

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA  
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

ESTUDOS COMPUTACIONAIS DE CRESCIMENTO DE SUPERFÍCIES E  
FILMES FINOS POR DEPOSIÇÃO DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS

Bolsista: Deane Alves de Souza, FAPEAM

COARI-AM

2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
DEPARTAMENTO DE APOIO A PESQUISA  
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO FINAL  
ESTUDOS COMPUTACIONAIS DE CRESCIMENTO  
DE SUPERFÍCIES E FILMES FINOS POR DEPOSIÇÃO  
DE PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS

Bolsista: Deane Alves de Souza, FAPEAM  
Orientador: Prof. Fabrício Luchesi Forgerini

COARI-AM  
2014

## 1.RESUMO

Os modelos computacionais de superfície e filmes finos têm sido usados ultimamente para fazer a ligação entre experimentos computacionais e fenômenos físicos. Mediante ao uso de tecnologia computacional para simulação de crescimento de superfície, podem ser coletadas diversas informações usadas em diferentes áreas do conhecimento. Depois de identificar os processos de simulação do modelo, em que a rugosidade é um elemento importante para a sua classificação, vemos que a mesma apresenta dois aspectos: um regime de crescimento e outro de saturação. Usamos a rugosidade para fazer comparações entre experimentos e modelos computacionais. Os modelos geométricos fractais, que podem ser encontrados em várias áreas, são mostrados como invariantes de escala e a análise das dimensões fractais é constantemente usada nos modelos de crescimento. Nossos resultados teórico-computacionais reproduziram alguns dos resultados experimentais de deposição de Cfx / CF4 (Tetrafluorometano) para revestimento de superfície com interesse de aplicação médias.

Palavras chave: simulações computacionais, superfícies e interfaces.

## Sumário

1. RESUMO.....	3
2. INTRODUÇÃO.....	5
3. REVISÃO da literatura.....	6
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	8
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	8
6. CONCLUSÕES.....	13
7. Referências bibliográficas.....	14
8. CRONOGRAMA EXECUTADO.....	15

## 2. INTRODUÇÃO

Neste relatório temos o resultado final do projeto de Iniciação Científica em Física, tendo como tema central os estudos computacionais do crescimento de superfícies e filmes finos por deposição de partículas nanométricas, onde constam os resultados mais importantes do projeto.

No transcorrer do projeto foram investigados alguns problemas relacionados com simulações de superfície e filmes finos por meio de simulações computacionais. Grande partes destes problemas estudados apresentam enorme interesse tecnológico por serem usados em aplicações comerciais, tendo como exemplo os discos rígidos (Hds) para a gravação magnética das informações e no revestimento de superfícies por eletrodeposição.

Em todos os problemas que temos considerado e estudado, devido a não termos uma teoria geral que possa ser aplicada, utilizamos principalmente equações de movimento baseadas nas simulações apresentadas e empregamos principalmente algumas aproximações para obtermos resultados que, mesmo aproximados, são de grande utilidade prática.

Foi desenvolvido um modelo utilizando características mais gerais dos modelos conhecidos, onde consideramos partículas de diferentes tamanhos, sendo depositadas em uma superfície unidimensional ou bidimensional, sem possibilidade de difusão das partículas. O tamanho das partículas é definido por uma distribuição gaussiana, e a posição onde as partículas são depositadas é sorteada aleatoriamente. Os resultados indicam que a rugosidade da superfície gerada satura com o tempo, bem como sua porosidade.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

Os processos termodinâmicos fora do equilíbrio são bastante complexos e parte de uma extensa área da física, que até o presente momento, não apresentam uma teoria bem definida, como temos para o caso dos processos termodinâmicos no equilíbrio. Em decorrência desses conhecimentos são possíveis estudar vários problemas somente utilizando as teorias aproximadas e de simulações numéricas assistidas por computador. A maioria dos problemas estudados apresentam de alguma forma um enorme interesse tecnológico por proporcionar possíveis aplicações comerciais e desenvolvimento de novos produtos.

Quando estudamos a dinâmica que envolve os processos de física fora do equilíbrio, como no caso do crescimento de filmes finos, podemos considerar inúmeros fatores e aspectos dos processos que são extremamente complexos, o que nos permite estudar de forma simplificada, ou até mesmo tentar simplificar, estes problemas complexos chegando a um certo ponto, tornando-o possível de ser compreendido e tratado matematicamente.

Os aspectos dinâmicos dos processos de crescimento de superfícies, podem ser investigados especialmente aqueles que tem relacionamento com a eletrodeposição química. Nos chamados modelos de crescimento aleatório (MEAKIN, 1998) e balístico (BARABÁSI; STANLEY, 1995) ou combinação de ambos, (NEWMAN; BARKEMA, 1999) procura-se determinar leis de escala gerais que envolvam os parâmetros apropriados, com a dimensão espacial, comprimentos de correlação característicos e o tempo.

Uma das áreas que mais despertam interesses diretos é o que estuda o crescimento dos cristais, adquirindo de forma acessiva a compreensão dos fenômenos envolvidos, é possível observar um controle cada vez maior e eficientes de processo de crescimento, visto que pode levar a produção de produtos com potenciais aplicações tecnológicas e a processos a cada vez mais precisos. Os estudos teóricos vêm apresentando grande volume de publicações e proporcionando enorme interesse de pesquisadores na área (SANTOS et al., 2002; KARMAKAR et al., 2005; REIS, 2006; FORGERINI, 2009, 2010, 2011). Do ponto vista teórico, a mecânica estatística procura encontrar as características fundamentais que descrevem o comportamento desses sistemas tão complexos.

Nos modelos apresentados,  $L$  determina o tamanho da rede em questão e  $d$  a dimensão dessa rede. Procuramos sempre encontrar características como a rugosidade da superfície (definida por  $w$ ), a altura de uma determinada posição na rede (definida por  $h$ ), a porosidade do volume formado (definida por  $P$ ) e como essas grandezas variam com o tempo. Aqui o tempo é definido como um passo de Monte Carlo, ou seja, o tempo necessário para se tentar depositar  $L$  partículas na rede no caso unidimensional (JAMSA; KLANDER, 1999; HARBISON; STEELE, 1991).

Em relação às questões mais técnicas de simulação, um certo cuidado deve ser tomado a medida que simulamos grandes sistemas de forma que o compilador possa reservar memória de maneira adequada, (MONTENEGRO; FERNANDO, 1994). Em dimensões maiores ( $d > 2$ ), tempo de simulação pode aumentar significativamente, podendo, para grande valores de  $L$ , chegar a horas, dias ou mesmo semanas, para várias médias de várias amostras. Nas simulações realizadas nesse projeto, os maiores tempos de simulações realizadas foram da ordem de uma semana, para diversas amostras do modelo estudado.

De forma geral, pretendemos simular a deposição de partículas como a que pode ser vista na figura 1, onde  $CF_4$  (Tetrafluorometano) é depositado sobre silício.

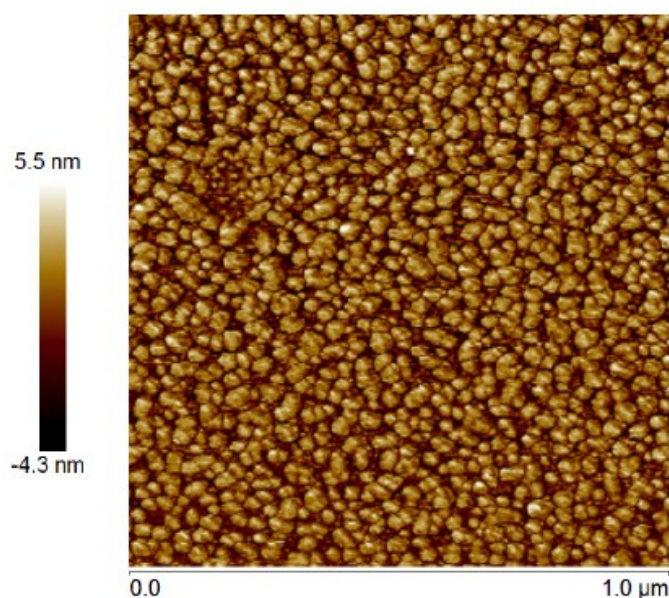


Figura 1: Deposição de  $CF_4$  (Tetrafluorometano) sobre silício, em uma janela de 1 micrometro quadrado, observada por microscópio eletrônico.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

A fase inicial da pesquisa ocorre fundamentada na leitura do referencial teórico e material bibliográficos que, durante todo o processo, serviu de alicerce para as etapas seguintes e para os resultados alcançados. Para isso, foram usados os conhecimentos dos conceitos básicos da linguagem de programação científica C++ e da utilização do método de Monte Carlo.

Depois de adquiridos os conhecimentos dos métodos de Monte Carlo, como é uma técnica baseada no uso de números aleatórios, são precisas várias realizações para se obter um valor aproximado, esse recurso de várias reaplicações, depende de muito tempo de recurso computacional. A linguagem de C++ é um pequeno núcleo de funções e estrutura básica, capaz de desenvolver programas altamente eficientes, pequenos e velozes.

No decorrer das atividades foram estudados os comandos básicos dessa linguagem, bem como foram desenvolvidas rotinas simples, de modo a tomar contato com a sintaxe dos comandos. Foram feitos alguns programas básicos de entrada e saída de dados, tomando contato com a área técnica de simulação, leitura de artigos científicos da área e alguns métodos numéricos que foram necessários em todas as etapas do desenvolvimento do projeto.

Por fim, foram estudados os processos relativos ao crescimento de superfícies e a evolução de interfaces, em função do tempo e das dimensões espaciais do modelo proposto em estudo, criando computacionalmente um modelo de deposição que deve combinar as características dos modelos de deposição aleatória com o modelo basílica.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Antes de apresentar os resultados obtidos, cabe uma breve descrição dos conceitos de escala e definições de parâmetros que são estudados nos modelos de crescimento. Nos modelos apresentados,  $L$  determina o tamanho da rede proposta em cada caso e  $d$  a dimensão dessa rede. Procuramos sempre encontrar características como a rugosidade da superfície (definida por  $w$ ), a porosidade do volume formado (definida por  $P$ ) e como essas grandezas sofrem variações com o passar do tempo. Aqui o tempo é definido como um passo de Monte Carlo, ou seja, o tempo necessário



para se tentar depositar  $L$  partículas na rede no caso unidimensional e  $L^d$  para o caso d-dimensional. A rugosidade da superfície é definida pela largura da interface formada, ou seja, uma média quadrática das flutuações na altura:

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

onde a altura média é

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

sendo que a altura é uma função da posição na rede e do tempo:

$$h = h(i,t).$$

A rugosidade apresenta dois diferentes regimes: um regime de crescimento e um regime de saturação. Inicialmente a rugosidade cresce como uma lei de potência até um determinado instante de tempo  $t_x$ , e depois se mantém constante. Deve ser lembrado que essas características dependem do modelo que está sendo estudado, sendo que existem modelos (como o de deposição aleatória) que a rugosidade não apresenta regime de saturação.

Nos instantes iniciais, quando a rugosidade apresenta um crescimento como uma lei de potência, temos que:

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

onde o expoente  $\beta$  é o chamado de expoente de crescimento. Já no regime de saturação, a largura de interface apresenta uma dependência como:

$$w(L) \sim L^\alpha \quad (t \gg t_x),$$

onde  $\alpha$  é chamado de expoente de rugosidade, sendo o segundo expoente crítico. O tempo  $t_x$  geralmente é conhecido como tempo de saturação e os expoentes  $\alpha$  e  $\beta$  não são independentes, estão correlacionados. Os resultados aqui apresentados são valores médios de muitas simulações realizadas, de modo que assim é possível diminuir o erro nas medidas que foram realizadas, tentando reproduzir o *ensemble* estatístico. Na tabela abaixo o tempo é definido como um passo de Monte Carlo, foram depositadas partículas com tamanhos diferentes. No resultado apresentado,  $L$  determina o tamanho da rede em questão,  $N$  a dimensão das partículas depositadas e  $B$  o valor de beta.

L	N	B
128	$1 \leq N \leq 2$ ; $M=0,01$	0.237
128	$1 \leq N \leq 2$ ; $M=1,1$	0.185
128	$1 \leq N \leq 5$ ; $M=5$	0.289
128	$1 \leq N \leq 10$ ; $M=5$	0.278
256	$1 \leq N \leq 5$ ; $M=5$	0.002
256	$N=2$ ; $M=2$	0.004
256	$1 \leq N \leq 10$ ; $M=10$	0.007
512	$N=3$ ; $M=3$	0.002
512	$1 \leq N \leq 5$ ; $M=5$	0.003
512	$1 \leq N \leq 10$ ; $M=5$	0.004
1024	$3 \leq N \leq 3$ ; $M=3$	0.001
1024	$N=5$ ; $M=5$	0.001
1024	$1 \leq N \leq 10$ ; $M=5$	0.002

Tabela 1: resultados do expoente de crescimento para diferentes valores de L e de N e onde M representa o tamanho médio das partículas depositadas.

Para os menores tamanhos de rede, podem-se obter melhores resultados mais facilmente, visto que o tempo de simulação para essas redes é bem menor e assim podemos realizar médias calculadas sobre mais amostras. Dessa forma, como pode ser vista na figura 2, a rugosidade cresce nos tempos iniciais (com expoente  $\beta = 0.517 \pm 0.02$ ) e satura após certo tempo, para uma rede de tamanho  $L=128$ . Já no gráfico da figura 3, onde a rede é bem maior com  $L=1024$ , a evolução temporal da rugosidade apresenta muito mais ruídos do que o caso anterior, sendo assim preciso realizar diversas outras simulações para ser possível chegar a um comportamento mais definido.

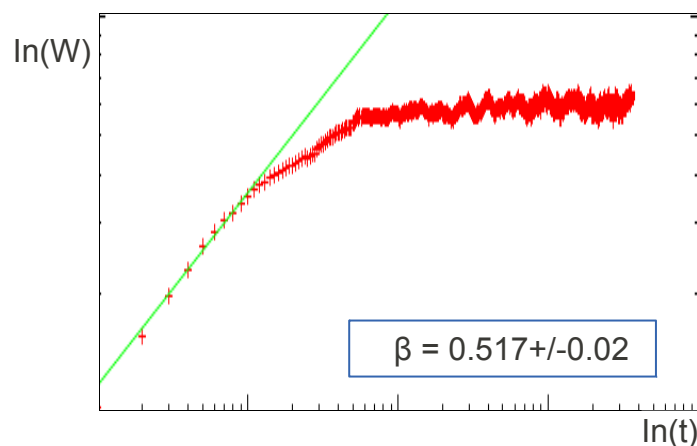


Figura 2: Logaritmo da rugosidade em função do logaritmo do tempo.

### Deposito de partículas com tamanho de 1 a 10. Tamanho do substrato L=1024

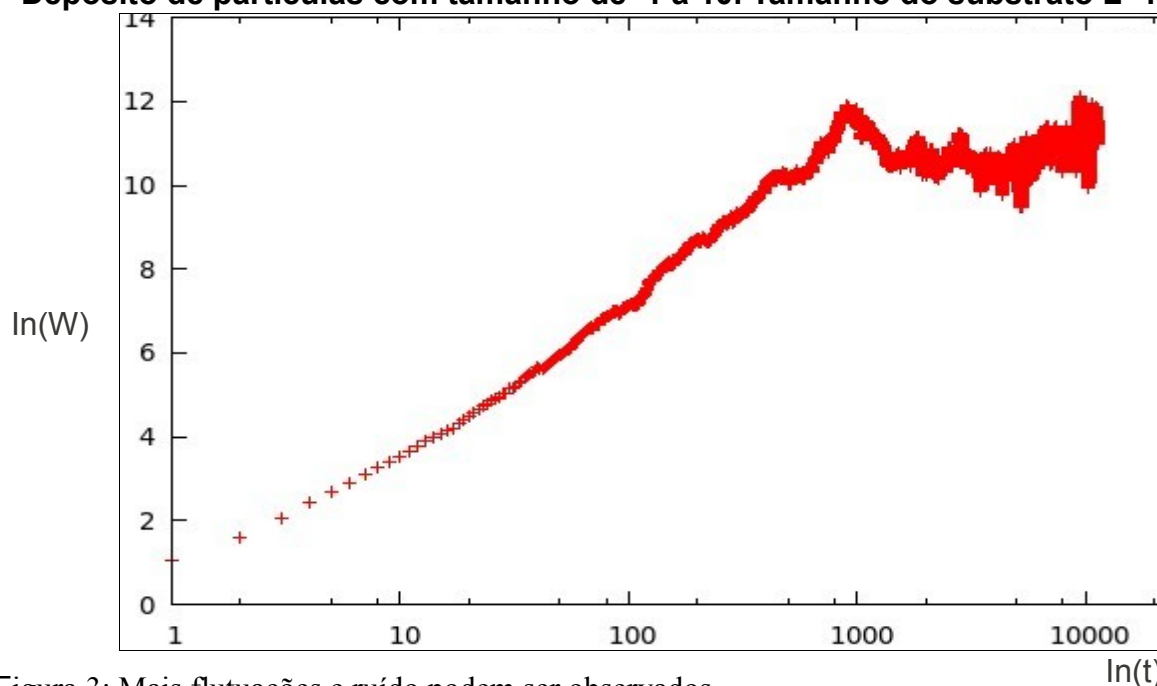


Figura 3: Mais flutuações e ruído podem ser observados.

Para simulações de tamanhos de rede maiores é necessário mais tempo de simulação e um maior número de medidas para obter um bom valor médio, os melhores resultados obtidos foram para as menores redes simuladas. Foram realizadas simulações para redes de tamanhos  $L = 128, 256, 512$  e  $1024$ .

A porosidade nada mais é a do que seus espaços vazios entre as partículas, os chamados poros. Os espaços não preenchidos por partículas depositadas em determinada área, que podem ser maiores ou menores, abertos ou fechados, então a matéria pode ser mais ou menos densa.

Para estudar melhor esse comportamento, foram realizadas diversas simulações para depósitos com partículas de apenas um tamanho. O que foi observado é que o comportamento é essencialmente o mesmo, sendo que a porosidade satura com o tempo. Porém seu valor de saturação depende do tamanho da partícula depositada, como pode ser observado nos gráficos das figuras 4 e 5.

### Porosidade para depósito de partículas com tamanho igual a 2.

Tamanho do substrato  $L = 1024$

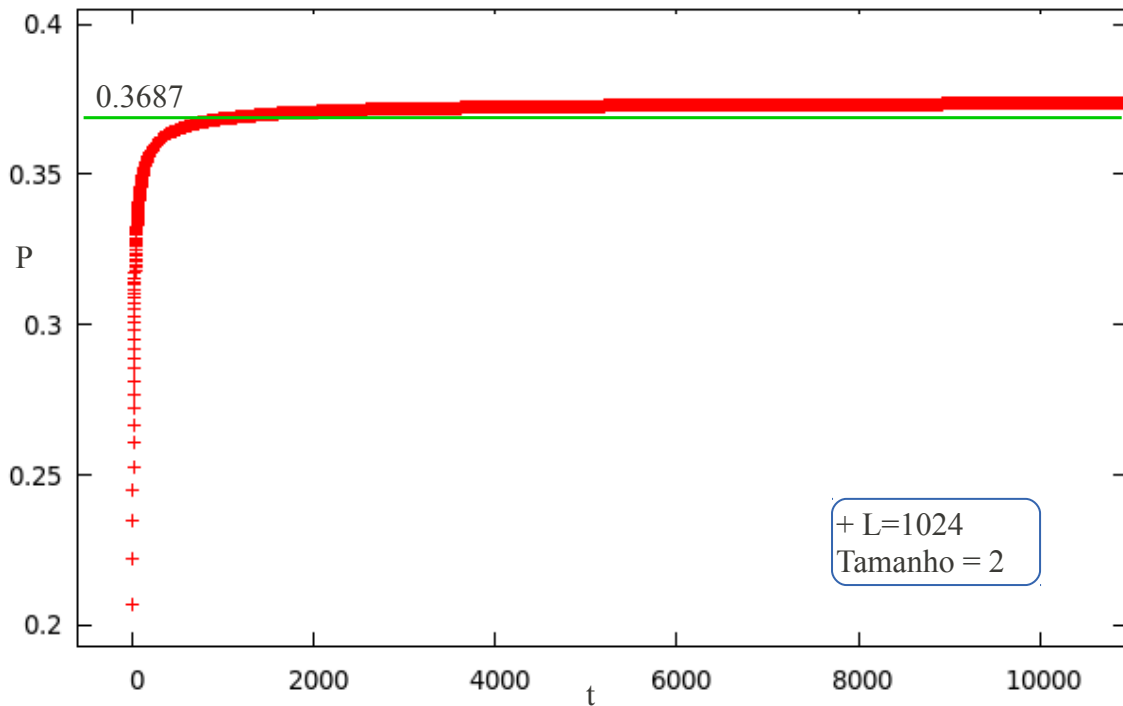


Figura 4: Porosidade em função do tempo para uma rede com tamanho  $L=1024$  e partículas de tamanho  $N=2$ . O valor de saturação da porosidade é  $P = 0.3687$ .

**Porosidade para depósito de partículas com tamanho igual a 3.  
Tamanho substrato  $L = 1024$**

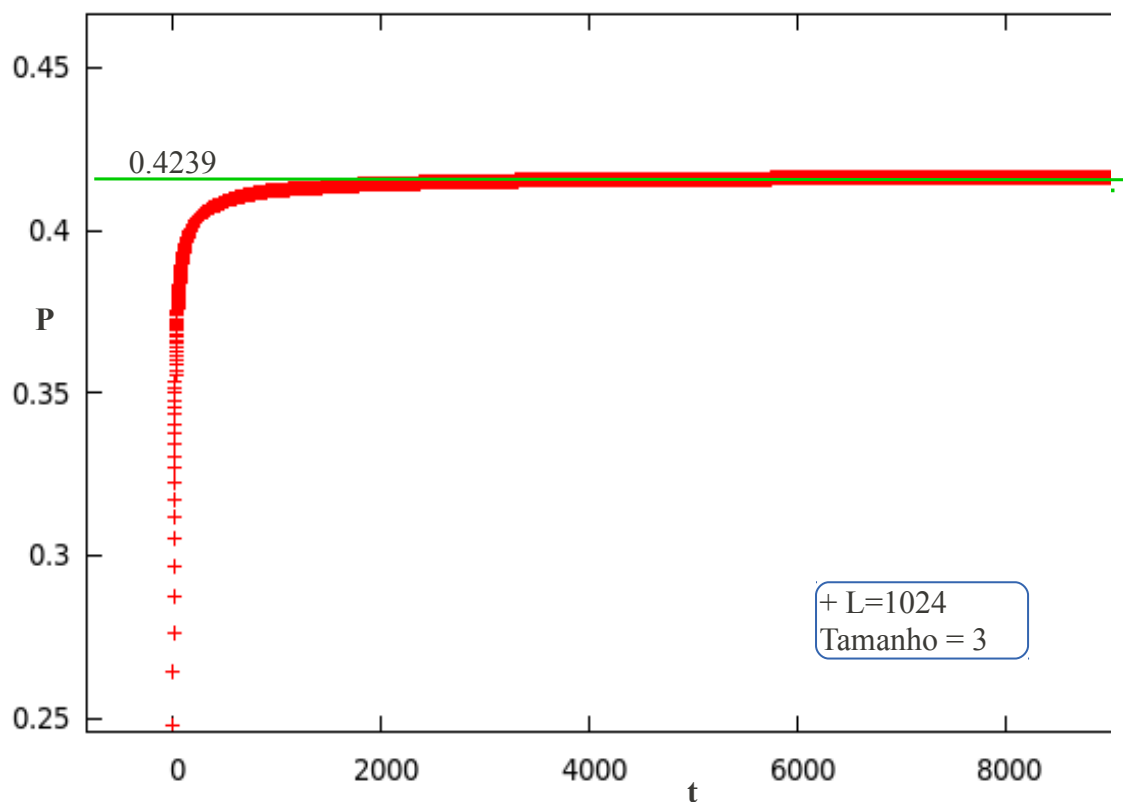


Figura 5: Porosidade para depósito de partículas de tamanho 3.

Como pode ser observado nos gráficos das figuras 4 e 5, a porosidade aumenta quando são depositadas partículas de tamanhos maiores, e isso independe do tamanho da rede. É bastante razoável que a porosidade aumente com o depósito de partículas maiores, visto que com uma partícula grande agregada ao substrato, um maior número de poros é gerado sob a partícula agregada. A tabela 2 apresenta os valores médios obtidos da porosidade para diferentes tamanhos de partículas depositadas.

Tamanho de Partícula	Porosidade Obtida
2	0.3687
3	0.4239
4	0.4395
5	0.4430

Tabela 2: Porosidade em função do tamanho de partículas depositadas para um tamanho de rede de  $L=1024$ .

Dessa forma, no decorrer das simulações podemos observar que tanto a porosidade quanto a rugosidade de superfície, apresentam saturação com o tempo. Também foi possível observar que a rugosidade depende do tamanho da rede, enquanto a porosidade independentemente do tamanho da rede cresce com o tamanho da partícula depositada.

## 6. CONCLUSÕES

Ao longo do desenvolvimento deste projeto de pesquisa discutimos e usamos o método de Monte Carlo como base para as simulações das superfícies criadas nas deposição de partículas e suas evoluções temporais. Simulações foram feitas para calcular as médias da rugosidade e a evolução temporal da porosidade comparando com dados experimentais.

Apresentamos nossos valores das medidas obtidas e podemos observar que tanto a largura de interface (rugosidade) quanto a porosidade apresentam saturação com o tempo. Apesar da rugosidade de superfície variar com o tamanho da rede onde as partículas são depositadas, nossos resultados mostram que a porosidade formada nos depósitos também satura depois de um período inicial de tempo e seu valor de saturação independe do tamanho da rede.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. MEAKIN, P. Fractais, **Scaling and Growth far from Equilibrium**. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
- [2]. BARABASI, A.-L.; STANLEY, H.E. **Fractal Concepts in Surface Growth**. Cambridge : University Press, Cambridge (1995).
- [3]. NEWMAN, M.E. J.; BARKEMA, G.T. **Monte Carlo Methods in Statistical Physical**.Oxford: Clarendon Press, 1999.
- [4]. SANTOS, M.; CAVALCANTE, W.; PASA, A. A.; FIGUEIREDO, W. A simple model for roughening in the instantaneous electrodeposition process. **Physica A** n. 308, p. 313, 2002.
- [5]. REIS, F. D. A .A. Scaling int the crossover from random to correlated growth. **Physical Review E** n. 73, p. 021605, 2006
- [6]. FORGERINI, F.; FIGUEIREDO, W. Random deposition of particles of different sizes. **Physical Review** p. 041602. 2009.
- [7]. FORGERINI, F.; FIGUEIREDO, W. Thin-film growth by random deposition of linear polymers on a square lattice. **Physical Review E** n. 81, p. 051603, 2010.
- [8]. FORGERINI, F.; FIGUEIREDO, W. Thin-film growth by random deposition of Irod-like particles on a square lattice. **Physical Status Solidi C** 8, n. 11, p. 3119, 2011.
- [9]. JAMSA, K.; KLANDER, L. **Programação em C/C++**, edição, São Paulo: Makron Books, 1999
- [10]. HARBISON, S. P.; STEELE, G.; **C: A Reference Manual**, 3ª edição. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-hall, 1991.
- [11].MONTENEGRO, FERNANDO; PACHECO, ROBERTO: **“Orientação a Objetos em C++”**, Ed. Ciência Moderna, Rio de Janeiro, 1994.

## 8. CRONOGRAMA EXECUTADO

Nº	Descrição	Ago 2013	Set	Out	Nov	Dez	Jan 2014	Fev	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul
1	Estudos iniciais das linguagens de programas e técnicas computacionais	X	X	X	X								
2	Aprendizado e utilização das técnicas de Monte Carlo			X	X	X	X						
3	Leitura de artigos científicos e livros técnicos da área				X	X	X	X	X	X	X	X	X
4	Elaboração de estudos dos modelos numéricos					X	X	X	X				
5	Desenvolvimento de modelo computacional						X	X	X	X			
6	Análise dos dados obtidos							X	X	X	X		
7	Tratamento de dados e resultados finais								X	X	X	X	
8	Elaboração de Resumo e Relatório Final											X	
9	Preparação da Apresentação Final para o Congresso												X