

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS - CFM
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

SIMULAÇÃO NUMÉRICA DA COMPETIÇÃO ENTRE MODELOS DE CRESCIMENTO DE SUPERFÍCIES

Clayton Kindermann
Orientador: Prof. Dr. Márcio Santos

Dissertação submetida ao Curso de Pós-Graduação
em Física da Universidade Federal de Santa Catarina
para obtenção do grau de MESTRE EM FÍSICA

Florianópolis, fevereiro de 2003

Agradecimentos

À minha esposa Janinha e aos meus filhos Ellen, Anne e Klaus pelo carinho, apoio e incentivo.

Ao professor Marcio Santos, pela dedicação e paciência.

Aos meus pais, Braz e Zilda, e aos meus irmãos pelo apoio financeiro e compreensão.

A todas as pessoas que atuaram direta ou indiretamente na execução deste trabalho.

Dedicado a
ZILDA DARELLA KINDERMANN
E
BRAZ KINDERMANN

Índice

Resumo	i
Abstract	ii
1- Introdução.....	1
2- Modelos de crescimento.....	14
Deposição aleatória.....	15
Deposição aleatória com relaxação.....	19
Modelo da maior curvatura.....	25
3- Competição entre os modelos de deposição aleatória e deposição aleatória com relaxação.....	29
4- Competição entre os modelos de deposição aleatória e da maior curvatura.....	40
5 - Conclusões.....	50
Bibliografia.....	52

Resumo

Neste trabalho estudamos modelos de crescimento de superfícies no qual as partículas depositadas podem relaxar sobre a superfície com uma probabilidade $1 - p$. Os modelos aqui propostos descrevem a competição entre o modelo de deposição aleatória puro e os modelos de deposição aleatória com relaxação e da maior curvatura. Como estes modelos pertencem a diferentes classes de universalidade, nossos modelos mistos fornecem informações sobre o cruzamento entre os diferentes comportamentos. Utilizando o método de simulação numérico de Monte Carlo, estudamos esses modelos competitivos sobre substratos unidimensionais fixando-se os valores de p , de forma a computar a dependência da rugosidade de superfície em função do tempo t e do comprimento da rede L . Através do uso de leis de escala apropriadas encontramos os expoentes de crescimento característicos dos modelos mistos e também os expoentes de cruzamento entre os diferentes mecanismos utilizados para a competição.

Abstract

In this work we studied surface growth models where the deposited particles can relax over the surface with a probability $1 - p$. The models presented describe the competition between the pure random deposition and the corresponding deposition with relaxation and the larger curvature. Considering that these models belong to different universality classes, our mixed models can provide information about the crossover among the different behaviors. We have Monte Carlo simulations, and we have studied the competitive models over one-dimensional substrates where the value of p is fixed according to the dependence of roughness of the surface on time and the lattice size. Through the use of suitable scaling relations we found the characteristic growth exponents for the mixed models, as well as the crossover exponents between the different mechanisms involved in the competition.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Nossa interação com a natureza se manifesta basicamente através do contato com superfícies e seu estudo abrange uma área tão vasta que vai desde processos biológicos [1], como o crescimento de uma colônia de bactérias até processos erosivos [2,3]. Esses estudos não se ocupam apenas com a morfologia, mas também com os processos cinéticos relacionados ao crescimento e a formação das superfícies. Nesse contexto, diversos modelos de crescimento têm sido extensivamente propostos nos últimos anos com o objetivo de entender a dinâmica e os mecanismos microscópicos que governam o crescimento de superfícies em situações reais [4]. Por outro lado, a atenção voltada para estes processos também apresenta uma variedade de aplicações tecnológicas em que o processo de crescimento é um fator importante na morfologia da superfície. Por exemplo, filmes finos de materiais magnéticos e óxidos metálicos são freqüentemente usados para construir dispositivos que são capazes de armazenar e manipular informações em meios magnéticos e ópticos, respectivamente [2].

Entre as várias técnicas experimentais que são utilizadas para obtenção de filmes finos, podemos citar a Epitaxia por Feixe molecular (*MBE - Molecular Beam Epitaxy*) [1,2], a deposição química de vapor (*CVD - Chemical Vapor Deposition*) [1,2] e a deposição eletroquímica [5]. Do ponto de vista teórico, o comportamento dos modelos de crescimento é estudado usando-se uma combinação de métodos de simulação numérica e da solução de equações diferenciais estocásticas. Em ambos os casos as regras para os modelos se originam de aspectos observados experimentalmente [1,2,6].

Em geral, os modelos utilizados para descrever o crescimento de superfícies possuem três ingredientes em comum: (a) um fluxo constante de partículas que podem aderir no substrato, (b) o caráter aleatório da deposição das partículas neste substrato e (c) a inclusão de mecanismos que permitem a

difusão de partículas (relaxação) sobre a superfície. A única exceção ao último item é o modelo de deposição aleatória pura (*RD - Random Deposition*) [1,2] no qual as partículas não relaxam na superfície, isto é, uma partícula, ao colidir com o substrato, adere imediatamente à sua superfície. Por outro lado, um modelo que exemplifica a inclusão de mecanismos de difusão é o modelo da deposição aleatória com relaxação de superfície (*RDSR - Random Deposition with Surface Relaxation*) [7-9]. Neste modelo a partícula que atinge a superfície se move para um sítio vizinho se a altura na posição deste sítio é menor que a altura do sítio com o qual colidiu. Apesar do crescimento de uma superfície ser um típico processo de não-equilíbrio, ele apresenta um comportamento de escala nas flutuações da altura da interface com o tempo e com o tamanho da rede. Neste contexto, também muito atenção tem sido direcionada para o estudo dos processos de crescimento com respeito à classe de universalidade na qual os modelos podem ser classificados. Um modelo é colocado dentro de uma classe de universalidade de acordo com os valores que se obtém para os chamados expoentes de crescimento do modelo. Usualmente, esses expoentes são obtidos através da aplicação da relação de escala proposta por Family e Vicsek [8]. Entretanto, recentemente, Horowitz e colaboradores [10] generalizaram a relação de escala de Family e Vicsek a fim de incluir processos de crescimento competitivos.

Neste trabalho, estudamos, usando simulações numéricas de Monte Carlo [11,12], a competição entre modelos de crescimento bem conhecidos na literatura: o modelo de deposição aleatória (RD), o modelo de deposição aleatória com relaxação (RDSR) e o modelo da maior curvatura (LC - Larger Curvature) [13-15]. Este último modelo inclui um processo de relaxação que leva em consideração a curvatura na região dos sítios adjacentes do ponto no qual a partícula colide com a superfície.

Para compreendermos os modelos apresentados, abordaremos, neste capítulo, algumas questões fundamentais na análise de superfícies. No capítulo 2 serão descritos detalhadamente os modelos RD, RDSR e LC; no capítulo 3 apresentaremos a competição entre os modelos RD e RDSR; no capítulo 4 analisaremos a competição entre os modelos RD e LC e, finalmente, no capítulo 5 apresentaremos nossas conclusões. Então, vamos aos conceitos básicos:

***Quais são os processos microscópicos relevantes no processo de crescimento de uma superfície?**

A morfologia de uma superfície vai depender basicamente da competição de três fatores, que estão representados na figura 1.1: deposição, desorção e difusão. Quando uma partícula (átomo) atinge a superfície e se liga à esta, temos a deposição. A adesão se dá por meio de uma energia de ligação cuja intensidade depende da natureza da partícula depositada e da geometria local da superfície. Se a partícula escapa da superfície, temos um efeito que compete com a deposição e é denominado de desorção. Se ε é a energia típica de ligação das partículas e τ o tempo médio em que a partícula permanece ligada à superfície, então resultados experimentais mostram que a dependência de τ com a temperatura T [16] é dada por:

$$\tau \approx \exp\left[\frac{\varepsilon}{k_B T}\right], \quad (1.1)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann. Observa-se, nesta expressão, que a taxa de desorção aumenta com a temperatura. A relevância do processo de desorção depende da escala de tempo do processo de deposição. Se uma partícula, ao colidir com a superfície, possuir um tempo suficiente para encontrar um sítio vizinho que apresente uma posição energeticamente mais favorável, ou seja, onde a energia de ligação seja menor, a partícula pode deslocar-se para este sítio. Este fenômeno é chamado de difusão, e também depende da temperatura, podendo apresentar características anisotrópicas[1].

A importância relativa desses processos depende, além disso, das propriedades microscópicas da interface, da magnitude das energias de ligação e de parâmetros que podem ser modificados experimentalmente. Como exemplo, podemos citar o substrato e a taxa de deposição de partículas. Nos modelos estudados neste trabalho apenas a deposição e a difusão de partículas serão consideradas. Esta situação ocorre quando a escala de tempo do processo de deposição é menor que o tempo característico de desorção τ .

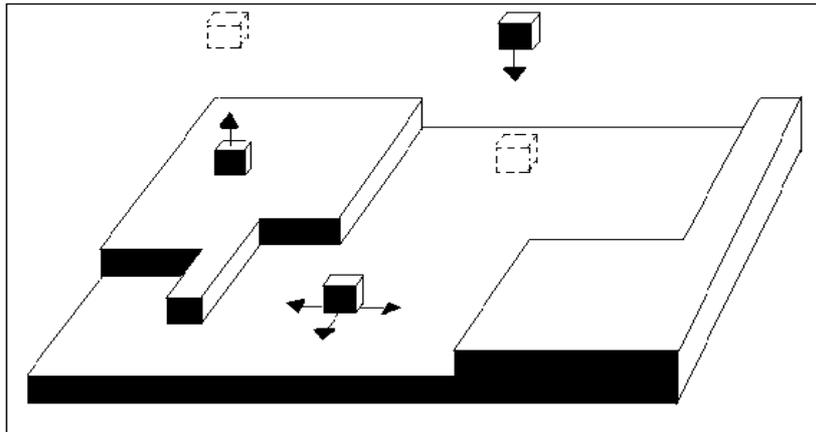


Figura 1.1: A figura mostra as três possibilidades: deposição, desorção e difusão.

*** As interfaces obtidas no crescimento de superfícies são objetos fractais ?**

Grosseiramente falando, fractais são formas geométricas complexas com uma rica estrutura, mesmo em pequenas escalas. De uma forma geral os objetos fractais apresentam um grau de similaridade, ou seja, se ampliarmos uma parte do fractal podemos distinguir alguns aspectos remanescentes do todo. Algumas vezes a similaridade é exata, mas freqüentemente a similaridade é apenas estatística [2].

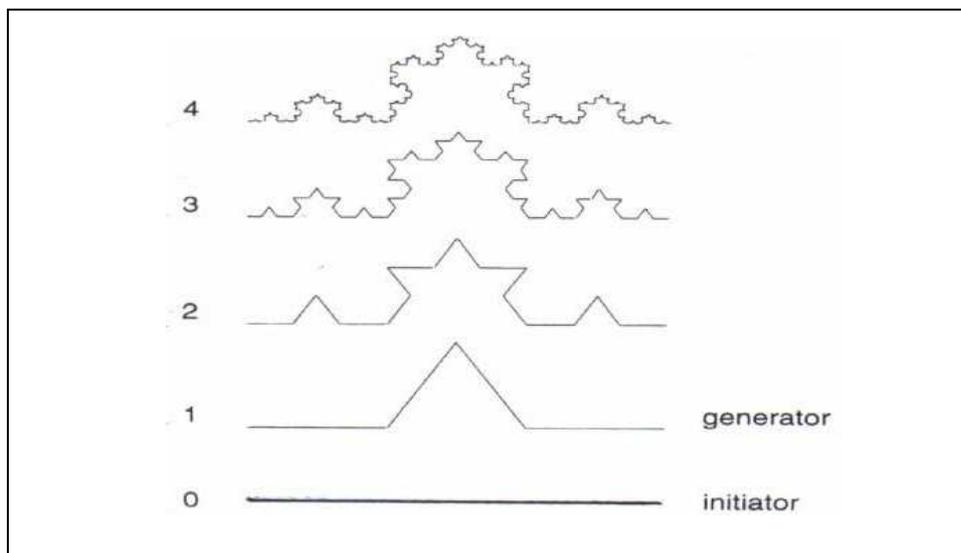


Figura 1.2: Uma reta sofrendo sucessivas transformações homeomórficas para gerar uma curva de Koch. Topologicamente elas são iguais. A curva de Koch é obtida quando completamos um número infinito de transformações. Retirado da referência [1].

Outra particularidade dos fractais é a sua dimensão. A dimensão topológica de um ponto é 0, de uma reta é 1, de uma superfície é 2 e assim por diante. A figura 1.2 mostra um segmento de reta que é continuamente deformado até produzir um objeto conhecido como curva de Koch. A curva de Koch é um objeto fractal com uma estrutura básica que permanece inalterada se mudarmos a escala de observação.

É evidente que a curva de Koch é muito mais rica que uma reta. Podemos caracterizar as formas complexas utilizando a definição de dimensão de Hausdorff [2]. A dimensão de uma reta é 1 e a dimensão da curva de Koch é 1,3619....A dimensão da curva de Koch não é inteira, o que é típico dos objetos fractais. De uma maneira simplista podemos relacionar a dimensão fractal com a complexidade de um objeto.

As superfícies rugosas obtidas nos processos de crescimento pertencem a uma classe especial de fractais denominada de auto-afins. Os objetos auto-afins são similares ao todo, ou seja, são invariantes sob uma transformação de escala se esta transformação for anisotrópica. Se fizermos a mesma mudança de escala em todas as direções o objeto muda sua forma. Por outro lado, se fizermos uma mudança de escala diferente para cada direção não mudamos a morfologia do objeto.

Nas ilustrações da figura 1.3, extraídas da referência [17], vemos claramente o comportamento dos objetos auto-afins sob transformações isotrópicas e anisotrópicas. No caso (a) foi realizada uma mudança de escala isotrópica, $x \rightarrow bx$ e $y \rightarrow by$, e fica evidente que houve uma mudança na morfologia.

Na situação (b) a mudança de escala foi anisotrópica, $x \rightarrow bx$ e $y \rightarrow b^{\alpha}y$, onde percebemos que os objetos são estatisticamente semelhantes.

*** Quais são as grandezas fundamentais no estudo dos modelos de crescimento de superfícies ?**

No estudo do crescimento de superfícies duas funções são importantes: a altura média e a rugosidade da superfície. Para uma rede unidimensional de tamanho L a altura média é dada por:

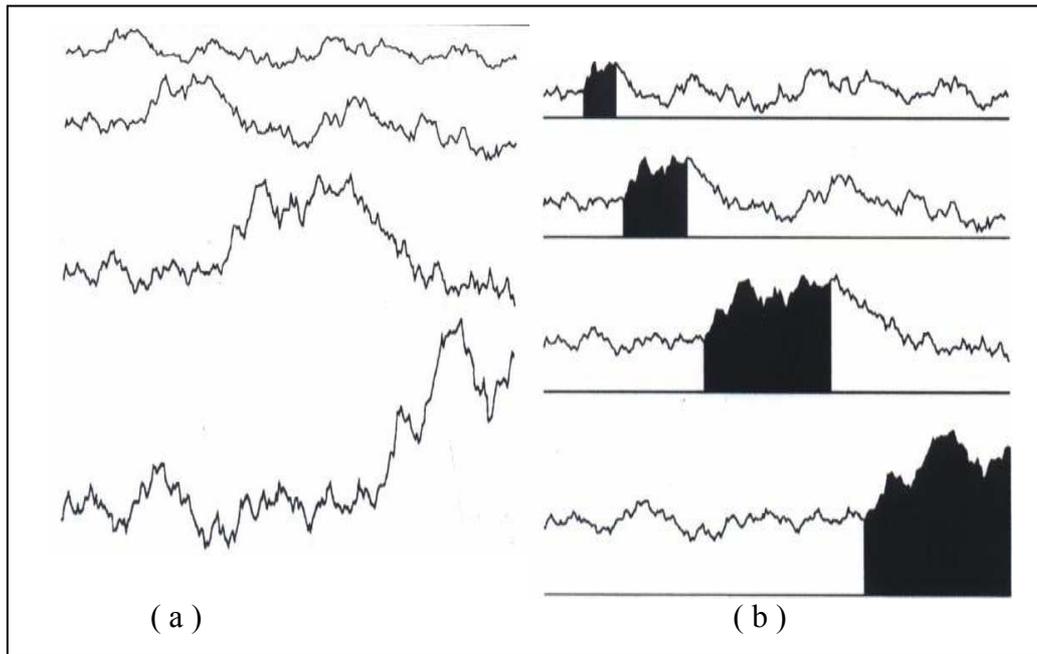


Figura 1. 3: O objeto auto - afim sofreu uma mudança de escala no caso : (a) isotrópica por um fator 2. (b) anisotrópica com um fator 2 na horizontal e $\sqrt{2}$ na vertical. Ilustrações extraídas da referência [17].

$$\langle h(t) \rangle = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L h(i, t), \quad (1.2)$$

onde $h(i, t)$ é a altura da coluna i no tempo t . Se a taxa de deposição das partículas for constante, a altura média cresce linearmente com o tempo. A rugosidade $w(L, t)$ mede as flutuações na altura da interface, e é definida para um modelo unidimensional, como:

$$w(L, t) = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^L [h(i, t) - \langle h(t) \rangle]^2}. \quad (1.3)$$

A figura 1. 4 mostra o significado destes dois conceitos.

*** O que são conceitos de escala e qual a sua importância no estudo da rugosidade de superfícies ?**

Os conceitos de escala têm um surpreendente poder de predição. São simples de se manipular e permitem relacionar quantidades e expoentes aparentemente independentes. Neste trabalho os conceitos de escala são aplicados ao estudo da rugosidade de uma interface.



Figura 1.4: Representação da altura média em uma interface rugosa unidimensional. As flutuações na altura média fornecem uma medida da rugosidade.

Para compreendermos os conceitos de escala precisamos primeiro analisar o que acontece com a rugosidade de uma superfície durante o seu crescimento. A figura 1.5 mostra um gráfico típico de crescimento de superfície obtido por simulação numérica para a deposição de partículas. Podemos distinguir, nitidamente, duas regiões durante o crescimento da superfície. Primeiro, temos um intervalo de tempo onde a rugosidade cresce seguindo uma lei de potência com o tempo. Então, podemos escrever que a rugosidade, para valores de $t \ll t_x$, onde t_x é o chamado de tempo de saturação, possui a seguinte forma:

$$w(L, t) \approx t^\beta . \quad (1.4)$$

O expoente β , denominado de expoente de crescimento, caracteriza a dinâmica do crescimento da rugosidade. Quando a rugosidade atinge o regime

de saturação, para $t \gg t_x$, a rugosidade atinge seu valor máximo. De maneira geral, a rugosidade é formada por duas regiões separadas por um tempo limite t_x . A rugosidade de superfície começa a se saturar quando se aproxima de t_x . Para tempos maiores que t_x a rugosidade chega ao seu valor de saturação w_S .

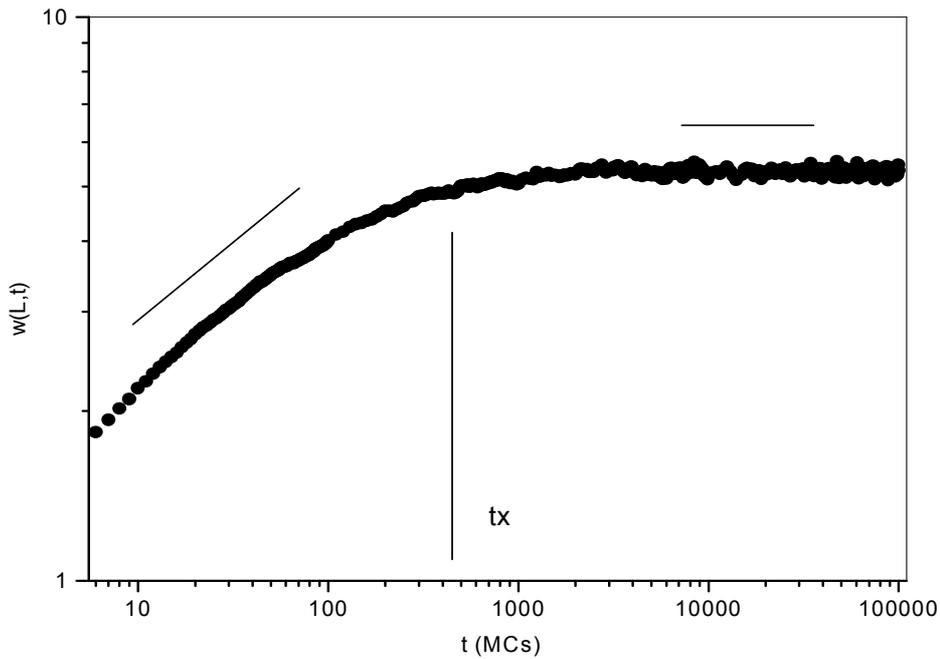


Figura 1.5: Evolução da rugosidade com o tempo para uma simulação de um modelo conhecido como deposição aleatória com relaxação de superfície, que será explicado no capítulo seguinte.

O gráfico da figura 1.6 mostra o comportamento das curvas de rugosidade para alguns tamanhos de rede L . Podemos observar que a rugosidade de saturação w_S e o tempo limite t_x dependem do tamanho da rede. Quanto maior a rede maiores os valores de w_S e t_x . Se fizermos o gráfico de $\log(w_S)$ em função de $\log(L)$ veremos que o valor da rugosidade de saturação também obedece a uma lei de potência. Esta relação pode ser escrita como:

$$w_S(L) \approx L^\alpha. \quad (1.5)$$

O expoente α é conhecido como expoente da rugosidade. O tempo limite também depende do tamanho da rede. Isto fica evidente se fizermos o gráfico de $\log(t_x)$ em função de $\log(L)$. A lei de potência para o tempo limite é:

$$t_x \approx L^z, \quad (1.6)$$

onde z é o chamado expoente dinâmico.

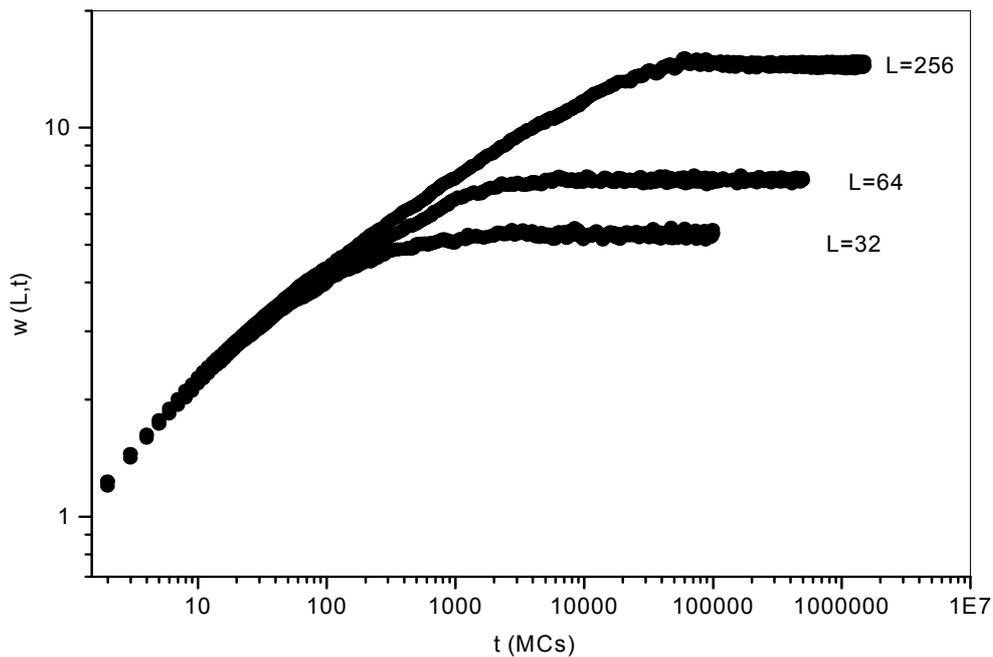


Figura 1.6 : Dependência da rugosidade de saturação e do tempo limite em função do tamanho de rede.

A figura 1.7 mostra esquematicamente os procedimentos que permitem escrever uma relação de escala para a rugosidade de superfície. Nas transformações realizadas fica evidente que os expoentes α , β e z não são independentes. Na figura mais a esquerda temos a rugosidade para três valores diferentes de L . Quando dividimos w por w_s todas as curvas passam a se saturar em um mesmo valor, mas em tempos de saturação diferentes (figura do meio). Matematicamente obtemos:

$$\frac{w(L,t)}{w_s(t)} \approx f\left[\frac{t}{t_x}\right]. \quad (1.7)$$

Na segunda transformação realizamos uma reescala do tipo t/t_x , correspondente a um deslocamento lateral das curvas. Utilizando as equações 1.5 e 1.6, obtemos:

$$w(L, t) \approx L^\alpha f\left[\frac{t}{L^z}\right]. \quad (1.8)$$

As curvas agora se colapsaram em uma única curva, caracterizada pela função de escala $f(u)$.

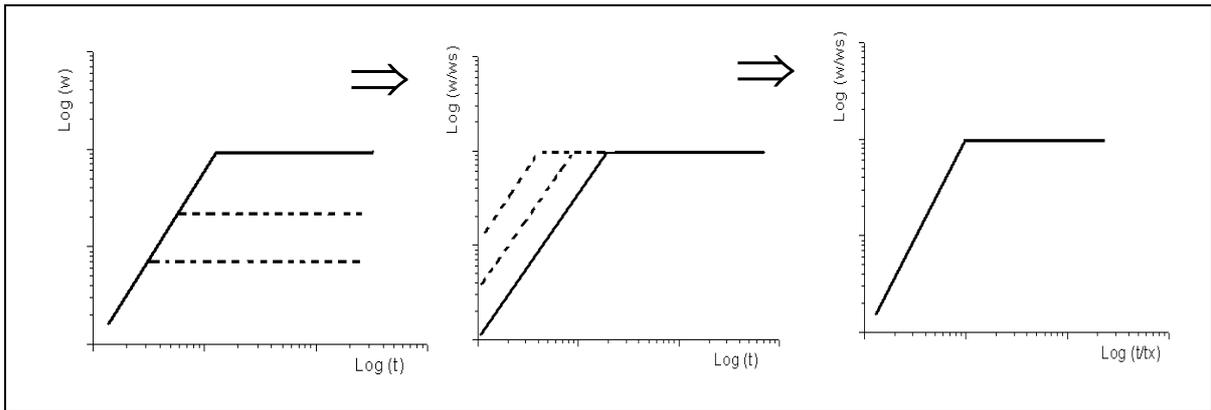


Figura 1.7: Na primeira transformação fazemos a reescala para w/w_s produzindo um deslocamento vertical das curvas. Na segunda transformação fazemos uma reescala para t/t_x levando a um deslocamento lateral das curvas, o que resulta num colapso das curvas em uma única curva $f(u)$.

Analisando a figura 1.7 fica evidente que existem dois regimes diferentes de escala. Se $u \ll 1$ a função de escala varia segundo uma lei de potência, e se $u \gg 1$ a função de escala permanece constante. A relação abaixo descreve isto:

$$f(u) = \begin{cases} u^\beta & \text{se } u \ll 1, \\ \text{const.} & \text{se } u \gg 1. \end{cases} \quad (1.9)$$

Se fizermos a aproximação de t_x pela esquerda e pela direita, temos:

$$w(t_x) \approx t_x^\beta \text{ (esquerda),}$$

$$w(t_x) \approx L^\alpha \text{ (direita),}$$

o que fornece $t_x^\beta = L^\alpha$. Utilizando a equação 1.5, obtemos diretamente que:

$$z = \alpha/\beta \tag{1.10}$$

de forma que α , β e z são interdependentes e, além disso, são independentes de muitos detalhes do sistema. A relação entre eles é de validade geral, não dependendo de nenhuma particularidade do modelo ou mesmo da superfície. Por exemplo, os valores de α e β da interface de um papel umedecido não depende se mergulhamos o papel na água ou no óleo. Apesar das substâncias serem diferentes, os expoentes são os mesmos.

Outro fator importante no crescimento de superfícies são as correlações. Denominamos de correlações ao mecanismo que faz com que uma interface apresente um regime de saturação. O fato do tempo de saturação t_x e a rugosidade de saturação w_s dependerem do tamanho da rede proporciona um indício de que a correlação é um fenômeno causado por um efeito do tamanho finito da rede [6]. As correlações surgem quando a deposição nos sítios da superfície não são inteiramente independentes, mas dependem dos sítios adjacentes.

*** Quais são as formas de abordagem do estudo do crescimento de superfícies e da rugosidade ?**

As principais ferramentas que podem ser utilizadas na análise de superfícies são: conceitos de escala, experimentos, modelos discretos e contínuos de crescimento.

Os conceitos de escala foram vistos anteriormente e, os experimentos, veremos adiante. As outras duas formas complementares de se estudar o crescimento de superfícies são descritas abaixo:

(a) Modelos discretos: nestes casos a posição de cada partícula sobre a superfície é bem definida. Usando-se algumas regras podemos simular o comportamento do crescimento através de algoritmos computacionais

elementares que procuram reproduzir aspectos observados experimentalmente. Nas simulações numéricas procura-se separar os mecanismos essenciais que determinam a morfologia dos detalhes desnecessários. Este trabalho tem como foco desenvolver um modelo de competição entre modelos discretos já estabelecidos na literatura. No próximo capítulo apresentaremos os modelos aqui considerados .

(b) Modelos contínuos: são aproximações da interface quando vistas em uma escala maior, onde as propriedades são tomadas na média de um pequeno volume que contém muitos átomos. Nas abordagens contínuas para modelos de crescimento desprezamos os aspectos discretos do crescimento numa tentativa de capturar os mecanismos essenciais da morfologia. Seu poder de predição está limitado a escalas maiores que as distâncias interatômicas típicas, fornecendo informações de natureza coletiva dos processos de crescimento. As equações que descrevem os modelos contínuos são denominadas de equações diferenciais estocásticas devido ao caráter aleatório dos mecanismos de crescimento. Na realidade, quando se desenvolve uma abordagem discreta de um modelo de crescimento procuramos também a equação contínua diretamente a partir do modelo. Uma vez encontrada a equação poderíamos encontrar suas predições através da obtenção dos expoentes de escala.

*** Como é a pesquisa experimental de crescimento de superfícies e por que é importante estudar o crescimento de superfícies ?**

Até recentemente, o estudo da rugosidade e o crescimento de interfaces foi um assunto negligenciado do ponto de vista experimental, apesar da importância tecnológica da compreensão das leis básicas de crescimento. Um dos motivos é devido ao fato de superfícies utilizadas em aplicações tecnológicas terem baixa rugosidade e assim apresentarem boas propriedades de contato. A maior parte das investigações experimentais se concentra no estudo de superfícies com boas propriedades de contato, descartando-se deliberadamente as superfícies rugosas. Devemos lembrar que na avaliação de materiais com alto potencial tecnológico, o entendimento dos processos de rugosidade ajudam a definir os limites de suavidade que uma superfície pode ter, definindo assim, sua aplicabilidade. Uma das técnicas mais usadas na

experimentação é o crescimento epitaxial por feixe molecular (MBE), onde os experimentos são realizados sob condições de alto vácuo, para minimizar a deposição incontrolável de impurezas. De uma forma geral, o material a ser depositado é evaporado termicamente, formando um feixe de partículas com uma velocidade térmica, que é direcionado para o substrato onde se deseja depositar um filme. O modelo discreto pode ser verificado experimentalmente, pois o conhecimento do comportamento individual dos átomos tem crescido devido a alta resolução da microscopia de varredura por tunelamento (STM), que é capaz de identificar não apenas a estrutura da rede, mas também a posição de cada átomo [2]. Um exemplo de aplicação dos modelos de crescimento é o processo de eletrodeposição [18-22]. Apesar de depender de muitas variáveis e ser um fenômeno complexo, podemos estudar a eletrodeposição através de modelos simples que combinem uma descrição analítica para o movimento das partículas em direção ao substrato e uma descrição probabilística para a deposição de partículas na superfície [20]. Estes modelos combinam argumentos determinísticos, como o movimento de uma partícula em um meio viscoso sob a ação de um campo elétrico, e argumentos probabilísticos, relacionados ao modo das partículas relaxarem.

Capítulo 2

MODELOS DE CRESCIMENTO

Neste capítulo serão apresentados os modelos discretos utilizados neste trabalho: deposição aleatória [1,2], deposição aleatória com relaxação [7-9] e o modelo da maior curvatura [13-15]. Em comum, estes modelos apresentam um fluxo constante de partículas que são depositadas aleatoriamente sobre um substrato plano e perpendicular ao feixe incidente de partículas. Devido à aleatoriedade dos processos, associamos um ruído η às equações estocásticas de crescimento. Este ruído é consequência de termos um fluxo constante, mas não uniforme, ou seja, o número de partículas que são depositadas por unidade de tempo é constante e a distribuição espacial não é uniforme durante a deposição das partículas, daí a função do ruído η nas equações de crescimento.

Começaremos com o modelo de deposição aleatória, que é o modelo mais simples por não apresentar qualquer processo de relaxação, e conseqüentemente não apresentar correlação entre os sítios da superfície, de forma que estes são completamente independentes. A inexistência de correlação entre os sítios adjacentes leva a uma interface que não apresenta saturação. Em seguida será discutido o modelo de deposição aleatória com relaxação de superfície, que é o modelo discreto com o mecanismo mais simples de difusão; este modelo leva a uma saturação na rugosidade de superfície, que é provocada pela correlação dos sítios na interface. Por último, analisaremos o modelo da maior curvatura, que segue uma regra de difusão um pouco mais elaborada e que também leva a uma saturação da rugosidade da interface. Estes três modelos possuem expoentes de

escala diferentes, pertencendo a classes de universalidade diferentes. Na exposição desses modelos usaremos apenas redes unidimensionais, tornando o entendimento dos mecanismos básicos de cada um deles mais simples. Nos capítulos seguintes consideraremos a competição entre os modelos escolhidos.

DEPOSIÇÃO ALEATÓRIA

A deposição aleatória é um modelo de crescimento com um algoritmo de simulação bastante simples: escolhemos um sítio aleatoriamente e aumentamos sua altura $h(i, t)$ em uma unidade. Cada coluna cresce independentemente (sem correlação) com uma probabilidade $p = 1/L$, onde L é o tamanho da rede. A figura 2.1 mostra esquematicamente o modelo de deposição aleatória (RD).

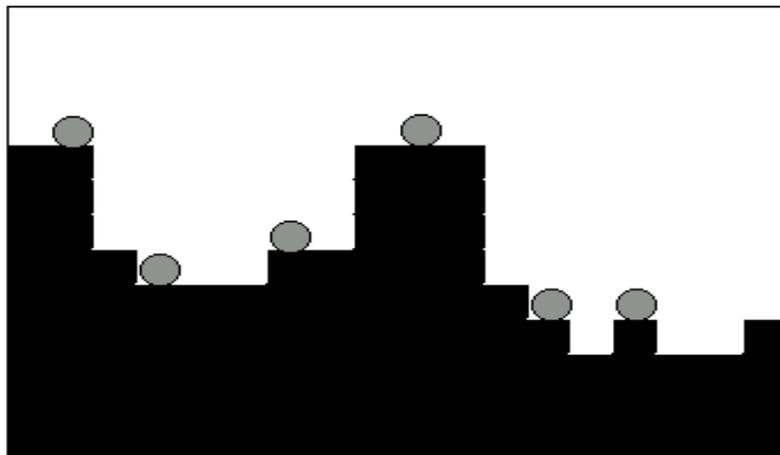


Figura 2.1: Deposição aleatória. As partículas aderem ao sítio no qual colidem. Não existe relaxação.

A probabilidade de que uma coluna tenha uma altura h após a deposição de N partículas é dada pela distribuição binomial:

$$p(h, N) = \frac{N!}{h!(N-h)!} p^h (1-p)^{N-h}. \quad (2.1)$$

A fim de avaliar a evolução temporal da altura média e da rugosidade da superfície, definimos o tempo como $t = N / L$, ou seja, para uma rede de 20 sítios a deposição de 20 partículas define uma unidade de tempo, o que corresponde a um passo de Monte Carlo (*MCs - Monte Carlo step*). Com esta definição podemos mostrar que a altura média da superfície cresce linearmente com o tempo. Para vermos esta dependência, considere o valor médio da altura de superfície $\langle h \rangle$, após a deposição de N partículas:

$$\langle h \rangle = \sum_{h=1}^N h p(h, N). \quad (2.2)$$

Substituindo $p(h, N)$ dada pela equação (2.1), obtemos, após algumas manipulações algébricas, que:

$$\langle h \rangle = t. \quad (2.3)$$

A largura da interface, que caracteriza a rugosidade de superfície, é uma medida das flutuações na altura. A flutuação na altura das colunas em torno de seu valor médio $\langle h \rangle$, e que é uma medida da rugosidade de superfície, pode ser obtida usando:

$$w^2(L, t) = \left\langle (h - \langle h \rangle)^2 \right\rangle, \quad (2.4)$$

ou, simplesmente,

$$w^2(L, t) = \langle h \rangle^2 - \langle h^2 \rangle. \quad (2.3)$$

O valor médio $\langle h^2 \rangle$, após a deposição de N partículas, definido como

$$\langle h^2 \rangle = \sum_{h=1}^N h^2 p(h, N), \quad (2.5)$$

reduz-se a

$$\langle h^2 \rangle = N^2 p^2, \quad (2.6)$$

após usarmos da equação (2.1). Desta forma

$$w^2(L, t) = t \left[1 - \frac{1}{L} \right],$$

e, para $L \rightarrow \infty$

$$w(t) \approx t^{\frac{1}{2}}. \quad (2.7)$$

Comparando-se a relação acima com a expressão (1.4) observamos que o valor do expoente de crescimento β para o modelo de deposição aleatória é $\frac{1}{2}$. A rugosidade no modelo de deposição aleatória cresce sem saturação devido à inexistência de correlação entre os sítios da superfície. O expoente de rugosidade α não é definido e a superfície não pode ser considerada auto-afim. Outra forma de se determinar os expoentes de crescimento para o modelo de deposição aleatória é realizada através da introdução de uma equação diferencial parcial estocástica bastante simples. Seja $\Phi(x, t)$ o número de partículas por unidade de tempo chegando na posição x no instante t . Como as partículas são depositadas

aleatoriamente, $\Phi(x, t)$ não é uniforme, e a variação temporal da altura na posição do sítio x é dada por:

$$\frac{\partial h(x, t)}{\partial t} = \Phi(x, t) . \quad (2.8)$$

Além disso, podemos considerar o fluxo de partículas $\Phi(x, t)$ como sendo formado pela soma de dois termos: um termo F representando o número médio de partículas depositadas e um termo $\eta(x, t)$ que reflete as flutuações e que representa o ruído no processo aleatório de deposição. Assim:

$$\frac{\partial h(x, t)}{\partial t} = F + \eta(x, t) . \quad (2.9)$$

Assumindo uma distribuição gaussiana para o ruído temos

$$\langle \eta(x, t) \rangle = 0 . \quad (2.10)$$

Por outro lado, o modelo de deposição aleatória não apresenta correlação no espaço e nem tampouco no tempo, de forma que podemos escrever o segundo momento do ruído da seguinte forma:

$$\langle \eta(x, t) \eta(x', t') \rangle = 2D \delta(x - x') \delta(t - t') . \quad (2.11)$$

Integrando a equação diferencial estocástica para a altura local dos sítios da superfície temos:

$$h(x, t) = Ft + \int_0^t \eta(x, t) dt .$$

Elevando ao quadrado essa última expressão

$$h^2(x, t) = F^2 t^2 + 2Ft \int_0^t \eta(x, t) dt + \int_0^t \int_0^{t'} \eta(x, t) \eta(x, t') dt dt' ,$$

e como $\langle \eta(x, t) \eta(x, t') \rangle = 2D\delta(t - t')$, podemos tomar a média nas expressões acima,

$$\langle h \rangle = Ft ,$$

$$\langle h^2 \rangle = F^2 t^2 + 2Dt$$

Substituindo na expressão (2.3), temos: $w^2 = 2Dt$, ou seja:

$$\beta = \frac{1}{2} .$$

Ao introduzirmos uma equação contínua perdemos os detalhes microscópicos do modelo. No modelo de deposição aleatória a determinação do expoente de crescimento é de fácil obtenção, tanto no caso discreto quanto na descrição contínua. Em modelos com regras de deposição um pouco mais complexas, a determinação dos expoentes do modelo no caso discreto pode se tornar intratável analiticamente. Entretanto, é possível em alguns casos derivar uma equação contínua que permita a determinação dos valores exatos dos expoentes.

DEPOSIÇÃO ALEATÓRIA COM RELAXAÇÃO

O modelo de deposição aleatória, por não apresentar correlação entre os sítios da superfície, não apresenta um regime de saturação durante a sua evolução. Se uma superfície não satura, não possui expoente de rugosidade α definido e, portanto, não pode ser classificada com tendo um perfil auto-afim. Já o modelo de deposição aleatória com relaxação de superfície introduzido por Edwards e Wilkinson [7-9] apresenta correlação, ou seja, os sítios da rede não são completamente independentes. Para um crescimento em 1+1 dimensões, o modelo, que pode ser visualizado na figura 2.2, é descrito pelo algoritmo abaixo.

⇒ Rede com L sítios, tendo o substrato altura inicial nula e condições periódicas de contorno.

⇒ Escolhemos um sítio aleatoriamente.

⇒ Se a altura deste sítio for igual ou mais baixa que a altura de seus vizinhos imediatos, sua altura é acrescida em uma unidade.

⇒ Caso contrário, o vizinho que tiver menor altura terá sua altura acrescida em uma unidade. Se os dois sítios vizinhos estiverem mais baixos ou na mesma altura, sorteia-se um deles.

Assim, no modelo de deposição aleatória com relaxação, a partícula se move para o sítio de menor altura. O processo de difusão produz uma superfície com uma morfologia mais suave que as interfaces do modelo sem relaxação.

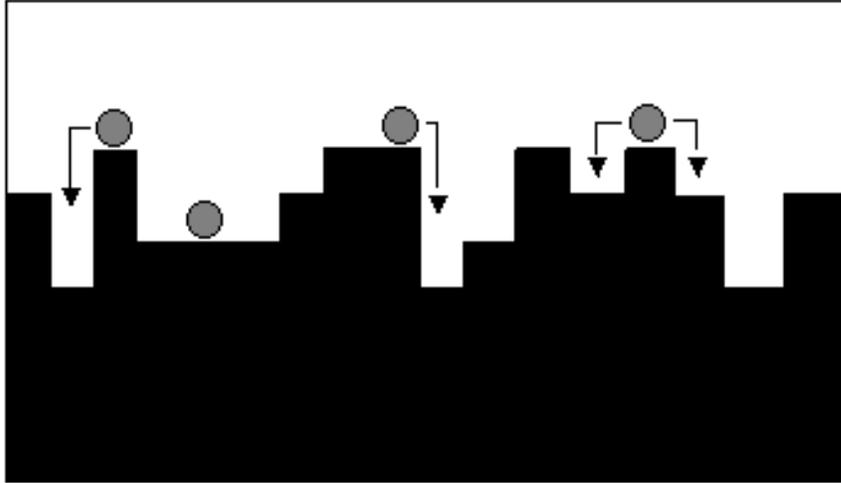


Figura 2.2: Representação esquemática da deposição aleatória com relaxação

Apesar do processo de crescimento ser local, os sítios armazenam “informação” sobre as alturas dos sítios adjacentes. A largura da região contendo os sítios correlacionados, que chamaremos de comprimento de correlação ξ , cresce lateralmente com o tempo. Para uma rede finita, ξ não pode crescer indefinidamente pois é limitado pelo tamanho da rede L . Quando o comprimento de correlação ξ atinge o tamanho da rede L todo o sistema está correlacionado e o modelo atinge um regime saturado.

A equação de crescimento para o modelo de deposição aleatória com relaxação deve ser uma generalização da equação de deposição aleatória que inclua a correlação entre sítios vizinhos. É razoável supor que a equação de crescimento tenha a forma:

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = G(h, x, t) + \eta(x, t). \quad (2.12)$$

Para encontrarmos o termo $G(h, x, t)$ podemos usar princípios de simetria [1] que permitem associar uma equação estocástica ao modelo:

*A equação não pode depender da escolha da origem do tempo, deve ser invariante pela transformação $t \rightarrow t + \delta$. Esta simetria exclui a dependência explícita do tempo. Não podemos ter termos como t ou t^2 em $G(h, x, t)$

*O crescimento deve ser independente de onde definimos $h = 0$, ou seja, a equação deve ser invariante pela transformação $h \rightarrow h + \delta$. A equação não pode ter dependência explícita de h , mas pode ser construída incluindo termos como $\nabla h, \nabla^2 h, \nabla^n h$.

*A equação não deve depender de um valor particular de x , deve ser invariante pela transformação $x \rightarrow x + \delta$. A função G não pode depender explicitamente de x .

*Por simetria, devemos excluir derivadas espaciais de ordem ímpar tais como ∇h e $\nabla(\nabla^2 h)$, uma vez que a equação deve ser invariante pela transformação $x \rightarrow -x$.

*Como as flutuações são simétricas em relação à altura média da interface, é razoável supor que devemos ter invariância pela transformação $h \rightarrow -h$. Esta simetria elimina termos como $(\nabla h)^2$ e $(\nabla h)^4$.

Para chegarmos à forma final da equação de crescimento eliminamos todos os termos que violam pelo menos uma das condições de simetria. A equação mais geral possível está escrita abaixo, onde n, j e k são inteiros positivos. Para simplificar a notação não foram colocados os coeficientes na frente dos termos. Portanto,

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = (\nabla^2 h) + (\nabla^4 h) + \dots (\nabla^{2n} h) + (\nabla^2 h)(\nabla h)^2 + \dots (\nabla^{2k})(\nabla h)^{2j} + \eta(x,t). \quad (2.13)$$

Como os expoentes de escala devem ser válidos também nos limites $t \rightarrow \infty$ e $x \rightarrow \infty$, as derivadas de maior ordem podem ser negligenciadas sem perda de generalidade. Podemos usar argumentos de escala [1] para mostrar que, com exceção do termo $\nabla^2 h$, todas as outras derivadas são irrelevantes, ou seja, não afetam o comportamento de escala da equação de crescimento neste modelo. Então, a equação mais simples para descrever o modelo de deposição aleatória com relaxação, conhecida como equação de Edwards-Wilkinson é:

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \eta(x,t). \quad (2.14)$$

A constante ν é denominada de tensão superficial e o efeito do termo $\nu \nabla^2 h$ é suavizar o perfil da interface. Para melhor compreender esse fato, suponha que em um certo instante de tempo a interface tenha uma flutuação na altura em torno de um ponto de máximo. Em um instante posterior $t + \delta$, desprezando o termo $\eta(x,t)$, podemos escrever:

$$h(x, t + \delta) \approx \delta \nu \nabla^2 h + h(x, t).$$

Lembrando que o laplaciano $\nabla^2 h$ é negativo no máximo de $h(x,t)$, podemos observar que o termo $\nu \nabla^2 h$ redistribui as irregularidades da superfície, deixando a interface com uma forma mais suave.

A equação de Edwards – Wilkinson, por ser linear, pode ser resolvida analiticamente. Por outro lado, podemos utilizar argumentos de escala para determinar os expoentes de crescimento. Uma vez que esses argumentos podem ser usados mesmo nas situações em que as soluções exatas não sejam possíveis, vamos utiliza-los para determinar os expoentes do modelo. O aspecto estocástico da equação de crescimento é dado pelo ruído $\eta(x, t)$, que será considerado não correlacionado, obedecendo as propriedades definidas pelas relações (2.10) e (2.11):

$$\langle \eta(x, t) \rangle = 0 ,$$

$$\langle \eta(x, t) \eta(x', t') \rangle = 2D \delta(x - x') \delta(t - t') .$$

A interface no modelo de deposição aleatória com relaxação é auto-afim e suas propriedades de reescala são: $x \rightarrow x' = bx$ e $h \rightarrow h' = b^\alpha h$. A equação de Edwards-Wilkinson tem de ser invariante sob estas transformações. Como a interface também depende do tempo, precisamos reescalar o tempo $t \rightarrow t' = b^z t$. Usando a propriedade da função delta:

$$\delta^d(ax) = \frac{1}{a^d} \delta^d(x) , \quad (2.15)$$

onde d é a dimensão espacial, temos que:

$$\langle \eta(x, t) \eta(x', t') \rangle \Rightarrow \langle \eta(bx, b^z t) \eta(bx', b^z t') \rangle = 2D \delta^d(bx - bx') \delta(b^z t - b^z t') ,$$

$$\langle \eta(x, t) \eta(x', t') \rangle \Rightarrow 2Db^{-d-z} \delta^d(x - x') \delta(t - t') . \quad (2.16)$$

Podemos agora reescalar a equação de Edwards-Wilkinson:

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

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

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

Para que a equação seja invariante, cada um dos termos deve ser independente de b, ou seja:

$$z-2=0 \quad \text{e} \quad \frac{z-d-2\alpha}{2}=0 .$$

Então,

$$\alpha = \frac{2-d}{2} , \tag{2.17}$$

$$\beta = \frac{2-d}{4} , \tag{2.18}$$

$$z = 2 . \tag{2.19}$$

Para $d=1$, os valores dos expoentes são $\alpha=1/2$, $\beta=1/4$ e $z=2$. Simulações numéricas para o modelo discreto fornecem valores dos expoentes muito próximos dos valores encontrados para o modelo contínuo, mostrando que eles pertencem à mesma classe de universalidade. Para a equação de Edwards - Wilkinson os expoentes de escala dependem da interface. Se a dimensão for maior que 2 o expoente da rugosidade se torna negativo, indicando que a interface

se torna plana, ou seja, cada irregularidade produzida pelo ruído é suprimida pela tensão superficial. O modo como a tensão superficial reorganiza a superfície é similar à característica que difunde as partículas pelos sítios de menor altura. O modelo de deposição aleatória com relaxação e a equação de Edwards - Wilkinson pertencem à mesma classe de universalidade, pois seus expoentes de crescimento são iguais.

MODELO DA MAIOR CURVATURA

O modelo da maior curvatura também apresenta correlação entre sítios vizinhos, levando a uma saturação da interface. O mecanismo de difusão no modelo da maior curvatura é diferente daquele do modelo da deposição aleatória com relaxação implicando em expoentes diferentes, o que caracteriza uma nova classe de universalidade. O algoritmo que descreve o modelo da maior curvatura tem os seguintes passos básicos:

*Escolhemos um sítio (x) aleatoriamente. Calculamos para o sítio (x) e para os dois sítios vizinhos mais próximos as correspondentes curvaturas. Por exemplo, para o sítio (x) temos $[h(x+1)+h(x-1)-2h]$.

*Adicionamos uma unidade para o sítio de maior curvatura. Se existir mais de um sítio satisfazendo a condição de maior curvatura, o escolhemos aleatoriamente.

No modelo de deposição aleatória com relaxação a condição para a difusão era o critério das diferenças de altura $|\nabla h|$. Para o modelo da maior curvatura as

diferenças de altura não tem importância, como no RDSR, mas sim a curvatura $\nabla^2 h = [h(x+1) + h(x-1) - 2h]$ é fundamental .

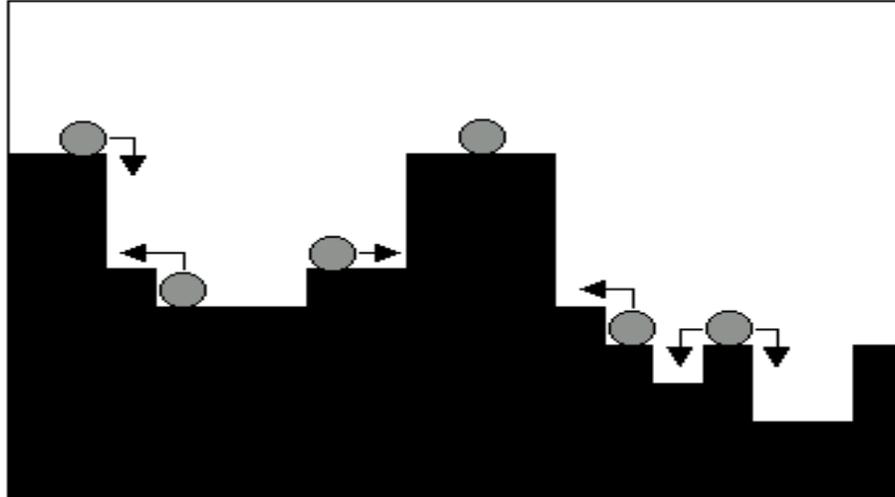


Figura 2.3: Representação esquemática das situações possíveis no modelo da maior curvatura. As setas indicam o sentido de movimento das partículas após a deposição.

O modelo discreto da maior curvatura tem expoentes que são consistentes com a equação de difusão de Mullins–Herring [13], que é uma equação linear de quarta ordem, dada por:

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = -\mu \nabla^4 h(x,t) + \eta(x,t) . \quad (2.20)$$

Argumentos de escala podem ser usados facilmente nesta equação para calcular os expoentes exatamente da mesma forma que fizemos para o caso da deposição aleatória com relaxação. Os expoentes obtidos são:

$$\alpha = \frac{4-d}{2} , \quad (2.21)$$

$$\beta = \frac{4-d}{8}, \quad (2.22)$$

$$z = 4, \quad (2.23)$$

onde lembramos que d é a dimensão espacial. Para uma rede unidimensional temos que $\alpha = 3/2$, $\beta = 3/8$ e $z = 4$. Estes valores dos expoentes coincidem com os valores obtidos através de simulação numérica do modelo da maior curvatura indicando que o modelo da maior curvatura e a equação de Mullins - Herring pertencem à mesma classe de universalidade.

O crescimento de interfaces rugosas fora do equilíbrio tem sido estudado tanto com o uso de equações de crescimento contínuas quanto pelo uso de simulações numéricas de modelos discretos. Várias classes de universalidade para os modelos dinâmicos têm sido identificadas, onde cada classe corresponde a uma determinada equação de crescimento contínua da altura $h(x, t)$ que descreve a interface. Existe uma grande dificuldade em se estabelecer a equivalência entre a equação contínua e o seu modelo discreto correspondente. Em geral, isto é feito de um modo *ad hoc*, comparando-se os expoentes encontrados em simulações numéricas de modelos discretos com aqueles obtidos analítica ou numericamente a partir das equações estocásticas contínuas. Agora que os modelos foram apresentados podemos partir para a análise, nos capítulos seguintes, da competição entre eles.

Capítulo 3

COMPETIÇÃO ENTRE OS MODELOS DE DEPOSIÇÃO ALEATÓRIA E DEPOSIÇÃO ALEATÓRIA COM RELAXAÇÃO

Neste capítulo vamos considerar o comportamento de uma interface quando investigamos a competição entre dois modelos, mais precisamente, a competição entre o modelo de deposição aleatória e o modelo de deposição aleatória com relaxação. Para simplificar vamos usar RD para o modelo de deposição aleatória e RDSR para o modelo de deposição aleatória com relaxação.

A simulação numérica do modelo discreto de competição entre os modelos RD e RDSR foi desenvolvida para redes unidimensionais de comprimento mínimo $L = 32$ sítios e máximo $L = 2000$ sítios, onde as partículas são depositadas de acordo com as regras da RD com uma probabilidade p , ou segundo as regras da RDSR com uma probabilidade $q = 1 - p$. As simulações foram realizadas considerando condições periódicas de contorno nos extremos da rede. O número de amostras variou de 1000 para redes com comprimento $L = 32$ até 50 amostras para redes de comprimento $L = 2000$ sítios. Cada unidade de tempo t corresponde a um passo de Monte Carlo (MCS), resultando na deposição de L partículas, o que faz a altura de cada sítio crescer em média de uma unidade.

Para um substrato plano unidimensional de tamanho $L = 128$, foram simulados crescimentos com várias probabilidades p . A figura 3.1 mostra que a rugosidade da superfície cresce de acordo com a lei de potência $w(t) \approx t^\beta$, onde β é o expoente de crescimento. Para simulações com $p < 1$ observamos o aparecimento de correlações, ou seja, com a evolução temporal do sistema o comprimento de correlação ξ cresce, e inevitavelmente atinge o tamanho da rede

saturando o sistema. No regime de saturação a rugosidade assume um valor constante que vai com L^α , onde α é o expoente de rugosidade.

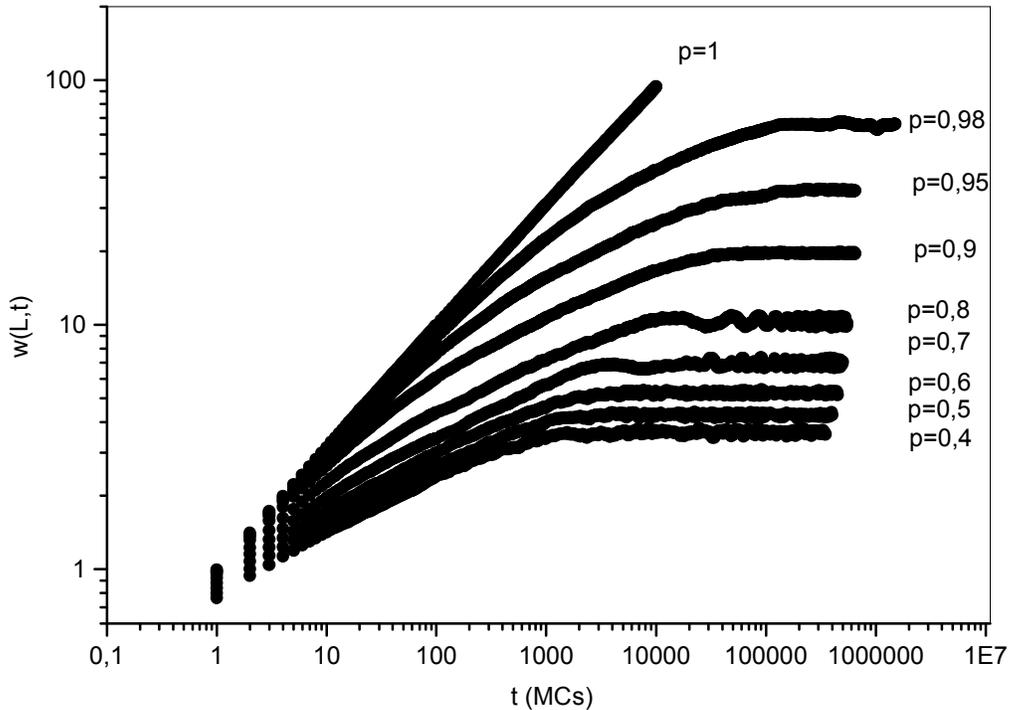


Figura 3.1: Competição entre os modelos RD e RDSR para vários valores de p , onde p é a probabilidade de ocorrer a deposição aleatória. Foi utilizada uma rede de comprimento 128 sítios.

Na deposição aleatória não ocorre saturação ($p = 1$) e o expoente de crescimento é $\beta = 1/2$. No modelo RDSR puro com interface unidimensional, os expoentes têm os valores $\beta = 1/4$ e $\alpha = 1/2$. Na figura 3.1, vemos o comportamento da competição RD/RDSR para alguns valores de p . Para $p=1$, o gráfico mostra o comportamento característico da deposição aleatória pura. À medida que p diminui começa a aparecer o efeito da relaxação e a correlação leva a uma rugosidade constante no regime de saturação. Para valores de p próximos de 1 o tempo de saturação é grande, uma vez que o comprimento de correlação ξ cresce lentamente devido a interferência da deposição aleatória no processo de crescimento. Quanto menor o valor de p menor é o valor da rugosidade de

saturação e menor o valor do tempo necessário para se atingir o regime de saturação.

Na figura 3.2 fixamos o valor de p em 0.8, e simulamos o modelo para valores de L variando de 32 a 256. A figura 3.2 mostra que as curvas apresentam três regiões representando diferentes regimes. Para tempos pequenos o comprimento de correlação ξ ainda é pequeno e o comportamento do modelo de deposição aleatória é predominante, levando a um valor para a inclinação da reta tangente em torno de $\frac{1}{2}$.

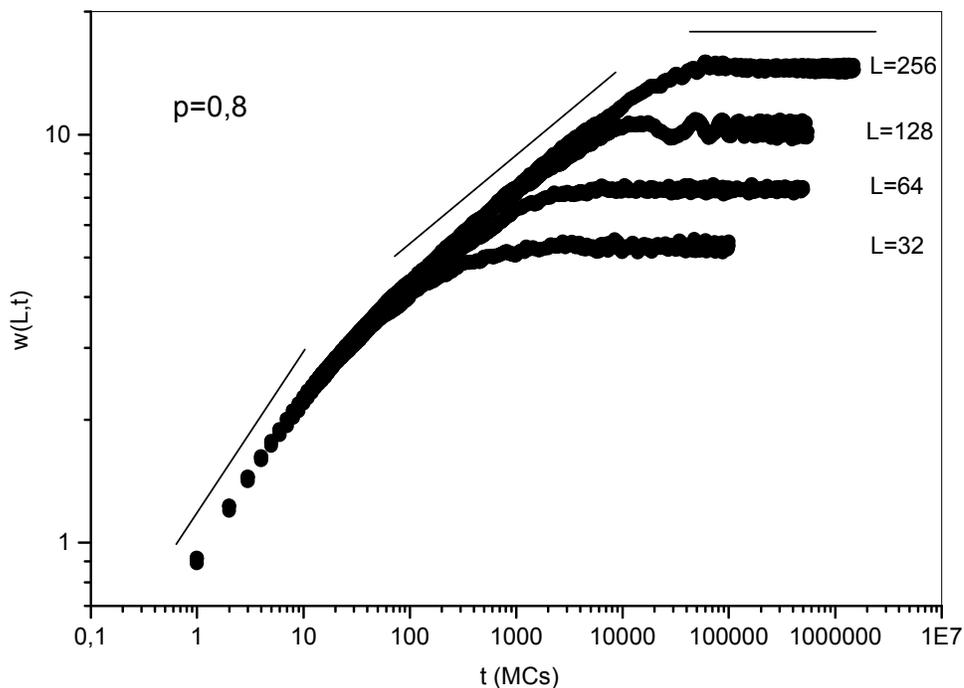


Figura 3.2: Competição RD/RDSR com probabilidade fixa $p=0.8$ para alguns valores de L . As linhas mostram claramente os três regimes que ocorrem durante o crescimento.

À medida que o tempo cresce as correlações passam a desempenhar um papel cada vez mais importante, aumentando o comprimento de correlação e o modelo da deposição aleatória com relaxação assume uma maior influencia. Nesta região, o valor da inclinação da reta de ajuste aos pontos é igual a $\frac{1}{4}$, característico do modelo RDSR.

Acima do tempo de saturação as correlações se estendem por todo o sistema, e a rugosidade não aumenta mais. Na primeira fase do crescimento a rugosidade tem um comportamento dado por:

$$w(t) \approx t^{\beta_{RD}} \quad (\text{tempos curtos}). \quad (3.1)$$

Na segunda parte do gráfico, quando as correlações passam a predominar e a inclinação do gráfico diminui para o valor característico do modelo de deposição aleatória com relaxação, temos:

$$w(t) \approx t^{\beta_{RDSR}}. \quad (3.2)$$

É interessante notar que, apesar de termos uma mistura entre dois modelos, podemos distinguir claramente que os mecanismos de cada um deles predominam em certas janelas temporais.

Como para valores de tempo grandes o modelo RDSR predomina, vamos adotar a análise proposta por Horowitz e colaboradores [10] para estudar a rugosidade no regime de saturação, ou seja, que a rugosidade no regime de saturação depende do tamanho da rede L e da probabilidade de ocorrer a deposição aleatória com relaxação $q = 1 - p$.

A figura 3.3 mostra o gráfico que sugere uma equação para a rugosidade de saturação que depende da probabilidade de deposição aleatória com relaxação dada por:

$$w_s(L, q) \approx L^{\alpha_{RDSR}} q^{-\delta}. \quad (3.3)$$

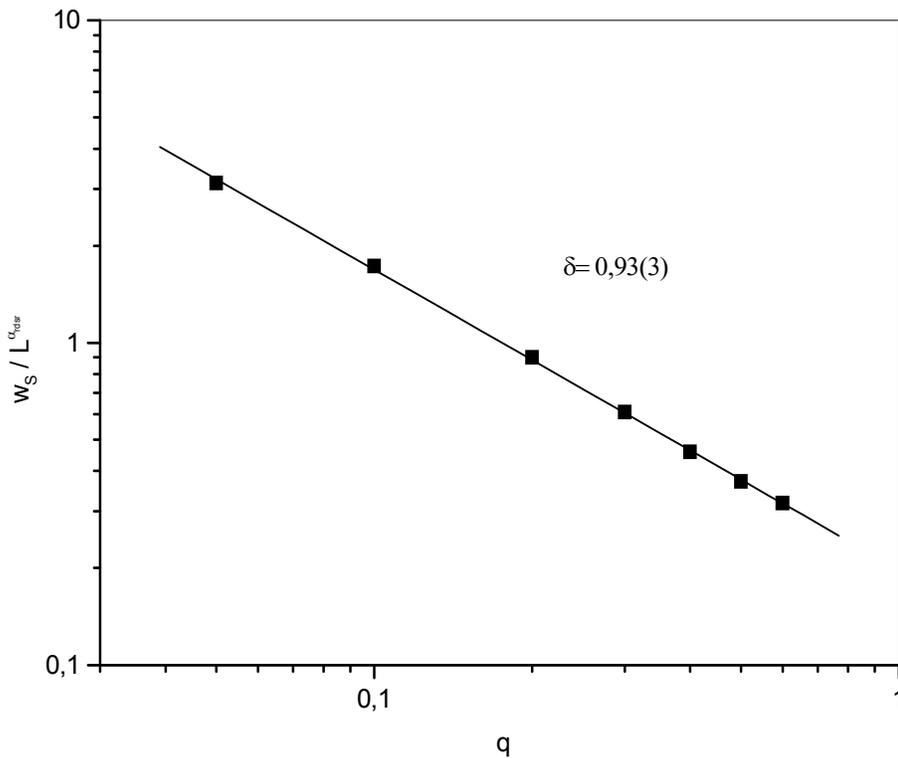


Figura 3.3: Dependência da rugosidade de saturação para uma rede linear de comprimento L em função da probabilidade de deposição aleatória com relaxação q .

Os valores da rugosidade de saturação foram obtidos para uma rede de tamanho $L=128$. A reta que melhor se ajusta aos pontos tem inclinação $0.93 \pm 0,03$, e outras simulações com tamanhos de rede diferentes mostram a mesma inclinação. No gráfico da figura 3.4 repetimos o procedimento para analisar o tempo de saturação no modelo competitivo. Esta figura foi obtida para uma rede de tamanho $L=128$ e nos leva a considerar que a equação que relaciona o tempo de saturação com o tamanho da rede e a probabilidade de deposição aleatória com relaxação é semelhante à equação da rugosidade mostrada anteriormente.

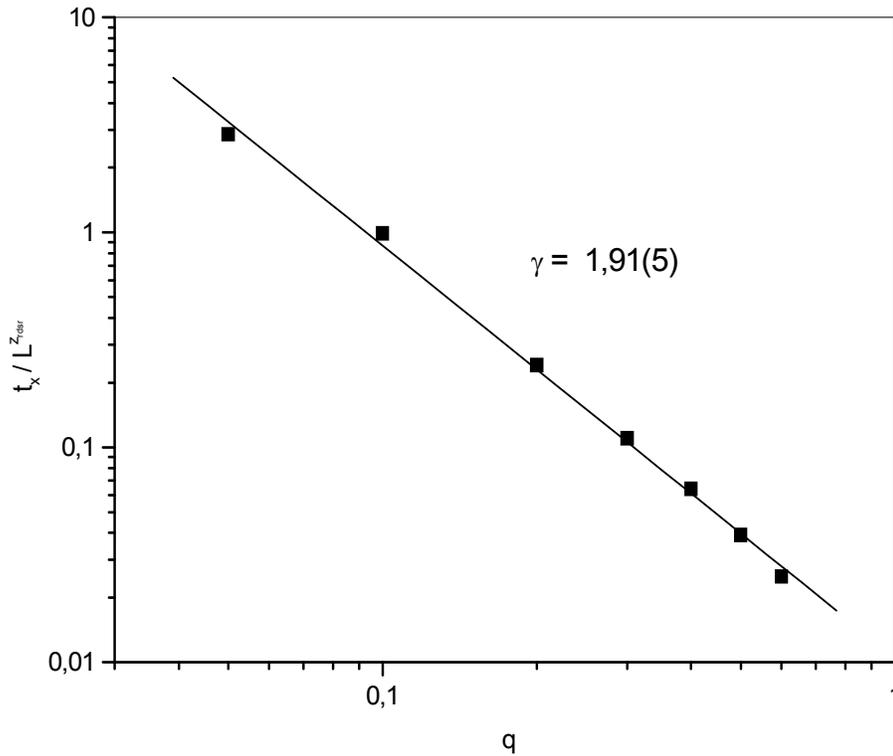


Figura 3.4: Dependência do tempo de saturação para uma rede linear de comprimento L em função da probabilidade de deposição aleatória com relaxação q .

A equação, proposta por Horowitz e colaboradores, é dada por :

$$t_x(L, q) \approx L^{z_{RDSR}} q^{-\gamma}. \quad (3.4)$$

O valor obtido para a inclinação da reta foi $1.91 \pm 0,05$. Simulações para outros tamanhos de rede confirmam o resultado. Para se determinar o comportamento da rugosidade na região intermediária, antes da saturação, foram realizadas simulações com uma rede de maior tamanho ($L = 2000$). A figura 3.5 mostra o resultado obtido para alguns valores de q .

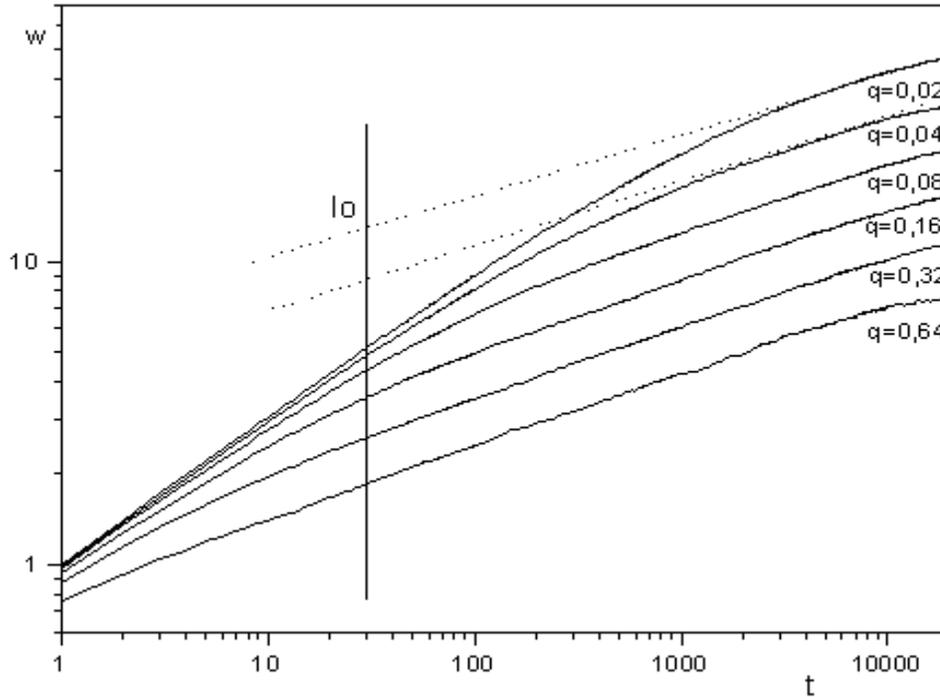


Figura 3.5 : Comportamento da rugosidade para tempos intermediários, para alguns valores da probabilidade da deposição aleatória com relaxação q .

Esta figura mostra as retas paralelas pontilhadas na região onde $\beta \approx 1/4$, região onde a deposição aleatória com relaxação predomina. Podemos ver que as linhas no gráfico de escala logarítmica estão igualmente espaçadas. Seja I_o a ordenada da intersecção da linha vertical com a curva de rugosidade, ou seja, esta grandeza tem relação direta com a rugosidade. A figura 3.6 mostra o comportamento de I_o em função da probabilidade q . Este gráfico, que apresenta uma inclinação 0.51 ± 0.07 , permite escrever uma equação para a rugosidade do modelo competitivo RD/RDSR dada por:

$$w(t, q) \approx t^{\beta_{RDSR}} q^{-\varepsilon}. \quad (3.5)$$

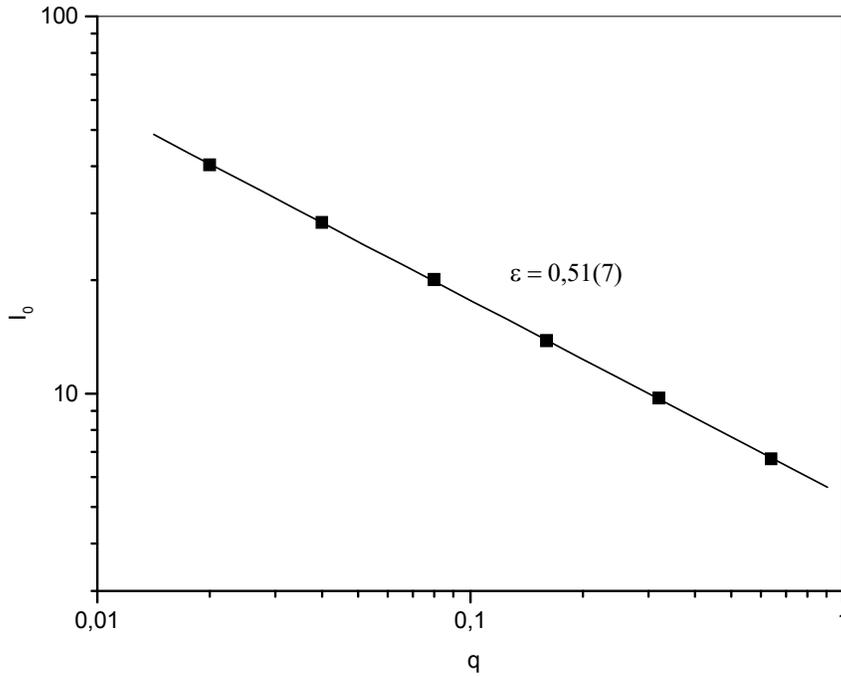


Figura 3.6: Gráfico da variação da rugosidade em função da probabilidade de deposição aleatória com relaxação q em uma simulação com rede de tamanho $L=2000$, na região de tempos intermediários.

Como o comportamento de escala nos modelos puros é dada pela relação de escala da expressão (1.8), podemos adaptar para o modelo com competição, desde que os tempos não sejam pequenos, a seguinte relação de escala:

$$w(L, q, t) \approx L^{\alpha_{RDSR}} q^{-\delta} f\left(\frac{t}{L^{\gamma_{RDSR}} q^{-\gamma}}\right). \quad (3.6)$$

Fazendo-se as mesmas considerações da introdução, percebemos que existem dois regimes diferentes. Para $u \ll 1$, que corresponde a $t \ll t_x$, temos $f(u) \approx u^{\beta_{RDSR}}$. Quando $t \gg t_x$ a interface satura e $u \gg 1$ fazendo $f(u) = const.$ A validade dessas relações pode ser demonstrada fazendo-se o gráfico de w/w_S

em função de t/t_x para diferentes valores de q , e mostrando que elas colapsam em uma única curva com as propriedades acima.

Podemos mostrar também que os expoentes δ , γ e ε não são independentes. Chamamos de t_x o instante de tempo em se inicia a saturação. A forma de se relacionar os expoentes de crescimento do modelo competitivo é obtida aproximando-se de t_x pela esquerda e pela direita, na evolução da rugosidade:

$$w(t_x) \approx t_x^{\beta_{RDSR}} q^{-\varepsilon} \Leftarrow \text{esquerda}$$

$$w(t_x) \approx L^{\alpha_{RDSR}} q^{-\delta} \Leftarrow \text{direita}$$

$$t_x^{\beta_{RDSR}} q^{-\varepsilon} = L^{\alpha_{RDSR}} q^{-\delta}$$

$$\left(L^{\gamma_{RDSR}} q^{-\gamma}\right)^{\beta_{RDSR}} q^{-\varepsilon} = L^{\alpha_{RDSR}} q^{-\delta}$$

$$L^{z_{RDSR} \beta_{RDSR}} q^{-\gamma \beta_{RDSR}} q^{-\varepsilon} = L^{\alpha_{RDSR}} q^{-\delta}.$$

Como $z = \alpha / \beta$, então:

$$-\gamma \beta_{RDSR} - \varepsilon + \delta = 0 \tag{3.7}$$

Usando os valores obtidos numericamente, $\delta = 0.93$, $\varepsilon = 0.51$ e $\gamma = 1.91$, verificamos a relação acima: $-\gamma \beta_{RDSR} - \varepsilon + \delta = 0.057$, valor praticamente nulo. Podemos imaginar que os valores racionais que poderiam representar a

competição entre a deposição aleatória e a deposição aleatória com relaxação no limite onde $L \rightarrow \infty$ seriam $\varepsilon = 1/2$, $\gamma = 2$ e $\delta = 1$.

A equação contínua para o modelo da deposição aleatória, como apresentada no capítulo 2 é:

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

Para o modelo de deposição aleatória com relaxação de superfície, o crescimento é descrito pela equação de Edwards-Wilkinson:

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

No modelo com competição podemos entender que a tensão superficial ν pode atuar com uma probabilidade q , de forma que $\nu = \nu(q)$. A equação de Edwards-Wilkinson generalizada para o modelo de competição fica:

$$\frac{\partial h(x, t)}{\partial t} = \nu(q) \nabla^2 h + F + \eta(x, t). \quad (3.8)$$

A dependência em q da tensão superficial deve obedecer às condições: $\nu(q=1) = \nu_0$ para a deposição aleatória com relaxação pura e $\nu(q=0) = 0$, para a deposição aleatória pura. A equação pode ser resolvida de forma exata no espaço de Fourier [10] confirmando os valores dos expoentes. No próximo capítulo

aplicaremos a técnica utilizada aqui para estudar a competição entre o modelo da maior curvatura e o modelo da deposição aleatória.

Capítulo 4

COMPETIÇÃO ENTRE OS MODELOS DE DEPOSIÇÃO ALEATÓRIA E DA MAIOR CURVATURA

Os mecanismos básicos de crescimento para o modelo da maior curvatura foram apresentados no capítulo 2, juntamente com os seus expoentes de crescimento [13,14]. Neste capítulo vamos estudar o comportamento de uma superfície que cresce seguindo as regras do modelo da deposição aleatória competindo com as regras de crescimento do modelo da maior curvatura. As simulações numéricas do modelo discreto unidimensional que levam em conta a competição entre os modelos RD e LC foram desenvolvidas para redes lineares de comprimento mínimo $L=20$ sítios e comprimento máximo $L=1000$ sítios. As partículas são depositadas segundo as regras do modelo da deposição aleatória com uma probabilidade p e segundo as regras do modelo da maior curvatura com uma probabilidade $q = 1 - p$. O número de amostras varia desde 500 para simulações com rede de comprimento $L=20$ e $p=0.32$ até 50 para $L=40$ e $p=0.02$. As simulações foram realizadas considerando condições periódicas de contorno nos extremos da rede e para cada unidade de tempo t , correspondente a um passo de Monte Carlo (MCS), resulta na deposição de L partículas, fazendo com que cada sítio cresça, em média, uma unidade em cada intervalo de tempo.

As figuras 4.1 e 4.2 mostram simulações do crescimento para $L=20$ e $L=40$ sítios para vários valores da probabilidade q . Podemos perceber nitidamente que a rugosidade da superfície cresce segundo uma lei de potência dada pela equação (1.4).

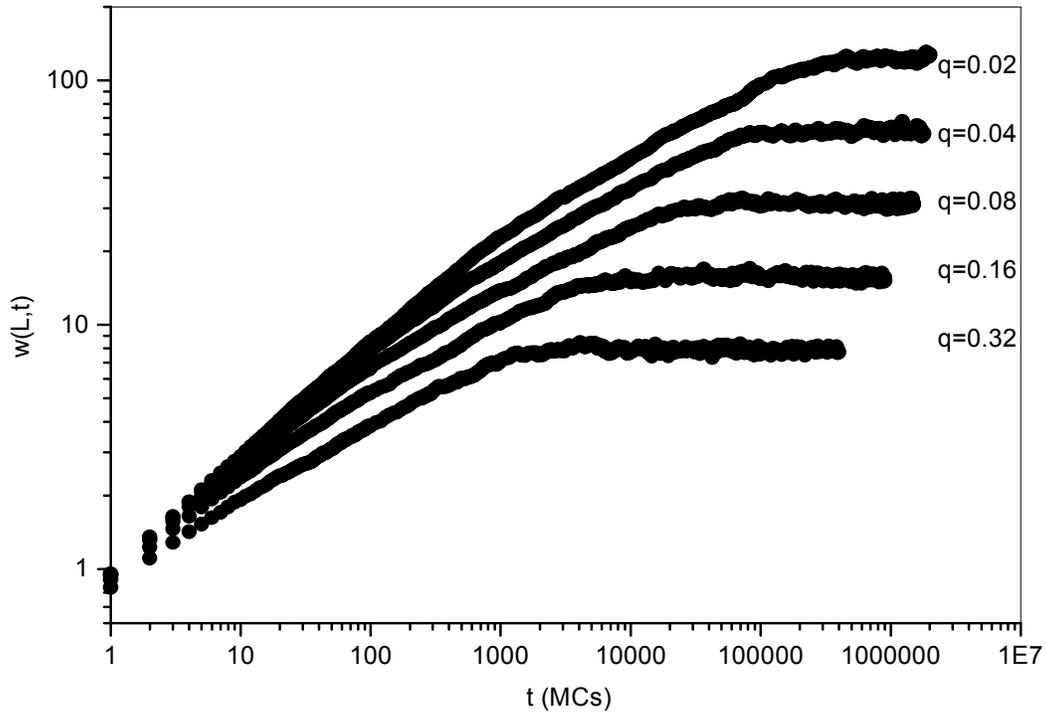


Figura 4.1: Evolução temporal da rugosidade para uma rede unidimensional de comprimento $L=20$ e alguns valores da probabilidade q .

Quando q aumenta as correlações proporcionadas pelo modelo da maior curvatura ficam mais evidentes, fazendo o comprimento de correlação ξ crescer, gerando curvas que saturam em tempos menores. Como vimos, no modelo da deposição aleatória, não ocorre saturação e o expoente de crescimento é $\beta = 1/2$. No modelo da maior curvatura unidimensional os expoentes são $\beta = 3/8$ e $\alpha = 3/2$. À medida que q diminui o tempo de saturação se torna cada vez maior, pois o comprimento de correlação ξ cresce lentamente devido a uma maior importância do modelo da deposição aleatória no crescimento da interface. Quanto menor o valor de q maior é o valor da rugosidade de saturação e maior o tempo necessário para se atingir o regime de saturação.

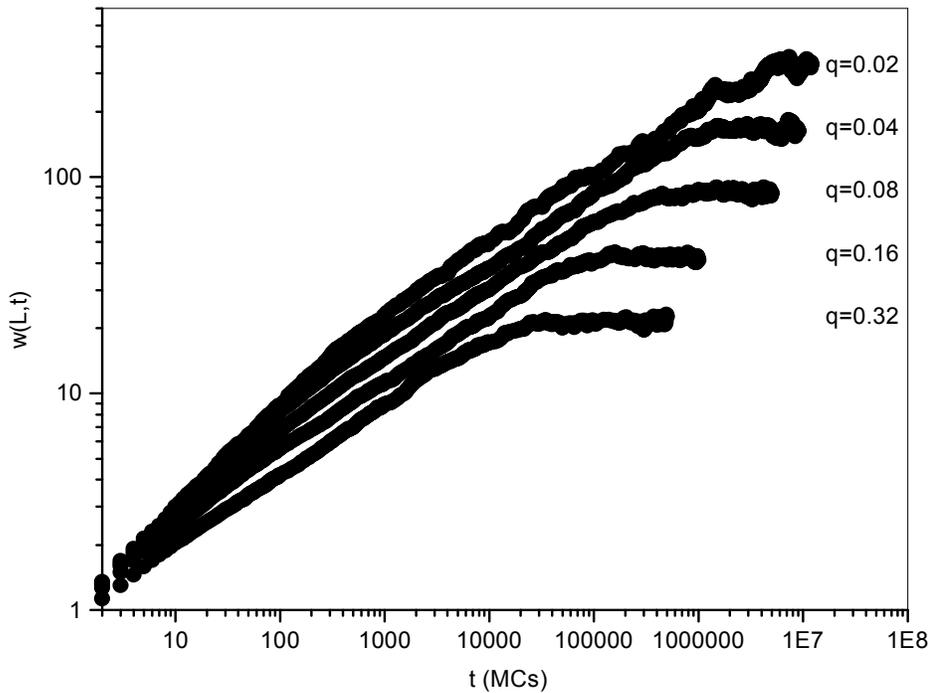


Figura 4.2: Evolução temporal da rugosidade para uma rede unidimensional com 40 sítios para alguns valores da probabilidade do modelo da maior curvatura q .

Como o expoente dinâmico do modelo da maior curvatura é $z = 4$, um valor bastante grande, os tempos de saturação acabam apresentando valores bem maiores que os tempos de saturação da competição RD/RDSR estudados no capítulo 3.

Na figura 4.3 mostramos uma curva que apresenta de forma clara as três regiões com diferentes regimes. Para tempos curtos o comprimento de correlação ainda é pequeno e o comportamento do modelo de deposição aleatória é predominante, o que pode ser comprovado pela inclinação da reta tangente, cujo valor é 0.49, um valor muito próximo de $\frac{1}{2}$. Com o passar do tempo, o comprimento de correlação ξ vai aumentando e o modelo da maior curvatura passa a ter cada vez mais importância, e nesta região, a inclinação da reta de ajuste aos pontos é de 0.36, valor muito próximo de $\frac{3}{8}$, característico do modelo de maior curvatura.

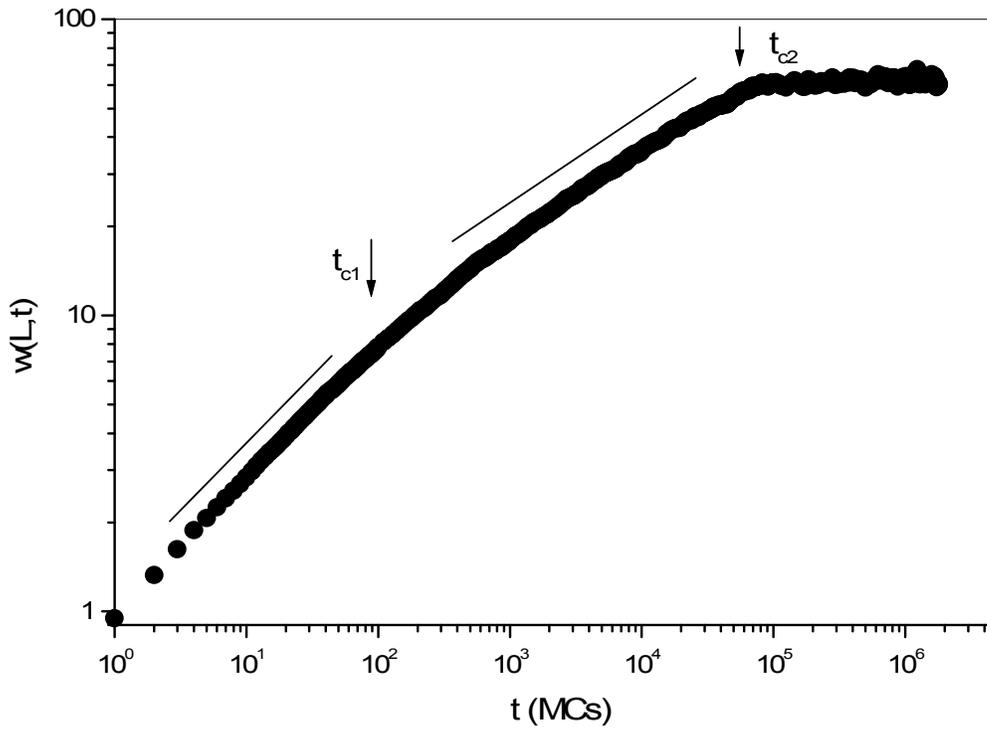


Figura 4.3: Rugosidade versus o tempo para o modelo competitivo RD/LC com $L=20$ e $q=0.04$. t_{c1} e t_{c2} indicam as regiões de mudança no comportamento dinâmico

Acima do tempo de saturação o comprimento de correlação se igualou-se ao tamanho da rede e a rugosidade não aumenta mais. A primeira fase do crescimento apresenta um comportamento da rugosidade dado por:

$$w(t) \approx t^{\beta_{RD}} \quad (\text{tempos curtos}). \quad (4.1)$$

Na segunda parte do gráfico, quando o comportamento ditado pelo modelo da maior curvatura passa a predominar, temos:

$$w(t) \approx t^{\beta_{LC}}. \quad (4.2)$$

Para estudar o regime de saturação vamos utilizar a abordagem proposta por Horowitz e colaboradores [10], ou seja, vamos assumir que a rugosidade depende do tamanho do sistema L e da probabilidade de ocorrência das regras do modelo da maior curvatura q . As figuras 4.4 e 4.5, obtidas para simulações com $L=20$ e $L=40$ sítios, sugerem uma relação do tipo:

$$w_s(L, q) \approx L^{\alpha_{LC}} q^{-\delta} \quad . \quad (4.3)$$

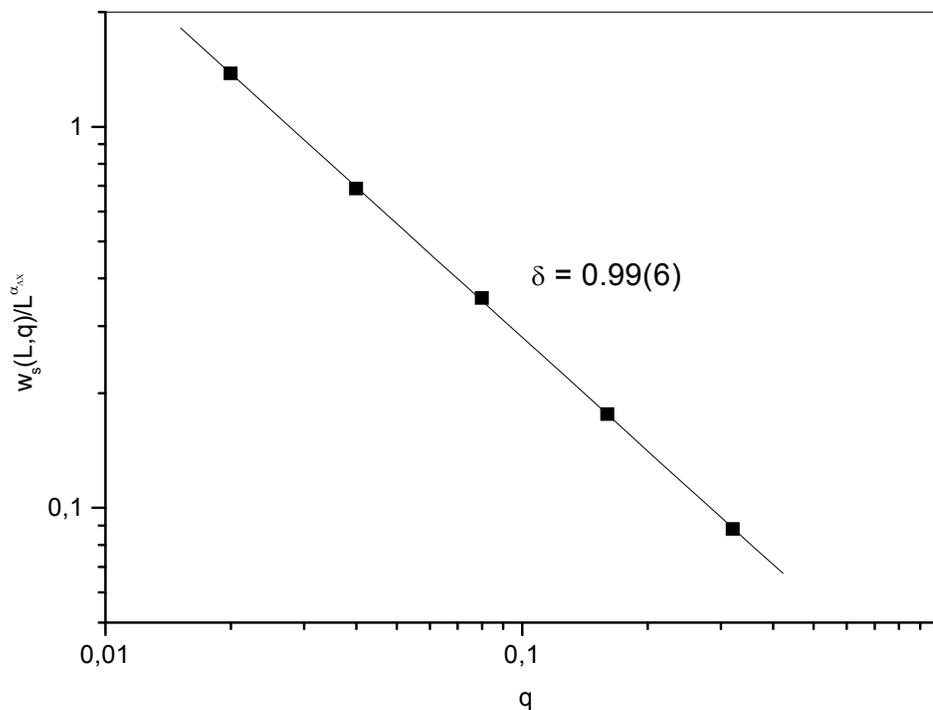


Figura 4.4: Gráfico para a determinação da dependência da rugosidade de saturação com a probabilidade de maior curvatura q . Os valores foram obtidos a partir de simulações em uma rede de tamanho $L=20$.

Para uma rede de tamanho $L = 20$, a reta que melhor se ajusta aos pontos tem inclinação de 0.99. No caso de uma rede de tamanho $L = 40$ a reta que melhor se ajusta aos pontos obtidos nas simulações foi de 0.95(7).

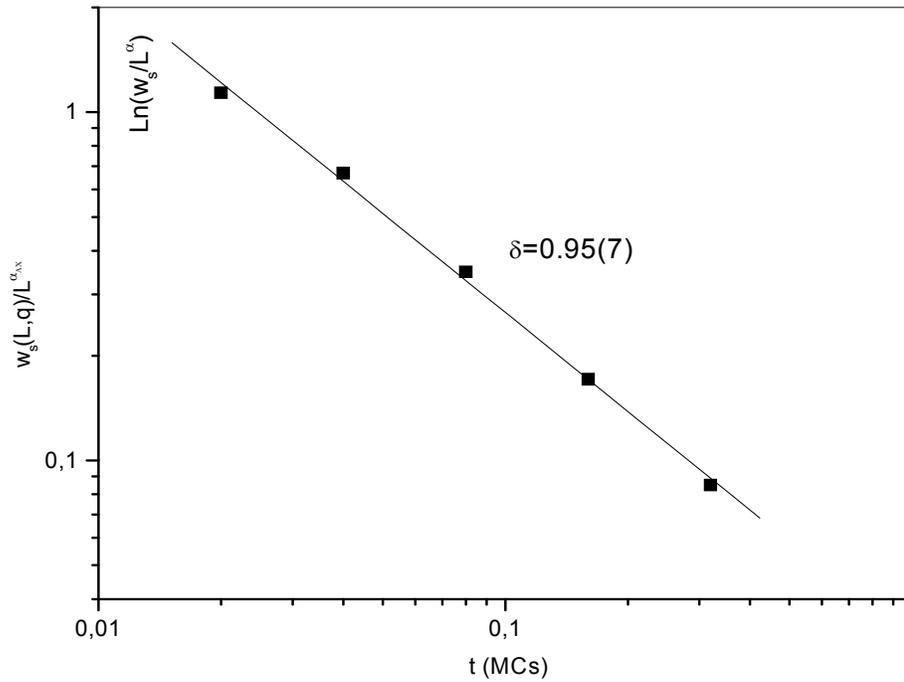


Figura 4.5: Gráfico usado para determinar a dependência da rugosidade de saturação com a probabilidade q , onde os pontos foram obtidos a partir de simulações em uma rede de tamanho $L=40$.

Nas figuras 4.6 e 4.7 repetimos o procedimento do capítulo anterior para analisar o tempo de saturação na competição RD/LC. A equação proposta para relacionar a dependência do tempo de saturação com a probabilidade q e o tamanho do sistema L é:

$$t_x(L, q) \approx L^{Z_{lc}} q^{-\gamma} . \quad (4.4)$$

Os valores obtidos para a inclinação da reta que melhor se ajusta aos dados foram 1.74(8) para uma rede de tamanho $L = 20$ e 1.76(5) para uma rede de tamanho $L = 40$ sítios.

Para se determinar o comportamento do crescimento na região intermediária, observada antes da saturação, foram realizadas simulações em uma rede de

maior tamanho ($L=1000$). A figura 4.8 mostra o resultado obtido para alguns valores de q .

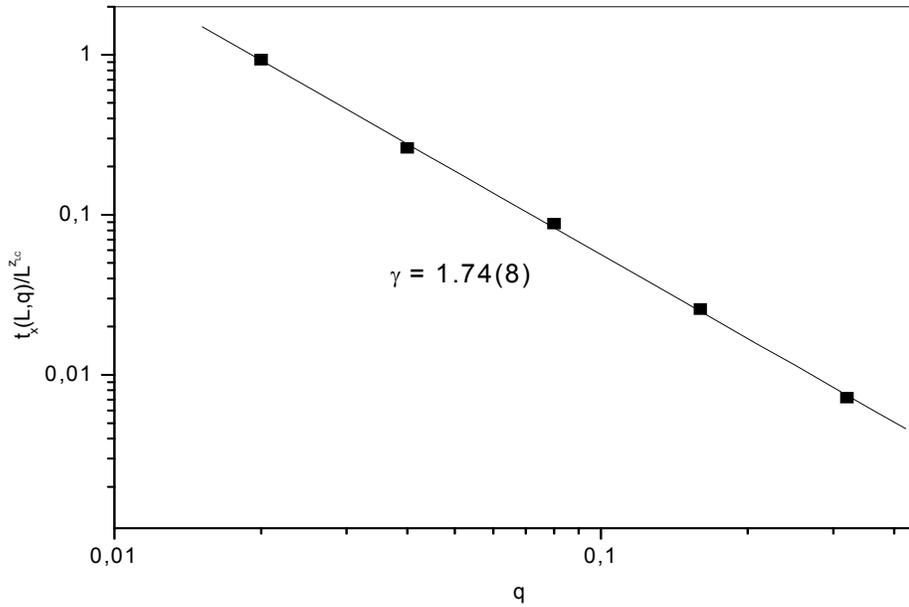


Figura 4.6: Dependência do tempo de saturação com a probabilidade q , com os pontos obtidos a partir de simulações em uma rede de tamanho $L=20$.

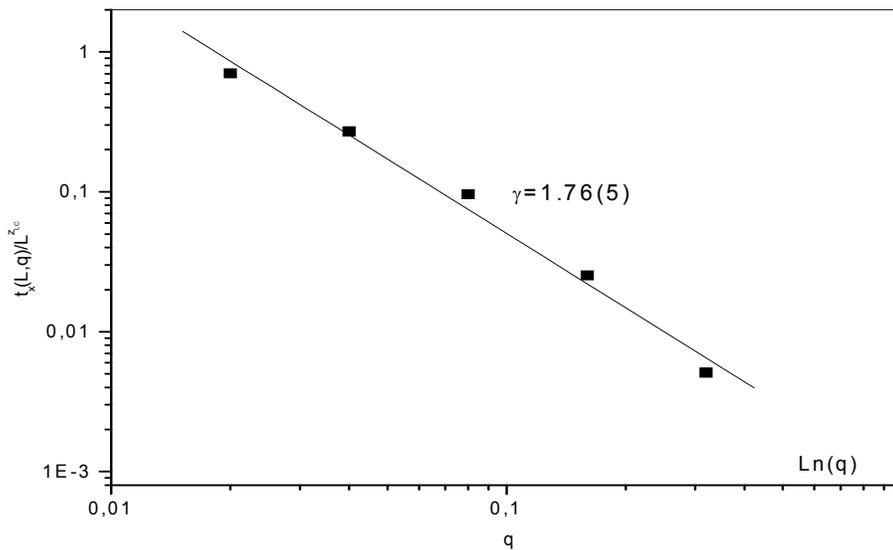


Figura 4.7: Dependência do tempo de saturação com a probabilidade q , com os pontos obtidos a partir de simulações em uma rede de tamanho $L=40$.

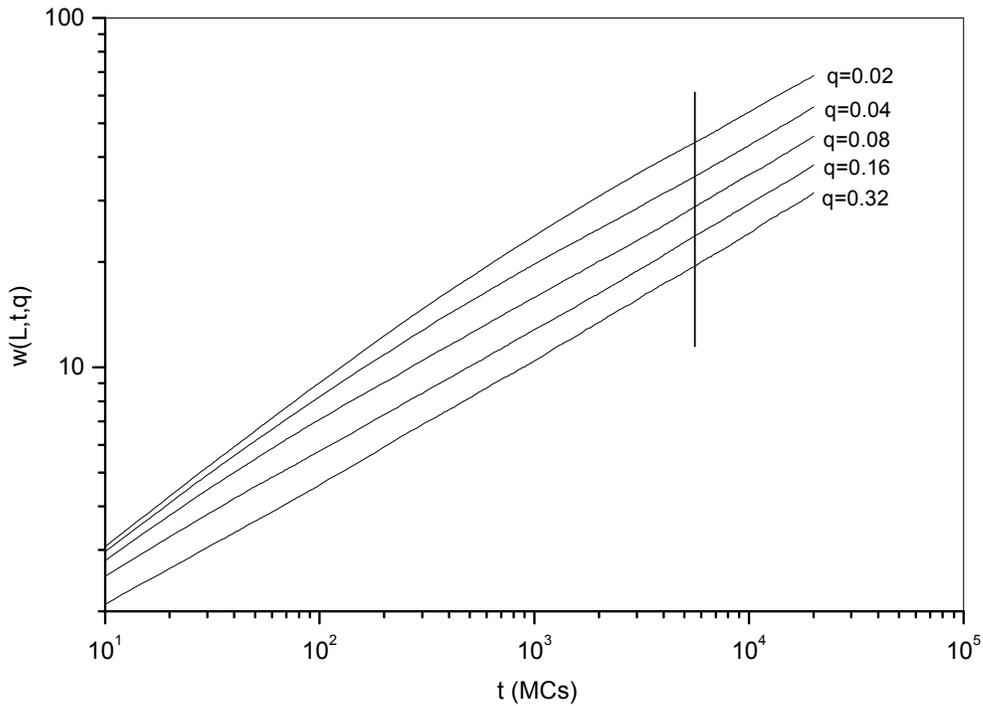


Figura 4.8: Comportamento da rugosidade para tempos intermediários e para alguns valores da probabilidade do modelo da maior curvatura q em uma rede de tamanho $L=1000$.

Na figura 4.8, a reta vertical está em uma região onde $\beta \approx 3/8$, região essa onde o modelo da maior curvatura predomina. Podemos perceber que as linhas no gráfico de escala logarítmica estão igualmente espaçadas. Se fizermos, como no capítulo 3, onde chamamos de I_o a ordenada de intersecção da linha vertical com a curva de rugosidade, fica evidente que estes pontos têm relação direta com a rugosidade num dado instante de tempo. A figura 4.9 mostra o comportamento de I_o em função da probabilidade q . Neste gráfico a inclinação da reta que melhor se ajusta aos pontos apresenta uma inclinação de 0.29. A figura 4.9 nos permite escrever uma equação para a dependência da rugosidade no parâmetro de competição entre os modelo da deposição aleatória e da maior curvatura como:

$$w(t, q) \approx t^{\beta_{LC}} q^{-\eta} . \quad (4.5)$$

Como o comportamento de escala nos modelos puros é dado pela expressão (1.8), podemos adapta-la para o modelo com competição, desde que os tempos não sejam pequenos, e obtemos a seguinte relação de escala:

$$w(L, q, t) \approx L^{\alpha_{lc}} q^{-\delta} f\left(\frac{t}{L^{\beta_{lc}} q^{-\gamma}}\right). \quad (4.6)$$

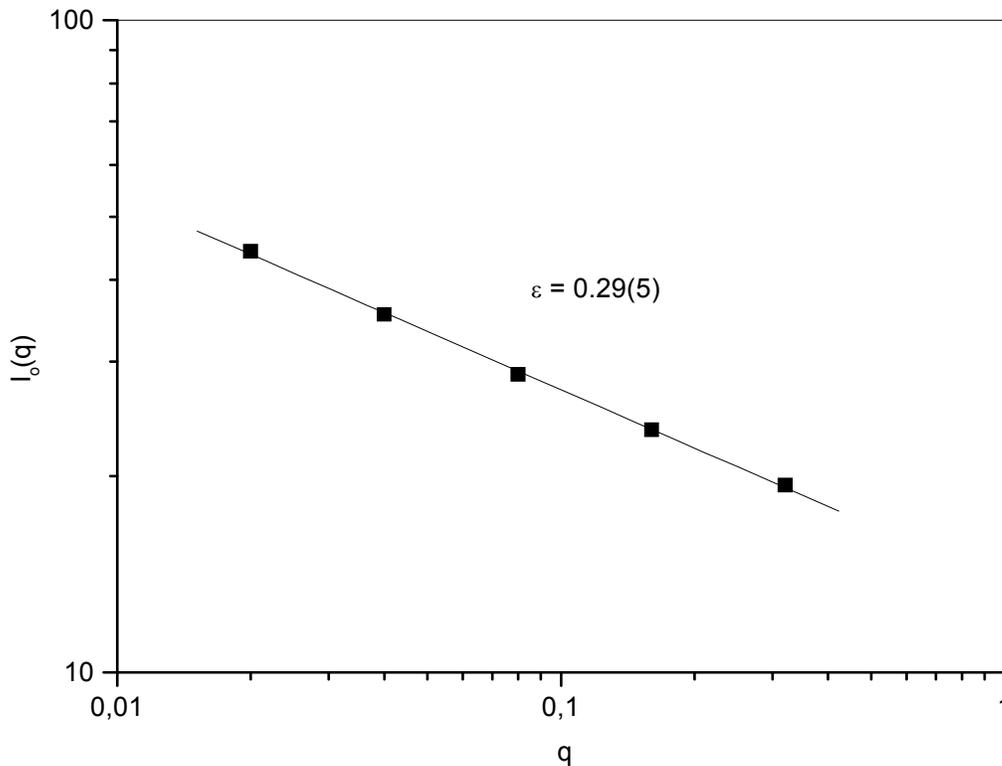


Figura 4.9: Valores de I_o obtidos da figura 4.8 em função de q . A linha reta com inclinação igual a $0,29 \pm 0,05$ corresponde ao melhor ajuste aos pontos.

Fazendo-se as mesmas considerações da introdução, percebemos dois regimes distintos. Para $u \ll 1$ ($t \ll t_x$), temos $f(u) \approx u^{\beta_{lc}}$. Se $t \gg t_x$, a interface satura e para $u \gg 1$ obtemos $f(u) \approx const.$ A validade destas relações pode ser

demonstrada fazendo-se o gráfico de w/w_s em função de t/t_x para as diferentes curvas. Pode-se então mostrar que elas colapsam em uma única curva com as propriedades acima.

Como fizemos no capítulo 3, podemos mostrar que os expoentes δ , γ e η não são independentes. Seguindo um procedimento idêntico ao utilizado para se obter a expressão (3.7), chegamos à relação :

$$-\gamma\beta_{LC} - \eta + \delta = 0. \quad (4.7)$$

Usando-se os valores obtidos para a rede de tamanho $L=20$: $\delta=0.99$ e $\gamma=1.74$, temos $-\gamma\beta_{LC} - \eta + \delta = 0.047$. Com os valores da rede com tamanho $L=40$: $\delta=0.95$ e $\gamma=1.76$, temos $-\gamma\beta_{LC} - \eta + \delta = 0.007$.

As expressões (2.9) e (2.20) representam equações contínuas para os modelos de deposição aleatória puro e da maior curvatura puro, respectivamente. No modelo com competição podemos imaginar que a tensão superficial μ na equação (2.20) deva atuar com uma probabilidade q , de forma que $\mu = \mu(q)$. A equação de Mullins–Herring generalizada para o modelo com competição pode ser escrita como:

$$\frac{\partial h(x,t)}{\partial t} = \mu(q)\nabla^4 h(x,t) + F + \eta(x,t). \quad (4.8)$$

A dependência em q da tensão superficial deve obedecer às condições: $\mu(q=1) = \mu_o$ para o modelo da maior curvatura puro, e $\mu(q=0) = 0$ para o modelo de deposição aleatória pura.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Neste trabalho estudamos, através de simulações numéricas de Monte Carlo, modelos de crescimento competitivos que fazem uso de diferentes mecanismos de difusão (relaxação) após a adsorção das partículas sobre um substrato. Especificamente, consideramos a competição entre os modelos de deposição aleatória pura e o de deposição aleatória com relaxação, bem como entre os modelos de deposição aleatória pura e da maior curvatura. Em ambas as situações, o mecanismo de adsorção de partículas para o modelo de deposição aleatória pura ocorria com probabilidade p . Realizamos nossas simulações seguindo as regras de cada modelo para vários comprimentos de rede L e probabilidade p . A fim de caracterizar o crescimento da superfície calculamos, em cada passo de Monte Carlo, a altura média da superfície e as flutuações $w(L, t, p)$ em torno desta. A quantidade $w(L, t, p)$, também conhecida como a largura da interface, é uma medida da rugosidade da superfície no tempo t para valores particulares de L e p . Em ambos os casos estudados observamos que a rugosidade atinge valores diferentes dependendo dos valores de L e p . Utilizando uma versão generalizada da lei de escala dinâmica de Family e Vicsek determinamos os expoentes de cruzamento entre os diferentes modelos que competem entre si. Observamos que, apesar dos valores dos expoentes de cruzamento serem diferentes em ambos os modelos de competição, eles satisfazem uma relação de escala generalizada entre os expoentes. Como os valores dos expoentes nas duas situações são diferentes, acreditamos que a competição entre o modelo da deposição aleatória pura e qualquer outro modelo

de crescimento leve a diferentes valores para os expoentes de cruzamento. Entretanto, para assegurar tal afirmação seria necessário estudar a competição entre o modelo de deposição aleatório e algum outro que apresente mecanismo de relaxação diferente do aqui apresentado. Além disso, seria interessante estudar a competição entre diferentes modelos utilizando substratos bidimensionais, visto que a função de escala de Family e Vicsek generalizada é válida apenas para modelos unidimensionais. Assim deixamos estas duas sugestões para trabalhos futuros.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.- L. Barabási e H. E. Stanley, *Fractal concepts in surface growth*, Cambridge University Press, Cambridge (1995).
- [2] P. Meakin, *Fractal , scaling and growth far from equilibrium*, Oxford University Press, Cambridge (1998).
- [3] D. L. Turcotte, *Fractals and chaos in geology and geophysics*, Cambridge University Press, Cambridge (1992).
- [4] J. Krug, *Adv. Phys.* **46**, 139 (1997).
- [5] A. J. Bard e L. R. Falkner, *Electrochemical methods* , Wiley, New York, (1996).
- [6] D. P. Landau e S. Pal, *Thin Solid Films* **272**, 184 (1996).
- [7] S. F. Edwards e D. R. Wilkinson, *Proc. R. Soc. London A* **381**,17 (1982).
- [8] F. Family e T. Vicsek, *J. Phys. A* **18**, L75 (1985).
- [9] F. Family, *J. Phys. A* **19**, L441 (1986).
- [10] C. M. Horowitz, R. A. Monetti e E. V. Albano, *Phys. Rev. E* **63**,066132 (2001).
- [11] D. P. Landau e K. Binder, *Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Cambridge University Press, Cambridge, (2000).

- [12] M. E. J. Newman e G. T. Barkema, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics* Cambridge University Press, Cambridge (1999).
- [13] J. M. Kim e Das Sarma, Phys. Rev. E **48**, 2599 (1993).
- [14] J. M. Kim e S. Das Sarma, Phys. Rev. Lett. **72**, 2903 (1994).
- [15] S. Das Sarma, C. J. Lanczycki, R. Kotliar, e S. V. Ghaisas, Phys. Rev. E **53**, 539 (1996).
- [16] J. R. Arthur, J. Appl. Phys. **39**, 4032 (1968).
- [17] H.-O. Peitgen, H. Jürgens, e D. Saupe, *'Fractals for the classroom'*, Springer-Verlag, Berlim (1993)
- [18] T. A. Witten, L. M. Sander, Phys. Rev. Lett. **47**, 1400 (1981).
- [19] P. C. T. D'Ajello, M. L. Munford, A. A. Pasa, J.Chem. Phys. **111**, 4267 (1999).
- [20] M. Santos, W. Cavalcanti, A. A. Pasa, e W. Figueiredo, Physica A **308**, 313 (2002).
- [21] C. Korzeniewski e D. Kordash, J. Phys. Chem B **105**, 8663 (2001).
- [22] T. J. Pricer, M. J. Kushner e R. C. Alkire, J. of Electrochem. Soc **149**, C406 (2002).