa representação para a DZC pontual com $i = 1$, como sugerido por outros autores se baseando apenas na forma dos picos [120, 40].

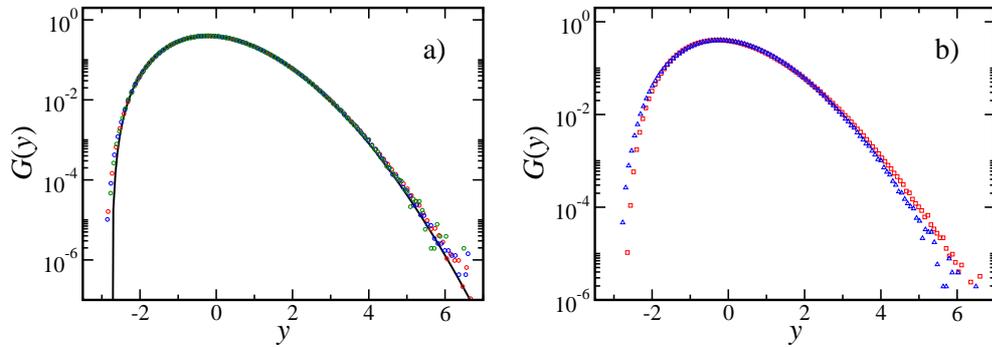


Figura 6.2: a) DZC de ilhas pontuais com $i = 2$, $\theta = 0.1$ e $R = 10^6$ (vermelho), $R = 10^7$ (azul) e $R = 10^8$ (verde). A curva contínua é a P_3 . b) Comparação entre a DZC para $i = 1$ (quadrados vermelhos) e $i = 2$ (triângulos azuis), para $\theta = 0.1$ e $R = 10^9$ e 10^8 , respectivamente.

Por outro lado, para $i = 2$ há um bom acordo entre a P_3 e a DZC pontual, como mostramos na figura 6.2 (a). Mais uma vez encontramos um colapso de dados inferior quando usamos o valor médio como variável de escala (resultado não mostrado). Assim como em $i = 1$, a cauda à direita da DZC tem um decaimento gaussiano.

Na comparação com resultados experimentais, geralmente, estamos interessados em determinar o núcleo crítico efetivo i do sistema. Para tanto, é importante

que as DZC's variem com i . Porém, na figura 6.2 (b) podemos ver que a DZC para $i = 1$ é muito próxima daquela para $i = 2$.

Nós também comparamos as DZC's, para $i = 1$ e 2, com a distribuição gamma (eq. 5.28), mas não encontramos acordo nos picos e tão pouco das caudas dessas distribuições. De fato, a distribuição gamma tem uma cauda à direita com um decaimento exponencial simples, em contraste com o decaimento gaussiano observado na DZC. Logo, não devemos esperar que essa última seja bem representada pela primeira.

i	DZC	$P_{(i+1)}$	DI	f_i
1	0.51	0.486	-0.50	0.139
2	0.41	0.406	-0.79	0.085
1	0.23	0.108		-0.478
2	0.10	0.059	-0.04	-0.321

Tabela 6.1: Skewness (acima) e curtose (abaixo) para a DZC e DI pontuais (no limite $R \rightarrow \infty$) e para as funções de Wigner (P_{i+1}) e Amar e Family (f_i). Tipicamente, os erros na skewness e curtose são ± 0.01 e ± 0.02 , respectivamente. Para as funções P e f esses valores são obtidos exatamente.

Isso se reflete na skewness e curtose dessas distribuições, que têm valores muito próximos, como mostra a tabela 6.1. Nessa tabela, também mostramos essas razões da distribuição de Wigner, $P_{(i+1)}$, e podemos ver que sua skewness é muito próxima daquela obtida para a DZC; a curtose é aproximadamente 2 vezes menor, refletindo a diferença nas caudas.

6.2.2 Distribuições de tamanhos de ilhas

Nas figuras 6.3 (a) e (b), mostramos o comportamento da DI para diferentes R 's. Essas distribuições estão escaladas da forma tradicional, ou seja, $f(x) = \langle s \rangle^2 n_s / \theta$, com $x \equiv s / \langle s \rangle$ (ver eq. 5.8). Podemos observar uma dependência muito forte dessas distribuições com R . Usando a escala com o desvio padrão, obtemos resultados similares, indicando que essas distribuições estão muito distantes do comportamento assintótico. A distribuição de Amar e Family [41, 42] (eq. 5.24), f_1 , também é mostrada nessa figura. Vemos que ela falha completamente na descrição da DI. Além disso, a f_1 claramente não é a distribuição assintótica, pois os picos e as caudas estão convergindo numa direção contrária à ela quando $R \rightarrow \infty$.

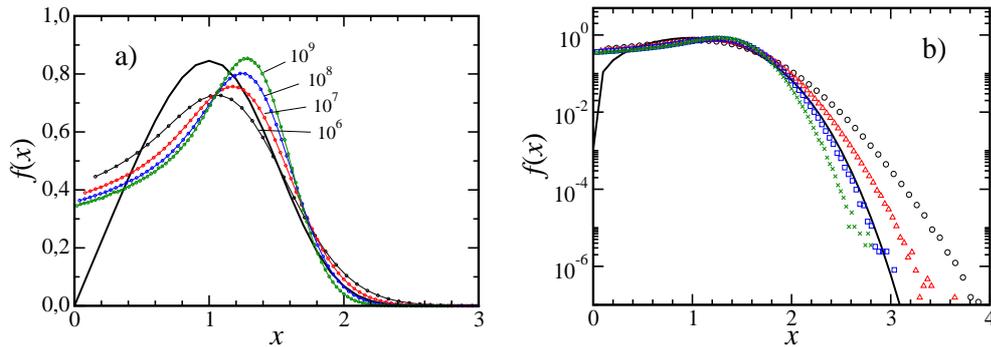


Figura 6.3: DI de ilhas pontuais com $i = 1$, $\theta = 0.1$ e $R = 10^6$ (o, preto), $R = 10^7$ (Δ , vermelho), $R = 10^8$ (\square , azul) e $R = 10^9$ (\times , verde), em escalas (a) linear e (b) mono-log. A curva contínua é a f_1 .

Para $R = 10^9$, maior valor estudado, a cauda à direita da DI tem um decaimento quártico ($\sim e^{-x^4}$). Pela convergência lenta dessas distribuições, esse decaimento pode ser ainda mais rápido na DI assintótica. Então, nesse limite, o comportamento da DI é muito diferente da DZC, cuja cauda é gaussiana. É

importante lembrarmos que essas distribuições estão indiretamente relacionadas através do número de captura, σ_s , mas para ilhas pontuais σ não deve depender de s . Portanto, não devemos esperar uma relação simples entre a DI e a DZC.

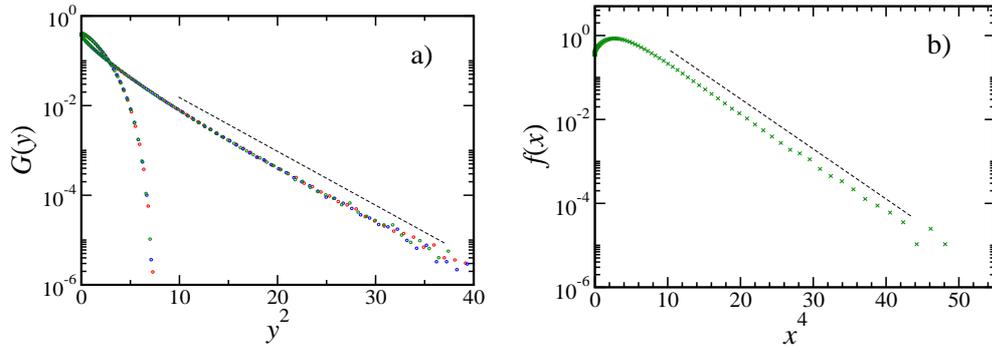


Figura 6.4: a) Mesmos dados da figura 6.1 (d) com a abscissa ao quadrado. b) DI pontual para $i = 1$, $\theta = 0.1$ e $R = 10^9$, com a abscissa elevada à quarta potencia.

Afirmamos acima que a cauda à direita das DZC's tem um decaimento gaussiano. Isso é visto facilmente na figura 6.2, pois a cauda da DZC colapsa com a da F_3 , que é uma gaussiana. Porém, isso não é óbvio na figura 6.1. O mesmo acontece com a DI, na figura 6.3. Assim, para verificar a forma dessa cauda, nós elevamos o eixo das abscissas à um expoente Δ e variamos este até que essa cauda fique com um comportamento linear num gráfico mono-log. Na figura 6.4, mostramos as DZC's da figura 6.1 com $\Delta = 2$ em (a), e em (b) a DI para $R = 10^9$ com $\Delta = 4$. Em ambos os casos observamos a linearização da cauda, mostrando que, de fato, o decaimento é quadrático (gaussiano) e quártico em (a) e (b), respectivamente. O mesmo procedimento foi feito em todas as distribuições.

Para $i = 2$, os resultados são parecidos com os que acabamos de mostrar para $i = 1$. Há um decaimento da cauda à direita ainda mais rápido nesse caso, ou seja, essa cauda se comporta como e^{-x^γ} com um expoente $\gamma > 4$.

Os valores assintóticos (extrapolados para $R \rightarrow \infty$) da skewness e curtose são

mostrados na tabela 6.1. Como esperado, esses valores são negativos. Para $i = 1$, nós não conseguimos extrapolar os dados para a curtose porque ela apresenta um *crossover* quando R aumenta. Confirmando a discrepância (visual) observada na figura 6.3, a skewness e a curtose da DI são totalmente diferentes daquelas para a f_1 e f_2 , também apresentadas na tabela 6.1.

6.3 Ilhas Fractais

Como já discutido anteriormente, para recobrimentos muito baixos, $\theta \lesssim 0.05$, o comportamento de modelos com ilhas estendidas deve ser análogo àquele de ilhas pontuais. De fato, nós verificamos isso para as ilhas fractais. As DZC's para $\theta = 0.05$ e $i = 1$, por exemplo, tem a mesma forma daquelas mostradas na figura 6.1 para ilhas pontuais. Por outro lado, para recobrimentos grandes ($\theta \gtrsim 0.30$), efeitos de coalescência devem se tornar relevantes. Então, vamos trabalhar com recobrimentos intermediários, $0.10 \lesssim \theta \lesssim 0.20$, onde se observa o comportamento típico de ilhas fractais.

Como as ilhas são estendidas, o processo de agregação ocorre mais facilmente que nas ilhas pontuais. Então, aqui não usamos energia de ligação entre as partículas dos dímeros no caso $i = 2$, ou seja, elas se difundem com a mesma taxa que os adátomos.

6.3.1 Distribuições de zonas de captura

Na figura 6.5 (a), são apresentadas as DZC's para $\theta = 0.15$, $i = 1$ e algumas taxas R . Usando a escala com o desvio padrão, nós não encontramos nenhuma dependência em R nos picos dessas distribuições. Na cauda à direita, vemos um pequeno desvio na DZC para $R = 10^7$, mas há um bom acordo entre as caudas

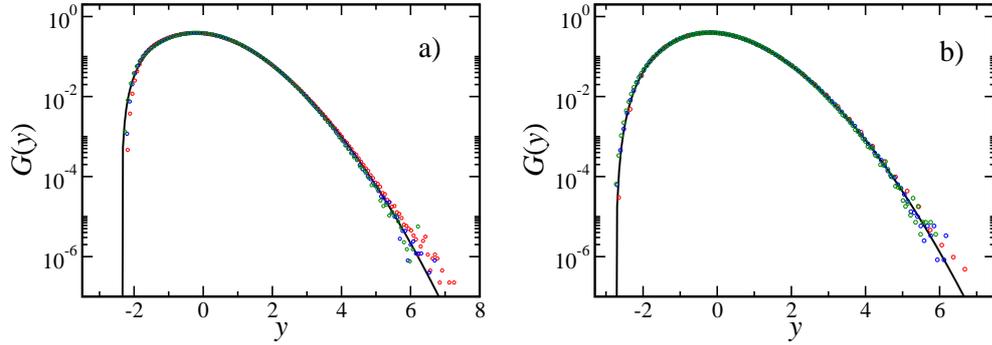


Figura 6.5: DZC de ilhas fractais com (a) $i = 1$, $\theta = 0.15$ e $R = 10^7$ (vermelho), $R = 10^8$ (azul) e $R = 10^9$ (verde); e (b) $i = 2$, $\theta = 0.10$ e $R = 10^6$ (vermelho), $R = 10^7$ (azul) e $R = 10^8$ (verde). As curvas contínuas em (a) e (b) são a P_2 e P_3 , respectivamente.

para R 's maiores. De fato, a medida que R diminui essa cauda se torna continuamente linear (no gráfico mono-log), ou seja, para R pequeno temos um decaimento próximo de uma exponencial simples. Entretanto, no limite assintótico, a cauda é gaussiana.

Nessa figura também mostramos a distribuição de Wigner, P_2 , e podemos ver que a concordância entre essa distribuição e a DZC é muito boa. O mesmo se observa na figura 6.5 (b), para $i = 2$, $\theta = 0.10$ e alguns R 's. Resultados análogos são obtidos para outros recobrimentos no intervalo $[0.1, 0.2]$.

Esses resultados mostram que a distribuição de Wigner é uma ótima aproximação para as DZC's de ilhas fractais em substratos bidimensionais e para $i = 1$ e $i = 2$. É importante notarmos que Pimpinelli e Einstein [39] mostraram que essa distribuição descreve muito bem a DZC de ilhas compactas, então nossos resultados sugerem que ela se aplica muito bem à qualquer ilha estendida (compacta ou fractal).

Os valores assintóticos da skewness e curtose estão mostrados na tabela 6.2.

i	S		Q	
	DZC	$P_{(i+1)}$	DZC	$P_{(i+1)}$
1	0.40	0.486	0.03	0.108
2	0.34	0.406	0.01	0.059

Tabela 6.2: Skewness (à esquerda) e curtose (à direita) para a DZC fractal. Tipicamente, o erro na skewness e curtose é ± 0.01 .

É interessante notar que, apesar de obtermos um acordo entre a DZC e a distribuição de Wigner muito melhor do que no caso pontual, nesse último a skewness assintótica ($R \rightarrow \infty$) é mais próxima (veja tabela 6.1).

Uma vez confirmado que a distribuição de Wigner descreve bem a DZC de i 's diferentes, podemos usá-la na comparação com distribuições experimentais, numa tentativa de determinar o núcleo crítico dessas últimas. Para isso, é importante que a P_j seja diferente da P_k , com $j \neq k$. De fato, na figura 6.6 (a) vemos que a P_2 e a P_3 têm formas razoavelmente diferentes e, portanto, podem ser usadas para essa aplicação. Nessa figura usamos a forma de escala com o valor médio e mostramos as DZC's para $i = 1$ e 2 para o maior valor de R que estudamos em cada caso, onde há o melhor acordo entre a DZC e a P .

Por outro lado, quando escalamos P_2 e P_3 usando o desvio padrão, os picos colapsam, as caudas à direita ficam muito próximas e apenas a cauda à esquerda apresenta alguma diferença visual (ver fig. 6.6 (b)). Então, fica muito mais difícil distinguir entre a P_2 e P_3 (ou seja, entre $i = 1$ e 2) nesse caso, a menos que se tenha distribuições muito precisas, o que não é comum experimentalmente. Então, ficamos com a seguinte situação: escalando com o desvio padrão, podemos suprimir os efeitos de R finito, mas se torna mais complicado fazer a distinção

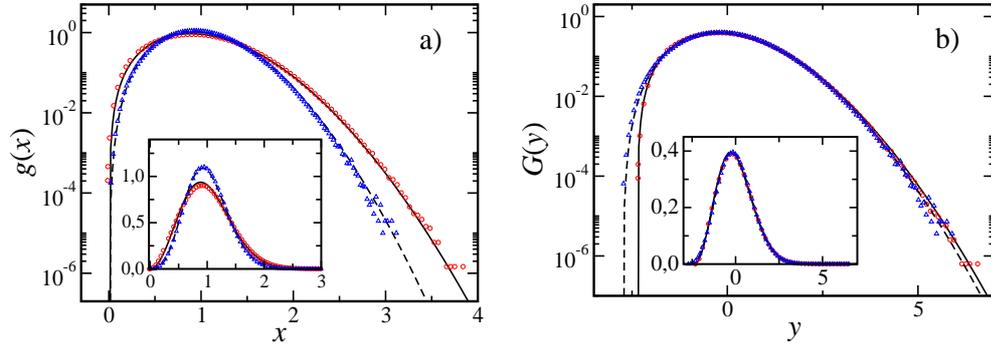


Figura 6.6: DZC de ilhas fractais com $i = 1$, $\theta = 0.15$ e $R = 10^9$ (quadrados vermelhos) e $i = 2$, $\theta = 0.10$ e $R = 10^8$ (triângulos azuis), juntamente com a P_2 (linha contínua) e P_3 (tracejada). Essas distribuições estão escaladas com o valor médio (a) e com o desvio padrão (b). No detalhe mostramos as mesmas distribuições com as ordenadas em escala linear.

entre distribuições de i 's diferentes. Escalando com o valor médio, conseguimos distinguir o núcleo crítico mais facilmente, contudo não há um bom colapso entre DZC's (ou DI's) com R 's pequenos.

6.3.2 Distribuições de tamanhos de ilhas

Ao contrário da DI de ilhas pontuais, no caso fractal essas distribuições colapsam bem desde que a forma de escala com o desvio padrão seja usada, com $F(y) = \sigma P_s$, $y \equiv (s - \langle s \rangle) / \sigma$ e P_s dado na eq. 5.23. Conforme mostrado na figura 6.7, para $i = 1$ e $\theta = 0.1$, há um bom colapso dos picos e também da cauda à direita para os maiores valores de R . Se escalamos estas distribuições com o valor médio obtemos uma situação análoga à da figura 6.3 para ilhas pontuais, ou seja, não há um bom colapso.

Podemos ver que a cauda à esquerda da DI tende à zero para s pequeno, em contraste com o caso pontual, onde $f(0) > 0$. Então, para ilhas fractais, a

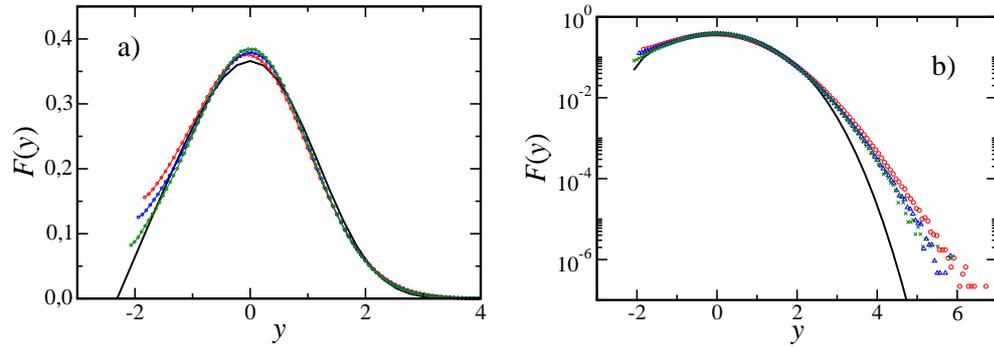


Figura 6.7: DI de ilhas fractais com $i = 1$, $\theta = 0.1$ e $R = 10^7$ (\square , vermelho), $R = 10^8$ (\triangle , azul) e $R = 10^9$ (\times , verde), em escalas (a) linear e (b) mono-log. A curva contínua é a f_1 .

distribuição de Amar e Family pode ser uma boa aproximação para a DI. De fato, essa distribuição fica razoavelmente próxima do pico (fig. 6.7 (a)), mas as caudas à direita são muito diferentes (fig. 6.7 (b)).

Para $i = 2$, obtemos um colapso muito bom entre as DI's para R 's diferentes (ver figura 6.8). Porém, nesse caso a distribuição de Amar e Family, f_2 , não colapsa nem mesmo com os picos da DI.

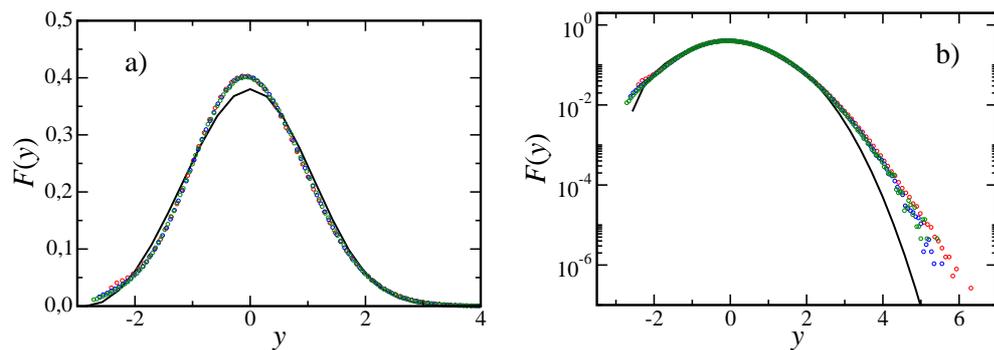


Figura 6.8: DI de ilhas fractais com $i = 2$, $\theta = 0.1$ e $R = 10^6$ (vermelho), $R = 10^7$ (azul) e $R = 10^8$ (verde), em escalas (a) linear e (b) mono-log. A curva contínua é a f_1 .

Diferentemente do caso pontual, a cauda à direita da DI fractal tem um decaimento gaussiano, tanto em $i = 1$ quanto em $i = 2$, ou seja, elas apresentam o mesmo comportamento da DZC. Isso sugere que, de fato, a DZC está relacionada à DI nesse modelo. Por outro lado, isso mostra que a DI depende fortemente do modelo, enquanto a DZC apresenta um comportamento universal.

Não encontramos um valor assintótico universal para a skewness, ou seja, ela depende do recobrimento do substrato. Para $i = 1$, por exemplo, nós encontramos $S \approx 0.15$ para $\theta = 0.10$, $S \approx 0.25$ para $\theta = 0.15$ e $S \approx 0.28$ para $\theta = 0.20$. Esse comportamento difere da DZC, que tem $S \approx 0.40$ para diferentes recobrimentos (ver tabela 6.2). Na verdade, para a DZC, a forma de convergência para o valor assintótico varia com θ . Por exemplo, o expoente Δ que usamos para linearizar os dados para diferentes R 's depende do recobrimento, na forma $\Delta = 0.1 + \theta$. Novamente encontramos um *crossover* na curtose, que não nos permite fazer extrapolações.

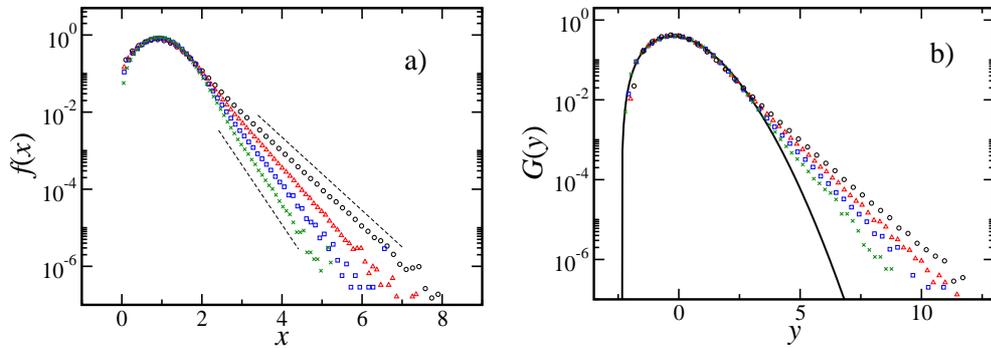


Figura 6.9: a) DI e b) DZC de ilhas fractais com $i = 1$, $\theta = 0.3$ e $R = 10^6$ (o, preto), $R = 10^7$ (Δ , vermelho), $R = 10^8$ (\square , azul) e $R = 10^9$ (\times , verde). A curva contínua em b) é a P_2 .

Nas figuras 6.7 e 6.8 mostramos resultados para $\theta = 0.1$, mas resultados análogos são obtidos para recobrimentos no intervalo $[0.1, 0.2]$. Para coberturas

maiores, a coalescência de ilhas se torna relevante e isso se reflete diretamente na cauda à direita da DI e DZC. Na figura 6.9, nós mostramos essas distribuições para $\theta = 0.3$ e encontramos um comportamento similar entre a DI e a DZC: Até um tamanho característico de ilha (ou zona de captura), a distribuição tem o mesmo comportamento de recobrimentos menores. Para tamanhos maiores há um *crossover* na cauda à direita da distribuição, que passa de gaussiana para exponencial simples.

6.4 Conclusões

Nós estudamos numericamente o comportamento da DI e DZC de ilhas pontuais e fractais com agregação irreversível. Calculando distribuições muito precisas, nós caracterizamos a forma de suas caudas e ainda comparamos essas distribuições com várias teorias propostas para as funções de escala.

Escalando as distribuições (DI e DZC) com o desvio padrão, conseguimos colapsos de dados muito superiores àqueles obtidos quando usamos a forma de escala tradicional com o valor médio. Como os trabalhos anteriores sobre DI e DZC se baseiam apenas nessa forma tradicional, nossos resultados são um avanço nessa área. Por outro lado, quando usamos o desvio padrão, as distribuições de i 's diferentes ficam muito próximas, o que pode dificultar a comparação com resultados experimentais.

A famosa distribuição de Amar e Family [41, 42] não representa bem a cauda à direita das DI's. Para ilhas pontuais, isso também ocorre nos picos e na cauda à esquerda [1, 106]. No caso fractal, esta distribuição fica próxima dos picos da DI. Assim, apesar de ser muito usada para comparação com dados experimentais, confirmamos que essa teoria está essencialmente errada.

A cauda à direita da DZC tem sempre um decaimento gaussiano no limite assintótico. Quando há coalescência de ilhas (fractais), esta cauda apresenta um *crossover* para um decaimento exponencial. O mesmo se observa na DI fractal. Na DI de ilhas pontuais, o decaimento dessa cauda é muito mais rápido que uma gaussiana, indicando um comportamento muito diferente entre a DI e a DZC.

Com exceção da DZC pontual com $i = 1$, a distribuição de Wigner apresenta um acordo muito bom com a DZC em todos os outros casos. Mesmo para ilhas pontuais com $i = 1$, a distribuição de Wigner fornece o decaimento correto da cauda. Assim, nossos resultados indicam que a teoria de Pimpinelli e Einstein [39] parece estar correta, e é precisa para ilhas estendidas, que são aquelas que mais se aproximam da situação real.

Por outro lado, nós verificamos que a distribuição gamma não é uma boa aproximação para a DZC. De fato, como essa última tem uma cauda gaussiana e a distribuição gamma tem decaimento exponencial simples, não existe uma acordo entre elas. Além disso, nos picos também observamos desvios entre essas distribuições.

Capítulo 7

Conclusão

Nessa tese estudamos várias propriedades de modelos de crescimento epitaxial de filmes finos, em dois estágios distintos: submonocamadas e regime de escala dinâmica. Fazendo simulações de Monte Carlo (simples ou cinético) de modelos estatísticos, nosso foco foram distribuições de diversas grandezas com interesse aplicado.

Nos capítulos 3 e 4 nós estudamos distribuições de rugosidade e extremos no estado estacionário de modelos de crescimento no regime de escala dinâmica. A universalidade dessas distribuições e de quantidades correlatas pode ser usada para aplicações como determinar a classe de universalidade de outros modelos ou de superfícies reais. O sinal do termo não linear, quando houver, e as correções de escala principais podem ser determinados dessa forma. As quantidades obtidas no estado estacionário são muito importantes do ponto de vista teórico. Estendendo seu estudo para o regime de crescimento [56, 57], podemos usá-las para caracterizar superfícies reais.

Para a classe KPZ, as distribuições de rugosidade foram estudadas no regime de crescimento [56]. Atualmente estamos estendendo esse estudo para outras

classes de universalidade. Também estamos estudando distribuições de extremos no regime de crescimento. Além disso, estamos colaborando com alguns grupos experimentais, com o objetivo de estudar essas distribuições em filmes finos reais [57].

Distribuições de tamanho de ilhas e zonas de captura, no regime de submonocamadas, são estudadas no capítulo 6. Estudando as distribuições completas, nós caracterizamos o comportamento de suas caudas e comparamos as distribuições com diversas teorias, corroborando algumas e rejeitando outras. Essas teorias são muito importantes para comparação com resultados experimentais, mas pela complexidade dos processos que ocorrem no regime de submonocamadas, elas não são exatas, devendo ser confirmadas por simulações de modelos atomísticos.

Apêndice A

Deposição e evaporação aleatórias sobre um substrato inerte

Por ser decorrelacionado, podemos estudar o modelo de deposição e evaporação aleatórias sobre um substrato inerte considerando apenas uma coluna. De fato, esse é o mesmo problema de um caminhante aleatório unidimensional, que dá passos para a esquerda e para direita com probabilidades q e p , respectivamente, com uma parede completamente refletora entre -1 e 0 . O caminhante está restrito ao espaço semi-infinito $[0, \infty]$ porque sempre que está na origem e tenta dar um passo pra esquerda ele permanece na própria origem (ou seja, o substrato não pode evaporar). Além disso, podemos considerar também a probabilidade r de que o caminhante permaneça imóvel, tal que $p + q + r = 1$. Então, temos um processo markoviano e a probabilidade de encontrar o caminhante na posição n no instante $l + 1$ é dada por:

$$P_{l+1}(n) = pP_l(n - 1) + (r + q\delta_{n,0})P_l(n) + q(1 - \delta_{n+1,0})P_l(n + 1), \quad (\text{A.1})$$

com $P(-i) = 0$, para $i = 1, 2, \dots$, onde $\delta_{i,j}$ é a delta de Kronecker.

Um problema muito parecido com esse foi resolvido exatamente em [123], mas

nesse caso a parede refletora prende a partícula por um passo de tempo. Isso quer dizer que, quando a partícula está na origem e tenta dar um passo pra esquerda, em vez de permanecer na origem como no nosso modelo, ela vai pra posição -1 e só volta pra origem no próximo passo de tempo. Assim, acreditamos ser possível resolver a equação A.1 exatamente, mas isso não será importante nessa tese, onde consideramos apenas os casos limites abaixo.

Caso $q = 0$

Se desprezamos a evaporação de partículas, obtemos o modelo de deposição aleatória da subseção 2.3.1 e a equação A.1 se reduz a

$$P_{l+1}(n) = pP_l(n-1) + rP_l(n), \quad (\text{A.2})$$

cuja solução é a distribuição binomial

$$P_l(n) = \binom{l}{n} p^n r^{l-n}. \quad (\text{A.3})$$

Se temos um sistema de tamanho L , então a probabilidade de sortearmos uma coluna para deposição será $1/L$, portanto $p = 1/L$. Além disso, l é o número de partículas depositadas (nas L colunas), então o tempo de deposição será $t = l/L$ e n é exatamente a altura h da coluna. Logo,

$$\langle h \rangle \equiv \sum_{n=1}^l n P_l(n) = lp = \frac{l}{L} = t. \quad (\text{A.4})$$

Para o segundo momento, temos

$$\langle h^2 \rangle \equiv \sum_{n=1}^l n^2 P_l(n) = lp(1-p) + l^2 p^2, \quad (\text{A.5})$$

de forma que a rugosidade da superfície é dada por

$$w^2(L, t) = \langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2 = lp(1-p) = t \left(1 - \frac{1}{L} \right). \quad (\text{A.6})$$

Daí obtemos a relação de escala $w(t) \sim t^{1/2}$, que nos dá o expoente de crescimento $\beta = 1/2$ para a deposição aleatória.

Caso $q > p$

Quando o processo é dominado por evaporação é fácil ver que, partindo de um substrato inicialmente liso (o caminhante partindo da origem), após um determinado número de passos o sistema atinge um estado estacionário. Isso acontece porque, apesar de tentarmos evaporar mais partículas do que depositamos, muitas dessas tentativas falham quando tentamos evaporar o substrato. Em um passo de tempo depositamos $(1 - q)L$ partículas e fazemos qL tentativas de evaporação. Então, se N é o número de sítios do substrato cobertos, para que o número de partículas se mantenha constante devemos ter $qN = (1 - q)L$. Assim, a fração de sítios do substrato cobertos por partículas é $\theta_s \equiv \frac{N}{L} = \frac{1-q}{q}$.

No caso do caminhante, o estado estacionário corresponde a fazermos a equação A.1 independente de l , que nos dá

$$(p + q)P(n) = pP(n - 1) + qP(n + 1). \quad (\text{A.7})$$

A solução dessa equação é

$$P(h) = \left(\frac{q - p}{q} \right) \left[\frac{p}{q} \right]^h. \quad (\text{A.8})$$

Fazendo $p = 1 - q$, sem perda de generalidade, nós encontramos

$$P(h) = \left(\frac{2q - 1}{q} \right) \left[\frac{1 - q}{q} \right]^h. \quad (\text{A.9})$$

É interessante notarmos que a probabilidade de encontrarmos sítios do substrato descobertos, $P(0)$, é igual a $1 - \theta_s$, mostrando a consistência dos nossos resultados.

A altura média do sistema é $\langle h \rangle = \frac{1-q}{2q-1}$, que se torna muito grande no limite $q \rightarrow 1/2$, onde obtemos

$$P(h) = \frac{1}{\langle h \rangle} \exp(-h/\langle h \rangle), \quad (\text{A.10})$$

ou seja, a distribuição de alturas é uma exponencial simples.

Os momentos da distribuição A.9 são dados por

$$\langle h^n \rangle = \left(\frac{2q-1}{q} \right) \sum_{h=0}^{\infty} h^n \left(\frac{1-q}{q} \right)^h, \quad (\text{A.11})$$

de onde obtemos

$$\langle h^2 \rangle = \frac{1-q}{(2q-1)^2} \quad (\text{A.12})$$

e

$$\langle h^3 \rangle = \frac{(1-q)[1+2q(1-q)]}{(2q-1)^3}. \quad (\text{A.13})$$

Daí nós temos a rugosidade

$$w_2 \equiv \langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2 = \frac{q(1-q)}{(2q-1)^2} \quad (\text{A.14})$$

e a skewness

$$S \equiv \frac{\langle h^3 \rangle - 3\langle h^2 \rangle \langle h \rangle + 2\langle h \rangle^3}{w_2^{3/2}} = \frac{1}{\sqrt{q(1-q)}}. \quad (\text{A.15})$$

Apêndice B

Momentos das funções de escala

Considere $P(w_2)$ uma densidade de probabilidade normalizada, tal que

$$\int P(w_2)dw_2 = 1 \quad \text{e} \quad \int w_2^n P(w_2)dw_2 = \langle w_2^n \rangle. \quad (\text{B.1})$$

Se definimos a função $F(x) \equiv \langle w_2 \rangle P(w_2)$, com $x \equiv w_2 / \langle w_2 \rangle$, seus momentos são dados por

$$M_F^{(n)} \equiv \int x^n F(x)dx = \int \left(\frac{w_2}{\langle w_2 \rangle} \right)^n \langle w_2 \rangle P(w_2) d \left(\frac{w_2}{\langle w_2 \rangle} \right). \quad (\text{B.2})$$

Como $\langle w_2 \rangle$ é constante, ficamos com

$$M_F^{(n)} = \frac{1}{\langle w_2 \rangle^n} \int w_2^n P(w_2)dw_2, \quad (\text{B.3})$$

de onde segue imediatamente

$$M_F^{(0)} = M_F^{(1)} = 1 \quad \text{e} \quad M_F^{(2)} = \frac{\langle w_2^2 \rangle}{\langle w_2 \rangle^2} = \frac{\sigma^2}{\langle w_2 \rangle^2} + 1. \quad (\text{B.4})$$

Da mesma forma, para $G(y) \equiv \sigma P(w_2)$, com $y \equiv (w_2 - \langle w_2 \rangle) / \sigma$, nós temos

$$M_G^{(n)} = \frac{1}{\sigma^n} \int (w_2 - \langle w_2 \rangle)^n P(w_2)dw_2, \quad (\text{B.5})$$

que nos dá

$$M_G^{(0)} = 1, \quad M_G^{(1)} = 0, \quad M_G^{(2)} = 1 \quad \text{e} \quad M_F^{(3)} = \frac{\langle w_2^3 \rangle - 3 \langle w_2^2 \rangle \langle w_2 \rangle + 2 \langle w_2 \rangle^3}{\sigma^3}. \quad (\text{B.6})$$

Finalmente, para a função $H(z) \equiv (\langle w_2 \rangle - C)P(w_2)$, onde $z \equiv (w_2 - C)/(\langle w_2 \rangle - C)$, os momentos ficam

$$M_H^{(n)} = \frac{1}{(\langle w_2 \rangle - C)^n} \int (w_2 - C)^n P(w_2) dw_2 \quad (\text{B.7})$$

e daí temos

$$M_H^{(0)} = M_H^{(1)} = 1 \quad \text{e} \quad M_H^{(2)} = \frac{\sigma^2}{(\langle w_2 \rangle - C)^2} + 1. \quad (\text{B.8})$$

Apêndice C

Integração numérica das equações de crescimento

Por serem não lineares, as equações de crescimento KPZ e VLDS não têm solução analítica exata. Porém, essas equações podem ser integradas usando métodos numéricos, que também apresentam dificuldades. Nesse sentido, vários métodos de discretização dessas equações têm sido desenvolvidos [124, 125, 126, 127], sendo o método de diferenças finitas o mais utilizado.

Uma descrição desse método pode ser encontrada em qualquer livro de cálculo numérico. Em nosso caso, as derivadas do campo $h(\vec{x}, t)$ são computadas truncando sua série de Taylor em certa ordem.

Se temos um substrato d_s -dimensional, com um parâmetro de rede Δx e um vetor de coordenadas (j_1, j_2, \dots, j_d) , então uma posição na rede é dada por $\vec{x}_j = \Delta x(j_1, j_2, \dots, j_d)$, com $0 \leq j_i \leq L - 1$. Vamos considerar também os vetores bases canônicos e_1, e_2, \dots, e_d . Com isso, o método de diferenças finitas nos dá as seguintes discretizações para as derivadas espaciais

$$\nabla^2 h = \frac{1}{(\Delta x)^2} \sum_{i=1}^{d_s} [h(\vec{x}_j \pm \vec{e}_i \Delta x) - 2h(\vec{x}_j)] + O((\Delta x)^2), \quad (\text{C.1})$$

$$(\nabla h)^2 = \frac{1}{4(\Delta x)^2} \sum_{i=1}^{d_s} [h(\vec{x}_j + \vec{e}_i \Delta x) - h(\vec{x}_j - \vec{e}_i \Delta x)]^2 + O((\Delta x)^2), \quad (\text{C.2})$$

$$\nabla^4 h = \frac{1}{(\Delta x)^4} \sum_{i=1}^{d_s} [h(\vec{x}_j \pm 2\vec{e}_i \Delta x) - 4h(\vec{x}_j \pm \vec{e}_i \Delta x) + 6h(\vec{x}_j)] + O((\Delta x)^2) \quad (\text{C.3})$$

e

$$\begin{aligned} \nabla^2(\nabla h)^2 &= \frac{1}{4(\Delta x)^4} \sum_{i=1}^{d_s} \{ [h(\vec{x}_j + 2\vec{e}_i \Delta x) - h(\vec{x}_j)]^2 - 2[h(\vec{x}_j + \vec{e}_i \Delta x) - h(\vec{x}_j - \vec{e}_i \Delta x)]^2 \\ &\quad + [h(\vec{x}_j) - h(\vec{x}_j - 2\vec{e}_i \Delta x)]^2 \} + O((\Delta x)^2), \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

onde $h(\vec{x}_j \pm \vec{e}_i \Delta x) \equiv h(\vec{x}_j + \vec{e}_i \Delta x) + h(\vec{x}_j - \vec{e}_i \Delta x)$. Todas as derivadas acima são definidas na posição \vec{x}_j e no tempo t , assim temos $(\nabla^2 h)(\vec{x}_j, t)$, $(\nabla h)^2(\vec{x}_j, t)$, etc.

A derivada temporal pode ser computada pelo método de Euler

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{h(\vec{x}_j; t + \Delta t) - h(\vec{x}_j; t)}{\Delta t}. \quad (\text{C.5})$$

Então, a equação KPZ discretizada pode ser escrita como

$$\begin{aligned} h(\vec{x}_j, t + \Delta t) &= h(\vec{x}_j, t) + \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \sum_{i=1}^{d_s} \{ \nu [h(\vec{x}_j \pm \vec{e}_i \Delta x) - 2h(\vec{x}_j)] \\ &\quad + \frac{\lambda}{8} [h(\vec{x}_j + \vec{e}_i \Delta x) - h(\vec{x}_j - \vec{e}_i \Delta x)]^2 \} + \left[\frac{2D\Delta t}{(\Delta x)^{d_s}} \right]^{\frac{1}{2}} \sqrt{12} R(t), \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

onde as constantes ν, λ e D são as amplitudes da equação contínua (eq. 2.26) e $R(t)$ são números aleatórios obtidos de uma distribuição uniforme no intervalo $[-0.5, 0.5]$. O fator $\left[\frac{2D\Delta t}{(\Delta x)^{d_s}} \right]^{\frac{1}{2}}$ garante que a dimensão do ruído seja a mesma da equação contínua e o termo $\sqrt{12}$ assegura que este tenha média nula e variância $2D$. É interessante notarmos que qualquer distribuição que satisfaça o teorema do limite central [128] pode ser usada no lugar da distribuição uniforme, mas usando o fator multiplicativo adequado para que a variância fique correta.

Para a equação VLDS nós temos

$$\begin{aligned}
h(\vec{x}_j, t + \Delta t) &= h(\vec{x}_j, t) + \frac{\Delta t}{(\Delta x)^4} \sum_{i=1}^{d_s} \{ \nu_4 [h(\vec{x}_j \pm 2\vec{e}_i \Delta x) - 4h(\vec{x}_j \pm \vec{e}_i \Delta x) + 6h(\vec{x}_j)] \\
&+ \frac{\lambda_4}{4} ([h(\vec{x}_j + 2\vec{e}_i \Delta x) - h(\vec{x}_j)]^2 - 2[h(\vec{x}_j + \vec{e}_i \Delta x) - h(\vec{x}_j - \vec{e}_i \Delta x)]^2 \\
&+ [h(\vec{x}_j) - h(\vec{x}_j - 2\vec{e}_i \Delta x)]^2) \} + \left[\frac{2D\Delta t}{(\Delta x)^{d_s}} \right]^{\frac{1}{2}} \sqrt{12}R(t), \tag{C.7}
\end{aligned}$$

As equações lineares EW e WV discretizadas podem ser obtidas das equações C.6 e C.7 fazendo-se $\lambda = 0$ e $\lambda_4 = 0$, respectivamente.

Apesar de não estar explícito nas equações C.6 e C.7, todos os termos h do seu lado direito são calculado no instante de tempo t . Além disso, um incremento Δt ocorre apenas após a atualização das alturas da superfície completa (todas as posições \vec{x}_j). Então, ao contrário dos modelos discretos, essas atualizações ocorrem de modo paralelo.

Em princípio, quanto menores os valores dos incrementos Δx e Δt maior seria a precisão das derivadas acima. De fato, devemos sempre trabalhar com o menor Δt possível, mas com limitações computacionais porque quanto menor o seu valor maiores são os tempos de simulação. Porém, pode-se mostrar que qualquer valor de Δx pode ser feito igual a 1 através das transformações $x' \rightarrow x/\Delta x$, $t' \rightarrow t/\Delta x$ e $h' \rightarrow h/\Delta x$ [129], que deixam a equação KPZ (por exemplo) invariante exceto pelo fato de o coeficiente não linear ser substituído por $\lambda(\Delta x)^{\frac{1}{2}}$. Então, trabalhamos sempre com $\Delta x = 1$, para que λ não seja alterado.

Um problema inerente desse processo de integração numérica é o surgimento de instabilidades nas equações não lineares (KPZ e VLDS): cineticamente o sistema pode evoluir para configurações com picos isolados, que passam a crescer muito rapidamente, pois apresentam um gradiente de alturas muito grande [124, 130]. Tais picos não são esperados para essas superfícies, pois não estão presentes nas equações contínuas e tão pouco aparecem nos modelos discretos,

o que gerou certa discussão acerca da universalidade das equações discretizadas [127, 124].

Outro problema que aparece na integração da equação KPZ é a inconsistência entre os parâmetros das equações contínua e discreta. Em $d = 1 + 1$, sabemos que $w_{sat} = \left(\frac{A}{12}\right)^{\frac{1}{2}} L^\alpha$ [18], com $A = \frac{D}{\nu}$. Lam e Shin [129] integraram a equação usando $D = \nu = 1$ e dois valores para o termo não linear: $\lambda = 0$ (EW) e $\lambda = 3$ (KPZ). No primeiro caso, eles encontraram o valor esperado $A = 1$, mas no segundo eles obtiveram $A \approx 0.879$. Assim, existe uma inconsistência entre os parâmetros das equações contínua e sua versão discretizada.

Uma solução para o problema da instabilidade numérica foi proposta por Dasgupta et al [124] e consiste em substituir o termo não linear das equações ($x \equiv (\nabla h)^2$) por uma função deste. Uma proposta é $f(x) \equiv \frac{1 - \exp(-cx)}{c}$, onde c é um parâmetro de ajuste. Essa função tem as seguintes propriedades: 1) Se ocorrer um pico na superfície, temos x muito grande e, portanto, a exponencial tende a zero e o incremento nessa posição é $1/c$ em vez de x ; 2) Em regiões “normais” da superfície, onde x é pequeno, temos $f(x) \approx x$. De fato, essa função introduz infinitos termos da forma $(\nabla h)^{2i}$ na equação de crescimento, mas, como discutimos no capítulo 2, esses termos são irrelevantes quando comparados com $(\nabla h)^2$ no limite hidrodinâmico. Recentemente, foi mostrado que além de resolver o problema da instabilidade numérica, esse método resolve também a questão da inconsistência dos parâmetros da equação KPZ [80].

Referências Bibliográficas

- [1] J. W. Evans, P. A. Thiel e M. C. Bartelt. *Surf. Sci. Rep.* **61**, 1 (2006).
- [2] G. S. Bales e D. C. Chrzan. *Phys. Rev. B* **50**, 6057 (1994).
- [3] A. Zangwill. *Physics at Surfaces*. Cambridge University Press (1988).
- [4] J. A. Venables. *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. Cambridge University Press (2000).
- [5] M. Ohring. *Materials Science of Thin Films - Deposition and Structure*. Academic Press (2001).
- [6] J. A. Venables. *Philos. Mag.* **27**, 697 (1973).
- [7] B. Müller, L. Nedelmann, B. Fischer, H. Brune, J. V. Barth e K. Kern. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2642 (1998).
- [8] H. Brune. *Surf. Sci. Rep.* **31**, 121 (1998).
- [9] H. Brune, M. Giovannini, K. Bromann e K. Kern. *Nature* **394**, 451 (1998).
- [10] A.-L. Barabási e H. E. Stanley. *Fractal Concepts in Surface Growth*. Cambridge University Press, Cambridge (1995).
- [11] F. Family e T. Vicsek. *Dynamics of Fractal Surfaces*. World Scientific (1991).

- [12] P. Meakin. *Fractals, Scaling and Growth Far from Equilibrium*. Cambridge University Press (1998).
- [13] R. L. Schwoebel e E. J. Shipsey. *J. Appl. Phys.* **37**, 3682 (1966).
- [14] J. Krug. *Physica A* **313**, 47 (2002).
- [15] G. Zinsmeister. *Vacuum* **16**, 529 (1966).
- [16] M. Schneider, I. K. Schuller e A. Rahman. *Phys. Rev. B* **36**, 1340 (1987).
- [17] M. H. Grabow e G. H. Gilmer. *Surf. Sci.* **194**, 333 (1988).
- [18] J. Krug. *Advances in Physics* **46**, 139 (1997).
- [19] M. Kardar, G. Parisi e Y.-C. Zhang. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 889 (1986).
- [20] S. F. Edwards e D. R. Wilkinson. *Proc. R. Soc. London* **17**, 381 (1982).
- [21] G. Foltin, K. Oerding, Z. Rácz, R. L. Workman e R. K. P. Zia. *Phys. Rev. E* **50**, R639 (1994).
- [22] Z. Rácz e M. Plischke. *Phys. Rev. E* **50**, 3530 (1994).
- [23] T. Antal, M. Droz, G. Györgyi e Z. Rácz. *Phys. Rev. E* **65**, 046140 (2002).
- [24] E. Marinari, A. Pagnani, G. Parisi e Z. Rácz. *Phys. Rev. E* **65**, 026136 (2002).
- [25] T. J. Oliveira e F. D. A. A. Reis. *J. Appl. Phys.* **101**, 63507 (2007).
- [26] F. D. A. A. Reis. *Phys. Rev. E* **72**, 032601 (2005).
- [27] T. J. Oliveira e F. D. A. A. Reis. *Phys. Rev. E* **76**, 061601 (2007).

- [28] S. T. Bramwell, K. Christensen, J.-Y. Fortin, P. C. W. Holdsworth, H. J. Jensen, S. Lise, J. M. López, M. Nicodemi, J.-F. Pinton, e M. Sellitto. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3744 (2000).
- [29] T. Antal, M. Droz, G. Györgyi e Z. Rácz. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 240601 (2001).
- [30] D.-S. Lee. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 150601 (2005).
- [31] E. J. Gumbel. *Statistics of Extremes*. Columbia University Press (1958).
- [32] S. Kotz e S. Nadarajah. *Extreme Value Distributions*. Imperial College Press (2000).
- [33] S. Raychaudhuri, M. Cranston, C. Przybyla e Y. Shapir. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 136101 (2001).
- [34] S. N. Majumdar e A. Comtet. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 225501 (2004).
- [35] S. N. Majumdar e A. Comtet. *J. Stat. Phys.* **119**, 777 (2005).
- [36] G. Engelhardt e D. D. Macdonald. *Corros. Sci.* **46**, 2755 (2004).
- [37] T. J. Oliveira e F. D. A. A. Reis. *Phys. Rev. E* **77**, 041605 (2008).
- [38] T. J. Oliveira e F. D. A. A. Reis. *Em preparação* .
- [39] A. Pimpinelli e T. L. Einstein. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 226102 (2007).
- [40] F. Shi, Y. Shim e J. G. Amar. *Phys. Rev. E* **79**, 011602 (2009).
- [41] J. G. Amar e F. Family. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2066 (1995).
- [42] J. G. Amar e F. Family. *Thin Sol. Films* **272**, 208 (1996).

- [43] F. Family e T. Vicsek. *J. Phys. A* **18**, L75 (1985).
- [44] W. Schwarzacher. *J. Phys. Condens. Matter* **16**, R859 (2004).
- [45] J. M. López. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4594 (1999).
- [46] J. J. Ramasco, J. M. López e M. A. Rodríguez. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2199 (2000).
- [47] F. D. A. A. Reis. *Phys. Rev. E* **63**, 56116 (2001).
- [48] E. Katzav e M. Schwartz. *Phys. Rev. E* **70**, 061608 (2004).
- [49] T. J. Oliveira, K. Dechoum, J. A. Redinz e F. D. A. A. Reis. *Phys. Rev. E* **74**, 011604 (2006).
- [50] A. Chame e F. D. A. A. Reis. *Phys. Rev. E* **66**, 051104 (2002).
- [51] C. M. Horowitz, R. A. Monetti e E. V. Albano. *Phys. Rev. E* **63**, 66132 (2001).
- [52] M. E. R. Dotto e M. U. Kleinke. *Phys. Rev. B* **65**, 245323 (2002).
- [53] M. Hiane e J. Ebothé. *Eur. Phys. J. B* **22**, 485 (2001).
- [54] A. E. Lita e J. E. S. Jr. *Phys. Rev. B* **61**, 7692 (2000).
- [55] M. Plischke, Z. Rácz e R. K. P. Zia. *Phys. Rev. E* **50**, 3589 (1994).
- [56] T. Paiva e F. D. A. A. Reis. *Surf. Sci.* **601**, 419 (2007).
- [57] T. J. Oliveira e F. D. A. A. Reis. *Trabalhos em andamento* .
- [58] H. E. Stanley. *An Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford University Press (1971).

- [59] C. Baggio, R. Vardavas e D. D. Vvedensky. *Phys. Rev. E* **64**, 045103(R) (2001).
- [60] D. D. Vvedensky. *Phys. Rev. E* **67**, 025102(R) (2003).
- [61] C. A. Haselwandter e D. D. Vvedensky. *Phys. Rev. E* **73**, 040101(R) (2006).
- [62] J. M. Kim e J. M. Kosterlitz. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 2289 (1989).
- [63] B. A. Mello, A. S. Chaves e F. A. Oliveira. *Phys. Rev. E* **63**, 41113 (2001).
- [64] F. Colaiori e M. A. Moore. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3946 (2001).
- [65] E. Marinari, A. Pagnani e G. Parisi. *J. Phys. A* **33**, 8181 (2000).
- [66] F. D. A. A. Reis. *Phys. Rev. E* **69**, 021610 (2004).
- [67] F. Family. *Annual Reviews of Computational Physics VIII*. World Scientific Publishing Company (2000).
- [68] D. Wolf e J. Villain. *Europhys. Lett.* **13**, 389 (1990).
- [69] S. D. Sarma e P. Tamborenea. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 325 (1991).
- [70] J. Villain. *J. Phys. I* **1**, 19 (1991).
- [71] Z.-W. Lai e S. D. Sarma. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2348 (1991).
- [72] H. K. Janssen. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1082 (1997).
- [73] F. D. A. A. Reis. *Phys. Rev. E* **70**, 031607 (2004).
- [74] F. Family. *J. Phys. A* **19**, L441 (1986).
- [75] A. Chame e F. D. A. A. Reis. *Surface Science* **553**, 145 (2004).

- [76] F. D. A. A. Reis. *Physica A* **316**, 250 (2002).
- [77] F. D. A. A. Reis. *Physica A* **364**, 190 (2006).
- [78] Y. Kim, D. K. Park e J. M. Kim. *J. Phys. A* **27**, L533 (1994).
- [79] B. S. Costa, J. A. R. Euzébio e F. D. A. A. Reis. *Physica A* **328**, 193 (2003).
- [80] V. G. Miranda e F. D. A. A. Reis. *Phys. Rev. E* **77**, 031134 (2008).
- [81] T. J. Oliveira e F. D. A. A. Reis. *Não publicado* .
- [82] F. A. Silveira e F. D. A. A. Reis. *Phys. Rev. E* **75**, 061608 (2007).
- [83] S. L. A. Queiroz. *Phys. Rev. E* **71**, 016134 (2005).
- [84] S. L. A. Queiroz. *Phys. Rev. E* **72**, 066104 (2005).
- [85] A. Rosso, W. Krauth, P. L. D. J. Vannimenus e K. J. Wiese. *Phys. Rev. E* **68**, 036128 (2003).
- [86] S. Moulinet, A. Rosso, W. Krauth e E. Rolley. *Phys. Rev. E* **69**, 035103 (2004).
- [87] G. Györgyi, N. R. Moloney, K. Ozogány e Z. Rácz. *Phys. Rev. E* **75**, 021123 (2007).
- [88] S. Bustingorry, L. Iguain, C. Chamon, L. F. Cugliandolo e D. Domínguez. *Europhys. Lett.* **76**, 856 (2006).
- [89] J. G. Zabolitzky e D. Stauffer. *Phys. Rev. A* **34**, 1523 (1986).
- [90] J. Kertész e D. E. Wolf. *J. Phys. A* **21**, 747 (1988).

- [91] M. Tammaro e J. W. Evans. *J. Chem. Phys.* **108**, 762 (1998).
- [92] F. Chavez, L. Vicente, A. Perera e M. Moreau. *J. Chem. Phys.* **110**, 8119 (1999).
- [93] E. Moro. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 238303 (2001).
- [94] P. Punyindu e S. D. Sarma. *Phys. Rev. E* **57**, R4863 (1998).
- [95] E. Bertin. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 170601 (2005).
- [96] S.-C. Park, D. Kim e J.-M. Park. *Phys. Rev. E* **65**, 015102(R) (2001).
- [97] S. Clarke e D. D. Vvedensky. *J. Appl. Phys.* **63**, 2772 (1988).
- [98] P. Jensen, H. Larralde e A. Pimpinelli. *Phys. Rev. B* **55**, 2556 (1997).
- [99] P.-M. Lam, R. Tashakkori e K. Yu. *Phys. Rev. B* **56**, 4893 (1997).
- [100] I. Koponen, M. Rusanen e J. Heinonen. *Phys. Rev. E* **58**, 4037 (1998).
- [101] D. D. Chambliss e K. E. Johnson. *Phys. Rev. B* **50**, 5012 (1994).
- [102] M. C. Bartelt e J. W. Evans. *Surf. Sci.* **298**, 421 (1993).
- [103] D. Walton. *J. Chem. Phys.* **37**, 2182 (1962).
- [104] C. Ratsch, A. Zangwill, P. Smilauer e D. D. Vvedensky. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3194 (1994).
- [105] D. D. Vvedensky. *Phys. Rev. B* **62**, 15435 (2000).
- [106] M. C. Bartelt e J. W. Evans. *Phys. Rev. B* **54**, R17359 (1996).
- [107] P. A. Mulheran e J. A. Blackman. *Philos. Mag. Lett.* **72**, 55 (1995).

- [108] P. A. Mulheran e J. A. Blackman. *Phys. Rev. B* **53**, 10261 (1996).
- [109] D. L. Weaire e t al. *Philos. Mag. B* **53**, L101 (1986).
- [110] M. C. Bartelt, C. R. Stoldt, C. J. Jenks, P. A. Thiel e J. W. Evans. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 1901 (1998).
- [111] P. Kratzer. *arXiv:cond-mat/0904.2556v1* .
- [112] A. B. Bortz, M. H. Kalos e J. L. Lebowitz. *J. Comp. Phys.* **17**, 10 (1975).
- [113] C. Ratsch e J. A. Venables. *Thin Solid Films* **xx**, 96 (2003).
- [114] J. M. Pomeroy e J. D. Brock. *Phys. Rev. B* **73**, 245405 (2006).
- [115] Y. Wu e t al. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 076601 (2007).
- [116] H. Zheng e t al. *Phys. Rev. B* **77**, 045303 (2008).
- [117] J. Shi e X. R. Qin. *Phys. Rev. B* **78**, 115412 (2008).
- [118] B. R. Conrad e t al. *Phys. Rev. B* **77**, 205328 (2008).
- [119] S. Miyamoto e t al. *Phys. Rev. B* **79**, 165415 (2009).
- [120] A. Pimpinelli e T. L. Einstein. *arXiv:cond-mat/0612471v1* .
- [121] F. Shi, Y. Shim e J. G. Amar. *Phys. Rev. B* **71**, 245411 (2005).
- [122] F. Shi, Y. Shim e J. G. Amar. *Phys. Rev. E* **74**, 021606 (2006).
- [123] M. A. El-Shehawy. *J. Phys. A* **35**, 1813 (2002).
- [124] C. Dasgupta, J. M. Kim, M. Dutta e S. D. Sarma. *Phys. Rev. E* **55**, 2235 (1997).

- [125] R. Gallego, M. Castro e J. M. López. *Phys. Rev. E* **76**, 051121 (2007).
- [126] M. Beccaria e G. Gurci. *Phys. Rev. E* **50**, 4560 (1994).
- [127] C.-H. Lam e F. G. Shin. *Phys. Rev. E* **58**, 5592 (1998).
- [128] W. Feller. *Introduction to Probability Theory and Its Applications*. John Wiley and Sons (1967).
- [129] C.-H. Lam e F. G. Shin. *Phys. Rev. E* **57**, 6506 (1998).
- [130] K. Moser, J. Kertész e D. E. Wolf. *Physica A* **178**, 215 (1991).