

# **Tese de Doutorado**

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física Gleb Wataghin

## **UNIVERSALIDADE E LEIS DE ESCALAS EM AMOSTRAS DE SILÍCIO ATACADAS QUIMICAMENTE**

**Autora: Marta Elisa Rosso Dotto**

**Orientador: Prof. Dr. Maurício Urban Kleinke**

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Mônica Alonso Cotta - IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Américo Tristão Bernardes - ICEB/UFOP

Prof. Dr. Marcus Aloizio Martinez Aguiar - IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Fábio David Alves Aarão Reis - IF/UFF

Profa. Dra. Annette Gorenstein - IFGW/UNICAMP

Profa. Dra. Maria Cecília B. Da S. Salvadori - IF/USP

Trabalho apresentado como requi-  
sito parcial para obtenção do grau  
DOUTOR EM CIÊNCIA ao Curso de  
Pós-Graduação em Física da Universi-  
dade Estadual de Campinas

Campinas, SP, Brasil

1º Semestre de 2003.





Nesta página devo caprichar muito. Eu diria que é a melhor parte e ao mesmo tempo a parte mais delicada da tese, pois quero deixar escrito todos os meus sentimentos e o meu “muito obrigada” à todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para que este trabalho chegasse ao fim.

*Ao Maurício... meu orientador.* Obrigada pela orientação, paciência, vontade, dinamismo... sempre presente nos momentos que precisei de sua opinião, apoio e que muito contribuiu para que juntos pudéssemos realizar este trabalho. Pela amizade, por ter contribuído no aperfeiçoamento do meu modo de ver o mundo de forma diferente ou distinta (?)... rs, na sua verdadeira dimensão, medida com os olhos da alma. Um muito obrigada fractalático, auto-similarítico, auto-afinítico, criticalítico, rugositético, crescimentítico, dinamicolético, escalonático, morfologélico, percolinático, difusionítico, anisotropético, correlacionático e universalítico!!!!

*À minha família...* embora estando distante sempre se fez presente de alguma maneira... amo vocês!!!!

*À Lu...* minha *miga* de todas as horas. Pela nossa amizade!

À todos do Lab. de Nanoestruturas e Interfaces: ao Prof. Omar Teschke, aos técnicos Luigi (Luiz O. Bonugli) e Zé (José Roberto de Castro), ao Prof. David M. Soares, à Bete, ao Francisco e ao Edilson. Pelas conversas e carinho enorme que tenho por vocês. Muito obrigada por tudo!

Aos colegas e amigos de fé irmãos camaradas: Cello (Marcelo), Ju-

liano, Eliana e Gabriel (que aqui chegamos juntos) e ao Jeferson (que já estava aqui), Alexandre (Cabelo), Ana Claudia, Ana Lucia, Ana Luiza, Cibelle, Cinthia, Daniela, Demétrio, Fran, Herculano, Iglia, José Roberto Bortoleto, Julio Garcia, Laura (Chi), Lázaro (Juninho), Lisandra, Luis Gregorio, Luiz Vitor, Nury (chinita muy linda!), Ricardo Doretto, Rodrigo Navarro, Roma (Chi), Pilinha, Scheila, Sérgio (Super), Tércio, Zola, Americo, Claudio (Dani), Élide, Fernanda (Cabelo), Larissa, Luciano (Cibelle), Luciano (Laura), Montanha, Josiane, Luciana (Polesinense, yes!!!) e Emiline (amizades iniciadas aqui em Campinas). Vocês foram muito importantes para mim durante estes anos... gosto de vocês de uma forma muito especial. Obrigada pela amizade, ajuda, apoio, pelos momentos que precisei de vocês e os momentos de descontração que passamos juntos. Muito obrigada!!!!

À Prof. Annette Gorenstein. Pelo apoio, ajuda, conversas e carinho que tenho por ela.

Ao Prof. Richard Landers. Pelas análises de XPS realizadas no Laboratório de Física de Superfícies - DFA/IFGW.

Aos Coordenadores da CPG: Prof. George Kleiman (atual coordenador), ao Prof. Guillermo Cabrera e ao Prof. Luiz Guimarães Ferreira (ex-coordenadores); muito obrigada pela oportunidade que me foi dada.

Aos funcionários: Maria Ignez S. R. Mokarzel, Armando, Alessandra (da CPG) e a Lúcia (DFA) sempre prestativos a tudo que precisei, pela atenção recebida e paciência.

À Lore... minha tia e amiga. À todos meus tios e primos pelo carinho durante estes anos todos.

Aos meus amigos polesinenses: Sidi, Bimba, Fátima, Mone, Ronise, Telinha, Teca, Sale e João. Pela amizade e carinho!!!!

Às agências financiadoras: FAPESP, CNPq e FAEP, pela bolsa de estudo concedida.

Ando devagar porque já tive pressa  
E levo esse sorriso porque já chorei demais  
Hoje me sinto mais forte mais feliz quem sabe  
Eu só levo a certeza de que muito pouco eu sei...  
E nada sei...

Conhecer as manhas e as manhãs  
O sabor das massas e das maçãs  
É preciso amor pra poder pulsar  
É preciso paz pra poder sorrir  
É preciso chuva para florir

Penso que cumprir a vida seja simplesmente  
Compreender a marcha e ir tocando em frente  
Como um velho boiadeiro levando a boiada  
Eu vou tocando os dias pela longa estrada  
Eu sou... Estrada eu vou...

Todo mundo ama um dia... Todo mundo chora...  
Um dia a gente chega... Um outro vai embora...  
Cada um de nós compõe a sua história...  
E cada ser em si carrega o dom de ser capaz... De ser feliz...

Tocando em Frente - Almir Sater/Renato Teixeira

Toda saudade é a presença da ausência  
de alguém, de algum lugar, de algo enfim,  
Súbito o não toma forma de sim  
como se a escuridão se pudesse a luzir.  
Da própria ausência de luz  
o clarão se produz,  
o sol na solidão.  
Toda saudade é um capuz transparente  
que veda e ao mesmo tempo traz a visão  
do que não se pode ver  
porque se deixou pra traz  
mas que se guardou no coração.

Toda Saudade - Gilberto Gil

*à todos meus amigos...*

Pode ser que um dia deixemos de nos falar...

Mas, enquanto houver amizade,

Faremos as pazes de novo.

Pode ser que um dia o tempo passe...

Mas, se a amizade permanecer,

Um do outro há de se lembrar.

Pode ser que um dia nos afastemos...

Mas, se formos amigos de verdade,

A amizade nos reaproximará.

Pode ser que um dia tudo acabe...

Mas, com a amizade construiremos tudo novamente,

Cada vez de forma diferente,

Sendo único e inesquecível cada momento

Que juntos viveremos e nos lembraremos pra sempre.

Albert Einstein

*À minha família...*  
*pai midio, mãe zita,*  
*mari, beto, caco,*  
*chica, vicente, marta,*  
*talso, henrique,*  
*gabriela e antonio.*

## RESUMO

A morfologia de superfícies de Si atacadas foi investigada por microscopia de força atômica (AFM). As amostras foram atacadas em distintas condições experimentais por uma solução de NaOH. Comportamentos lineares foram observados em gráficos log-log das flutuações das alturas ( $\Delta h$ ) *versus* variações do comprimento ( $\Delta l$ ), onde o expoente de rugosidade ( $\alpha$ ) é obtido da inclinação da curva. O expoente de crescimento ( $\beta$ ) foi obtido a partir da relação de escala  $\Delta h_{sat} \sim t^\beta$ , onde  $\Delta h_{sat}$  é o valor de saturação de  $\Delta h$ . Para as superfícies de Si(111), foi observado e caracterizado um comportamento de escala com dois valores distintos para  $\alpha$ . O valor de  $\alpha$  local foi associado aos processos difusionais locais de crescimento dos platôs ( $\alpha_{loc} \sim 0.85$ ). Refletindo uma taxa de crescimento direcional, o  $\alpha$  global foi próximo de 0.4, sendo este um valor típico para o modelo de KPZ. Características de percolação foram observadas nas superfícies de Si(100) nos estágios iniciais de ataque. Os valores de  $\alpha$  aumentaram com o tempo de ataque e com as restrições experimentais, de 0.5 a 0.9, e o comportamento funcional de  $\alpha$  em relação à potência do ataque concorda com o modelo de uma frente de invasão de um fluido em um meio poroso, o modelo de KLT. Amostras de Si(100) com diferentes dopagens foram atacadas por uma solução de NaOH em banho de ultra-som. Foram observadas relações de escalas com os expoentes  $\alpha$  e  $\beta$  e um comportamento de escala de  $\Delta h_{sat}$  com a dopagem das amostras. Obteve-se uma excelente correlação entre os sistemas experimentais e os modelos teóricos, ampliando assim o conceito de universalidade nos fenômenos associados à formação de superfícies.

## ABSTRACT

Morphology of etched Si surface has been investigated by atomic force microscope (AFM). Samples were etched by NaOH solution in distinct experimental conditions. Linear relationships were observed in log-log plots of height fluctuation ( $\Delta h$ ) *versus* length variation ( $\Delta l$ ), where the roughness exponent ( $\alpha$ ) is obtained from the slope. Growth exponent ( $\beta$ ) was obtained from the  $\Delta h_{sat} \sim t^\beta$  scaling relation, where  $\Delta h_{sat}$  is the  $\Delta h$  saturation value. For Si(111) surfaces, a scaling behavior was observed and characterized by two distinct values of  $\alpha$ . The local value of  $\alpha$  was associated to the local diffusion process of plateaus growth ( $\alpha_{loc} \sim 0.85$ ), and the global  $\alpha$  (related to long-range surface correlations) was close to 0.4. This is typical value for the KPZ model reflecting the highest growth rates on surfaces with higher slopes. Percolation signals were observed at Si(100) surfaces at the initial stages of etching.  $\alpha$  values increases with etching time and with the experimental constraints, from 0.5 to 0.9, and the  $\alpha$  functional behavior with respect to the etching power agree to the fluid front invasion in a porous medium model, the KLT model. Si(100) samples with diferent doping were attacked by NaOH solution in ultrasonic bath. Were observed scaling relation with  $\alpha$  and  $\beta$  exponents, and a scaling behavior of  $\Delta h_{sat}$  with the samples' doping. We obtained excellent agreement between our experimental results and the theoretical models, contributing in this way to the universality concepts associated to the surface formation.

# Conteúdo

|          |                                                                                                 |           |
|----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introdução</b>                                                                               | <b>1</b>  |
| <b>I</b> | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>                                                                    | <b>7</b>  |
| <b>2</b> | <b>Fractalidade e Leis de escalas</b>                                                           | <b>9</b>  |
| 2.1      | Geometria Fractal . . . . .                                                                     | 9         |
| 2.1.1    | Auto-similaridade . . . . .                                                                     | 13        |
| 2.1.2    | Auto-afinidade . . . . .                                                                        | 14        |
| 2.2      | Leis de Escalas . . . . .                                                                       | 15        |
| 2.2.1    | Superfícies Auto-afins . . . . .                                                                | 15        |
| 2.2.2    | Modelo de Deposição Balística . . . . .                                                         | 20        |
| <b>3</b> | <b>Aplicação de Leis de Escalas em Sistemas Experimentais</b>                                   | <b>29</b> |
| 3.1      | Estimativa do expoente de rugosidade a partir da função largura<br>da interface . . . . .       | 30        |
| 3.2      | Estimativa do expoente de rugosidade a partir da função cor-<br>relação altura-altura . . . . . | 35        |

|           |                                                                                |           |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.3       | Aspecto fractal da superfície, rugosidade e o expoente de rugosidade . . . . . | 37        |
| <b>4</b>  | <b>Modelos de Crescimento</b>                                                  | <b>39</b> |
| 4.1       | Modelo de Deposição Aleatória . . . . .                                        | 40        |
| 4.1.1     | Cálculo da solução exata para a DA . . . . .                                   | 41        |
| 4.2       | Modelo de Edwards-Wilkinson . . . . .                                          | 42        |
| 4.2.1     | Resolvendo a equação de EW usando as relações de escala . . . . .              | 43        |
| 4.3       | Modelo de Kardar-Parisi-Zhang . . . . .                                        | 46        |
| 4.3.1     | Construção da equação de KPZ . . . . .                                         | 46        |
| 4.3.2     | Resolvendo a equação de KPZ usando as relações de escala . . . . .             | 48        |
| 4.4       | Modelo de Wolf-Villain . . . . .                                               | 51        |
| <b>5</b>  | <b>Percolação</b>                                                              | <b>55</b> |
| <b>II</b> | <b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>                                                     | <b>61</b> |
| <b>6</b>  | <b>As Amostras</b>                                                             | <b>63</b> |
| 6.1       | Preparação das Amostras . . . . .                                              | 63        |
| <b>7</b>  | <b>SPM - <i>Scanning Probe Microscope</i></b>                                  | <b>67</b> |
| 7.1       | Microscopia de Força Atômica . . . . .                                         | 68        |
| 7.2       | Características Técnicas do AFM . . . . .                                      | 76        |
| <b>8</b>  | <b>XPS - <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i></b>                           | <b>79</b> |

|            |                                                                     |            |
|------------|---------------------------------------------------------------------|------------|
| 8.1        | Características Técnicas do XPS . . . . .                           | 81         |
| <b>III</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>                                      | <b>83</b>  |
| <b>9</b>   | <b>Ataque Químico</b>                                               | <b>85</b>  |
| <b>10</b>  | <b>Análises por XPS</b>                                             | <b>89</b>  |
| <b>11</b>  | <b>Correlações Superficiais Locais e Globais</b>                    | <b>93</b>  |
| 11.1       | Introdução . . . . .                                                | 93         |
| 11.2       | Experimental . . . . .                                              | 94         |
| 11.3       | Descrição Qualitativa do Ataque . . . . .                           | 95         |
| 11.4       | Micrografias . . . . .                                              | 96         |
| 11.5       | Gráficos da Função Correlação Altura-Altura . . . . .               | 100        |
| 11.6       | Expoente de Rugosidade . . . . .                                    | 104        |
| 11.7       | Expoente de Crescimento . . . . .                                   | 107        |
| 11.8       | Meios Viscosos . . . . .                                            | 108        |
| 11.9       | Expoentes Dinâmicos . . . . .                                       | 108        |
| <b>12</b>  | <b>Ataque Químico e Percolação</b>                                  | <b>111</b> |
| 12.1       | Introdução . . . . .                                                | 111        |
| 12.2       | Expoente de rugosidade <i>versus</i> velocidade de ataque . . . . . | 112        |
| 12.3       | Percolação . . . . .                                                | 120        |
| 12.4       | Associação com o modelo KLT . . . . .                               | 126        |
| <b>13</b>  | <b>Efeito de Dopagem em Leis de Escalas</b>                         | <b>131</b> |
| 13.1       | Efeito da Dopagem no Expoente de Rugosidade . . . . .               | 135        |

|           |                                                        |            |
|-----------|--------------------------------------------------------|------------|
| 13.2      | Efeito da Dopagem no Expoente de Crescimento . . . . . | 137        |
| 13.3      | Efeito da Dopagem no Expoente Dinâmico . . . . .       | 138        |
| 13.4      | Relações entre os Comprimentos de Correlação . . . . . | 140        |
| <b>IV</b> | <b>CONCLUSÕES GERAIS</b>                               | <b>145</b> |
| 14        | Conclusões Gerais                                      | 147        |
| <b>V</b>  | <b>APÊNDICES</b>                                       | <b>151</b> |
| A         | Solução Exata para a DA                                | 153        |
| B         | Transformação de Reescala para a Equação de EW         | 157        |
| C         | Efeito da Sonda nas Medidas por AFM                    | 161        |
| <b>VI</b> | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>                      | <b>165</b> |

# Capítulo 1

## Introdução

Todos os objetos apresentam superfícies. As aparências das superfícies ou interfaces apresentadas no mundo podem ser bastante diferentes, dependendo da escala em que são observadas. Por exemplo, um astronauta no espaço vê a Terra como uma bola lisa, sem rugosidade, enquanto que um observador na Terra percebe que a mesma apresenta uma hierarquia aparentemente interminável de sobes-e-desces ao longo de sua superfície. A descrição da morfologia superficial depende do comprimento da escala de observação. Logo uma superfície pode parecer suave, como a Terra vista do espaço, mas esta mesma superfície pode também parecer áspera, como o relevo geográfico da Terra.

A impossibilidade de descrever adequadamente as superfícies rugosas utilizando um ferramental com dimensões euclidianas desencorajou muito os pesquisadores da área, em décadas passadas. Como então pode ser descrita a morfologia de um objeto que é suave aos nossos olhos mas áspera para um microscópio? Esta questão tem atraído muito a atenção dos

pesquisadores nestes últimos anos, principalmente com o avanço da área de nanotecnologia, onde as superfícies em escala nanométricas desempenham papéis cada vez mais relevantes em diversas áreas de pesquisa, tais como a área biológica, química e física. O avanço tecnológico na área de informática, possibilitou a aplicação de conceitos como fractais, leis de escalas, conceito de universalidade, etc. ao estudo da formação de superfícies, em estudos teóricos e experimentais.

Uma variedade de processos dinâmicos naturais ou industriais conduzem a formação de superfícies rugosas, as quais são criadas pela adição ou remoção de materiais, resultando em superfícies ásperas, as quais podem evoluir de diversas formas: estruturas planas, facetadas, com estrias (*ripples*), desordenadas, entre outras. Essas superfícies ásperas podem ser descritas como superfícies fractais exibindo um comportamento de escala sobre uma significativa variação no comprimento de observação. O entendimento dos processos que controlam estas morfologias é um desafio intelectual com importantes implicações práticas. Superfícies geradas por distintos processos de formação podem apresentar propriedades estatísticas de escala semelhantes, sendo que a universalidade destas propriedades tem sido alvo de um grande número de trabalhos científicos nos últimos anos. A identificação da classe de universalidade pode ajudar a descrever e entender a estrutura e origem de uma vasta variedade de superfícies rugosas.

O propósito desta tese é estudar o processo de formação de superfícies de silício cristalino atacadas quimicamente. O interesse não é apenas estudar a morfologia das superfícies atacadas, mas também estudar como a evolução temporal desta morfologia ocorre. O processo de formação destas

superfícies atacadas pode ser descrito usando os conceitos de leis escalas, buscando uma correlação entre os expoentes críticos experimentais e os modelos contínuos de formação de superfícies encontrados na literatura, colaborando assim para ampliar o conceito de universalidade nos fenômenos de formação de superfícies.

A morfologia resultante do ataque químico ao silício apresentou um comportamento auto-afim podendo ser descrita por leis de escalas. O Si(111) apresentou um comportamento com uma direção preferencial de crescimento. Já o Si(100) indicou a possibilidade que o processo de ataque químico pode ser descrito como um processo de percolação em um meio com *quenched noise*. Os distintos sistemas apresentaram uma boa correlação com os modelos de crescimento de superfícies.

A presente tese está estruturada da seguinte forma:

- Parte I - Revisão Bibliográfica

O Capítulo 2 apresenta os conceitos sobre fractalidade e leis de escalas. São introduzidas as definições de fractal, dimensão fractal, leis de escalas e a aplicação destes conceitos para a análise de uma superfície com comportamento auto-afim. No Capítulo 3 é descrita a aplicação dos conceitos de leis de escalas em sistemas experimentais, ou seja, qual o procedimento de análise estatística utilizado para a obtenção dos expoentes críticos, a partir de imagens obtidas por AFM. No Capítulo 4 são discutidos alguns modelos de crescimento contínuos os quais descrevem a formação de superfícies. Esses modelos vem nos ajudar no entendimento e na caracterização da dinâmica de formação das superfícies atacadas quimicamente. O Capítulo 5 discute o conceito de

percolação e apresenta a técnica utilizada para verificar se o sistema apresenta ou não estas características.

- Parte II - Materiais e métodos

No Capítulo 6 tem-se a descrição das amostras e dos procedimentos experimentais de ataque. O Capítulo 7 apresenta uma revisão sobre microscopia de varredura por sonda (SPM), enfatizando as características principais e o funcionamento de um microscópio de força atômica (AFM). E, finalmente uma rápida revisão sobre a técnica de XPS é apresentada no Capítulo 8.

- Parte III - Resultados e discussões

Nesta parte é comentado o processo de ataque químico com HF e NaOH às superfícies de Si (Capítulo 9). No Capítulo 10 são discutidos os resultados obtidos pelas análises de XPS. Esta técnica informa sobre a composição química superficial resultante do ataque a que as amostras foram submetidas. Nos Capítulos 11, 12 e 13, são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir de distintas amostras, técnicas de ataque e tempos de ataque. São mostradas as micrografias obtidas por AFM, os gráficos das distintas funções de correlação e os expoentes críticos. São discutidas as dinâmicas de formação das superfícies a partir dos resultados experimentais confrontados com os modelos de crescimento da literatura.

Finalmente, são apresentados uma conclusão geral deste trabalho (Parte IV), os apêndices (Parte V) e as referências bibliográficas (Parte VI).

Foram publicados os seguintes artigos relacionados ao projeto de doutoramento: *Kinetic roughening in etched Si* [1] e *Scaling laws in etched Si surfaces* [2]. Em paralelo participei de outros artigos envolvendo medidas por AFM e na caracterização utilizando os conceitos de leis de escalas: *The fractal dimension of boron-doped diamond films* [3], *Study of interactions in Co-SiO<sub>2</sub> granular films by means of MFM and magnetization measurements* [4].



## Parte I

# REVISÃO BIBLIOGRÁFICA



# Capítulo 2

## Fractalidade e Leis de escalas

### 2.1 Geometria Fractal

O propósito desta seção é introduzir as propriedades básicas de fractais. Serão apresentadas definições relacionadas aos conceitos de fractalidade e alguns métodos de como calcular a dimensão fractal.

O conceito de dimensão está fortemente associado ao modo como um objeto ocupa o espaço. Considere os elementos euclidianos associados à uma linha de comprimento  $L$  ( $\approx l$ ), uma superfície de área  $A$  ( $\approx l^2$ ) e um cubo de volume  $V$  ( $\approx l^3$ ) (Figura (2.1)), divididos em sub-comprimentos  $\varepsilon$ . Considerando a linha inicial como unitária e dividindo-a em  $N$  segmentos, obtém-se

$$L = N\varepsilon^1 \equiv \mathbf{1} \quad , \quad (2.1)$$

logo a linha unitária é composta de  $N$  partes com comprimento  $\varepsilon = \mathbf{1}/N$ .

Considere, agora, um quadrado inicialmente unitário (Figura (2.1.b)). Se o mesmo for dividido também em  $N$  quadrados com

$\varepsilon^2$  de área cada um, tem-se

$$A = N\varepsilon^2 \equiv 1 \quad (2.2)$$

assim, a área unitária é composta de  $N$  quadrados  $\varepsilon \times \varepsilon$  ( $\varepsilon = 1/N^{1/2}$ ).

Aplicando a mesma lógica para um volume unitário, obtém-se

$$V = N\varepsilon^3 \equiv 1 \quad (2.3)$$

e  $\varepsilon = 1/N^{1/3}$ .

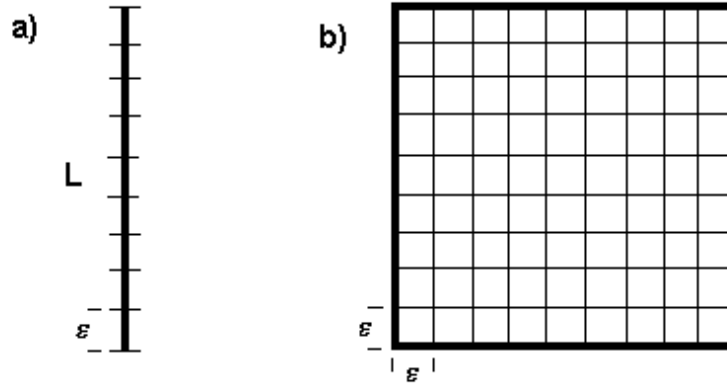


Figura 2.1: Objetos euclidianos, linha e quadrado com comprimento inicial  $L$  unitário. Cada objeto consiste de  $N$  elementos de comprimento  $\varepsilon$  [6].

Examinado as expressões acima, (2.1), (2.2) e (2.3), vê-se que o expoente de  $\varepsilon$  em cada caso é o valor da dimensão euclidiana ( $D_E$ ) do objeto. Generalizando tem-se

$$N\varepsilon^{D_E} = 1 \quad , \quad (2.4)$$

e aplicando logaritmo na expressão (2.4), obtêm-se

$$D_E = \frac{\log N}{\log(1/\varepsilon)} . \quad (2.5)$$

Mandelbrot [5] classifica como fractal um objeto que apresenta uma forma geométrica áspera (irregular) e fragmentada e que pode ser dividido em partes, as quais representam uma cópia reduzida do todo. Objetos fractais resultantes de processos de agregação ou de fragmentação podem ser observados na natureza. Como exemplo podem ser citados: rochas, nuvens, tecidos biológicos. Os objetos fractais possuem uma dimensão característica (chamada de dimensão fractal) a qual está relacionada com a ocupação espacial do objeto. A dimensão fractal de um objeto apresenta um valor maior que a dimensão topológica ( $D_T$ ) do mesmo e menor que a dimensão euclidiana ( $D_E$ ) do espaço que contém o objeto.

A geometria fractal é uma ferramenta matemática usada para descrever sistemas complexos invariantes frente à uma mudança de escala. Um exemplo bem conhecido é um mapa de um litoral recortado. Observando os dois mapas dessa costa em diferentes escalas (com 1 cm correspondendo, por exemplo, a 0.1 km ou 10 km), ambos preservam as características estísticas da costa do litoral como um todo, representando uma “cópia” reduzida do mesmo. É difícil identificar a qual escala pertencem os dois mapas. Isto significa que o perfil da costa litorânea é invariante frente à uma mudança de escala.

Um exemplo simple de um fractal matemático é a curva de Koch [6]. A Figura (2.2) mostra as três primeiras iterações desta curva. Para cada iteração  $n$ , o comprimento da curva é aumentado por um fator  $4/3$ . A matemática fractal é definida no limite de infinitas iterações,  $n \rightarrow \infty$ , onde

o comprimento total da curva aproxima-se do infinito.

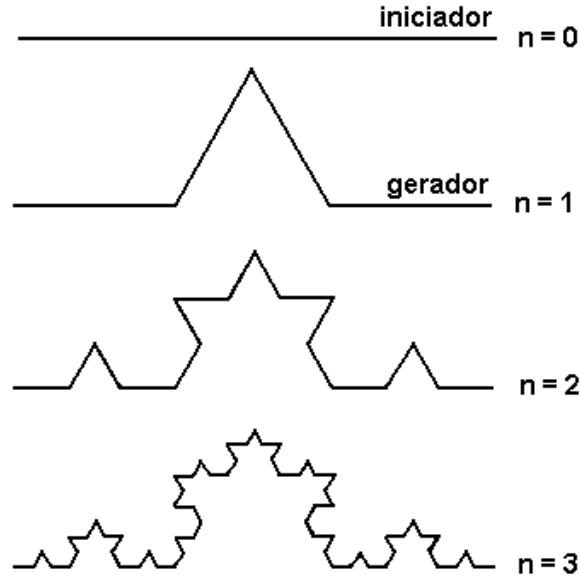


Figura 2.2: Construção da curva de Koch [6].

Como medir a dimensão fractal ( $D_f$ ) da curva de Kock? Um dos métodos mais usados é o método da contagem das caixas (*box counting*) [7]. Este método consiste em tomar o objeto fractal e cobrí-lo com uma grade de quadrados de área  $\varepsilon^2$  e determinar o número de quadrados  $N(\varepsilon)$  que são interceptados pelo fractal. O tamanho dos quadrados é variado  $\varepsilon_1^2 < \varepsilon_2^2 < \varepsilon_3^2 < \varepsilon_4 < \dots < \varepsilon_m^2$  e calcula-se o correspondente número de quadrados  $N(\varepsilon_1) \dots N(\varepsilon_m)$  necessários para cobrir o fractal. Uma vez que  $N(\varepsilon)$  escala com  $\varepsilon$  da forma

$$N(\varepsilon) \sim \varepsilon^{-D_B} \quad , \quad (2.6)$$

onde  $D_B$  é a dimensão de *box counting*, a dimensão fractal é obtida graficando  $N(\varepsilon)$  em função de  $1/\varepsilon$  em escala logaritmica. A inclinação da curva é o valor da dimensão fractal. Generalizando a equação (2.5), tem-se

$$D_B = D_f = \frac{\log N}{\log(1/\varepsilon)} \quad (2.7)$$

Para a curva da Koch, cada pequeno segmento da curva é uma réplica exata da curva como um todo. Observando a Figura (2.2), tem-se que  $N = 4^n$  e  $\varepsilon = (1/3)^n$  e usando a equação (2.7), encontra-se

$$D_f = \frac{\log(N^n)}{\log(1/\varepsilon^n)} = \frac{n \log(N)}{n \log(1/\varepsilon)} = \frac{\log(4)}{\log(3)} = 1.2618... \quad (2.8)$$

que é a dimensão fractal para a curva de Koch. Observando a Figura (2.2), nota-se que a dimensão topológica da curva de Koch é 1 ( $D_T = 1$ ), pois é uma linha, e a dimensão euclidiana do plano que contém a curva de Koch é 2 ( $D_E = 2$ ), de forma que pode ser concluído que, de fato, ela é um objeto fractal.

Os objetos fractais podem ser classificados como auto-similares (*self-similar*) ou auto-afins (*self-affine*) e os critérios utilizados para classificar os mesmos serão apresentados a seguir.

### 2.1.1 Auto-similaridade

Um objeto fractal é auto-similar se for invariante frente a uma mudança de escala, ou seja, se ampliado ou diminuído várias vezes reproduz-se a mesma “imagem geométrica” do todo. Os objetos fractais auto-similares são caracterizados por obedecerem a uma relação de escala isotrópica, uma regra matemática. Assim, obedecem uma matriz de transformação no espaço,

$$\vec{R}' \longrightarrow b\vec{R} \quad (2.9)$$

ou,

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix}$$

Para um fractal auto-similar, quando uma componente espacial sofre uma mudança por um fator “ $b$ ”, o objeto inteiro sofrerá esta mudança em todas as direções espaciais pelo mesmo fator “ $b$ ”.

### 2.1.2 Auto-afinidade

Os objetos fractais encontrados na natureza apresentam, em geral, uma direção preferencial de crescimento, obedecendo a uma relação anisotrópica. No caso de filmes finos, a direção perpendicular à superfície (direção de crescimento), sofre uma mudança em um valor menor que a direção paralela ao plano do filme. Uma superfície auto-afim é caracterizada por apresentar uma relação de escala com o expoente  $\alpha$ , onde

$$\begin{aligned} \vec{R}'_{xy} &\longrightarrow b \vec{R}_{xy} , \\ \vec{Z}' &\longrightarrow b^\alpha \vec{Z} , \end{aligned}$$

ou, ainda

$$\begin{pmatrix} R'_x \\ R'_y \\ Z' \end{pmatrix} \longrightarrow \begin{pmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & b^\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_x \\ R_y \\ Z \end{pmatrix}$$

Este expoente é definido como o expoente de rugosidade,  $\alpha$ , e será apresentado com maiores detalhes a seguir. Para os fractais auto-afins haverá uma direção preferencial a qual apresentará escalonamento distintos das demais direções.

O conceito de dimensão fractal pode, também, ser aplicado na análise e caracterização de superfícies. Na seção seguinte será apresentado o uso deste conceito para o caso de superfícies.

## 2.2 Leis de Escalas

### 2.2.1 Superfícies Auto-afins

Entende-se por superfície como sendo a interface entre dois meios distintos. A formação de superfícies é influenciada por uma série de fatores, sendo quase impossível distinguir todos eles. Superfícies podem ser formadas ou por métodos computacionais (simulações) ou por técnicas experimentais, tais como ataques químicos, deposição ou por outros processos, e estas podem ou não apresentar características auto-afins. Nos últimos anos, a dinâmica de formação de superfícies tem sido descrita utilizando as leis de escalas.

Analizando uma superfície, percebe-se, claramente, que o crescimento da mesma é anisotrópico, ou seja, seu crescimento na vertical (altura) não varia na mesma escala que o crescimento na horizontal (no plano), isto é, variando algumas ordens de grandeza na direção horizontal de uma superfície, a variação da altura na vertical é algumas ordens de grandeza menor.

A Figura (2.3) apresenta um perfil clássico para estruturas auto-afins.

A formação deste estrutura obedece a regra a seguir: a diagonal (Figura (2.3.a)) é dividida em 4 partes, aos quais são substituídas na figura, como é mostrado em Figura (2.3.b) ( $k=1$ ). Observe que o sistema obedece uma relação anisotrópica, pois, se o perfil sofrer uma expansão isotrópica, o

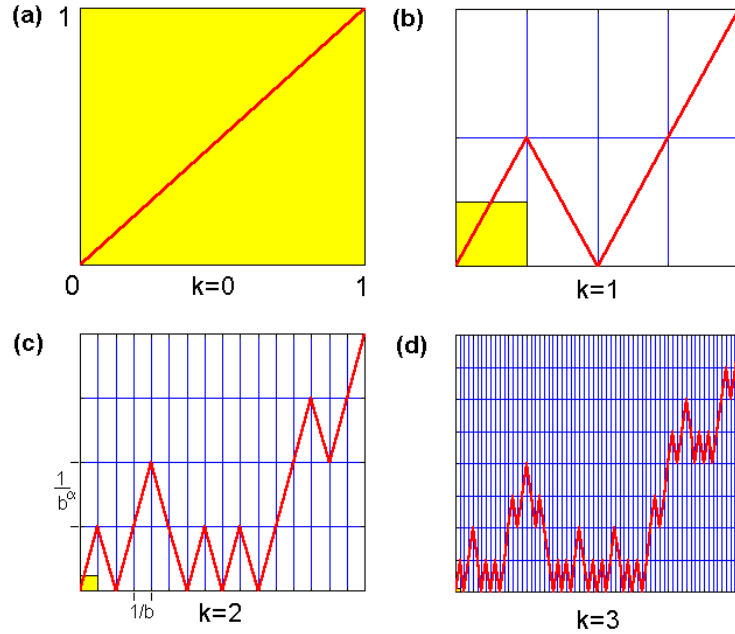


Figura 2.3: Construção de um perfil como exemplo clássico de um fractal auto-afim.

objeto original não é mais recuperado, no caso o quadrado em amarelo nas Figuras (2.3.b), (2.3.c) e (2.3.d). Existe um expoente  $\alpha$  que está relacionado com a ampliação da altura e da largura, e após  $k$  iterações tem-se

$$\begin{aligned} x_k &\longrightarrow b^k x \\ h_k &\longrightarrow b^{k\alpha} h, \end{aligned} \quad (2.10)$$

onde  $x$  e  $h$  são unitários inicialmente.  $x$  está relacionado com o tamanho da região a ser analisada e  $h$  é altura naquela região. Havendo uma variação no comprimento e na altura, tem-se que

$$\Delta l = [x - x_k] \sim [b^{-k} - 1]x_k$$

$$\Delta h = [h - h_k] \sim [b^{-k\alpha} - 1]h_k , \quad (2.11)$$

Sendo  $x$  e  $h$  unitários,  $b$  sempre será menor que um e a equação (2.11) pode ser aproximada por

$$\begin{aligned} \Delta l &\sim b^{-k} x_k \\ \Delta h &\sim b^{-k\alpha} h_k . \end{aligned} \quad (2.12)$$

Da expressão (2.12) para  $\Delta l$  encontra-se que  $b^{-k} = \Delta l / x_k$  e substituindo em  $\Delta h$ , obtém-se

$$\Delta h \sim \Delta l^\alpha \left( \frac{h_k}{x_k^\alpha} \right) , \quad (2.13)$$

onde o valor de  $\alpha$ , para o exemplo da Figura (2.3), vale 0.5 e  $b = 0.25$ .

Então, pela equação (2.13), pode-se dizer que, para uma superfície que exhibe característica auto-afim, a variação da altura  $\Delta h$  escala com a variação do comprimento  $\Delta l$  por um expoente  $\alpha$ , o qual é conhecido como o expoente de rugosidade da superfície. A variação da altura ( $\Delta h$ ) nos informa sobre o comprimento de correlação perpendicular,  $\xi_\perp$ . O  $\xi_\perp$  está relacionado com às flutuações das alturas da superfície na direção de crescimento. A variação do comprimento ( $\Delta l$ ) está relacionada com a distribuição lateral das alturas por sobre a superfície. Dentro de uma faixa de observação  $\Delta l$ , existe uma distância típica em que as alturas “sabem” sobre as alturas vizinhas, ou seja, uma distância característica sobre o qual a superfície está correlacionada. Essa distância característica que informa sobre as correlações laterais da superfície é chamada de comprimento de correlação paralelo,  $\xi_\parallel$ . A Figura (2.4) mostra um esquema das medidas dos comprimentos de correlação relacionados à superfície.

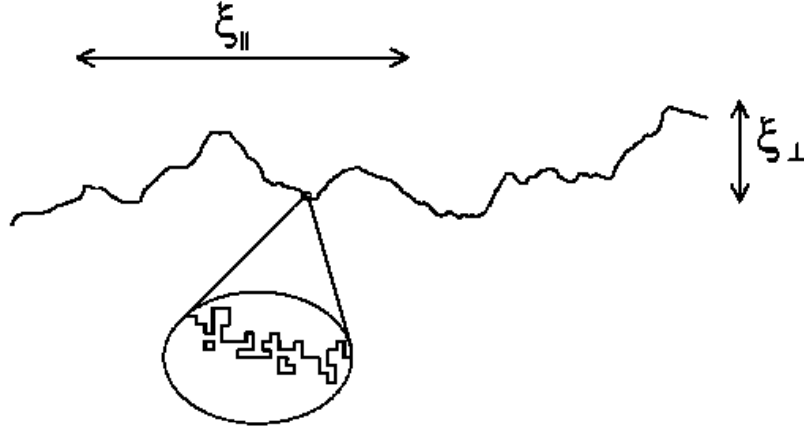


Figura 2.4: Esquema da estrutura de uma interface com os respectivos comprimentos de correlação,  $\xi_{\perp}$  e  $\xi_{\parallel}$ , associados à superfície [7].

A associação entre  $\alpha$  e  $D_f$ , é expressa por  $D_f = (d + 1) - \alpha$ , onde  $d$  é a dimensão do substrato e  $(+1)$  é a altura [8].

Para demonstrar essa relação será usado o método de contagem de caixas,  $D_B$  [6]. Geralmente, faz-se uso deste método para determinar a dimensão fractal de um perfil ou de uma superfície. Analizando a Figura (2.5), o perfil está contido dentro de uma caixa unitária, onde  $0 \leq x \leq 1$  e  $0 \leq h \leq 1$ . O início da iteração deste perfil pode ser visto na Figura (2.3).

Quando o comprimento da caixa unitária original for dividido em  $b$  segmentos, cada segmento terá um comprimento igual a  $(1/b)$ . A altura  $h$  da caixa unitária, devida a natureza auto-afim do perfil, escalará diferente em relação ao comprimento  $x$  unitário, da forma  $(1/b^{\alpha})$ . A área do retângulo necessário para cobrir o perfil em cada segmento, é simplesmente

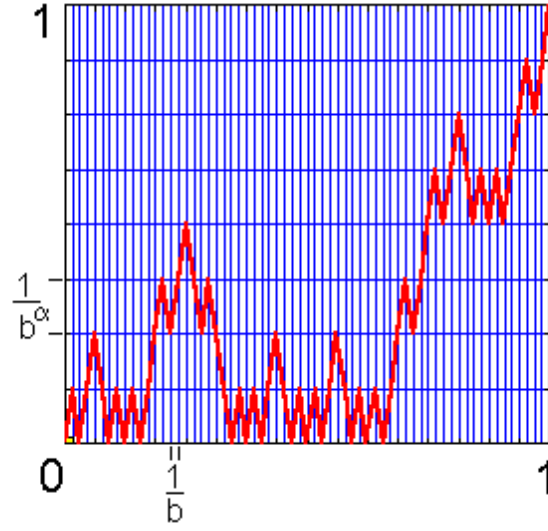


Figura 2.5: Perfil auto-afim, para  $k = 3$  iterações, da Figura (2.3).

o comprimento multiplicado pela altura, ou

$$A_R = b \times h = \left(\frac{1}{b}\right) \left(\frac{1}{b^\alpha}\right) = \frac{1}{b^{\alpha+1}} . \quad (2.14)$$

O número de quadrados com área  $(1/b)^2$  necessários para cobrir o perfil em cada retângulo, é dado pela área do retângulo dividida pela área de cada quadrado, assim

$$\left[\left(\frac{1}{b^{\alpha+1}}\right) / \left(\frac{1}{b^2}\right)\right] = \frac{1}{b^{\alpha-1}} . \quad (2.15)$$

Portanto o número de quadrados  $N$ , de aresta  $\varepsilon = (1/b)$ , necessárias para cobrir a caixa unitária original é

$$N = b \left(\frac{1}{b^{\alpha-1}}\right) = \frac{1}{b^{\alpha-2}} . \quad (2.16)$$

Relacionando esta expressão com a definição da dimensão de *box counting*, dada por

$$D_B = \frac{\log(N)}{\log(1/\varepsilon)} \quad (2.17)$$

obtém-se

$$D_B = \frac{\log(1/b^{\alpha-2})}{\log(b)} = \frac{(2-\alpha)\log(b)}{\log(b)} = 2-\alpha \quad (2.18)$$

Como visto anteriormente, muitas vezes a dimensão da contagem das caixas é tida como sendo a dimensão fractal. Comparando a expressão da dimensão fractal dada na equação (2.8) com (2.18), tem-se

$$D_B = D_f = 2-\alpha \quad (2.19)$$

que é a relação entre o expoente  $\alpha$  e a dimensão fractal do perfil. Como  $\alpha = 0.5$ ,  $D_f$  será 1.5, pela relação acima.

### 2.2.2 Modelo de Deposição Balística

Nas seções anteriores foram introduzidos os conceitos geometria fractal e de leis de escalas. Nesta seção, será analisado a formação de uma superfície e, como exemplo, será introduzido o modelo da Deposição Balística (DB) o qual exemplifica muitas das propriedades essenciais de um processo de crescimento [8, 9].

O modelo da DB é um processo de formação de uma superfície onde partículas são depositadas aleatoriamente sobre um substrato (representado por  $L$  colunas em cada direção espacial). A partícula incidente segue uma trajetória vertical até encontrar a superfície e se fixa (Figura (2.6)). Quando a partícula que está chegando à superfície encontra o substrato, ou uma partícula vizinha, ela pára. O conjunto de partículas depositadas na

superfície define um perfil, formando um agregado com uma geometria muito particular, o qual evolui temporalmente.

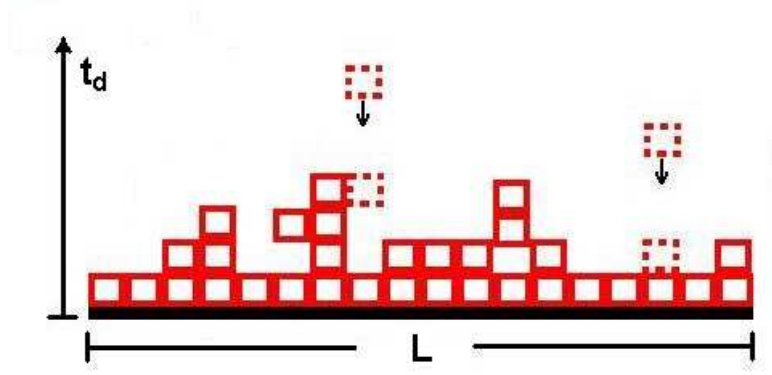


Figura 2.6: Modelo de deposição balística.

As flutuações (variações) das alturas da superfície ou interface em relação à variação do comprimento  $L$  da matriz e em função do tempo de deposição  $t_d$ , podem ser calculadas pela seguinte expressão:

$$W(L, t_d) = \sqrt{\frac{1}{L} \sum_{i=1}^{L_x} [h(i, t_d) - \bar{h}_L(t_d)]^2} \quad (2.20)$$

que é conhecida como largura da interface  $W$ , sendo

$$\bar{h}_L(t_d) = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^{L_x} h(i, t_d) \quad (2.21)$$

onde  $h(i, t_d)$  é a altura no ponto  $i$  no tempo  $t_d$ . Se a taxa de deposição é constante, ou seja, se o número de partículas que chegam na superfície por unidade de tempo for constante, a altura média cresce linearmente com o tempo,

$$\bar{h}(t_d) \sim t_d \quad (2.22)$$

Graficando a largura da interface em função do tempo de deposição, obtém-se uma curva que está sendo apresentada na Figura (2.7). Nesta curva observa-se duas regiões distintas: uma região com dependência temporal e uma região em que  $W(L, t_d)$  permanece constante (região de saturação). No limite entre as duas regiões define-se o tempo de saturação (ou de *crossover*)  $t_x$ .

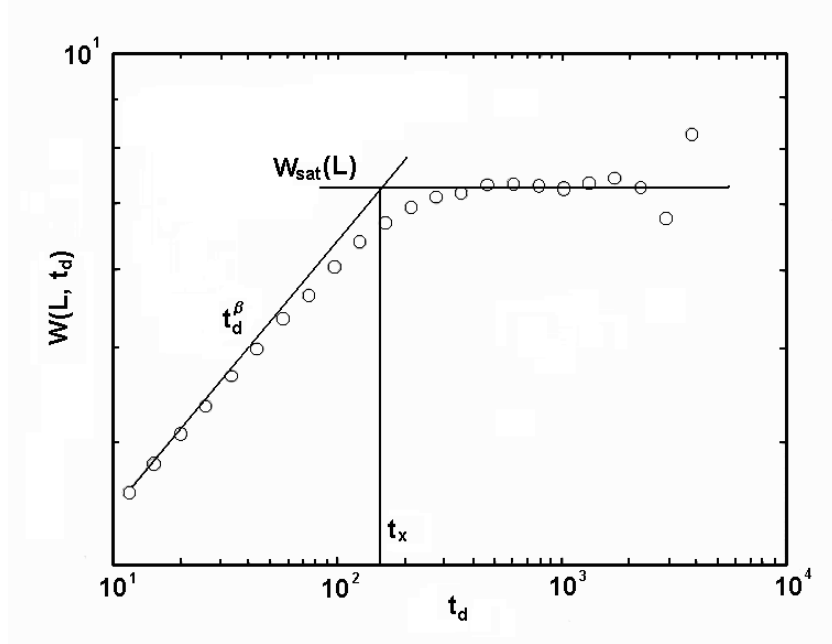


Figura 2.7: Largura da interface em função do tempo para o modelo da DB [8].

Analisando a Figura (2.7) para  $t_d \ll t_x$ , tem-se que a largura da interface escala com o tempo por um expoente  $\beta$ , assim:

$$W(L, t_d) \sim t_d^\beta \quad [t_d \ll t_x], \quad (2.23)$$

onde  $\beta$  é chamado expoente de crescimento e caracteriza a evolução temporal na dinâmica da rugosidade.

Para  $t_d \gg t_x$  (na região de saturação) a largura da interface deixa de depender do tempo e passa a depender apenas do tamanho do sistema  $L$ , tendo-se uma rugosidade de saturação  $W_{sat}(L)$ . A largura da interface, neste caso, escala com  $L$  da forma

$$W_{sat}(L) \sim L^\alpha \quad [t_d \gg t_x], \quad (2.24)$$

onde  $\alpha$  é o expoente de rugosidade, já definido anteriormente.

Aproximando-se do ponto (região) de saturação  $(t_x, W(t_x))$ , pela esquerda, tem-se:

$$W(t_x) = t_x^\beta \quad (2.25)$$

e aproximando-se pela direita, encontra-se que

$$W(t_x) = L^\alpha \quad (2.26)$$

igualando as duas equações, obtém-se

$$\begin{aligned} t_x^\beta &= L^\alpha \\ t_x &\sim L^{\alpha/\beta} . \end{aligned} \quad (2.27)$$

Uma observação importante que deve ser feita a partir da equação (2.27) e que é uma característica comum em sistemas que apresentam leis de escalas é o fato de que, se for feita uma análise para tamanhos variáveis de sistemas, o tempo de saturação escalará com o tamanho do sistema por um fator  $z$  [8],

$$t_x \sim L^z . \quad (2.28)$$

$z$  é conhecido como expoente dinâmico e é definido como

$$z = \frac{\alpha}{\beta} , \quad (2.29)$$

que mostra a relação de dependência entre os três expoentes e são conhecidos como expoentes críticos.

Para verificar que os expoentes críticos obedecem a uma relação de escala, é realizada uma análise a partir de um gráfico log-log da largura da interface em função do tempo, Figura (2.8.a), onde cada curva corresponde a um tamanho distinto do sistema.

Tomando a largura da interface ( $W(L, t_d)$ ), dividindo pelo valor da rugosidade de saturação  $W_{sat}$ , segundo a equação (2.24), e graficando em função do tempo, tem-se, como resultado, as curvas saturando num mesmo valor mas com dependência temporal diferente (Figura (2.8.b)).

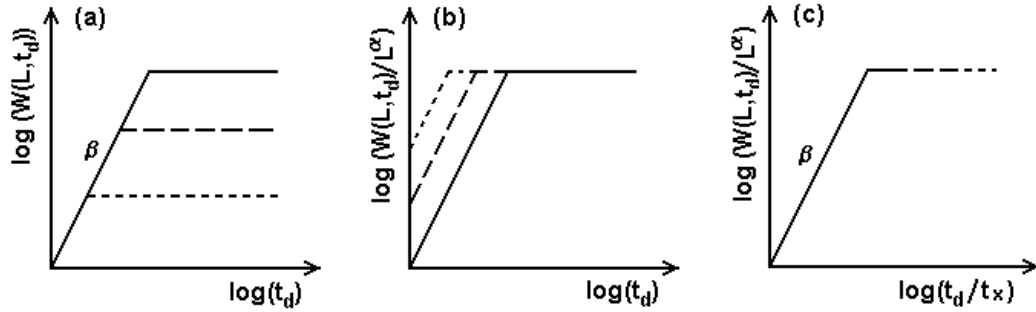


Figura 2.8: Esquema para ilustração do colapso das curvas [8].

Agora, tomando o tempo  $t_d$ , dividindo pelo tempo de saturação  $t_x$  e graficando  $W(L, t_d)/W_{sat}(L)$  em função de  $t_d/t_x$ , obtém-se curvas que

colapsam (Figura (2.8.c)).

Com estas duas observações, pode-se ver que  $W(L, t_d)/W_{sat}(L)$  é uma função apenas de  $t_d/t_x$ ,

$$\frac{W(L, t_d)}{W_{sat}(L)} = f\left(\frac{t_d}{t_x}\right) , \quad (2.30)$$

ou seja,

$$W(L, t_d) = L^\alpha f\left(\frac{t_d}{t_x}\right) , \quad (2.31)$$

onde se chega a uma relação de escala que é conhecida como *relação de escala de Family-Vicsek* [10], da forma

$$W(L, t_d) = L^\alpha f\left(\frac{t_d}{L^z}\right) . \quad (2.32)$$

Observando o gráfico colapsado, verificam-se dois regimes que dependem do argumento  $u = t_d/t_x$ : Para  $t_d \ll t_x$ , tem-se  $u \ll 1$  e a função de escala  $f(u)$  escala com

$$f(u) \sim u^\beta , \quad (2.33)$$

de modo que  $W$  depende somente do tempo  $t_d$  ( $W(t_d)$ ), e para  $t_d \gg t_x$ , tem-se  $u \gg 1$  e a função de escala  $f(u)$  é

$$f(u) \sim \text{constante}. \quad (2.34)$$

de modo que  $W$  depende apenas do tamanho do sistema  $L$  ( $W(L)$ ).

- Correlações na formação de superfícies

Depois de apresentados os conceitos de leis de escalas a partir do modelo de DB, restam algumas perguntas a serem respondidas: O que

faz com que a largura de interface sature para o modelo de DB? Qual é o mecanismo que conduz à saturação?

Responder estas perguntas é justamente entender o processo de formação de uma superfície. Uma importante característica do processo de crescimento do modelo de DB é que as correlações se desenvolvem ao longo da superfície (composta de  $L$  colunas em cada direção espacial). A nova partícula que chega pára assim que encontrar o primeiro vizinho do sítio mais próximo. A altura da nova partícula será igual ou maior do que a do seu vizinho. Ainda que o processo de crescimento seja local, a informação do crescimento local sobre a altura de cada um dos vizinhos se espalhará globalmente por toda a superfície. A distância típica sobre a qual as alturas “sabem” sobre as alturas vizinhas, ou seja, a distância característica sobre a qual elas estão correlacionadas, é chamada de comprimento de correlação paralelo  $\xi_{||}$  [7, 8, 10, 11]. No início do crescimento as alturas não estão correlacionadas, mas com o passar do tempo, durante a deposição,  $\xi_{||}$  cresce com o tempo. Para um sistema finito,  $\xi_{||}$  não pode crescer indefinidamente, por causa da limitação do tamanho do sistema,  $L$ . Quando  $\xi_{||}$  atinge o tamanho do sistema, a interface toda torna-se correlacionada, resultando na saturação da largura da interface [8]. Assim, na saturação, encontra-se que

$$\xi_{||} \sim L \quad [t_d \gg t_x] \quad (2.35)$$

e, de acordo com a equação (2.28), a saturação ocorre em um tempo  $t_x$  dado por

$$t_x \sim L^z \quad . \quad (2.36)$$

Substituindo  $L$  por  $\xi_{||}$ , obtem-se  $\xi_{||} \sim t_x^{1/z}$  e para  $t_d < t_x$ , tem-se

$$\xi_{||} \sim t_d^{1/z} \quad [t_d < t_x] . \quad (2.37)$$

Tem-se, também, o comprimento de correlação perpendicular  $\xi_{\perp}$ , que está relacionado com às flutuações da superfície (às variações das alturas) na direção de crescimento.  $\xi_{\perp}$  tem o mesmo comportamento de escala da largura da interface e escala da forma

$$\xi_{\perp} \sim W(L, t_d) \sim t_d^{\beta} \quad [t_d < t_x] . \quad (2.38)$$

Relacionando a equação (2.38) com (2.37), encontra-se

$$\xi_{\perp} = \xi_{||}^{\alpha} , \quad (2.39)$$

que reflete a relação auto-afim entre os comprimentos nas direções perpendicular e paralela à superfície.



## Capítulo 3

# Aplicação de Leis de Escalas em Sistemas Experimentais

Na seção (2.2.1) (equação (2.13)) foi visto que, para uma superfície que exibe característica auto-afim,  $\Delta h$  escala com  $\Delta l$  da forma

$$\Delta h \sim \Delta l^\alpha \left( \frac{h_n}{x_n^\alpha} \right) . \quad (3.1)$$

Aplicando logaritmo, tem-se

$$\log(\Delta h) \longrightarrow \alpha \log(\Delta l) + \log \left( \frac{h_n}{x_n^\alpha} \right) . \quad (3.2)$$

Esta expressão fornece o valor de  $\alpha$  que é estimado a partir do coeficiente angular da curva em um gráfico  $\log - \log$  de  $\Delta h$  em função de  $\Delta l$ . O segundo termo da direita é uma constante, que está relacionado às estruturas da superfície.

Os deltas ( $\Delta$ ) na equação (3.2) representam uma variação na altura e no comprimento.  $\Delta h$  representa a flutuação estatística das alturas

sobre toda a superfície enquanto que  $\Delta l$  representa a variação do comprimento.  $\Delta h$  pode ser obtida de distintas funções de correlação entre os pontos da superfície. Neste trabalho foram utilizadas duas funções de correlação bem conhecidas: largura da interface ( $W(L)$ ) e a correlação altura-altura ( $HHC(r)$ ).

Após o ataque, as amostras são observadas em um AFM onde as imagens obtidas são uma matriz quadrada de  $M \times M$  valores de altura. Para cada região da amostra é obtido um conjunto de 7 ou mais imagens variando seus tamanhos laterais em uma escala logaritmica. Após a obtenção das micrografias, as mesmas passam por um tratamento estatístico onde se calcula as flutuações das alturas pelas distintas funções de correlação. O programa utilizado neste trabalho para o cálculo das flutuações das alturas, pelas distintas funções de correlação, foi desenvolvido pelo Prof. Maurício Urban Kleinke. A seguir será apresentado o cálculo das funções de correlação a partir das imagens.

### 3.1 Estimativa do expoente de rugosidade a partir da função largura da interface

A largura da interface é dada por

$$W(L, t) = \sqrt{\frac{1}{L^2} \sum_{i=1}^{L_x} \sum_{j=1}^{L_y} [h(i, j, t) - \bar{h}_L(t)]^2} \quad (3.3)$$

com

$$\bar{h}_L(t) = \frac{1}{L^2} \sum_{i=1}^{L_x} \sum_{j=1}^{L_y} h(i, j, t) \quad , \quad (3.4)$$

e  $t$  é o tempo de ataque.

Esta expressão calcula as flutuações das alturas da superfície, ou seja, a rugosidade rms (*root mean square*) em uma janela de observação de tamanho  $L$ . Determina-se o expoente de rugosidade a partir das similaridades:  $W(L) \sim \Delta h$  e  $L \sim \Delta l$ , sendo seu valor obtido a partir da inclinação da curva em um gráfico logaritmico onde  $W(L)$  escala com  $L$  por

$$W(L) \sim L^\alpha . \quad (3.5)$$

- Aplicação da largura da interface em imagens

Parte-se de um conjunto de imagens, como mostra a Figura (3.1), onde cada imagem apresenta um comprimento lateral diferente, em escala logaritmica ( $0.7 \mu\text{m}$  a  $5 \mu\text{m}$ )<sup>1</sup>. Cada imagem consiste de uma matriz com  $512 \text{ pixels} \times 512 \text{ pixels}$ , onde são feitas amostragens de outras sub-matrizes.

A Figura (3.2) apresenta duas imagens com tamanhos de sub-matrizes  $L$  distintos. Para a Figura (3.2.a) tem-se sub-matrizes de 10 pixels e na Figura (3.2.b) as sub-matrizes são de 60 pixels. A cada sub-matriz de tamanho  $L$  é calculada novamente  $W(L)$ .

Um gráfico típico é mostrado na Figura (3.3). Cada curva corresponde a uma imagem e cada ponto nas curvas corresponde a um valor de  $W(L)$  para um dado  $L$ . O conjunto todo forma a curva típica para a obtenção do expoente de rugosidade. Percebe-se que o conjunto das curvas apresenta duas regiões distintas: uma região que escalona com a largura da interface

---

<sup>1</sup>A dimensão de uma imagem será apresentada na nomenclatura XYZ, sendo  $X$  o comprimento,  $Y$  a profundidade e  $Z$  a altura que será representada por  $h_{exp}$  (altura da imagem obtida experimentalmente).

( $W(L, t) \sim L^\alpha$ ), onde a lei de escala é satisfeita e uma região de saturação, onde  $W(L)$  permanece constante, chamada rugosidade de saturação ( $W(L) \cong W_{sat} = \text{const}$ ). No limite entre as duas regiões define-se um comprimento de saturação (ou de *crossover*),  $L_x$ .

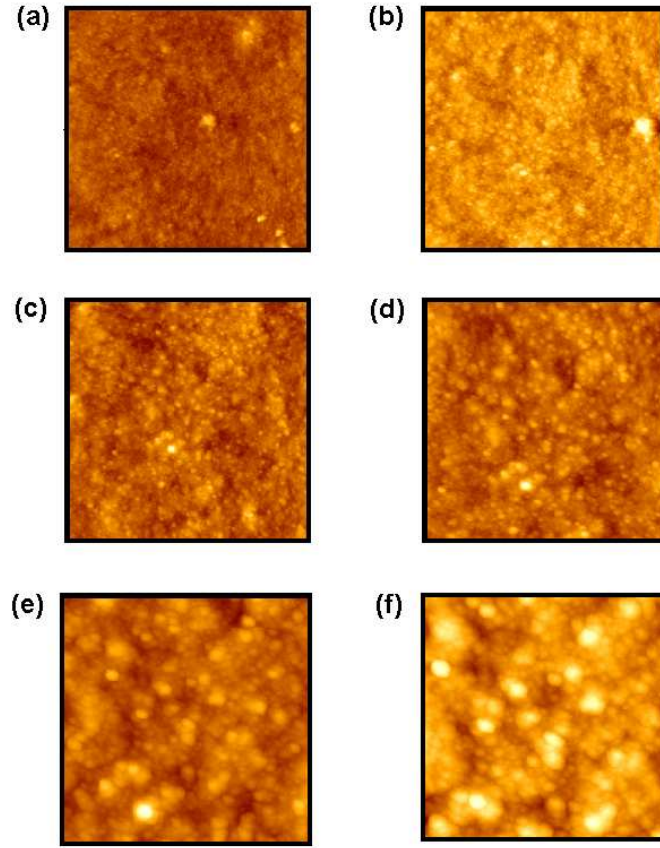


Figura 3.1: Conjunto de imagens obtidas por AFM, em uma região da amostra, do Si(100) atacado por ultra-som durante 11 min. Cada imagem corresponde a um tamanho lateral distinto em uma escala logaritmica; a)  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m} \times 69\ \text{nm}$ , b)  $3.5\ \mu\text{m} \times 3.5\ \mu\text{m} \times 45\ \text{nm}$ , c)  $2.5\ \mu\text{m} \times 2.5\ \mu\text{m} \times 40\ \text{nm}$ , d)  $1.75\ \mu\text{m} \times 1.75\ \mu\text{m} \times 37\ \text{nm}$ , e)  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m} \times 31\ \text{nm}$  e f)  $0.7\ \mu\text{m} \times 0.7\ \mu\text{m} \times 20\ \text{nm}$ .

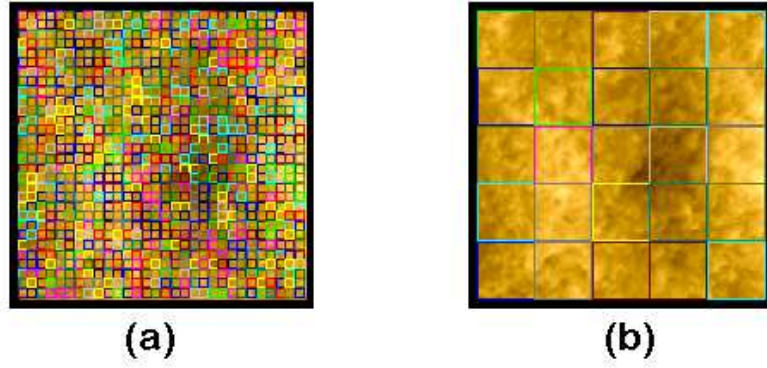


Figura 3.2: Esquema do cálculo da largura da interface em distintas matrizes de amostragem  $L$ . Em a)  $L = 10$  pixels e em b)  $L = 60$  pixels.  $L \in M = 300$  pixels.

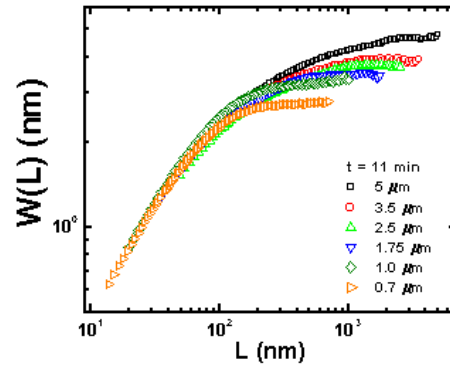


Figura 3.3: Gráfico log-log da largura da interface em função da variação das sub-matrizes  $L$  correspondente às imagens da Figura (3.1). Cada curva representa o cálculo de  $W(L, t)$  em função de  $L$  de uma determinada imagem.

## 3.2 Estimativa do expoente de rugosidade a partir da função correlação altura-altura

A  $HHC(r)$  calcula a variação média quadrática da diferença de altura em um círculo de raio  $r$  em relação a altura do centro do círculo e é dada pela expressão:

$$HHC(r) = \langle |h(r - r') - h(r')|^2 \rangle_{r'}^{1/2} . \quad (3.6)$$

$HHC(r)$  escala com  $r$  por

$$HHC(r) \sim r^\alpha . \quad (3.7)$$

Para o cálculo da  $HHC(r)$  é tomado um ponto inicial, que será o ponto central  $h(r')$ , e a partir deste ponto extrai-se a variação quadrática da diferença de altura entre o ponto central e os pontos situados em um círculo à uma distância  $r \pm \Delta r$  de cada ponto do perfil. Para estas medidas, um grande número de pontos iniciais é amostrado sobre a superfície, sendo realizada uma média por todos esses pontos (semelhante ao cálculo pela aplicação da largura da interface). É necessário, também, um desvio  $\Delta r$  de alguns pixels em torno do valor do raio, a fim de serem obtidos um número de pontos estatisticamente significativos para o cálculo da função. De forma similar, ao caso da largura da interface, são estabelecidas as relações  $HHC(r) \sim \Delta h$  e  $r \sim \Delta l$ , obtendo-se, assim, o expoente de rugosidade a partir da inclinação da curva em um gráfico  $\log - \log$  de  $HHC(r)$  em função do raio e a partir de cada imagem é aplicada a função correlação altura-altura, como mostra a Figura (3.4)

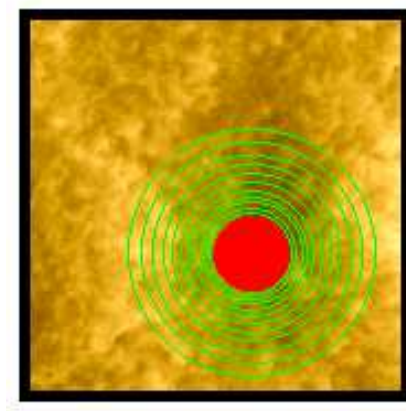


Figura 3.4: Esquema do cálculo de  $HHC(r)$  em função do raio.

Após a aplicação da  $HHC(r)$  obtém-se a curva apresentada na Figura (3.5), com o mesmo comportamento para  $W(L)$ . Na região de comportamento linear da curva é obtido o valor de  $\alpha$ .

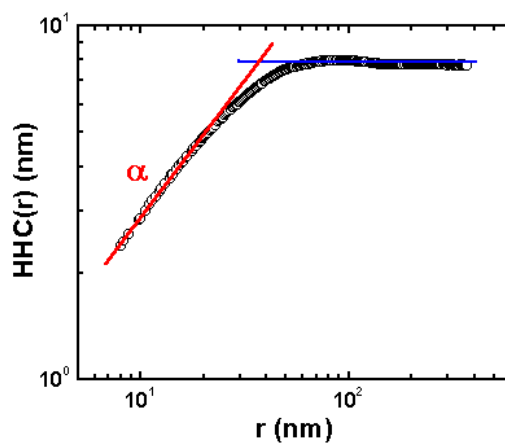


Figura 3.5: Gráfico log-log de  $HHC(r)$  em função do raio.

### 3.3 Aspecto fractal da superfície, rugosidade e o expoente de rugosidade

Sabe-se que uma superfície pode ser caracterizada por sua rugosidade rms (*root mean square*), a qual nos dá uma idéia das flutuações das alturas na superfície. A rugosidade rms não indica a distribuição estatística das flutuações das alturas em relação às correlações paralelas à superfície, sendo que esta distribuição está associada ao expoente de rugosidade.

Ao observar uma imagem de uma superfície, ela pode nos parecer mais “lisa” (como um campo de golfe) ou mais “áspera” (como uma geleira). Os valores dos expoentes de rugosidade são maiores para as superfícies “lisas” ( $\alpha \sim 1$ ) do que para as superfícies “ásperas” ( $\alpha < 0.5$ ). No contexto desta tese, será utilizada a palavra rugosidade para definir o aspecto fractal da superfície, ou seja, uma superfície é dita mais (menos) rugosa caso apresente um  $\alpha$  menor (maior) em relação as outras superfícies com as quais está sendo comparada.



# Capítulo 4

## Modelos de Crescimento

A cinética da rugosidade tem atraído bastante a atenção de muitos pesquisadores nestes últimos anos, não apenas por sua importância prática no crescimento de filmes, mas também no estudo dos mecanismos dinâmicos que governam um sistema invariante frente a uma mudança de escala temporal e espacial. Partindo dos conceitos de fractalidade e leis de escalas, neste capítulo será verificado como esses conceitos podem ser aplicados numa equação contínua que representa um modelo de crescimento. Este capítulo inicia com uma investigação sistemática de diferentes processos de crescimento (discretos e contínuos) e a sua correspondente classe de universalidade. Para isso será introduzido o modelo de um crescimento discreto chamado de deposição aleatória (DA) [8, 9, 10]. A associação de uma equação contínua a um modelo de crescimento discreto simples será útil na compreensão de modelos de crescimento mais complexos.

## 4.1 Modelo de Deposição Aleatória

O modelo deposição aleatória (DA) é o mais simples dos modelos de crescimento discretos existentes e será o ponto de partida para a introdução dos outros modelos de crescimento. Após uma breve introdução, será apresentado o cálculo da solução exata para este modelo e, a partir desta solução, serão determinados os expoentes críticos. O modelo de DA é definido conforme a Figura (4.1): de um sítio escolhido aleatoriamente sobre a superfície, uma partícula cai verticalmente até encontrar o topo da coluna (ou o substrato) e, em seguida, se agrega a esta superfície.

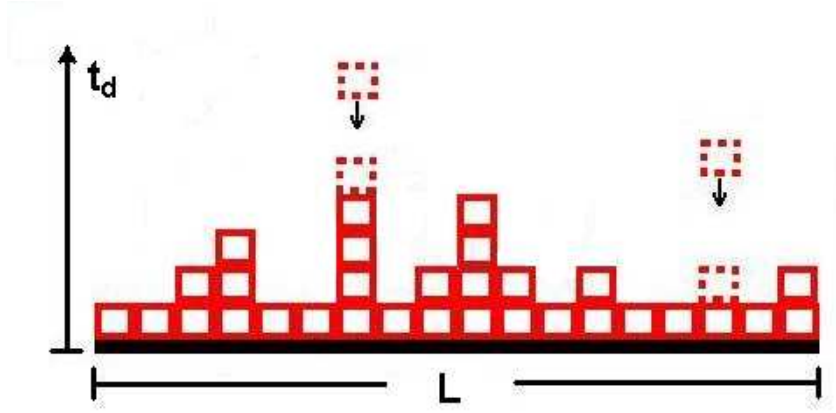


Figura 4.1: Modelo de deposição aleatória.

Como este modelo não apresenta nenhuma regra de formação, as partículas que caem não têm nenhuma preferência por este ou por aquele sítio. A diferença fundamental entre a DA e a DB é que a interface de uma DA é não correlacionada. O crescimento de cada coluna para DA é independente e não há nenhum mecanismo que gera correlações ao longo da

interface, enquanto para DB as partículas são capazes de aderir na lateral de uma coluna vizinha conduzindo o sistema a um crescimento lateral e vertical, permitindo correlações paralelas e perpendiculares à superfície.

#### 4.1.1 Cálculo da solução exata para a DA

As colunas crescem independentemente com a probabilidade  $p = 1/L$ , onde  $L$  é o tamanho do sistema. A probabilidade que uma coluna tenha uma altura  $h$  após a deposição de  $N$  partículas, é

$$P(h, N) = \binom{N}{h} p^h (1-p)^{N-h} . \quad (4.1)$$

Se o fluxo de partículas que caem for constante, o valor médio das alturas cresce linearmente com o tempo  $t_d$ . O tempo é definido como sendo o número médio de camadas depositadas,  $t_d = N/L$ , e o primeiro momento de  $h$  é dado por<sup>1</sup>

$$\langle h \rangle = \sum_{h=1}^N h P(h, N) = Np = \frac{N}{L} = t_d \quad (4.2)$$

O segundo momento é

$$\langle h^2 \rangle = \sum_{h=1}^N h^2 P(h, N) = Np(1-p) + N^2 p^2 \quad (4.3)$$

A largura da interface é expressa em termos do primeiro e do segundo momento por

$$\begin{aligned} W^2(t_d) &\equiv \langle (h - \langle h \rangle)^2 \rangle \\ &= \langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2 \\ &= Np(1-p) \\ &= \frac{N}{L} \left(1 - \frac{1}{L}\right) . \end{aligned} \quad (4.4)$$

---

<sup>1</sup>Os detalhes das contas encontram-se no Apêndice A

Como  $t_d = N/L$ , a partir da equação (4.4), obtém-se, para  $L \gg 1$ , que

$$W^2(t_d) \simeq t_d \longrightarrow W(t_d) \sim t_d^{1/2} , \quad (4.5)$$

de onde se obtém o valor  $\beta = 1/2$  pela equação  $W(L, t_d) \sim t_d^\beta$ .

O modelo de DA permite que o sistema cresça indefinidamente com o tempo, pelo fato de não haver correlações no sistema. Uma vez que o sistema não apresenta correlações paralelas à superfície,  $\xi_{||}$  é zero, logo a interface não satura e conseqüentemente o expoente de rugosidade  $\alpha$  não é definido. Além disso, como as colunas não são correlacionadas, a interface não é auto-afim.

## 4.2 Modelo de Edwards-Wilkinson

O modelo de formação de superfície de Edwards-Wilkinson (EW) é um modelo contínuo construído a partir de todas as combinações possíveis de potências de  $\nabla^n h$ , usando os princípios de simetria [8]. Os termos que violam alguma das regras de simetria são eliminados. A equação de EW é da forma

$$\begin{aligned} \frac{\partial h(x, t)}{\partial t} &= (\nabla^2 h) + (\nabla^4 h) + \dots \\ &+ (\nabla^{2n} h) + (\nabla^2 h)(\nabla h)^2 + \dots \\ &+ (\nabla^{2k} h)(\nabla h)^{2j} + \eta , \end{aligned} \quad (4.6)$$

onde  $n$ ,  $k$  e  $j$  são inteiros positivos,  $h(x, t)$  é a altura de interface na posição  $x$  no tempo  $t$  e  $\eta$  é termo do ruído que incorpora o caráter estocástico das flutuações da interface no processo de crescimento. Os termos a partir de

$\nabla^4 h$  são desprezados, uma vez que são irrelevantes no limite hidrodinâmico se comparados com o termo  $\nabla^2 h$ . Por irrelevantes no limite hidrodinâmico, significa que os termos de mais alta ordem devem ser menos importantes comparados com os termos de mais baixa ordem, não afetando dessa forma o comportamento da equação de crescimento. Isso pode ser confirmando usando os argumentos de escala [8]. Assim, a mais simples equação que descreve as flutuações de uma interface em equilíbrio, ou seja, que descreve as flutuações no referencial da altura média de uma interface é a equação de EW, que é da forma:

$$\frac{\partial h(x, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \eta \quad (4.7)$$

onde a constante  $\nu$  é considerada uma tensão superficial, portanto  $\nu \nabla^2 h$  é o termo que suaviza a superfície. Esta equação só é válida no limite em que  $(\nabla h) \ll 1$ . Como  $\delta h \sim (\delta x)^\alpha$ , para  $\alpha < 1$ , as inclinações locais  $\delta h / \delta x \sim (\delta x)^{\alpha-1}$  diminuem quando se aumenta o tamanho  $(\delta x)$  do domínio escolhido, ou seja, as inclinações diminuem quando o tamanho do sistema aumenta.

#### 4.2.1 Resolvendo a equação de EW usando as relações de escala

Existem duas maneiras para se obter os expoentes de escala através da equação de EW: uma delas é usando os argumentos de escala e a outra é simplesmente resolvendo a equação. Será apresentada a solução da equação por argumentos de escalas.

Se a interface  $h(x, t)$  é auto-afim, ela deve reescalonar

- i) pela horizontal

$$x \longrightarrow x' \equiv bx \quad (4.8)$$

ii) pela vertical

$$h \longrightarrow h' \equiv b^\alpha h \quad (4.9)$$

Espera-se que a equação de EW (eq. (4.7)) seja invariante sob estas transformações e, como a rugosidade de interface depende do tempo  $t$ , para fazer a comparação de duas interfaces obtidas em tempos diferentes, o tempo  $t$  deve também obedecer uma rescala no tempo do tipo

$$t \longrightarrow t' \equiv b^z t \quad . \quad (4.10)$$

Os expoentes que aparecem em (4.9) e (4.10) são os expoentes de rugosidade e dinâmico, respectivamente, e são os mesmos que foram introduzidos em (2.24) e (2.28). Estes são os expoentes que serão determinados através da equação de EW (eq. (4.7)) aplicando as equações de transformação de reescala (equações (4.8), (4.9) e (4.10)) em cada termo<sup>2</sup>. Calculando o termo do lado esquerdo de equação

$$\frac{\partial h'}{\partial t'} = b^{\alpha-z} \frac{\partial h}{\partial t} \quad (4.11)$$

Calculando o primeiro termo do lado direito

$$\nabla^2 h' = b^{\alpha-2} \nabla^2 h \quad (4.12)$$

E para o termo do ruído, obtém-se

$$\eta' = b^{\frac{-d-z}{2}} \eta \quad , \quad (4.13)$$

---

<sup>2</sup>Detalhes das contas para a obtenção de cada termo encontram-se no Apêndice B

onde  $d$  é a dimensão da superfície no espaço  $(d + 1)$ . Substituindo as expressões (4.11), (4.12) e (4.13) na equação (4.7), obtém-se

$$b^{\alpha-z} \frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{\alpha-2} \nabla^2 h + b^{\frac{-d-z}{2}} \eta . \quad (4.14)$$

Rearranjando a equação, encontra-se

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{z-2} \nabla^2 h + b^{\frac{-d}{2} + \frac{z}{2} - \alpha} \eta \quad (4.15)$$

Para encontrar os valores dos expoentes  $\alpha$  e  $z$  a partir de (4.15), deve ser lembrado que a equação de EW deve permanecer invariante frente esta transformação de escala, ou seja, a equação (4.15) deve ser igual a equação (4.7). Para que isso aconteça a equação (4.15) não deve depender de  $b$ , ou seja, todas as potências em  $b$  devem se anular de forma que isso implica em

$$z = 2 \quad (4.16)$$

$$\alpha = \frac{2-d}{2} . \quad (4.17)$$

Como  $z = \alpha/\beta$ , pode-se obter a partir das expressões acima  $\beta$ ,

$$\beta = \frac{2-d}{4} . \quad (4.18)$$

Estes são os expoentes críticos encontrados a partir da equação para o modelo de crescimento de EW. A característica particular do modelo de EW, que faz a equação ser linear, é a existência da simetria vertical em  $h$ . Esta simetria exclui termos não lineares, tais como  $(\nabla h)^2$ , os quais, se incorporados na equação de EW, mudariam as propriedades de escalas.

## 4.3 Modelo de Kardar-Parisi-Zhang

Nesta seção será introduzida a equação de Kardar-Parisi-Zhang (KPZ), apresentando algumas de suas propriedades. A primeira extensão da equação de EW incluindo termos não lineares foi proposta por Kardar-Parisi-Zhang [8, 15]. A equação de KPZ, explica não apenas a origem das relações de escalas, mas também os valores dos expoentes obtidos para o modelo de DB.

### 4.3.1 Construção da equação de KPZ

O primeiro passo é construir uma equação contínua, partindo da generalização da equação de EW, que apresente um crescimento lateral. A DB gera um crescimento na direção normal local e lateral à superfície. A equação de KPZ [15], construída a partir de equação de EW, deve preservar os princípios de simetria e os princípios físicos, motivando a inclusão de termos não lineares na teoria linear. Para justificar o termo não linear considera-se o crescimento dado pela adição de partículas na superfície. Quando uma partícula é adicionada o crescimento ocorrerá localmente normal à interface, gerando um aumento  $\delta h$  ao longo do eixo  $h$ , conforme mostra a Figura (4.2). Aplicando o teorema de Pitágoras, obtém-se

$$\delta h = [(v\delta t)^2 + (v\delta t \nabla h)^2]^{1/2} = v\delta t[1 + (\nabla h)^2]^{1/2} , \quad (4.19)$$

onde  $v$  é a velocidade na direção do crescimento da superfície. Se  $|\nabla h| \ll 1$ , no caso de considerar apenas distâncias pequenas entre as partículas, e fazendo

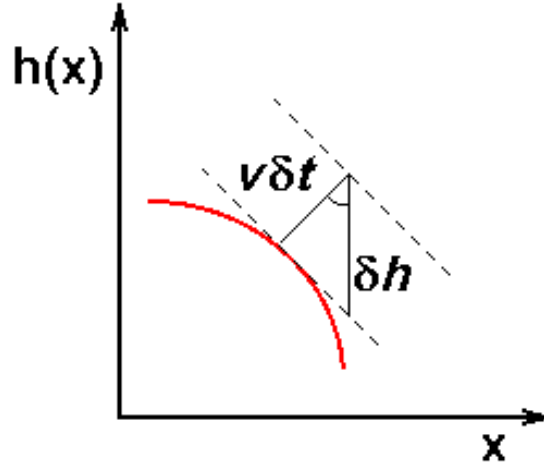


Figura 4.2: A origem do termo não linear no modelo KPZ [15].

a expansão da equação (4.19), obtém-se

$$\frac{\partial h(x, t)}{\partial t} = v + \frac{v}{2}(\nabla h)^2 + \dots \quad (4.20)$$

O termo  $(\nabla h)^2$  é o termo não linear de mais baixa ordem responsável pelo crescimento lateral e adicionado-o na equação de EW (4.7), obtém-se a equação de KPZ,

$$\frac{\partial h(x, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \frac{v}{2}(\nabla h)^2 + \eta \quad , \quad (4.21)$$

onde o primeiro termo do lado direito é o termo que descreve a relaxação da interface causada pela tensão superficial  $\nu$  e  $\eta$  é o ruído estocástico.

### 4.3.2 Resolvendo a equação de KPZ usando as relações de escala

Usando os argumentos de escala, será mostrado como que o termo não linear  $(\nabla h)^2$  é, de fato, relevante e, portanto, afeta nos valores dos expoentes de escala. Partindo da transformação de reescala

$$\begin{aligned} x &\longrightarrow bx \\ h &\longrightarrow b^\alpha h \\ t &\longrightarrow b^z t \ , \end{aligned} \tag{4.22}$$

aplicando na equação de KPZ (4.21)<sup>3</sup>, tem-se

$$b^{\alpha-z} \frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{\alpha-2} \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} b^{2\alpha-2} (\nabla h)^2 + b^{-\frac{d}{2}-\frac{z}{2}} \eta \ , \tag{4.23}$$

Tomando o limite quando  $b \longrightarrow \infty$  e comparando  $\nu b^{\alpha-2} \nabla^2 h$  com  $\frac{\lambda}{2} b^{2\alpha-2} (\nabla h)^2$ , tem-se que o termo não linear é dominante em relação ao termo relacionado a tensão superficial, para  $\alpha > 0$ . Rearranjando a equação, obtém-se

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{z-2} \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} b^{\alpha+z-2} (\nabla h)^2 + b^{-\frac{d}{2}+\frac{z}{2}-\alpha} \eta \ , \tag{4.24}$$

Para que a invariância seja garantida, deve ser esperado que a equação (4.24) seja independente de “ $b$ ”. Portanto, este procedimento nos leva a três relações de escala para a determinação de dois expoentes,  $\alpha$  e  $z$ . Mas como o termo não linear domina sobre o termo da tensão superficial, no limite em que  $b \longrightarrow \infty$ , o termo da tensão superficial pode ser negligenciado, e com isso os expoentes são obtidos, encontrando-se

$$\alpha = \frac{(2-d)}{3}$$

---

<sup>3</sup>Para evitar confusão entre  $\nu$  e  $v$ , será trocada a letra  $v$  por  $\lambda$ .

$$\begin{aligned} z &= \frac{(4+d)}{3} \\ \beta &= \frac{(2-d)}{4+d} . \end{aligned} \quad (4.25)$$

Com este reescalonamento, os valores obtidos para os expoentes críticos são, para  $d = 1$ ,  $\alpha = 1/3$ ,  $\beta = 1/5$ . Estes valores dos expoentes não coincidem com os resultados obtidos a partir de calculos numéricos simulados por P. Meakin *et. al* [16],  $\alpha \sim 0.47$  e  $\beta \sim 0.33$ . A razão pela qual a relação dos expoentes não é válida em qualquer dimensão é que os termos,  $\nu$ ,  $\lambda$  e  $D$  (presente no termo do ruído) que aparecem na equação de crescimento (4.24), estão acoplados uns aos outros e não podem ser renormalizados independentemente. Assim, no intuito de ter uma invariância de escala, não se pode assumir, simplesmente, que os expoentes de  $b$  são zero em (4.24), desde que  $\nu$ ,  $\lambda$  e  $D$  também podem mudar sob uma reescala.

Para obter os expoentes de escala para o modelo KPZ, para qualquer dimensão, será utilizada a equação de Burgers [8, 17], a qual, combinada com os argumentos de escala da equação (4.20), conduzirá a uma relação de escala entre os dois expoentes independentes.

Assim, seja a equação de KPZ em (4.21)

$$\frac{\partial h(x, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} (\nabla h)^2 + \eta , \quad (4.26)$$

Aplicando o gradiente ( $\nabla$ ) em todos os termos, tem-se

$$\nabla \left( \frac{\partial h}{\partial t} \right) = \nu \nabla (\nabla^2 h) + \frac{\lambda}{2} \nabla (\nabla h \cdot \nabla h) + \nabla \eta , \quad (4.27)$$

Considerando  $h$  contínua, a equação acima fica

$$\frac{\partial}{\partial t} (\nabla h) = \nu \nabla (\nabla \cdot \nabla h) + \frac{\lambda}{2} \nabla (\nabla h \cdot \nabla h) + \nabla \eta , \quad (4.28)$$

e, fazendo uma mudança de variável da forma  $\vec{v} = -\nabla h$ , obtém-se

$$-\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -\nu \nabla(\nabla \cdot \vec{v}) + \frac{\lambda}{2} \nabla(\vec{v} \cdot \vec{v}) + \nabla \eta \quad . \quad (4.29)$$

Agora, trabalhando o termo que contém  $\lambda/2$

$$\frac{\lambda}{2} \nabla(\vec{v} \cdot \vec{v}) = \frac{\lambda}{2} (\nabla \vec{v} \cdot \vec{v} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v}) = \lambda \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} \quad (4.30)$$

que substituindo em (4.29), tem-se

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \lambda \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} = \nu \nabla^2 \cdot \vec{v} - \nabla \eta \quad . \quad (4.31)$$

Esta é a equação de Burgers para um campo de velocidade irrotacional para o estudo de turbulência ( $\nabla \times \vec{v} = 0$ ). Para esta equação,  $\vec{v}$  é a velocidade do fluido,  $\nu$  é a viscosidade e  $\nabla \eta$  é uma força aleatória. Esta equação é invariante frente a uma transformação Galileana

$$\vec{v}(x, t) \longrightarrow \vec{v}_o + \vec{v}'(x - v_o t, t) \quad (4.32)$$

o qual é uma simetria exata da dinâmica microscópica. Fisicamente, esta equação (4.32), significa que, analisando um fluido de um sistema que se move com velocidade  $\vec{v}_o$ , isso não muda as leis da física, de maneira que a equação de Burgers deveria ser invariante. Esta invariância se transforma em uma invariância sob uma inclinação da interface por um ângulo infinitesimal  $\epsilon$  para a equação de KPZ, com a transformação,

$$\begin{aligned} h' &\longrightarrow h + \epsilon x \\ x' &\longrightarrow x + \lambda \epsilon t \\ t' &\longrightarrow t \quad . \end{aligned} \quad (4.33)$$

O termo da esquerda da (4.31) é a derivada total

$$\frac{D\vec{v}}{Dt} = \frac{\partial\vec{v}}{\partial t} + \lambda\vec{v} \cdot \nabla\vec{v} \quad (4.34)$$

Qualquer que seja a reescala, espera-se que a derivada total de (4.34) permaneça invariante para  $\lambda = 1$ . Quando se reescala a equação (4.24), o coeficiente do termo não linear deveria permanecer invariante sob reescala, ou seja,  $\alpha + z - 2$  deve ser zero, conduzindo para uma relação de escala da forma,

$$\alpha + z = 2 \quad . \quad (4.35)$$

A equação (4.35) estabelece uma relação de dois expoentes desconhecidos  $\alpha$  e  $z$  ( $z = \alpha/\beta$ ) que caracterizam o crescimento de uma superfície. Esta relação de escala é válida em qualquer dimensão e a obtenção dos expoentes podem ser deduzida a partir da utilização dos conceitos de grupo de renormalização [15].

## 4.4 Modelo de Wolf-Villain

O modelo de Wolf-Villain (WV) [8, 18] considera a difusão superficial das partículas que chegam a superfície, onde os átomos são depositados em uma superfície e nela se difundem. A idéia é encontrar uma equação contínua da forma

$$\frac{\partial h}{\partial t} = F(h, \vec{x}, t) \quad , \quad (4.36)$$

que descreva as variações da altura da interface  $h(\vec{x}, t)$ .

A difusão superficial implica que as partículas depositadas geram uma corrente macroscópica  $\vec{j}(\vec{x}, t)$ , que é um vetor paralelo à direção média da

superfície. Como a desorção é desconsiderada, as partículas difundidas nunca mais deixam a superfície, assim as mudanças locais na altura da superfície são resultados de uma corrente não nula ao longo da superfície. Como o número total de partículas permanece constante durante o processo de difusão, a corrente deve obedecer à equação de continuidade

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j}(\vec{x}, t) \quad . \quad (4.37)$$

Por outro lado, a corrente superficial é direcionada pelas diferenças do potencial químico local  $\mu(\vec{x}, t)$  na interface,

$$\vec{j}(\vec{x}, t) \propto -\nabla \mu(\vec{x}, t) \quad . \quad (4.38)$$

Para a determinar o potencial químico local, são usados alguns princípios físicos associados à dinâmica de crescimento. O movimento de um adátomo (átomo adsorvido - partícula que chega a superfície) não depende da altura local da interface, mas sim do número de ligações (vínculos), que devem ser quebradas para que a difusão ocorra no local. O número de ligações de uma partícula aumenta com a curvatura local da interface naquele ponto. Se o raio de curvatura local  $R$  for positivo, o adátomo tem um número maior de vizinhos e o movimento em direção a um sítio vizinho estará dificultado (Fig. (4.3.a)). Ao contrário, se  $R$  for negativo (Fig. (4.3.b)), o adátomo terá poucos vizinhos e, sendo assim, se difundirá mais facilmente.

Uma hipótese bem simples é que o potencial químico que controla a probabilidade de difusão é proporcional a  $-1/R$ , que por sua vez é proporcional a  $\nabla^2 h(\vec{x}, t)$ . Então,

$$\mu(\vec{x}, t) \propto -\nabla^2 h(\vec{x}, t) \quad . \quad (4.39)$$

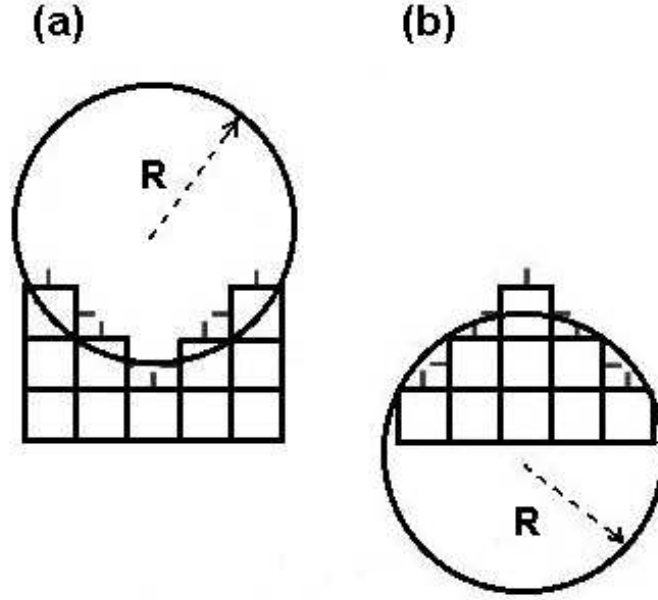


Figura 4.3: Esquema para ilustração de possíveis geometrias locais [8].

Combinando as equações (4.37) e (4.39), obtém-se a equação que descreve a relaxação pela difusão superficial:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K \nabla^4 h . \quad (4.40)$$

Assim, na equação (4.40) pode ser incluído um termo associado a esta flutuação, que é o termo do ruído  $\eta$ . Logo, a equação estocástica que incorpora a difusão superficial e a deposição tem a forma

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K \nabla^4 h + \eta . \quad (4.41)$$

que é conhecida como a equação de Wolf-Villain. Esta equação (4.41) é similar na forma a equação de EW (4.7). A única diferença entre elas está no

termo linear: na equação de EW (4.7) tem-se  $\nu \nabla^2 h$ , enquanto que em (4.41) tem-se  $-K \nabla^4 h$ .

Devido ao caráter linear da equação (4.40), ela pode ser resolvida usando as mesmas propriedades de reescala usadas para a determinação dos expoentes de escala na equação de EW. Aplicando as propriedades de reescala na equação (4.41) e assumindo que a difusão superficial domina no sistema, encontra-se

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K b^{z-4} \nabla^4 h + b^{z-d-2\alpha} \eta \quad . \quad (4.42)$$

Como a equação é invariante frente a transformação de reescala, ou seja, deve ser independente de “ $b$ ” para preservar a característica de linearidade, os expoentes são

$$\begin{aligned} z &= 4 \quad , \\ \alpha &= \frac{(4-d)}{2} \quad , \\ \beta &= \frac{(4-d)}{8} \quad . \end{aligned} \quad (4.43)$$

Para  $d = 2$  (que é o caso das superfícies) o expoente de rugosidade é  $\alpha = 1$ .

# Capítulo 5

## Percolação

Neste capítulo será introduzido o conceito de percolação de uma forma geral [21, 22, 23]. Imagine uma rede quadrada muito grande. Esta rede é composta de  $n$  sítios e assume-se que cada sítio desta rede pode estar definido em apenas dois estados: vazio ou ocupado. O estado de cada sítio é aleatório, independente se seu vizinho estiver ocupado ou vazio.  $p$  é a probabilidade de um sítio estar ocupado, que é igual para todos os sítios. Assim, para uma dada rede, o problema todo é definido por um simples parâmetro  $p$ .

Nesta rede os sítios ocupados ou estão isolados uns dos outros ou formam pequenos grupos com seus vizinhos. Estes grupos são chamados de aglomerados (*clusters*). Um aglomerado é definido como um grupo de sítios ocupados da rede, conectados pelos seus vizinhos mais próximos. Sítios isolados são considerados aglomerados de tamanhos unitários.

A formação de aglomerados maiores depende da concentração  $p$  e seus valores variam dentro do intervalo entre  $[0,1]$ . Se  $p$  é próximo de zero,

muitos sítios ocupados estarão isolados, com apenas alguns pares ou tripletos presentes, formando aglomerados finitos. Por outro lado se  $p$  é próximo de 1, então quase todos os sítios estarão conectados uns com os outros, formando um aglomerado grande (infinito) que se estende de um lado ao outro de rede. Para uma percolação aleatória, em uma rede suficientemente grande, existem duas situações distintas: ou um aglomerado infinito existe ou não existe, mas nunca existirão dois ou mais aglomerados infinitos. O aglomerado infinito percola através da rede toda assim como a água percola através dos orifícios de uma esponja. Para uma rede infinita, há uma probabilidade de percolação crítica  $p_c$  (ou de *threshold*). Assim,  $p_c$  indica uma transição de fase tal que:

Para  $p$  acima de  $p_c$  existe um aglomerado infinito;  
e para  $p$  abaixo de  $p_c$  não existe um aglomerado infinito.

A descrição acima é válida para um modelo percolação aleatória. Em alguns casos podem ocorrer mais de um aglomerado infinito de percolação. Sistemas com vários aglomerados infinitos de percolação apresentam uma percolação correlacionada.

Modelos de percolação encontram aplicações em várias situações físicas de interesse, tais como em sistemas magnéticos. Como exemplo será apresentado o estudo feito em filmes magnéticos granulares de  $Co_x[SiO_2]_{(1-x)}$  observados por microscopia de força magnética (MFM)<sup>1</sup> A Figura (5.1) mostra imagens de filmes magnéticos granulares de  $Co_x[SiO_2]_{(1-x)}$  obtidas por

---

<sup>1</sup>MFM é uma técnica que permite uma investigação mais direta das interações magnéticas entre os grãos e estas medidas foram realizadas no Laboratório de Nanoestruturas e Interfaces em um trabalho paralelo ao projeto de doutorado.

MFM [4]. A concentração  $p$  pode estar associada à concentração de volume metálico  $x$ . Para  $x = 0.35$  (Figura (5.1.a)) observa-se pequenos aglomerados finitos, estruturas globulares ( $p$  está abaixo de  $p_c$ ). Com  $x = 0.51$  (Figura (5.1.b)), o sistema apresenta um comportamento de transição entre estruturas globulares e a formação inicial dos aglomerados de percolação magnética ( $p \sim p_c$ ). Já para  $x = 0.77$  (Figura (5.1.c)), o sistema apresenta características típicas de um sistema percolado onde largas faixas dos domínios magnéticos cruzam a imagem toda ( $p$  está acima de  $p_c$ ). A imagem apresenta mais de um aglomerado infinito de percolação, pois está relacionado a um sistema que possui percolação correlacionada.

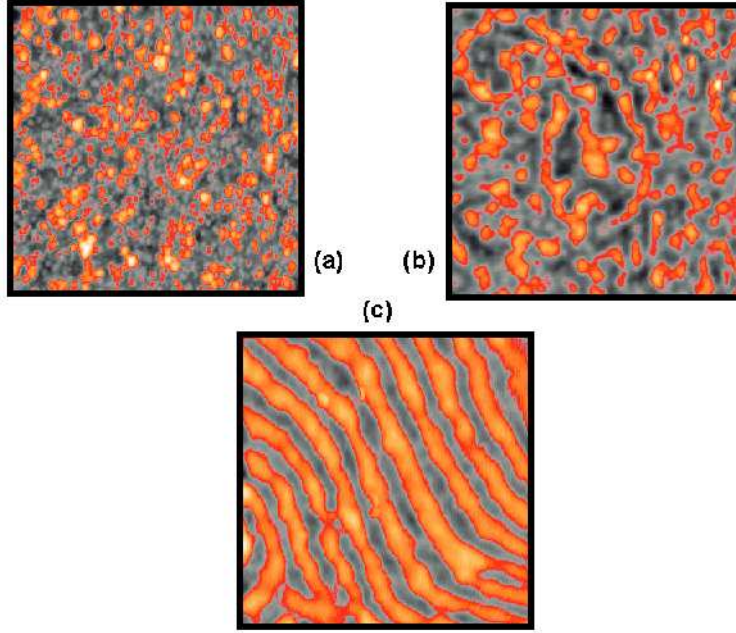


Figura 5.1: Imagens MFM ( $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ ) para: a)  $x = 0.35$  ( $h_{exp} = 31.4$  nm), b)  $x = 0.51$  ( $h_{exp} = 6.8$  nm) e c)  $x = 0.77$  ( $h_{exp} = 12.4$  nm) [4].

Aglomerados de percolação apresentam uma relação de escala entre o perímetro e a sua área. A natureza ramificada dos aglomerados grandes ou infinitos implica em um escalonamento entre o perímetro  $P$  e a área  $A$  expresso por  $P \sim A^1$  [4, 24]. A Figura (5.2) mostra um gráfico log-log do perímetro em função da área dos aglomerados para os filmes de  $Co_x[SiO_2]_{(1-x)}$ , com distintas concentrações metálicas, onde cada ponto no gráfico representa um aglomerado. Observando a Figura para  $A > 10^5 \text{ nm}^2$ , o valor de inclinação nesta região é  $0.94 \pm 0.03$ . Este valor está próximo de 1, como é esperado para sistemas que apresentam aglomerados infinitos de percolação, no caso para os filmes com concentração  $x = 0.77$ . Uma pronunciada mudança deste comportamento é observada em relação as correlações locais, para  $A < 3 \times 10^4 \text{ nm}^2$ . Nesta região  $P$  escala com  $A^{1/2}$ . Segundo Voss *et. al* [24] este valor está relacionado à sistemas que apresentam aglomerados globulares, concordando com os resultados obtidos em nosso sistema para uma concentração metálica de  $x = 0.35$ .

Daqui em diante, no decorrer da apresentação dos resultados da tese, quando o assunto for percolação está-se fazendo referência a um modelo de percolação correlacionada e não a um modelo de percolação aleatória.

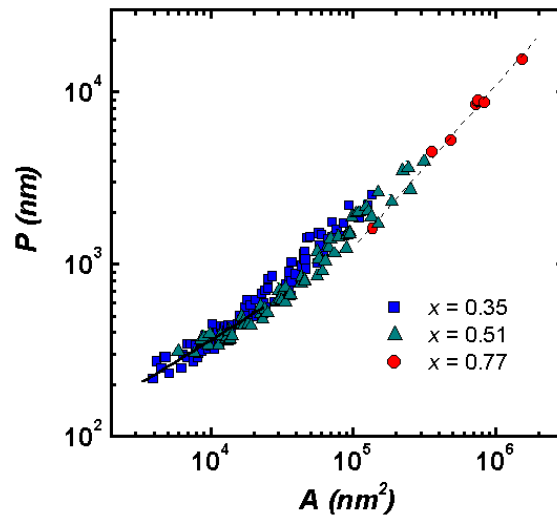


Figura 5.2: Gráfico log-log de  $P$  em função da  $A$  para as respectivas imagens MFM da Figura (5.1) [4].



## Parte II

# MATERIAIS E MÉTODOS



# Capítulo 6

## As Amostras

As amostras estudadas são lâminas (*wafers*) de silício monocristalinas com orientação cristalográfica nas direções (100) e (111). Estas amostras são provenientes da Virginia INC e todas elas possuem dopagens distintas. No decorrer da apresentação dos resultados serão descritas as características das amostras, a forma de ataque químico aplicado, tempo de ataque e concentração da solução.

### 6.1 Preparação das Amostras

Inicialmente as amostras são mergulhadas em Ácido Fluorídrico (100% HF - Merck) por alguns minutos. O tratamento inicial por HF é muito comum [25, 26], pois o HF tem como função remover a camada de óxido de silício da superfície. O HF ataca apenas o óxido de silício mas não ataca perceptivelmente o silício. É bem conhecido [27, 28, 29] que o ataque à superfícies de silício com HF em solução produz uma superfície estável com

terminação em hidrogênio. Após a limpeza com HF as amostras são lavadas em água bi-destilada e secas em argônio. Em seguida, são submetidas ao ataque químico com Hidróxido de Sódio (NaOH) durante tempos distintos. As soluções alcalinas como, por exemplo, NaOH, KOH, CsOH, etc., não só atacam o óxido de silício como também atacam rigorosamente e anisotropicamente a superfície da amostra [26]. Após o ataque com NaOH as amostras são lavadas com água bi-destilada, secadas com argônio e mantidas em vácuo ( $\sim 10^{-2}$  Torr).

As próprias amostras já trazem consigo parâmetros que as diferem umas das outras (orientação cristalográfica e dopagem). Os parâmetros de ataque (tempo que a amostra fica em HF, tamanho da gota, tempo e técnica de ataque com NaOH) serão modificados tomando-se como base os parâmetros das amostras. A apresentação dos resultados foi dividida em três partes, que serão enumeradas a seguir:

- Correlações Superficiais Locais e Globais

Nos primeiros resultados, que serão apresentados, foram utilizadas amostras de Si(111) do tipo p com resistividade de 7-13  $\Omega\text{cm}$ , submetidas em HF durante  $\sim 3$  minutos para a retirada do óxido formado sobre a superfície e a seguir atacadas com uma micro gota de 1  $\mu\text{L}$  de NaOH 1M depositada sobre a superfície. O ataque ocorreu em ambiente saturado em água ( $\approx 50\%$ ) e em ambiente não saturado em água (com exposição ao ar). O tempo de ataque ( $t$ ) variou entre 3 e 160 minutos.

- Ataque Químico e Percolação

Na segunda parte da apresentação dos resultados, realizou-se medidas em duas séries distintas de ataques. Em uma delas, foram realizadas medidas em amostras de Si(100) do tipo p, resistividade 0.0172 - 0.0235  $\Omega\text{cm}$ , submetidas durante 1 min ao HF e atacadas com solução de NaOH 0.1 M em distintas condições experimentais: amostras imersas na solução de ataque sem agitação, atacadas por uma pequena gota (1  $\mu\text{L}$ ) de solução em ambiente saturado e não saturado em água e imersas na solução de ataque com agitação (ultra-som). Na segunda série foram realizados ataques em amostras de Si(100) (tipo n, resistividade 0.02  $\Omega\text{cm}$ ) e Si(111) (tipo p, resistividade 7-13  $\Omega\text{cm}$ ), sendo atacadas por gota em ambiente saturado e a solução de ataque utilizada foi NaOH 1M, sendo que para o Si(100) o volume da gota foi 5  $\mu\text{L}$  e para o Si(111) foi de 1  $\mu\text{L}$ .

- Efeito de Dopagem em Leis de Escalas

Na terceira parte dos resultados as amostras estudadas foram Si(100) dopadas com boro, em distintas resistividades (dopagens):

- US1 = 0.002 - 0.004  $\Omega\text{cm}$  ( $3.5 \times 10^{19}$  átomos/ $\text{cm}^3$ );
- US2 = 0.0172 - 0.0235  $\Omega\text{cm}$  ( $3.38 \times 10^{18}$  átomos/ $\text{cm}^3$ );
- US3 = 0.13 - 0.14  $\Omega\text{cm}$  ( $2.18 \times 10^{17}$  átomos/ $\text{cm}^3$ );
- US4 = 3 - 5  $\Omega\text{cm}$  ( $3.08 \times 10^{15}$  átomos/ $\text{cm}^3$ )

O tempo de ataque no qual as amostras foram submetidas foi 5, 11, 26 e 60 minutos e a solução de ataque foi NaOH 0.5 M, antes disso foram mantidas em HF durante  $\sim 1$  min.



# Capítulo 7

## SPM - *Scanning Probe Microscope*

Um microscópio de varredura por sonda (*Scanning Probe Microscope*, SPM), é composto por uma sonda sensora, cerâmicas piezoelétricas (*scanners*), circuitos de realimentação para controlar a posição vertical da sonda e mover os piezoelétricos, e finalmente um computador para armazenar dados.

Há vários tipos de SPMs, sendo os principais: o de tunelamento (*Scanning Tunneling Microscope*, STM), o de força atômica (*Atomic Force Microscope*, AFM), o de campo próximo (*Scanning Near-Field Optical Microscope*, SNOM) e todos os derivados.

O componente essencial para um SPM caracterizar a superfície é o sensor (sonda) [30]. As sondas utilizadas nestes aparelhos são: para o STM, uma ponta metálica para fazer tunelamento de elétrons entre ela e a amostra, para o AFM, um sensor de força em forma de ponta condutora ou isolante e para o SNOM uma fibra ótica.

## 7.1 Microscopia de Força Atômica

Em 1981, G. Binnig e H. Rohrer, da IBM de Zurich, desenvolveram o STM. Nos últimos anos a área de STM foi crescendo rapidamente e ainda está atraindo pesquisadores de vários outros campos [30, 31, 32]. A partir de uma modificação feita no microscópio de tunelamento, combinado com um perfilômetro (aparelho capaz de medir rugosidade), Binnig, Quate e Gerber [33] desenvolveram o **AFM**, em 1986.

O AFM tem sido utilizado na caracterização morfológica de distintos sistemas e sua grande vantagem do uso sobre o STM é que permite estudar não apenas materiais condutores, mas todo o tipo de material isolante, semi-condutor, amostras biológicas, medidas realizadas em meio líquido ou não [30]. Seu princípio de funcionamento consiste em medir as deflexões de um suporte (alavanca (*cantilever*)), que tem da ordem de 100 a 200  $\mu\text{m}$  de comprimento, em cuja extremidade livre está montada a sonda (*tip*). As deflexões são causadas pelas forças que agem entre a sonda e a amostra. Um detector mede a deflexão da alavanca quando a sonda é varrida sobre a amostra (ou a amostra é varrida sob a sonda). As medidas das deflexões da alavanca permitem gerar um mapa da topografia da superfície.

Na Figura (7.1) são apresentados os principais elementos do sistema sensor de um AFM. São eles: o laser, a alavanca (*cantilever*), que suporta a sonda, a sonda (*tip*), o espelho e o fotodetector.

A amostra fica presa a um piezoelétrico, um elemento crítico em SPMs, que tem movimentação em todas as direções espaciais, XYZ. O AFM não requer apenas sonda aguda, mas também alavanca que tenha uma constante de mola pequena. A constante de mola da alavanca depende da sua

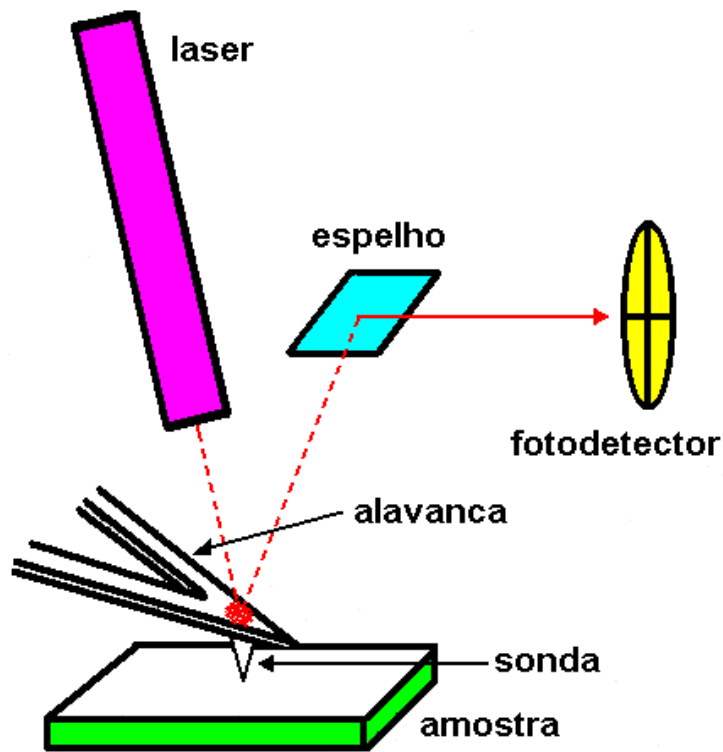


Figura 7.1: Esquema do sistema sensor de um AFM.

forma, da sua dimensão e do material com que é fabricado. Alavancas muito espessas e curtas tendem a ser duras (sem flexibilidade) e com alta frequência de ressonância. A superfície onde o feixe do laser incide na alavanca é coberta por um filme de ouro, para uma maior refletibilidade. O feixe do laser é detectado em um sensor (fotodetector) de 4 posições, após ser refletido na superfície da alavanca. Inicialmente o laser é ajustado de forma a manter a reflexão no centro do fotodetector. Quando a sonda encontra uma irregularidade na superfície, a deflexão (inclinação) da alavanca é modificada e o feixe

do laser é desviado de sua posição de equilíbrio no fotodetector. Essa deflexão é medida pelo sensor, o qual realimenta o piezelétrico, ajustando novamente o sinal no centro do detector. Os sinais que são detectados constituem a topografia da superfície da amostra. O sinal associado à topografia nada mais é que o resultado da convolução da sonda com a superfície da amostra.

- Forças a distâncias microscópicas

Para entender o funcionamento de um AFM deve-se, primeiro, ter conhecimento das forças que agem entre os sistemas microscópicos à distâncias muito pequenas e que constituem o princípio que o microscópio utiliza para funcionar. Algumas forças contribuem para a deflexão da alavanca no AFM e a força mais comum associada com AFM é a força interatômica. A dependência desta força sobre a distância entre a sonda e a amostra é mostrada na Figura (7.2). Na área abaixo da linha de força nula, as forças são atrativas. Acima da linha de força nula (linha do zero) as forças que atuam são repulsivas. Este tipo de força é proveniente do potencial de interação entre dois ou mais átomos, que pode ser Lennard-Jones, ou seja,  $A/s^{12} - B/s^6$ , ou qualquer outro potencial de interação entre átomos, com uma dependência desse tipo em  $s$ , sendo  $s$  a posição da sonda em relação à superfície.

Nesta figura tem-se dois regimes de operação de um AFM em função da separação entre a sonda e a amostra: 1) **regime (ou modo) de contato**; neste regime de operação, existe contato físico entre a sonda e a amostra e a força exercida sobre a amostra através da sonda é mantida constante. A alavanca é mantida a uma distância menor que poucos  $\text{\AA}$  da

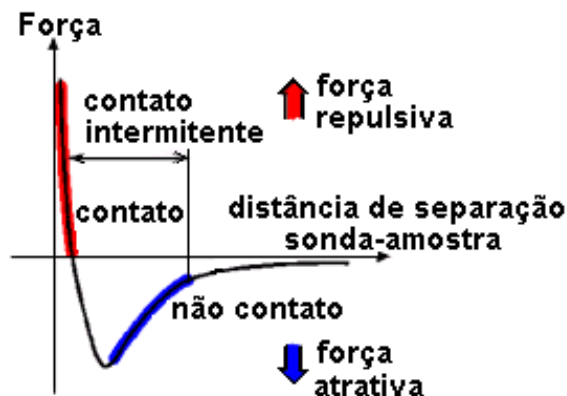


Figura 7.2: Força interatômica vs. distância entre a sonda e a amostra[30].

superfície da amostra e a força interatômica entre a alavanca e a amostra é repulsiva (Fig. (7.3.a)); 2) **regime (ou modo) de não contato**; neste caso, a sonda vibra próximo a superfície da amostra. A sonda é mantida na ordem de 10 a 100 Å da superfície da amostra. O sistema mantém constante a frequência de ressonância ou a amplitude vibracional da alavanca, com o auxílio de uma realimentação que move o piezoelétrico para cima e para baixo. A força interatômica entre a alavanca e a amostra é de atração (Fig. (7.3.b)).

Quando a sonda se aproxima da amostra, é atraída pela superfície. Esta atração aumenta até que, quando a sonda aproxima-se muito da amostra, os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns Å, ou seja, da ordem da distância característica de uma união química. Quando as forças tornam-se positivas, pode-se dizer

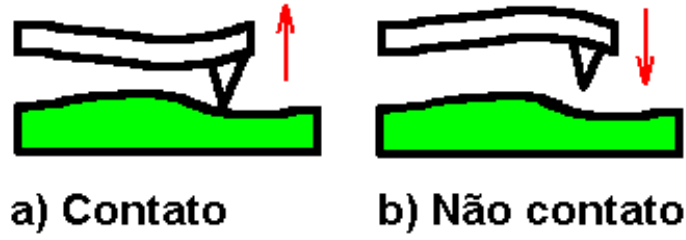


Figura 7.3: Deflexão da alavanca operando em contato e em não contato.

que os átomos da sonda e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar.

- Alavanca e sonda

A sonda é fixada na extremidade livre da alavanca que pode ter forma de  $V$  ou retangular. A força que a amostra exerce sobre a sonda é determinada pela deflexão da alavanca, que é dada pela lei de Hooke  $F = -kx$ , onde  $x$  é o deslocamento da alavanca e  $k$  é a sua constante de mola própria, determinada pelas características de construção (geometria e material utilizado) de cada alavanca em particular.

A alavanca possui duas propriedades importantes: a constante de mola, que determina a força entre a sonda e a amostra quando estão próximas, e a sua frequência de ressonância  $\omega_0$ , que é dada por

$$\omega_0 = \left( \frac{k}{m} \right)^{1/2} \quad (7.1)$$

onde  $m$  é a massa efetiva da alavanca. Uma alavanca deve ser tão macia quanto possível pois são necessárias grandes deflexões para atingir alta sensibilidade e, ao mesmo tempo, é necessário uma alta frequência de ressonância

para minimizar a sensibilidade a vibrações mecânicas, especialmente quando se está fazendo varreduras. Também, uma alta frequência de ressonância tem como consequência, no sistema AFM, torná-lo insensível às vibrações mecânicas de baixa frequência, pois a transmissão de vibrações externas de frequência  $\omega$ , através de um sistema mecânico de frequência de ressonância  $\omega_0$ , dá-se através do fator  $(\omega/\omega_0)^2$ .

O AFM pode ser operado em distintos modos de varredura (ou de operação), os quais referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda e a amostra e às formas de movimentar a sonda sobre a superfície a ser estudada. Os modos mais comuns são: contato, não contato e contato intermitente.

- Operando em regime de contato

Neste modo de varredura, também conhecido como modo repulsivo (pois a força que atua é repulsiva, Figura (7.2)), a sonda faz contato físico com a amostra. O deslocamento produzido pela deflexão da alavanca respondendo à topografia da amostra, é utilizado pelo *loop* de realimentação para ajustar o piezoeletrico  $z$  de tal forma que a força entre a sonda e a amostra se mantenha constante. Para se conseguir uma boa flexão da alavanca, sem que a mesma deforme a amostra, é necessário utilizar alavanca mole, com baixas constantes de mola.

- Operando em regime de não contato

No modo de não contato, a alavanca vibra perto de frequência de ressonância por meio de um piezoeletrico. Em vez de medir as deflexões

quase estáticas dele, medem-se as variações na frequência de ressonância que resultam da interação das forças entre a sonda e a amostra.

No modo de operação de não contato existe um gradiente de força  $F' = \partial F_z / \partial z$ , que resulta em uma modificação da constante de mola efetiva da alavanca de acordo com

$$k_{ef} = k - F' \quad (7.2)$$

onde  $k$  é a constante de mola da alavanca na ausência de interação sonda-amostra. Uma força de interação com gradiente  $F' > 0$  irá “amaciar” a mola efetiva ( $k_{ef} < k$ ), enquanto que uma interação com  $F' < 0$  irá endurecer a mola efetiva ( $k_{ef} > k$ ). A variação da constante de mola efetiva causará por sua vez um deslocamento da frequência de ressonância  $\omega$  da alavanca,

$$\begin{aligned} \omega &= \left( \frac{k_{ef}}{m} \right)^{1/2} \\ &= \left( \frac{k}{m} \right)^{1/2} \left[ 1 - \left( \frac{F'}{k} \right) \right]^{1/2} \\ &= \omega_0 \times \left[ 1 - \left( \frac{F'}{k} \right) \right]^{1/2}, \end{aligned} \quad (7.3)$$

onde  $m$  é a massa efetiva e  $\omega_0$  é a frequência de ressonância da alavanca em ausência de um gradiente de força. Se  $F'$  é pequeno comparado com  $k$ , a equação acima pode ser aproximada por

$$\omega \cong \omega_0 \left[ 1 - \left( \frac{F'}{2k} \right) \right] \quad (7.4)$$

e, portanto,

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 \cong -\omega_0 \frac{F'}{2k}. \quad (7.5)$$

Então, um gradiente  $F' > 0$  resultará num decréscimo da frequência

de ressonância ( $\omega < \omega_0$ ) e uma força com  $F' < 0$  resultará num aumento da frequência de ressonância ( $\omega > \omega_0$ ).

- Operando em regime de contato intermitente

Neste modo de operação tem-se a junção dos dois modos de operação; contato e não contato. A alavanca é obrigada a oscilar a uma frequência próxima a frequência de ressonância enquanto é feita a varredura sobre a amostra. A sonda é aproximada da amostra até que ela comece a fazer contato intermitente (*Tapping*) sobre a superfície. Este modo tem a vantagem de permitir que as imagens sejam feitas em amostras em que o material não adere muito bem ao substrato pois com ele pode-se reduzir, ou até eliminar, a influência das forças laterais aplicadas à amostra em medidas obtidas pelo aparelho operando em modo de contato.

- Artefatos

Um microscópio ideal geraria uma imagem direta da superfície de uma amostra tal que as medidas feitas seriam uma reprodução aumentada e exata da mesma. O SPM fornece um aumento em três dimensões, um SPM ideal forneceria medidas exatas em todas as direções. Qualquer alteração na imagem de uma superfície, seja ela resultante da interpretação da medida ou do equipamento utilizado, chama-se de “artefato”. Todas as técnicas analíticas contêm artefatos, à medida que estas técnicas são desenvolvidas ou melhoradas, os artefatos são melhor entendidos e minimizados. Quando os artefatos são bem compreendidos, os dados adquiridos pelo SPM podem ser interpretados corretamente e a informação obtida pode ser usada com segurança.

Como exemplo de alguns artefatos, os mais comuns que podem ocorrer, podem ser citados: histerese (comportamento não linear, no qual a resposta resultante de uma deformação mecânica do piezoelétrico é retardada em relação à espera de acordo com a voltagem aplicada), *creep* (efeito pelo qual o piezoelétrico continua a se deformar depois de uma rápida variação de voltagem), envelhecimento (o coeficiente de expansão dos materiais piezoelétricos varia exponencialmente com o tempo de utilização), os efeitos causados pelas sondas (ponta dupla, contaminação, etc), ruídos externos, entre outros. Deve-se ter muito cuidado também com o ambiente, a temperatura ( $< 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) e a umidade ( $< 50\text{ }\%$ ) da sala devem ser controladas, para que haja um bom desempenho do aparelho.

## 7.2 Características Técnicas do AFM

As superfícies geradas pelos ataques químicos foram observadas em modo de contato e não-contato, algumas amostras no microscópio Topometrix TMX 2000 SPM e outras no AutoProbe CP Research SPM. Foram obtidas imagens entre 300 nm e 7  $\mu\text{m}$ . Após a obtenção, as imagens são niveladas e em seguida processadas para a análise estatística. Neste trabalho, foram sondas cônicas e piramidais agudas para diminuir os efeitos de convolução da sonda [Apêndice C]. As sondas cônicas são feitas com silício tendo: uma altura variando entre 5 a 7  $\mu\text{m}$ ; alta relação *aspect ratio* (relação entre o comprimento e o raio ou diâmetro); raio de curvatura  $< 10\text{ nm}$ . As sondas piramidais e piramidais agudas são feitas de nitreto de silício e possuem: altura de 3  $\mu\text{m}$ ; um raio de curvatura de  $< 20\text{ nm}$ , para as sondas

piramidais agudas, e  $< 50$  nm, para as sondas piramidais. As alavancas, independente do tipo de sonda, são cobertas com ouro, para garantir uma alta refletividade.



# Capítulo 8

## XPS - *X-ray Photoelectron Spectroscopy*

A técnica de XPS ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), tem sua origem física nas investigações do efeito fotoelétrico, descoberto por Hertz em 1887, nas quais os raios-X foram usados como fonte excitadoras dos elétrons [34]. XPS explora o efeito fotoelétrico para obter informação sobre a composição e estrutura química de uma superfície. Quando uma fonte de fótons (raios-X) está direcionada para uma amostra, os fótons interagem com os elétrons presentes no material da amostra. Se o fóton tem energia suficiente, ele fará com que o elétron seja emitido (arrancado) do orbital. A relação teórica simples que descreve este processo é

$$E_K = h\nu - E_B \quad (8.1)$$

onde  $h\nu$  é a energia do fóton ou a energia incidente do feixe de raio-X,  $E_B$  e  $E_K$  são as energias de ligação e cinética, respectivamente e estão relacionadas

ao fotoelétron emitido.  $h\nu$  é conhecido e depende da fonte usada,  $E_B$  é a energia de ligação característica a cada átomo para que o elétron fique preso ao núcleo, em seu ambiente atômico ou molecular e  $E_K$  é o valor da energia medido. Para a fotoemissão de sólidos, um termo, conhecido como função trabalho, é adicionado na Equação (8.1), que é estabelecido para cada instrumento XPS. Assim, a  $E_K$  medida do elétron será um indicativo de qual elemento químico perdeu este elétron.

Para as análises XPS, uma amostra é colocada em um ambiente em ultra-alto vácuo, tipicamente menos de  $10^{-8}$  Torr. A amostra é exposta a uma fonte de raio-X monocromática de baixa energia, que causa a emissão de fotoelétrons da camada atômica dos elementos presentes na superfície. Os elétrons emitidos são detectados e contados de acordo com a energia característica de cada um. A partir do número de elétrons detectados em cada valor de energia ( $E_K < h\nu$ ), um espectro de picos correspondente aos elementos na superfície é gerado. A área sob estes picos é uma medida da quantidade relativa, a concentração de cada elemento presente na região analisada, enquanto que a forma e a posição dos picos reflete o ambiente químico de cada elemento. Um esquema básico de um XPS é mostrado na Figura (8.1). XPS é uma técnica sensível de análise de superfície porque apenas os elétrons que deixam a superfície, contribuirão para o pico significativo correspondente a cada elemento.

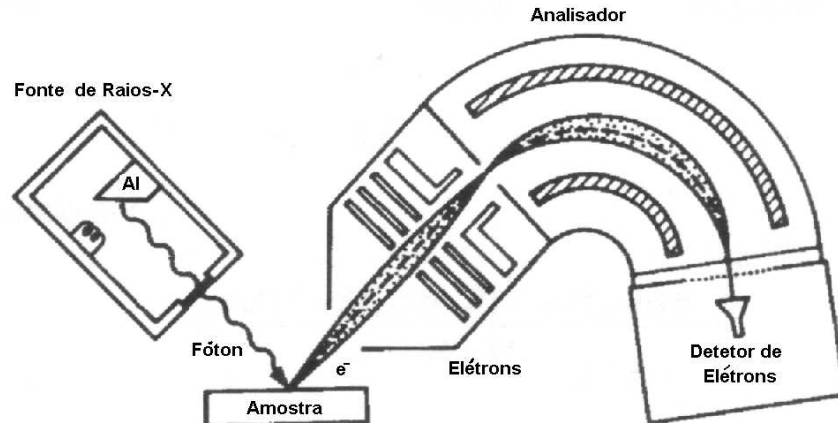


Figura 8.1: Esquema de um XPS.

## 8.1 Características Técnicas do XPS

Os espectros de raio-X das amostras foram obtidos com um analisador hemisférico HA100 operado no modo de transmissão fixo (energia passante de 44 eV), o qual gera uma largura de linha de 1.6 eV do Au4 f7/2. Foi usada uma fonte de radiação de Al-K $_{\alpha}$  ( $h\nu = 1486.6$  eV). A pressão mantida durante as medidas foi sempre menor que  $2 \times 10^{-8}$  mbar. Os efeitos de carga foram corrigidos deslocando o espectro linearmente em relação a linha C1s, o qual possui uma energia de ligação de 284.6 eV



**Parte III**

**RESULTADOS E**

**DISCUSSÕES**



# Capítulo 9

## Ataque Químico

O tratamento químico de limpeza as superfícies de Si geralmente envolve o ataque com solução de HF [35]. Superfícies de silício cristalino industrial podem apresentar desvios ou degraus em terraços próximos e estes defeitos da superfície podem ser revelados por um ataque químico. A taxa do ataque às superfícies é função da orientação cristalina, dopagem, solução de ataque e da montagem experimental [36]. Durante o ataque químico a solução pode se agitar pelas convecções naturais ou por convecções forçadas.

Nos últimos anos [37, 38, 39], muitos pesquisadores tem se dedicado ao estudo de superfícies utilizando os conceito de leis de escala mas, são poucos os artigos que discutem o comportamento auto-afim de uma superfície gerada por ataque químico [40, 41].

Santra e Sapoval [40] propuseram um modelo para o ataque em superfícies sólidas por soluções químicas. Neste modelo, a taxa de ataque é uma função aleatória, independente do tempo de ataque. Inicialmente é assumido um número finito de moléculas reagentes em contato com a superfície

e a taxa de ataque diminui com o decréscimo das moléculas reagentes. No final do processo de ataque, a estrutura interfacial torna-se irregular com uma estrutura similar das observadas em modelos de percolação.

R. Cafieiro [41] simulou o ataque químico em amostras cristalinas em 1+1 dimensões, com um fator de anisotropia local. O modelo discute a anisotropia intrínseca da taxa de ataque e propõe uma dinâmica local conectada ao equilíbrio global. Este fator anisotrópico está relacionado com a razão  $v(111)/v(100)$ , onde  $v(111)$  e  $v(100)$  são as taxas de ataque nas correspondentes direções cristalográficas. O expoente de rugosidade para este modelo varia entre 0.63, para um sistema não anisotrópico a 0.93, para um sistema completamente anisotrópico.

Kasparian *et. al* [36] discute a anisotropia do ataque em amostras de Si(111) por NaOH, em nível atômico. Os primeiros passos do ataque foi simulado usando o método de Monte Carlo e as medidas em tempo real foram realizadas em um STM. O ataque as superfícies de silício mostraram a formação de triângulos para tempos curtos de ataque.

O ataque químico à superfícies de silício em soluções de HF resulta em superfícies passivadas por hidrogênio contendo pequenas quantidades de flúor absorvido [25, 26, 42, 43]. O tratamento inicial por HF é muito comum [25, 26, 43], pois o HF ataca preferencialmente a camada de óxido da superfície de silício. O ataque à superfícies de silício com HF em solução produz uma superfície estável com terminação em hidrogênio [25, 27, 28, 29]. A reação pode ser esquematizada como mostra a figura (9.1), a qual descreve a passivação da superfície de silício por hidrogênio [25].

Na literatura, são descritos ataques ao Si por outras soluções al-

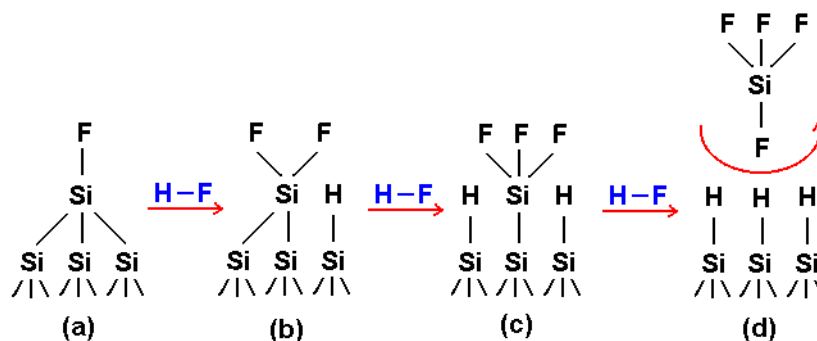
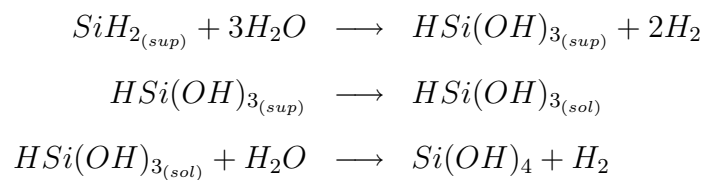


Figura 9.1: Representação esquemática do mecanismo de passivação por H da superfície de silício [25].

calinas, tais como, KOH, CsOH, etc. [26, 43]. Estas soluções não só atacam o óxido de silício como também atacam rigorosamente e anisotropicamente a superfície da amostra, resultando em uma superfície rugosa [26, 43].

Estudos sobre o ataque químico de NaOH em amostras de silício nas direções cristalográficas (100) e (111) foram feitos por P. Allongue *et. al* [44, 45] e J. Rappich *et. al* [46]. Inicialmente as superfícies estão passivadas com hidrogênio, formando terminações Si-H. A hipótese de J. Rappich *et. al* [46] para o ataque ao Si por NaOH é a de que a dissolução começa pela hidrólise (reação da água sobre um composto com fixação de íons (hidrogênios ou hidroxilas)) de uma ligação de Si-H em um sítio de canto (*kink*) na superfície, expressa por:  $\text{Si-H}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H-Si-OH} + \text{H}_2$ . Ligações Si-Si de fundo são seguidas pela hidrólise dos átomos de Si de canto, formando uma molécula de  $\text{HSi(OH)}_3$ . A molécula  $\text{HSi(OH)}_3$  é quimicamente decomposta na solução em  $\text{Si(OH)}_4$  e  $\text{H}_2$ . Em alguns casos, moléculas de  $\text{HSi(OH)}_3$

permanecem na superfície bloqueando o processo de corrosão (ataque) em algumas áreas. Um esquema do processo de ataque descrito acima está representado abaixo [46]:



Como a solução NaOH ataca a superfície anisotropicamente, estas moléculas que permanecem na superfície podem determinar a dinâmica de corrosão, vindo a atuar como “máscaras” ou centros nucleadores.

# Capítulo 10

## Análises por XPS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos sobre a composição e estrutura química dos compostos na superfície das amostras de silício, limpas com HF em solução e atacadas com solução de NaOH, pela análise de XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*).

Com o intuito de investigar a composição química superficial, foram realizadas análises por XPS em amostras de Si atacadas imersas em soluções de HF (100 %) durante  $\sim 1$  min e por ultra-som durante 20 min em solução 0.5 M de NaOH. P. Allongue *et. al* [44, 45] e J. Rappich *et. al* [46] estudaram a passivação da superfície de Si por HF, onde as amostras passivadas apresentam terminações Si-H [25]. As medidas por XPS foram realizadas no Laboratório de Física de Superfícies - DFA/IFGW/UNICAMP em colaboração com o Prof. Dr. Richard Landers.

Os espectros obtidos por XPS para as amostras de Si(100) atacadas com HF e NaOH, correspondente a linha de fóto-elétrons provenientes do nível 1s do oxigênio), são apresentados na Figura (10.1). Observando a

Figura (10.1.a) o espectro apresenta um pico em  $\sim 532$  eV correspondente a OH, enquanto que na Figura (10.1.b) tem-se um pico em  $\sim 532.6$  eV que corresponde a  $\text{SiO}_2$ .

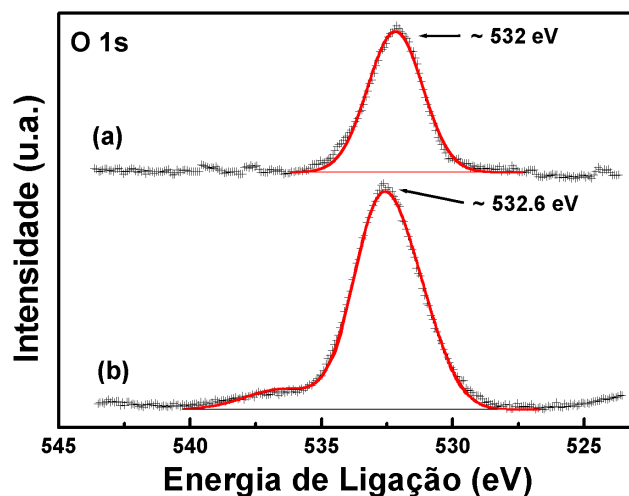


Figura 10.1: Espectros obtidos por XPS correspondente a linha de fóto-elétrons provenientes do nível 1s do O para as amostras tratadas com: a) HF e b) NaOH.

A Figura (10.2) apresenta os espectros referentes à linha de fóto-elétrons provenientes do nível 2p do Si, para as amostras atacadas com HF e NaOH. Para a amostra tratada com HF observa-se um pico evidente em  $\sim 99$  eV associado ao Si e em 102.5 eV tem-se a presença de uma pequena quantidade de  $\text{SiO}_2$  (Figura (10.2.a)). Já para a amostra atacada com NaOH (Figura (10.2.b)), tem-se um pico bem pronunciado em  $\sim 99$  eV associado à presença de Si e um pico menor em  $\sim 103$  eV relacionado à composição

$\text{Si(OH)}_4$ . A análise na linha de fóton-elétrons provenientes do nível 1s do sódio, (Figura (10.3)) observa-se um único pico em 1072 eV relacionado ao Na presente na superfície.

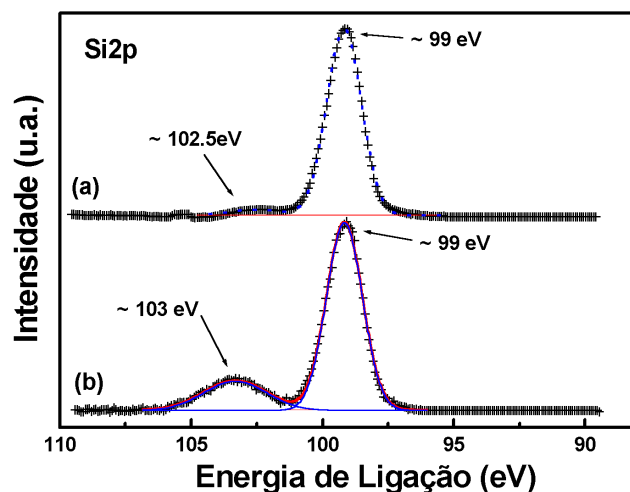


Figura 10.2: Espectros obtidos por XPS correspondentes a linha de fóton-elétrons provenientes do nível 2p do Si para as amostras atacadas com: a) HF e b) NaOH.

A análise por XPS revelou a presença de  $\text{Si(OH)}_4$  na superfície de Si atacado por NaOH, corroborando os resultados propostos por P. Allongue *et. al* [44, 45] e J. Rappich *et. al* [46]. As moléculas de  $\text{Si(OH)}_4$  que permanecem na superfície agem como “máscaras”, bloqueando o processo de corrosão. Este resultado no que é de nosso conhecimento pode ser dito inédito, pois trabalhos que buscamos na literatura apenas comentam sobre o processo da reação de Si com NaOH [25]. Dentre alguns dos trabalhos ex-

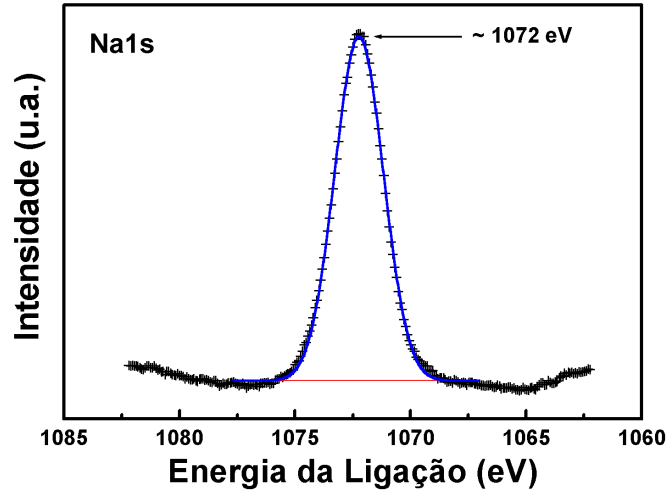


Figura 10.3: Espectro obtido por XPS correspondente a linha de fóton-elétrons provenientes do nível 1s do Na para a amostra atacada com NaOH.

perimentais encontrados [26, 44, 45, 46] nenhum deles realizou uma medida específica para verificar a existência destas “máscaras” na superfície.

Este resultado vem corroborar os modelos propostos na literatura e será utilizado como apoio e reforço para uma série de outras idéias apresentadas na sequência desta Tese.

# Capítulo 11

## Correlações Superficiais Locais e Globais

### 11.1 Introdução

Neste capítulo serão apresentados e discutidos resultados experimentais para as amostras de Si atacadas por uma micro-gota de NaOH. Em função da montagem experimental e da amostra, a superfície resultante pode apresentar características de escalas normais (atacadas em ambiente saturado em água) ou correlações de curto e longo alcance (atacadas em ambiente não saturado em água).

Sistemas que apresentam correlações distintas do expoente de rugosidade já foram descritos na literatura em vários contextos: filmes orgânicos [47], filmes de  $\text{LiCoO}_2$  [48], filmes de Al [49], perfis topográficos de montanhas [50] e em filmes finos de Ni evaporados [51]. Para os filmes finos de Ni evaporados, os resultados sugeriram um comportamento difusional para as

relações de curto alcance e um comportamento com características do modelo KPZ para as correlações de longo alcance [51].

A. Gabrielli *et. al* [52] apresentaram resultados sobre um experimento onde um volume finito de solução de ataque está em contato com uma superfície sólida desordenada. Como resultado deste processo de ataque, uma dinâmica complexa se desenvolve na interface sólido-solução. Quando a solução está em contato com a superfície inicialmente plana, os íons reativos atacam a superfície com a mesma intensidade no instante inicial de ataque, pois a concentração dos íons reativos da solução ainda é alta. Com o passar do tempo a concentração dos íons reativos da solução vai diminuindo, e somente as regiões (ou sítios) mais “fáceis” passam a ser atacadas. O processo de corrosão continua e novas regiões, que contém sítios fáceis, são descobertas restando apenas as regiões mais “duras” (difíceis) de serem atacadas, aumentando assim a resistência da superfície [40, 52].

## 11.2 Experimental

O ataque foi realizado em amostras de Si(111) do tipo p com resistividade de 7-13  $\Omega\text{cm}$ . As amostras foram limpas em HF durante 3 minutos e a seguir uma micro-gota de 1  $\mu\text{L}$  de NaOH 1M foi depositada sobre a superfície. O ataque foi realizado em ambiente saturado em água (umidade de 50 %) ou com exposição ao ar, conforme mostra o esquema da Figura (11.1). Após o ataque químico, as amostras são enxaguadas em água bi-distilada, secadas com argônio e mantidas em vácuo ( $\approx 10^{-2}$  Torr). O tempo de ataque ( $t$ ) variou entre 3 e 160 minutos. As superfícies geradas

pelo ataque foram observadas, algumas, no microscópio Topometrix e outras no AutoProbe CP Research, utilizando modo de não-contato. Foram obtidas imagens entre 300 nm e 7  $\mu\text{m}$ . Após a obtenção, as imagens foram niveladas e em seguida processadas para a análise estatística.

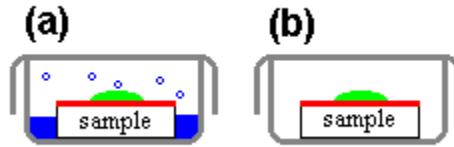


Figura 11.1: Esquema das distintas condições de ataque químico: a) gota em ambiente saturado em água e b) gota em ambiente não saturado em água.

### 11.3 Descrição Qualitativa do Ataque

Para os tempos iniciais de ataque a solução apresenta uma alta concentração dos íons reativos e a potência do ataque é máxima, enquanto que para tempos finais a concentração dos íons reativos diminui, e consequentemente a velocidade e a potência de ataque também é reduzida. No estágio final, pelo fato da solução ter uma concentração dos íons reativos menor, somente os sítios fáceis são atacados suavizando a superfície, tornando a superfície menos rugosa. A. Gabrielli *et. al* [52] discute em seu modelo que, quanto maior a taxa de ataque, maior a rugosidade (a fractalidade) da superfície. Durante o processo de ataque tem-se que a concentração dos íons reativos (e consequentemente a potência do ataque) é inversamente proporcional ao tempo de ataque, como esquematizado na Figura (11.2).

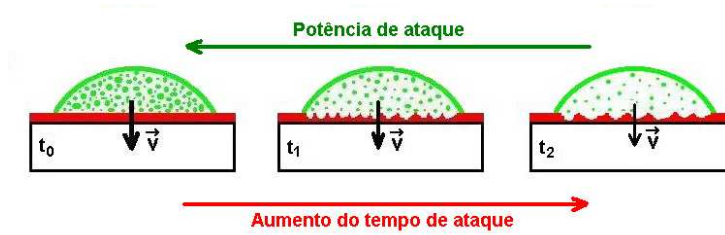


Figura 11.2: Esquema da concentração dos íons reativos durante o ataque.

Para o ataque realizado em ambiente não saturado em água, a evaporação da gota de solução é mais rápida que em um ambiente saturado em água. Logo, para um mesmo tempo de ataque, a concentração dos íons reativos da solução é maior no ambiente não saturado do que no ambiente saturado em água. Consequentemente, para um mesmo tempo de ataque, a potência de ataque é maior para o ambiente não saturado. Esta diferença entre os processos de ataque irá ser explicitada durante a apresentação dos resultados.

## 11.4 Micrografias

Na Figura (11.3) são mostradas as micrografias para as amostras de Si(111) atacadas em ambiente saturado, para tempos de ataque iguais a 10, 40 e 110 min. Observa-se que para o tempo de ataque de 10 min a superfície apresenta picos agudos. Para o tempo de 110 min de ataque a superfície deixa de apresentar picos e passa a apresentar estruturas menos agudas, ou seja, estruturas tipo colinas. Percebe-se que para  $t = 40$  min, a morfologia apresenta as duas estruturas: picos e a formação inicial de colinas.

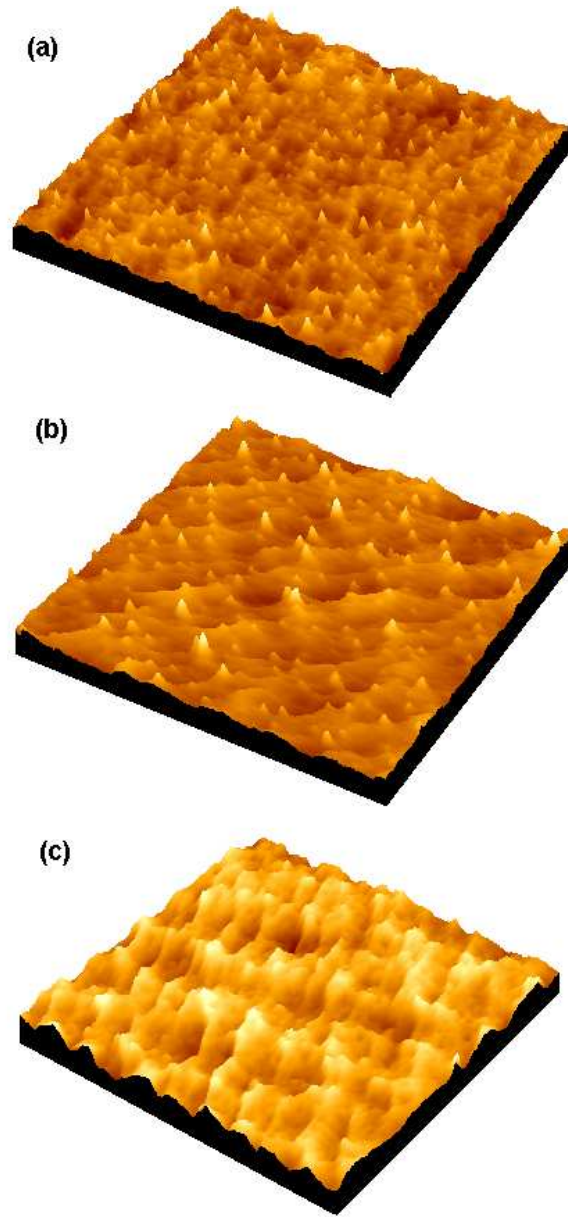


Figura 11.3: Micrografias ( $3.5 \mu\text{m} \times 3.5 \mu\text{m}$ ) das superfícies de Si(111) atacadas em ambiente saturado em água: a)  $t = 10 \text{ min}$  ( $h_{exp} = 9 \text{ nm}$ ); b)  $t = 40 \text{ min}$ , ( $h_{exp} = 19 \text{ nm}$ ); c)  $t = 110 \text{ min}$ , ( $h_{exp} = 19 \text{ nm}$ ).

As micrografias para as amostras de Si(111) atacadas em ambiente não saturado, são mostradas na Figura (11.4).

Para uma superfície atacada durante 10 min, nota-se a presença de picos e a formação inicial de longos vales paralelos. Para  $t = 40$  min os picos desaparecem e tem-se apenas a presença de vales paralelos, relacionados à direção preferencial de ataque. Para  $t = 110$  min tem-se a presença de grandes facetas, platôs - da ordem de alguns  $\mu\text{m}$  de comprimento - que dominam a imagem. Estas facetas (ou platôs) estão relacionadas à orientação cristalográfica da amostra evidenciando a característica anisotrópica do ataque.

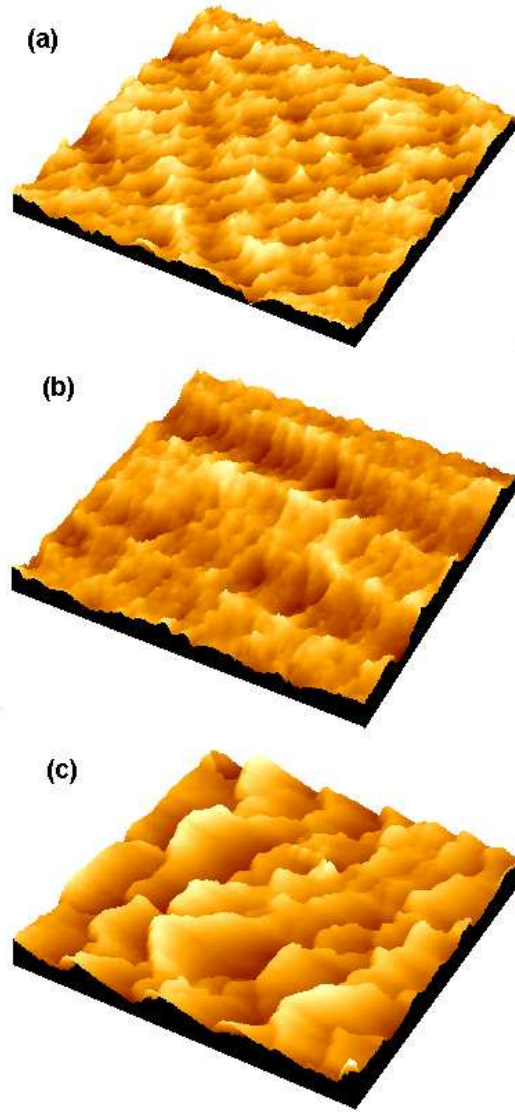


Figura 11.4: Micrografias ( $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$ ) das superfícies de Si(111) atacadas em ambiente não saturado em água: a)  $t = 10\ \text{min}$  ( $h_{exp} = 5\ \text{nm}$ ); b)  $t = 40\ \text{min}$ , ( $h_{exp} = 13\ \text{nm}$ ); c)  $t = 110\ \text{min}$ , ( $h_{exp} = 153\ \text{nm}$ ).

## 11.5 Gráficos da Função Correlação Altura-Altura

A Figura (11.5) mostra os gráficos da função correlação altura-altura calculados para as distintas imagens de cada amostra de Si(111), atacadas em ambiente saturado em água.

As curvas apresentam claramente duas regiões: de escalonamento e de saturação. Nota-se que o expoente de rugosidade, a rugosidade de saturação e o comprimento de saturação aumentam com o tempo de ataque, conforme a tabela abaixo:

| t(min) | $\alpha$ | $HHC_{sat}$ (nm) | $L_x$ (nm) |
|--------|----------|------------------|------------|
| 10     | 0.63     | 1.38             | 50         |
| 40     | 0.64     | 2.05             | 70         |
| 110    | 0.82     | 2.83             | 172        |

Tabela 11.1: Valores experimentais de  $\alpha$ ,  $_{sat}$  e  $L_x$  obtidos a partir das curvas de  $HHC(r)$  em função do raio das amostras de Si(111) atacadas em ambiente saturado em água. O erro associado a  $\alpha$  é  $\pm 0.02$ .

Este comportamento do aumento da rugosidade de saturação e do comprimento de saturação ocorre também no caso das simulações de crescimento de superfícies [8]. Na Figura (11.5.c), observa-se que a curva sugere a possível presença de duas regiões auto-afins.

As curvas obtidas através da função correlação altura-altura, para o Si(111) atacado em ambiente não saturado, são mostradas na Figura (11.6).

Para este conjunto de amostras as curvas apresentam 3 regiões:

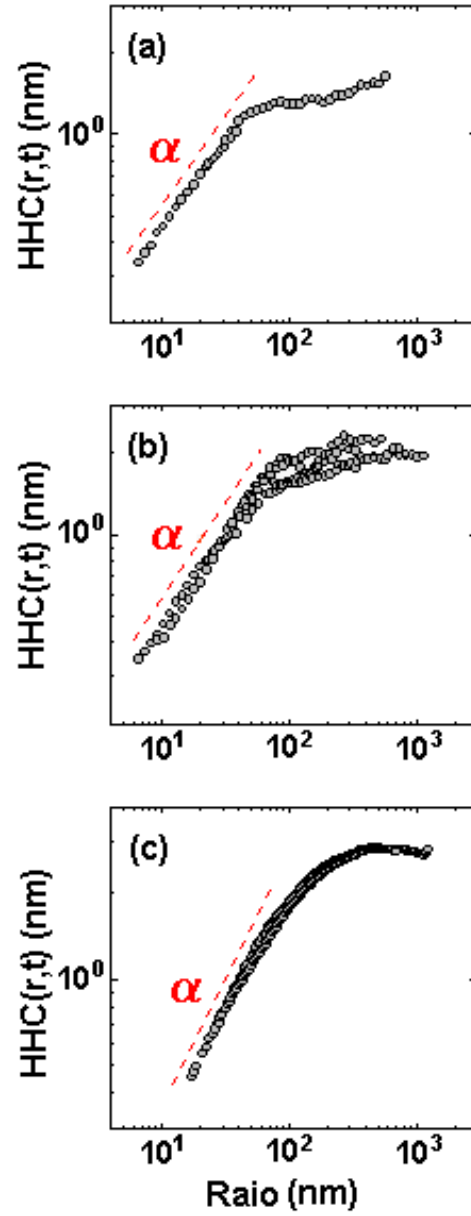


Figura 11.5: Gráficos log-log da função correlação altura-altura em função do raio das superfícies de Si(111) atacadas em ambiente saturado em água nos tempos: a)  $t = 10$  min; b)  $t = 40$  min e c)  $t = 110$  min.

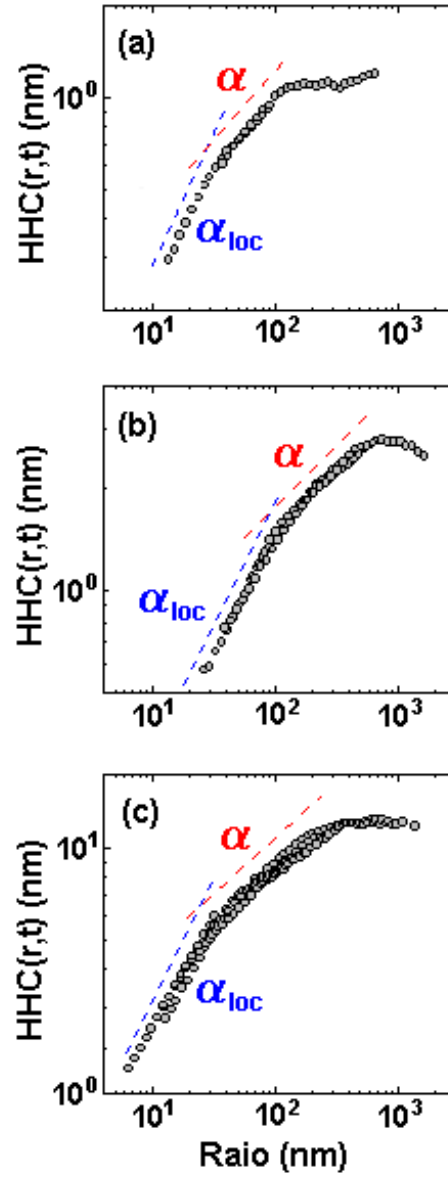


Figura 11.6: Gráficos log-log da função correlação altura-altura em função do raio das superfícies de Si(111) atacadas em ambiente não saturado em água nos tempos: a)  $t = 10$  min; b)  $t = 40$  min e c)  $t = 110$  min.

duas regiões de escalonamento auto-afins e a região de saturação. A presença de duas inclinações na região auto-afim nos fornece dois expoentes de rugosidade. Estes expoentes de rugosidade distintos correspondem às correlações superficiais locais ( $\alpha_{loc}$ ) e globais ( $\alpha$ ) da superfície. A transição entre a dinâmica local e a dinâmica global define um comprimento característico  $L_c$ .

## 11.6 Expoente de Rugosidade

A micrografia da Figura (11.4.c), a qual corresponde ao gráfico da Figura (11.6.c), mostra uma estrutura de facetas na superfície. Observando a estrutura de facetas na figura, percebe-se que as mesmas apresentam uma direção preferencial de crescimento. Superfícies com uma direção preferencial de crescimento pode ser descritas pelo modelo KPZ [15]:

$$\frac{\partial h(x, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \frac{\lambda}{2} (\nabla h)^2 + \eta \quad , \quad (11.1)$$

onde o primeiro termo do lado direito é o termo que descreve a relaxação da interface causada pela tensão superficial  $\nu$ ,  $(\nabla h)^2$  é o termo não linear responsável pelo crescimento lateral e  $\eta$  é o ruído estocástico. O valor de  $\alpha$  para o modelo KPZ ( $2d + 1$ ) é próximo de 0.39 [15]. Após as facetas ficarem estabelecidas (para um tempo  $\geq 10$  min), a medida do valor global do expoente de rugosidade é  $\alpha \sim 0.4 \pm 0.02$ , sendo que este resultado é consistente, dentro do erro experimental, com o modelo KPZ para formação de superfícies.

A dinâmica de formação das facetas está associada às correlações de curto alcance. As correlações locais, isto é, as correlações nas superfícies das facetas têm sua dinâmica caracterizada pelo valor do  $\alpha_{loc}$ . Uma superfície formada por processo difusional pode ser descrita pelo modelo de WV [18]:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -K \nabla^4 h + \eta \quad . \quad (11.2)$$

onde  $-K \nabla^4 h$  é o termo da difusão superficial. Para ( $2d + 1$ )  $\alpha = 1$ .

Para  $t = 110$  min,  $\alpha_{loc} = 0.85$ , valor mais baixo do que o valor teórico para um modelo difusional. Essa diferença no valor de  $\alpha_{loc}$ , em

relação ao esperado para um processo difusional, pode estar relacionado com as bordas das facetas que aumentam a rugosidade. Quando o centro do círculo, para o caso da  $HHC(r)$ , for próximo de uma borda a diferença de altura entre um ponto localizado a uma distância  $r$  em relação ao centro do círculo muda abruptamente. Esta diferença brusca resulta em um decréscimo no valor do expoente de rugosidade. Um gráfico de  $\alpha$  vs.  $t$  para o Si(111) em ambiente saturado e não saturado em água, é mostrado na Figura (11.7).

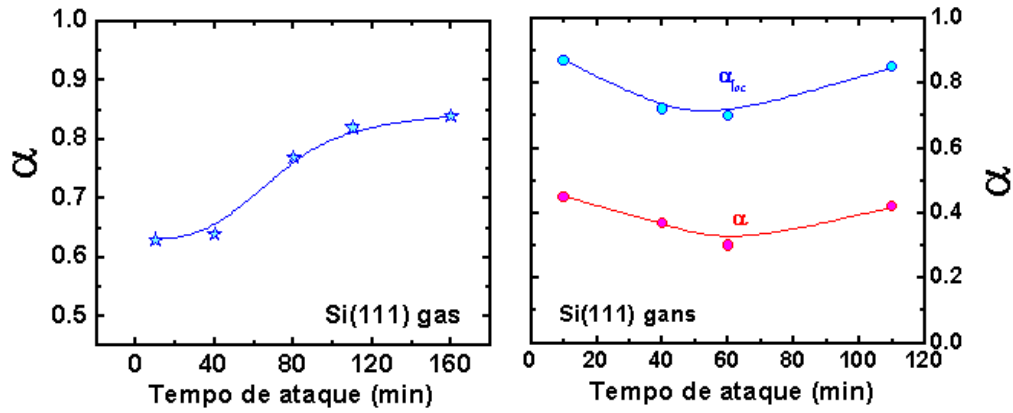


Figura 11.7: Gráficos de  $\alpha$  em função do tempo de ataque para Si(111) atacado em ambiente saturado e em ambiente não saturado.

Para uma melhor visualização das discussões sobre correlações locais e globais, a Figura (11.8) mostra um perfil de uma imagem de Si(111) em ambiente saturado. A região com destaque em azul corresponde às correlações locais associadas ao modelo difusional de WV e em vermelho (o perfil todo) corresponde às correlações globais relacionadas ao modelo KPZ.

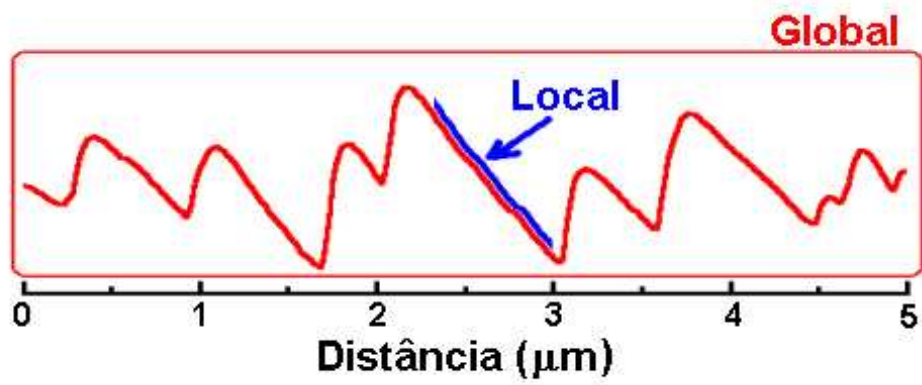
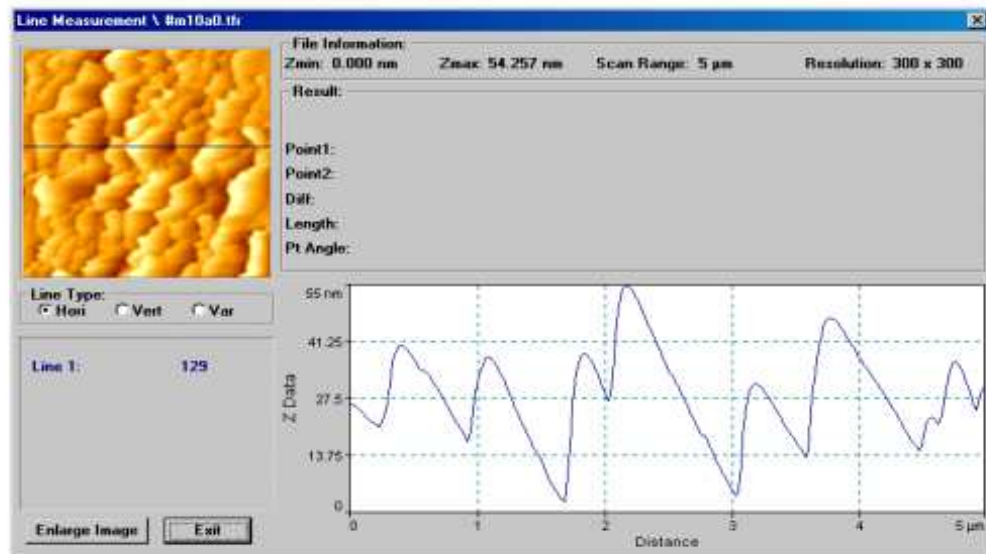


Figura 11.8: Perfil corresponde a micrografia da Figura (11.4.c).

## 11.7 Expoente de Crescimento

O expoente de crescimento ( $\beta$ ) pode ser estimado por  $\Delta h_{sat} \sim t^\beta$ . A Figura (11.9) mostra a rugosidade de saturação em função do tempo de ataque. Para as amostras de Si(111) o valor obtido de  $\beta$  é aproximadamente 0.42. Para superfícies completamente não correlacionadas, tais como uma deposição aleatória  $\beta = 0.5$  e para vários modelos de crescimento contínuo [15, 18, 39], os quais descrevem um sistema correlacionado, encontra-se  $\beta = 1/4$ . O valor experimental de  $\beta \approx 0.42$  para as amostras de Si(111) sugere que o processo de corrosão pode ser descrito por um modelo fracamente correlacionado.

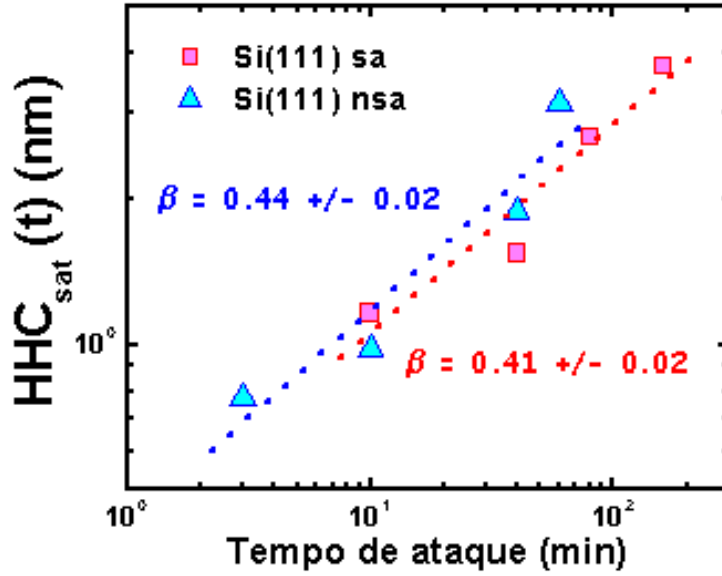


Figura 11.9: Gráfico de  $HHC_{sat}$  em função do  $t$  para as amostras atacadas em ambiente saturado (Si(111) sa) e não saturado em água (Si(111) nsa).

## 11.8 Meios Viscosos

Partindo dos resultados experimentais obtidos para  $\beta$  que indicaram um sistema fracamente correlacionado e do fato de que a superfície atacada apresenta “máscaras” de silicato, foram buscados modelos adequados à esta descrição.

Estudando o crescimento de uma interface em um meio com *pinning forces* aleatórias, Leschhorn estimou  $\beta \approx 0.47$  [53]. O modelo de Leschhorn foi simulado por Jost e Usadel em  $(2d + 1)$  dimensões usando um automata celular [54], obtendo  $\alpha = 2/3$  e  $\beta = 4/9$ . Os valores experimentais obtidos no nosso trabalho para Si(111) em ambiente saturado foram  $0.63 \leq \alpha \leq 0.84$  e  $\beta = 0.41$ , sugerindo que este processo de corrosão pode estar associado a um fluido viscoso com irregularidades fixas (*quenched noise*).

## 11.9 Expoentes Dinâmicos

Existem duas maneiras para se estimar o expoente dinâmico. Uma delas é através da relação de escala  $L_x \sim t^{1/z}$  e a outra através da razão  $z = \alpha/\beta$ . O expoente dinâmico obtido pela relação de escala será chamado  $Z_{scl}$  e o obtido pela razão  $\alpha/\beta$  será identificado por  $z$ .  $Z_{scl}$  é calculado a partir de  $L_x$ , o qual por sua vez, está relacionado com o comprimento de correlação paralelo à superfície ( $\xi_{\parallel}$ ) (conforme discutido na Seção (2.2.1) equação (2.37)). A estimativa de  $\alpha$  depende de  $\Delta h$ , enquanto a de  $\beta$  depende de  $\Delta h_{sat}$ . Tanto  $\Delta h$  quanto  $\Delta h_{sat}$  estão associados a flutuações das alturas os quais estão relacionadas ao comprimento de correlação perpendicular à superfície ( $\xi_{\perp}$ ) (Seção (2.2.1) equação (2.38)). Logo, o expoente dinâmico  $z$  é

calculado a partir de  $\xi_{\perp}$ .

A tabela apresenta os valores experimentais obtidos para os expoentes críticos e os comprimentos de correlações para as amostras de Si(111) atacadas.

|                    | $\beta$ | t(min) | $\alpha_{local}$ | $\alpha$ | $L_c(nm)$ | $L_x(nm)$ | $z(\alpha/\beta)$ |
|--------------------|---------|--------|------------------|----------|-----------|-----------|-------------------|
| Si(111) <i>as</i>  | 0.41    | 10     |                  | 0.63     |           | 50        | 1.54              |
|                    |         | 40     |                  | 0.64     |           | 70        | 1.56              |
|                    |         | 80     |                  | 0.77     |           | 167       | 1.88              |
|                    |         | 110    |                  | 0.82     |           | 172       | 2.00              |
|                    |         | 160    |                  | 0.84     |           | 200       | 2.05              |
| Si(111) <i>ans</i> | 0.44    | 3      |                  | 0.65     |           | 46        | 1.47              |
|                    |         | 10     | 0.87             | 0.45     | 27        | 129       | 1.02              |
|                    |         | 40     | 0.72             | 0.37     | 104       | 499       | 0.84              |
|                    |         | 60     | 0.70             | 0.30     | 75        | 660       | 0.68              |
|                    |         | 110    | 0.85             | 0.42     | 36        | 287       | 0.95              |

Tabela 11.2: Valores experimentais de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $z$  e os comprimentos característico e de saturação, ( $L_c$ ) e ( $L_x$ ), para as diferentes condições experimentais. O erro associado a  $\alpha$  e  $\beta$  é  $\pm 0.02$ .

Para tempos iniciais de ataque de Si(111) em ambiente não saturado ( $t \leq 60$  min) o valor calculado para o expoente dinâmico foi  $Z_{scl} = (1.10 \pm 0.05)$  e  $z = (1.00 \pm 0.34)$ . Em um sistema que escala perfeitamente os dois expoentes dinâmicos,  $Z_{scl}$  e  $z$ , devem convergir para um mesmo valor. Geralmente esta convergência ocorre em simulações. A concordância entre os dois valores para os expoentes dinâmicos, obtidos a partir de  $\xi_{\parallel}$  ou

$\xi_{\perp}$ , corroboram a possibilidade das superfícies geradas por ataque poderem ser descritas utilizando leis de escalas.

Os resultados apresentados neste capítulo conduzem às seguintes conclusões:

- Foram obtidos os expoentes de rugosidade e crescimento experimentais;
- Estimativas experimentais para o expoente dinâmico através do  $\xi_{\parallel}$  e  $\xi_{\perp}$  conduzem à resultados similares, justificando o uso de leis de escalas;
- O Si(111) atacado em ambiente não saturado apresentou um comportamento em relação às correlações superficiais de longo alcance, descritas pelo modelo KPZ, e às correlações superficiais de curto alcance associadas a um processo difusional, descritas pelo modelo WV;
- O Si(111) atacado apresentou indicadores de um modelo fracamente correlacionado.

# Capítulo 12

## Ataque Químico e Percolação

### 12.1 Introdução

A superfície gerada pelo ataque químico apresenta uma geometria fractal, podendo ser descrita por leis de escala. O processo de corrosão ressalta e evidencia as correlações espaciais existentes no cristal [9]. Neste capítulo, serão discutidos os resultados dos expoentes críticos em função de distintas velocidades de ataque, sendo essas velocidades relacionadas ao tipo de técnica experimental utilizada. Em algumas condições experimentais, as superfícies atacadas apresentaram características de percolação, associadas às “máscaras” de silicato presentes na superfície. Estes sítios não atacados distribuem-se aleatoriamente pela superfície, formando conexões entre si, as quais geram os braços de percolação. A frente de onda de um fluido propagando-se em um meio com irregularidades fixas pode apresentar características de percolação, e um dos modelos que descreve este processo é o modelo KLT [55]. Nos modelos de propagação de fluidos, a velocidade de

propagação do fluido ao penetrar um meio poroso é um parâmetro de controle importante [53, 55].

## 12.2 Expoente de rugosidade *versus* velocidade de ataque

Com o intuito de investigar o comportamento funcional dos expoentes de rugosidade com respeito à velocidade de ataque (ou seja, ao transporte de massa) foram realizados experimentos distintos, todos com uma limpeza inicial do Si durante 1 min em HF e um posterior ataque por solução de NaOH 0.1 M:

- imersas na solução sem agitação;
- atacadas por uma pequena gota ( $1\ \mu\text{L}$ ) de solução em ambiente saturado em água;
- gota em ambiente não saturado em água;
- imersas na solução com agitação por ultra-som

Foram utilizadas amostras de Si(100) do tipo p, resistividade 0.0172 - 0.0235  $\Omega\text{cm}$ ; Si(100) do tipo n, resistividade 0.02  $\Omega\text{cm}$  e Si(111) do tipo p, resistividade 7-13  $\Omega\text{cm}$ . O volume das micro-gotas variou entre 5  $\mu\text{L}$  e 1  $\mu\text{L}$ . Um esquema das distintas condições experimentais é mostrado na Figura (12.1)

Ataques químicos são comumente realizados com a amostra completamente imersa na solução, onde o transporte de massa é uma função do gradiente de concentração da solução. A cinética do transporte de massa

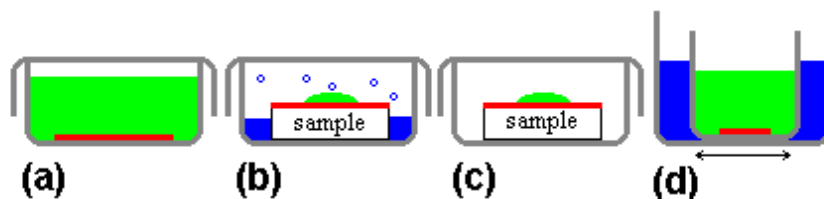


Figura 12.1: Distintas condições de ataque químico: a) amostra imersa na solução, b) gota em ambiente saturado em água, c) gota em ambiente não saturado em água e d) ultra-som.

pode ser modificada quando o ataque ocorre em um banho ultrassônico ou por uma micro-gota. Condições experimentais distintas modificam a velocidade da frente de corrosão e, conseqüentemente, a dinâmica de formação da superfície é também modificada. A montagem experimental tem um papel fundamental na dinâmica de crescimento das superfícies, definindo se a solução pode se agitar pelas convecções naturais (densidade e/ou gradiente de temperatura) ou por convecções forçadas (fluxos ou banhos ultrasônicos).

Uma força motriz natural menos comum é resultante do efeito Marangoni [56], onde dois fluidos em contato apresentam um gradiente de tensão interfacial, e este gradiente promove o transporte, a movimentação do fluido. Essa movimentação, ou turbulência interfacial, pode estar relacionada à reações químicas que ocorrem simultaneamente com a transferência de massa [57]. O ataque por micro-gotas pode provocar o surgimento de turbulência interfacial. Estas micro-gotas apresentam um gradiente de concentração próximo a interface superfície-solução desequilibrando as tensões interfaciais [57, 58].

Por outro lado, o banho ultrassônico aumenta a agitação (movimentação) da solução próxima a superfície da amostra, diferentemente do que ocorre com a amostra simplesmente mergulhada, sujeita apenas a convecção natural.

Distintas velocidades de ataque podem ser obtidas tanto variando a forma de ataque, como variando o tempo de ataque, o que é o caso do ataque por gotas, onde a solução tem um volume finito. As morfologias resultantes destes distintos processos são mostradas a seguir. A Figura (12.2) mostra as imagens das superfícies atacadas nas quatro condições experimentais e a Figura (12.3) mostra as imagens das amostras de Si(100) atacadas em tempos distintos por micro-gota em ambiente saturado. Todas as imagens foram obtidas por AFM em modo de não contato.

As Figuras (12.4) e (12.5) apresentam os gráficos log-log da  $HHC(r)$  em função do raio para as amostras apresentadas nas figuras anteriores. Todas as curvas apresentam uma região com comportamento auto-afim e uma de saturação. Na Figura (12.4), para o ataque realizado por ultra-som, quase não é observado uma região de escala com um comportamento bem definido.

A Tabela (12.1) apresenta os valores obtidos para os expoentes críticos calculados a partir da função correlação altura-altura para as amostras de Si(100) e Si(111) atacadas por uma gota em ambiente saturado em água.

Significativas alterações na morfologia superficial e no expoente de rugosidade são observados dependendo da técnica utilizada. Para as amostras atacadas em várias condições experimentais, observa-se que o expoente de rugosidade muda em relação a técnica utilizada (Figura (12.4)). Este com-

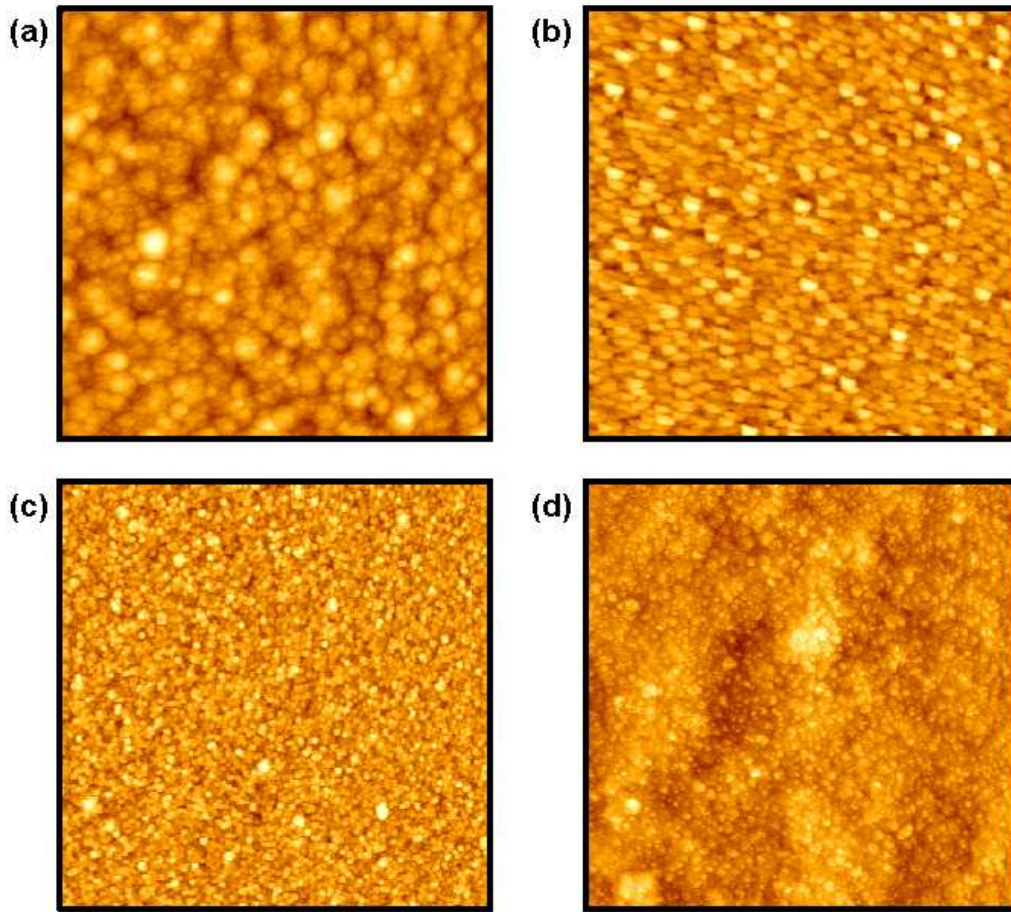


Figura 12.2: Micrografias ( $3.5 \mu\text{m} \times 3.5 \mu\text{m}$ ) correspondentes as distintas condições experimentais: a) amostra imersa na solução ( $h_{exp} = 65 \text{ nm}$ ), b) gota em ambiente saturado em água ( $h_{exp} = 41 \text{ nm}$ ), c) gota em ambiente não saturado em água ( $h_{exp} = 33 \text{ nm}$ ) e d) ultra-som ( $h_{exp} = 61 \text{ nm}$ ), para um tempo de ataque de 11 min.

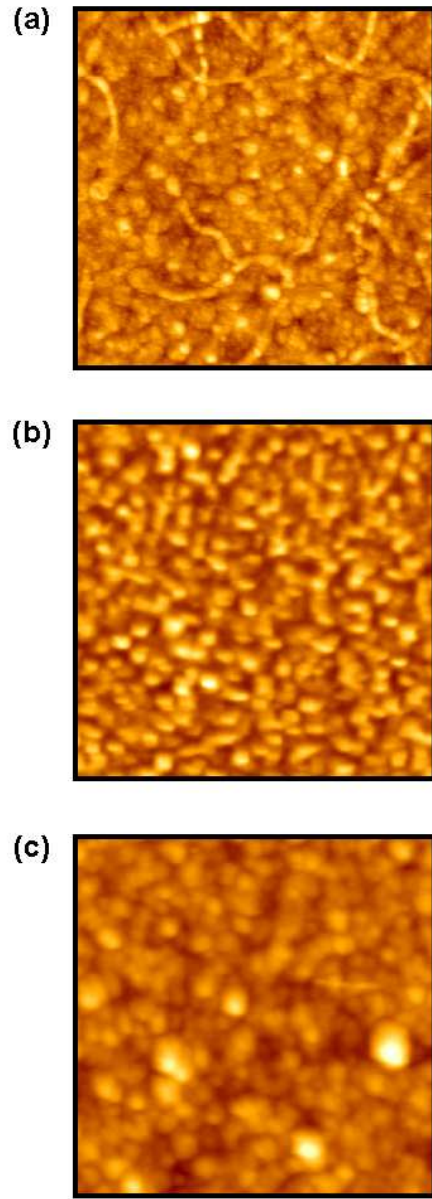


Figura 12.3: Micrografias ( $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ ) das amostras de Si(100) atacadas em ambiente saturado em água. a)  $t = 20\ \text{min}$ ,  $h_{exp} = 115\ \text{nm}$ ; b)  $t = 50\ \text{min}$ ,  $h_{exp} = 121\ \text{nm}$ ; c)  $t = 110\ \text{min}$ ,  $h_{exp} = 137\ \text{nm}$ .

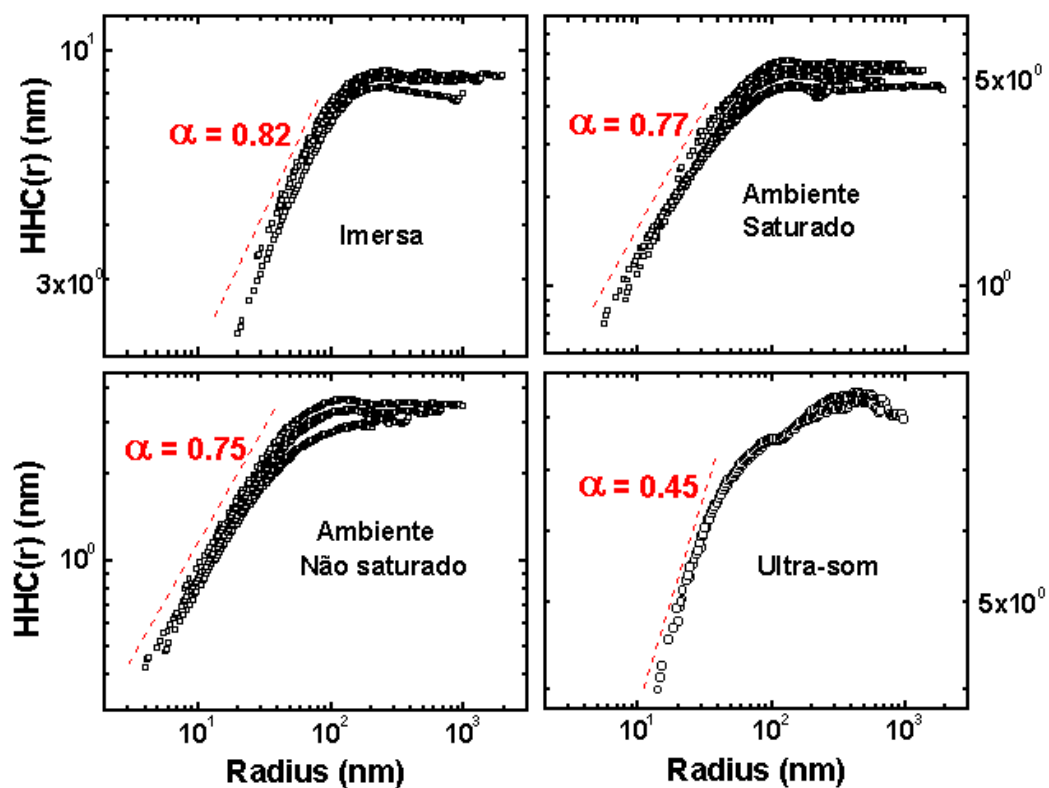


Figura 12.4: Gráficos da  $HHC(r)$  em função do raio para as distintas técnicas de ataque. Si(100) do tipo p, resistividade 0.0172 - 0.0235  $\Omega\text{cm}$  e tempo de ataque de 11 min.

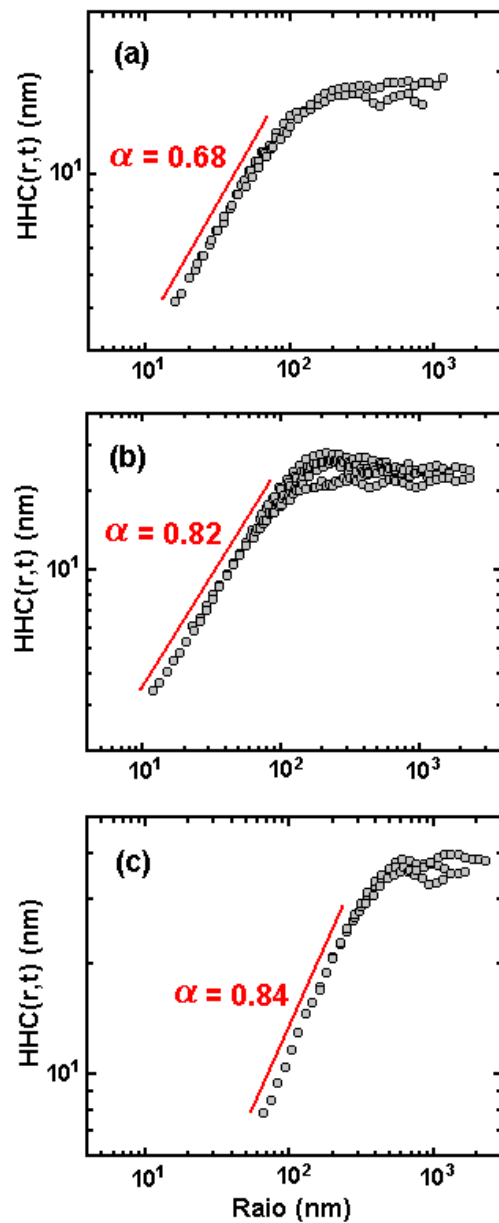


Figura 12.5: Gráficos da  $HHC(r)$  em função do raio para as amostras de Si(100) atacadas por gota em ambiente saturado em água durante a) 20 min, b) 50 min e c) 110 min.

|         | $\beta$ | $t(\text{min})$ | $\alpha$ | $L_x(\text{nm})$ | $z(\alpha/\beta)$ |
|---------|---------|-----------------|----------|------------------|-------------------|
| Si(100) | 0.36    | 20              | 0.68     | 114              | 1.89              |
|         |         | 50              | 0.82     | 128              | 2.05              |
|         |         | 110             | 0.84     | 382              | 2.10              |
| Si(111) | 0.41    | 10              | 0.63     | 50               | 1.54              |
|         |         | 40              | 0.64     | 70               | 1.56              |
|         |         | 80              | 0.77     | 167              | 1.88              |
|         |         | 110             | 0.82     | 172              | 2.00              |
|         |         | 160             | 0.84     | 200              | 2.05              |

Tabela 12.1: Valores experimentais de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $z$  e o comprimento de saturação  $L_x$  para as amostras de Si(100) e Si(111) atacadas por uma micro-gota em ambiente saturado em água. O erro associado para  $\alpha$  e  $\beta$  é  $\pm 0.02$ .

portamento é devido a variação na velocidade de movimentação da solução de ataque,  $\alpha$  diminui com o aumento da velocidade de movimentação da solução de ataque próximo à superfície da amostra.

Analisando os resultados experimentais obtidos em função do tempo de ataque na Figura (12.5) e na Tabela (12.1), observa-se que, para ambas as amostras, o valor do expoente de rugosidade aumenta com o tempo. Como a concentração de íons reativos na gota diminui com o tempo a potência do ataque diminui. Nos tempos iniciais de ataque tem-se alta concentração de íons reativos e a superfície é fortemente atacada, resultando em uma rugosidade superficial maior ( $\alpha \simeq 0.6$ ). Já para os tempos finais de ataque, a potência do ataque diminui (devido a diminuição da concentração dos íons reativos) resultando em uma superfície menos rugosa com  $\alpha \simeq 0.84$ . Estes resultados são similares aos observados por A. Gabrielli *et. al* [52].

### 12.3 Percolação

A propagação de um fluido com alta viscosidade em um material poroso, como uma esponja é um exemplo de um sistema experimental com irregularidades fixas (*quenched noise*) [23]. S.V. Buldyrev *et. al* [23] mediram o expoente de rugosidade para uma frente de onda que flui dentro de um pedaço de esponja *quasi*-bidimensional, obtendo  $\alpha = 0.63$ , o que sugere uma percolação direcionada. Outro exemplo de um sistema percolado com irregularidades fixas foi descrito por R. Buzio *et. al* [59] em filmes nanoestruturados de carbono depositados por *sputtering*. Os autores propuseram que grandes aglomerados de carbono depositados sobre a superfície podem agir

como uma fonte de *quenched noise*, resultando em um sistema percolado bidimensional. Esta hipótese é reforçada pelo valor de  $\alpha$  medido para estes filmes, próximo a 0.65.

A Figura (12.6) mostra as imagens obtidas por AFM das amostras de Si(100) em ambiente saturado nos distintos tempos. A Figura (12.6.a), para  $t = 20$  min de ataque, apresenta estruturas tipo ramos (redes) com pequenas elevações que atravessam a superfície atacada podendo estas estruturas estarem associadas à aglomerados de percolação. Quando o tempo de ataque aumenta, Figura (12.6.b) ( $t = 50$  min), a rede de percolação começa a romper gerando aglomerados (*clusters*) dispersos na superfície. Para  $t = 110$  min, a Figura (12.6.c) mostra uma transição para a morfologia globular com um aumento do tamanho médio do aglomerado. Os resultados obtidos para as amostras Si(111) em ambiente saturado foram apresentados no Capítulo (11) (Seção (11.4), Fig. (11.3)).

Para confirmar a hipótese de que o sistema apresenta características associadas a percolação, foi feita a análise do perímetro em função da área [4, 24]. A imagem original é interceptada por um plano horizontal (chamado “nível de mar”), que gera “ilhas”. O “nível de mar” escolhido foi 40% da altura máxima da imagem. Este valor do nível do mar foi escolhido para que a área total dos lagos fosse aproximadamente igual a área total das ilhas. O perímetro  $P$  escala com a área  $A$  por  $P \sim A^\phi$ .

Imagens da morfologia superficial referente a amostra de Si(100) atacada por gota em ambiente saturado, durante 50 min, são mostradas na Figura (12.6.b). A superfície atacada apresenta estruturas do tipo globulares e sítios com provável redeposição de material. Todas as amostras industriais

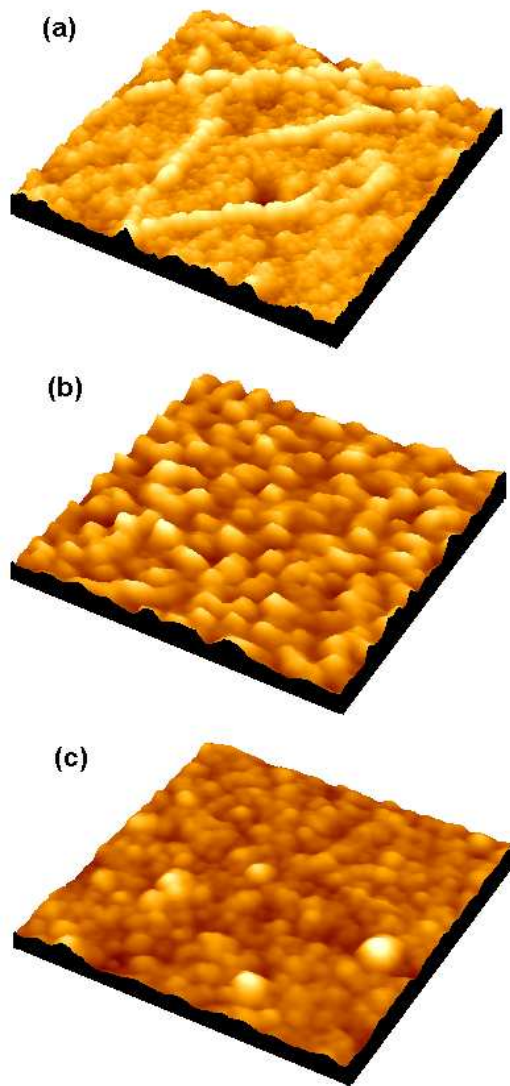


Figura 12.6: Micrografias das amostras de Si(100) atacadas em ambiente saturado em água. a)  $t = 20$  min,  $2.5 \mu\text{m} \times 2.5 \mu\text{m} \times 93$  nm; b)  $t = 50$  min,  $3.5 \mu\text{m} \times 3.5 \mu\text{m} \times 121$  nm; c)  $t = 110$  min,  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m} \times 137$  nm.

apresentam certos defeitos nos planos cristalinos que podem ser revelados através do ataque químico. Estes defeitos trabalham como sítios nucleadores, *quenched noise*. Para confirmar a existência de um sistema percolado durante o ataque, a Figura (12.7.a) mostra a imagem referente a Figura (12.6.b), em dois tons, onde usou-se a técnica do “nível do mar”. São reveladas ilhas isoladas e uma série de ilhas que estão conectadas (em amarelo), confirmando que o processo de ataque apresenta características de um sistema percolado. Na relação  $P \sim A^\phi$  (Figura (12.7.b)), o gráfico apresenta duas inclinações, uma que escala com  $P \sim A^1$ , que corresponde as grandes áreas, e a outra que escala com  $P \sim A^{1/2}$ , correspondente as pequenas áreas. Ilhas isoladas ou aglomerados não-percolados apresentam, geralmente, características de uma estrutura globular e, conseqüentemente,  $\phi$  é próximo de 1/2. Por outro lado, sistemas percolados apresentam um conjunto de aglomerados de percolação,  $\phi \simeq 1$ , que estão relacionados a alta razão perímetro/área para os grandes aglomerados de percolação [2, 4, 24].

A Figura(12.8) apresenta os gráficos do  $P$  em função da  $A$  para as distintas condições de ataque. Pode-se observar, pelos valores obtidos, que as amostras atacadas nas distintas condições apresentaram, também, duas inclinações nas curvas, o que vem a confirmar a presença de um sistema com características de percolação [1, 4, 24].

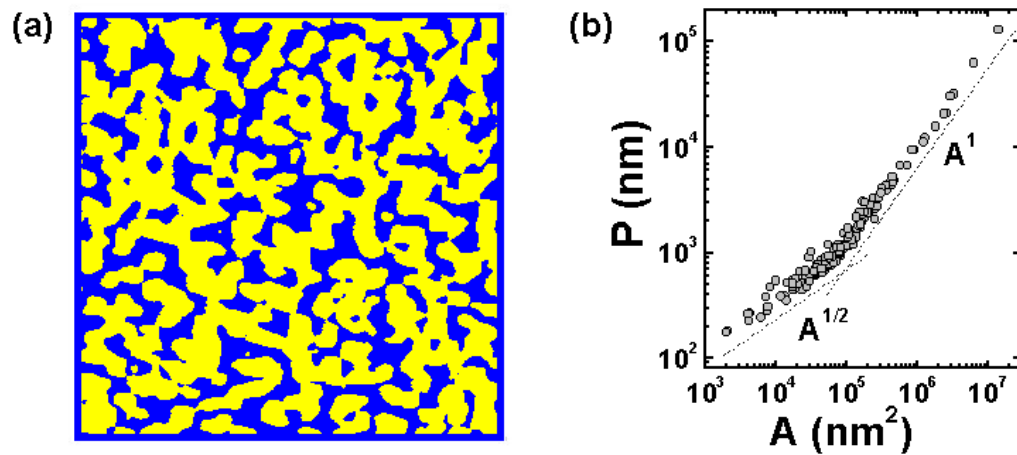


Figura 12.7: a) Micrografia correspondente a Figura (12.6.b) em dois tons onde foi usada a técnica do “nível do mar” e b) gráfico do *Perímetro* em função da *Área* obtido a partir de a).

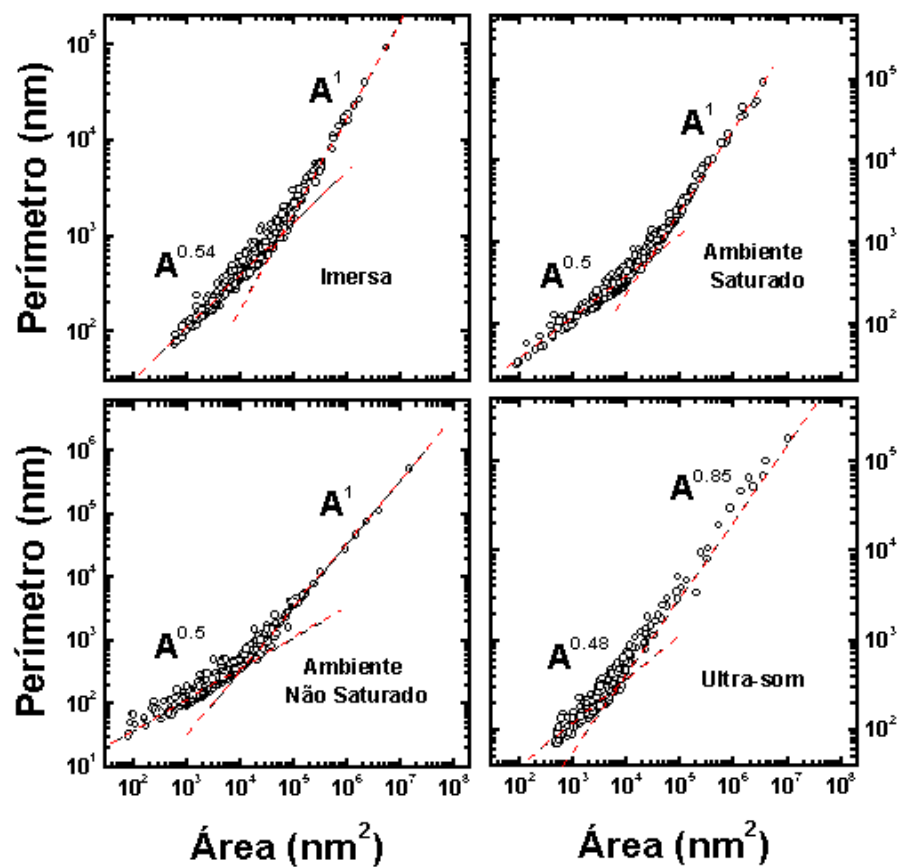


Figura 12.8: Gráficos do *Perímetro* em função da *Área* para as distintas técnicas de ataque.

## 12.4 Associação com o modelo KLT

Como foi descrito até o momento o nosso sistema estudado revelou a presença de silicatos (moléculas de  $\text{HSi(OH)}_3$ ), os quais representam as irregularidades fixas na superfície, apresentando também características de percolação. Estas características foram confirmadas pelas medidas de XPS, micrografias e pela análise do perímetro *vs.* área, respectivamente. Kessler, Levine e Tu propuseram modificações na equação de crescimento do modelo KPZ e desenvolveram um modelo conhecido como o modelo KLT [55], o qual descreve a evolução da frente de propagação de um fluido em um meio poroso com irregularidades fixas.

A equação para o modelo KLT é:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = F + \nu \nabla^2 h + \eta(\vec{x}, h) \quad , \quad (12.1)$$

onde  $F$  é o *pushing force*, a força aplicada que empurra o pistão para comprimir o fluido,  $\nu$  é o parâmetro da tensão superficial e  $\eta$  é o *quenched noise*. Uma visão esquemática do modelo KLT é apresentada na Figura (12.9)

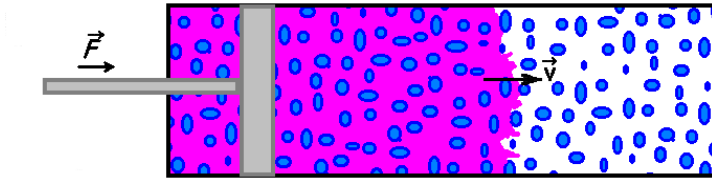


Figura 12.9: Esquema do modelo KLT.

O modelo KLT é típico para a propagação de um fluido em um meio poroso. Os valores de  $\alpha$  calculados para a frente de propagação são

uma função da velocidade de propagação do fluido. Os valores de  $\alpha$  variam de  $\sim 0.5$  a  $\sim 0.93$ , para altas e baixas velocidades de propagação, respectivamente. A Figura (12.10) apresenta estes resultados.

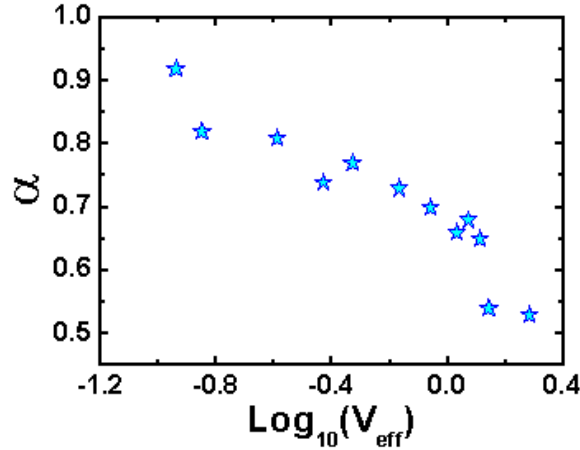


Figura 12.10: Expoente de rugosidade em função da velocidade efetiva de propagação do fluido no meio poroso para o modelo KLT [55].

Que relação pode ser estabelecida entre nosso sistema e o modelo KLT? A frente de onda, que é a invasão do fluido no meio, pode ser associada às superfícies atacadas; a velocidade efetiva do fluido pode estar relacionada à taxa de ataque às superfícies; a força aplicada (*pushing force*) está associada à concentração da solução e o *quenched noise*  $\eta(\vec{x}, t)$  é representado pelas máscaras de silicato.

A Figura (12.11) apresenta os valores experimentais de  $\alpha$  para as várias montagens experimentais. Nota-se que o ataque com a amostra imersa e o ataque por gota apresentaram um expoente de rugosidade maior do que o ataque por ultra-som. Isso ocorre pelos processos (efeitos) convectivos que

surtem no instante em que a solução de ataque está reagindo com o substrato, já discutidos anteriormente.

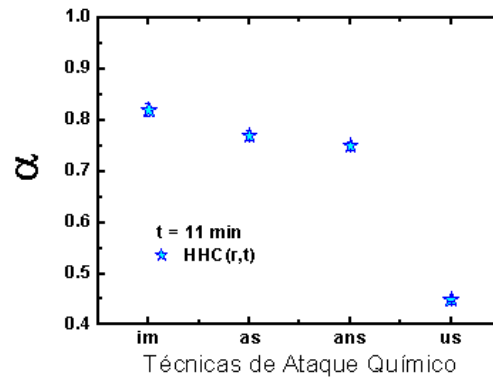


Figura 12.11: Expoente de rugosidade em função das técnicas de ataque; im: imersas, as: gota em ambiente saturado em água, ans: gota em ambiente não saturado em água e us: agitadas por ultra-som.

Comparando nossos resultados experimentais (Figura (12.11)) com o modelo KLT (Figura (12.10)), tem-se que a velocidade de movimentação do processo de ataque é menor para as amostras imersas (baixa turbulência ou convecção) e maior para as amostras atacadas em ultra-som (alta agitação). A gota em ambiente saturado tem um gradiente de concentração mais baixo do que a gota em ambiente não saturado. O gradiente de concentração é tido como a força que dirige (comanda) o transporte de massa dentro da gota e conseqüentemente a velocidade de movimentação da solução de ataque aumenta do ambiente não saturado para o ambiente saturado.

Os valores dos expoentes de rugosidade, para o Si(100) e Si(111)

atacado com gota em ambiente saturado, estão sendo mostrados na Figura (12.12). Comparando as Figuras (12.10) e (12.12) conclui-se que, para o modelo KLT, tem-se que  $\alpha$  aumenta com o decréscimo da velocidade de invasão do fluido e para o nosso sistema,  $\alpha$  aumenta com o aumento do tempo de ataque. A velocidade da frente de corrosão (de ataque) é proporcional à concentração de íons reativos da solução e inversamente proporcional ao tempo de ataque e, no contexto do modelo KLT, esta velocidade pode estar associada a velocidade efetiva com que o fluido invade o meio.

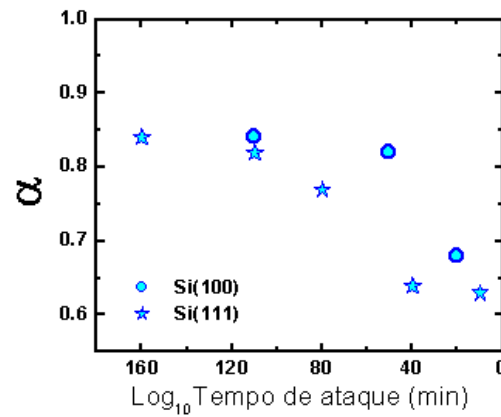


Figura 12.12: Expoente de rugosidade em função do tempo de ataque (escala invertida) para o Si(100) e Si(111) em ambiente saturado.

Como comparar o ataque químico com o processo de percolação? Durante o ataque a solução assume o papel de um fluido, as máscaras de silicato que bloqueiam a invasão do fluido são similares às irregularidades fixas e a superfície atua como a frente de invasão do fluido.



## Capítulo 13

# Efeito de Dopagem em Leis de Escalas

Nos capítulos anteriores, observou-se a dinâmica de formação das superfícies atacadas quimicamente mantendo a dopagem (resistividade) das amostras fixas. Neste capítulo, com o interesse de investigar o efeito da dopagem na morfologia da superfície atacadas, foram analisadas amostras de Si(100) com distintas dopagens completamente mergulhadas na solução de NaOH e agitadas por ultra-som. A escolha do ataque por ultra-som deve-se ao fato deste ataque ser mais uniforme, devido a constante agitação da solução na interface sólido-solução.

As amostras estudadas foram Si(100) dopadas com boro, em distintas resistividades: US1 = 0.002 - 0.004  $\Omega\text{cm}$  ( $\sim 3.5 \times 10^{19}$  átomos/ $\text{cm}^3$ ), US2 = 0.0172 - 0.0235  $\Omega\text{cm}$  ( $\sim 3.38 \times 10^{18}$  átomos/ $\text{cm}^3$ ), US3 = 0.13 - 0.14  $\Omega\text{cm}$  ( $\sim 2.18 \times 10^{17}$  átomos/ $\text{cm}^3$ ) e US4 = 3 - 5  $\Omega\text{cm}$  ( $\sim 3.08 \times 10^{15}$  átomos/ $\text{cm}^3$ ) e a solução de ataque utilizada foi NaOH 0.5 M.

A Figura (13.1) mostra as micrografias das amostras para um tempo de ataque de 26 min e a Figura (13.2) apresenta os correspondentes gráficos de  $W^*$  em função de  $L^*$ .  $W^*$  e  $L^*$  foram obtidos dos colapsos das curvas por  $W(L, t)/W_{sat}$  e  $L/L_x$ , respectivamente. O colapso das curvas foi discutido no Capítulo (2) na Subseção (2.2.2).

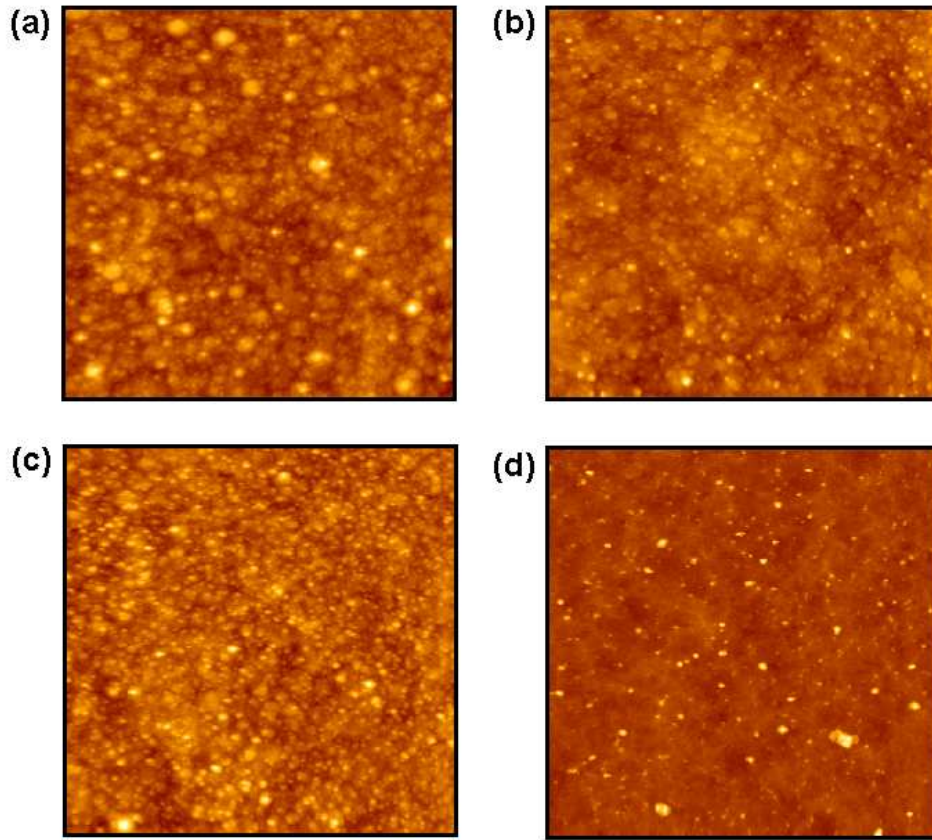


Figura 13.1: Micrografias ( $3.5 \mu\text{m} \times 3.5 \mu\text{m}$ ) para as amostras de Si(100) atacadas por ultra-som durante 26 min nas dopagens: a) US1 ( $h_{exp} = 8 \text{ nm}$ ), b) US2 ( $h_{exp} = 60 \text{ nm}$ ), c) US3 ( $h_{exp} = 50 \text{ nm}$ ), d) US4 ( $h_{exp} = 20 \text{ nm}$ ).

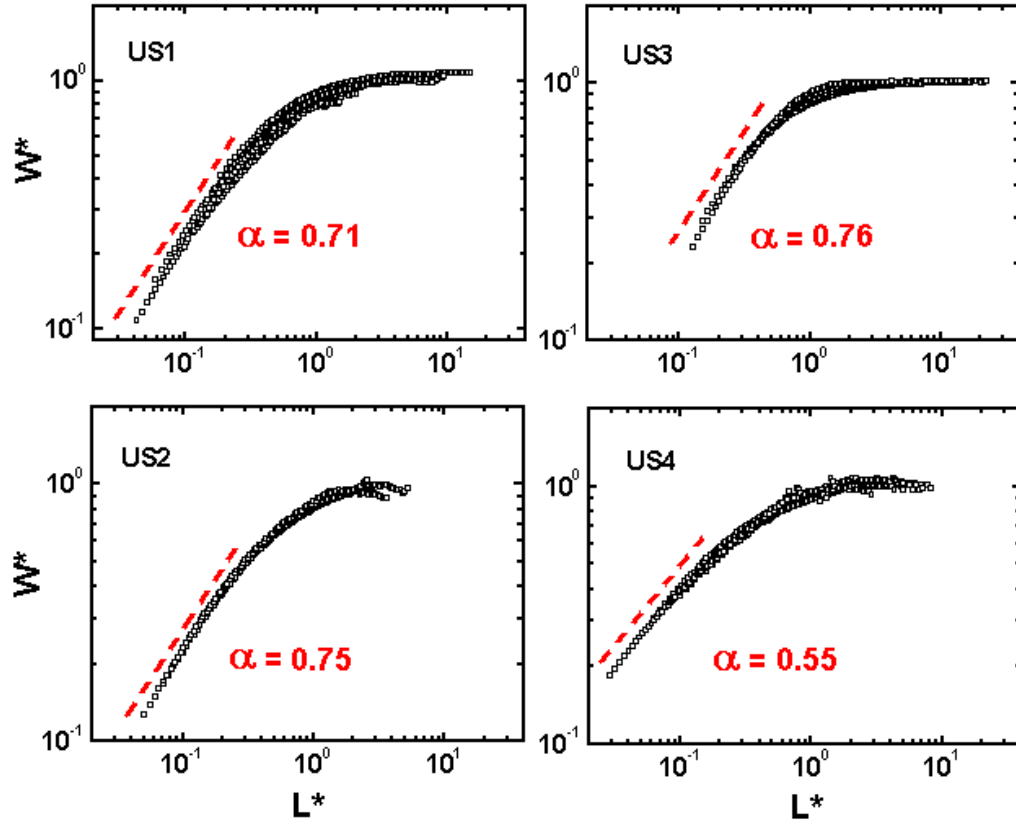


Figura 13.2: Gráficos de  $W^*$  vs.  $L^*$  referente as micrografias apresentadas na Figura (13.1).

Observa-se que as micrografias referentes as amostras mais dopadas possuem uma morfologia similar entre si, com uma série de pequenas estruturas (provavelmente máscaras de silicato) igualmente distribuídas uniformemente sobre a superfície (Figura (13.1.a), (13.1.b), (13.1.c)) com  $\alpha \sim 0.74$ , enquanto que a amostra menos dopada (Figura (13.1).d) apresenta as mesmas estruturas com uma densidade superficial bem menor, apresentando  $\alpha$

$= 0.55$ , para o mesmo tempo de ataque ( $t = 26$  min). Todas as amostras, observando a Figura (13.2), apresentaram um comportamento auto-afim.

Para melhor entender o processo de ataque, a Figura (13.3) apresenta um esquema da superfície atacada. A Figura (13.3.a) representa a amostra mais dopada, tendo uma distância média entre as máscaras de silicato menor, enquanto a Figura (13.3.b) representa a amostra menos dopada, com uma distância média entre as máscaras maior. Os dopantes podem interferir no processo de formação de máscaras, resultantes da reação de Si com NaOH, representadas em azul na figura. Assim que as máscaras são formadas, a solução de ataque não irá reagir com as mesmas, passando a atacar mais profundamente somente as regiões entre elas, as áreas livres. No caso da amostra mais dopada, a proporção de áreas livres, sem máscaras é menor e a superfície resultante deste ataque será mais suave, menos rugosa. Já para a amostra menos dopada a distância média entre as máscaras é maior e a solução terá uma área maior entre as mesmas para atacar, resultando em uma superfície mais rugosa, mais fractal.

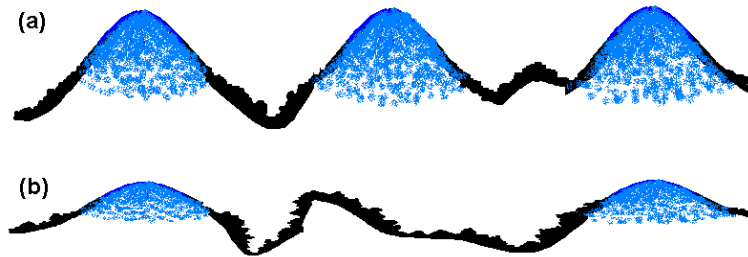


Figura 13.3: Esquema do processo de ataque em função da dopagem. a) amostra mais dopada e b) amostra menos dopada.

## 13.1 Efeito da Dopagem no Expoente de Rugosidade

A Figura (13.4) apresenta os valores do expoente de rugosidade em função do tempo. Nota-se claramente que as amostras mais dopadas (US1, US2 e US3) apresentaram um valor para o expoente de crescimento em torno de 0.73 (dentro de erro experimental), enquanto a amostra menos dopada (US4) apresentou um aumento de  $\alpha$  com o tempo.

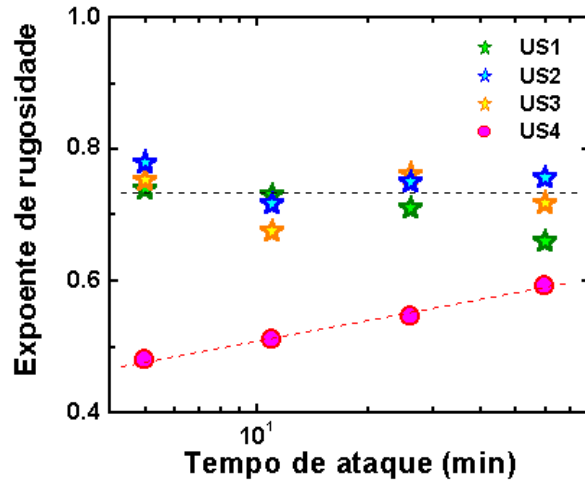


Figura 13.4: Expoente de rugosidade em função do tempo de ataque para as distintas dopagens.

A taxa de ataque, para uma mesma concentração de íons reativos na solução, é também uma função da dopagem. Isso quer dizer que, como a amostra US4 é menos dopada, a taxa de ataque também será maior. O valor de  $\alpha$  para a amostra pouco dopada cresce monotonicamente com o tempo.

Isto pode indicar a existência de um valor de saturação de  $\alpha$ , o qual seria atingido mais rapidamente para as amostras mais dopadas.

A Figura (13.5) apresenta a dependência da rugosidade de saturação com a dopagem das amostras. O comportamento de escala observado (com um expoente igual a 0.19) reforça a idéia de que a concentração de dopantes desempenha um importante papel na rugosidade superficial. Logo, um aumento na dopagem gera uma conseqüente mudança significativa na morfologia final.

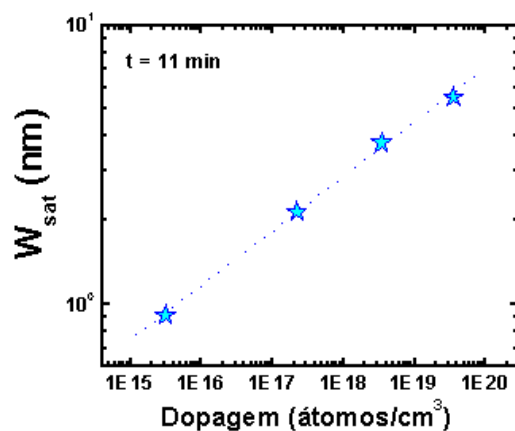


Figura 13.5: Rugosidade de saturação em função da dopagem para um tempo de ataque de 11 min.

## 13.2 Efeito da Dopagem no Expoente de Crescimento

As Figuras (13.6) e (13.7) apresentam  $W_{sat}$  em função do tempo. Observa-se um claro comportamento de escala, com a obtenção dos expoentes de crescimento, para as amostras US1, US2 e US3 (Figura (13.6)). Já no caso da amostra US4 (Figura (13.7)) não se observa um comportamento de escala, mas sim uma saturação no valor de  $W_{sat}$ . Os valores obtidos para  $\beta$  são apresentados na Tabela (13.1).

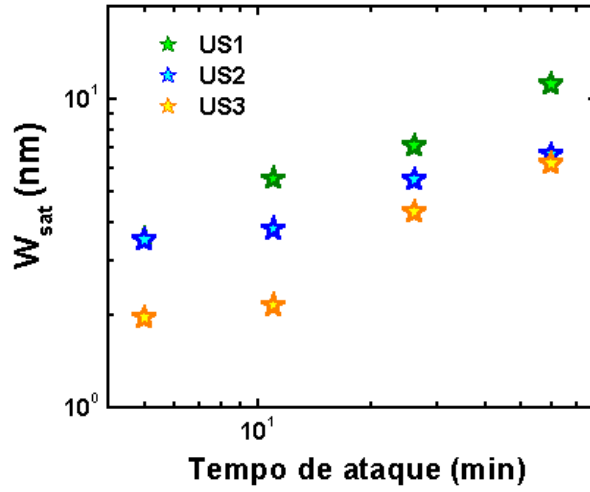


Figura 13.6:  $W_{sat}$  em função do tempo de ataque para as amostras mais dopadas (US1, US2 e US3).

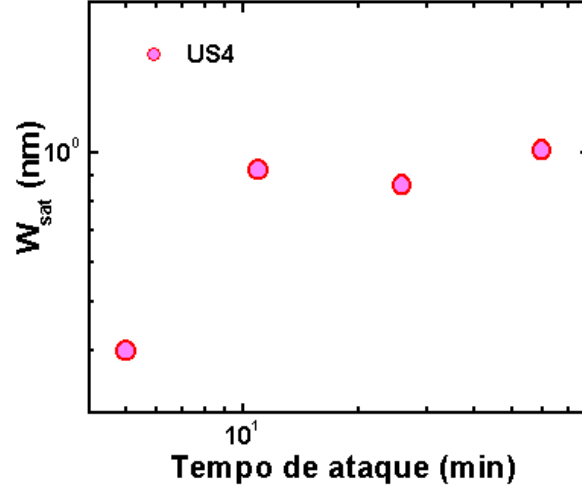


Figura 13.7:  $W_{sat}$  em função do tempo de ataque para a amostra menos dopada (US4).

### 13.3 Efeito da Dopagem no Expoente Dinâmico

Como já foi apresentado anteriormente,  $L_x \sim t^{1/z}$ . As Figuras (13.8) e (13.9) apresentam o comprimento de correlação em função do tempo para as distintas dopagens. Para as amostras mais dopadas (Figura (13.8)), observa-se novamente um comportamento de escala bem definido, enquanto que para a amostra menos dopada (Figura (13.9)) não é observado um comportamento de escala.

Para um sistema que apresenta um aumento na rugosidade de saturação é esperado que haja também um aumento no comprimento de correlação. Como observado nas Figuras (13.6) e (13.8), tem-se um aumento de  $W_{sat}$  e  $L_x$  com o tempo para as amostras mais dopadas (US1, US2 e

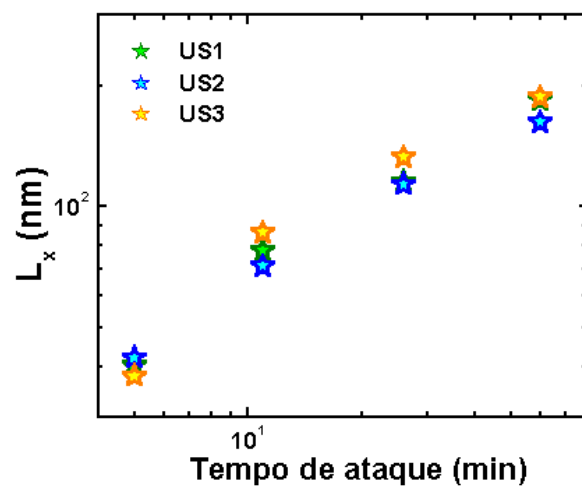


Figura 13.8:  $L_x$  em função do tempo de ataque para as amostras US1, US2 e US3.

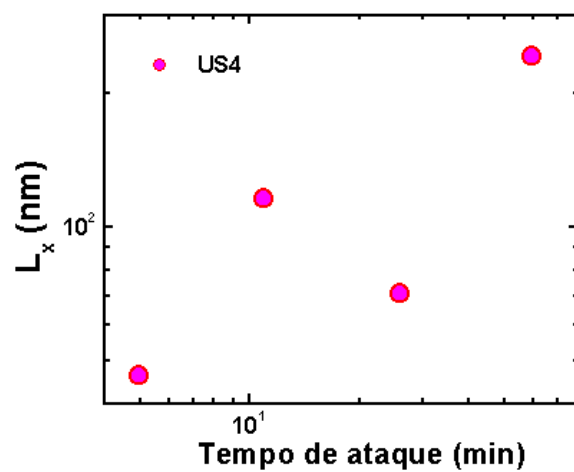


Figura 13.9:  $L_x$  em função do tempo de ataque para a amostra US4.

US3). O comportamento de escala das amostras mais dopadas é claro. Para essas amostras a distância média entre os dopantes é menor, resultando em uma correlação superficial mais intensa, mais evidente em relação à amostra menos dopada. Isto sugere que, para um sistema apresentar comportamento de escala é importante que ele seja fortemente correlacionado.

A Tabela (13.1) apresenta os valores obtidos experimentalmente para os respectivos expoentes críticos, rugosidade de saturação e comprimento de saturação.

## 13.4 Relações entre os Comprimentos de Correlação

As amostras mais dopadas apresentaram os comportamentos de escala;  $W_{sat} \sim t^\beta$  e  $L_x \sim t^{1/Z_{scl}}$ , então, através destes resultados, serão discutidas as relações entre os expoentes críticos.

A amostra mais dopada (US1) será utilizada como exemplo nesta discussão, sendo os resultados explicitados nos gráficos a seguir, apresentando a dependência temporal de:

- $\alpha$ , com um valor médio de  $\sim 0.71$  (Figura (13.10));
- $W_{sat}$ , o qual conduz a um  $\beta = 0.45 \pm 0.04$  (Figura (13.11));
- $L_x$ , indicando um valor de  $Z_{scl} = 1.69 \pm 0.05$ , associado à  $\xi_{||}$  (Figura (13.12)).

O expoente dinâmico também pode ser obtido a partir da razão  $\alpha/\beta$  (vinculado ao  $\xi_{\perp}$ ),  $z = 1.58 \pm 0.15$ . Observa-se uma boa coerência entre

| Si(100) | $\beta$            | $t(\text{min})$ | $\alpha$ | $L_x(\text{nm})$ | $W_{sat}(\text{nm})$ | $Z_{scl}$  |
|---------|--------------------|-----------------|----------|------------------|----------------------|------------|
| US1     | 0.45<br>$\pm 0.04$ | 5               | 0.74     | 40.36            | 3.52                 |            |
|         |                    | 11              | 0.73     | 77.74            | 5.54                 | 1.69       |
|         |                    | 26              | 0.71     | 115.49           | 7.07                 | $\pm 0.05$ |
|         |                    | 60              | 0.66     | 184.36           | 11.21                |            |
| US2     | 0.28<br>$\pm 0.04$ | 5               | 0.78     | 42.06            | 3.49                 |            |
|         |                    | 11              | 0.72     | 71.03            | 3.8                  | 1.85       |
|         |                    | 26              | 0.75     | 113.74           | 5.48                 | $\pm 0.04$ |
|         |                    | 60              | 0.76     | 162.31           | 6.63                 |            |
| US3     | 0.50<br>$\pm 0.09$ | 5               | 0.75     | 37.81            | 1.97                 |            |
|         |                    | 11              | 0.68     | 86.11            | 2.15                 | 1.59       |
|         |                    | 26              | 0.76     | 132.97           | 4.31                 | $\pm 0.1$  |
|         |                    | 60              | 0.72     | 187.71           | 6.20                 |            |
| US4     |                    | 5               | 0.48     | 46.13            | 0.40                 |            |
|         |                    | 11              | 0.51     | 115.38           | 0.92                 |            |
|         |                    | 26              | 0.55     | 70.86            | 0.86                 |            |
|         |                    | 60              | 0.59     | 241.31           | 1.01                 |            |

Tabela 13.1: Valores experimentais obtidos pela aplicação da expressão da largura da interface de  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $L_x$ ,  $W_{sat}$  e  $Z_{scl}$  para as distintas dopagens. O erro associado a  $\alpha$  é  $\pm 0.01$ .

os valores de  $z$  e  $Z_{scl}$ , indicando que o sistema é bem descrito por leis de escalas.

Em suma, esta análise do efeito da dopagem nas amostras de Si atacadas, nos conduzem as seguintes observações:

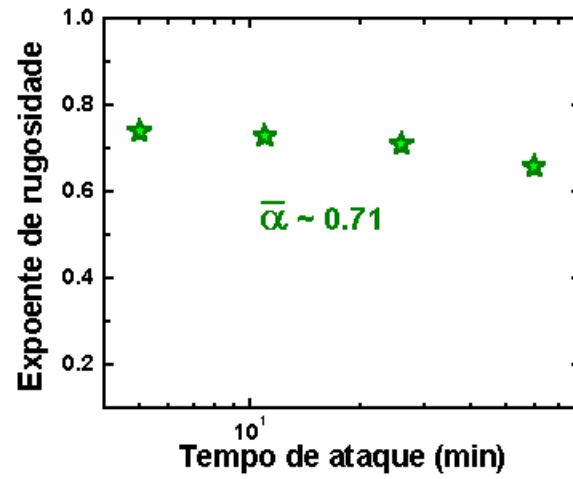


Figura 13.10: Expoente de rugosidade em função do tempo de ataque para a amostra US1.

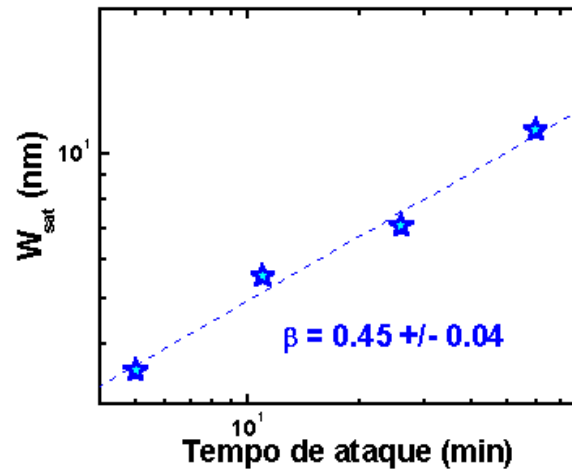


Figura 13.11:  $W_{sat}$  em função do tempo de ataque para a amostra US1.

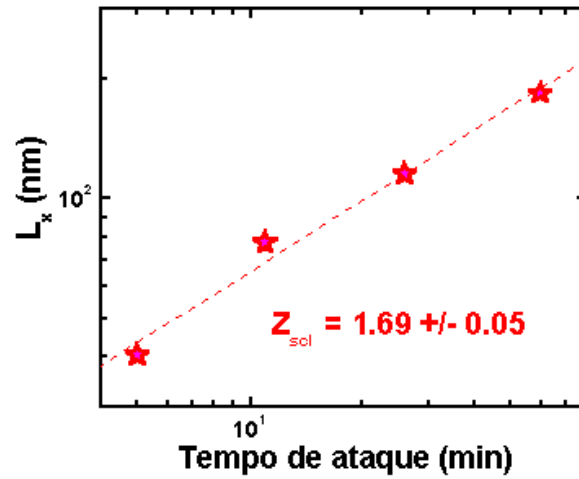


Figura 13.12:  $L_x$  em função do tempo de ataque para a amostra US1.

- A superfície atacada apresentou comportamento de escala para as amostras mais dopadas e ausência para a amostra menos dopada;
- A rugosidade de saturação aumentou com a dopagem;
- Coerência entre as correlações  $\xi_{\perp}$  e  $\xi_{\parallel}$  para as amostras mais dopadas;



## Parte IV

# CONCLUSÕES GERAIS



# Capítulo 14

## Conclusões Gerais

Esta tese teve como objetivo estudar a dinâmica de formação de superfícies geradas por ataque químico. Foram analisadas amostras de Si atacadas por NaOH utilizando AFM. As micrografias foram tratadas por técnicas estatísticas, aplicando os conceitos associados à leis de escalas. Foram obtidos os expoentes críticos e propostos o uso de modelos existentes na literatura para a descrição do processo.

A presente tese conduz às seguintes conclusões:

- As micrografias foram obtidas por AFM, confirmando o potencial deste equipamento para visualizar e estudar superfícies.
- Todos os sistemas estudados apresentaram um comportamento auto-afim nas curvas obtidas pelas distintas funções de correlação ( $W(L, t)$  e  $HHC(r)$ ).
- Foram obtidos os expoentes de rugosidade, crescimento e dinâmico experimentais. O expoente dinâmico foi estimado através do  $\xi_{||}$  e

$\xi_{\perp}$ , medidas obtidas de formas independentes conduzindo à resultados similares, explicando o uso de leis de escalas.

- As análises realizadas nas amostras de Si(111) atacadas por gota em ambiente não saturado em água, apresentaram expoentes de rugosidade distintos em relação às correlações superficiais de curto e longo alcance. A morfologia superficial destas amostras apresentou uma direção preferencial de crescimento, resultante de uma combinação entre a orientação cristalográfica a técnica de ataque utilizado, podendo este sistema ser descrito por um modelo com direção preferencial (modelo KPZ), para as correlações globais e por um modelo difusional (modelo WV), para as correlações locais da superfície.
- Processos corrosivos podem ser descritos como um processo percolativo, em relação as amostras de Si(100). Estes resultados puderam ser descritos, em boa concordância, como a evolução de uma frente de propagação de um fluido em um meio poroso com irregularidades fixas (modelo KLT).
- Em relação ao efeito da dopagem observou-se comportamento de escala de  $\beta$  e  $Z_{scl}$  para as amostras mais dopadas e ausência de um comportamento de escala para as amostras menos dopadas. Obteve-se coerência entre os expoentes dinâmicos obtidos a partir de  $\xi_{\parallel}$  e  $\xi_{\perp}$  para as amostras mais dopadas.
- A rugosidade de saturação para as amostras atacadas em ultra-som apresentou uma relação de escala com a dopagem,  $W_{sat} \sim n^{\phi}$ .

- Em processos corrosivos, leis de escalas estão fortemente associadas às correlações de curto alcance, sejam elas relacionadas à orientação cristalográfica ou à densidade dos dopantes na amostra.

Concluindo, o conjunto de técnicas experimentais, envolvendo AFM e XPS, bem como o ajuste destes resultados a modelos propostos na literatura podem ser considerados trabalhos originais que irão contribuir como base para futuros trabalhos neste campo aberto da universalidade.



# Parte V

## APÊNDICES



# Apêndice A

## Solução Exata para a DA

Para o modelo de DA,  $L$  é o tamanho do sistema e cada coluna cresce independentemente, com probabilidade  $p = 1/L$ . A Probabilidade que uma dada coluna tenha a altura  $h$  após a deposição de  $N$  partículas é:

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

A definição da média de qualquer variável discreta  $v$  é dada por:

$$\langle v \rangle = \sum_{h=1}^N v P(v, N) . \quad (\text{A.2})$$

Primeiro verifica-se quem é  $\frac{d}{dp} P(h, N)$ ,

$$\frac{d}{dp} \left( \sum_h \frac{N!}{h!(N-h)!} p^h q^{(N-h)} \right) = \frac{d}{dp} (p+q)^N , \quad (\text{A.3})$$

onde  $q = 1 - p$  e

$$\sum_h h \frac{N!}{h!(N-h)!} p^h q^{(N-h)} = N(p+q)^{N-1} p . \quad (\text{A.4})$$

O lado direito da equação (A.4) é justamente o valor médio de  $h$  e como  $p + q = 1$ , tem-se

$$\langle h \rangle = Np \quad . \quad (\text{A.5})$$

O tempo é definido como sendo a média do números de camadas depositadas,  $t = N/L$  logo, a altura média cresce linearmente com o tempo, assim

$$\langle h \rangle = N/L = t \quad (\text{A.6})$$

Este é o primeiro momento de  $h$ . O segundo momento é calculado diretamente usando a definição da equação (A.2). O valor médio de  $h^2$  é

$$\langle h^2 \rangle = \sum_h h^2 \frac{N!}{h!(N-h)!} p^h q^{(N-h)} \quad (\text{A.7})$$

Pelo mesmo procedimento feito em  $\langle h \rangle$ , a equação acima pode ser escrita como

$$\langle h^2 \rangle = p \frac{d}{dp} \left[ p \frac{d}{dp} \sum_h \frac{N!}{h!(N-h)!} p^h q^{(N-h)} \right] = p \frac{d}{dp} \left[ p \frac{d}{dp} (p+q)^N \right] \quad (\text{A.8})$$

Fazendo as derivadas, chega-se a

$$\langle h^2 \rangle = Np + N^2 p^2 - Np^2 \quad . \quad (\text{A.9})$$

A largura da interface é dada em termos do primeiro e do segundo momento, por:

$$\begin{aligned} W^2(t) &= \langle (h - \langle h \rangle)^2 \rangle \\ &= \langle h^2 \rangle - \langle h \rangle^2 \\ &= Np(1-p) \\ &= \frac{N}{L} \left( 1 - \frac{1}{L} \right) \quad . \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Desde que  $t = N/L$  e  $L \gg 1$ , tem-se

$$W(t) \sim t^{1/2} \quad , \quad (\text{A.11})$$

de onde se obtém o valor do expoente de crescimento  $\beta = 1/2$  pela equação  $W(L, t) \sim t^\beta$ .



## Apêndice B

# Transformação de Reescala para a Equação de EW

A equação de EW descreve as flutuações de uma interface em equilíbrio e é do tipo:

$$\frac{\partial h(x, t)}{\partial t} = \nu \nabla^2 h + \eta(x, t) \quad (\text{B.1})$$

onde o termo  $\nu$  é considerado uma tensão superficial e  $\nu \nabla^2 h$  é o termo que suaviza a superfície. Se a superfície apresentar características auto-afins, a reescala na equação que governa a superfície deve obedecer

$$\begin{aligned} x &\longrightarrow x' \equiv bx \\ h &\longrightarrow h' \equiv b^\alpha h \\ t &\longrightarrow t' \equiv b^z t . \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Verificar-se-á como cada transformação de reescala entrará na equação de EW, calculando todos os termos da equação (B.1) isoladamente.

Calculando o primeiro termo:  $\partial h(x, t)/\partial t$

$$\frac{\partial h'}{\partial t'} = \frac{\partial h'}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial t'} = \frac{\partial h'}{\partial t} \frac{1}{b^z} \quad (\text{B.3})$$

mas

$$\frac{\partial h'}{\partial t} = b^\alpha \frac{\partial h}{\partial t} \quad (\text{B.4})$$

logo, o primeiro termo fica da forma

$$\frac{\partial h'}{\partial t'} = b^{\alpha-z} \frac{\partial h}{\partial t} \quad (\text{B.5})$$

O segundo termo:  $\nabla^2 h$  será

$$\frac{\partial h'}{\partial x'} = \frac{\partial h'}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial x'} = \frac{1}{b} \frac{\partial h'}{\partial x} \quad (\text{B.6})$$

$$\frac{\partial^2 h'}{\partial x'^2} = \frac{\partial}{\partial x'} \left( \frac{1}{b} \frac{\partial h'}{\partial x} \right) = \frac{1}{b} \frac{\partial}{\partial x'} \left( \frac{\partial h'}{\partial x} \right) = \frac{1}{b} \frac{1}{b} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial h'}{\partial x} \right) \quad (\text{B.7})$$

com isso, obtém-se

$$\nabla^2 h' = \frac{1}{b^2} \frac{\partial^2 h'}{\partial x^2} \quad (\text{B.8})$$

mas

$$\frac{\partial^2 h'}{\partial x^2} = b^2 \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} = b^2 \nabla^2 h \quad , \quad (\text{B.9})$$

logo,

$$\nabla^2 h' = \frac{1}{b^{\alpha-2}} \nabla^2 h \quad . \quad (\text{B.10})$$

Nos resta o último termo, do ruído:  $\eta(x, t)$ . Este termo trata-se de um fator não correlacionado, com média zero ( $\langle \eta(x, t) \rangle = 0$ ). O segundo momento desse termo deve ser descrito como:

$$\langle \eta(x, t) \eta(x', t') \rangle = 2D \delta^d(x - x') \delta(t - t') \quad . \quad (\text{B.11})$$

onde  $D$  é uma constante e  $d$  é a dimensão da superfície. Esta expressão implica que a perturbação não tem correlação no espaço e tempo desde que o cálculo da média sobre o produto  $\langle \eta(x, t)\eta(x', t') \rangle$  produza zero, exceto para o caso especial em que  $x = x'$  e  $t = t'$ . A reescala no produto  $\langle \eta(x, t)\eta(x', t') \rangle$  fica

$$\langle \eta(bx, b^z t)\eta(bx', b^z t') \rangle = 2D\delta^d(bx - bx')\delta(b^z t - b^z t') . \quad (\text{B.12})$$

Aplicando a seguinte propriedade da função delta de Dirac,

$$\delta^d(ax) = \frac{1}{a^d}\delta^d(x) \quad (\text{B.13})$$

assim,

$$\delta^d(bx - bx') = b^{-d}\delta(x - x') \quad (\text{B.14})$$

e

$$\delta(b^z t - b^z t') = b^{-z}\delta(t - t') . \quad (\text{B.15})$$

Dessa forma, obtém-se:

$$\langle \eta(bx, b^z t)\eta(bx', b^z t') \rangle = b^{-d-z}2D\delta^d(bx - bx')\delta(b^z t - b^z t') . \quad (\text{B.16})$$

ou,

$$\langle \eta(bx, b^z t)\eta(bx', b^z t') \rangle = b^{-d-z} \langle \eta(x, t)\eta(x', t') \rangle , \quad (\text{B.17})$$

Para  $x = x'$  e  $t = t'$ , que implica em correlações no espaço e tempo, tem-se

$$[\eta(bx, b^z t)]^2 = b^{-d-z}[\eta(x, t)]^2 \quad (\text{B.18})$$

logo, a reescala em  $\eta(x', t')$ , ficará verificada para

$$\eta(x', t') = b^{\frac{-d-z}{2}}\eta(x, t) . \quad (\text{B.19})$$

Substituindo os resultados das expressões (B.5), (B.10) e (B.19) na equação (B.1), tem-se:

$$b^{\alpha-z} \frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{\alpha-2} \nabla^2 h + b^{\frac{-d-z}{2}} \eta(x, t) \quad (\text{B.20})$$

rearranjando a equação acima, tem-se

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \nu b^{z-2} \nabla^2 h + b^{\frac{-d}{2} + \frac{z}{2} - \alpha} \eta(x, t) \quad (\text{B.21})$$

Para que a equação de EW descrita em (B.21) permaneça invariante, frente às transformações de reescala, ela não deve depender de  $b$ . Portanto, todas as potências em  $b$  devem se anular da forma que a equação (B.21) seja igual a equação (B.1), obtendo-se, assim, os expoentes de escala:

$$\begin{aligned} z &= 2 \\ \alpha &= \frac{2-d}{2} \\ \beta &= \frac{2-d}{4} . \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

# Apêndice C

## Efeito da Sonda nas Medidas por AFM

Neste apêndice será feita uma breve discussão sobre os efeitos de convolução da sonda nas micrografias obtidas para o desenvolvimento deste trabalho.

Todas as imagens obtidas por AFM são resultados da convolução da sonda com a superfície da amostra. Muitas vezes estas convoluções afetam, causam distorções, na morfologia superficial. Alguns trabalhos discutem o efeito das distorções das imagens causadas pela sonda [60, 61]. Para as imagens AFM, o mecanismo que causa a distorção induzida pela sonda é geométrico. Por exemplo, se a superfície não for plana, o ponto onde a sonda e a superfície estão em contato não é necessariamente a ponta da sonda. As distorções dependem da sonda utilizada (procura-se utilizar sondas com alta resolução) e da morfologia superficial (altura, largura das estruturas da amostra). A Figura (C.1) mostra a micrografia de uma amostra de Si(100)

atacada com NaOH 0.5 M durante 26 min.

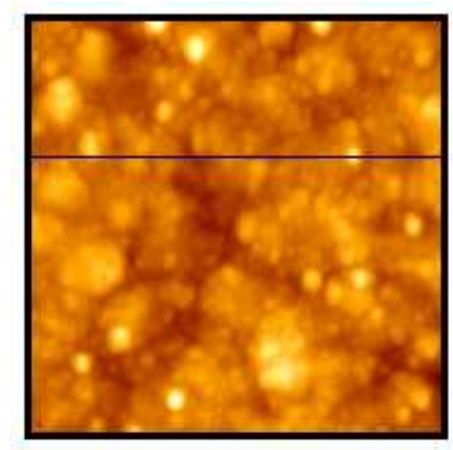


Figura C.1: Micrografia ( $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m} \times 31\text{ nm}$ ) de Si(100) atacada durante 26 min.

A linha (Figura (C.1)) representa o perfil mostrado na Figura (C.2), onde apresenta um esquema da medida.

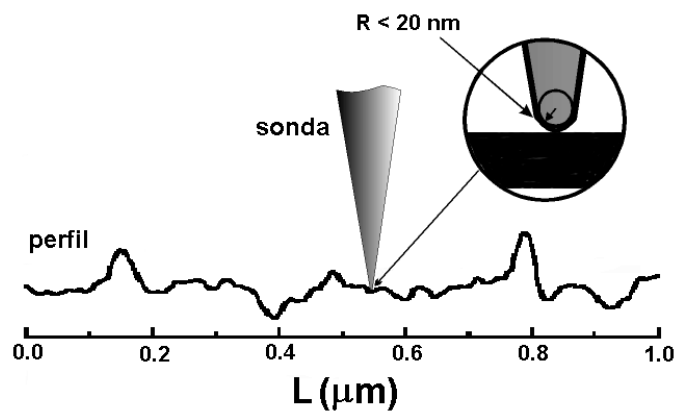


Figura C.2: Esquema da medida por AFM.

Utilizou-se neste trabalho as sondas cônicas e piramidais agudas, pois as mesmas possuem alta relação entre o comprimento e o raio (ou diâmetro) minimizando os efeitos de convolução. Observando a Figura (C.2) percebe-se que a altura das estruturas da morfologia não excede a altura da sonda e as ondulações também não afetam o raio da sonda. A sonda varre livremente a superfície da amostra. Todas as morfologias adquiradas pelas amostras de Si atacadas são, de uma certa forma, similares em relação as estruturas superficiais. Portanto, acredita-se que todas as micrografias adquiridas para esta tese apresentam efeitos pequenos de convolução da sonda, os quais não comprometem a medida dos expoentes críticos.



**Parte VI**

**REFERÊNCIAS**  
**BIBLIOGRÁFICAS**



# Bibliografia

- [1] M. E. R. Dotto e M. U. Kleinke; Physica A **295**, 149 (2001).
- [2] M. E. R. Dotto e M. U. Kleinke; Phys. Rev. B **65**, 245323 (2002).
- [3] L.L.G. Silva, N.G. Ferreira, M.E.R. Dotto e M.U. Kleinke; App. Surf. Sci. **181**, 327 (2001).
- [4] A. L. Brandl, J. C. Denardin, M. Knobel, M. E. R. Dotto e M. U. Kleinke; Physica B **320**, 213 (2002).
- [5] B. B. Mandelbrot, "The Fractal Geometry of Nature"; W. H. Freeman and Company, New York, 1982.
- [6] P. S. Addison; "Fractals and Chaos: An illustrated Course"; IOP Publishing Ltd, 1997.
- [7] A. Bunde e S. Havlin, "Fractals in Science"; Springer-Verlag, 1995.
- [8] A. -L. Barabási e H. E. Stanley, "Fractal Concepts in Surface Growth"; Cambridge University Press, 1995.
- [9] F. Family; Physica A **168**, 561 (1990).

- [10] F. Family e T. Vicsek; J. Phys. A **18**, L75 (1985).
- [11] P. Meakin; Phys. Reports **235**(4,5), 189 (1993).
- [12] F. Frost, A. Shindler and F. Bigl; Phys. Rev. Lett. **85**(19), 4116 (2000)
- [13] S. Huo e W. Schwarzacher; Phys. Rev. Lett. **86**(2), 256 (2001)
- [14] J. M. López; Phys. Rev. Lett. **83**(22), 4594 (1999)
- [15] M. Kardar, G. Parisi e Y.-C. Zhang; Phys. Rev. Lett. **56**(9), 889 (1986).
- [16] P. Meakin, P. Ramanlal, L. M. Sander e R. C. Ball; Phys. Rev. A **34**, 5091 (1986).
- [17] E. Medina, T. Hwa, M. Kardar, G. Parisi e Y.-C. Zhang; Phys. Rev. Lett. **39**(6), 3053 (1989).
- [18] D. E. Wolf e J. Villain; Europhys. Lett. **13**(5), 389 (1990).
- [19] J. Villain; J. Phys. I **1**, 19 (1991).
- [20] Z. -W. Lai e S. Das Sarma; Phys. Rev. Lett. **66**(18), 2348 (1991).
- [21] D. Stauffer; Phys. Reports **54**(1), 1 (1979).
- [22] L. -H. Tang e H. Leschorn; Phys. Rev. A **45**(12), R8309 (1992).
- [23] S. V. Buldyrev, A. -L. Barabási, F. Caserta, S. Havlin, R. E. Stanley e T. Vicsek; Phys. Rev. A **45**(12), R8313 (1992).
- [24] R.F. Voss, R.B. Laibowitz, and E.I. Alessandrini; Phys. Rev. Lett. **49** (19), 1441 (1982).

- [25] G. W. Trucks, Krishnan Raghavachari, G. S. Higashi e Y. J. Chabal; Phys. Rev. Lett. **65**(4), 504 (1990)
- [26] Y. Kawabata e S. Adachi; Appl. Surf. Sci. **152**, 177 (1999)
- [27] T. Takahagi, I. Nagai, A. Ishitani, H. Kuroda e Y. Nagasawa; J. Appl. Phys. **64**, 3516 (1988)
- [28] Y. J. Chabel, G. S. Higashi, K. Raghavachari e V. A. Burrows; J. Vac. Sci. Technol. A **7**, 2104 (1989)
- [29] G. S. Higashi, Y. J. Chabel, G. W. Trucks e K. Raghavachari; Appl. Phys. Lett. **56**, 656 (1990)
- [30] R. Howland and L. Benatar, “A Practical Guide to Scanning Probe Microscope”, Park Scientific Instruments.
- [31] H. -J. Güntherodt, R. Wiesendanger, “Scanning Tunneling Microscopy I”, springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2<sup>a</sup> edição , 1992.
- [32] R. Wiesendanger, H. -J. Güntherodt, “Scanning Tunneling Microscopy II”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1992.
- [33] G. Binnig, C. F. Quate e Ch. Gerber; Phys. Rev. Lett. **56**(9), 930-933 (1986).
- [34] D. Briggs e M. P. Seah, “Practical Surface Analysis”; John Wiley & Sons ,1985.
- [35] W. Kern; J. Electrochem. Soc. **137**(6), 1887 (1990).

- [36] J. Kasparian, M. Elwenspoek e P. Allongue; Surface Science **388**, 50 (1997).
- [37] H. -A. Durand, K. Sekine, K. Etoh, K. Ito e I. Kataoka; J. Apl. Phys. **84**(5), 2591 (1998).
- [38] V. W. Stone, A. M. Jonas, B. Nysten e R. Legras; Phys. Rev. B **60**(8), 5883 (1999).
- [39] J. Krim e G. Palasantzas; Int. J. Modern Physics B **9**(6), 599 (1995).
- [40] S. B. Santra e B. Sapoval, Physica A **266**, 160 (1999).
- [41] R. Cafeiro, V. Loretto e P. P. Prosini; Europhys. Lett. **42**(4), 389 (1998).
- [42] H. E. Hessel, A. Feliz, M. Reiter, U. Memmert e R. J. Behm; Chem. Phys. Lett. **186**(2,3), 275 (1991)
- [43] N. Tomita, Y. Kawabata e S. Adachi; Mat. Sci. Eng. B **68**, 175 (2000)
- [44] P. Allongue, V. Costa-Kieling e H. Gerischer; J. Electrochem. Soc. **140**(4), 1009 (1993)
- [45] P. Allongue, V. Costa-Kieling e H. Gerischer; J. Electrochem. Soc. **140**(4), 1018 (1993)
- [46] J. Rappich, H. J. Lewerenz e H. Gerischer; J. Electrochem. Soc. **140**(12), L187 (1993)
- [47] F. Biscarini, P. Samori, O. Greco e R. Zamboni; Phys. Rev. Lett. **78**, 2389 (1997).

- [48] M. U. Kleinke, J. Davalos, C. Polo da Fonseca e A. Gorenstein; Appl. Phys. Lett., **74**(12), 1683 (1999).
- [49] A. E. Lita e J. E. Sanchez; Phys. Rev. B **61**(11), 7692 (2000).
- [50] M. Matsuchita e S. Ouchi; Physica D **38**, 246 (1989).
- [51] Z. Csahok, Z. Farkas, M. Menyhard, G. Gergely e Cs. S. Daroczi; Surf. Sci. **364**, L600 (1996).
- [52] A. Gabrielli, A. Baldassarri e B. Sapoval; Phys. Rev. E **62**(3), 3103 (2000).
- [53] H. Leschhorn; Physica A **195**, 324 (1993).
- [54] M. Jost e K. D. Usadel; Physica A **255**, 12 (1997).
- [55] D. A. Kessler, H. Levine e Y. Tu; Phys. Rev. A **43**(8), 4551 (1991).
- [56] L. E. Scriven e C.V. Sternling; Nature **187**, 186 (1960).
- [57] M. U. Kleinke, O. Teschke e M. A. Tenan; J. Electrochem. Soc. **138**(9), 2763 (1991).
- [58] M. U. Kleinke, O. Teschke e M. A. Tenan; J. Electroanal. Chem. **344**, 107 (1993).
- [59] R. Buzio, E. Gnecco, C. Boragno, U. Valbusa, P. Piseri, E. Barborini e P. Milani; Surface Science **444**, L1 (2000).
- [60] K. L. Westra e D. J. Thomson; J. Vac. Sci. Technol. B **13**(2), 344 (1995).

- [61] I. Yu. Sokolov e G. S. Henderson; Surface Science **464**, L745 (2000).